

UNIVERSITE DE LIMOGES

Ecole Doctorale Sciences et Ingénierie en Matériaux, Mécanique,
Energétique et Aéronautique
Faculté des Sciences et Techniques
Laboratoire Science des Procédés Céramiques et Traitements de Surface

THESE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LIMOGES

Discipline : Matériaux Céramiques et Traitements de Surface

présentée et soutenue par

William DUARTE

le 25 Novembre 2015

Composés de type $La_2Zr_2O_7$ élaborés par projection plasma de solution et par chimie douce. Application aux moteurs spatiaux

JURY :

Rapporteurs :

Fabrice LEROUX

Directeur de recherche, ENSCCF, Clermont-Ferrand

Hanlin LIAO

Professeur des Universités, LERMPS, Belfort-Montbéliard

Examineurs :

Eric LAFONTAINE

Directeur de recherche, DGA, Paris

Daniel MORVAN

Professeur des Universités, ENSCP, Paris

Sylvie ROSSIGNOL

Professeur des Universités, ENSCI, Limoges (Directrice)

Michel VARDELLE

Professeur des Universités, ENSIL, Limoges (Directeur)

Invités :

Sébastien BEGOC

Ingénieur, CNES, Paris

Jérôme DEHOUE

Ingénieur, CNES, Paris

Simon GOUTIER

Maître de Conférences, Université de Limoges, Limoges

Ce manuscrit de thèse est confidentiel.

Toute reproduction partielle ou totale est strictement interdite sans accord écrit de l'auteur ou des ayants droit (Université de Limoges, Centre National d'Etudes Spatiales et Direction Générale de l'Armement).

A Emmanuelle,

A ma famille,

*« Inventer signifie :
1 % d'inspiration, 4 % d'illusion et 95 % de transpiration ! »*

Max Ulrich Schoop,
inventeur de la projection thermique

Remerciements

L'expérience scientifique et humaine qu'est la thèse touche s'achève et par ces quelques lignes, je tiens à remercier toutes les personnes qui ont contribué au bon déroulement de celle-ci.

Cette thèse s'est déroulée au sein du laboratoire de Sciences des Procédés Céramiques et de Traitements de Surface (SPCTS CNRS UMR 7315) dont je tiens à remercier M. Thierry Chartier pour m'avoir permis d'intégrer son laboratoire.

Mes remerciements s'adressent également au Centre National d'Etudes Spatiales (CNES) et à la Direction Générale de l'Armement (DGA) pour le financement de mes travaux de thèse.

Que mes directeurs de thèse, Mme Sylvie Rossignol et M. Michel Vardelle, trouvent en ces quelques lignes toute ma reconnaissance. Je vous remercie pour votre disponibilité en tout moment, vos conseils avisés et votre confiance au long de ces trois années. Vous m'avez permis de progresser d'un point de vue scientifique ainsi que personnel.

Je n'oublierais pas les petites réunions d'avancement avec Sylvie où les interprétations de résultats et les idées d'expériences fusent même si après coup je me demandais s'il serait possible de réaliser tout cela pour la prochaine réunion.

Merci à Michel pour sa présence réconfortante, sa pause « thé » permettant de souffler, et en hiver de se réchauffer, entre deux tirs à l'ENSIL. Je vous remercie également d'être resté parfois tard à l'ENSIL pour me permettre de réaliser tous les dépôts que je prévoyais.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Monsieur Daniel Morvan, Professeur des Universités à l'École Nationale Supérieure de Chimie de Paris, pour avoir accepté de présider mon jury de thèse. Je remercie particulièrement Messieurs Fabrice Leroux, Directeur de Recherche à l'Institut de Chimie de Clermont-Ferrand, et Hanlin Liao, Professeur des Universités à l'Université technologique de Belfort-Montbéliard pour avoir examiné et apporté des remarques constructives à mes travaux de thèse.

Je remercie également Messieurs Eric Lafontaine, Directeur de Recherche à la Direction Générale de l'Armement, Sébastien Bégoc et Jérôme Dehouve, Ingénieurs à la Direction des lanceurs au Centre National d'Etudes Spatiales, pour votre suivi durant ces trois années de

mes travaux, votre sympathie, vos remarques pertinentes ainsi que votre présence à mon jury de thèse.

Un grand merci à Simon Goutier, Maître de Conférences à l'Université de Limoges, pour sa bonne humeur, sa gentillesse et sa générosité. Sans lui, les mesures de vitesse de particule par PIV n'auraient pas été possibles. Encore merci PIV kami-sama.

Une thèse ne serait possible sans l'aide des différents techniciens et ingénieurs d'étude du laboratoire qui m'ont permis de me former et d'être autonome sur divers équipements de caractérisation.

Pour cela, je remercie les microscopistes : Ariane Meguekam Sado pour ses superbes images MEB-FEG des poudres qui ont nécessité de très nombreuses heures, Yann Launay et Patrice Dupont, pour leur conseils et leur confiance à me laisser manipuler souvent très tard.

Merci à Mickaël Lacroix et Sandra Blanchet pour les analyses thermiques, la dilatométrie et les mesures de surface spécifique.

Je remercie également Maggie Colas et Julie Cornette qui m'ont permis d'utiliser la spectroscopie Raman et à Richard Mayet pour les analyses DRX.

Les expériences de projection thermique ne pourraient pas être réalisées sans l'aide de l'atelier mécanique, notamment Nicolas Lory et Sébastien Faure que je remercie grandement car ils ont toujours été là pour réparer dans l'urgence des pièces et d'en créer de nouvelles.

Merci beaucoup à Jean-Michel Reigue et Stéphane Garcia, personnels de l'ENSCI pour les nombreuses discussions que nous avons pu avoir.

Je tiens à remercier l'ensemble du personnel du laboratoire et de l'ENSCI.

Je remercie également les anciens doctorants et post doctorants qui ont su par leur convivialité, leur gentillesse et leurs conseils, faciliter mon intégration au laboratoire et me montrer qu'il y avait une lumière au bout du tunnel. Aurélien, mon prédécesseur, qui m'a montré tous les rouages du SPPS et comment résoudre bien des problèmes d'injection. Fabrice, le surfeur creusois et mon voisin de bureau, dont j'ai apprécié sa disponibilité, sa curiosité à propos de mes expériences et nos nombreuses discussions. Merci également à Alexandre, Nadia, Céline, Arnaud Z., Younès, Fabien, Alice, Guillaume, Matthias, Pierre.

Je tiens à remercier particulièrement mes plus proches collègues qui débute ou bien vont bientôt commencer la rédaction. Laëticia, dealeuse de Haribo, merci pour ton aide, les nombreuses discussions que nous avons eu et les soirées jeux de société. Je n'oublierais pas les nombreux piratages de ton ordi que tu prenais à la rigolade. 3Aychek Ameni, ma voisine

de bureau, pour m'avoir initié au tunisien ainsi que les chansons que tu fredonnais et qui me restait en tête toute la journée. Najet, moudira, j'ai apprécié ta présence souriante et te surprendre en prononçant quelques mots de tunisien. Julie, la sportive gourmande, merci pour avoir toujours pris avec sourire les très nombreux piratages d'ordinateur et vive les Lolcats ! Yoan, vieille connaissance de l'ENSIL et devenu docteur peu après moi, j'ai apprécié les moments que nous avons partagés tout au long de nos thèses respectives. Merci l'ami et on garde contact car j'ai quelques défaites cuisantes à FIFA à rattraper. Merci à Axelle, Etienne et Arnaud W., avec qui les pauses café Axe 2 ou les conférences ont toujours été divertissantes et agréables. J'espère vous avoir appris que les petits détails font la différence (notamment la coordination des couleurs). Bon courage, la dernière ligne droite est devant vous. Je remercie Antoine, le « petit » dernier de notre groupe, pour ta bonne humeur et ta sympathie. Merci également à Sophie, Elmas, Jérémie, Marianne, Raphaëlle, Aurélie, Geoffroy, Reda, Fateh, Fanny, Marc, Quitterie et Laureline.

Enfin, je remercie mes parents, ma sœur et ma famille pour leur soutien inconditionnel durant ces longues années d'études.

Les dernières phrases sont dédiées à Emmanuelle, celle qui partage ma vie. Merci pour ton amour, ta présence et ton soutien infailible depuis le début. Tu es le rayon de soleil breton qui me reconforte et me fait grandir chaque jour. Je ne saurais comment te remercier de me rendre si heureux.

Introduction Générale	1
Chapitre I : Etude bibliographique.....	5
A. Les barrières thermiques.....	7
I. Généralités	7
1. Description d'une barrière thermique	7
2. Elaboration d'une barrière thermique	9
II. Applications aérospatiales	11
1. Moteurs spatiaux	11
2. Mode de dégradation.....	11
B. La projection plasma	13
I. Travaux antérieurs sur les barrières thermiques par projection plasma	13
1. Dépôts par projection plasma atmosphérique (APS).....	13
2. Dépôts par projection plasma de suspension (SPS).....	14
3. Dépôts par projection plasma de solution (SPPS)	16
II. Paramètres de Projection plasma de solution (SPPS)	17
1. Principe	17
2. Interaction précurseurs liquides-plasma	18
C. De la solution au matériau	21
I. Les solutions de précurseurs.....	21
1. Les solvants.....	21
2. Les précurseurs	22
3. Interaction précurseurs solvants.....	22
II. Le zirconate de lanthane ($\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$)	24
1. Propriétés	24
2. Données structurales	25
3. Mode de préparation	26
III. Objectifs de cette étude	28
Références	30

Chapitre II : Moyens expérimentaux d'élaboration et de caractérisation des solutions, poudres et dépôts.....39

I. Précurseurs utilisés et leur préparation.....	41
1. Précurseurs utilisés.....	41
2. Préparation des solutions de précurseurs	41
3. Synthèse de poudre de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	42
II. Dispositifs pour la réalisation de dépôt par projection plasma	42
1. Les torches à plasma et les dispositifs d'injection de poudres et de liquides	42
2. Préparation du substrat et cinématique des torches	46
3. Diagnostic des particules en vol	48
III. Caractérisation des solutions, des poudres et des dépôts.....	49
1. Caractérisations physico-chimiques.....	49
2. Analyse structurale et microstructurale des poudres, des lamelles et des dépôts ..	51
3. Comportement en température des poudres et des dépôts.....	54
IV. Nomenclature.....	57
Références.....	58

Chapitre III : Etude de l'effet de la nature du précurseur, du solvant et de la voie de synthèse sur les solutions et les poudres61

I. Etude des solutions de précurseurs	63
1. Tension superficielle et viscosité des solutions	63
2. Comportement en température des précurseurs et des solutions	69
II. Etude des poudres synthétisées de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	77
1. Propriétés physico-chimiques	77
2. Propriétés structurales et microstructurales	79
III. Influence des propriétés des solutions sur les lamelles réalisées par SPPS.....	87
IV. Conclusion	91
Références.....	94

Chapitre IV : Elaboration de différentes microstructures de dépôts par SPPS97

I. Vitesse de particules dans l'écoulement plasma.....	99
1. Compositions et débits volumiques des gaz	99
2. Nature du solvant	101
3. Position de l'injecteur d'intrants liquides	104
II. Microstructures de dépôts réalisées avec une torche F4	106
1. Utilisation d'une cinématique en rotation.....	106
2. Utilisation d'une cinématique XY	111
III. Prospectives de nouvelles microstructures de dépôts réalisées avec une torche Triplex.....	115
1. Débits volumiques des gaz.....	115
2. Etat de surface du substrat	116
3. Nature des précurseurs et du solvant	117
IV. Conclusion	118
Références.....	120

Chapitre V : Tests des dépôts et des poudres obtenus en conditions d'utilisation et corrélation des différents phénomènes.....121

I. Essai de résistance aux cycles thermiques des dépôts SPPS	123
1. Effet de la microstructure des dépôts sur la résistance aux cycles thermiques....	123
2. Effet de la nature des précurseurs sur la tenue au cycle thermique	124
II. Mesures de contraintes lors de la réalisation de dépôts	127
1. Etude préliminaire.....	127
2. Etude de contraintes dans des dépôts de NiCrAlY et YSZ par APS	128
3. Etude de contraintes dans des dépôts de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ par SPPS.....	129
4. Bilan des contraintes	131
III. Etude de la densification de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	132
1. Poudre synthétisée par voie citrate : étude du composé à base de nitrate.....	132
2. Autres composés synthétisés.....	139

IV. Discussion : adéquation entre la microstructure des dépôts SPPS et le matériau synthétisé.....	145
Références.....	150
Conclusion Générale.....	153
Annexes	159

Introduction Générale

Les motoristes de lanceurs spatiaux développent des systèmes propulsifs générant un degré de performance élevé avec une contrainte de masse embarquée toute aussi exigeante. Les composants, équipant ces moteurs spatiaux, sont aussi poussés à leur limite en terme de marge mécanique. L'amélioration du rendement énergétique des moteurs spatiaux est essentielle afin d'augmenter leur poussée. Le rendement d'un cycle moteur est lié à plusieurs paramètres dont la température de fonctionnement. Entre les années 1940 et 1970, le développement des superalliages monocristallins, et des systèmes de refroidissement interne ou externe, ont permis de dépasser le point de fusion des superalliages ($>1100^{\circ}\text{C}$) en atteignant ainsi leur limite d'utilisation. Afin de repousser cette limite, des barrières thermiques sous forme d'un empilement de dépôts ont été conçues pour mieux isoler thermiquement la surface des pièces et ainsi les protéger de la corrosion. Depuis, les recherches se sont focalisées sur le développement des propriétés d'usage des barrières thermiques en travaillant sur les matériaux céramiques mais aussi sur leurs procédés d'élaboration.

Ce mémoire de thèse s'inscrit dans le cadre d'un programme de recherche du Centre Nationale d'Etudes Spatiales (CNES) sur l'amélioration de la performance du moteur cryogénique Vulcain 2. Cette étude engagée à la suite des travaux précédents, sur le procédé de projection plasma de suspension (SPS), concerne le procédé de projection plasma de solution (SPPS) du matériau $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. La problématique est donc de **(i)** synthétiser des matériaux à faible impact environnemental, **(ii)** de transposer les conditions opératoires au procédé plasma, et **(iii)** à évaluer les performances en tenant compte des critères de conditions d'usage. Les principaux axes investigués seront donc la réalisation de barrières thermiques, résistantes à un nombre défini de cycle thermique à partir de différents mélanges réactionnels constituant les solutions.

Cette thèse s'articule autour de cinq chapitres. Le premier chapitre est une synthèse bibliographique présentant les barrières thermiques, leur fonctionnement ainsi que les procédés d'élaboration des dépôts et les matériaux utilisés pour leur réalisation. Les moyens expérimentaux et de caractérisation des solutions de précurseurs, des poudres de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ synthétisées et des dépôts par SPPS font l'objet du deuxième chapitre. Le troisième chapitre est centré sur la compréhension de l'influence de la nature des précurseurs et des solvants sur les propriétés des solutions et des lamelles de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ obtenues par SPPS. Le quatrième chapitre se focalise sur les différents paramètres de projection plasma permettant

l'élaboration de différentes microstructures de dépôts par SPPS. Le dernier chapitre traite de la résistance au cycle thermique des différents dépôts par un essai de résistance au cycle thermique. La compréhension des phénomènes responsables du décollement des dépôts est également abordée, par des études sur les contraintes de dépôts et la densification de poudres synthétisées, en vue d'identifier l'adéquation entre les propriétés des dépôts et celles des poudres synthétisées.

Chapitre I :

Etude bibliographique

De nouveaux matériaux et procédés permettent l'élaboration de barrières thermiques pour les nouvelles générations de turbines, en vue d'augmenter le rendement des moteurs. Ce chapitre résume le principe d'une barrière thermique et les procédés permettant leur réalisation. Les voies de synthèse de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ainsi que les précurseurs utilisés pour préparer le matériau sélectionné de façon conventionnelle seront également présentés.

A. LES BARRIERES THERMIQUES

I. GENERALITES

1. Description d'une barrière thermique

Les barrières thermiques sont constituées de trois éléments différents : le substrat, la sous-couche et la couche céramique, illustrées par la **Figure 1**. Chaque élément possède une fonction précise permettant les protections thermique et anticorrosion à hautes températures [1, 2, 3]. Elles sont généralement appliquées sur les aubes de turbines, car celles-ci peuvent être soumises à des conditions d'utilisation extrêmes combinant des contraintes mécaniques importantes et des températures élevées.

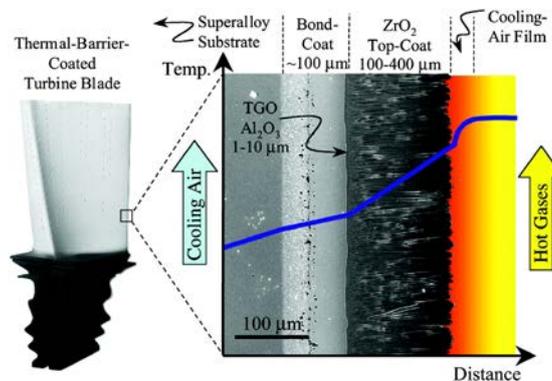


Figure 1 : Image d'une vue en coupe d'une barrière thermique et représentation de la diminution de température à travers celle-ci [1]

a. Substrat : Superalliage base nickel

Les superalliages à base nickel sont actuellement utilisés, pour concevoir les rotors et les aubes de turbines dans les parties chaudes du moteur, du fait d'une microstructure métallurgique adaptée. En effet, ces composés sont constitués d'une matrice austénitique cubique à face centrée Ni-Al (γ) dans laquelle est incluse une proportion importante de phases

durcissantes (40-60 %) de type précipité $\text{Ni}_3(\text{Ti}, \text{Al})$ (γ') ou Ni_3Nb (γ'') [4, 5, 6]. Cette microstructure confère aux superalliages une résistance au fluage et à la fatigue élevée, mais également une excellente résistance à la corrosion à haute température. Les dernières recherches dans ce domaine portent sur l'élaboration d'aubes de turbines monocristallines par solidification dirigée. En supprimant, les joints de grain responsables de la « fragilité » mécanique, les propriétés mécaniques sont améliorées par rapport aux matériaux polycristallins [7, 8].

b. Sous-couche

La sous-couche, appliquée sur la surface du substrat, a deux fonctions. La première est d'accommoder la différence de coefficients de dilatation thermique, entre le substrat et la couche céramique à l'origine du décollement du dépôt. La seconde est la protection du substrat contre la corrosion à haute température, due à la diffusion des atomes d'oxygène à travers le matériau céramique. Pour cela, les sous-couches utilisées, MCrAlY ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Co}$) ou NiAl(Pt) , sont constituées d'aluminium. Les atomes d'aluminium diffusent à travers la sous-couche afin de réagir avec les atomes d'oxygène. Cette diffusion entraîne la formation d'une couche dense d'alumine ou TGO (Thermally Grown Oxide) [3, 9]. Ainsi la TGO empêche les atomes d'oxygène d'atteindre le substrat et améliore l'adhérence du dépôt céramique, notamment lorsque celui-ci est élaboré par dépôt en phase vapeur (PVD). Les sous-couches de type MCrAlY , largement utilisées, sont élaborées par projection thermique (plasma et flamme) mais présentent une limite en température de 1150°C [10,11]. Les sous-couches en NiAlPt , obtenues par PVD ou par électrodéposition de nickel suivi d'une cémentation en caisse permettant la diffusion à haute température de l'aluminium puis du platine, sont en cours de développement et pourraient remplacer le matériau MCrAlY au-delà de 1150°C [12, 13, 14].

c. Couche céramique

La couche céramique est l'élément majeur de la protection thermique de l'ensemble de la barrière thermique puisqu'elle permet une réduction significative de la température du superalliage, de l'ordre de 150°C pour une épaisseur de $400\ \mu\text{m}$ [15, 16], par rapport à la surface de la céramique. Le matériau céramique doit répondre à de nombreux critères, afin que la barrière thermique soit performante à long terme. Ces critères sont une conductivité thermique faible, un haut point de fusion, une résistance adéquate à la corrosion, un

coefficient de dilatation thermique élevé se rapprochant le plus de ceux de la sous-couche et du substrat, ainsi qu'une ténacité élevée.

La zircone partiellement stabilisée par l'yttrine $Y_2O_3-ZrO_2$ (YSZ) est largement employée car elle répond aux critères cités précédemment. En effet, sa conductivité thermique est faible (1,7 W/m.K) et son point de fusion est supérieur à 2500°C. De plus, son coefficient de dilatation thermique élevé ($9-11.10^{-6} K^{-1}$), combiné à des propriétés mécaniques élevées (module de Young, ténacité ...), permet une meilleure résistance aux cycles thermiques [1, 17].

2. Elaboration d'une barrière thermique

Deux techniques de dépôt sont principalement utilisées pour la réalisation de la couche céramique : la projection plasma (APS) et l'évaporation par faisceau d'électron en phase vapeur EB-PVD (Electron Beam Physical Vapor Deposition) [18, 19]. Ces techniques permettent l'élaboration de différentes microstructures de dépôt présentant des propriétés thermomécaniques spécifiques. La **Figure 2** illustre les microstructures des dépôts pouvant être réalisés par ces deux procédés. La première obtenue par projection plasma est due à un empilement de lamelles piégeant entre elles la porosité (**Figure 2.A**). La seconde réalisée par EB-PVD est constituée de colonnes denses et fines (**Figure 2.B**) permettant une meilleure répartition des contraintes mécaniques à hautes températures.

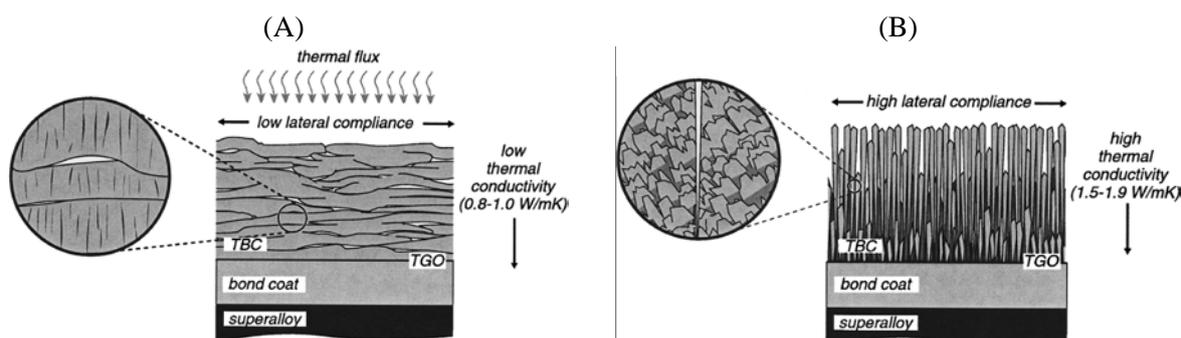


Figure 2 : microstructures (A) lamellaires, obtenues par projection plasma, et (B) colonnaires, par EB-PVD, d'un dépôt de YSZ [18]

La projection plasma est un procédé permettant la réalisation de dépôts épais ($> 10 \mu m$) de matériaux métalliques ou céramiques à pression atmosphérique ou bien sous vide. Ce procédé est basé sur la fusion « flash » (de l'ordre de la milliseconde) par un plasma thermique d'un matériau d'apport, habituellement des poudres de taille micrométrique, et sur

l'étalement des gouttes à la surface d'un substrat dû à l'énergie cinétique fournie par l'écoulement plasma.

Les torches à plasma d'arc soufflé sont largement répandues dans l'industrie du fait de leur robustesse et de leur faciliter d'emploi. Les torches ont une conception relativement simple puisqu'elles sont constituées de cathode avec une pointe en tungstène, associée à de l'oxyde de thorium (légèrement radioactif) ou plus récemment à de l'oxyde de lanthane, de cérium ou de zirconium afin de renforcer l'émission électronique [20] et d'une tuyère en cuivre avec chemisage en tungstène, jouant le rôle d'anode. Les gaz plasmagènes, généralement à base d'argon, d'hydrogène ou d'hélium, sont injectés dans la tuyère et sont ionisés par l'établissement d'un arc électrique entre les deux électrodes, initié par une décharge « haute fréquence ». Les gaz ionisés sortent de la tuyère avec des températures élevées (12000-15000 K) et des vitesses importantes (> 1500 m/s).

Ce procédé est employé pour la réalisation de dépôt sur les pièces statiques des turbines car la structure lamellaire résultant de cette technique est plus vulnérable aux contraintes thermomécaniques. En revanche, ces dépôts présentent une conductivité thermique plus faible que le matériau céramique massif car l'étalement des gouttes, très diversifié du fait des distributions très larges de vitesse et température des particules, permet l'incorporation de porosités au sein du dépôt [21].

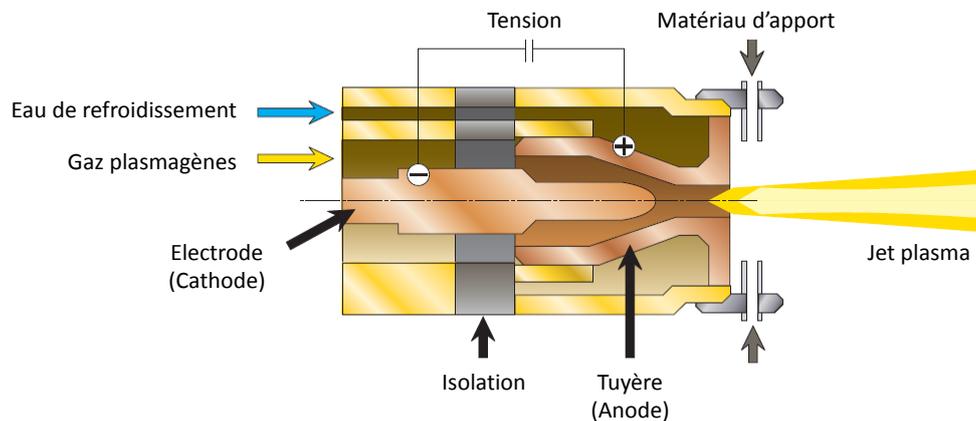


Figure 3 : Représentation en coupe d'une torche à plasma d'arc soufflé [22].

II. APPLICATIONS AEROSPATIALES

1. Moteurs spatiaux

Peu d'informations sont disponibles sur les applications aérospatiales des barrières thermiques dans la propulsion. Néanmoins, en propulsion liquide, une utilisation est recensée au niveau de la tuyère d'éjection des gaz du moteur cryogénique Vulcain 2 équipant le premier étage du lanceur Ariane 5 [23]. La tuyère est soumise à des contraintes thermomécaniques très importantes impliquant l'utilisation d'un système de refroidissement performant. Celui-ci se compose de différents éléments, dont le premier est le refroidissement de la tuyère par l'hydrogène liquide, qui avant d'alimenter le moteur circule dans des tubes à l'intérieur de la paroi de la tuyère. Un autre élément est la formation d'un film de gaz à la surface de la tuyère provenant de la réinjection partielle des gaz de combustion. Finalement, une barrière thermique est appliquée dans la partie inférieure de la tuyère afin d'éviter un défaut de refroidissement par la dégradation des tubes refroidisseurs constituant la partie inférieure de la tuyère.

Il est possible d'imaginer l'utilisation de barrières thermiques dans d'autres sous-systèmes du moteur, en vue d'augmenter la température de fonctionnement, notamment, les éléments soumis à des températures élevées tels que le générateur de gaz, les turbopompes à oxygène et à hydrogène, la chambre et les lignes de combustion.

2. Mode de dégradation

La dégradation des barrières thermiques au cours des différentes phases d'opération du moteur est un phénomène complexe du fait de l'assemblage de différents matériaux (superaliage, sous-couche métallique et couche céramique) présentant des propriétés spécifiques.

a. Décollement du dépôt

Lors de l'allumage ou de l'arrêt de la turbine, un gradient thermique élevé s'établit entre le substrat et la surface de la couche céramique générant des contraintes thermiques importantes au sein des différents matériaux constituant la barrière thermique. Le premier mode de dégradation est dû au décollement de la couche céramique à l'interface avec la TGO. En effet, cette couche d'oxyde ralentissant la diffusion de l'oxygène, croît lors du

fonctionnement du moteur à haute température et entraîne la formation de contraintes en compression dans les premières couches du dépôt. Lorsque le niveau de contrainte dépasse la ténacité du matériau, la formation et la propagation de fissures au sein de la TGO et dans le dépôt mène au décollement de la couche céramique. [10, 24, 25].

Le frittage de la couche céramique à l'interface avec les gaz de combustion est à l'origine du second mode de dégradation. Bien que la température de fonctionnement du moteur soit bien en deçà de la température de fusion du matériau céramique, le phénomène de frittage est présent. Celui-ci se caractérise par une élimination de la porosité présente dans le dépôt puis à la densification du dépôt. Par conséquent, le volume de la céramique affecté par le frittage diminue et le module de Young augmente, provoquant ainsi l'augmentation des contraintes mécaniques dans la partie supérieure de la couche, à l'origine de la formation et de la propagation de fissures [26, 27, 28, 29].

b. Attaque CMAS pour la propulsion aéronautique

Au cours de leur utilisation, les turbines aéronautiques sont soumises à l'ingestion de débris minéraux provenant de sable, poussières ou cendres volcaniques en suspension dans l'atmosphère. Ces débris sont généralement composés d'oxydes de calcium, de magnésium et d'aluminosilicate d'où leur dénomination : CMAS. D'autres oxydes sont également présents tels que FeO, TiO₂ ... mais en quantité plus faible [16]. Du fait d'un point de fusion proche de celui de la température de fonctionnement du moteur (1100-1250°C) [30, 31], les CMAS s'infiltrent et combler les porosités, les fissures du dépôt mais aussi les trous de refroidissement grâce à une viscosité et une mouillabilité élevée du flux visqueux [32]. De plus, des réactions chimiques peuvent avoir lieu entre les CMAS et le matériau céramique [33, 34], entraînant une augmentation des contraintes de tension dans le dépôt, et génèrent la formation de fissures conduisant à la délamination du dépôt [35, 36].

La projection plasma permet d'élaborer des dépôts pour des applications barrières thermiques, dont leur dégradation doit être maîtrisée. Ce procédé est complexe et géré par de nombreux paramètres dont il est important d'en rappeler les principales caractéristiques.

B. LA PROJECTION PLASMA

I. TRAVAUX ANTERIEURS SUR LES BARRIERES THERMIQUES PAR PROJECTION PLASMA

1. Dépôts par projection plasma atmosphérique (APS)

Les dépôts conventionnels pour les applications de barrières thermiques par APS ont été développés dès les années 1970 et ont fait l'objet de très nombreux travaux qui ne seront pas abordés dans cette étude. La **Figure 4** illustre la microstructure typique de ces dépôts, celle-ci est constituée d'un empilement de lamelles de matériau céramique et de porosités micrométriques piégées entre les lamelles. La **Figure 5.A** présente un dépôt de YSZ vue en coupe avec une microstructure lamellaire typique.

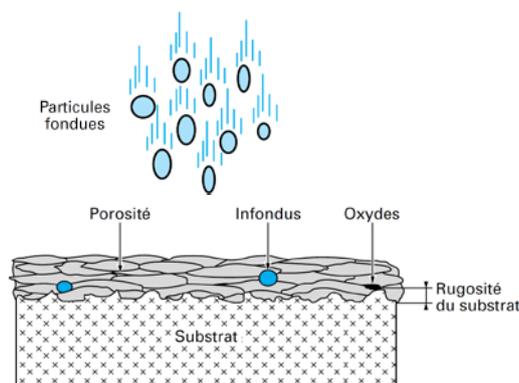


Figure 4 : illustration d'un dépôt par projection plasma [21]

Une alternative pour augmenter la durée de vie des barrières thermiques est de réaliser un dépôt à gradient de composition combinant les propriétés de protection thermique de YSZ et la ténacité élevée d'un alliage métallique MCrAlY (M = Ni ou Co). Ce dépôt est réalisé en plusieurs couches dont la composition varie en fonction de l'épaisseur (**Figure 5.B**) [37, 38, 39]. L'avantage de ce dépôt est une meilleure répartition des contraintes, lors des essais de résistance aux cycles thermiques, du fait d'une évolution du coefficient de dilatation thermique et du module de Young à travers le dépôt. Bien que les résultats soient meilleurs qu'un dépôt par APS, certains problèmes liés à l'oxydation du MCrAlY à travers le dépôt subsistent, par la formation de Al_2O_3 à différents niveaux du dépôt étant alors source de fissuration et donc de dégradation.

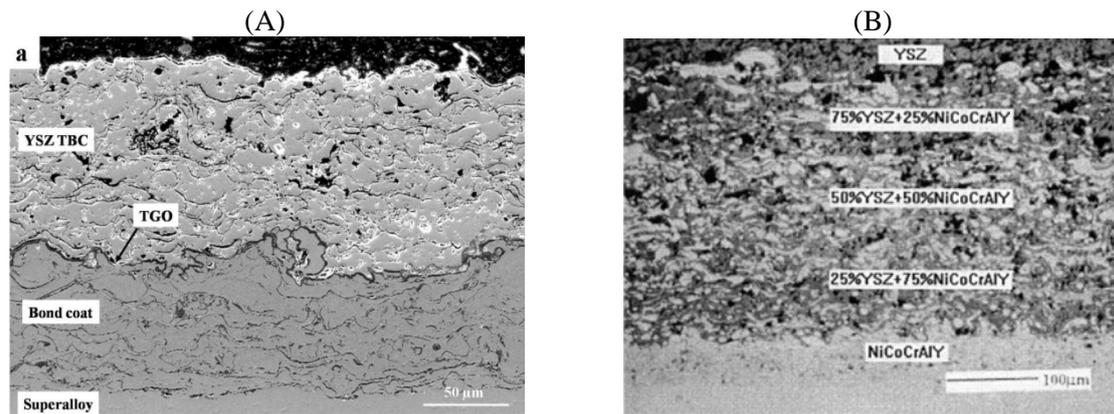


Figure 5 : vues en coupe (A) d'un dépôt conventionnel de YSZ [40] et (B) avec un gradient de composition (YSZ/NiCoCrAlY) réalisés par APS [39]

2. Dépôts par projection plasma de suspension (SPS)

La projection plasma de suspension (SPS) permet d'élaborer de nouvelles architectures de dépôt et d'améliorer les propriétés d'usage des barrières thermiques, grâce à l'utilisation de poudres de taille submicronique en suspension dans un liquide, généralement l'eau ou l'éthanol. Les jets liquides permettent la pénétration des poudres dans l'écoulement plasma mais impliquent aussi son refroidissement dû à l'évaporation du solvant. Du fait, des tailles submicroniques des particules et des vitesses maximales atteintes plus rapidement, les distances de tir sont plus courtes qu'en APS.

L'intérêt de cette nouvelle technique de projection plasma (SPS) est qu'elle permet d'obtenir des microstructures de dépôt différentes, en jouant sur les vitesses des particules submicroniques et sur la rugosité de surface du substrat. A l'opposé de l'APS, les suspensions n'ont pas toujours une trajectoire rectiligne entre la sortie de tuyère et le substrat. A cause de leurs petites tailles et leurs faibles masses, les particules ont tendance à suivre l'écoulement plasma (**Figure 6.A**), si la composante axiale de la vitesse est plus faible que celle normale.

Dans le cas de particules de faibles vitesses (< 100 m/s) dans la périphérie du jet plasma, celles-ci suivent l'écoulement dévié par le substrat et ont une trajectoire quasi parallèle au substrat [41]. Elles s'accumulent et croissent sous forme de colonnes sur les flans des aspérités de la surface sablée (**Figure 6(A, B)**) en s'élargissant sous forme conique notée dans certains cas comme une structure en « choux fleur » vus leurs aspects à la surface du dépôt. Cette structure s'approche de celle réalisée par EB-PVD bien que la largeur des colonnes obtenues par SPS soit dix fois plus grande [42, 43]. Lorsque la vitesse des particules augmente, deux microstructures de dépôt proches peuvent être obtenues : une plutôt dense

homogène et une moins dense fissurée verticalement. La première microstructure (**Figure 6.C**) est le résultat des travaux de thèse d'Aurélien Joulia [44], où il a été montré que l'homogénéité du dépôt par SPS dépend essentiellement de la rugosité du substrat, qui doit être adaptée à la taille submicronique des poudres utilisées. De même, la granulométrie des poudres, la distance de tir et la variation de la tension de l'arc électrique, sont d'autres paramètres influençant cette microstructure dense homogène. La seconde microstructure est caractérisée par la formation de fissures verticales se propageant au travers d'un dépôt dense et une répartition uniforme des pores de tailles submicroniques (**Figure 6.D**), permettant une diminution de la conductivité thermique du dépôt, tout en améliorant la résistance au cycle thermique comparativement au même dépôt élaboré par APS [45].

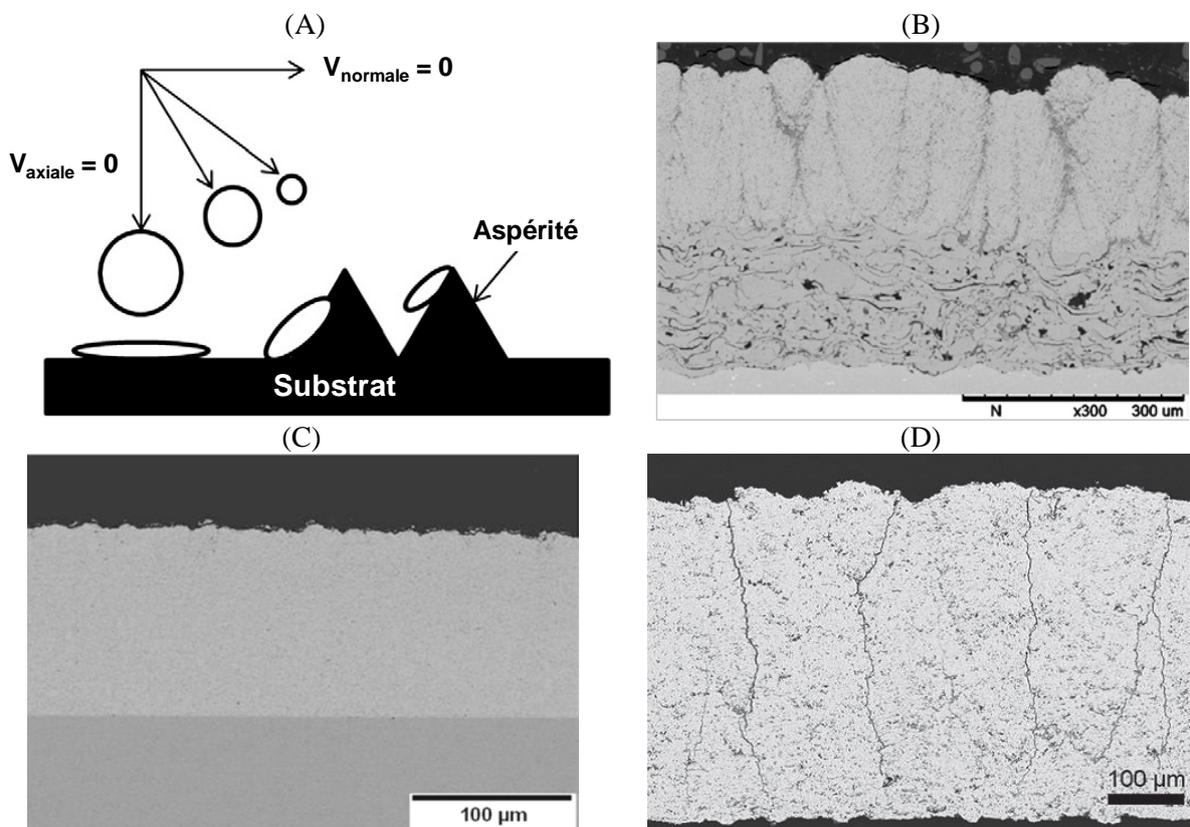


Figure 6 : (A) Effet de la taille des particules sur leur trajectoire dans l'écoulement plasma et étalement sur les aspérités du substrat [41] et vues en coupe de dépôts de YSZ obtenus par SPS avec une microstructure (B) colonnaire [42], (C) dense homogène [44] et (D) dense fissurée verticalement [45]

3. Dépôts par projection plasma de solution (SPPS)

L'étude de dépôts pour des applications barrières thermiques par projection plasma de solution (SPPS), est réalisée par seulement trois laboratoires dans le monde (Université du Connecticut¹, Institut indien de technologie² et le SPCTS³). Les deux premiers laboratoires ont élaborés des dépôts de YSZ [46, 47], possédant une microstructure fissurée verticalement, avec une répartition uniforme de la porosité de tailles micro et nanométriques, plus particulièrement à l'interface des différentes passes de balayage (**Figure 7**). La présence d'une porosité uniforme et de fissures permet la réalisation de dépôt présentant une conductivité thermique faible (1 à 1,3 W/m.K) et une résistance élevée au cycle thermique [48, 49] par rapport aux autres procédés.

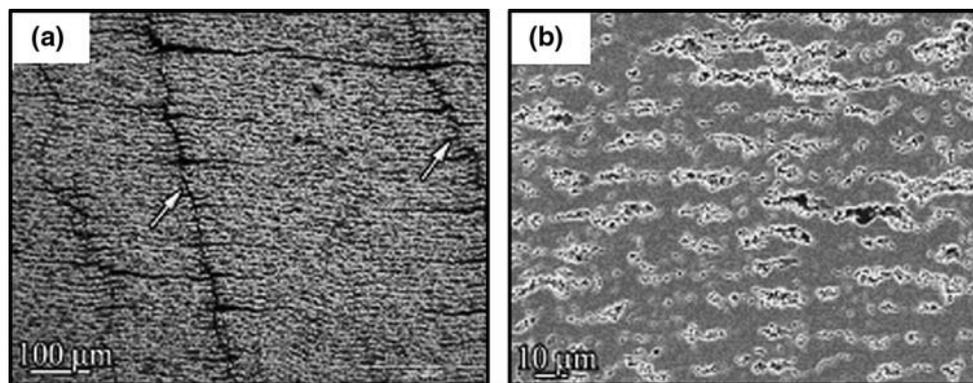


Figure 7 : micrographies d'un dépôt de YSZ obtenu par SPPS présentant une microstructure dense fissurée verticalement (a) à faible et (b) fort grossissement [58]

Les prémices de travaux menés au SPCTS [44] ont permis d'élaborer des dépôts homogènes de YSZ (**Figure 8**) mais également de démontrer la faisabilité de dépôts en zirconate de lanthane ($\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$). La microstructure des dépôts peut être contrôlée par différents caractéristiques des solutions de précurseurs telles que la nature du solvant ou bien la concentration en précurseurs, puisque des concentrations élevées permettent d'élaborer des dépôts plus denses.

¹ Université du Connecticut, Storrs, CT 06269-3136, Etats-Unis.

² Institut indien de technologie, Maharashtra 400076, Bombay, Inde.

³ Laboratoire de Science des Procédés Céramiques et Traitements de Surface, 12 rue Atlantis, 87000 Limoges, France.

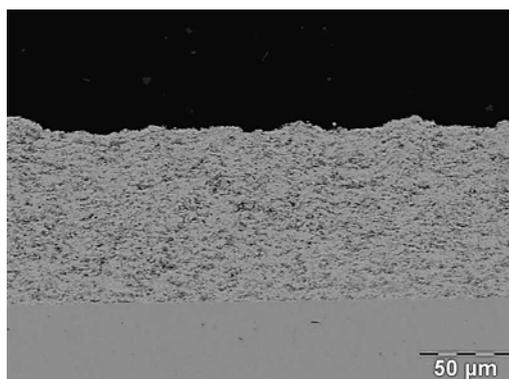


Figure 8 : micrographie d'un dépôt de YSZ obtenu par SPPS [44]

II. PARAMETRES DE PROJECTION PLASMA DE SOLUTION (SPPS)

1. Principe

La projection plasma de solution (SPPS) est basée sur l'injection d'une solution, contenant les précurseurs nécessaires à l'élaboration du dépôt désiré, dans un écoulement de plasma thermique. La Figure 9 illustre l'ensemble des mécanismes se déroulant au cours du procédé SPPS. L'écoulement plasma assure l'atomisation de la solution en gouttelettes et leur traitement thermique et cinétique durant le vol permet la synthèse du matériau céramique, sa fusion et son accélération. Dans l'écoulement plasma constituant la source d'énergie, la solution de précurseur subit différentes réactions physico-chimiques. La première étape consiste en l'évaporation du solvant, entraînant une augmentation de la concentration en précurseur jusqu'à atteindre la limite de solubilité des précurseurs. La précipitation des précurseurs se produit, puis leur pyrolyse permet la synthèse du matériau désiré. La seconde étape est commune à la projection plasma conventionnelle, consistant en une fusion des particules solides et leur accélération, puis à leur impact et leur solidification sur le substrat, à l'origine du dépôt.

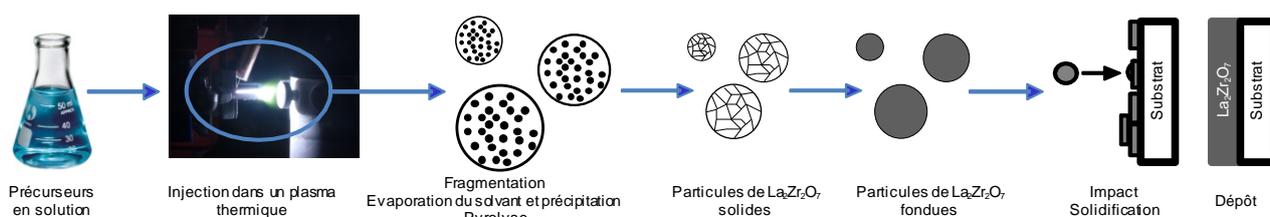


Figure 9 : schéma de principe du procédé SPPS pour l'élaboration de dépôt de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ [50]

Ce procédé présente plusieurs avantages par rapport aux autres techniques de projection plasma. Le procédé SPPS permet l'élaboration de dépôts possédant une microstructure nanométrique, du fait de la formation de gouttes de matière de petite taille par rapport à celles obtenues par le procédé APS. En revanche, le procédé SPPS se distingue par plusieurs points avantageux du procédé SPS. L'impact environnemental est plus faible du fait d'une économie de matière et d'énergie [51]. En effet, les étapes de synthèse de poudre, de calcination et de broyage ne sont plus nécessaires grâce à la réalisation de ces différentes étapes dans l'écoulement plasma. De plus, par rapport au SPS, il n'y a pas de manipulation de poudre nanométrique par l'opérateur dont les risques sur la santé ne sont pas encore clairement évalués.

En revanche, du fait des distances de tir plus courtes, de l'ordre de 40 à 50 mm, le flux thermique fourni au substrat est très important par rapport à celui correspondant pour l'APS [52]. Des systèmes de refroidissement doivent donc être mis en œuvre, lors du tir pour éviter la dégradation du substrat. Ceux-ci seront détaillés dans le **Chapitre II**.

2. Interaction précurseurs liquides-plasma

L'interaction entre la solution de précurseurs et l'écoulement plasma est essentiel pour le procédé SPPS car il gouverne les propriétés des dépôts. Il est important de bien préciser l'influence des paramètres du procédé sur cette interaction pour les différentes étapes suivies par les solutions injectées.

a. Injection et fragmentation de la solution

La première étape de ce procédé est l'injection de la solution dans l'écoulement plasma. Elle peut s'effectuer en un jet continu (**Figure 10.A**) ou bien sous forme d'un nuage de gouttelettes par atomisation (**Figure 10.B**). Le premier système, utilisé au laboratoire SPCTS, consiste à mettre sous pression la solution dans un réservoir et de la faire s'écouler à travers une buse, dont le diamètre intérieur ($\varnothing = 50$ à $300 \mu\text{m}$) est usiné par laser [52, 53, 54]. Le second système d'injection permet une atomisation de la solution, en amont de l'écoulement plasma, par un gaz, généralement l'argon, à l'intérieur d'une buse [55, 56]. Lorsque le liquide pénètre dans l'écoulement plasma, une fragmentation du liquide s'opère menant vers une diminution de la taille des gouttes. L'écoulement plasma n'étant pas homogène en vitesse et

en température, différents mécanismes de fragmentation peuvent avoir lieu et sont présentés en **Annexe I.1**.



Figure 10 : Superposition d'images obtenues par ombroscopie laser pour les configurations (A) d'injection mécanique et (B) d'atomisation [57]

b. Réactions de synthèse en vol

Lors de leurs parcours dans l'écoulement plasma, les gouttes de solution subissent des transformations chimiques, du fait des températures élevées et hétérogènes dans le plasma comme le montre la **Figure 11**. En effet, la température radiale du plasma chute rapidement entre son point le plus chaud sur l'axe en sortie de tuyère (≈ 15000 K) et la périphérie de l'écoulement à 3 mm de l'axe (≈ 5000 K). Ces différences de température et de vitesse mènent à une fragmentation de la solution plus complexe, puis à une réaction de synthèse différente selon la zone du plasma où évolue la solution. Si les paramètres liés à l'injection de la solution ne sont pas optimisés, différents traitements thermiques des gouttes ont lieu [58]. En périphérie du plasma, où les températures sont les plus basses (≈ 5000 K), l'évaporation du solvant entraîne une augmentation de la concentration en précurseurs jusqu'à la précipitation due à la sursaturation en précurseurs. Cette précipitation se développe uniquement, à ces températures, en surface de la goutte et entraîne la formation d'une particule constituée d'une coquille extérieure solide et d'un cœur liquide de précurseurs non pyrolysés (**Figure 11.A**). Lorsque les gouttes atteignent la zone de température intermédiaire (≈ 7000 K), la précipitation en volume de la goutte a lieu, suivie de la pyrolyse des précurseurs et du frittage du matériau céramique (**Figure 11.B**). Lors d'un traitement optimal des gouttes dans le cœur de l'écoulement plasma, la fusion des particules solides est réalisée (**Figure 11.C**) permettant la réalisation d'un dépôt adhérent. En revanche si la distance de tir

est trop importante, la chute de température entraîne la solidification des particules fondues et qui s'étalent difficilement pour former un dépôt adhérent (**Figure 11.D**).

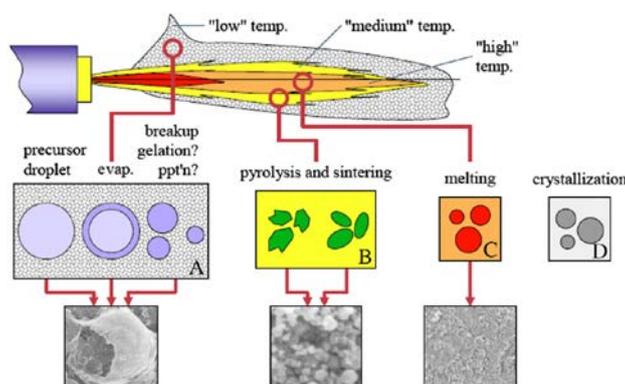


Figure 11 : Illustration des différents traitements thermiques de gouttes de solution dans un écoulement plasma [58]

La précipitation des gouttes au cours de leur traitement thermique dans l'écoulement plasma est également influencée par la concentration en précurseurs. Chen *et al.* [50] ont montré que la précipitation dépend de la concentration initiale en précurseurs dans la solution. La **Figure 12** représente l'évolution des gouttes dans un écoulement plasma en fonction de la concentration initiale en précurseurs. Lorsque la concentration est faible, la précipitation du soluté s'effectue en surface de la goutte menant à la formation d'une coquille solide et d'un cœur liquide (**Figure 12.A**). Lors du séjour d'une goutte dans les zones chaudes du plasma, l'évaporation du solvant est plus rapide à la surface de la goutte que la diffusion de la matière au sein de celle-ci, la précipitation s'effectuera en surface de la goutte. Alors que si la concentration augmente, des particules pleines sont formées par une précipitation rapide dans le volume de la goutte (**Figure 12.B**).

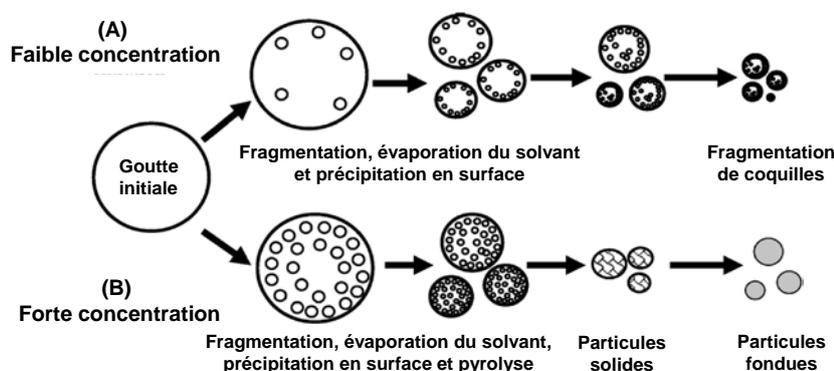


Figure 12 : Illustration de l'effet de la concentration initiale en précurseurs sur l'évolution des gouttes dans un écoulement plasma en SPPS [50]

Le procédé de projection plasma de solution (SPPS) permet d'élaborer de nouvelles barrières thermiques. Les paramètres importants sont la trajectoire du liquide dans l'écoulement plasma, la nature du solvant et la concentration en précurseurs dans la solution.

C. DE LA SOLUTION AU MATERIAU

I. LES SOLUTIONS DE PRECURSEURS

1. Les solvants

Les solvants sont un constituant majeur dans l'élaboration des solutions pour le procédé SPPS du fait de leurs propriétés et de leur proportion importante par rapport aux précurseurs. La dissolution et la limite de solubilité des précurseurs dépendent de la nature du solvant. La fragmentation du liquide dans l'écoulement plasma est contrôlée, outre les propriétés du plasma, par la tension superficielle et la viscosité de la solution. La viscosité joue également un rôle dans l'injection du liquide. Il est nécessaire qu'elle soit la plus faible possible afin d'éviter des problèmes d'obstruction des lignes d'injection des solutions dans le plasma. De plus, l'enthalpie et la température de vaporisation du solvant peuvent modifier l'écoulement plasma en absorbant plus ou moins d'énergie et ainsi influencer les réactions de décomposition des précurseurs [52, 59].

Les principaux solvants utilisés sont soit aqueux ou organiques, principalement des alcools, possédant des propriétés différentes (**Tableau 1**). L'eau est un solvant économique, facile à stocker et à manipuler car il ne présente pas de risques. Le solvant aqueux offre une dissolution aisée des précurseurs mais surtout permet d'atteindre des concentrations élevées en précurseurs tout en préservant une viscosité faible [52, 61]. Néanmoins, l'eau est caractérisée par une enthalpie de vaporisation élevée responsable du refroidissement de l'écoulement plasma qui pourrait mener à des réactions de synthèse incomplètes. A l'inverse, les alcools, dont l'éthanol et dans une moindre mesure l'isopropanol et le n-butanol utilisés en SPPS [52, 61], présentent une enthalpie de vaporisation faible, permettant de minimiser l'absorption d'énergie et de favoriser la décomposition des précurseurs dans le plasma. De même, les valeurs de tension superficielle et de viscosité sont faibles. En revanche, la dissolution des précurseurs peut s'avérer plus difficile et les concentrations maximales en précurseurs, plus faibles qu'en milieu aqueux. Finalement, le stockage et la manipulation de

solutions alcooliques peut poser des problèmes du fait de risques de combustion et d'explosion [52, 61].

Tableau 1 : propriétés des solvants utilisés [52, 60]

	Eau (H₂O)	Ethanol (C₂H₅OH)
Tension superficielle (mN/m)	72,75	22,39
Viscosité (mPa.s)	1,00	1,07
Enthalpie de vaporisation (J/g)	2257	837

2. Les précurseurs

Les précurseurs utilisés pour la réalisation de dépôt par SPPS sont essentiellement sous la forme solide de sels métalliques [52, 61]. L'inventaire des précurseurs sous forme de sels métalliques employés pour diverses applications telles que les barrières thermiques, les piles à combustible à oxydes solides (SOFC) ou encore les capteurs, fait état d'un nombre limité de natures différentes de précurseurs. Les sels métalliques à base de nitrate (NO₃⁻), sont majoritairement utilisés dans les différents travaux portant sur le SPPS. Dans une moindre mesure, des acétates (CH₃COO⁻) et des chlorures (Cl⁻) sont également présents. En revanche, le mélange de deux précurseurs de nature différente est rare [62].

Quelques travaux [63, 64, 65], portant sur le développement de dépôts photocatalytiques en TiO₂ par SPPS, ont utilisés des précurseurs organométalliques sous forme liquide. L'inconvénient de ces précurseurs est leur coût élevé et leur hydrolyse au contact de l'atmosphère, rendant leur stockage et leur manipulation contraignante.

3. Interaction précurseurs solvants

Lors de leur dissolution, les précurseurs réagissent avec le milieu environnant modifiant par conséquent les propriétés de la solution préparée. Une étude [62] portant sur l'identification des propriétés optimales des précurseurs pour le procédé SPPS, montre que la nature du précurseur semble modifier les valeurs de tension superficielle et de viscosité, mais celles-ci sont difficilement comparables du fait de concentrations différentes en précurseurs. La tension superficielle et la viscosité sont deux paramètres importants puisqu'ils contrôlent la fragmentation du liquide. Plusieurs études [66, 67, 68] menées sur la mesure de tension superficielle de solution de sels ioniques ont démontré que les ions de type minéral tels que

Cl^- et NO_3^- , induisent une légère augmentation de la tension superficielle. En revanche, les ions de type organiques (CH_3COO^-) entraînent une diminution de la tension superficielle. Les travaux de Lima *et al.* [69] ont attribué cette différence à une augmentation de la concentration de CH_3COO^- en surface des molécules d'eau. De plus, l'ion CH_3COO^- est un composé amphiphile, possédant à la fois un groupement hydrophile (COO^-) et un groupement hydrophobe (CH_3), permettant d'agir comme un tensio-actif et de diminuer la tension superficielle.

Par ailleurs, le mélange de solvants aqueux et alcoolique permettrait de combiner les avantages des deux solvants à savoir une dissolution plus aisée des précurseurs, une concentration de précurseurs élevée et une enthalpie de vaporisation plus faible que celle de l'eau pure. Il serait intéressant de voir si l'interaction entre les deux solvants conduit à des modifications importantes de la tension superficielle et de la viscosité. En effet, les interactions entre les molécules d'eau et d'éthanol peuvent être expliquées par le phénomène d'hydratation hydrophobe. Les molécules d'eau s'organisent dans une solution de manière à favoriser la formation de liaisons hydrogène entre elles. L'addition d'éthanol, contenant une chaîne carbonée hydrophobe, désorganise la structure de l'eau. Les molécules d'éthanol se placent autour des molécules d'eau favorisant leur regroupement, provoquant une forte diminution de la tension superficielle et une augmentation de la viscosité. Par la suite lorsque la proportion d'éthanol augmente dans le milieu, une monocouche d'éthanol se forme autour des molécules d'eau et par conséquent la structure de l'eau est désorganisée menant à une diminution progressive de la tension superficielle jusqu'à la valeur de l'éthanol [70, 71, 72]. Tandis que pour la viscosité, celle-ci atteint un maximum pour une proportion molaire en éthanol proche de 0,3, correspondant à une proportion volumique d'environ 0,6, avant de diminuer de nouveau et tendre vers la viscosité de l'alcool (**Figure 13**). Ce maximum est dû à la compétition entre le regroupement des molécules d'eau entre elles du fait de l'ajout d'éthanol et la désorganisation de la structure des molécules d'eau par rupture des liaisons hydrogène [73].

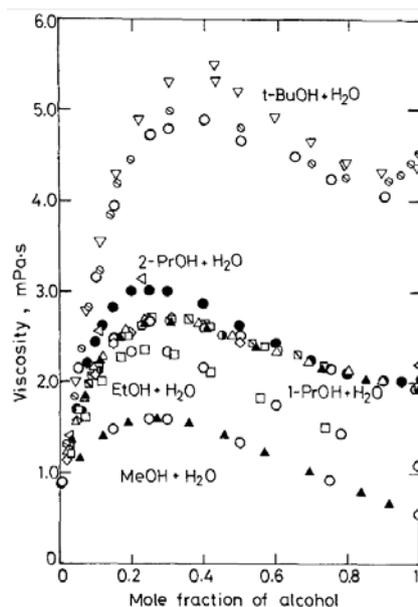


Figure 13 : évolution de la viscosité pour différents mélanges eau-alcool en fonction de la proportion molaire en alcool à pression atmosphérique et 25°C [73]

II. LE ZIRCONATE DE LANTHANE ($\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$)

Parmi les différentes terres rares utilisées, l'élément lanthane a été largement étudié pour le dopage de la zircone (ZrO_2) pour remplacer la zircone yttrée (YSZ). En effet, YSZ présente une instabilité de phase au-delà de 1200°C entraînant lors du refroidissement une expansion volumique du matériau responsable de la dégradation du dépôt. Il apparaît néanmoins opportun de comprendre les propriétés de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$.

1. Propriétés

Le zirconate de lanthane de structure pyrochlore présente les propriétés nécessaires (**Tableau 2**) à l'élaboration de barrières thermiques performantes à hautes températures (> 1200°C) en remplacement de YSZ. En effet parmi les composés pyrochlores, $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ présente la caractéristique d'avoir une structure stable jusqu'à son point de fusion (2573 K) [74]. De plus dans le cas de matériau massif dense, la conductivité thermique de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ à 1000°C, qui est l'ordre de grandeur de la température de fonctionnement d'une turbine, est environ 25 % plus faible que YSZ [74]. La conductivité thermique d'un dépôt par projection plasma est plus faible par la présence de porosité et de fissures. Pour un taux de porosité de 20 % dans le dépôt, la conductivité chute de 20 à 40 % [74]. En revanche, le coefficient de dilatation thermique de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ se révèle légèrement inférieur à celui de YSZ pouvant

entraîner la formation de contraintes thermomécaniques plus importantes, lors d'essai de résistance aux cycles thermiques menant à la dégradation du dépôt [74, 75, 76, 77]. La ténacité de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ étant plus faible de 50 % par rapport à YSZ [76, 77], le niveau de contrainte à partir duquel se forme les fissures dans un dépôt de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ sera également plus faible. Néanmoins, le zirconate de lanthane présente un module de Young inférieur à YSZ permet d'atténuer les contraintes résiduelles et d'améliorer la résistance au cycle thermique des dépôts [76, 77].

Tableau 2 : propriétés thermomécaniques du zirconate de lanthane ($\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$) et de la zircone yttrée (YSZ)

	$\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	YSZ
Température de fusion (K)	2573	2953
Conductivité thermique (W/m.K)	1,6	2,2
Coefficient de dilatation thermique (10^{-6}K^{-1})	9,1-9,7	10,1-11,5
Module de Young (GPa)	175	210
Ténacité ($\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$)	1,2	2,4
Dureté (GPa)	9,9	13

2. Données structurales

Le zirconate de lanthane ($\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$) forme à haute température une structure pyrochlore stable pouvant se représenter à partir de la structure désordonnée fluorine de la zircone (ZrO_2) (Figure 14.A).

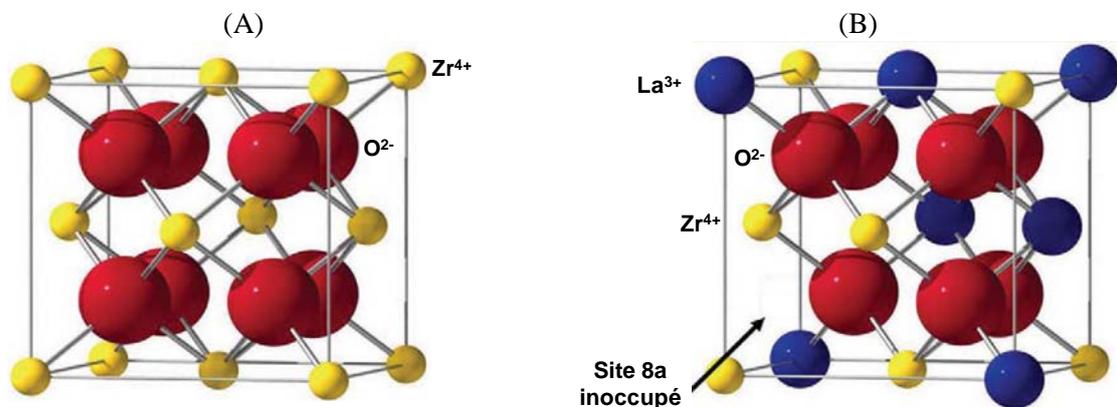


Figure 14 : Illustration (A) de la maille cristalline de la structure fluorine (ZrO_2) et (B) 1/8 de la maille de la structure pyrochlore ($\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$) [78]

La phase pyrochlore est une structure cristalline complexe par la présence de lacunes en atomes d'oxygène et de la substitution partielle de Zr^{4+} par un atome trivalent de la famille des terres rares. Dans ce cas-là, le cation lanthane La^{3+} a le rayon atomique le plus grand (**Figure 14.B**). La présence de ces défauts est responsable de la faible conductivité thermique de ce type de structure.

3. Mode de préparation

Voies de synthèse

Les travaux de thèse d'Aurélien Joulia [44, 79] ont montré qu'il était possible de synthétiser à partir de solution de précurseurs et de procédés de chimie douce (voie citrate et sol-gel) des composés pyrochlore de zirconate de lanthane ($La_2Zr_2O_7$). Mais d'autres voies de synthèse ont été étudiées afin d'élaborer des poudres de $La_2Zr_2O_7$ et vont être détaillées.

La réaction à l'état solide [80, 81, 82, 83] utilise des poudres d'oxydes de zirconium (ZrO_2) et de lanthane (La_2O_3) préalablement broyées simultanément, afin d'obtenir un mélange homogène entre les deux oxydes. Par la suite, un traitement thermique à haute température ($> 1400^\circ C$) permet de synthétiser le composé désiré. Cette méthode permet d'obtenir de grandes quantités de poudres, mais celles-ci peuvent se révéler hétérogènes en composition nécessitant par conséquent, de nombreuses étapes de broyage suivies de calcination.

La synthèse hydrothermale [84, 85, 86, 87] utilise des solutions de précurseurs qui sont précipitées sous forme d'hydroxydes formant une suspension. La suspension obtenue est soumise à des températures intermédiaires (100 à $500^\circ C$) à l'intérieur d'un autoclave. Les conditions de température et de pression favorisent la nucléation et la croissance des cristallites permettant l'élaboration de poudres submicroniques. Par conséquent, les étapes de broyage et de calcination peuvent être supprimées.

Trois autres modes de synthèse d'autocombustion reposent sur le même principe de combustion entre les précurseurs, jouant le rôle de comburant et d'un carburant : l'hydrazine [88, 89], l'urée [90, 91, 92] ou l'acide citrique (voie citrate) [79, 87, 93, 94, 95, 96]. L'autocombustion, due aux réactions d'oxydo-réduction, permet d'atteindre localement des températures élevées ($< 1000^\circ C$) nécessaires à l'élaboration de poudres fines de $La_2Zr_2O_7$. Ce procédé utilisant des solutions de précurseurs permet d'obtenir des poudres

submicroniques de grande pureté, avec des cristallites de taille nanométrique grâce au mélange, au niveau atomique, des précurseurs de zirconium et de lanthane.

La coprécipitation [87, 97, 98, 99, 100] est un autre procédé permettant de synthétiser à faible température des composés nanométriques de grande pureté. Ce procédé met en œuvre des solutions de précurseurs précipitées simultanément par une base forte entraînant la formation d'hydroxydes $Zr(OH)_4$ et $La(OH)_3$. Le précipité est par la suite traité thermiquement. La coprécipitation permet d'élaborer aisément et rapidement des poudres agglomérées de composition homogène à l'échelle nanométrique. Par conséquent, une étape de broyage est nécessaire pour obtenir une poudre de faible granulométrie.

La dernière voie de synthèse de $La_2Zr_2O_7$ identifiée est la voie sol-gel [88, 101]. L'hydrolyse d'un alcoolate induit une polymérisation menant à la formation d'un gel. Ce gel évite les phénomènes possibles de ségrégation des espèces qui auraient pu mener à une hétérogénéité en composition de la poudre finale. Le séchage du gel (xérogel) permet l'obtention des oxydes souhaités à basse température, présentant une pureté élevée et une granulométrie homogène. Cependant, ce procédé est coûteux du fait de l'utilisation d'alcoolates.

Précurseurs et solvants utilisés

Ces voies de synthèse utilisent différents précurseurs de zirconium et de lanthane afin de produire des oxydes dont les propriétés sont liées à la fois au mode de préparation mais aussi à la nature des précurseurs. Le **Tableau 3** regroupe les précurseurs utilisés dans les différentes études. Ces différentes études sur les effets des précurseurs pour une même voie de synthèse du mode de préparation ne permettent pas d'identifier le paramètre pertinent. En effet, les caractérisations menées sur les composés synthétisés ne sont pas identiques parmi les différents travaux et les informations disponibles sont parcellaires. Il est donc nécessaire, d'étudier les effets de la nature des précurseurs et du mode de préparation sur les caractéristiques des poudres élaborées.

Dans les différentes voies de synthèse mentionnées, un autre paramètre pouvant être important est la nature du solvant. Seul le procédé de sol-gel fait intervenir des solvants aqueux [79] et organique [101] dans la synthèse de $La_2Zr_2O_7$, alors que les autres modes de préparation utilisent uniquement l'eau comme solvant. Toutefois, Nair *et al.* [92] ont montré que la nature du solvant influençait la surface spécifique des poudres synthétisées par coprécipitation lors de leur rinçage. En effet, la surface spécifique augmentait lorsque les précipités étaient lavés d'abord par de l'éthanol puis de l'eau au lieu d'un rinçage uniquement

à l'eau. Donc, la nature du solvant peut aussi avoir un effet sur les propriétés des poudres lors de leur synthèse.

Tableau 3 : Inventaire des précurseurs utilisés lors de la synthèse de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (H : hydrothermale ; CP : coprécipitation ; VC : voie citrate ; AC : autocombustion ; SG : sol-gel)

La^{3+} / Zr^{4+}	LaCl_3	$\text{La}(\text{NO}_3)_3$	$\text{La}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$	Références
ZrOCl_2	H	CP	VC	84, 92, 94, 97, 98, 99, 100
$\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$		VC		79, 92, 93, 95
ZrCl_4	AC			88
$\text{Zr}(\text{NO}_3)_3$		H, AC		85, 89
$\text{ZrO}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$		AC		90, 91
Alcoolate		SG*		79, 101

* Solvant alcoolique

Le zirconate de lanthane possède les propriétés nécessaires afin de remplacer la zircone yttrée dans les barrières thermiques. De nombreuses voies de synthèse permettent de préparer ce matériau à l'état de poudre mais les natures du précurseur et du solvant pourraient influencer les propriétés des poudres.

III. OBJECTIFS DE CETTE ETUDE

Afin d'appréhender les critères responsables de l'élaboration de dépôt barrière thermique de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ par projection plasma de solution (SPPS), il est primordial de maîtriser l'influence des différents précurseurs et des paramètres de projection. Ce composé devant résister aux contraintes thermiques, ses caractéristiques structurales en relation avec la température doivent également être connues.

- i. *La première étape concerne la compréhension des interactions entre les précurseurs et les solvants. Les effets de la nature du contre-cation de zirconium et du solvant sont étudiés en les confrontant aux propriétés des poudres, synthétisées à partir de différentes voies de synthèse.*

- ii. *La seconde étape consiste à la réalisation de dépôts par SPPS à partir des différentes solutions de précurseurs étudiées, puis à optimiser les paramètres du procédé afin d'élaborer une microstructure résistante au cycle thermique.*
- iii. *Pour mieux comprendre les phénomènes responsables de la tenue aux essais de résistance au cycle thermique, les contraintes générées lors d'un dépôt sont corrélées, dans une troisième partie, au taux de densification des poudres synthétisées.*

REFERENCES

-
- [1] R.A. Miller, Current status of thermal barrier coatings - An overview, *Surf. Coat. Technol.*, 1987, 30, p. 1-11.
- [2] N.P. Padture, M. Gell, E.H. Jordan, Thermal barrier coatings for gas-turbine engine applications, *Science*, 2002, 296, p. 280-284.
- [3] D.R. Clarke, M. Oechsner, N.P. Padture, Thermal-barrier coatings for more efficient gas-turbine engines, *MRS Bull.*, 2012, 37, p. 891-898.
- [4] T.M. Pollock, S. Tin, Nickel-based superalloys for advanced turbine engines: chemistry, microstructure and properties, *J. Propul. Power*, 2006, 22, p. 361-374.
- [5] D. Locq, P. Caron, On some advanced nickel-based superalloys for disk applications, *J. Aerospace Lab*, 2011, 3, AL03-01, p. 1-9.
- [6] J.P. Ferte, Assemblage métallurgique dans la construction des turboréacteurs, *Tech. Ing.*, 2006, bm7778.
- [7] F.I. Versnyder, M.E. Shank, The development of columnar grain and single crystal high temperature materials through directional solidification, *Mater. Sci. Eng.*, 1970, 6, p. 213-247.
- [8] P. Caron, O. Lavigne, Recent studies at Onera on superalloys for single crystal turbine blades, *J. Aerospace Lab*, 2011, 3, AL03-02, p. 1-14.
- [9] M. Hetmanczyk, L. Swaszba, B. Mendala, Advanced materials and protective coatings in aero-engines application, *J. Achiev. Mater. Manuf. Eng.*, 2007, 24, p. 372-381.
- [10] A. Rabiei, A.G. Evans, Failure mechanisms associated with the thermally grown oxide in plasma sprayed thermal barrier coating, *Acta Mater.*, 2000, 48, p. 3963-3976.
- [11] J.A. Haynes, E.D. Rigney, M.K. Ferber, W.D. Porter, Oxidation and degradation of a plasma-sprayed thermal barrier coating system, *Surf. Coat. Technol.*, 1996, 86-87, p. 102-108.
- [12] H. Guo, L. Sun, H. Li, S. Gong, High temperature oxidation behavior of hafnium modified NiAl bond coat in EB-PVD thermal barrier coating system, *Thin Solid Films*, 2008, 516, p. 5732-5735.
- [13] M. Harvey, C. Courcier, V. Maurel, L. Rémy, Oxide and TBC spallation in β -NiAl coated systems under mechanical loading, *Surf. Coat. Technol.*, 2008, 203, p. 432-436.

- [14] L. Swadzba, G. Nawrat, B. Mendala, M. Goral, The influence of deposition process on structure of platinum-modified aluminide coatings on Ni-base superalloy, *Key Eng. Mater.*, 2011, 465, p. 247-250.
- [15] C.U. Hardwicke, Y.C. Lau, Advances in thermal spray coatings for gas turbines and energy generation : A review, *J. Therm. Spray Technol.*, 2013, 22, p. 564-576.
- [16] M.P. Bacos, J.M. Dorvaux, O. Lavigne, R. Mévrel, M. Poulain, C. Rio, M.H. Vidal-Sétif, Performance and degradation mechanisms of thermal barrier coatings for turbine blades: A review of ONERA activities, *J. Aerospace Lab*, 2011, 3, AL03-03, p. 1-14.
- [17] X. Cao, R. Vassen, D. Stöver, Ceramic materials for thermal barrier coatings, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2004, 24, p. 1-10.
- [18] D.D. Hass, A.J. Slifka, H.N.G. Wadley, Low thermal conductivity vapor deposited zirconia microstructures, *Acta Mater.*, 2001, 49, p. 973-983.
- [19] A. Feuerstein, J. Knapp, T. Taylor, A. Ashary, A. Bolcavage, N. Hitchman, Technical and economical aspects of current thermal barrier coating systems for gas turbine engines by thermal spray and EBPVD: A review, *J. Therm. Spray Technol.*, 2008, 17, p. 199-213.
- [20] E. Casado, V. Colomer, E. Munoz-Serrano, R. Sicilia, An experimental comparison of the erosion in tungsten cathodes doped with different rare-earth elements, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2002, 35, p. 992-997.
- [21] A. Proner, Revêtements par projection thermique, *Tech. Ing.*, 1999, m1645, p. 1-23.
- [22] Oerlikon Metco, An introduction to thermal spray, *Brochure Oerlikon Metco*, 2014, 5, p. 1-24.
- [23] L. Östergren, J. Wigren, TBC systems in space nozzles, *Proceedings of 43rd AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference & Exhibit*, 2007, Cincinnati, Etats-Unis, AIAA2007-5475, p. 1-7.
- [24] K.W. Schlichting, N.P. Padture, E.H. Jordan, M. Gell, Failure modes in plasma sprayed thermal barrier coatings, *Mater. Sci. Eng. A*, 2003, 342, p. 120-130.
- [25] A.G. Evans, D.R. Mumm, J.W. Hutchinson, G.H. Meier, F.S. Petit, Mechanisms controlling the durability of thermal barrier coatings, *Prog. Mater. Sci.*, 2001, 46, p. 505-553.
- [26] C. Chen, H. Guo, S. Gong, X. Zhao, P. Xiao, Sintering of electron beam physical vapor deposited thermal barrier coatings under flame shock, *Ceram. Int.*, 2013, 39, p. 5093-5102.
- [27] D. Zhu, R.A. Miller, Sintering and creep behavior of plasma sprayed zirconia and hafnia based thermal barrier coating, *Surf. Coat. Technol.*, 1998, 108-109, p. 114-120.

- [28] A. Cipitria, I.O. Golosnoy, T.W. Clyne, A sintering model for plasma sprayed zirconia thermal barrier coatings. Part II: Coatings bonded to a rigid substrate, *Acta Mater.*, 2009, 57, p. 993-1003.
- [29] G. Thurn, G.A. Schneider, F. Aldinger, High temperature deformation of plasma sprayed ZrO₂ thermal barrier coatings, *Mater. Sci. Eng. A*, 1997, 233, p. 176-182.
- [30] J. Kim, D. Raybould, A. Jamell, W. Baker, Damage mechanisms, life prediction and development of EB-PVD thermal barrier coating for turbine airfoils, *Surf. Coat. Technol.*, 1993, 155, p. 641-651.
- [31] U. Schulz, W. Braue, Degradation of La₂Zr₂O₇ and other novel EB-PVD thermal barrier coatings by CMAS (CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂) and volcanic ash deposits, *Surf. Coat. Technol.*, 2013, 235, p. 165-173.
- [32] V.L. Wiesner, N.P. Bansal, Mechanical and thermal properties of calcium–magnesium aluminosilicate (CMAS) glass, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2015, 35, p. 2907-2914.
- [33] F. Stott, D. Wet, R. Taylor, The effects of molten silicate deposits in the stability of the thermal barrier coatings for turbine applications at very high temperatures, *Proceedings of 3rd International SAMPE Metal Conference*, 1992, Toronto, Canada, p. 92-101.
- [34] M.P. Bacos, J.M. Dorvaux, S. Landais, O. Lavigne, R. Mévrel, M. Poulain, C. Rio, M.H. Vidal-Sétif, 10 Years activities at Onera on advanced thermal barrier coatings, *J. Aerospace Lab*, 2011, 3, AL03-04, p. 1-14.
- [35] D.R. Clarke, C.G. Levi, A.G. Evans, Enhanced zirconia thermal barrier coatings systems, *IMEchE*, 2006, 220, p. 85-92.
- [36] S. Krämer, S. Faulhaber, M. Chambers, D.R. Clarke, C.G. Levi, J.W. Hutchinson, A.G. Evans, Mechanisms of cracking and délamination within thick thermal barrier systems in aero-engines subject to calcium-magnesium-alumino-silicate (CMAS) penetration, *Mater. Sci. Eng.*, 2008, 490, p. 26-35.
- [37] K.A. Khor, Y.W. Gu, Thermal properties of plasma sprayed functionally graded thermal barrier coatings, *Thin Solid Films*, 2000, 372, p. 104-113.
- [38] W. Y. Lee, D.P. Stinton, C.C. Berndt, F. Erdogan, Y.D. Lee, Concept of functionally graded materials for advanced thermal barrier coating application, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1996, 79, p. 3003-3012.
- [39] S. Rangaraj, K. Kokini, Estimating the fracture resistance of functionally graded thermal barrier coatings from thermal shock tests, *Surf. Coat. Technol.*, 2003, 173, p. 201-212.

- [40] Y. Zhao, Evaluation and characterisation of thermal barrier coatings (en anglais), thèse de doctorat, Université de Manchester, 2013.
- [41] A. Ganvir, N. Curry, N. Markocsan, P. Nylen, F.L. Toma, Comparative study of suspension plasma sprayed and suspension high velocity oxy-fuel sprayed YSZ thermal barrier coatings, *Surf. Coat. Technol.*, 2015, 268, p. 70-76.
- [42] N. Curry, Z. Tang, N. Markocsan, P. Nylen, Influence of bond coat surface roughness on the structure of axial suspension plasma spray thermal barrier coatings — Thermal and lifetime performance, *Surf. Coat. Technol.*, 2015, 268, p. 15-23.
- [43] K. VanEvery, M.J.M Krane, R.W. Trice, H. Wang, W. Porter, M. Besser, D. Sordelet, J. Ilavsky, J. Almer, Column formation in suspension plasma-sprayed coatings and resultant thermal properties, *J. Therm. Spray Technol.*, 2011, 20, p. 817-828.
- [44] A. Joulia, Contribution au développement de barrières thermiques pour la propulsion spatial par projection plasma d'intrants liquides, thèse de doctorat, Université de Limoges, 2013.
- [45] H. Kassner, R. Siegert, D. Hathiramani, R. Vassen, D. Stöver, Application of suspension plasma spraying (SPS) for manufacture of ceramic coatings, *J. Therm. Spray Technol.*, 2008, 17, p. 115-123.
- [46] L. Xie, D. Chen, E.H. Jordan, A. Ozturk, F. Wu, X. Ma, B.M. Cetegen, M. Gell, Formation of vertical cracks in solution precursor plasma sprayed thermal barrier coatings, *Surf. Coat. Technol.*, 2006, 201, p. 1058-1064.
- [47] S. Govindarajan, R.O. Dusane, S.V. Joshi, Understanding the formation of vertical cracks in solution precursor plasma sprayed yttria-stabilized zirconia coatings, *J. Am. Ceram. Soc.*, 2014, 97, p. 3396-3406.
- [48] X. Ma, F.Wu, J. Roth, M. Gell, E.H. Jordan, Low thermal conductivity thermal barrier coating deposited by the solution plasma spray process, *Surf. Coat. Technol.*, 2006, 201, p. 4447-4452.
- [49] A.D. Jadhav, N.P. Padture, E.H. Jordan, M. Gell, P. Miranzo, E.R. Fuller Jr., Low thermal conductivity thermal barrier coating deposited by the solution plasma spray process, *Acta Mater.*, 2006, 54, p. 3343-3349.
- [50] D. Chen, E.H. Jordan, M. Gell, Effect of solution concentration on splat formation and coating microstructure using the solution precursor plasma spray process, *Surf. Coat. Technol.*, 2008, 202, p. 2132-2138.

- [51] A. Moign, A. Vardelle, N.J. Themelis, J.G. Legoux, Life cycle assessment of using powder and liquid precursors in plasma spraying: The case of yttria-stabilized zirconia, *Surf. Coat. Technol.*, 2010, 205, p. 668-673.
- [52] P. Fauchais, V. Rat, J.F. Coudert, R. Etchart-Salas, G. Montavon, Operating parameters for suspension and solution plasma spraying coatings, *Surf. Coat. Technol.*, 2008, 202, p. 4309-4317.
- [53] J. Fazilleau, C. Delbos, V. Rat, J.F. Coudert, P. Fauchais, B. Pateyron, Phenomena involved in suspension plasma spraying part 1: Suspension injection and behavior, *Plasma Chem. Plasma Process.*, 2006, 26, p. 371-391.
- [54] P. Fauchais, R. Etchart-Salas, C. Delbos, M. Tognovi, V. Rat, J.F. Coudert, T. Chartier, Suspension and solution plasma spraying of finely structured coatings, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2007, 40, p. 2394-2406.
- [55] R. Rampon, C. Filiatre, G. Bertrand, Suspension Plasma Spraying of YPSZ Coatings: Suspension Atomization and Injection, *J. Therm. Spray Technol.*, 2008, 17, p. 105-114.
- [56] L. Xie, X. Ma, A. Ozturk, E.H. Jordan, N.P. Padture, B.M. Cetegen, D.T. Xiao, M. Gell, Processing parameters effects on solution precursor plasma spraying, *Surf. Coat. Technol.*, 2004, 183, p. 51-61.
- [57] E. Aubignat, M.P. Planche, A. Allimant, D. Billières, L. Girardot, Y. Bailly, G. Montavon, Effect of suspension characteristics on in-flight particle properties and coating microstructures achieved by suspension plasma spray, *J. Phys.: Conf. Ser.*, 2014, 550 012019.
- [58] M. Gell, E.H. Jordan, M. Teicholz, B.M. Cetegen, N.P. Padture, L. Xie, D. Chen, X. Ma, J. Roth, Thermal barrier coatings made by the solution precursor plasma spray process, *J. Therm. Spray Technol.*, 2008, 17, p. 124-135.
- [59] G. Bertolissi, C. Chazelas, G. Bolleli, L. Lusvarghi, M. Vardelle, A. Vardelle, Engineering the microstructure of solution precursor plasma sprayed coatings, *J. Therm. Spray Technol.*, 2012, 21, p. 1148-1162.
- [60] D.R. Lide, CRC Handbook of Chemistry and Physics, 79th ed., CRC Press, 1998.
- [61] L. Pawlowsky, Suspension and solution thermal spray coatings, *Surf. Coat. Technol.*, 2009, 203, p. 2807-2829.

- [62] C.K. Muoto, E.H. Jordan, M. Gell, M. Aindow, Identification of desirable precursor properties for solution precursor plasma spray, *J. Therm. Spray Technol.*, 2011, 20, p. 802-816.
- [63] G.J. Yang, C.J. Li, Y.Y. Wang, Phase formation of nano-TiO₂ particles during flame spraying with liquid feedstock, *J. Therm. Spray Technol.*, 2005, 14, p. 480-486.
- [64] D. Chen, E.H. Jordan, M. Gell, Porous TiO₂ coating using the solution precursor plasma spray process, *Surf. Coat. Technol.*, 2008, 202, p. 6113-6119.
- [65] D. Chen, E.H. Jordan, M. Gell, M. Wei, Apatite formation on alkaline-treated dense TiO₂ coatings deposited using the solution precursor plasma spray process, *Acta Biomater.*, 2008, 4, p. 553-559.
- [66] C.S. Dutcher, A.S. Wexler, S.L. Clegg, Surface tensions of inorganic multicomponent aqueous electrolyte solutions and melts, *J. Phys. Chem. A*, 2010, 114, p. 12216-12230.
- [67] P.K. Weissenborn, R.J. Pugh, Surface tension of aqueous solutions of electrolytes: relationship with ion hydration, oxygen solubility, and bubble coalescence, *J. Coll. Int. Sci.*, 1996, 184, p. 550-563.
- [68] R.I. Slavchov, J. K. Novev, Surface tension of concentrated electrolyte solutions, *J. Coll. Int. Sci.*, 2012, 387, p. 234-243.
- [69] E.R.A Lima, B.M. de Melo, L.T. Baptista, M.L.L. Paredes, Specific ion effects on the interfacial tension of water/hydrocarbon systems, *Braz. J. Chem. Eng.*, 2013, 30, p. 55-62.
- [70] H. Ghahremani, A. Moradi, J. Abedini-Torghabeh, S.M. Hassani, Measuring surface tension of binary mixtures of water + alcohols from the diffraction pattern of surface ripples, *Der Chim. Sin.*, 2011, 2, p. 212-221.
- [71] Y.F. Yano, Correlation between surface and bulk structures of alcohol-water mixtures, *J. Coll. Int. Sci.*, 2005, 284, p. 255-259.
- [72] G. Vazquez, E. Alvarez, J.M. Navaza, Surface tension of alcohol water + water from 20 to 50°C, *J. Chem. Eng. Data*, 1995, 40, p. 611-614.
- [73] Y. Tanaka, Y. Matsuda, H. Fujiwara, H. Kubota, T. Makita, Viscosity of water alcohol mixtures under high pressure, *Int. J. Thermophys.*, 1987, 8, p. 147-163.
- [74] R. Vassen, X. Cao, F. Tietz, D. Basu, D. Stöver, Zirconates as new materials for thermal barrier coatings, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1999, 83, p. 2023-2028.
- [75] R. Vassen, M.O. Jarligo, T. Steinke, D.E. Mack, D. Stöver, Overview on advanced thermal barrier coatings, *Surf. Coat. Technol.*, 2010, 205, p. 930-942

- [76] X. Cao, R. Vassen, F. Tietz, W. Jungen, D. Stöver, Thermal stability of lanthanum zirconate plasma-sprayed coating, *J. Am. Ceram. Soc.*, 2001, 84, p. 2086–2090.
- [77] H. Dai, X. Zhong, J. Li, Y. Zhang, J. Meng, X. Cao, Thermal stability of double-ceramic-layer thermal barrier coatings with various coating thickness, *Mater. Sci. Eng. A*, 2006, 433, p. 1-7.
- [78] D.R. Clarke, S.R. Phillpot, Thermal barrier coating materials, *Mater. Today*, 2005, 8, p. 22-29.
- [79] A. Joulia, M. Vardelle, S. Rossignol, Synthesis and thermal stability of $\text{Re}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (Re = La, Gd) and $\text{La}_2(\text{Zr}_{1-x}\text{Ce}_x)_2\text{O}_{7-\delta}$ compounds under reducing and oxidant atmospheres for thermal barrier coatings, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2013, 33, p. 2633-2644.
- [80] H. Yamamura, H. Nishino, K. Kakinuma, Relationship between oxide-ion conductivity and dielectric relaxation in the $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ system having pyrochlore-type compositions (Ln = Yb, Y, Gd, Eu, Sm, Nd, La), *J. Phys. Chem. Solids*, 2008, 69, p. 1711-1717.
- [81] Y. Tong, J. Zhu, L. Lu, X. Wang, X. Yang, Preparation and characterization of $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (Ln = La and Nd) nanocrystals and their photocatalytic properties, *J. Alloys Compd.*, 2008, 465, p. 280-284.
- [82] H. Lehmann, D. Pitzer, G. Pracht, R. Vassen, D. Stöver, Thermal conductivity and thermal expansion of the lanthanum rare-earth element zirconate system, *J. Am. Ceram. Soc.*, 2003, 86, p. 1338-1344.
- [83] K.V. Govindan Kutty, S. Rajagopalan, C.K. Mathews, Thermal expansion behavior of some rare earth oxide pyrochlore, *Mater. Res. Bull.*, 1994, 29, p. 759-766.
- [84] D. Chen, R. Xu, Hydrothermal synthesis and characterization of $\text{La}_2\text{M}_2\text{O}_7$ (M = Ti, Zr) powders, *Mater. Res. Bull.*, 1998, 33, p. 409-417.
- [85] C. Wang, Y. Wang, L. Wang, X. Sun, C. Yang, Z. Zou, X. Li, Hydrothermal assisted synthesis and hot-corrosion resistance of nano lanthanum zirconate particles, *Ceram. Int.*, 2014, 40, p. 3981-3988.
- [86] Y. Wang, C. Li, C. Wang, A. Zhang, Y. Cheng, Synthesis of $\text{La}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ with various Y_2O_3 contents via hydrothermal method: A phase evolution and sintering-resistance properties study, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, 2014, 12, p. 1-6.
- [87] C. Wang, Y. Wang, Y. Cheng, W. Huang, Z.S. Khan, X. Fan, Y. Wang, B. Zou, X. Cao, Preparation and thermophysical properties of nano-sized $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (Ln = La, Nd, Sm and Gd) ceramics with pyrochlore structure, *J. Mater. Sci.*, 2012, 47, p. 4392-4399.

- [88] Y. Matsumura, M. Yoshinaka, K. Hirota, O. Yamaguchi, Formation and sintering of $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ by the hydrazine method, *Solid State Commun.*, 1997, 104, p. 341-345.
- [89] N.A. Dhas, K.C. Patil, Combustion synthesis and properties of fine particle rare-earth metal zirconates $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, *J. Mater. Chem.*, 1993, 3, p. 1289-1294.
- [90] A. Zhang, M. Lu, G. Zhou, S. Wang, Y. Zhou, Combustion synthesis and photoluminescence of Eu^{3+} , Dy^{3+} doped $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ nanocrystals, *J. Phys. Chem. Solids*, 2006, 67, p. 2430-2434.
- [91] A. Zhang, M. Lu, Z. Yang, G. Zhou, Y. Zhou, Systematic research on $\text{Re}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (Re = La, Nd, Eu and Y) nanocrystals: preparation, structure and photoluminescence characterization, *Solid State Sci.*, 2008, 10, p. 74-81.
- [92] J. Nair, P. Nair, E.B.M. Doesburg, J.G. Van Ommen, J.R.H. Ross, A.J. Burggraaf, F. Mizukami, Preparation and characterization of lanthanum zirconate, *J. Mater. Sci.*, 1998, 33, p. 4517-4523.
- [93] K. Koteswara Rao, T. Banu, M. Vithal, G.Y.S.K. Swamy, K. Ravi Kumar, Preparation and characterization of bulk and nano particles of $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ and $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ by sol-gel method, *Mater. Lett.*, 2002, 54, p. 205-210.
- [94] F. W. Poulsen, N. van der Puil, Phase relations and conductivity of Sr- and La-zirconates, *Solid State Ionics*, 1992, 53-56, p. 777-783.
- [95] V. Abdelsayed, D. Shekhawat, J.A. Poston Jr., J.J. Spivey, Synthesis, characterization, and catalytic activity of Rh-based lanthanum zirconate pyrochlores for higher alcohol synthesis, *Catal. Today*, 2013, 207, p. 65-73.
- [96] N.P. Bansal, D. Zhu, Effects of doping on thermal conductivity of pyrochlore oxides for advanced thermal barrier coatings, *Mater. Sci. Eng. A*, 2007, 459, p. 192-195.
- [97] H. Zhou, D. Yi, Z. Yu, L. Xiao, Preparation and thermophysical properties of CeO_2 doped $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ceramic for thermal barrier coatings, *J. Alloys Compd.*, 2007, 438, p. 217-221.
- [98] K.J. Hu, Z.G. Liu, J.Y. Wang, C. Zhu, J.H. Ouyang, Influence of calcinations temperature on synthesis and photoluminescence properties of Eu^{3+} doped $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ particles, *J. Alloys Compd.*, 2013, 576, p. 177-180.
- [99] H. Chen, Y. Gao, Y. Liu, H. Luo, Coprecipitation synthesis and thermal conductivity of $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, *J. Alloys Compd.*, 2009, 480, p. 843-848.

[100] J. Wang, S. Bai, H. Zhang, C. Zhang, The structure, thermal expansion coefficient and sintering behavior of Nd³⁺ doped La₂Zr₂O₇ for thermal barrier coatings, *J. Alloys Compd.*, 2009, 476, p. 89-91.

[101] E.D. Ion, B. Malic, M. Kosec, Lanthanum zirconate nanoparticles and ceramics produced a nitrate modified alkoxide synthesis route, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 2007, 44, p. 203-209.

Chapitre II :

**Moyens expérimentaux d'élaboration et de
caractérisation des solutions, poudres et dépôts**

L'élaboration de dépôt par projection plasma de solution (SPPS) est un processus complexe faisant intervenir des précurseurs liquides qui vont subir différentes transformations. Ce chapitre présente donc les différents paramètres expérimentaux pour l'obtention du composé $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ et les moyens de caractérisation utilisés.

I. PRECURSEURS UTILISES ET LEUR PREPARATION

1. Précurseurs utilisés

Différents précurseurs à base de lanthane et de zirconium, sous forme de poudre cristallisée, sont utilisés pour la préparation de solutions aqueuses ou alcooliques, en vue de la synthèse de poudres de zirconate de lanthane par des procédés de chimie douce et de dépôt par projection plasma de solution. Les différents précurseurs et solvants utilisés sont répertoriés dans le **Tableau 1**.

Tableau 1 : caractéristiques des précurseurs et solvants

Nom	Formule	Pureté (%)	Fournisseurs
Nitrate de lanthane	$\text{La}(\text{NO}_3)_3, 6\text{H}_2\text{O}$	99,9	Alfa Aesar
Chlorure de zirconyl	$\text{ZrOCl}_2, 8\text{H}_2\text{O}$	98,0	Alfa Aesar
Nitrate de zirconyl	$\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2, 6\text{H}_2\text{O}$	99,0	Sigma-Aldrich
Acétate d'hydroxyle de zirconium	$\text{Zr}(\text{OH})_3\text{CO}_2\text{CH}_3$	99,0	Sigma-Aldrich
Acide citrique	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7, \text{H}_2\text{O}$	99,5	Alfa Aesar
Ammoniaque	NH_4OH	30,0	Sigma-Aldrich
Ethanol	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	96,0	Sigma-Aldrich
Eau	H_2O	Osmosée	/

2. Préparation des solutions de précurseurs

Les différents précurseurs sous forme de poudres cristallisées sont dissous, séparément dans l'eau et l'éthanol. Il est à remarquer que le composé $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2, 6\text{H}_2\text{O}$ est difficilement soluble dans l'éthanol. Il nécessite d'être chauffé afin d'être dissous, mais cela peut entraîner la gélification de la solution. De plus, le composé $\text{Zr}(\text{OH})_3\text{CH}_3\text{CO}_2$ n'est pas soluble en milieu alcoolique. Il est alors nécessaire d'utiliser un mélange eau/éthanol avec une proportion volumique maximale de 25 % en éthanol.

De plus, des solutions contenant un mélange équimolaire de précurseurs de lanthane et de zirconium sont préparées pour la synthèse de poudre ou la réalisation de dépôt.

3. Synthèse de poudre de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$

La synthèse de poudre de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ a été réalisée selon deux procédés de chimie douce qui sont la voie citrate et la coprécipitation décrits à la **Figure 1**. Par la suite, les poudres sont calcinées sous air statique à différentes températures (600, 800, 1000, 1200 ou 1400°C) avec une rampe de 5°C/min et un palier de deux heures à la température requise.

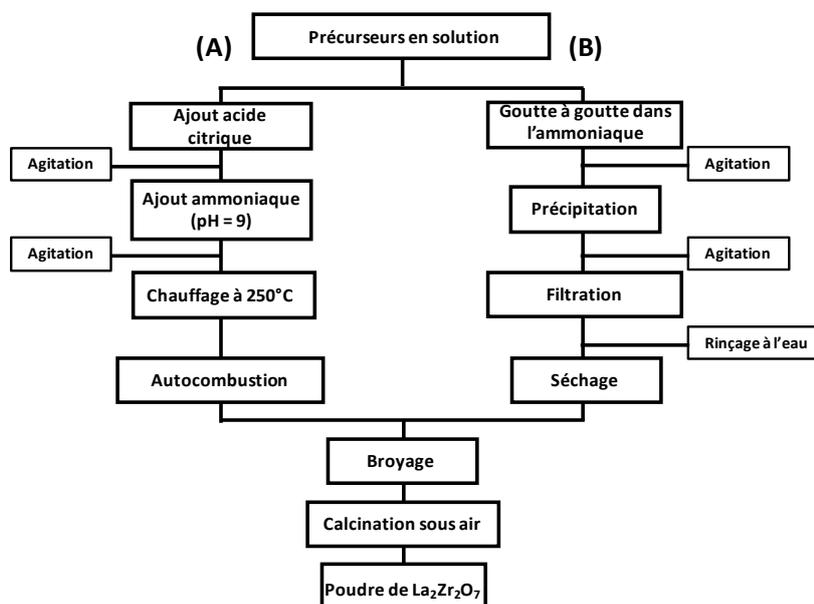


Figure 1 : protocoles des modes de synthèse (A) voie citrate et (B) coprécipitation

II. DISPOSITIFS POUR LA REALISATION DE DEPOT PAR PROJECTION PLASMA

1. Les torches à plasma et les dispositifs d'injection de poudres et de liquides

a. Torches à plasma d'arc utilisées

Deux torches à plasma sont utilisées lors de ces travaux. La première est la torche F4 (Oerlikon-Metco), de structure simple et composée d'une mono-cathode. Cette conception peut mener, suivant les conditions employées, à une instabilité de l'arc électrique ayant pour conséquence un écoulement plasma responsable d'un traitement non uniforme du matériau d'apport. Cette torche est montée sur un robot six axes (ABB) offrant la possibilité d'utiliser différentes cinématiques lors de la réalisation du dépôt.

La seconde torche utilisée est la torche TriplexPro-200 (Oerlikon-Metco). Celle-ci est caractérisée, par une triple cathode et un transfert d'arc sur le dernier étage de la tuyère assurant la stabilité de l'arc électrique et donc celle du plasma. Dans cette configuration, trois déplacements permettent de réaliser des dépôts selon une cinématique en rotation.

La **Figure 2** montre les coupes schématiques des torches F4 et Triplex. Les paramètres de fonctionnement pour les torches F4 et Triplex sont respectivement ceux définis par A. Joulia [1]. Le **Tableau 2** répertorie les différentes conditions opératoires.

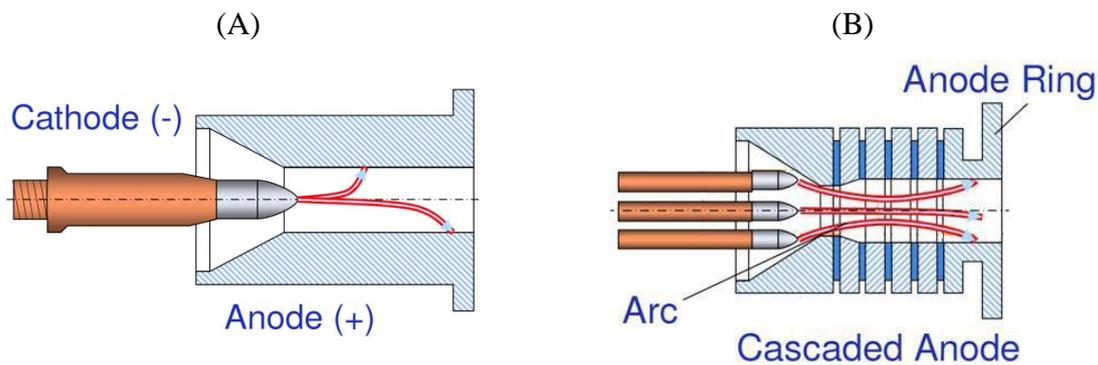


Figure 2 : coupes schématiques de torches à plasma d'arc soufflé (A) F4 et (B) Triplex [2]

Afin de simplifier la lecture de la composition des gaz plasmagènes utilisés et leur débit (en L/min), une nomenclature a été mise en place et l'**Annexe II.2** rappelle les différents termes :

$$\mathbf{Gaz1_{Débit1} Gaz2_{Débit2} (Gaz3_{Débit3})}$$

A titre d'exemple, une composition de gaz constitué d'argon (Ar), d'hélium (He) et de dihydrogène (H) avec des débits respectifs de 45, 45 et 3 L/min est notée :

$$\mathbf{Ar_{45}He_{45}H_3}$$

Une composition de gaz constitué d'argon et d'hélium avec des débits respectifs 50 et 10 L/min est notée :

$$\mathbf{Ar_{50}He_{10}}$$

Tableau 2 : caractéristiques des conditions opératoires de projection plasma utilisées

Torche	Diamètre de tuyère (mm)	Intensité (A)	Distance préchauffage /tir (mm)	Débit volumique des gaz (L/min)			Tension (V)	Enthalpie (MJ/kg)	Vitesse d'écoulement (m/s)	Matériau
				Ar	He	H ₂				
F4	6,0	600	90 / 80	50	0	10	56,0	11,6	1025	NiCrAlY
				Ar ₅₀ H ₁₀						
				33	0	10				
				Ar ₃₃ H ₁₀						
Triplex	6,5	480	60 / 40	45	45	3	54,0	13,0	1944	La ₂ Zr ₂ O ₇
				Ar ₄₅ He ₄₅ H ₃						
				15	50	0				
				Ar ₁₅ He ₅₀						
				45	30	0				
				Ar ₄₅ He ₃₀						
60 / 40	60 / 40	99,6	60 / 40	50	10	0	99,6	17,0	2240	
				Ar ₅₀ He ₁₀						
				80	10	0				
				Ar ₈₀ He ₁₀						
60 / 40	60 / 40	111,4	60 / 40	80	10	0	111,4	13,5	2830	
				Ar ₈₀ He ₁₀						

b. Systèmes d'injection des intrants solides et liquides

Suivant les dépôts élaborés, deux types d'intrants (poudres ou précurseurs en solution) sont injectés dans l'écoulement plasma.

Intrants solides

Les dépôts réalisés par projection plasma atmosphérique (APS) sont élaborés à partir de poudres de taille micrométrique. Celles-ci sont injectées radialement dans le jet plasma à l'aide d'une buse ($\varnothing_{\text{int}} = 1,8 \text{ mm}$) positionnée à 6 mm de la sortie de tuyère et reliée à un distributeur de poudre de type « lit fluidisé » 9MP-CL (Oerlikon-Metco). Les débits massiques des poudres mesurés en continu et le débit volumique du gaz porteur ont été optimisés en fonction des poudres employées. Pour la sous-couche NiCrAlY et le dépôt de YSZ, les conditions sont respectivement 10 et 20 g/min en présence d'un débit d'argon de 3 L/min.

Intrants liquides

Les solutions de précurseurs et les solvants sont stockés dans des conteneurs pressurisés permettant de maîtriser et d'adapter la pression d'injection des liquides dans l'écoulement plasma. L'intrant liquide est injecté dans le jet plasma par l'intermédiaire d'une buse en saphir ($\varnothing_{\text{int}} = 150 \mu\text{m}$). Deux angles d'injection sont utilisés : 75° et 90°. Les jets liquides sont réglés afin qu'ils coupent l'axe de la tuyère à une distance de 2 mm de sa sortie. Ceci afin d'éviter l'accumulation de précurseurs sur la tuyère pouvant perturber l'injection de la solution dans l'écoulement plasma. La **Figure 3(A, B)** illustre le système d'injection des solutions et solvants employés et le point d'injection.

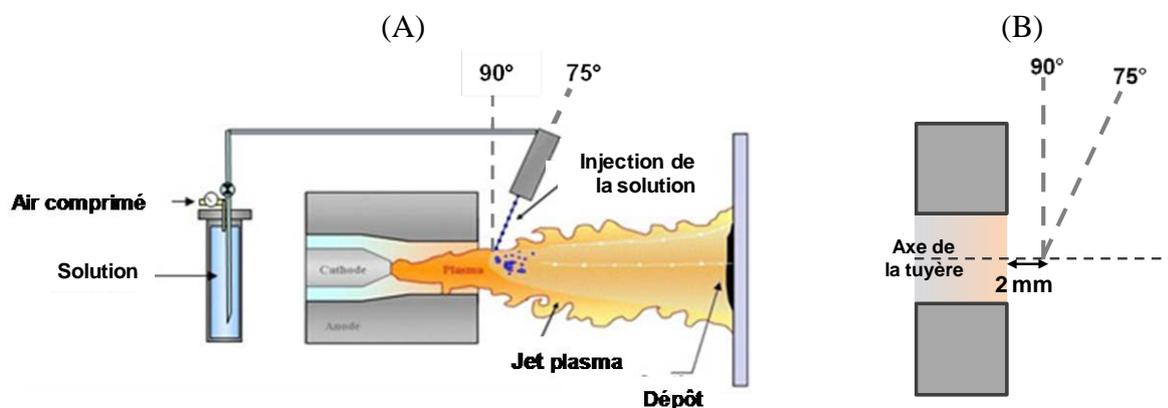


Figure 3 : (A) système d'injection d'intrant liquide dans un écoulement plasma et (B) point d'injection

2. Préparation du substrat et cinématique des torches

La projection plasma permet la réalisation des sous-couches en NiCrAlY par APS puis l'élaboration de couches céramiques en $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. Ces opérations nécessitent une robotique précise afin de réaliser des couches régulières.

a. Préparation des substrats

Trois substrats différents sont utilisés pour la réalisation de dépôt par APS. Des pions en acier inoxydable 304L ($\varnothing = 25$ mm, ep. = 7 mm) et en superalliage à base nickel Inconel 718 ($\varnothing = 25$ mm, ep. = 3,1 mm) ainsi que des éprouvettes Almen en acier SAE1070 (L = 80 mm, l = 20 mm, ep. = 1,2 mm) sont sélectionnés. L'état de surface des pions est modifié par polissage spéculaire et par sablage alors que la surface des éprouvettes Almen est uniquement traitée par sablage.

Polissage

Le polissage est réalisé à l'aide d'une polisseuse semi-automatique PowerPro4000 (Buehler) et de papiers abrasifs contenant des particules de carbure de silicium avec différentes tailles de grains (P600, P1000, P2500 et P4000, Buehler) afin d'obtenir une rugosité moyenne $R_a = 0,5 \mu\text{m}$. La finition est réalisée à l'aide d'une polisseuse semi-automatique Mecatech 334 (Presi) et de draps de polissage permettant l'utilisation de suspensions diamantées (9, 6, 3 et 1 μm) afin d'obtenir une rugosité très faible ($R_a < 0,01 \mu\text{m}$).

Sablage

Le sablage permet l'obtention d'une rugosité élevée ($R_a = 2$ ou $5 \mu\text{m}$) et est nécessaire à l'accroche mécanique des gouttes impactant le substrat. Le sablage est réalisé grâce à une poudre de corindon de différentes granulométries (F360 : $\varnothing \approx 23 \mu\text{m}$ et F36 : $\varnothing \approx 500 \mu\text{m}$) sous une pression de 0,3 MPa par une sableuse automatique développée au laboratoire.

b. Réalisation de lamelles de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ par SPPS

Afin de comprendre l'architecture d'un dépôt de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, des lamelles individuelles sont réalisées sur des pions en acier inoxydable 304L présentant un état de surface poli miroir. Cet essai est réalisé par un balayage horizontal de la torche, à une distance de 40 mm, face aux substrats mis en rotation (**Figure 4.A**). La combinaison d'un balayage à grande vitesse (800 mm/s) et d'une rotation en sens contraire à la direction de balayage (300 tr/min)

permet de recueillir des lamelles de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ dispersées se recouvrant faiblement, et de les examiner.

c. Réalisation de dépôts par APS et SPPS

Deux cinématiques de balayage de la torche à plasma ont été utilisées pour la réalisation des dépôts à une distance fixe de 40 mm. La première configuration, dite « en rotation », consiste en un mouvement de balayage vertical de la torche (30 mm/s) et une mise en rotation des substrats (300 tr/min) (**Figure 4(B.1)**) et la seconde, dite « en balayage XY », s'effectue en un balayage plan de la torche face aux substrats fixes (**Figure 4(B.2)**).

Lors des essais, le substrat est refroidi par un jet d'air comprimé. Le refroidissement est opéré par deux tubes, inclinables et orientables, fixés sur la torche, dans le plan de la sortie de tuyère. Le point de convergence des deux jets d'air comprimé varie entre 30 et 80 mm de la sortie de tuyère (**Figure 4.C**).

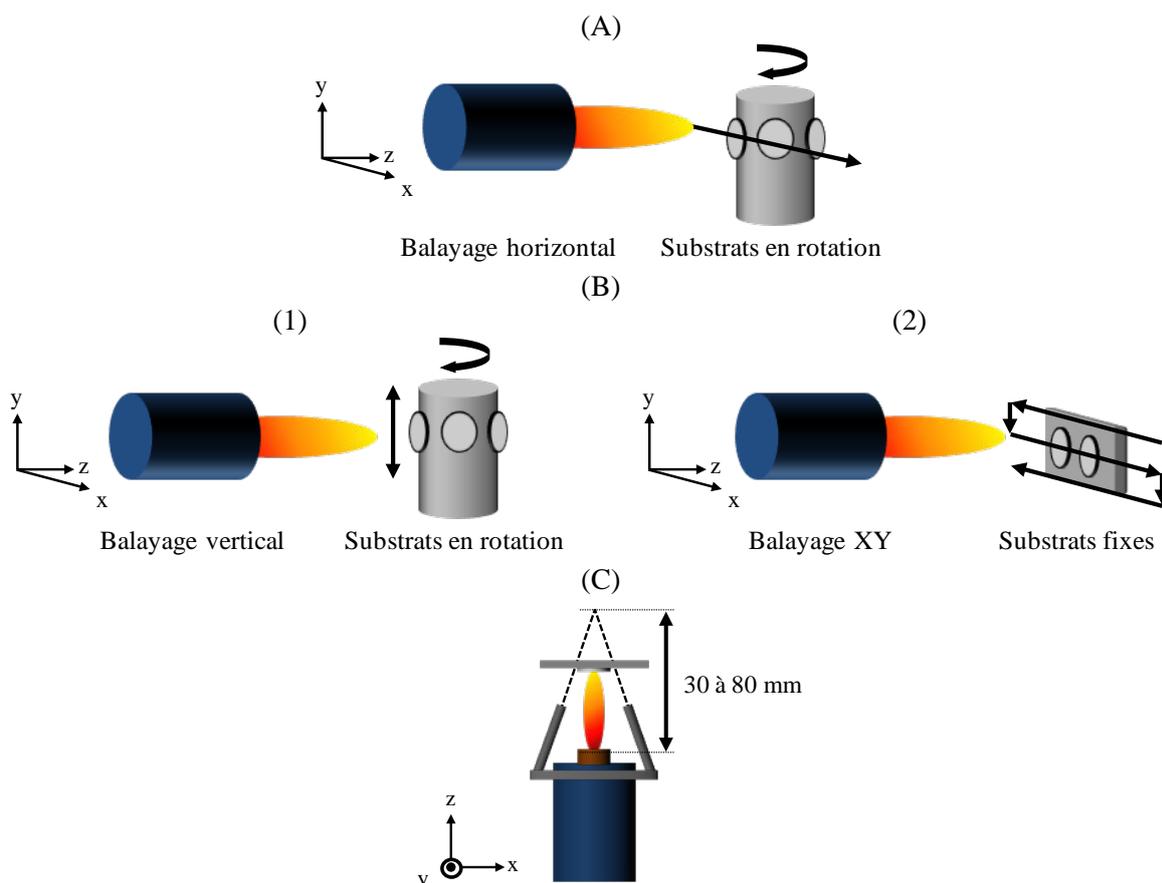


Figure 4 : représentations des cinématiques de balayage de la torche pour la réalisation (A) de lamelles et (B) de dépôts (1) Rotation et (2) Balayage XY et (C) configuration de refroidissement par air comprimé

La sous-couche d'adhérence est réalisée par APS avec une cinématique en rotation à partir d'une poudre NiCrAlY (Amdry 962, Oerlikon-Metco) sur les différents substrats préalablement sablés ($R_a = 5 \mu\text{m}$).

Un dépôt de zircone partiellement stabilisée (YSZ), servant de référence, est également élaboré par APS avec une cinématique en XY à partir d'une poudre $8\%_m\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ (Medicoat) uniquement sur des éprouvettes Almen préalablement sablées ($R_a = 5 \mu\text{m}$).

Les dépôts de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ par SPPS sont réalisés selon les deux cinématiques de rotation et de balayage XY à partir des solutions de précurseurs et sur les différents substrats avec divers états de surface.

La température de surface des dépôts est mesurée par un pyromètre monochromatique infrarouge Rayteck-MI3 ($8 < \lambda < 14 \mu\text{m}$) avec une température maximale de 1000°C .

3. Diagnostic des particules en vol

Pour la projection SPPS, le système d'injection est entièrement modifié. Les pressions d'injection des solutions pouvant être fixées jusqu'à 10 bars; il a été nécessaire de les optimiser afin d'obtenir un traitement thermique et cinétique adapté.

La vélocimétrie d'image particule (PIV) est une technique d'imagerie non intrusive permettant la mesure de champ de vitesse de particules dans un écoulement. Les mesures de vitesse de particule en vol ont été réalisées à partir de solutions de précurseurs avec les deux torches à plasma (F4 et Triplex). Cinq points de mesure suivant l'axe de la tuyère et espacés de 10 mm ont permis d'obtenir la distribution de vitesse axiale. La distribution radiale de la vitesse des particules a été réalisée, à une distance de 40 mm, grâce à treize points de mesure espacés de 2,5 mm et centrés par rapport à l'axe de la torche.

La **Figure 5** décrit le dispositif expérimental de vélocimétrie par images de particules permettant de mesurer la vitesse des particules dans un écoulement plasmaensemencé (**Figure 5.A**). Une source laser Nd-YAG pulsée (Nano L-PIV), ($\lambda = 532 \text{ nm}$ et $E = 200 \text{ mJ}$) est utilisée afin d'illuminer les particules à l'intérieur du jet plasma par diffraction de Mie. Le faisceau laser est conditionné, à l'aide d'une lentille pour former une nappe fine ($ep. = 2 \text{ mm}$) (**Figure 5.B**).

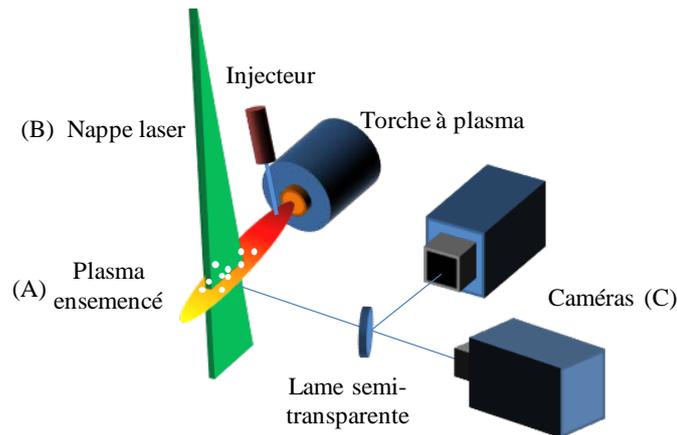


Figure 5 : schéma du dispositif de vélocimétrie par images de particules (PIV) (A : ensemençement du plasma par la solution, B : illumination des particules par le laser et C : capture d'images)

Deux caméras focalisées au même point de mesure (Image Intenser LaVision, 1376 x 1024 pixels) acquisitionnent lors de deux pulses laser consécutifs, deux images à un intervalle de temps très court de l'ordre de $0,3 \mu\text{s}$ (**Figure 5.C**). Deux tailles de fenêtres d'analyse ont été utilisées pour l'optimisation de la pression d'injection du liquide dans l'écoulement plasma (20 x 15 mm) et pour la mesure de vitesse de particule (5 x 3 mm). Ces images sont traitées par corrélation croisée d'image à l'aide du logiciel DaVis (LaVision). Le déplacement des particules est étudié dans la fenêtre d'analyse, de sorte qu'un champ de vitesse peut alors être calculé.

III. CARACTERISATION DES SOLUTIONS, DES POUDRES, ET DES DEPOTS

1. Caractérisations physico-chimiques

a. Tension superficielle et viscosité

Le tensiomètre à lame de Wilhelmy DCAT11 (Dataphysics) se base sur la mesure de la force d'arrachement s'exerçant sur une lame par un liquide mouillant celle-ci (**Figure 6.A**). Le dispositif expérimental est constitué d'une microbalance permettant de mesurer avec une grande précision la force capillaire exercée sur la lame. Le poids de la lame est neutralisé par une tare. Un support motorisé permet d'amener le liquide en contact avec la lame. La mesure est réalisée en continue et la valeur de tension superficielle du liquide est déterminée lorsque les mesures sont stables sur un intervalle de 10 secondes. La tension superficielle γ est

calculée (**Equation 1**) à partir de la force capillaire F , du périmètre de la lame en contact avec le liquide $2(L+e)$ et de l'angle de contact entre la lame et le liquide θ .

$$\gamma = \frac{F}{2(L+e) \cos \theta} \quad \text{Equation 1}$$

Avec F : la force capillaire, L : longueur de la lame, e : épaisseur de la lame, θ : l'angle de contact entre le liquide et la lame.

La lame fabriquée en alliage de platine-iridium présente la propriété d'avoir un angle de contact θ nul avec la majorité des liquides soit l'**Equation 2**.

$$\gamma = \frac{F}{2(L+e)} \quad \text{Equation 2}$$

La viscosité dynamique des solutions est mesurée à l'aide d'un rhéomètre à contrainte imposée avec une géométrie à double entrefer (**Figure 6.B**). Un moteur impose une contrainte définie au liquide étudié par l'intermédiaire du rotor et mesure son angle de rotation par rapport à l'origine. Le liquide subit un phénomène de cisaillement qui va s'opposer au mouvement du rotor modifiant l'angle de rotation. Grâce aux paramètres géométriques, il est possible de calculer la viscosité du liquide (η) (**Equation 3**) à partir du couple mécanique (Γ) nécessaire pour déplacer le cylindre mobile et de la vitesse de rotation de celui-ci (ω).

$$\eta = \frac{\Gamma(R_2 - R_1)^2}{4\pi\omega R_1^2 R_2^2 h} \quad \text{Equation 3}$$

Avec Γ : le couple mécanique, R_1 : le rayon intérieur du cylindre, R_2 : le rayon extérieur du cylindre, ω : la vitesse de rotation, h : la hauteur du cylindre

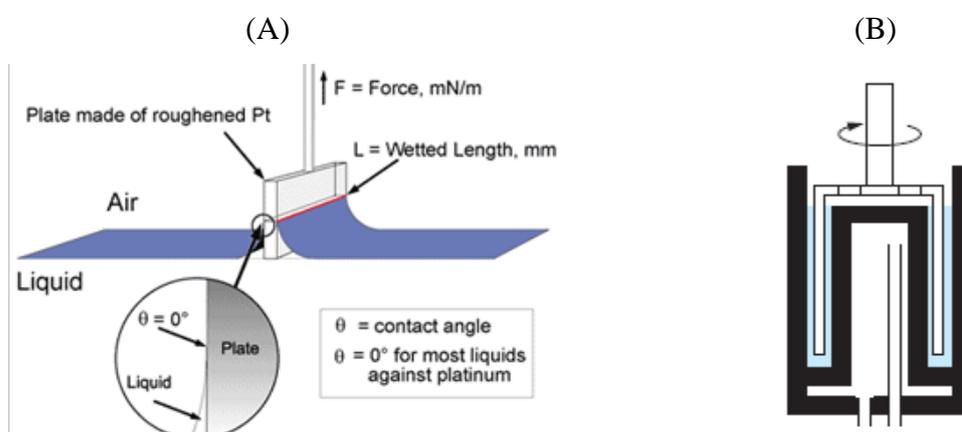


Figure 6 : (A) principe de mesure du tensiomètre à lame [3] et (B) représentation en coupe du rhéomètre à double entrefer [4]

b. Pycnométrie à hélium

La pycnométrie à hélium permet de déterminer la masse volumique. Le matériau à l'état de poudre est introduit dans une cellule de 1 cm³ de volume afin d'en remplir les trois quarts. De l'hélium est injecté dans cette cellule. L'hélium a pour propriété de pénétrer dans les porosités ouvertes les plus fines du fait de son faible diamètre moléculaire. La mesure du volume de matériau est déterminée par la détente de l'hélium dans une seconde chambre de volume connu. Connaissant la masse de l'échantillon introduite et son volume, il est alors possible de calculer sa masse volumique. L'appareil utilisé est un Accupyc II 1340 (Micromeritics).

c. Mesure de surface spécifique

La surface spécifique d'une poudre est estimée à partir de la quantité d'azote adsorbée en relation avec sa pression à la température d'ébullition de l'azote liquide (77 K) et sous une pression atmosphérique normale. Les informations sont interprétées selon le modèle de Brunauer, Emmett et Teller (méthode BET) [5]. L'appareil utilisé pour la mesure de surface spécifique est un Tristar II (Micromeritics). Les poudres sont introduites dans des tubes d'un volume de 1 cm³ afin d'en occuper les trois quarts et subissent un dégazage sous vide à 200°C pendant une nuit.

2. Analyse structurale et microstructurale des poudres, des lamelles et des dépôts

a. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique de caractérisation basée sur le phénomène de diffraction des rayons X incidents par un matériau partiellement ou totalement cristallisé. L'analyse des poudres synthétisées a été réalisée par un diffractomètre D8 Advance (Bruker). Cet appareil est caractérisé par une géométrie Bragg-Brentano (θ - 2θ) avec une anticathode en cuivre produisant un faisceau de rayons X de longueur d'onde $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$.

Les diffractogrammes sont obtenus dans le domaine angulaire 2θ (10-60°) avec un pas respectivement de 0,012 et 0,02° ainsi qu'un temps d'acquisition de 0,86 et 0,60 secondes pour les poudres et les dépôts. Par la suite, les diffractogrammes sont indexés à l'aide des fiches référencées ICDD et du logiciel DiffracPlusEVA.

b. Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une technique permettant de caractériser la structure moléculaire d'un matériau et elle est basée sur la mesure du décalage en fréquence des photons diffusés. Le matériau à analyser est exposé à un rayonnement monochromatique. Une petite partie des photons incidents sont absorbés tandis que l'autre est diffusée suivant, pour la majorité des photons, la même fréquence que le rayonnement incident (diffusion Rayleigh). Certains photons sont diffusés avec un léger décalage en fréquence par rapport aux photons incidents (diffusion Raman). Ces photons caractéristiques du matériau renseignent sur les niveaux d'énergie de rotation et de vibration des liaisons au sein du matériau.

Les spectres Raman sont obtenus à l'aide d'un spectromètre T64000 (Horiba-Jobin Yvan) utilisant un laser Ar^+/Kr^+ ($\lambda = 514 \text{ nm}$ et $P = 30 \text{ mW}$). La lumière diffusée est collectée par un microscope optique muni d'un objectif à longue distance x50 (Olympus) et un réseau de diffraction (1800 lignes/mm). Le domaine spectral observé s'étend de 50 à 900 cm^{-1} et le temps d'acquisition est de 10 secondes. La **Figure 7** présente le spectre Raman d'un composé $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ de structure pyrochlore. Les différentes attributions des bandes Raman des composés $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ [6, 7, 8], ZrO_2 [9, 10, 11] et La_2O_3 [12, 13] sont regroupés dans le **Tableau 3**.

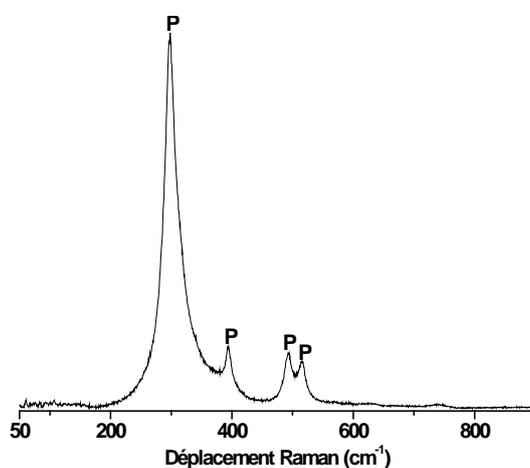


Figure 7 : spectre Raman d'un composé $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (P : pyrochlore)

Tableau 3 : principales bandes Raman des composés $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, ZrO_2 et La_2O_3

Composé	$\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	ZrO_2		La_2O_3
Structure	Pyrochlore	Quadratique	Monoclinique	Hexagonale
Bandes Raman (cm^{-1})	299 (F_{2g})	149 (B_g)	181 (A_g)	106 (E_g)
	395 (E_g)	269 (E_g)	220 (B_g)	201 (A_{1g})
	494 (A_{1g})	315 (B_{1g})	308 (A_g)	403 (A_{1g})
	520 (F_{2g})	456 (E_g)	344 (A_g)	430 (E_g)
	601 (E_g)	607 (B_{1g})	380 (B_g)	
		644 (E_g)	476 (A_g)	
			502 (B_g)	
			558 (A_g)	
			638 (A_g)	

c. Taille des particules et microstructure

Microscopie optique

Le diamètre des lamelles déposées par projection plasma de solution est mesuré à l'aide d'un microscope optique (Microvision) avec un grossissement de x800 et du logiciel d'analyse d'image Videomet (Microvision). A partir de ces mesures et grâce aux relations suivantes (**Equation 4** et **Equation 5**), des valeurs de taille en surface Γ_s et en volume Γ_v sont déterminées à partir des n valeurs de diamètre d [14, 15].

$$\Gamma_s = \frac{\sum n_i d_i^3}{\sum n_i d_i^2} \quad \text{Equation 4}$$

$$\Gamma_v = \frac{\sum n_i d_i^4}{\sum n_i d_i^3} \quad \text{Equation 5}$$

Microscopie électronique à balayage

Les poudres de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ synthétisées sont observées par microscope électronique à balayage haute résolution JSM 7400F (Jeol) équipé d'un canon à émission de champ permettant l'observation à basse tension d'accélération de matériaux isolants avec une très faible épaisseur de métallisation. Les poudres sont dispersées sur une pastille carbone puis métallisées au platine avec une épaisseur de 3 nm. Les conditions d'observation sont une tension de 5 kV et une distance de travail de 3 mm. La taille des particules a été mesurée par

l'intermédiaire du logiciel ImageJ. Les tailles en surface et en volume (Γ_s , Γ_v) sont ainsi calculées.

La microstructure des dépôts est observée par microscopie électronique à balayage (Cambridge Instruments) en mode BSE (Back-Scattering Electron) sous une tension de travail de 15 kV et une distance de travail de 18 mm. L'observation des dépôts nécessite une préparation des échantillons. Les pions sont enrobés à l'aide d'une résine polyester thermodurcissable (2S, Presi) avec un temps minimal de prise de 5 heures. Le pion enrobé est ensuite découpé à l'aide d'une tronçonneuse IsoMet 4000 (Buehler) sous eau par un disque en résinoïde (MetAbrase, Buehler) à une vitesse de 1,2 mm/s tournant à 4000 tr/min. Finalement, la coupe transversale du dépôt est polie afin d'éliminer les artefacts dus à la découpe suivant le même protocole que le polissage des substrats (cf. **Chapitre I-II.2.a**).

3. Comportement en température des poudres et des dépôts

a. Analyse thermique différentielle (ATD) et thermogravimétrie (ATG) couplée par spectrométrie de masse

L'analyse thermique différentielle (ATD) couplée à l'analyse thermogravimétrie (ATG) met en évidence les changements d'états physicochimiques des composés soumis à des variations de température. Ces changements se manifestent par des phénomènes exothermique ou endothermique. L'ATD mesure l'évolution de la différence de température entre l'échantillon et un corps témoin inerte. L'ATG mesure les pertes de masse en fonction de la température et permet de déterminer la contribution des différents pics. La spectrométrie de masse est une technique d'analyse permettant de déterminer la nature des structures moléculaires d'un composé étudié grâce au rapport masse moléculaire/charge (m/z).

Les analyses thermiques ATD-ATG sont réalisées par une thermobalance SDTQ600 (TA Instrument) suivant les conditions décrites par le **Tableau 4**.

Tableau 4 : conditions de l'analyse thermique et de la spectrométrie de masse

Mode d'analyse	Creuset	Gaz	Rampe (°C/min)
ATD-ATG	Aluminium	Air	5 et 20
	Platine		10
ATD-ATG-SM	Platine	Air	5
		Argon	

Certaines analyses sont couplées à un spectromètre de masse (Hiden) et réalisées sous vide poussée (10^{-3} Pa) avec une énergie du faisceau d'ions de 70 eV. Les gaz à analyser sont entraînés de la thermobalance au spectromètre de masse, par un flux d'air reconstitué à un débit de 50 mL/min à travers un capillaire en quartz ($\varnothing_{\text{int}} = 75 \mu\text{m}$ et $L \approx 2$ m) chauffé à 300°C . Un exemple de courbes d'analyse thermique et de spectrométrie de masse est donné à la **Figure 8**.

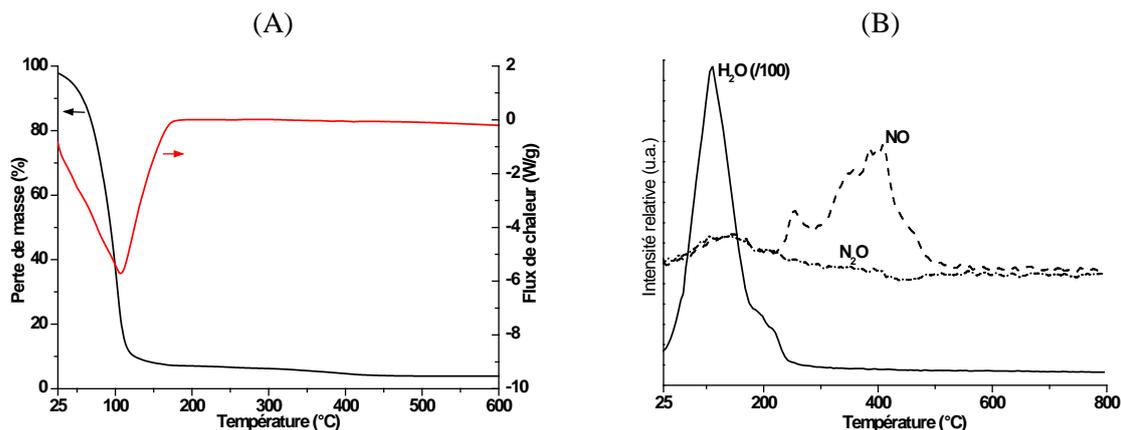


Figure 8 : (A) courbes d'analyse thermique et (B) de spectrométrie de masse d'une solution aqueuse à base de nitrate

b. Essai de résistance au cycle thermique

Les barrières thermiques élaborées par projection plasma de solution sont soumises à un essai de résistance aux cycles thermiques réalisé dans un four à ascenseur. Le cycle thermique utilisé pour tester la résistance des dépôts est présenté à la **Figure 9**. Le refroidissement est réalisé par un jet d'air comprimé. L'essai est terminé lorsque l'ensemble du dépôt céramique se décolle du substrat. Le paramètre pris en compte sera le nombre de cycle réalisé.

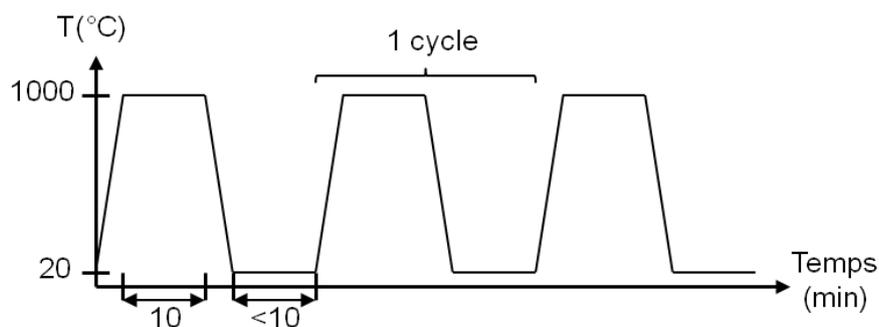


Figure 9 : cycle thermique de l'essai de résistance aux cycles thermiques

c. Dilatométrie

La dilatométrie permet de suivre en température les variations dimensionnelles d'un matériau mise en forme. Ces variations dimensionnelles peuvent traduire plusieurs phénomènes tels que le suivi des réactions chimiques de décomposition, des transformations cristallines à l'état solide ou encore déterminer la température de frittage. De plus, cet essai permet de calculer le coefficient de dilation thermique d'un matériau.

Les poudres synthétisées et calcinées à 600°C sont mises en forme à l'aide d'une matrice ($\varnothing = 6$ mm) permettant d'élaborer des cylindres nécessaires à l'essai de dilatométrie. Les masses de poudre diffèrent selon leur voie de synthèse à savoir respectivement 0,4 et 0,5 grammes pour les poudres synthétisées par voie citrate et coprécipitation. Ceci permet d'avoir des cylindres ayant une hauteur similaire (≈ 5 mm). Une force de 2 tonnes pendant 30 secondes est exercée sur les poudres.

Les différents essais sont réalisés à l'aide d'un dilatomètre vertical Setsys Evolution TMA (Setaram). Le cylindre est placé entre deux cales en alumine recouvertes d'une feuille de platine, afin d'éviter toute réaction à haute température entre le zirconate de lanthane et l'ensemble support-palpeur en alumine. La température maximale d'analyse est de 1400°C avec une montée et une descente en température de 10°C/min. Préalablement aux essais, une analyse est réalisée avec uniquement les cales en platine pour permettre la compensation de la dilatation thermique de l'alumine et du platine.

d. Mesure de contraintes de dépôts

Le montage utilisé permet de mesurer les différents types de contrainte lors de la projection par la mesure en continu du déplacement de la flèche d'une éprouvette (**Figure 10**). Une éprouvette normalisée (Almen type A) est fixée à une de ses extrémités sur un bouclier refroidi par eau pendant le dépôt. Un capteur de déplacement en contact avec la face non exposée au plasma suit l'évolution de la flèche de l'éprouvette. L'ensemble des caractéristiques de l'éprouvette et les formules permettant le calcul des différentes contraintes sont données en **Annexe II.1**.

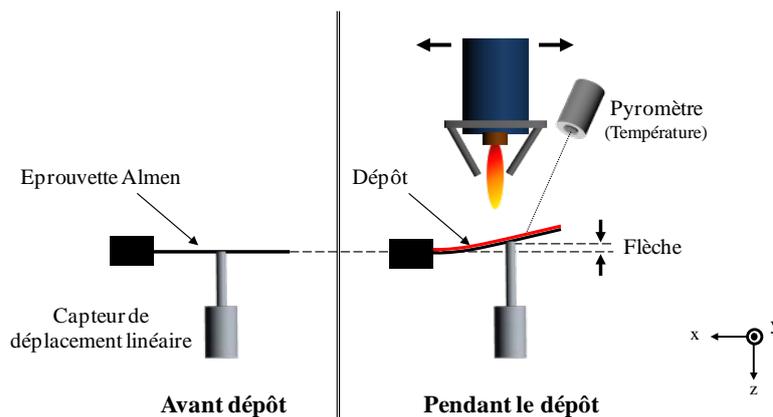


Figure 10 : déformation d'une éprouvette Almen par un dépôt de projection thermique

IV. NOMENCLATURE

Les précurseurs de lanthane et de zirconium ont été étudiés sous différents états permettant la synthèse de poudres et de dépôt de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$.

Afin de simplifier la lecture, trois nomenclatures relatives aux différents précurseurs (Equation 6), poudres (Equation 7) et dépôts (Equation 8) ont été mises en place et l'Annexe II.2 rappelle les différents termes :

$$\text{Solvant}^{\text{Précurseur}} \text{Concentration} \quad \text{Equation 6}$$

et

$$\text{Solvant}^{\text{Précurseurs LZ}} \text{Voie de synthèse} \text{Température de calcinations} \quad \text{Equation 7}$$

et

$$\text{Solvant}^{\text{Procédé de projection D}} \text{Précurseur} \text{Concentration} \quad \text{Equation 8}$$

A titre d'exemple, une solution d'acétate de zirconium $\text{Zr}(\text{OH})_3\text{CH}_3\text{CO}_2$ et de nitrate de lanthane $\text{La}(\text{NO}_3)_3, 6\text{H}_2\text{O}$ dans un mélange d'eau et d'éthanol ($V_{\text{H}_2\text{O}}/V_{\text{EtOH}} = 75/25$) avec une concentration de 2 M est notée :



Une poudre synthétisée par voie citrate en milieu aqueux à partir de nitrate de zirconyl $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2, 6\text{H}_2\text{O}$ et de nitrate de lanthane $\text{La}(\text{NO}_3)_3, 6\text{H}_2\text{O}$ puis calcinée à 1200°C sous air est noté :



Un dépôt élaboré à partir d'une solution aqueuse de nitrate de zirconyl $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2, 6\text{H}_2\text{O}$ et de nitrate de lanthane $\text{La}(\text{NO}_3)_3, 6\text{H}_2\text{O}$ à 1 M à haute température (HT) est noté :



REFERENCES

- [1] A. Joulia, Contribution au développement de barrières thermiques pour la propulsion spatial par projection plasma d'intrants liquides, thèse de doctorat, Université de Limoges, 2013.
- [2] O. Sabouni, Cascaded arc promotes industrial oxide applications [en ligne], disponible sur http://www.sulzer.com/es/media/Documents/Events/Presentations/SM_Brachfeld_2013/Cascaded_Arc_Promotes_Industrial_Oxide_Applications_V1.pdf (consulté le 10/02/2015).
- [3] KRUSS, Wilhelmy plate method [en ligne], disponible sur <http://www.kruss.de/services/education-theory/glossary/wilhelmy-plate-method/>, (consulté le 25/11/2013).
- [4] D. Dupuis, Mesure de la viscosité – Viscosimètres et rhéomètres, *Tech. Ing.*, 1994, r2351.
- [5] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, Adsorption of gases in multimolecular layers, *J. Am. Chem. Soc.*, 1938, 60, p. 309-319.
- [6] F.W. Poulsen, M. Glerup, P. Holtappels, Structure, Raman spectra and defect chemistry modeling of conductive pyrochlore oxides, *Solid State Ionics*, 2000, 135, p. 595-602.
- [7] Y. Tong, J. Zhu, L. Lu, X. Wang, X. Yang, Preparation and characterization of $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (Ln = La and Nd) nanocrystals and their photocatalytic properties, *J. Alloys Compd.*, 2008, 465, p. 280-284.
- [8] C. Wang, Y. Wang, Y. Cheng, W. Huang, Z.S. Khan, X. Fan, Y. Wang, B. Zou, X. Cao, Preparation and thermophysical properties of nano-sized $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (Ln = La, Nd, Sm and Gd) ceramics with pyrochlore structure, *J. Mater. Sci.*, 2012, 47, p. 4392-4399.
- [9] P. Barberis, T. Merle-Méjean, P. Quintard, On Raman spectroscopy of zirconium oxide films, *J. Nucl. Mater.*, 1997, 246, p. 232-243.
- [10] S. N. Basahel, T.T. Ali, M. Mokhtar, K. Narasimharao, Influence of the crystal structure of nanosized ZrO_2 on photocatalytic degradation of methyl orange, *Nano Research Lett.*, 2015, 10, p. 73-86.
- [11] M. Li, Z. Feng, G. Xiong, P. Ying, Q. Xin, C. Li, Phase transformation in the surface region of zirconia detected by UV Raman spectroscopy, *J. Phys. Chem. B*, 2001, 105, p. 8107-8111.
- [12] M. Mikami, S. Nakamura, Electronic structure of rare-earth sesquioxides and oxysulfides, *J. Alloys Compd.*, 2006, 408-412, p. 687-692.
- [13] A. Orera, G. Larraz, M.L. Sanjuan, Spectroscopic study of the competition between dehydration and carbonation effects in La_2O_3 -based materials, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2013, 33, p. 2103-2110.

[14] R.D. Cadle, Particle size theory and industrial applications, Reinhold Publishing Corp., New York, 1965.

[15] T. Allen, Particle size measurement third edition, Chapman and Hall, London, 1981.

Chapitre III :

Etude de l'effet de la nature du précurseur, du solvant et de la voie de synthèse sur les solutions et les poudres

Les précurseurs en solution constituent l'élément essentiel pour la réalisation de dépôts de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ par le procédé SPPS. Du fait de la diversité de précurseurs et de solvants entrant dans la préparation des solutions, il est intéressant d'étudier leurs effets sur les propriétés des poudres synthétisées. Ce chapitre présente donc dans une première partie, les effets de l'interaction entre précurseurs et solvants sur les propriétés des solutions et leur comportement en température, puis l'étude des poudres synthétisées à partir des différentes solutions de précurseurs et voies de synthèse. La seconde partie s'intéresse à l'impact des propriétés des solutions sur la taille des lamelles de matériau réalisées par SPPS. Ce chapitre a fait l'objet de deux publications [1, 2]

I. ETUDE DES SOLUTIONS DE PRECURSEURS

1. Tension superficielle et viscosité des solutions

a. Mélange de solvants

La dissolution des précurseurs dans des milieux purs n'a généralement pas révélé de difficultés sauf pour le précurseur à base d'acétate. Celui-ci se dissout uniquement dans un mélange eau-éthanol (proportion volumique maximale de 25 % d'éthanol). Préalablement à l'étude des solutions de précurseurs, des mesures de tension superficielle et de viscosité sont menées sur les différents mélanges. Les différentes valeurs obtenues sont présentées à la **Figure 1**.

Des valeurs de tension superficielle de 73,20 et 23,42 mN/m mesurées respectivement pour l'eau osmosée et l'éthanol, sont en accord avec les données de la littérature [3, 4]. L'ajout d'éthanol dans l'eau conduit à une diminution de la tension superficielle s'effectuant de façon non linéaire, caractéristique des interactions entre les deux solvants [5, 6]. Cette tendance non-linéaire est également observée lors de la mesure de la viscosité des mélanges, puisqu'une valeur maximale de 2,87 mPa.s est notée pour un mélange équimolaire $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$.

Les travaux de Pelofsky [7] menés sur les interactions entre l'eau et les différents solvants organiques, dont les alcools, révèlent l'existence d'une relation empirique montrant que la tension superficielle est inversement proportionnelle à la viscosité dans des milieux purs. En effet, l'interaction entre l'eau et l'éthanol peut être expliquée par le phénomène d'hydratation hydrophobe [8, 9, 10].

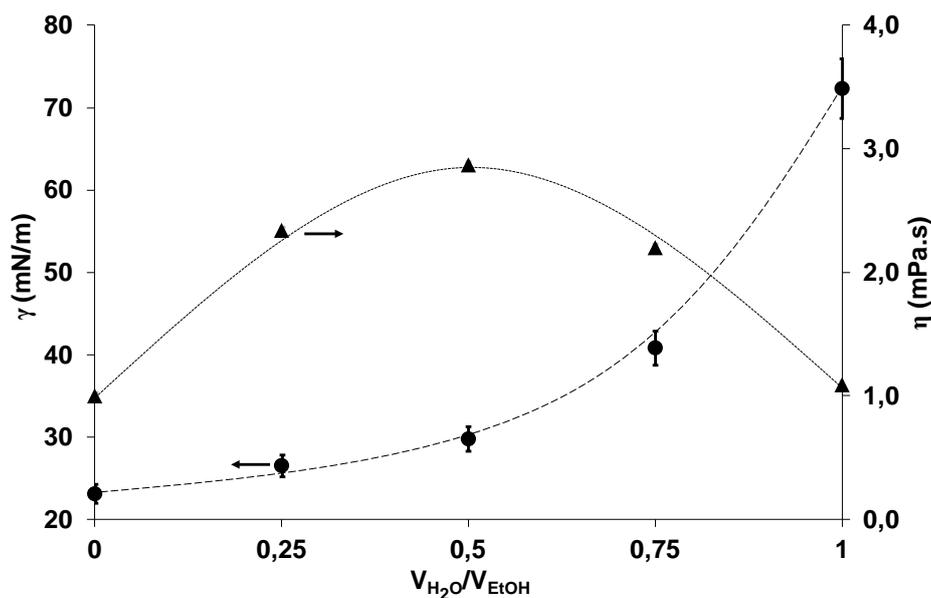


Figure 1 : valeurs de tension superficielle γ (●) et de viscosité η (▲) en fonction du rapport eau/éthanol ($\gamma \pm 0,03$ mN/m; $\eta \pm 5\%$)

b. Interactions précurseur-solvant

La première étape de cette étude s'intéresse à l'effet de la concentration en précurseur sur la tension superficielle des solutions, en se focalisant dans un premier temps sur les précurseurs seuls ZrAc ($Zr(OH)_3CO_2CH_3$) et LaN ($La(NO_3)_3, 6H_2O$) et sur deux mélanges de précurseurs ZrAc-LaN et ZrCl-LaN.

Effet de la concentration

La **Figure 2(A,B)** présente les valeurs de tension superficielle en fonction de la concentration pour deux précurseurs ZrAc et LaN et deux mélanges ZrAc-LaN et ZrCl-LaN dans différents milieux. L'étude des précurseurs seuls (**Figure 2.A**) en milieu aqueux montre que les valeurs de tension superficielle de LaN^H augmentent lorsque la concentration augmente (72,86 (0,1 M), 73,51 (0,5 M) et 74,55 mN/m (0,7 M)) tout en restant du même ordre de grandeur que celle de l'eau (72,33 mN/m). Dans ce cas, la tendance observée est essentiellement due à la contribution de l'ion nitrate (NO_3^-) puisque la valeur finale se rapproche de celle de l'acide nitrique (72,62 mN/m (1,0 M)) [3, 4, 11].

Pour les solutions à base de ZrAc, les valeurs de tension superficielle diminuent avec la concentration (44,16 (0,1 M), 40,85 (0,5 M) et 38,48 mN/m (0,7 M)) et sont inférieures à celle de l'eau. Ceci est probablement dû à la quantité d'acétate qui doit modifier la tension de surface. Dans ce cas, il n'y a plus le phénomène de solvation de l'ion acétate (CH_3COO^-) mais la formation d'acide acétique. La valeur trouvée est donc celle d'un milieu, où le solvant

est une contribution de l'eau et de l'acide acétique. En effet, ce dernier présente une valeur de 27,10 mN/m (1,0 M) [3, 4].

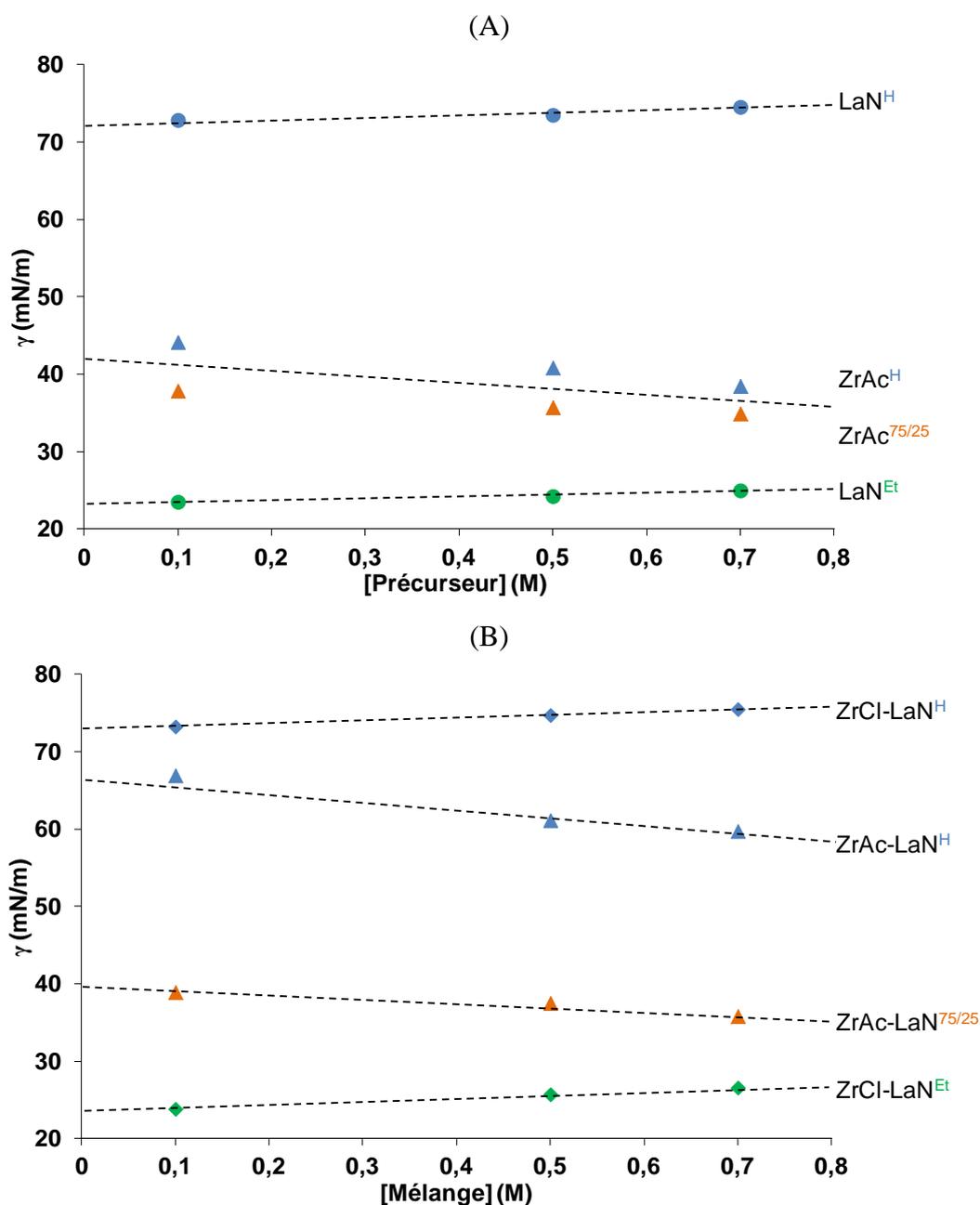


Figure 2 : valeurs de tension superficielle en fonction de la concentration pour (A) deux précurseurs ZrAc (H_2O : \blacktriangle et 75/25 : \blacktriangle) et LaN (H_2O : \bullet et EtOH : \bullet) et (B) deux mélanges ZrAc-LaN (H_2O : \blacktriangle et 75/25 : \blacktriangle) et ZrCl-LaN (H_2O : \blacklozenge et EtOH : \blacklozenge) ($\gamma \pm 0,03$ mN/m)

Les mêmes tendances sont observées en milieu alcoolique. En effet, pour LaN^{Et} , la tension superficielle augmente avec la concentration (23,51 mN/m (0,1 M), 24,24 mN/m (0,5 M) et 24,98 mN/m (0,7 M)) et reste comparable à celle du solvant alcoolique (23,11 mN/m) [3, 4].

De même, pour les solutions de $\text{ZrAc}^{75/25}$, l'augmentation de concentration entraîne une diminution de la tension superficielle (37,87 (0,1 M), 35,73 (0,5 M) et 34,93 mN/m (0,7 M)).

La **Figure 2.B** regroupe les valeurs de tension superficielle en fonction de la concentration pour deux mélanges contenant des contre-cations de différentes natures, ZrAc-LaN (CH_3COO^-) et ZrCl-LaN (Cl^-). Les mêmes tendances que pour les précurseurs seuls sont observées. En effet, pour les mélanges $\text{ZrAc-LaN}^{\text{H}}$ et $\text{ZrAc-LaN}^{75/25}$, la tension superficielle diminue avec la concentration quel que soit le milieu. Par conséquent, l'effet de l'ion acétate (CH_3COO^-), de type organique, prédomine celui de l'ion nitrate sur la tension superficielle des mélanges.

De plus, les mélanges aqueux $\text{ZrCl-LaN}^{\text{H}}$ et alcoolique $\text{ZrCl-LaN}^{\text{Et}}$ montrent une augmentation de la tension superficielle en fonction de la concentration. La nature du contre-cation semble contrôler l'évolution de la tension superficielle, puisqu'un mélange de contre-cations de type minéral (Cl^- et NO_3^-) conduit à une augmentation de ces valeurs.

Des essais complémentaires portant sur les solutions aqueuses $\text{ZrAc-LaN}^{\text{H}}$ et $\text{ZrCl-LaN}^{\text{H}}$ pour des domaines de concentrations plus élevés (0,5 à 1,5 M) ont montré des tendances similaires s'amplifiant avec la concentration (**Annexe III.1**).

Effet de la nature du précurseur

Seule la concentration en précurseur, fixée à 0,5 M, est retenue pour l'étude de l'effet de la nature du précurseur sur les solutions dans différents milieux. Les valeurs de tension superficielle pour les solutions de précurseurs sont reportées à la **Figure 3.A**. Pour les solutions aqueuses, les valeurs de tension superficielle de ZrCl^{H} , ZrN^{H} et LaN^{H} sont respectivement de 72,44, 72,12 et 72,33 mN/m et sont proches de celle de l'eau à savoir 72,33 mN/m. Par contre, dans le cas de ZrAc^{H} , la valeur est nettement inférieure à celle du solvant aqueux, 44,16 mN/m. En effet, les ions chlorure (Cl^-) et nitrate (NO_3^-) peuvent se solvater et les valeurs trouvées sont assez proches de celles de l'acide chlorhydrique (72,00 mN/m) et de l'acide nitrique (72,62 mN/m) pour une concentration de 1,0 M [11]. Alors que l'ion CH_3COO^- agit comme un tensio-actif, du fait de son comportement amphiphile, et diminue la tension superficielle [12].

Pour les solutions alcooliques ZrCl^{Et} , ZrN^{Et} et LaN^{Et} , les valeurs de tension superficielle sont égales à 24,30, 24,35 et 24,24 mN/m et sont similaires à celle de l'éthanol (23,11 mN/m).

En milieu mixte, l'effet du contre-cation est de nouveau notable car la solution $\text{LaN}^{75/25}$ présente une valeur de 41,25 mN/m proche de celle du mélange de solvant (40,84 mN/m). Par

contre, dans le cas du mélange $\text{ZrAc}^{75/25}$, la valeur mesurée 37,87 mN/m plus faible pourrait s'expliquer par l'effet du solvant éthanol (25%_v) et de l'ion acétate [12, 13].

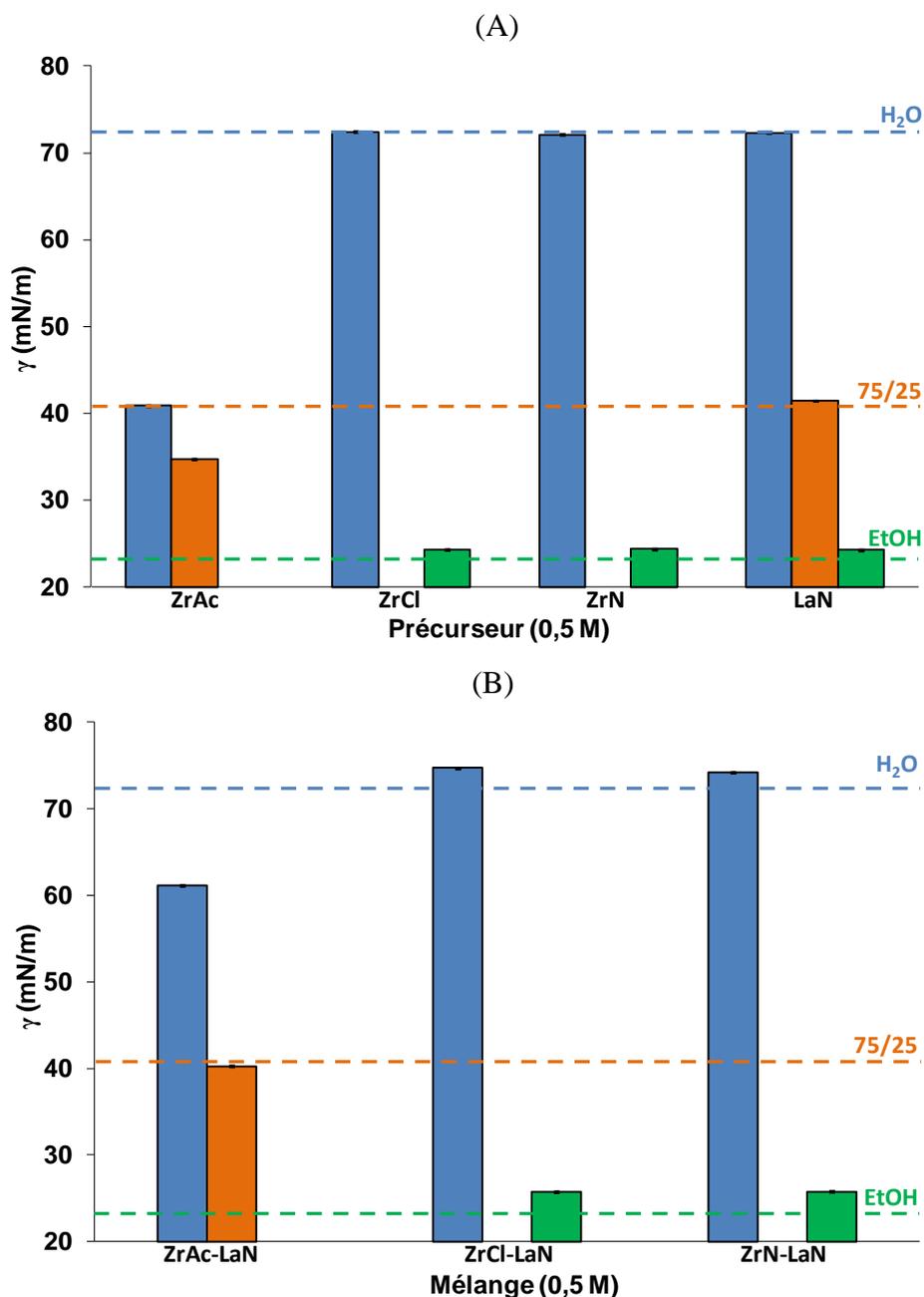


Figure 3 : valeurs de tension superficielle en fonction du solvant (H_2O : ■, 75/25 : ■, EtOH : ■) (A) des précurseurs ZrAc, ZrCl, ZrN, LaN et (B) des mélanges de précurseurs ZrAc-LaN, ZrCl-LaN et ZrN-LaN (0,5 M) ($\gamma \pm 0,03$ mN/m)

Les tendances précédemment décrites pour les solutions de précurseurs sont à nouveau observées pour les mélanges (**Figure 3.B**). Les tensions superficielles des solutions aqueuses, $\text{ZrCl-LaN}^{\text{H}}$ et $\text{ZrN-LaN}^{\text{H}}$, ou alcooliques, $\text{ZrCl-LaN}^{\text{Et}}$ et $\text{ZrN-LaN}^{\text{Et}}$, sont légèrement

supérieures à celles des solvants (eau et éthanol, respectivement, 72,33 et 23,11 mN/m). En revanche, les mélanges $\text{ZrAc-LaN}^{\text{H}}$ et $\text{ZrAc-LaN}^{75/25}$ présentent des valeurs inférieures, notamment en milieu aqueux, à celles des solvants utilisés (eau et 75/25, respectivement, 72,33 et 40,84 mN/m). Ces résultats suggèrent que la contribution de l'acétate (CH_3COO^-) domine celle de l'ion nitrate (NO_3^-) dans les mélanges. Par conséquent, la nature minérale (Cl^- et NO_3^-) ou organique (CH_3COO^-) des contre-cations contrôle les interactions avec le solvant. Les contre-cations de type minéral ont une légère influence sur la tension superficielle de la solution, tandis que cette influence est prépondérante dans le cas des contre-cations organiques.

La **Figure 4** représente les valeurs de viscosité des solvants et des mélanges dans les différents milieux. Les mélanges aqueux $\text{ZrAc-LaN}^{\text{H}}$, $\text{ZrCl-LaN}^{\text{H}}$ et $\text{ZrN-LaN}^{\text{H}}$ présentent des valeurs légèrement supérieures à celle de l'eau (1,00 mPa.s). Par contre en milieu alcoolique, les valeurs de viscosité des mélanges $\text{ZrCl-LaN}^{\text{Et}}$ et $\text{ZrN-LaN}^{\text{Et}}$ respectivement de 4,76 et 7,06 mPa.s sont supérieures à celle de l'éthanol 1,09 mPa.s. De même, le mélange $\text{ZrAc-LaN}^{75/25}$ a une valeur plus élevée (3,94 mPa.s) que celle du mélange de solvant correspondant (2,20 mPa.s). La viscosité des mélanges de précurseurs varie donc inversement à la tension superficielle comme décrit par la relation de Pelofsky [7]. Ainsi dans les milieux alcooliques ou mixtes, les précurseurs ont un effet prédominant sur la viscosité par rapport au mélange aqueux où des variations plus faibles sont observées.

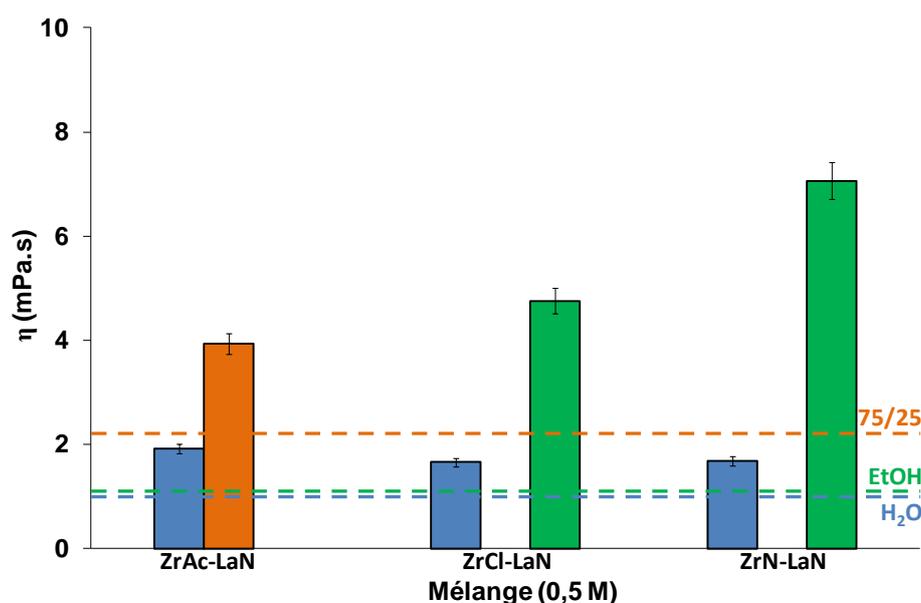


Figure 4 : valeurs de viscosité en fonction du solvant (H_2O : ■, 75/25 : ■, EtOH : ■) des mélanges de précurseurs ZrAc-LaN , ZrCl-LaN et ZrN-LaN (0,5 M) ($\eta \pm 5\%$)

2. Comportement en température des précurseurs et des solutions

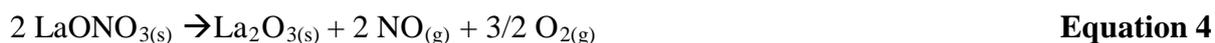
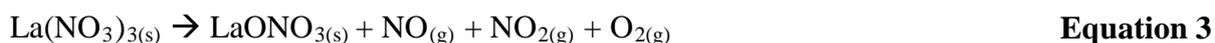
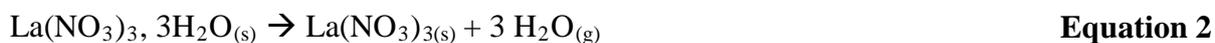
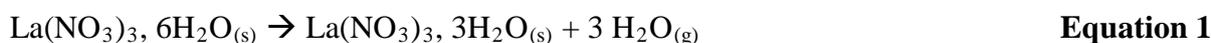
a. Décomposition des poudres de précurseurs

Afin de comprendre les interactions entre les précurseurs et le solvant, il est nécessaire, dans un premier temps, d'étudier la décomposition thermique de précurseurs à l'état de poudre.

i. Précurseur $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

La **Figure 5(A,B)** présente les courbes de perte de masse et de flux de chaleur en fonction de la température de la poudre de $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (LaN) ainsi que les intensités relatives des différents gaz recueillis par spectrométrie de masse. Les masses $m/z = 18$ (H_2O), 30 (NO), 44 (N_2O) et 46 (NO_2) sont sélectionnées. Le détail des calculs est donné en **Annexe III.2**. Pour une température inférieure à 380°C , la courbe de flux de chaleur présente quatre pics endothermiques à 73 , 90 , 203 et 368°C (**Figure 5.A**) pouvant être reliés essentiellement à des pertes de molécules d'eau dues à l'intensité relative de masse $m/z = 18$ (**Figure 5.B**). La déshydratation se déroule en deux étapes, une première perte de trois molécules d'eau pour une température inférieure à 203°C puis une seconde également de trois molécules d'eau entre 203°C et 380°C .

Pour un domaine de température compris entre 380 et 450°C , deux pics endothermiques sont associés à des valeurs de masse $m/z = 30$ et 32 attribués à la formation d'oxydes d'azote respectivement NO et NO_2 . Finalement pour une température supérieure à 450°C , la courbe de flux de chaleur présente deux pics endothermiques pouvant être associés à la masse $m/z = 30$ relative au monoxyde d'azote NO. Les différentes étapes de formation de l'oxyde de lanthane déduites par analyse thermique couplée spectrométrie de masse sont décrites par les **Equations 1 à 4** et sont en accord avec les données de la littérature [14, 15].



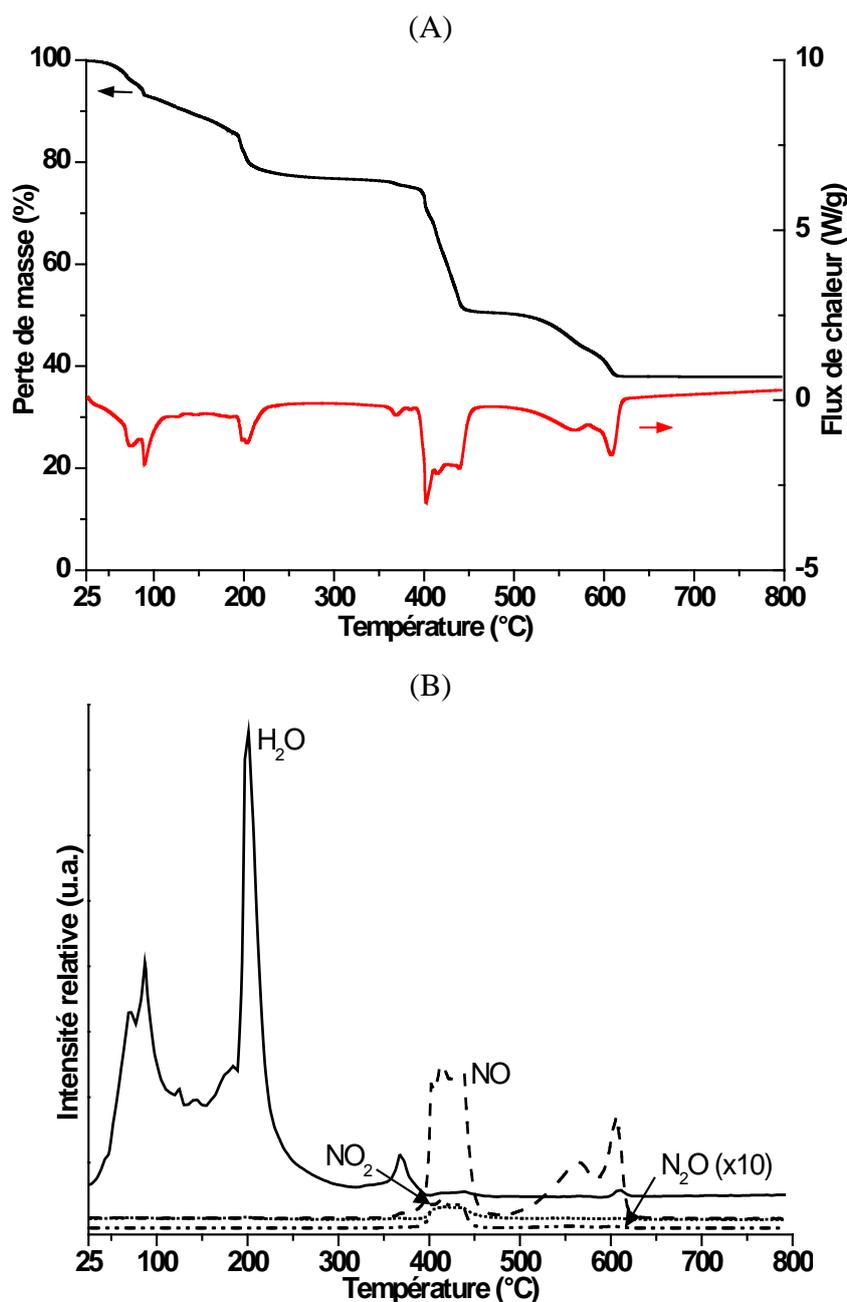


Figure 5 : (A) courbes d'analyse thermique du précurseur $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et intensités relatives des masses $m/z = 18$ (H_2O), 30 (NO), 44 (N_2O), et 45 (NO_2) sous air

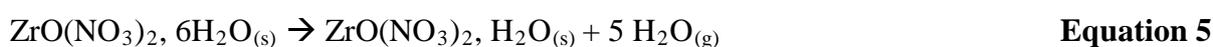
ii. Précurseur $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Les courbes de perte de masse et de flux de chaleur en fonction de la température ainsi que les intensités relatives des masses $m/z = 18$ (H_2O), 30 (NO), 44 (N_2O) et 46 (NO_2) de la poudre de $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ZrN) et le détail des calculs est donné en **Annexe III.2**.

Pour une température inférieure à 130°C , la courbe de flux de chaleur présente deux pics endothermiques à 88 et 129°C associés à une valeur de masse $m/z = 18$ attribuée à l'eau. La perte d'eau se décompose en deux étapes à savoir quatre molécules d'eau pour une

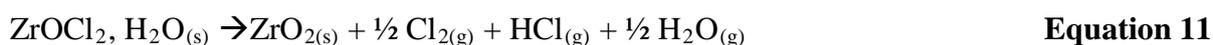
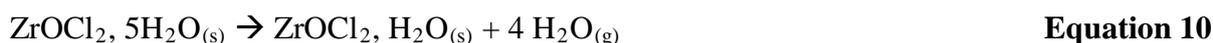
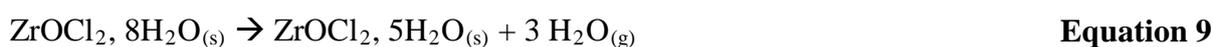
température inférieure à 88°C, puis une seule molécule d'eau entre 88 et 130°C. Un pic endothermique, entre 130 et 200°C, est associé à deux valeurs de masse $m/z = 18$ et 30 correspondant à une molécule d'eau et à des oxydes d'azote majoritairement sous forme NO. Entre 200°C et 425°C, la courbe de flux de chaleur présente un pic endothermique relatif à une masse $m/z = 30$ correspondant au monoxyde d'azote NO.

Au-delà de 425°C, seul un pic exothermique à 459°C est détecté sans dégagement gazeux. Ce pic pourrait être attribué à la transformation de la structure cristalline monoclinique à quadratique de l'oxyde de zirconium ZrO_2 [32]. Les différentes étapes de formation de ZrO_2 sont décrites par les **Equations 5 à 8**.



iii. Précurseur $ZrOCl_2, 8H_2O$

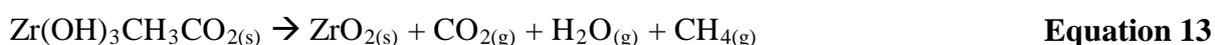
Les courbes de perte de masse et de flux de chaleur en fonction de la température ainsi que les intensités relatives des masses $m/z = 18$ (H_2O), 35 (Cl), 36 (HCl), 51 (OCl) et 70 (Cl_2) du précurseur $ZrOCl_2, 8H_2O$ ($ZrCl$) et le détail des calculs est donné en **Annexe III.2**. Pour une température inférieure à 110°C, la courbe de flux de chaleur présente un pic endothermique à 92°C associé à une masse $m/z = 18$ correspondant à l'eau d'hydratation, à savoir trois molécules d'eau. Pour un domaine de température compris entre 110°C et 150°C, le pic endothermique à 143°C est relié à deux valeurs de masse $m/z = 18$ et 36 correspondant à l'eau et à l'acide chlorhydrique HCl. Au-delà de 150°C, un pic endothermique est associé à quatre valeurs de masse $m/z = 18, 35, 36$ et 70 attribuables respectivement à H_2O, Cl, HCl et Cl_2 . Les différentes étapes de formation de ZrO_2 sont décrites par les **Equations 9 à 11**.



iv. Précurseur $Zr(OH)_3CH_3CO_2$

Les courbes de perte de masse et de flux de chaleur en fonction de la température ainsi que les intensités relatives des masses $m/z = 16$ (CH_4), 18 (H_2O), 44 (CO_2) et 45 ($COOH$) de

la poudre $Zr(OH)_3CH_3CO_2$ (ZrAc) et le détail des calculs est donné en **Annexe III.2**. La courbe de flux de chaleur présente un pic endothermique à $88^\circ C$ associé à une masse $m/z = 18$, correspondant à l'eau physisorbée soit 0,5 molécule d'eau. Entre $90^\circ C$ et $380^\circ C$, un pic endothermique à $160^\circ C$ et un pic exothermique à $360^\circ C$ sont reliés à trois valeurs de masse $m/z = 16, 44$ et 18 respectivement associés à CH_4, CO_2 et à l'eau issus de la combustion. Au-delà de $380^\circ C$, la courbe de flux de chaleur présente deux pics exothermiques à 424 et $518^\circ C$ associés à deux masses $m/z = 18$ et 44 correspondant à l'eau et au dioxyde de carbone CO_2 . Les différentes étapes de formation de ZrO_2 sont décrites par les **Equations 12 et 13**.



b. Energies de décomposition des solutions

Le traitement thermique des solutions de précurseurs dans l'écoulement plasma étant le point essentiel devant être contrôlé, il est nécessaire de déterminer l'énergie nécessaire à la décomposition des solutions étudiées. La **Figure 6(A, B)** présente les courbes de perte de masse et de flux de chaleur en fonction de la température pour les mélanges $ZrN-LaN^H$ et $ZrN-LaN^{Et}$ (0,5 M). La perte de masse observée est associée à un large pic endothermique se déroulant à des températures basses ($<250^\circ C$). Le pic endothermique ($<200^\circ C$) est plus étendu et plus intense en présence d'un solvant aqueux alors qu'en milieu alcoolique ($ZrN-LaN^{Et}$), il intervient à plus basse température. Le même comportement est à noter pour les deux autres mélanges de précurseurs $ZrAc-LaN$ et $ZrCl-LaN$ en fonction des solvants utilisés (**Annexe III.3**).

En intégrant l'aire sous la courbe de flux de chaleur entre 25 et $550^\circ C$, il est possible de déterminer l'énergie de décomposition des différents mélanges. La **Figure 7** regroupe l'ensemble des valeurs d'énergie déterminées par analyse thermique, en fonction du rayon atomique du contre-cation de zirconium, pour les mélanges de précurseurs dans les différents milieux. Quel que soit le solvant, la même tendance est observée puisque les valeurs d'énergie des mélanges diminuent avec le rayon atomique du contre-cation. En effet, en milieu aqueux, les énergies des mélanges $ZrAc-LaN^H, ZrCl-LaN^H$ et $ZrN-LaN^H$ sont respectivement égales à $2461, 2354$ et 2285 J/g tandis que les rayons atomiques des ions acétate, chlorure et nitrate sont respectivement de $0,162, 0,172$ et $0,178 \text{ \AA}$.

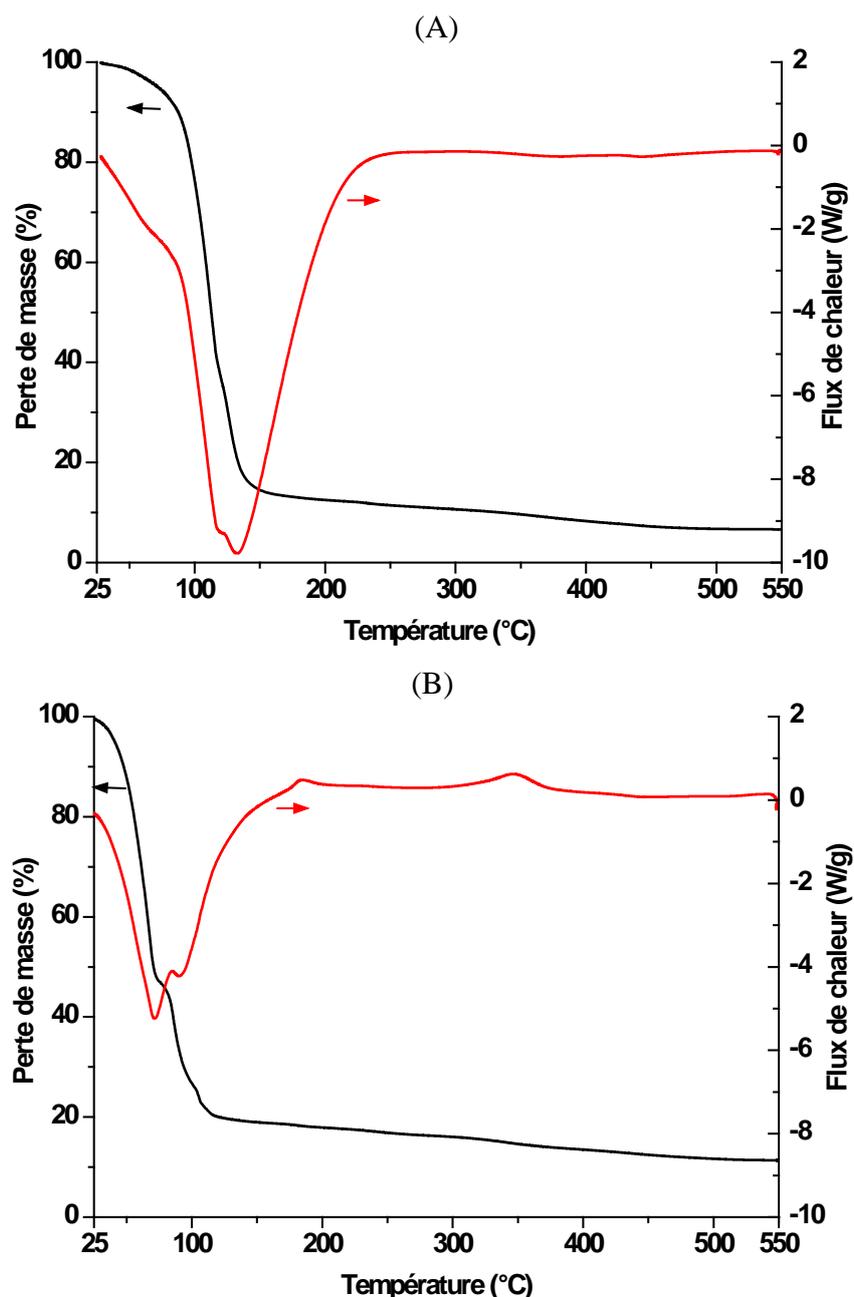


Figure 6 : courbes d'analyse thermique pour un mélange ZrN-LaN en milieu (A) aqueux et (B) alcoolique (0,5 M)

L'utilisation d'un solvant alcoolique, caractérisé par une enthalpie de vaporisation faible (39,3 kJ/mol), entraîne une diminution importante de l'énergie des solutions $\text{ZrCl-LaN}^{\text{Et}}$ (845 J/g) et $\text{ZrN-LaN}^{\text{Et}}$ (759 J/g) par rapport au milieu aqueux. Néanmoins en milieu mixte, l'énergie de $\text{ZrAc-LaN}^{75/25}$ demeure plus élevée (2152 J/g).

Il est donc possible à partir du solvant de moduler l'énergie de décomposition des solutions et par conséquent, de pouvoir modifier le traitement thermique des solutions dans l'écoulement plasma [16].

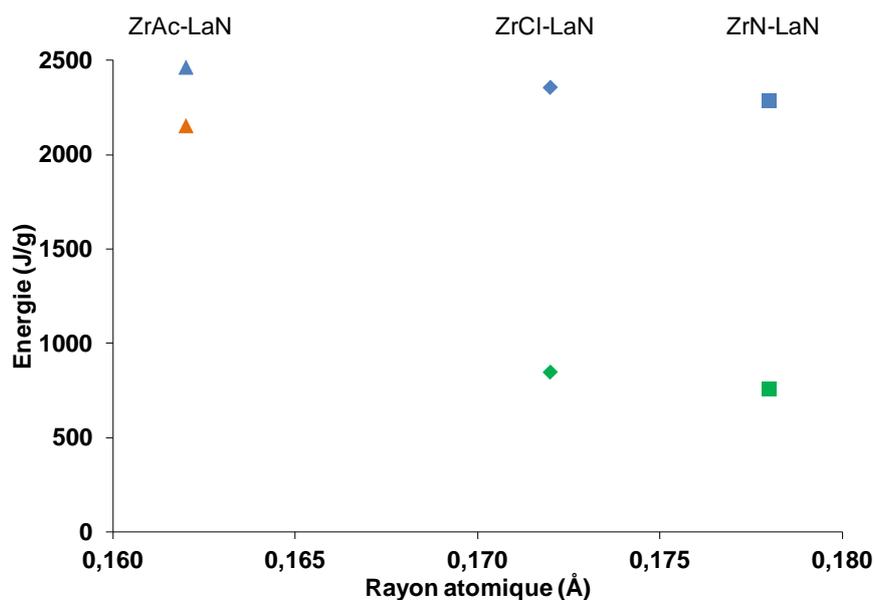


Figure 7 : valeurs d'énergie en fonction du rayon atomique du contre-cation de zirconium pour les différents mélanges ZrAc-LaN (H₂O : ▲ et 75/25 : ▲), ZrCl-LaN (H₂O : ◆ et EtOH : ◆) et ZrN-LaN (H₂O : ■ et EtOH : ■) (0,5 M)

c. Décomposition des solutions de précurseurs sous atmosphère contrôlée

Le même type d'analyse (ATD-SM) est réalisé sur les différents mélanges de précurseurs. Seules les courbes de spectrométrie de masse sont présentées pour les différents mélanges respectivement dans les **Figure 8** (ZrN-LaN^H et ZrN-LaN^{Et}) et **Figure 9** (ZrCl-LaN^H et ZrAc-LaN^{75/25}) en fonction de la température. Les principaux gaz analysés sont CH₄ (16), H₂O (18), NO (30), HCl (36), N₂O ou CO₂ (44), et Cl₂ (70).

La décomposition de ZrN-LaN en milieu aqueux sous air ou sous argon (**Figure 8(A,A')**) présente les mêmes gaz. La seule différence est le maximum de température qui est plus faible pour toutes les décompositions en présence d'argon. Le décalage observé sous argon peut s'expliquer par l'absence d'oxygène inhibant les réactions de décomposition des nitrates [17]. En milieu alcoolique (**Figure 8(B,B')**), les gaz émis sont différents et proviennent de la décomposition de l'éthanol qui favorise la formation de C₂H₆ à basse température. La formation de l'eau est aussi minimisée car elle est issue seulement des molécules d'eau des précurseurs.

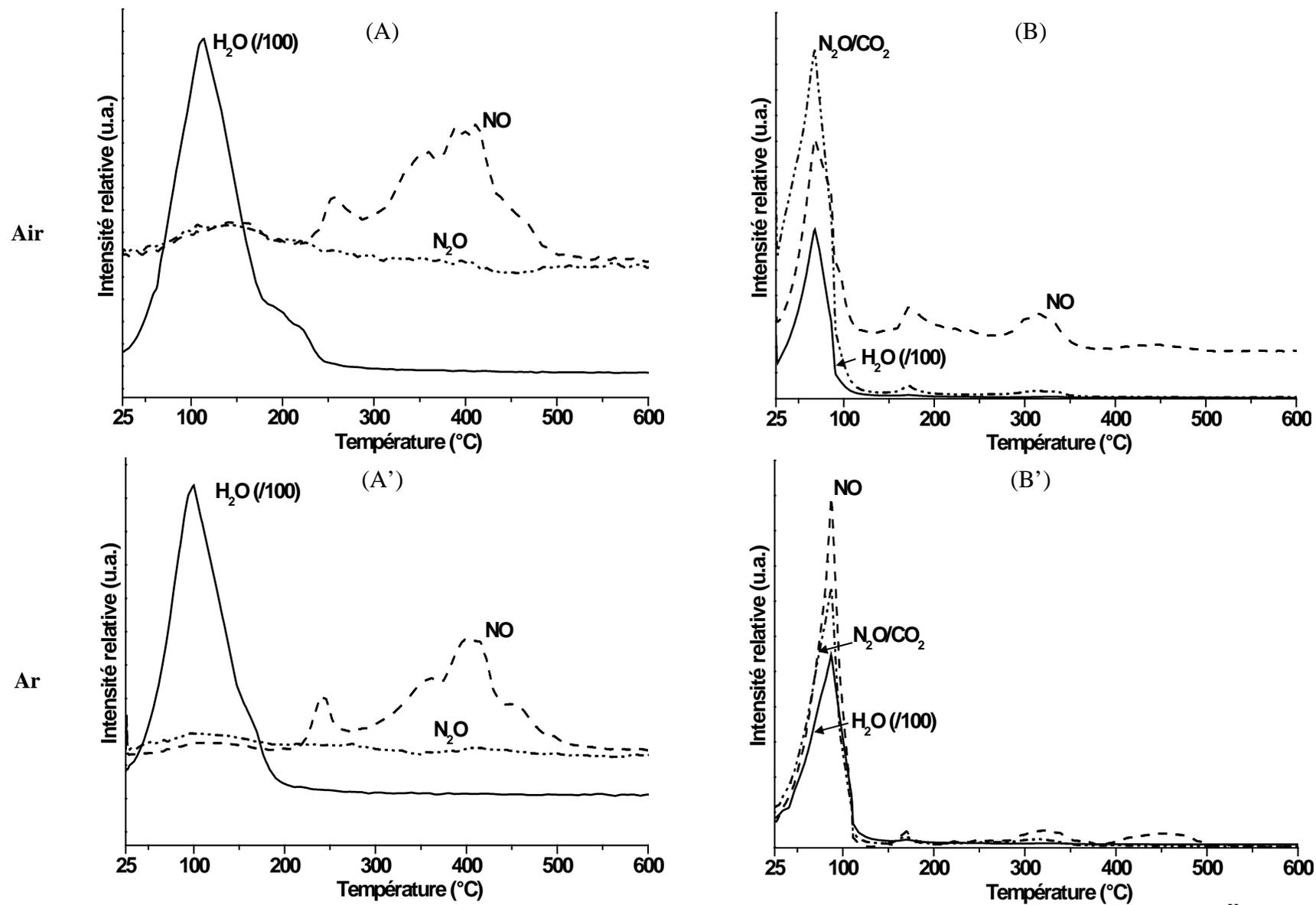


Figure 8 : intensité relative des masses $m/z = 18$ (H_2O), 30 (NO) et 44 (N_2O ou CO_2) pour les mélanges : $ZrN-LaN^H$ et $ZrN-LaN^{Et}$, respectivement, sous air (A, B) et sous argon (A', B') (0,5 M)

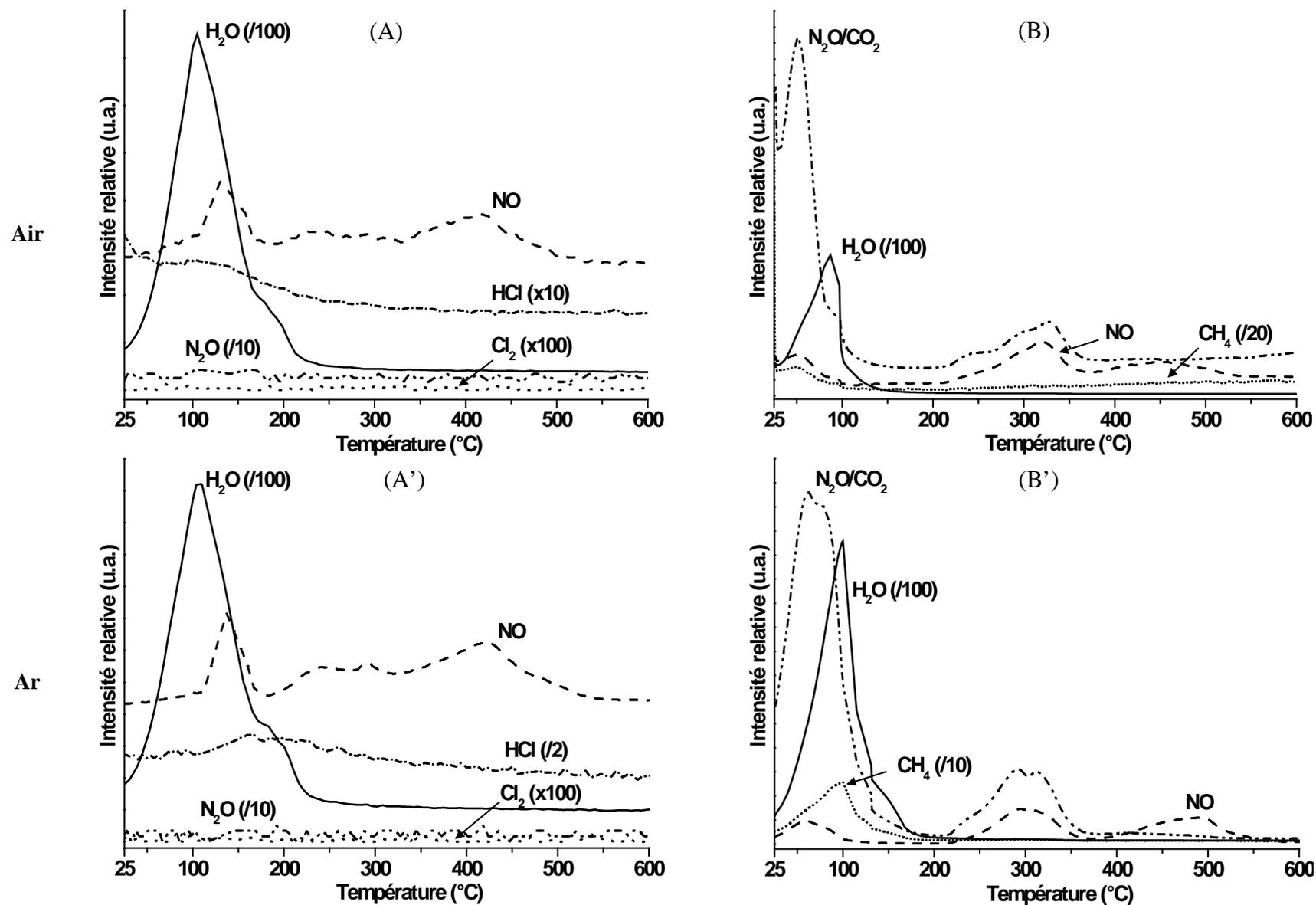


Figure 9 : intensité relative des masses $m/z = 16$ (CH_4), 18 (H_2O), 30 (NO), 36 (HCl), 44 (N_2O ou CO_2), et 70 (Cl_2) pour les mélanges : $ZrCl-LaN^H$ et $ZrAc-LaN^{75/25}$, respectivement, sous air (A, B) et sous argon (A', B') (0,5 M)

Le changement de précurseur ($\text{ZrCl-LaN}^{\text{H}}$, **Figure 9(A,A')**) se caractérise par une diminution de la contribution de NO due à la seule décomposition de $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. En présence d'argon (**Figure 9.A'**), milieu neutre, la formation de HCl est favorisée. Concernant le précurseur acétate ($\text{ZrAc-LaN}^{75/25}$) en milieu oxydant (**Figure 9.B**), il est observé la présence de CH_4 et de CO_2 . Les contributions de NO ainsi que de H_2O sont alors minimisées. En présence d'argon (**Figure 9.B'**), le gaz CH_4 est favorisé. Il est également à noter la diminution du maximum de température des autres gaz qui s'explique par la présence d'éthanol fournissant de l'énergie aux autres réactions lors de sa décomposition [18].

La tension superficielle des solutions de précurseurs est majoritairement due à la nature du solvant alors que la viscosité est dépendante de la nature des précurseurs. L'augmentation de la concentration en précurseurs amplifie les tendances observées.

En présence d'argon ou d'air, il a été démontré que les décompositions des différents mélanges peuvent être plus ou moins complètes. Ce phénomène aura un impact sur la formation du dépôt.

II. ETUDE DES POUDRES SYNTHETISEES DE $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$

Au vu de la modification des propriétés des solutions de précurseurs et de leur comportement en température, il s'avère intéressant d'évaluer si les différentes solutions impliquées dans la synthèse de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, ont une influence sur les propriétés finales des poudres. Les composés sont élaborés par trois voies de synthèse (voie citrate, coprécipitation et sol-gel) à partir des mélanges de précurseurs dans différents solvants.

1. Propriétés physico-chimiques

Toutes les poudres calcinées à 1200°C , sous air statique, présentent une couleur blanche quelle que soit la voie de synthèse. La **Figure 10(A,B)** présente les valeurs de masse volumique des poudres en fonction du rayon atomique du contre-cation pour les différentes voies de synthèse. En milieu aqueux, les composés élaborés par voie citrate ($_{\text{H}}^{\text{ZrAc}}\text{LZ}^{\text{VC}}_{1200}$, $_{\text{H}}^{\text{ZrCl}}\text{LZ}^{\text{VC}}_{1200}$ et $_{\text{H}}^{\text{ZrN}}\text{LZ}^{\text{VC}}_{1200}$; **Figure 10.A**) ont des valeurs de masse volumique respectivement de 5,75, 5,81 et 5,86 g/cm^3 qui augmentent avec le rayon atomique du contre-cation. A l'inverse, les valeurs de masses volumiques des poudres obtenues en milieu alcoolique ($_{\text{Et}}^{\text{ZrCl}}\text{LZ}^{\text{VC}}_{1200}$ et $_{\text{Et}}^{\text{ZrN}}\text{LZ}^{\text{VC}}_{1200}$) diminuent lorsque le rayon du contre-cation augmente. En milieu mixte, le composé obtenu par voie citrate présente une valeur de

5,67 g/cm³. Les valeurs de masse volumique des poudres (${}_{\text{H}}^{\text{ZrAc}}\text{LZ}^{\text{CP}}_{1200}$, ${}_{\text{H}}^{\text{ZrCl}}\text{LZ}^{\text{CP}}_{1200}$ et ${}_{\text{H}}^{\text{ZrN}}\text{LZ}^{\text{CP}}_{1200}$; **Figure 10.B**) diminuent en fonction du rayon atomique du contre-cation. Cette tendance est à nouveau observée pour les composés synthétisés en milieu alcoolique (${}_{\text{Et}}^{\text{ZrCl}}\text{LZ}^{\text{CP}}_{1200}$ et ${}_{\text{Et}}^{\text{ZrN}}\text{LZ}^{\text{CP}}_{1200}$), tandis qu'en milieu mixte, le composé ${}_{75/25}^{\text{ZrAc}}\text{LZ}^{\text{CP}}_{1200}$ présente une masse de volumique de 5,71 g/cm³.

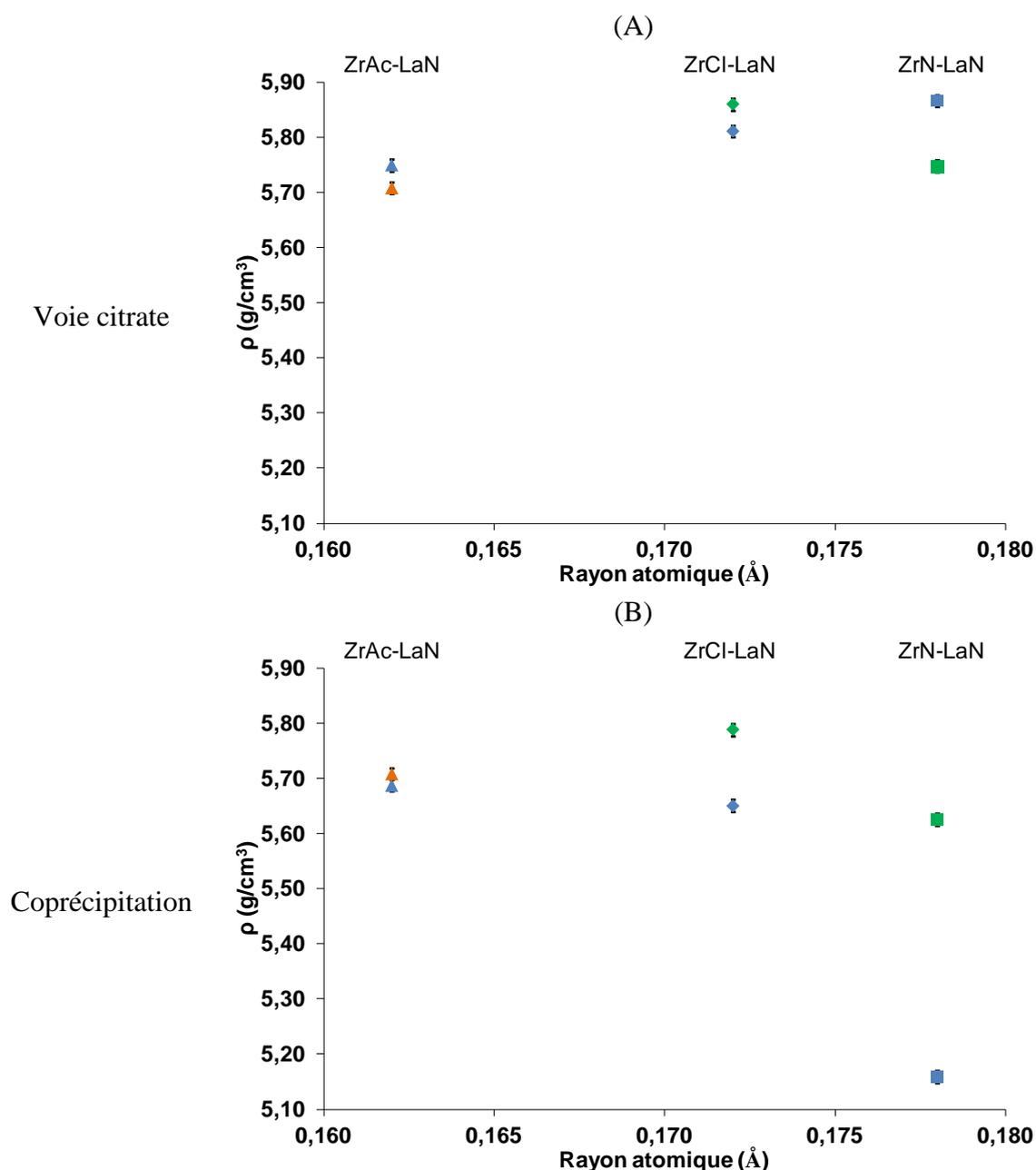


Figure 10 : valeurs de masse volumique en fonction du rayon atomique du contre-cation de poudres élaborées par (A) voie citrate et (B) coprécipitation à partir de différents mélanges ZrAc-LaN (H₂O : ▲ et 75/25 : ▲), ZrCl-LaN (H₂O : ◆ et EtOH : ◆) et ZrN-LaN (H₂O : ■ et EtOH : ■) ($\rho \pm 0,01$ g/cm³)

La nature du contre-cation et le solvant ont un effet sur les propriétés des poudres. En effet, par voie citrate, la masse volumique des composés synthétisés présente deux tendances; une augmentation (milieu aqueux) et une diminution (milieu alcoolique) en fonction du rayon atomique du contre-cation. La synthèse par coprécipitation révèle uniquement une diminution de la masse volumique quel que soit le solvant. Ces variations pourraient s'expliquer par des différences d'interactions entre les différents précurseurs et les solvants.

En effet, en milieu aqueux, les interactions dues aux liaisons hydrogène entre les molécules d'eau sont plus importantes. Alors qu'en milieu alcoolique, les liaisons hydrogène sont plus faibles car elles s'établissent entre des atomes ayant un moment dipolaire plus faible que les molécules d'eau [19]. La différence d'interaction entre les solvants est à corrélérer aux différences de tension superficielle précédemment observées (cf. **Chapitre III-I.1.b**). En effet dans l'eau, les interactions étant plus importantes, la valeur de tension superficielle est plus élevée (72 mN/m) que dans l'éthanol (23 mN/m). Le mélange de solvant 75/25 traduit bien ce fait puisque la valeur de tension superficielle est égale à 40,80 mN/m. Par conséquent, il faut noter que la nature du solvant aura une incidence sur les propriétés des poudres.

Les valeurs de surface spécifiques (**Annexe III.4**) des poudres élaborées par coprécipitation présentent toutes une valeur faible de 1 à 4 m²/g. La voie citrate a permis d'obtenir des valeurs légèrement supérieures de surface spécifique par rapport à la coprécipitation, mais elles sont identiques quel que soit le solvant pour un même précurseur. En effet, les poudres à base d'acétate (${}_{\text{H}}^{\text{ZrAc}}\text{LZ}^{\text{VC}}_{1200}$ et ${}_{75/25}^{\text{ZrAc}}\text{LZ}^{\text{VC}}_{1200}$) présentent une valeur de surface spécifique de 4 m²/g, tandis que celles obtenues avec le précurseur à base de chlorure (${}_{\text{H}}^{\text{ZrCl}}\text{LZ}^{\text{VC}}_{1200}$ et ${}_{\text{Et}}^{\text{ZrCl}}\text{LZ}^{\text{VC}}_{1200}$) ont une valeur de 2 m²/g, enfin les poudres élaborées à partir de nitrate (${}_{\text{H}}^{\text{ZrN}}\text{LZ}^{\text{VC}}_{1200}$ et ${}_{\text{Et}}^{\text{ZrN}}\text{LZ}^{\text{VC}}_{1200}$) ont respectivement une surface spécifique de 6 et 5 m²/g.

2. Propriétés structurales et microstructurales

a. Diffraction des rayons X

Les différentes poudres synthétisées sont analysées afin de vérifier si la phase cristalline pyrochlore recherchée est obtenue en fonction de la nature du précurseur, du solvant et du mode de préparation.

Lors de la synthèse par voie citrate avec un mélange à base de nitrate (**Figure 11.A**), les composés ${}_{\text{H}}^{\text{ZrN}}\text{LZ}_{1200}^{\text{VC}}$ et ${}_{\text{Et}}^{\text{ZrN}}\text{LZ}_{1200}^{\text{VC}}$ présentent les raies de diffraction de la phase pyrochlore, donc le solvant ne semble pas avoir d'effet sur la structure des composés par voie citrate. A l'inverse, un mélange de phase pyrochlore et de ZrO_2 quadratique est observé sur les diffractogrammes des poudres élaborées par coprécipitation (${}_{\text{H}}^{\text{ZrN}}\text{LZ}_{1200}^{\text{CP}}$ et ${}_{\text{Et}}^{\text{ZrN}}\text{LZ}_{1200}^{\text{CP}}$).

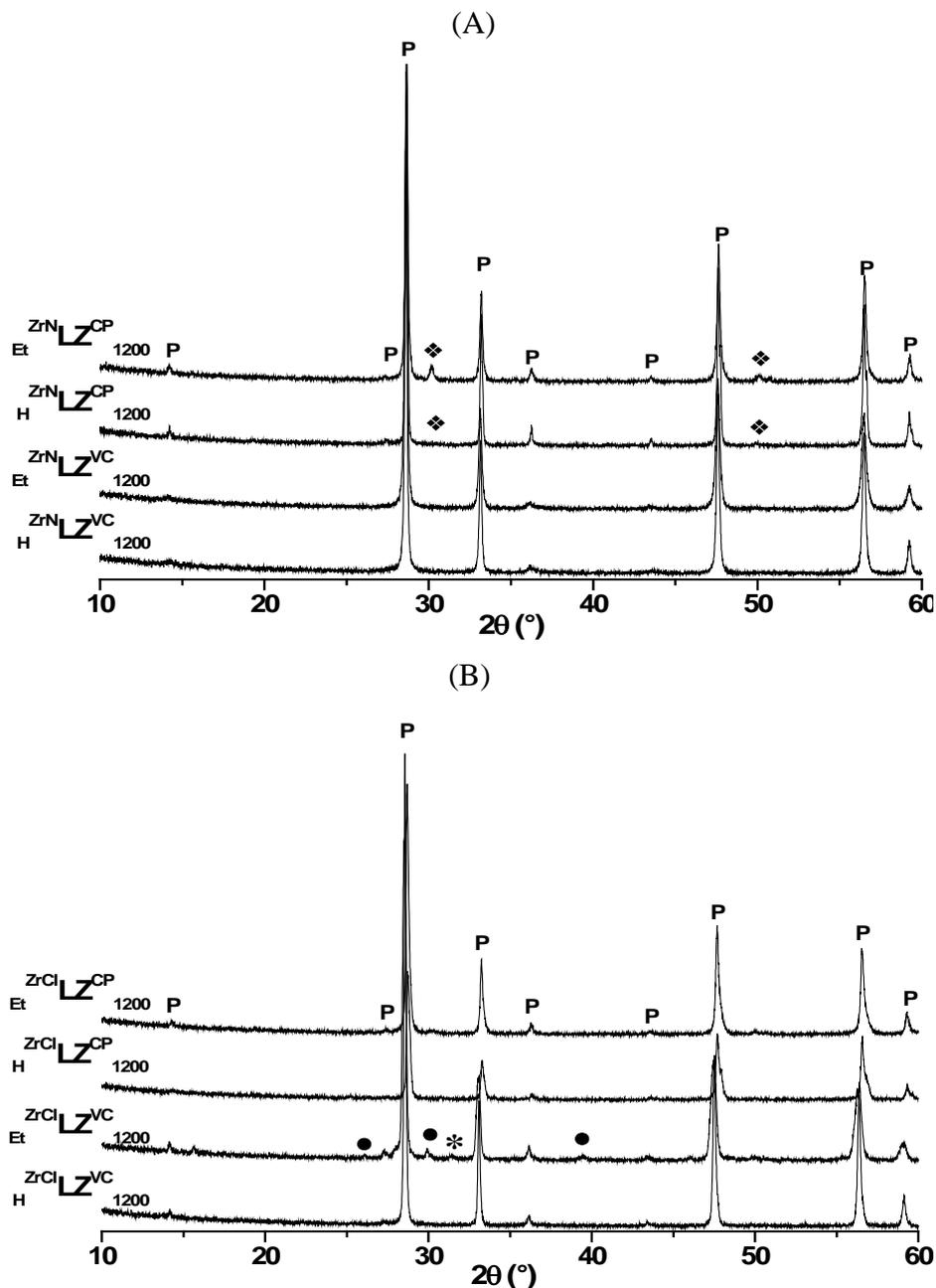


Figure 11 : diffractogrammes des poudres synthétisées à partir des mélanges (A) ZrN-LaN et (B) ZrCl-LaN (P) $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (00-017-0444), (●) La_2O_3 (01-074-2430), (*) ZrO_2 monoclinique (00-037-1484) et (◆) ZrO_2 quadratique (04-001-7278))

Les deux poudres élaborées en milieu aqueux, à partir d'un mélange ZrCl-LaN ($_{\text{H}}^{\text{ZrCl}}\text{LZ}^{\text{VC}}_{1200}$ et $_{\text{H}}^{\text{ZrCl}}\text{LZ}^{\text{CP}}_{1200}$), présentent les raies de diffraction caractéristiques de la phase pyrochlore (**Figure 11.A**). La coprécipitation en milieu alcoolique ($_{\text{Et}}^{\text{ZrCl}}\text{LZ}^{\text{CP}}_{1200}$) permet la synthèse d'un composé de phase pyrochlore par contre par voie citrate, le diffractogramme de la poudre $_{\text{Et}}^{\text{ZrCl}}\text{LZ}^{\text{VC}}_{1200}$ est caractéristique d'un mélange de phases cristallines pyrochlore, La_2O_3 et ZrO_2 .

Les poudres réalisées avec un mélange ZrAc-LaN présentent les raies de diffraction caractéristiques de la structure pyrochlore, quels que soient le solvant et le mode de préparation (**Annexe III.5**).

b. Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est utilisée afin de corroborer la nature des différents mélanges de phases observées pour certaines poudres par diffraction des rayons X. Les spectres Raman des poudres synthétisées par coprécipitation à base de nitrate $_{\text{H}}^{\text{ZrN}}\text{LZ}^{\text{CP}}_{1200}$ et $_{\text{Et}}^{\text{ZrN}}\text{LZ}^{\text{CP}}_{1200}$ (**Figure 12.A**) présentent à la fois les raies caractéristiques de la phase pyrochlore (299 (F_{2g}), 395 (E_g) et 520 cm^{-1} (F_{2g})) [20, 21, 22], de La_2O_3 (201 cm^{-1} (A_{1g})) [23, 24] ainsi que celles de la phase quadratique de ZrO_2 (149 (B_g) et 645 cm^{-1} (E_g)) [25, 26, 27].

Le spectre de la poudre $_{\text{H}}^{\text{ZrCl}}\text{LZ}^{\text{VC}}_{1200}$ (**Figure 12.B**) est constitué de bandes caractéristiques de la phase pyrochlore. Ceci permet de confirmer les résultats obtenus par diffraction des rayons X. Le spectre Raman du composé $_{\text{Et}}^{\text{ZrCl}}\text{LZ}^{\text{VC}}_{1200}$ (**Figure 12.B**) est caractéristique de bandes de différents environnements. Il est observé des contributions à 299 (F_{2g}), 395 (E_g) et 520 cm^{-1} (F_{2g}) dues à la structure pyrochlore, mais aussi une bande à 104 (E_g) attribuée à La_2O_3 , des contributions à 146 (B_g) et 613 cm^{-1} (B_{1g}) associées à la phase quadratique de ZrO_2 mais également des bandes à 178 (A_g), 222 (B_g), 382 (B_g), 476 (A_g), 560 (A_g) et 638 cm^{-1} (A_g) caractéristiques de la phase monoclinique de ZrO_2 . Ces résultats corroborent le mélange de phases observées par diffraction des rayons X.

Les mêmes analyses réalisées sur les poudres synthétisées à partir du mélange ZrAc-LaN et le composé $_{\text{H}}^{\text{ZrAc}}\text{LZ}^{\text{CP}}_{1200}$ présentent les bandes de la structure pyrochlore mais aussi une bande à 201 cm^{-1} attribuées à La_2O_3 révélant la présence d'un mélange de phases (**Annexe III.5**).

L'ensemble des résultats par diffraction des rayons X et par spectroscopie Raman est résumé à la **Figure 13** afin de mettre en évidence le rôle du contre-cation du zirconium pour l'obtention de la phase de pyrochlore.

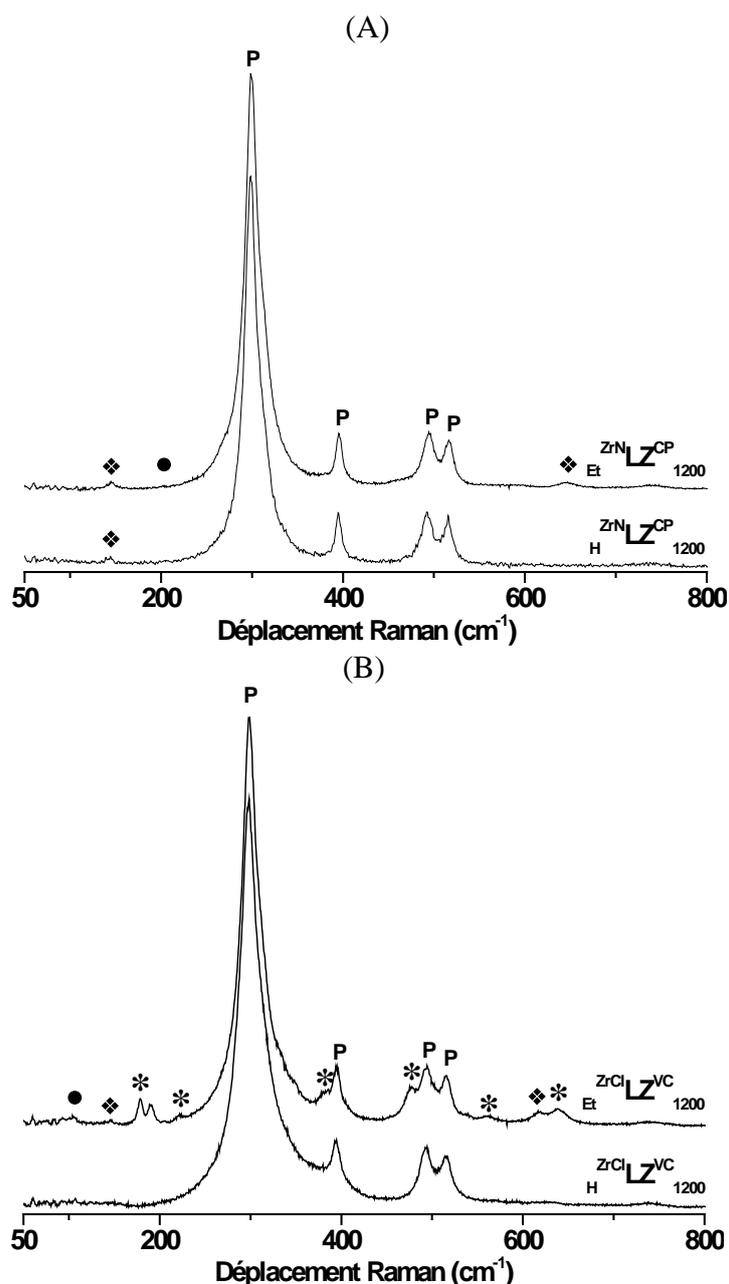


Figure 12 : spectres Raman des composés (A) $\text{H}^{\text{ZrN}}\text{LZ}^{\text{CP}}_{1200}$ et $\text{Et}^{\text{ZrN}}\text{LZ}^{\text{CP}}_{1200}$, (B) $\text{H}^{\text{ZrCl}}\text{LZ}^{\text{VC}}_{1200}$ et $\text{Et}^{\text{ZrCl}}\text{LZ}^{\text{VC}}_{1200}$, ((P): $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, (●): La_2O_3 , (*) ZrO_2 monoclinique et (❖) ZrO_2 quadratique)

La voie citrate est le mode de préparation permettant la formation de la structure pyrochlore avec la plus large gamme de précurseurs et de solvants. Néanmoins, pour le mélange à base de chlorure (ZrCl - LaN) en milieu alcoolique, la formation de la phase pyrochlore n'est pas possible par voie citrate. La présence d'éthanol pourrait amplifier l'effet du contre-cation lors de sa réaction. Il est possible que la faible polarisabilité de l'ion Cl^- , par rapport aux autres contre-cations, puisse perturber la formation du complexe entre les ions Zr^{4+} et l'acide

citrique, menant à une formation incomplète du complexe citrate et donc à une ségrégation de phase [28].

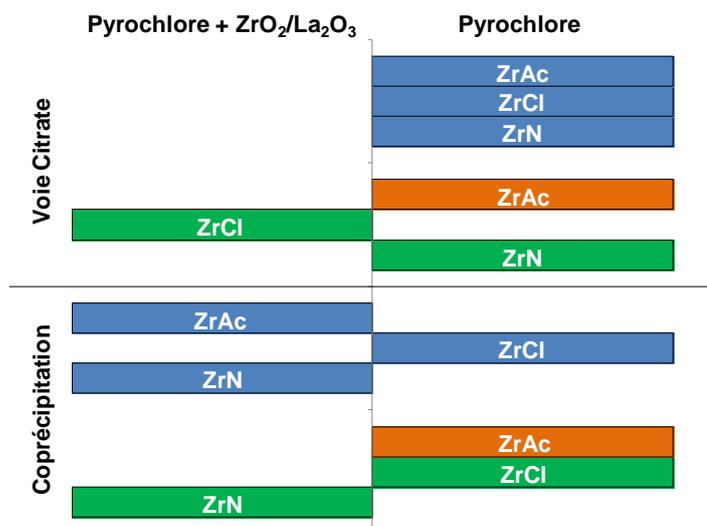


Figure 13 : phases cristallines déduites des analyses Raman et DRX en fonction du précurseur, de la voie de synthèse et du solvant (H_2O : ■, 75/25 : ■, EtOH : ■)

A l'opposé, le mode par coprécipitation conduit à la formation d'un mélange de phases cristallines pour les divers mélanges de précurseurs et de solvants. La synthèse de $La_2Zr_2O_7$ à partir de précurseurs à base de nitrate (ZrN) a montré que le procédé par coprécipitation, peut entraîner une ségrégation des réactifs, lorsque l'ammoniaque est ajouté et par conséquent après traitement thermique l'apparition de différentes phases [29, 30, 31]. Ce phénomène peut être expliqué par la différence d'affinité des ions Zr^{4+} et La^{3+} avec les ions OH^- car l'ion Zr^{4+} précipite à une valeur de pH inférieure à celle de l'ion La^{3+} . De plus, la présence d'ions nitrate possédant d'importants effets stériques favoriserait la formation de $Zr(OH)_4$ et de $La(OH)_3$ au lieu de $Zr(OH)_3-O-La(OH)_2$ [32]. Puis, lors de la calcination, $Zr(OH)_4$ et $La(OH)_3$ ne réagiraient pas complètement pour former $La_2Zr_2O_7$.

Concernant la préparation de composés à partir de ZrAc-LaN, seule la coprécipitation en milieu aqueux donne lieu à un mélange de phases. Ceci pourrait s'expliquer par le fait que le pouvoir de complexation de l'acétate en milieu aqueux serait diminué, dû à la réaction avec le solvant, et donc la complexation de l'ion nitrate ($La(NO_3)_3$) ne serait plus complète [33].

c. Microscopie électronique à balayage

Les différentes microstructures des composés $La_2Zr_2O_7$ à partir des mélanges ZrCl-LaN et ZrN-LaN sont reportées dans la **Figure 14** et celles du mélange ZrAc-LaN en **Annexe III.6**.

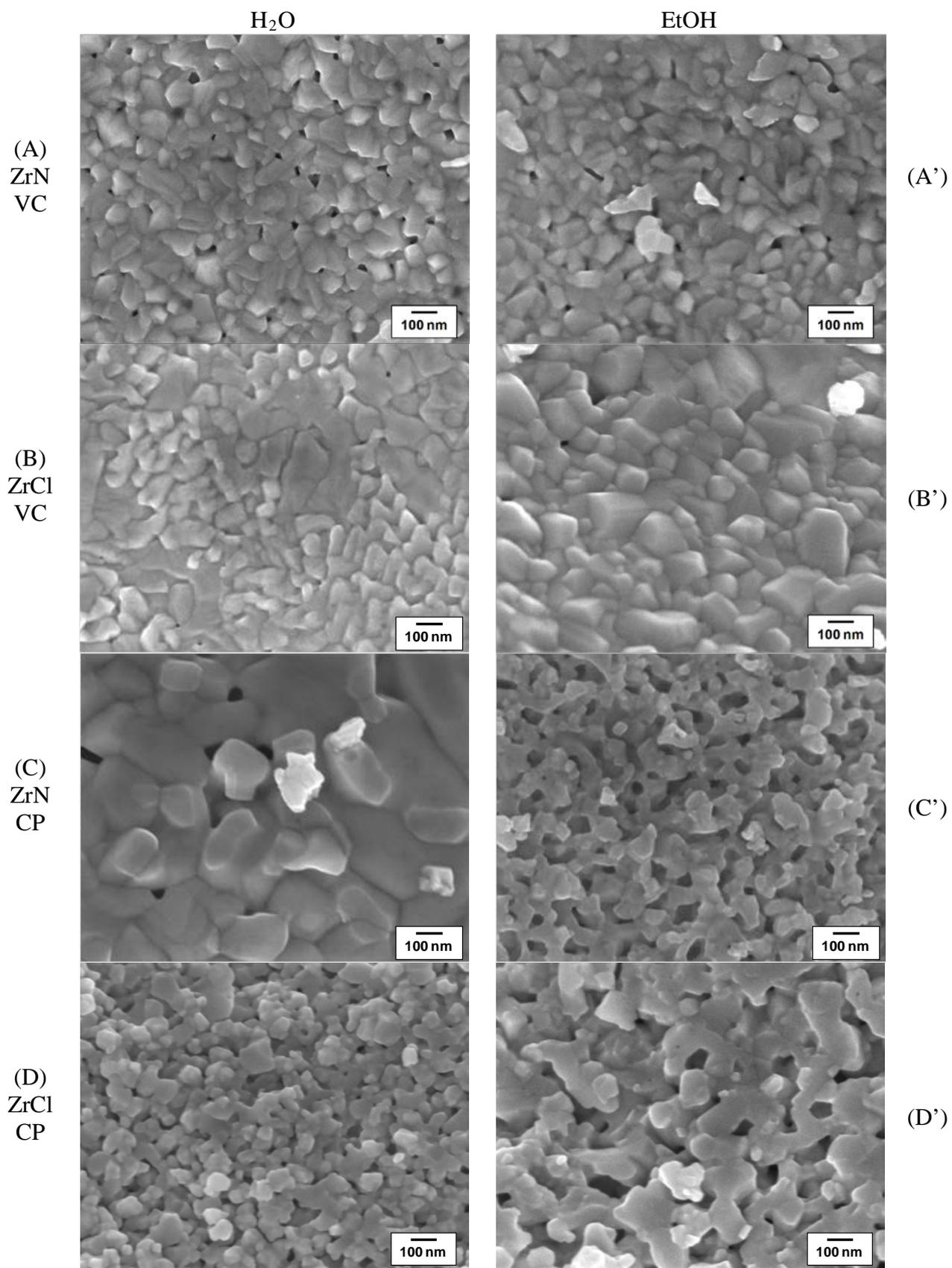


Figure 14 : images MEB des composés (A, A') $_{H,Et}ZrN LZ^{VC}_{1200}$, (B, B') $_{H,Et}ZrCl LZ^{VC}_{1200}$, (C, C') $_{H,Et}ZrN LZ^{CP}_{1200}$, et (D, D') $_{H,Et}ZrCl LZ^{CP}_{1200}$

La microstructure du composé synthétisé par voie citrate $_{H}ZrN LZ^{VC}_{1200}$ (**Figure 14.A**) est composée de particules de tailles similaires avec la présence de porosité au sein de la microstructure dense. Le changement de milieu ($_{Et}ZrN LZ^{VC}_{1200}$, **Figure 14.A'**) ne modifie pas la microstructure homogène observée.

Le changement de contre-cation induit une densification de la microstructure du composé élaboré en milieu aqueux par voie citrate $_{H}ZrCl LZ^{VC}_{1200}$ (**Figure 14.B**). L'utilisation d'un solvant alcoolique ($_{Et}ZrCl LZ^{VC}_{1200}$; **Figure 14.A'**) entraîne la présence d'une microstructure hétérogène constituée de petites et de grosses particules.

Le changement de mode de synthèse, à savoir par coprécipitation, entraîne pour les composés à base de nitrate en milieu aqueux $_{H}ZrN LZ^{CP}_{1200}$ (**Figure 14.C**), une densification et la formation de particules de grandes tailles, alors que l'utilisation d'un solvant alcoolique ($_{Et}ZrN LZ^{CP}_{1200}$, **Figure 14.C'**) permet la formation d'une microstructure poreuse constituée de particules plus petites. De même, le composé à base de chlorure $_{H}ZrCl LZ^{CP}_{1200}$ (**Figure 14.D**) présente également une microstructure très poreuse constituée de petites particules. Le taux de densification de ce composé est important car les joints de grains sont moins prononcés que par la voie citrate. Le milieu alcoolique induit une augmentation de la taille des particules $_{H}ZrCl LZ^{CP}_{1200}$ (**Figure 14.D'**) mais n'en modifie pas la microstructure. Finalement, les composés synthétisés avec ZrAc-LaN présentent des microstructures similaires à celles observées par voie citrate en milieu aqueux, constituées de particules de taille homogène et de faible porosité, quel que soit le mode de préparation ou le solvant (**Annexe III.6**).

Les tailles de particules en volume et en surface (Γ_v et Γ_s) sont déterminées et sont résumées en **Annexe III.4**. Il convient de noter que les tailles en volume et en surface des particules sont relativement semblables. Par conséquent, les tailles en surface sont représentatives du volume des particules constituant la poudre. La **Figure 15** présente les valeurs de taille en surface (Γ_s) des poudres en fonction du précurseur et de la voie de synthèse. En milieu aqueux, les poudres $_{H}ZrAc LZ^{VC}_{1200}$, $_{H}ZrCl LZ^{VC}_{1200}$ et $_{H}ZrN LZ^{VC}_{1200}$ (**Figure 15.A**) présentent des tailles relativement proches de l'ordre de 83 nm. En milieu alcoolique, seul le composé $_{Et}ZrCl LZ^{VC}_{1200}$ présente une augmentation de la taille (152 nm). En milieu mixte, la valeur de la taille en surface du composé $_{75/25}ZrAc LZ^{VC}_{1200}$ est de 109 nm.

Par coprécipitation, les tailles des composés préparés en milieu aqueux, ${}_{\text{H}}^{\text{ZrAc}}\text{LZ}^{\text{CP}}_{1200}$, ${}_{\text{H}}^{\text{ZrCl}}\text{LZ}^{\text{CP}}_{1200}$ et ${}_{\text{H}}^{\text{ZrN}}\text{LZ}^{\text{CP}}_{1200}$, présentent une forte hétérogénéité avec des valeurs respectives de 126, 80 et 260 nm (**Figure 15.B**). Tandis qu'en milieu alcoolique ou mixte, les tailles des poudres sont proches et de l'ordre de 93 nm.

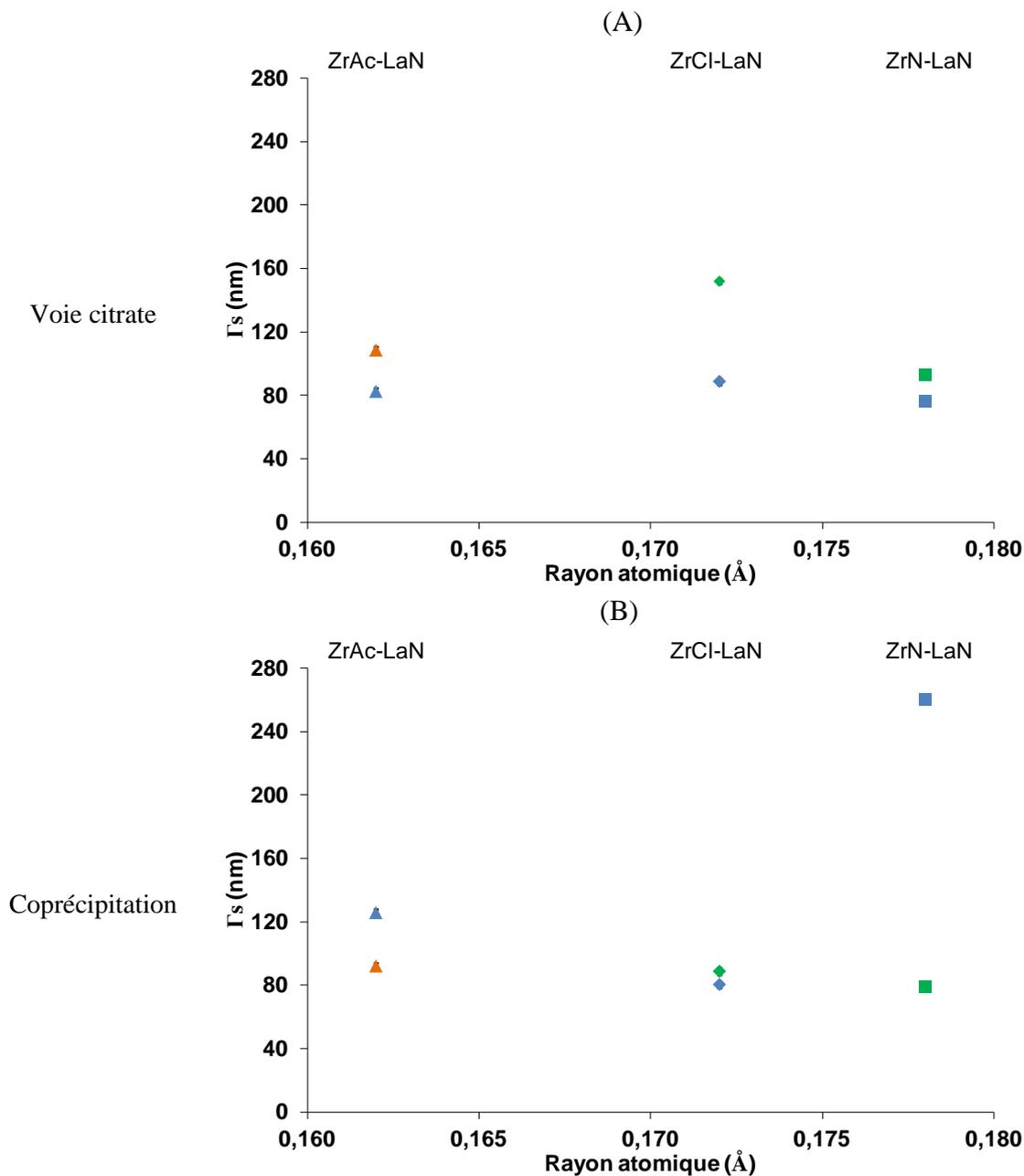


Figure 15 : valeurs de la taille des particules (Γ_s) en fonction du rayon atomique du contre-cation des poudres élaborées par (A) voie citrate et (B) coprécipitation à partir de différents mélanges ZrAc-LaN (H_2O : \blacktriangle et 75/25 : \blacktriangle), ZrCl-LaN (H_2O : \blacklozenge et EtOH : \blacklozenge) et ZrN-LaN (H_2O : \blacksquare et EtOH : \blacksquare) ($\Gamma_s \pm 2$ nm)

En comparant la microstructure des poudres observées par MEB et les phases cristallines déterminées par diffraction des rayons X et par spectroscopie Raman, il est possible d'établir une corrélation entre la taille des particules et la présence d'une ou de plusieurs phases cristallines dans le composé. En effet, les poudres de phase unique pyrochlore, ont des tailles de particules relativement similaires quel que soit le milieu. L'utilisation d'éthanol de par une dispersion plus importante lors de la phase de nucléation, favorise la croissance des particules et donc ceci se traduit par une taille plus élevée [34].

La différence de polarisabilité des contre-cations peut également conduire à la formation de mélanges de phases, présentant généralement des particules de tailles plus élevées qu'une poudre de structure pyrochlore. Les présences de phases secondaires (ZrO_2 et La_2O_3) perturbent la diffusion aux joints de grain [35], pendant la croissance des particules de $La_2Zr_2O_7$ et conduisent donc, à une taille de particule hétérogène par rapport aux composés pyrochlores.

Les propriétés des poudres de $La_2Zr_2O_7$ synthétisées par les procédés de chimie douce dépendent de trois paramètres.

- *Le premier est le mode de synthèse : la voie citrate permet l'obtention de la phase pyrochlore alors que la coprécipitation favorise le mélange de phases.*
- *Le deuxième est la nature du contre-cation : les contre-cations faiblement (NO_3^- et CH_3COO^-) ou fortement (Cl^-) polarisables favorisent la phase pyrochlore souhaitée respectivement par voie citrate et par coprécipitation.*
- *Le dernier paramètre est le solvant : le solvant alcoolique entraîne des tailles de particules plus élevées.*

III. INFLUENCE DES PROPRIETES DES SOLUTIONS SUR LES LAMELLES REALISEES PAR SPPS

Les interactions entre les précurseurs et le solvant modifient les propriétés des solutions préparées. Notamment la nature du précurseur et du solvant influence la tension superficielle et la viscosité des solutions. Ces deux paramètres agissent, en fonction des caractéristiques de l'écoulement plasma, sur la fragmentation du liquide lors de son injection dans le plasma, et donc sur la taille des gouttes.

La **Figure 16** présente deux photographies au microscope optique de lamelles de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ obtenues par projection thermique à partir de mélanges $\text{ZrN-LaN}^{\text{H}}$ (**Figure 16.A**) et $\text{ZrN-LaN}^{\text{Et}}$ (**Figure 16.B**) à une concentration de 0,1 M. Les lamelles obtenues en milieu aqueux semblent plus petites que celles obtenues en milieu alcoolique. Ces résultats sont identiques pour les différents mélanges de précurseurs et à différentes concentrations.

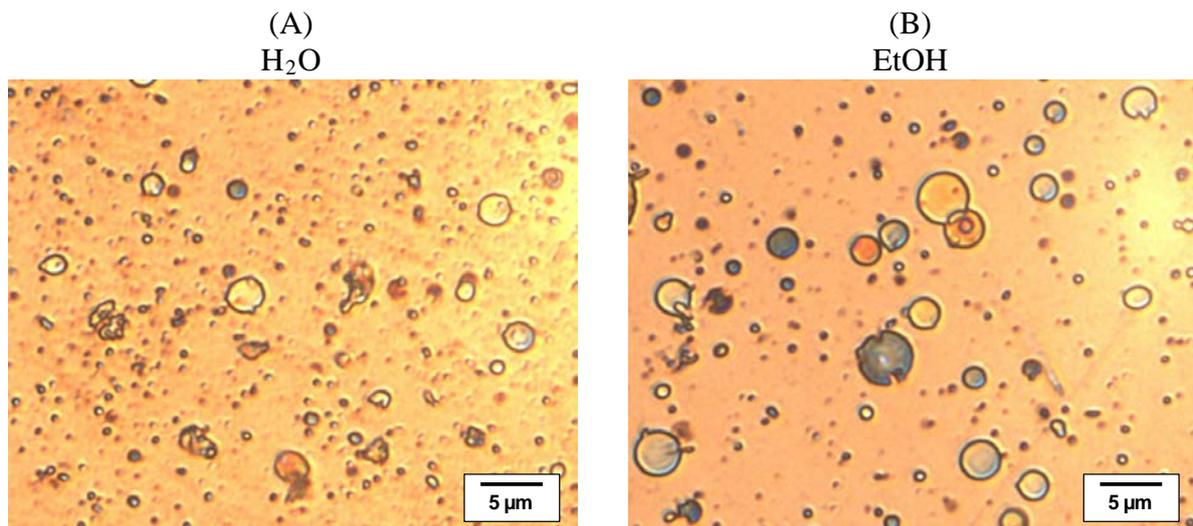


Figure 16 : photographies au microscope optique ($\times 800$) de lamelles réalisées par SPPS pour deux mélanges à une concentration de 0,1 M (A) $\text{ZrN-LaN}^{\text{H}}$ et (B) $\text{ZrN-LaN}^{\text{Et}}$

A partir des images de lamelles obtenues par microscopie optique, les tailles en surface (Γ_s) de celles-ci sont déterminées. La **Figure 17** présente les valeurs de taille en surface en fonction de la concentration pour les mélanges dans les différents milieux.

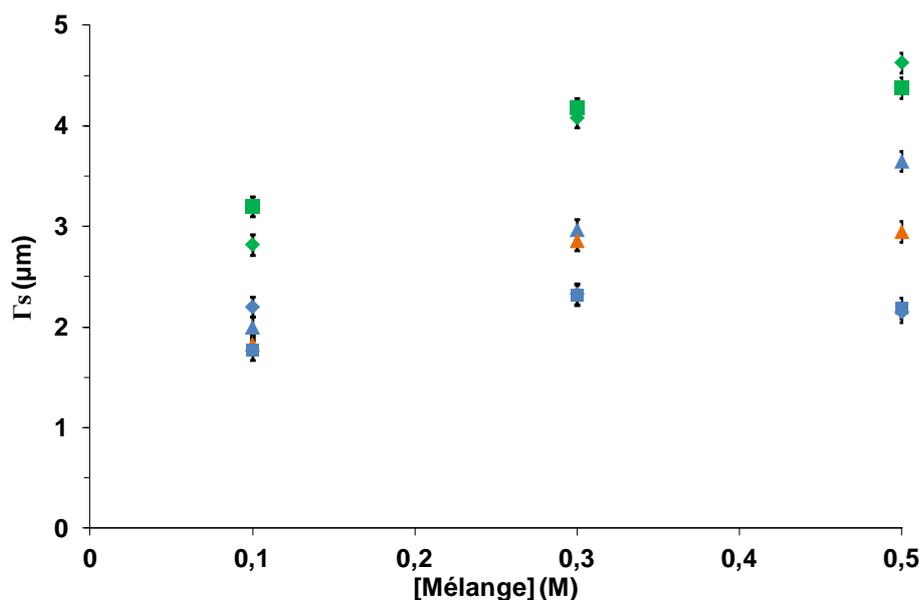


Figure 17 : valeurs de la taille en surface des lamelles (Γ_s) en fonction de la concentration des mélanges ZrAc-LaN (H_2O : ▲ et 75/25 : △), ZrCl-LaN (H_2O : ◆ et EtOH : ◇) et ZrN-LaN (H_2O : ■ et EtOH : □) ($\Gamma_s \pm 0,1\mu m$)

En milieu aqueux, pour les mélanges ZrCl-LaN^H et ZrN-LaN^H, les valeurs de Γ_s évoluent peu en fonction de la concentration. En effet, le mélange ZrCl-LaN^H présente des tailles de 2,2, 2,3 et 2,1 μm respectivement pour des concentrations de 0,1, 0,3 et 0,5 M. Tandis que pour le mélange ZrN-LaN^H, les tailles sont de 1,8, 2,3 et 2,2 μm . Par contre pour le mélange ZrAc-LaN^H, la valeur de Γ_s augmente significativement avec la concentration puisque les valeurs évoluent de 2,0 (0,1 M), 3,0 (0,3 M) et 3,6 μm (0,5 M).

En milieu alcoolique, pour les mélanges ZrCl-LaN^{Et} et ZrN-LaN^{Et}, la taille des lamelles augmente avec la concentration indépendamment du précurseur. En effet, ZrCl-LaN^{Et} présente des tailles de 2,8, 4,1 et 4,6 μm tandis que pour ZrN-LaN^{Et}, les tailles passent de 3,2, 4,2 et 4,4 μm respectivement pour des concentrations de 0,1, 0,3 et 0,5 M.

En milieu mixte, le mélange ZrAc-LaN^{75/25} présente une augmentation de la taille des lamelles avec la concentration puisque les valeurs sont de 1,8 (0,1 M), 2,8 (0,3 M) et 2,9 μm (0,5 M). Cependant, ces valeurs sont plus faibles que pour les deux autres mélanges en milieu alcoolique (ZrCl-LaN^{Et} et ZrN-LaN^{Et}).

Les tendances observées entre les différents mélanges de précurseurs montrent clairement l'effet simultané du solvant et de la concentration sur la taille des lamelles par SPPS. Afin d'établir des corrélations, la **Figure 18** présente les tailles en surface des lamelles en fonction

de la tension superficielle des mélanges de précurseurs dans les différents milieux à des concentrations de 0,1 et 0,5 M.

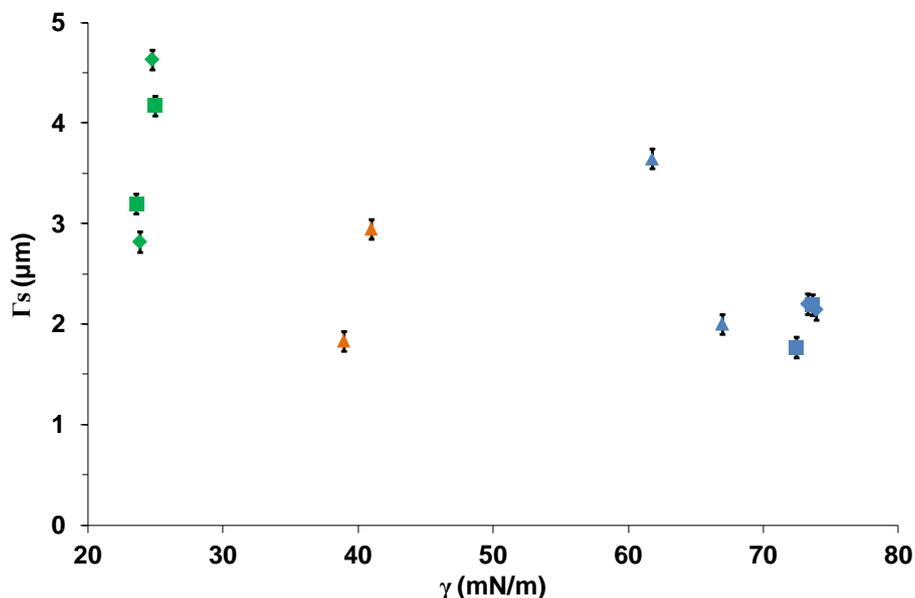


Figure 18 : valeurs de la taille en surface des lamelles en fonction de la tension superficielle des mélanges ZrAc-LaN (H₂O : ▲ et 75/25 : ▲), ZrCl-LaN (H₂O : ◆ et EtOH : ◆) et ZrN-LaN (H₂O : ■ et EtOH : ■) (0,1 et 0,5 M) ($\Gamma_s \pm 0,1 \mu\text{m}$)

Dans le cas des mélanges en milieu alcoolique de faible tension superficielle, les tailles des lamelles de ZrCl-LaN^{Et} et ZrN-LaN^{Et} sont plus importantes que dans les autres milieux pour une même concentration.

A l'opposé, pour une tension superficielle élevée en milieu aqueux, les tailles des lamelles des différents mélanges (ZrAc-LaN^H, ZrCl-LaN^H et ZrN-LaN^H) sont en général proches et de petites tailles ($\approx 2 \mu\text{m}$) pour les différentes concentrations, à l'exception du mélange ZrAc-LaN^H à 0,5 M (3,6 μm).

En milieu mixte de tension superficielle intermédiaire (ZrAc-LaN^{75/25}), la taille des lamelles dépend de la concentration en précurseurs. A faible concentration (0,1 M), les lamelles ont une taille de 1,8 μm proches des lamelles des autres mélanges en milieu aqueux (ZrCl-LaN^H et ZrN-LaN^H). Lorsque la concentration augmente (0,5 M), la taille augmente fortement (2,9 μm).

La **Figure 19** permet de corroborer les deux paramètres vus précédemment, influençant la taille des lamelles en fonction du rapport de la tension superficielle et de la concentration en précurseurs des mélanges dans différents milieux. La tendance observée peut s'expliquer

par les propriétés des solutions. En effet, un milieu aqueux semble favoriser la dispersion des espèces ioniques mais la forte enthalpie de vaporisation combinée à une tension superficielle élevée et une viscosité faible entraîne la formation de petites lamelles. A l'inverse, l'éthanol caractérisé par une faible tension superficielle et une viscosité élevée semble favoriser la coalescence des gouttes.

De plus, il est possible que le taux élevé d'évaporation de l'éthanol entraîne une précipitation plus rapide des précurseurs au sein du plasma, que pour un milieu aqueux. Par conséquent, la goutte précipitée serait faiblement soumise à la fragmentation dans l'écoulement plasma, et des gouttes plus importantes seraient formées résultant en la formation de lamelles de diamètre plus élevé. Alors qu'au sein d'une solution aqueuse, le taux d'évaporation serait plus « faible » et ceci entraînerait une fragmentation plus importante, de par une précipitation retardée et donc des lamelles plus petites seraient collectées.

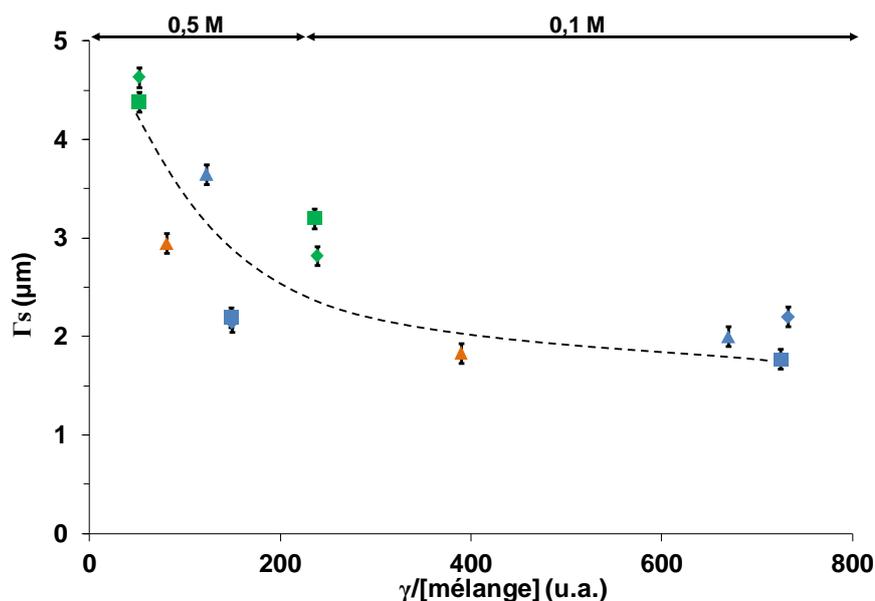


Figure 19 : valeurs de la taille en surface des lamelles obtenues par SPPS en fonction du rapport entre la tension superficielle et la concentration pour différentes solutions (H_2O : \blacktriangle et 75/25 : \blacktriangle), $ZrCl-LaN$ (H_2O : \blacklozenge et $EtOH$: \blacklozenge) et $ZrN-LaN$ (H_2O : \blacksquare et $EtOH$: \blacksquare) (0,1 et 0,5 M) ($\Gamma_s \pm 0,1 \mu m$)

La taille des lamelles de $La_2Zr_2O_7$ augmente avec la diminution de la tension superficielle des solutions et la concentration en précurseurs.

IV. CONCLUSION

L'objectif de ce chapitre était d'étudier les interactions entre les précurseurs et le solvant. Puis d'observer l'impact de ces derniers sur l'élaboration des poudres et des lamelles réalisées par SPPS.

La nature du précurseur de zirconium modifie les interactions avec les solvants puisque les contre-cations minérales (NO_3^- et Cl^-) présentent des caractéristiques proches des solvants à l'inverse du contre-cation organique (CH_3COO^-). La décomposition thermique d'une solution de précurseurs est principalement influencée par la nature du solvant. Les solutions alcooliques ($\text{ZrN-LaN}^{\text{Et}}$ et $\text{ZrCl-LaN}^{\text{Et}}$) présentent des énergies de décomposition plus faibles qui permettraient un meilleur traitement thermique du liquide dans l'écoulement plasma.

La synthèse des poudres de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ à partir des différents milieux réactionnels permet de montrer l'effet des précurseurs, des solvants mais également de la voie de synthèse sur la morphologie et la structure des poudres. La structure pyrochlore recherchée est favorisée par la voie citrate en milieu aqueux quel que soit le précurseur.

Finalement, la taille des lamelles recueillies lors du procédé SPPS dépend de la tension superficielle des solutions et des interactions précurseurs-solvants. Un solvant alcoolique permet d'obtenir des lamelles de tailles élevées (4,5 μm à 0,5 M).

A partir des différentes données sur les solutions de précurseurs et les lamelles de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ réalisées par SPPS, un modèle de fragmentation est proposé (**Figure 20**). La première fragmentation du jet de solution par le plasma est gouvernée par les caractéristiques du solvant par rapport aux précurseurs. De ce fait, la tension superficielle de l'éthanol étant plus faible que celle de l'eau, les gouttes plus petites seront plus facilement obtenues en milieu alcoolique qu'en milieu aqueux.

L'évaporation du solvant favoriserait la nucléation de particules $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. Par conséquent, la nucléation et la croissance des particules à partir d'une solution alcoolique seraient plus élevées. Ceci permettrait d'expliquer pourquoi lors de la seconde fragmentation des gouttes de tailles plus élevées sont observées en milieu alcoolique que celles obtenues en milieu aqueux. Ces hypothèses pourraient être confirmées ou rejetées par des mesures de diffusion de la lumière sur les différentes solutions après traitement thermique.

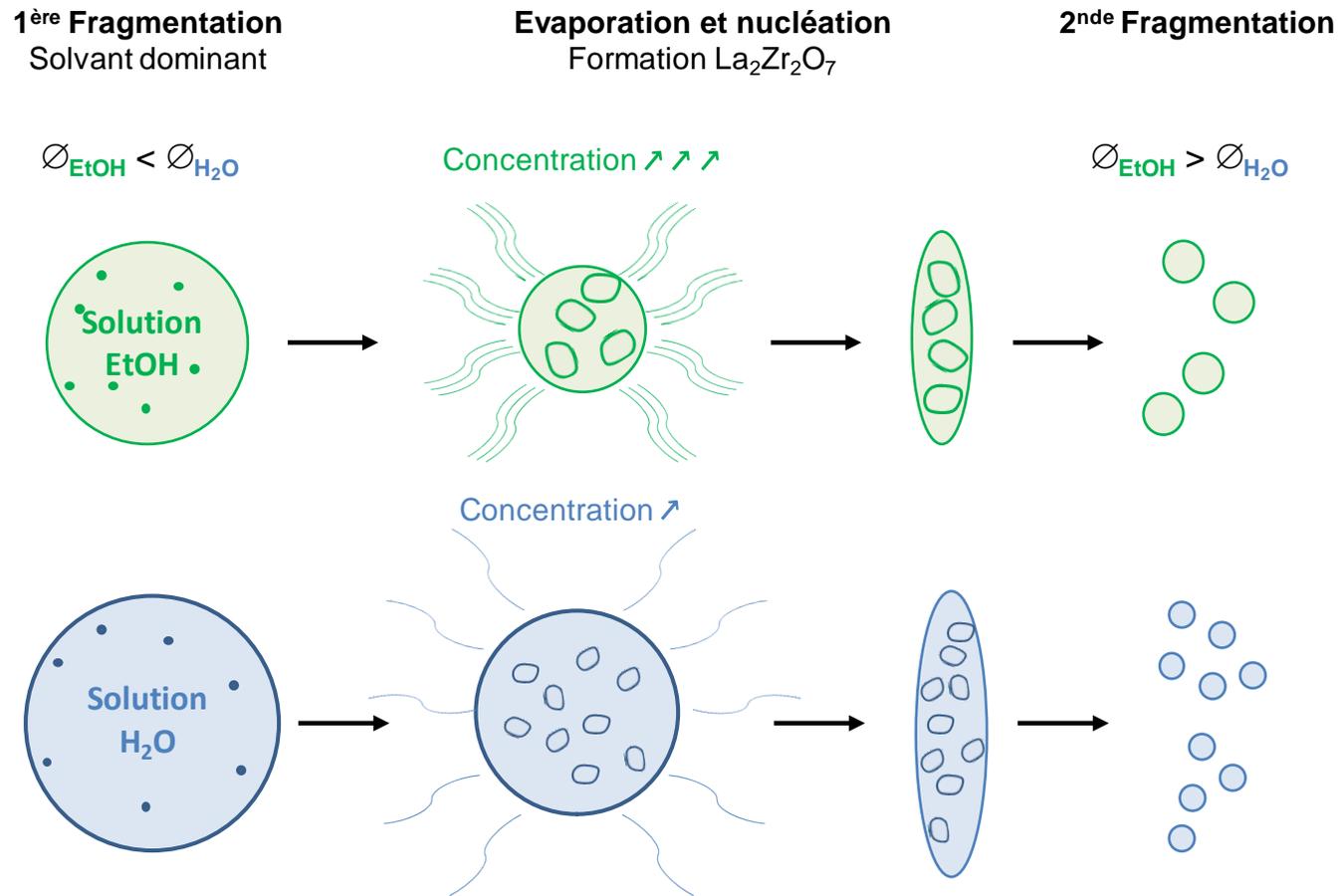


Figure 20 : Illustration des phénomènes de fragmentation et de synthèse de gouttes de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ dans un écoulement plasma

REFERENCES

- [1] W. Duarte, S. Rossignol, M. Vardelle, $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (LZ) coatings by liquid feedstock plasma spraying: The role of precursors, *J. Therm. Spray Technol.*, 2014, 23, p. 1425-1435.
- [2] W. Duarte, A. Meguekam, M. Colas, M. Vardelle, S. Rossignol, Effects of the counter-cation nature and preparation method on the structure of $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, *J. Mater. Sci.*, 2015, 50, p. 463-475.
- [3] R.C. Weast, CRC Handbook of Chemistry and Physics, 62th ed., CRC Press, 1981.
- [4] D.R. Lide, CRC Handbook of Chemistry and Physics, 79th ed., CRC Press, 1998.
- [5] H. Ghahremani, A. Moradi, J. Abedini-Torghabeh, S.M. Hassani, Measuring surface tension of binary mixtures of water + alcohols from the diffraction pattern of surface ripples, *Der Chim. Sin.*, 2011, 2, p. 212-221.
- [6] Y.F. Yano, Correlation between surface and bulk structures of alcohol-water mixtures, *J. Coll. Int. Sci.*, 2005, 284, p. 255-259.
- [7] A.H. Pelofsky, Surface Tension-Viscosity Relation for Liquids, *J. Chem. Eng. Data*, 1966, 11, p. 394-397.
- [8] H. Ghahremani, A. Moradi, J. Abedini-Torghabeh, S.M. Hassani, Measuring surface tension of binary mixtures of water + alcohols from the diffraction pattern of surface ripples, *Der Chim. Sin.*, 2011, 2, p. 212-221.
- [9] Y.F. Yano, Correlation between surface and bulk structures of alcohol-water mixtures, *J. Coll. Int. Sci.*, 2005, 284, p. 255-259.
- [10] G. Vazquez, E. Alvarez, J.M. Navaza, Surface tension of alcohol water + water from 20 to 50°C, *J. Chem. Eng. Data*, 1995, 40, p. 611-614.
- [11] C.S. Dutcher, A.S. Wexler, S.L. Clegg, Surface tensions of inorganic multicomponent aqueous electrolyte solutions and melts, *J. Phys. Chem. A*, 2010, 114, p. 12216-12230.
- [12] E.R.A Lima, B.M. de Melo, L.T. Baptista, M.L.L. Paredes, Specific ion effects on the interfacial tension of water/hydrocarbon systems, *Braz. J. Chem. Eng.*, 2013, 30, p. 55-62.
- [13] Y.F. Yano, Correlation between surface and bulk structures of alcohol-water mixtures, *J. Coll. Int. Sci.*, 2005, 284, p. 255-259.
- [14] M. Karppinen, P. Kylakoski, L. Niinisto, C. Rodellas, Thermal decomposition as a preparative route to anhydrous rare earth nitrates, *J. Therm. Anal.*, 1989, 35, p. 347-353.
- [15] W.W. Wendlandt, The thermolysis of the rare earth and other metal nitrates, *Anal. Chem. Acta*, 1956, 15, p. 435-439.

- [16] P. Fauchais, V. Rat, J.F. Coudert, R. Etchart-Salas, G. Montavon, Operating parameters for suspension and solution plasma-spray coatings, *Surf. Coat. Technol.*, 2008, 202, p. 4309-4317.
- [17] R.I. Olivares, The thermal stability of molten nitrite/nitrates salt for solar thermal energy storage in different atmospheres, *Sol. Energy*, 2012, 86, p. 2576-2583.
- [18] L.H. Peng, C.J. Tsai, Y.C. Ling, S.D. Wang, C.Y. Hsu, Thermal decomposition characteristics of poly[diethyl-2-(methacryloyloxy)ethyl phosphate] using thermogravimetric analysis/mass spectrometry, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2002, 85, p. 821-830.
- [19] E.E. Fileti, P. Chaudhuri, S. Canuto, Relative strength of hydrogen bond interaction in alcohol-water complexes, *Chem. Phys. Lett.*, 2004, 400, p. 494-499.
- [20] F.W. Poulsen, M. Glerup, P. Holtappels, Structure, Raman spectra and defect chemistry modeling of conductive pyrochlore oxides, *Solid State Ionics*, 2000, 135, p. 595-602.
- [21] Y. Tong, J. Zhu, L. Lu, X. Wang, X. Yang, Preparation and characterization of $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (Ln = La and Nd) nanocrystals and their photocatalytic properties. *J. Alloys Compd.*, 2008, 465, p. 280-284.
- [22] C. Wang, Y. Wang, Y. Cheng, W. Huang, Z.S. Khan, X. Fan, Y. Wang, B. Zou, X. Cao, Preparation and thermophysical properties of nano-sized $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (Ln = La, Nd, Sm and Gd) ceramics with pyrochlore structure, *J. Mater. Sci.*, 2012, 47, p. 4392-4399.
- [23] M. Mikami, S. Nakamura, Electronic structure of rare-earth sesquioxides and oxysulfides. *J. Alloys Compd.*, 2006, 408-412, p. 687-692.
- [24] A. Orera, G. Larraz, M.L. Sanjuan, Spectroscopic study of the competition between dehydration and carbonation effects in La_2O_3 -based materials, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2013, 33, p. 2103-2110.
- [25] P. Barberis, T. Merle-Méjean, P. Quintard, On Raman spectroscopy of zirconium oxide films, *J. Nucl. Mater.*, 1997, 246, p. 232-243.
- [26] S. N. Basahel, T.T. Ali, M. Mokhtar, K. Narasimharao, Influence of the crystal structure of nanosized ZrO_2 on photocatalytic degradation of methyl orange, *Nano Research Lett.*, 2015, 10, p. 73-86.
- [27] M. Li, Z. Feng, G. Xiong, P. Ying, Q. Xin, C. Li, Phase transformation in the surface region of zirconia detected by UV Raman spectroscopy, *J. Phys. Chem. B*, 2001, 105, p. 8107-8111.

- [28] Y.F. Li, J.F. Huang, L.Y. Cao, J.P. Wu, J. Fei, Effects of different solvents on preparation of $\text{La}_3\text{Cu}_2\text{O}_4$ crystallites synthesized by sol-gel process, *Gong Cai/J. Funct. Mater.*, 2012, 43, p. 2049-2051.
- [29] D. Prusty, A. Pathak, A. Chintla, B. Mukherjee, A. Chowdhury, Structural investigations on the compositional anomalies in lanthanum zirconate system synthesized by coprecipitation method, *J. Am. Ceram. Soc.*, 2014, 97, p. 718-724.
- [30] R.C. Biswal, K. Biswas, Synthesis and characterization of Sr^{2+} and Mg^{2+} doped LaGaO_3 by coprecipitation method followed by hydrothermal treatment for solid oxide fuel cell applications, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2013, 33, p. 3053-3058.
- [31] M. Peiteado, Y. Iglesias, J De Frutos, J.F. Fernandez, A.C. Caballero, Preparation of ZnO-SnO_2 ceramic materials by a coprecipitation method, *Bol. Soc. Esp. Ceram.*, 2006, 45, p. 158-162.
- [32] H. Chen, Y. Gao, Y. Liu, H. Luo, Coprecipitation synthesis and thermal conductivity of $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, *J. Alloys Compd.*, 2009, 480, p. 843-848.
- [33] A.D.O Cavalcante, M.C.C. Ribeiro, M.S. Skaf, Polarizability effects on the structure and dynamics of ionic liquids, *J. Chem. Phys.*, 2014, 140 (N°144108) p. 1-10.
- [34] L. Duan, S. Jia, L. Zhao, Study on morphologies of Co microcrystals produced by solvothermal method with different solvents, *Mater. Res. Bull.*, 2010, 45, p. 373-376.
- [35] L. Lallemand, N. Roussel, G. Fantozzi, V. Garnier, G. Bonnefont, T. Douillard, B. Durand, S. Guillemet-Fristsch, J.Y. Cahne-ching, D. Garcia-Gutierrez, J. Aguilar-Garib, Effect of amount of doping agent on sintering, microstructure and optical properties of Zr and La-doped alumina sintered by SPS, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2014, 34, p. 1279-1288.

Chapitre IV :

**Elaboration de différentes microstructures de
dépôts par SPPS**

Une seule microstructure de dépôts dense fissurée verticalement a été développée par SPPS pour des applications barrières thermiques [1, 2]. La microstructure est largement influencée, par (i) la cinématique du substrat et de la torche, (ii) la rugosité du substrat et (iii) la vitesse des particules impactantes dépendant du jet plasma. Ce chapitre a pour but de réaliser différentes microstructures de dépôts par SPPS et de mettre en évidence les paramètres permettant leur réalisation à partir de deux torches industrielles (F4 et Triplex).

I. VITESSE DE PARTICULES DANS L'ÉCOULEMENT PLASMA

Les mesures de vélocimétrie par images de particules ont été réalisées avec les torches F4 et Triplex et à partir de différentes solutions $^{\text{H}}\text{ZrAc-LaN}^{1,0\text{M}}$ et $^{\text{Et}}\text{ZrCl-LaN}^{1,0\text{M}}$. Avant d'estimer l'influence du type de solvant sur la vitesse des particules, l'étude se focalise sur l'effet de la composition et des débits du gaz plasma, puis de la position de l'injecteur sur la vitesse des particules.

1. Compositions et débits volumiques des gaz

Les vitesses de particules dépendent des vitesses d'écoulement du plasma. Ces vitesses peuvent être estimées en les calculant à partir des paramètres de fonctionnement et des caractéristiques de la torche utilisée. La **Figure 1** présente les vitesses d'écoulement calculées en fonction de l'enthalpie massique de différentes compositions réalisées avec les torches F4 (●) et Triplex (●). Concernant la torche F4, la composition $\text{Ar}_{45}\text{He}_{45}\text{H}_3$ utilisée dans cette étude est caractérisée par une vitesse d'écoulement de 2000 m/s, une enthalpie de 13 MJ/kg et une stabilité du jet plasma élevées grâce à d'importants débits volumiques d'argon et d'hélium. La vitesse d'écoulement de la composition $\text{Ar}_{45}\text{He}_{45}\text{H}_3$ est beaucoup plus élevée que celles des compositions à base d'hydrogène ($\text{Ar}_{33}\text{H}_{10}$ et $\text{Ar}_{50}\text{H}_{10}$) ou d'hélium ($\text{Ar}_{40}\text{He}_{20}$), proches de 1000 m/s (**Figure 1**, ●). Néanmoins, les enthalpies massiques des autres formulations sont proches, autour de 12 MJ/kg quelles que soient les compositions de gaz.

Des mesures complémentaires sont réalisées avec une torche Triplex. Cette torche permet de générer des écoulements une plus grande plage de valeurs de vitesse d'écoulement et surtout d'enthalpie, du fait de débits volumiques de gaz plus importants que la torche F4, mais également de tensions d'arc électrique élevées (≈ 100 V). Pour des vitesses d'écoulement proches (≈ 2100 m/s) (**Figure 1**, ●), l'enthalpie massique dépend du débit volumique d'argon et de la proportion d'hélium. En effet, pour la composition $\text{Ar}_{15}\text{He}_{50}$,

l'enthalpie massique du jet plasma est de 43 MJ/kg pour un débit faible d'argon (15 L/min) alors qu'elle chute à une valeur de 17 MJ/kg, pour la composition $\text{Ar}_{50}\text{He}_{10}$, avec un débit d'argon de (50 L/min). L'augmentation des débits de gaz permet d'augmenter la vitesse d'écoulement : pour des débits de 60 ($\text{Ar}_{50}\text{He}_{10}$), 75 ($\text{Ar}_{45}\text{He}_{30}$) et 90 L/min ($\text{Ar}_{80}\text{He}_{10}$), les valeurs de vitesse sont respectivement d'environ 2200, 2500 et 2800 m/s. L'augmentation de la vitesse d'écoulement se fait ainsi au détriment de l'enthalpie massique.

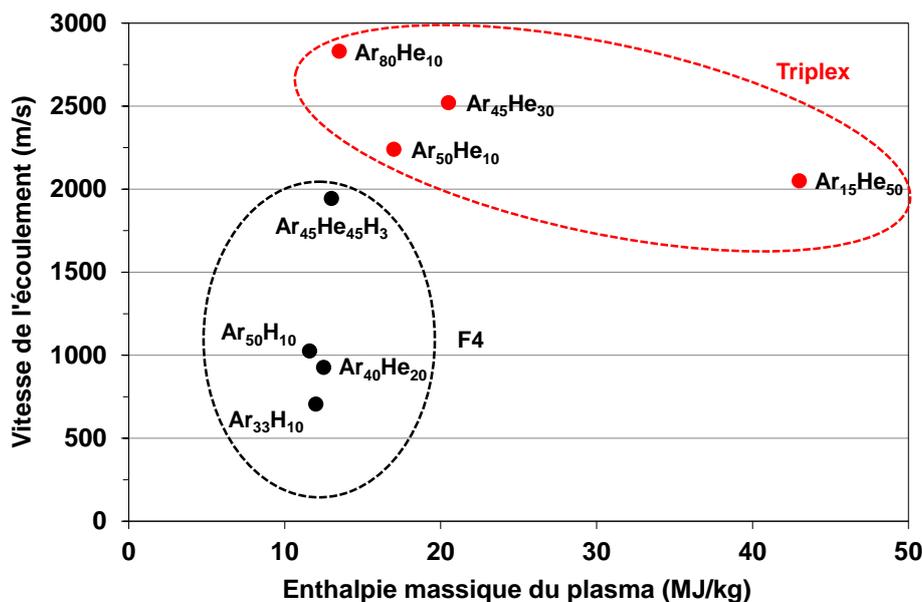


Figure 1 : Vitesses calculées de l'écoulement plasma en fonction de l'enthalpie massique pour différentes compositions et débits volumiques de gaz avec les torches F4 (●) et Triplex (●)

Ces évolutions observées des vitesses d'écoulement du plasma en fonction du type de torche et de la composition de gaz, laissent supposer également une évolution de la vitesse des particules. La **Figure 2** illustre l'évolution de la vitesse de particules d'une solution alcoolique, pour différentes compositions de gaz plasmagène, injectée avec un angle de 75° à contre-courant du jet plasma. Ces évolutions de vitesse sont similaires (phases d'accélération et de décélération des particules) mais des différences sont à noter pour l'accélération, les vitesses maximales atteintes et la position du maximum de vitesse.

La composition $\text{Ar}_{45}\text{He}_{45}\text{H}_3$ (**Figure 2.a**), utilisée avec la torche F4, présente une accélération importante ($\approx 28 \text{ m/s}^2$) permettant d'atteindre une vitesse maximale d'environ 360 m/s. La décélération des particules s'opère rapidement après le maximum de vitesse.

Pour la torche Triplex, une composition de gaz caractérisée par une majorité d'hélium $\text{Ar}_{15}\text{He}_{50}$ (**Figure 2.a'**) présente une accélération de particules faible ($\approx 23 \text{ m/s}^2$), et donc une

vitesse maximale faible de 300 m/s à 42 mm. Pour des mélanges de gaz contenant une majorité d'argon et des débits volumiques proches $\text{Ar}_{50}\text{H}_{10}$ (**Figure 2.b'**), $\text{Ar}_{45}\text{He}_{30}$ (**Figure 2.c'**), l'accélération des particules est identique ($\approx 36 \text{ m/s}^2$) et les vitesses maximales atteintes sont proches de 450 m/s. Par contre, le mélange $\text{Ar}_{50}\text{H}_{10}$ induit une légère décélération à partir de 33 mm au lieu de 42 mm pour $\text{Ar}_{45}\text{He}_{30}$, du fait d'un débit total de gaz plus faible et donc une longueur de jet plus faible.

Lorsque le débit d'argon augmente $\text{Ar}_{80}\text{He}_{10}$ (**Figure 2.d'**), l'accélération des particules est la plus élevée ($\approx 46 \text{ m/s}^2$) avec un palier de vitesse très étendu entre 33 et 51 mm. De plus, la vitesse maximale est plus élevée que pour les autres mélanges (540 m/s). Cette composition pourrait être retenue pour favoriser l'étalement des gouttes submicroniques, au détriment de l'enthalpie.

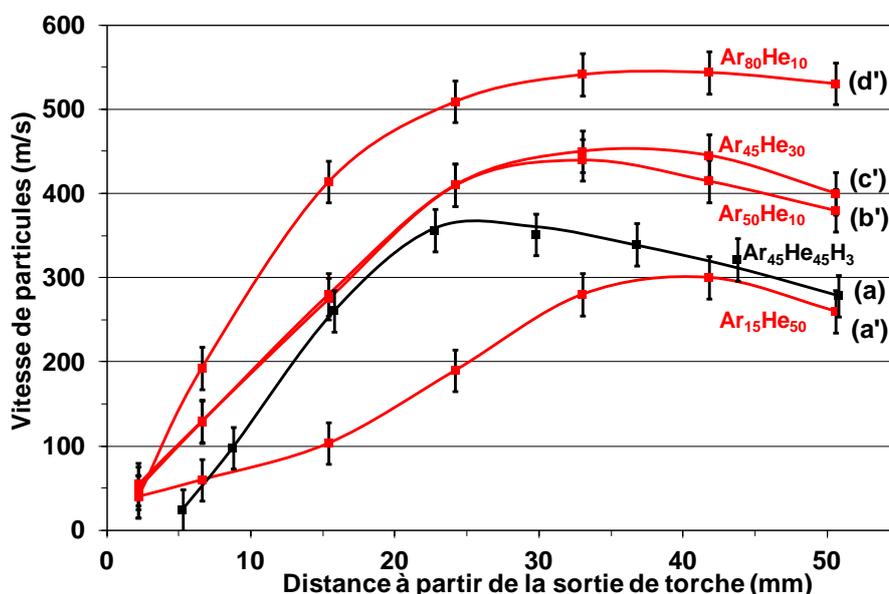


Figure 2 : évolution axiale de vitesse de particules en fonction de la composition des gaz (a) $\text{Ar}_{45}\text{He}_{45}\text{H}_3$, (a') $\text{Ar}_{15}\text{He}_{50}$, (b') $\text{Ar}_{50}\text{He}_{10}$, (c') $\text{Ar}_{45}\text{He}_{30}$ et (d') $\text{Ar}_{80}\text{He}_{10}$ pour une solution alcoolique injectée à 75° et des torches F4(■) et Triplex (■) ($V \pm 25 \text{ m/s}$)

2. Nature du solvant

Les études de la décomposition des solutions présentées au Chapitre III ont montré que les énergies de décomposition variaient en fonction de la nature du solvant. Or pour le procédé SPPS, la source d'énergie est le plasma. Il paraît donc intéressant d'évaluer si le type de solvant a une incidence sur la vitesse des particules.

La **Figure 3(A,B)** présente l'évolution axiale de la vitesse des particules pour les torches F4 (**Figure 3.A**) et Triplex (**Figure 3.B**) en fonction de la nature du solvant lorsque la solution est injectée à 75° respectivement dans des écoulements plasma $Ar_{45}He_{45}H_3$ et $Ar_{50}He_{10}$. Les profils de ces évolutions sont relativement semblables quelle que soit la nature du solvant et la torche utilisée mais avec des différences plus marquées pour la Triplex.

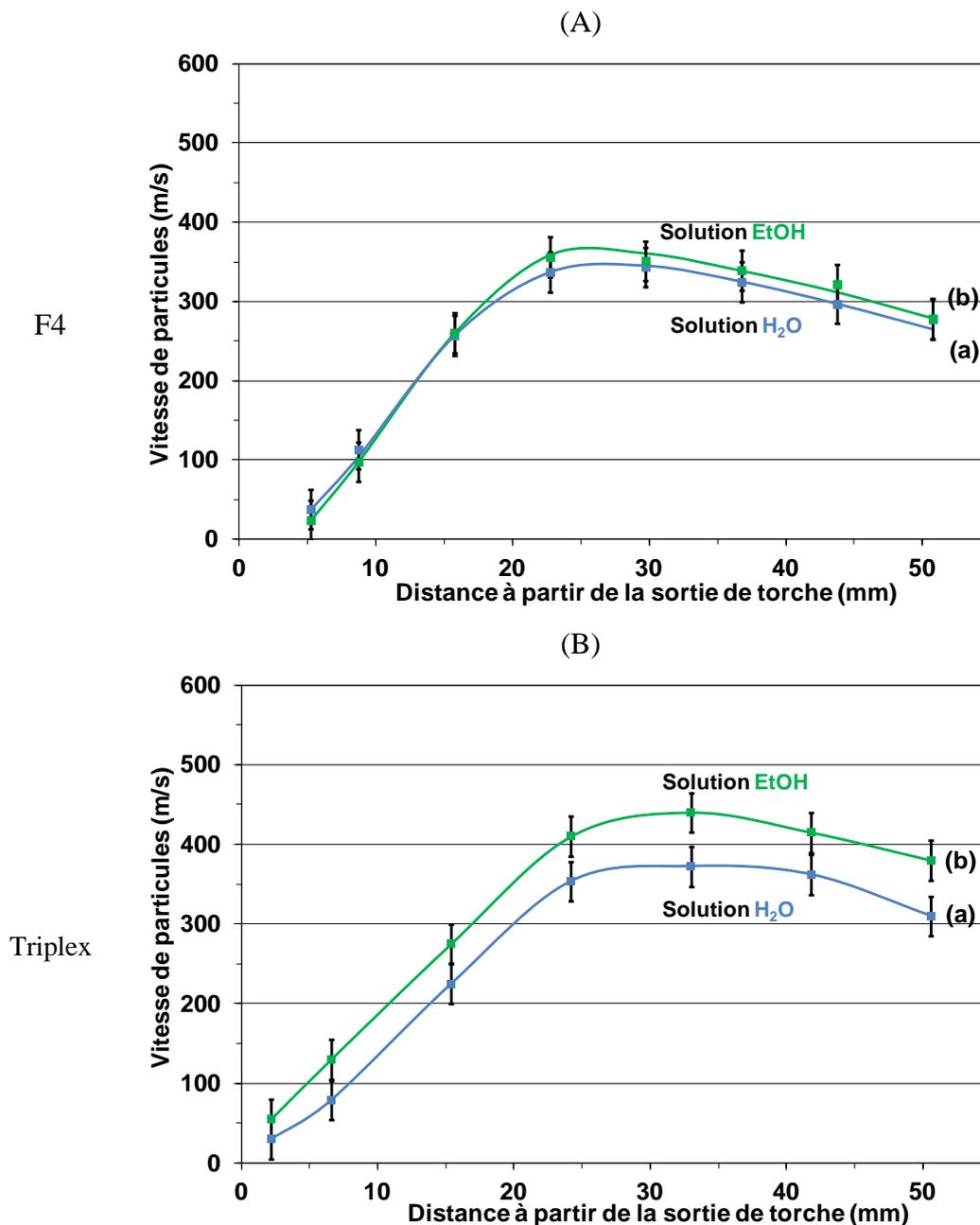


Figure 3 : évolution axiale de vitesse de particules, avec une torche (A) F4 ($Ar_{45}He_{45}H_3$) et (B) Triplex ($Ar_{50}He_{10}$), en fonction de la nature du solvant (a) solution aqueuse (■) et (b) solution alcoolique (■) pour une injection à 75° ($V \pm 25$ m/s)

D'une façon générale, les vitesses de particules obtenues avec une solution aqueuse sont plus faibles que celles d'une solution alcoolique. Les vitesses des particules avec la torche F4 sont proches, 340 et 360 m/s respectivement pour des solutions aqueuses et alcooliques à 25 mm (**Figure 3.A**). De même avec la torche Triplex, la vitesse maximale à 35 mm est d'environ 375 m/s pour la solution aqueuse contre 450 m/s pour la solution alcoolique, soit une variation de l'ordre de 15 % (**Figure 3.B**). La différence de vitesse de particules entre les deux torches s'explique par une vitesse de jet plasma plus importante pour la torche Triplex (2500 m/s) que pour la torche F4 (2000 m/s).

Malgré une fragmentation différente dans les deux cas, cet écart est principalement dû à la différence de vitesse des écoulements plasma. En effet, la vitesse de l'écoulement plasma est liée entre autre à la température de celui-ci et à l'évaporation du solvant injecté, entraînant un refroidissement de l'écoulement. L'enthalpie de vaporisation de l'éthanol (38,5 kJ/mol) étant inférieure à celle de l'eau (40,7 kJ/mol), le solvant alcoolique, consommant peu d'énergie, refroidit moins le plasma que l'eau. Les vitesses du jet plasma et des particules sont donc un peu plus élevées que dans le cas de la solution aqueuse.

La **Figure 4** présente des mesures de vitesse de particules suivant le rayon du jet à une distance de 40 mm et dans des conditions similaires (Triplex, Ar₅₀He₁₀, 75°). L'évolution radiale de la vitesse des particules est de forme gaussienne centrée sur l'axe de la tuyère (0 mm) quel que soit le solvant. Le maximum de vitesse est atteint au niveau de l'axe de la tuyère et décroît très rapidement de part et d'autre de l'axe de la tuyère. Les résultats confirment que les particules issues d'une solution alcoolique ont une vitesse plus élevée proche de l'axe que celles issues d'une solution aqueuse. Les ouvertures de jet de particules sont faibles. Quel que soit le solvant, les largeurs à mi-hauteur sont de 8,4 et 9,2 mm respectivement pour des solutions aqueuse et alcoolique. La composante axiale des vitesses est donc très forte comparée à la composante radiale et les jets de particules sont très étroits.

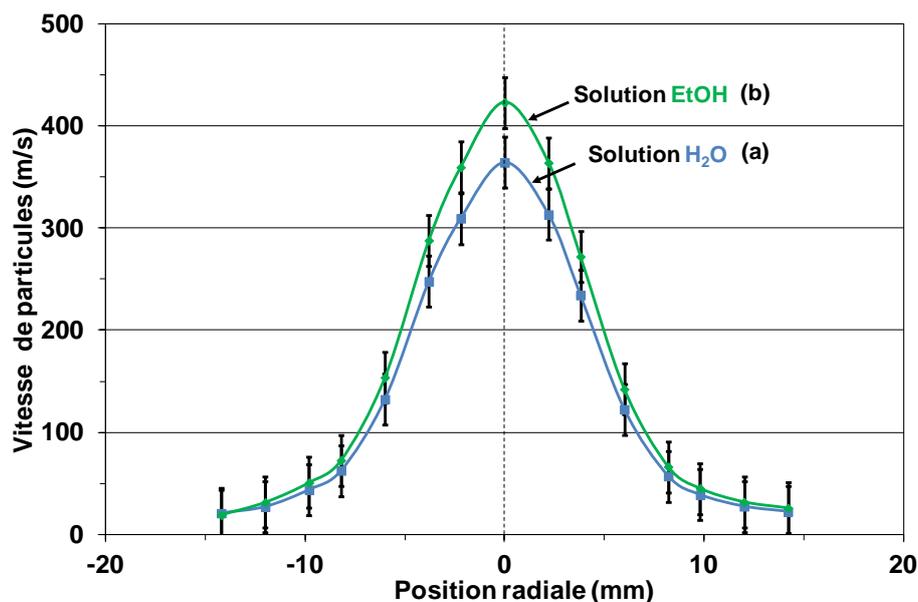


Figure 4 : évolution radiale de vitesse de particules, à 40 mm, en fonction de la nature du solvant (a) solution aqueuse (■) et (b) solution alcoolique (■) pour une injection à 75° et une torche Triplex (Ar₅₀He₁₀) ($V \pm 25$ m/s)

3. Position de l'injecteur d'intrants liquides

La **Figure 5(A,B)** montre l'évolution de la vitesse de particules, pour les torches F4 et Triplex, d'une solution alcoolique injectée selon différents angles (75 et 90°) respectivement dans des écoulements plasma Ar₄₅He₄₅H₃ et Ar₅₀He₁₀. Pour un angle d'injection de 75° et la torche F4 (**Figure 5(A.a)**), les particules subissent une accélération jusqu'à 20 mm et atteignent une vitesse maximale (360 m/s) à une distance courte de 26 mm suivi d'une décélération importante. Lors d'une injection à 90° (**Figure 5(A.b)**), l'accélération est légèrement supérieure (23 mm), et la vitesse maximale des particules, estimée à 400 m/s, est atteinte à une distance supérieure (30 mm).

La même tendance est observée avec l'utilisation de la torche Triplex mais les accélérations et les vitesses maximales de particules sont supérieures grâce à une vitesse plus élevée de l'écoulement plasma Ar₅₀He₁₀ (**Figure 5.B**). La vitesse maximale pour une injection à 75° est d'environ 440 m/s à 32 mm alors que lorsque la solution est injecté à 90°, l'accélération est plus importante (33 mm) ainsi que la vitesse maximale (≈ 510 m/s à 35 mm).

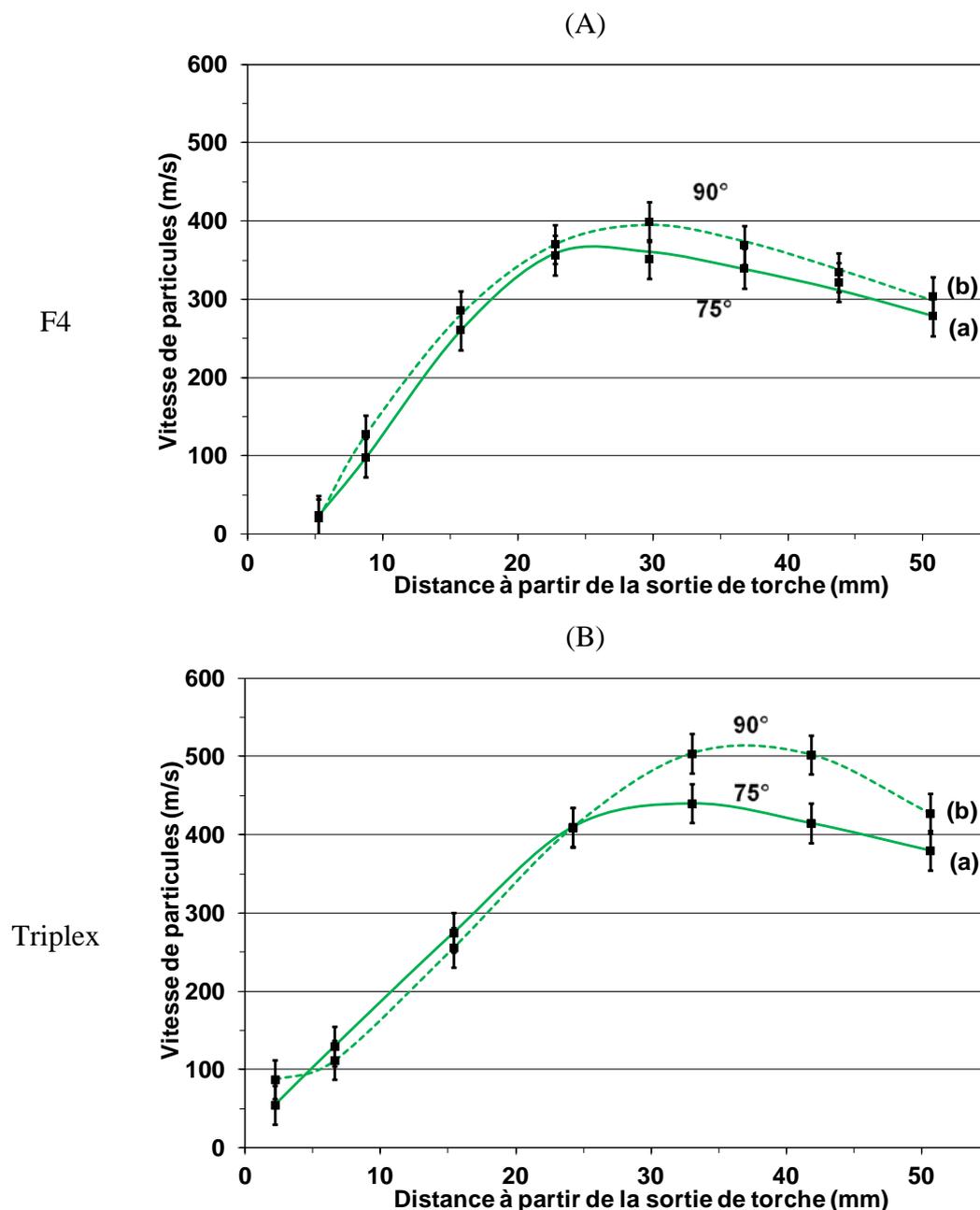


Figure 5 : évolution axiale de vitesse de particules, torche (A) F4 ($Ar_{45}He_{45}H_3$) et (B) Triplex ($Ar_{50}He_{10}$), en fonction de l'angle d'injection (a : 75° et b : 90°) et une solution alcoolique ($V \pm 25$ m/s)

Ces différences d'évolution de vitesses axiales pour les deux angles d'injection, particulièrement marquées pour la torche Triplex, peuvent s'expliquer par une fragmentation différente du jet de solution par le plasma. En effet lors d'une injection à 75°, la solution pénètre à contre-courant du plasma et atteint des zones de vitesses de jet plasma légèrement plus élevées. La fragmentation de la solution injectée à 75° serait donc plus efficace et les gouttes formées seraient de tailles plus faibles que lors d'une injection de la solution pour un

angle de 90°. Les particules microniques injectées à 75° ont au départ des accélérations plus faibles en raison de l'effet Knudsen de raréfaction [3, 4] d'autant plus marqué que les particules submicroniques sont petites. Dans le cas d'un écoulement plasma ($T = 12000$ K), le libre parcours moyen des molécules du gaz est de l'ordre de quelques micromètres, or les particules résultantes de la fragmentation du jet de solution (SPPS) ont des tailles du même ordre de grandeur. Par conséquent, les plus faibles collisions entre les molécules de gaz et les particules entraînent une accélération plus faible.

La vitesse des particules peut être contrôlée par différents paramètres. Des valeurs de vitesse élevées sont obtenues par :

- *un débit volumique total de gaz élevé majoritairement constitué d'argon*
- *une injection de la solution selon un angle de 90°C par rapport à l'axe de la torche*
- *l'utilisation d'un solvant alcoolique*
- *l'utilisation d'une torche Triplex*

Pour des raisons techniques de disponibilité de la torche Triplex, la majorité des dépôts ont été réalisés avec la torche F4.

II. MICROSTRUCTURES DE DEPOTS REALISEES AVEC UNE TORCHE F4

1. Utilisation d'une cinématique en rotation

Afin d'obtenir un dépôt uniforme sur l'ensemble du substrat, il est nécessaire de mettre en œuvre une cinématique de la torche et/ou du substrat. La cinématique en rotation est caractérisée par un balayage vertical de la torche face aux substrats mis en rotation. Cette cinématique permet des déplacements de cible très rapides et tendrait à favoriser une homogénéisation de la microstructure.

a. Effet de la température de tir

La température de tir est un paramètre qui sera à corréler à la décomposition des précurseurs s'effectuant à différentes températures et qui impacterait la microstructure du dépôt. Le problème avec une cinématique en rotation est qu'il est difficile d'atteindre des

températures de plus de 600°C, à cause d'une vitesse de rotation importante et de la nécessité de maintenir un refroidissement afin de ne pas détériorer le matériel.

Pour être dans la gamme de température admissible, des dépôts sont réalisés avec une solution alcoolique (${}_{Et}^{SPPS}D^{ZrCl}_{0,5M}$) permettant de diminuer l'énergie absorbée au plasma et donc d'augmenter la température de l'écoulement et ainsi celle de la face du substrat exposée au plasma (appelée « température de tir »). La **Figure 6** présente l'évolution de la microstructure de ces dépôts en fonction de la température de tir et de la pression d'air de 0,40 et 0,25 MPa permettant d'atteindre respectivement 350 et 520°C. La microstructure du dépôt à 350°C (**Figure 6.A**) est hétérogène et présente des porosités probablement dues à la présence de gouttes mal traitées thermiquement. En revanche, une température de 520°C permet une densification de la microstructure du dépôt tout en maintenant son homogénéité (**Figure 6.B**).

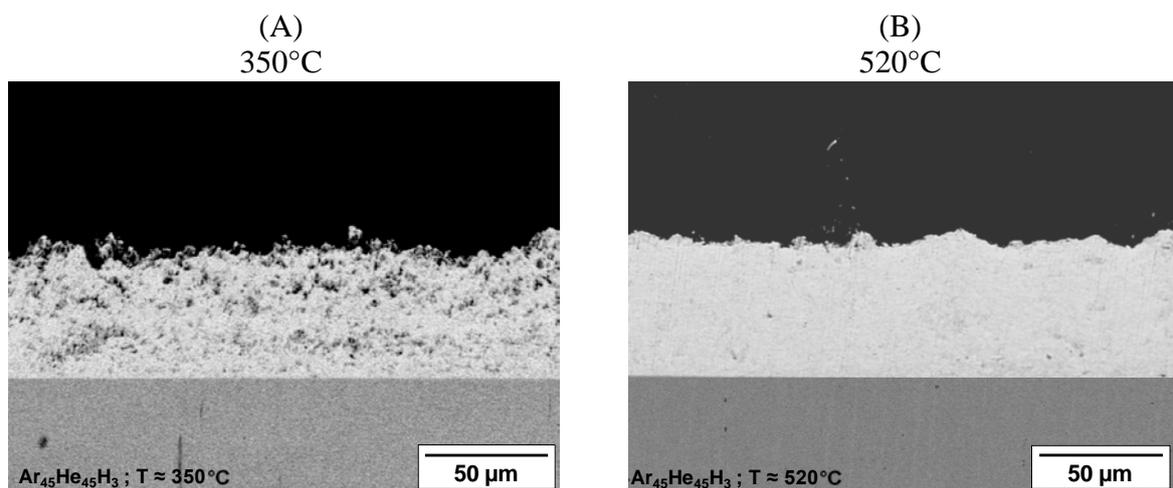


Figure 6 : évolution de la microstructure de dépôts (${}_{Et}^{SPPS}D^{ZrCl}_{0,5M}$) en fonction de la température de tir (A) 350 et (B) 520°C

b. Nature des précurseurs et solvants

La **Figure 7(A,B)** regroupe les micrographies de dépôts SPPS obtenus par la torche F4 de différentes solutions de précurseurs en milieux aqueux et alcoolique sur un substrat poli. Les dépôts ${}_{H}^{SPPS BT}D^{ZrN}_{0,5M}$ et ${}_{H}^{SPPS BT}D^{ZrCl}_{0,5M}$ présentent une microstructure poreuse constituée de défauts de forme conique en surface du dépôt (**Figure 7(A.1 et B.1)**). En revanche en milieu alcoolique, les dépôts ${}_{Et}^{SPPS BT}D^{ZrN}_{0,5M}$ et ${}_{Et}^{SPPS BT}D^{ZrCl}_{0,5M}$ sont denses et homogènes (**Figure 7(A.2 et B.2)**).

La nature des précurseurs chimiques, nitrate (ZrN-LaN) (**Figure 7.A**) ou chlorure (ZrCl-LaN) (**Figure 7.B**), n'entraîne pas de modification de la microstructure, l'effet du solvant est donc prépondérant sur celui des précurseurs.

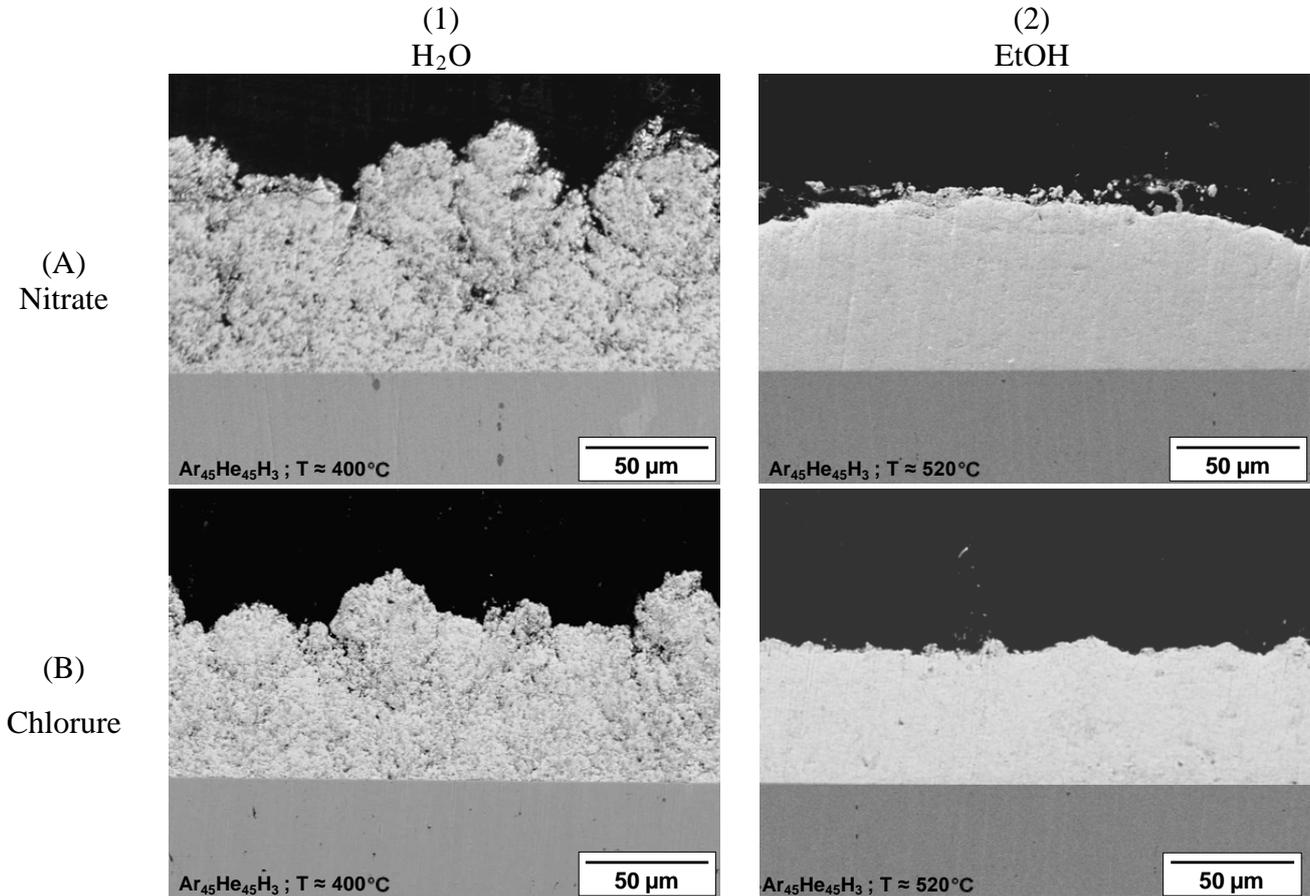


Figure 7 : évolution de la microstructure des dépôts réalisés par la torche F4 à partir de solutions à base (A) de nitrate (${}^{SPPS BT}D^{ZrN}_{0,5M}$) et (B) de chlorure (${}^{SPPS BT}D^{ZrCl}_{0,5M}$) en milieux (1) aqueux et (2) alcoolique

c. Etat de surface du substrat

La **Figure 8** présente l'évolution des microstructures de dépôts réalisés à partir d'une solution alcoolique (${}^{SPPS}D^{ZrCl}_{0,5M}$) en fonction de la rugosité moyenne (Ra) du substrat. Pour une surface polie miroir caractérisée par une rugosité très faible ($Ra \approx 0,01 \mu m$), la microstructure du dépôt est dense et homogène sur l'ensemble du dépôt (**Figure 8.A**). Lorsque la rugosité augmente ($Ra \approx 5,0 \mu m$), la microstructure est modifiée avec la présence de défauts de forme conique créés par les aspérités du substrat (**Figure 8.B**). Les particules submicroniques suivent l'écoulement du jet plasma en ayant une trajectoire parallèle au

substrat, favorisant l'ancrage préférentiellement sur les aspérités permettant la formation de colonnes dans le dépôt [5, 6].

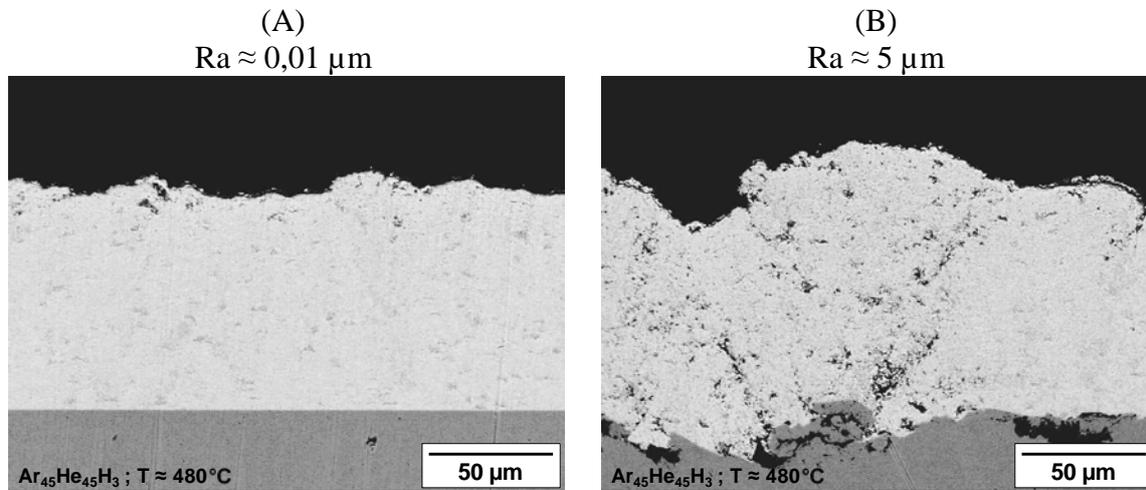


Figure 8 : évolution de la microstructure de dépôts $Et^{SPPS}D^{ZrCl}_{0,5M}$ sur des substrats de différentes rugosités (A) $Ra \approx 0,01 \mu m$ et (B) $Ra \approx 5 \mu m$

d. Détermination d'une concentration en précurseurs adaptée

La concentration en précurseurs doit être fixée, permettant pour une cinématique en rotation la réalisation d'un dépôt homogène et épais (200-300 μm), tout en limitant les coûts de préparation des solutions.

La **Figure 9** présente les dépôts obtenus par la torche F4 à partir d'une solution aqueuse $ZrAc-LaN^H$ de différentes concentrations (1,0 ; 1,5 ; 2,0 ; 2,5 M). Pour une concentration de 1,0 M (**Figure 9.A**), le dépôt est dense et relativement homogène bien que quelques défauts soient présents en surface du dépôt. L'épaisseur moyenne sur l'ensemble du dépôt est de 220 μm. Ces défauts ne sont généralement pas observés dans la littérature [7] et pourraient s'expliquer par une cinématique différente de type XY.

Lorsque la concentration en précurseurs augmente, les défauts sont plus nombreux et leur croissance amplifiée. En effet, pour la concentration la plus élevée de 2,5 M (**Figure 9.D**), le dépôt est dense à proximité du substrat mais rapidement la microstructure se dégrade. Il est à noter que l'épaisseur du dépôt augmente avec la concentration (ep. = 310, 410 et 415 μm respectivement pour 1,5, 2,0 et 2,5 M). L'épaisseur croît peu pour des concentrations très élevées (2,0 et 2,5 M). Des mesures de tension superficielle sur ces deux solutions montrent des valeurs similaires respectivement de 57,8 et 57,7 mN/m, permettant de présumer que les tailles de gouttes sont similaires quelle que soit la concentration. De plus, il est possible que

la quantité de matière, pour ce domaine de concentration, soit trop importante pour être entièrement traitée par le jet plasma et donc limiterait l'épaisseur du dépôt.

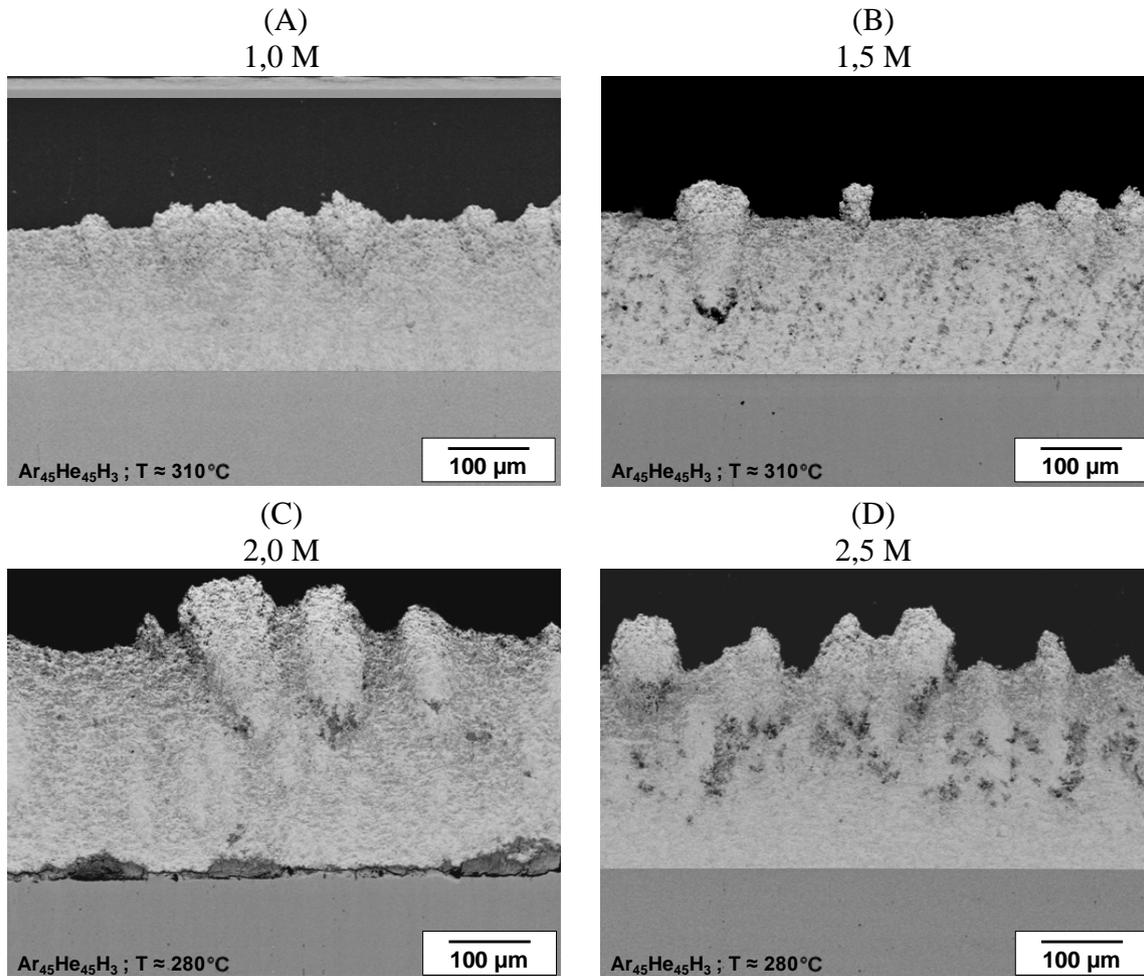


Figure 9 : micrographies MEB de dépôts $H^{SPPS}D^{ZrAc}$ par la torche F4 en fonction de la concentration en précurseurs (A) 1,0, (B) 1,5 (C) 2,0 et (D) 2,5 M ($T = 300^{\circ}C$)

La cinématique en rotation permet la réalisation de microstructures de dépôts relativement homogènes :

- *poreuse avec des défauts coniques par l'utilisation d'un solvant aqueux*
- *dense avec une solution alcoolique et une température de tir d'environ $500^{\circ}C$*

L'augmentation de la rugosité modifie l'empilement des particules submicroniques et la microstructure du dépôt en favorisant la création de défauts se propageant à travers l'épaisseur du dépôt.

Une concentration de 1,0 M permet d'obtenir une microstructure homogène, une épaisseur de l'ordre de 220 µm tout en limitant les coûts en précurseurs.

2. Utilisation d'une cinématique XY

La cinématique en rotation permet la réalisation d'une microstructure plutôt homogène et dense. La réalisation de dépôt nécessite au préalable une optimisation des paramètres de balayage qui sont le pas, correspondant à l'espacement entre deux cordons horizontaux, et la vitesse de balayage.

a. Détermination des paramètres de balayage

i. Pas de balayage

La **Figure 10** présente les microstructures des dépôts obtenus pour différents pas de balayage, pour une solution aqueuse de $\text{H}^{\text{ZrN-LaN}^{1,0\text{M}}}$ sur un substrat en acier 304L poli miroir. La vitesse de balayage est fixée à une valeur de 500 mm/s et la température lors de la réalisation des différents dépôts est maintenue à environ 550°C.

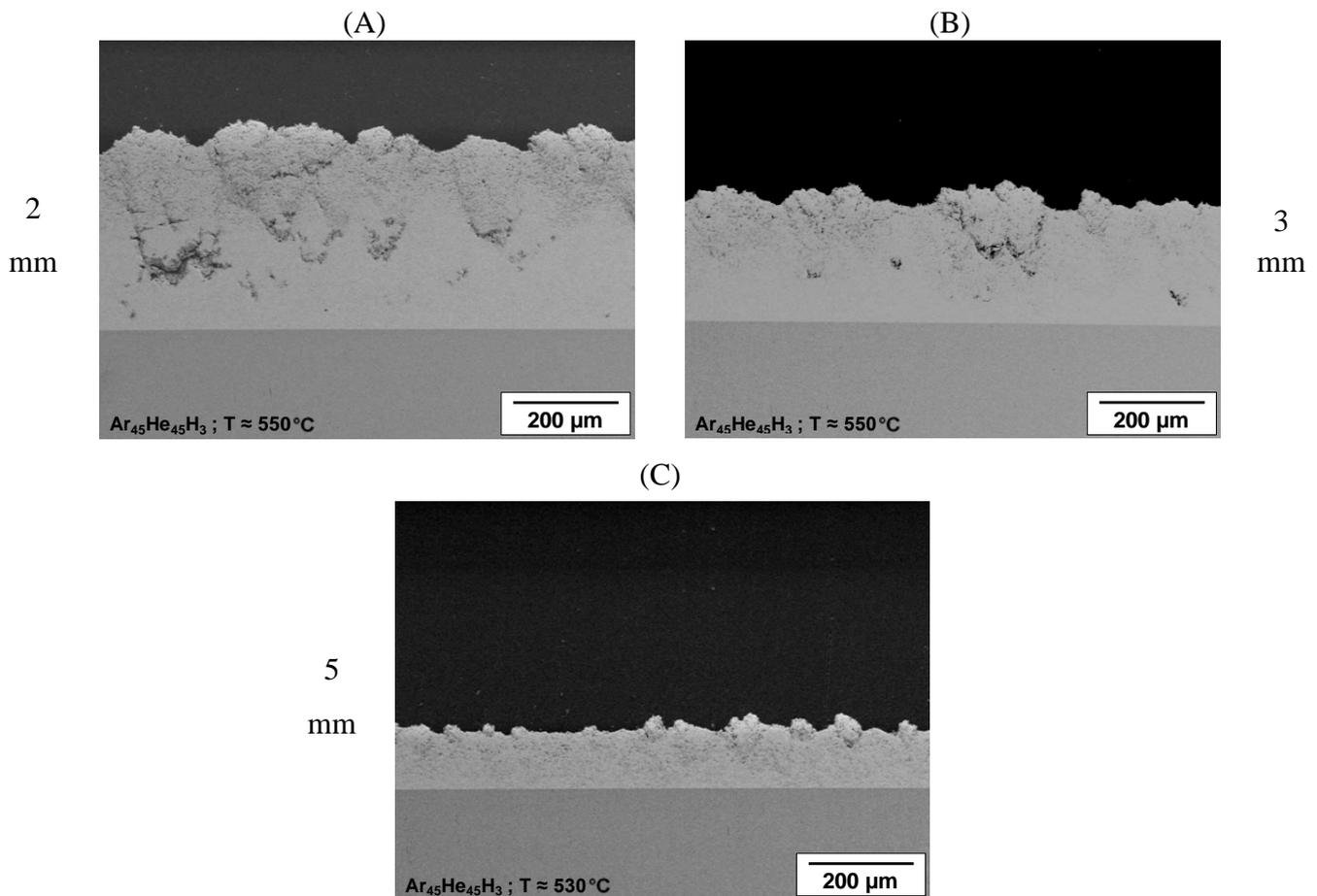


Figure 10 : évolution de la microstructure du dépôt $\text{H}^{\text{SPPS BT } D^{\text{ZrAc}}_{1,0\text{M}}}$ réalisé par la torche F4 en fonction du pas de balayage (A) 2 , (B) 3 et (C) 5 mm (500 mm/s)

Les microstructures des différents dépôts permettent d'observer que, pour un même nombre de passe, plus le pas de balayage diminue plus les défauts de forme conique sont

amplifiés. Pour un pas minimal de 2 mm (**Figure 10.A**), les défauts sont plus nombreux et de tailles plus importantes que pour un pas de 5 mm (**Figure 10.C**).

Pour un même nombre de passe (50), plus le pas est faible, plus les cordons de matériau se recouvrent entraînant un dépôt plus épais. De même, un pas de 2 mm favorise la formation de défauts de structure pendant le tir (**Figure 10.A**). Le pas de 2 mm est choisi pour la suite de l'étude pour faire croître les défauts de forme conique.

ii. Vitesse de balayage

La **Figure 11** présente l'évolution de la microstructure de dépôts en fonction de la vitesse de balayage pour une solution aqueuse de $\text{H}^{\text{ZrN-LaN}^{1,0\text{M}}}$ sur substrat en 304L avec une sous-couche NiCrAlY sablée. Afin de travailler avec une durée de dépôt identique, le nombre de passes diffère selon la vitesse de balayage choisie (25 passes à 300 mm/s et 50 passes à 500 mm/s). A une vitesse de 100 mm/s, il n'est pas possible de réaliser un dépôt à cause de gradients thermiques locaux trop importants, responsables du décollement du dépôt. A une vitesse de balayage de 300 mm/s (**Figure 11.A**), le dépôt présente une microstructure colonnaire très large et compacte; les différentes passes sont facilement observables. Lorsque la vitesse augmente (500 mm/s) (**Figure 11.B**), les colonnes sont plus étroites et nombreuses avec une porosité répartie uniformément. Par conséquent, une vitesse élevée permet d'augmenter le nombre de colonnes et assurerait peut être une meilleure résistance aux cycles thermiques.

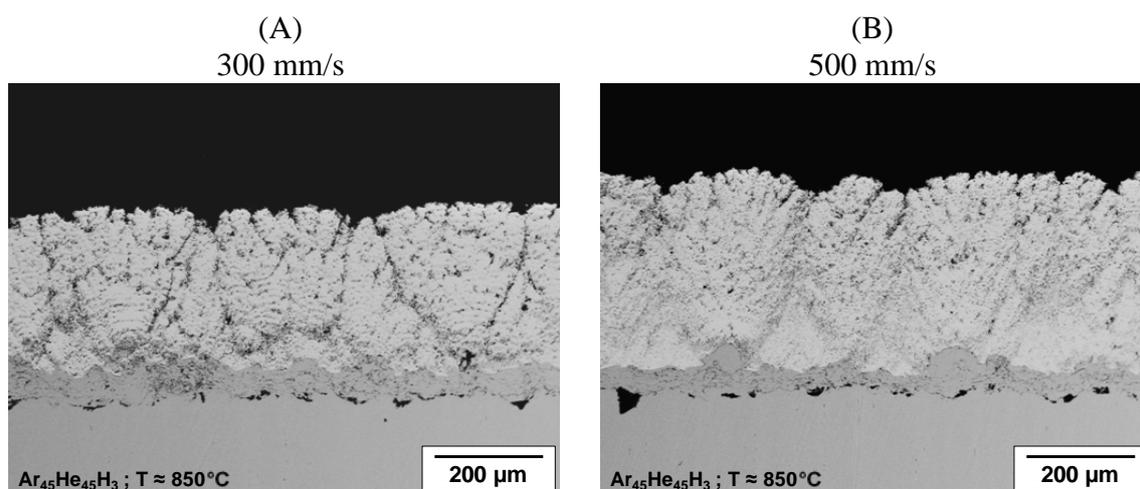


Figure 11 : évolution de la microstructure du dépôt $\text{H}^{\text{SPPS HT}} \text{D}^{\text{ZrN}}_{1,0\text{M}}$ en fonction de la vitesse de balayage (A) 300 et (B) 500 mm/s (pas = 2 mm, Ra = 5,0 μm)

b. Effet de la température de tir sur le dépôt

La **Figure 12** montre l'évolution de la microstructure des dépôts en fonction de la température de tir pour une solution aqueuse $H^ZrN-LaN^{1,0M}$ sur un substrat en acier 304L, avec une sous-couche NiCrAlY sablée, réalisés dans les conditions optimisées identiques (500 mm/s, 2mm, 50 passes). La température durant le tir est régulée en jouant sur la pression d'air du système de refroidissement.

Une température de surface du dépôt de 400°C, obtenue par une pression d'air de 0,40 MPa, favorise une microstructure homogène présentant beaucoup de porosité (**Figure 12.A**), probablement due à l'incorporation de particules mal traitées thermiquement. Du fait d'une température basse lors du tir, ces particules, d'un point de vue thermodynamique, ne se pyrolysent pas à l'impact mais peuvent réagir lors des passages ultérieurs de la torche à plasma. Lors de nouvelles passes, le jet plasma fournit localement une énergie thermique importante au dépôt en croissance, et les particules non pyrolysées réagissent favorisant la nucléation et la croissance du dépôt.

Avec une pression d'air plus faible de 0,20 MPa, la température atteinte est plus élevée (900°C) et une microstructure « colonnaire » est alors obtenue (**Figure 12.B**). La température élevée atteinte lors de la réalisation du dépôt permettrait aux particules non pyrolysées impactant sur la surface de réagir rapidement, sans qu'il soit nécessaire d'attendre un nouveau balayage de la torche. Ces réactions contribueraient à la formation d'une structure colonnaire.

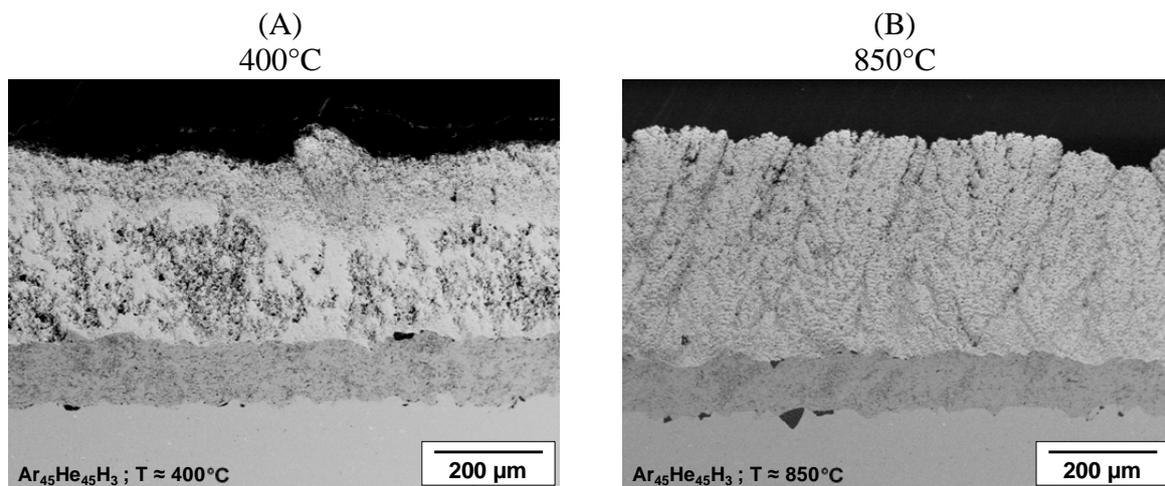


Figure 12 : évolution de la microstructure du dépôt $H^{SPPS}D^{ZrN}_{1,0M}$ en fonction de la température de tir (A) 400 et (B) 850°C (Ar₄₅He₄₅H₃, 304L+NiCrAlY sablé, 500 mm/s, pas = 2 mm)

c. Nature du précurseur et solvant

Des essais complémentaires sont réalisés avec différentes solutions de précurseurs dans les conditions permettant d'obtenir une microstructure colonnaire. La température est maintenue en modulant le refroidissement, à une valeur élevée de 900°C. La **Figure 13** présente les microstructures des dépôts réalisés à partir de solution d'acétate (**Figure 13.A**) et de chlorure (**Figure 13.B**) dans différents solvants. Les microstructures des deux dépôts réalisés en milieu aqueux, $\text{H}^{\text{SPPS HT}}\text{D}^{\text{ZrAc}}_{1,0\text{M}}$ (**Figure 13(A.1)**) et $\text{H}^{\text{SPPS HT}}\text{D}^{\text{ZrCl}}_{1,0\text{M}}$ (**Figure 13(B.1)**), sont similaires mais ne présentent pas de colonnes. La seule différence est la présence de fissures verticales se propageant jusqu'à l'interface pour le dépôt $\text{H}^{\text{SPPS HT}}\text{D}^{\text{ZrCl}}_{1,0\text{M}}$ (**Figure 13(B.1)**).

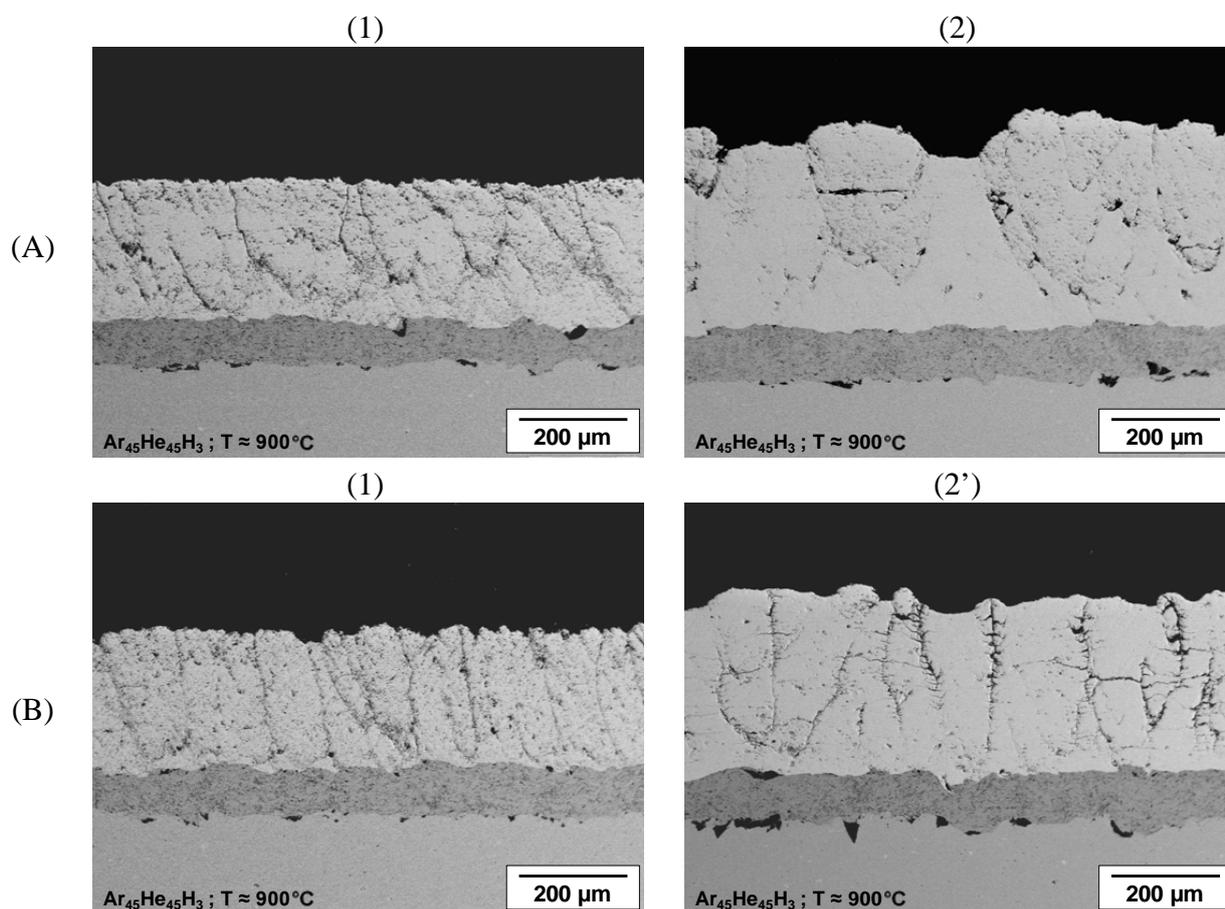


Figure 13 : évolution de la microstructure de dépôts à base (A) d'acétate $\text{H}^{\text{SPPS HT}}\text{D}^{\text{ZrAc}}_{1,0\text{M}}$ et (B) de chlorure $\text{H}^{\text{SPPS HT}}\text{D}^{\text{ZrCl}}_{1,0\text{M}}$ en milieu (1) aqueux, (2) mixte (75/25) et (2') alcoolique

La solution d'acétate en milieu mixte modifie la microstructure du dépôt $\text{H}^{\text{SPPS HT}}\text{D}^{\text{ZrAc}}_{1,0\text{M}}$ (**Figure 13(A.2)**), car celle-ci est plus dense qu'en milieu aqueux et présente des défauts de forme conique mais aucune fissure verticale. L'utilisation d'un

solvant purement alcoolique $Et^{SPPS HT}D^{ZrCl}_{1,0M}$ (**Figure 13(B.2')**) permet de densifier le dépôt et de conserver les fissures verticales. En revanche, des fissures horizontales sont également créées et abaisseraient la résistance aux cycles thermiques puisqu'elles favoriseraient la délamination du dépôt.

La cinématique en balayage XY permet une modification des microstructures en fonction de la température, du précurseur et du solvant. Pour les dépôts réalisés à partir d'une solution aqueuse de nitrate, deux microstructures sont observées :

- *Homogène poreuse ($T \approx 400^{\circ}C$)*
- *Colonnaire ($T \approx 800-900^{\circ}C$)*

Les dépôts obtenus avec les autres solutions aqueuses sont relativement denses et fissurés et le solvant alcoolique densifie les microstructures.

III. PROSPECTIVES DE NOUVELLES MICROSTRUCTURES DE DEPOTS REALISEES AVEC UNE TORCHE TRIPLEX

La torche Triplex est utilisée dans cette étude prospective du fait de la large gamme de vitesse des particules atteintes et d'enthalpies massiques associées. L'évolution de ces paramètres plasma, en jouant sur les débits volumiques d'argon et d'hélium, pourrait modifier la microstructure des dépôts.

1. Débits volumiques des gaz

La **Figure 14** illustre les microstructures des dépôts obtenues avec une cinématique en rotation pour différentes compositions de gaz en fonction de la vitesse des particules à 40 mm. Il est nécessaire de préciser que ces dépôts sont réalisés avec une solution aqueuse à base d'acétate ($HZrAc-LaN^{1,0M}$), mais les conditions sont légèrement différentes de celles des dépôts avec la torche F4 du fait de systèmes de déplacements différents¹.

¹ La vitesse de rotation pour la configuration de torche Triplex, est inférieure (100 tr/min) à celle de la torche F4 (350 tr/min). La vitesse de translation de la torche est supérieure (100 mm/s) à celle de la torche F4 (30 mm/s).

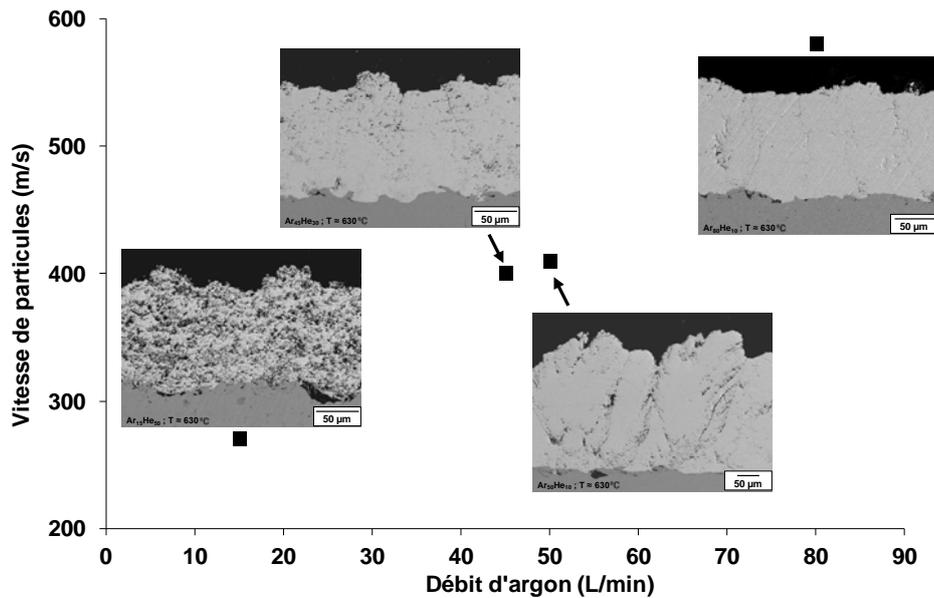


Figure 14 : évolution de la microstructure des dépôts ($H^{SPPS}D^{ZrAc}_{1,0M}$) réalisés par la torche Triplex en fonction de la vitesse des particules pour différentes compositions de gaz ($Ar_{15}He_{50}$, $Ar_{45}He_{30}$, $Ar_{50}He_{10}$ et $Ar_{80}He_{10}$)

La composition $Ar_{15}He_{50}$ caractérisée par une enthalpie très élevée (43 MJ/kg) mais une vitesse des particules inférieure aux autres compositions (≈ 270 m/s à 40 mm), présente une architecture très poreuse sur l'ensemble du dépôt (**Figure 14.A**). Les microstructures sont plus denses et présentent des défauts sous forme de fissures et de porosité pour $Ar_{45}He_{30}$ (**Figure 14.B**), alors que de larges colonnes coniques sont observées pour $Ar_{50}He_{10}$ (**Figure 14.C**). Finalement, la composition $Ar_{80}He_{10}$ permet la réalisation d'un dépôt dense fissuré verticalement (**Figure 14.D**) dû à une vitesse des particules élevée (≈ 580 m/s à 40 mm).

La vitesse des particules dans l'écoulement plasma, dépendant fortement des débits d'argon et du débit total volumique des gaz, modifie la microstructure des dépôts en favorisant la densification favorisée par des vitesses élevées.

2. Etat de surface du substrat

La **Figure 15** illustre les microstructures de dépôts réalisés par la torche Triplex ($Ar_{50}He_{10}$) à partir de différentes solutions sur des substrats, revêtus d'une sous-couche NiCrAlY, présentant des états de surface différents : poli miroir ($Ra \approx 0,01 \mu m$), sablé ($Ra \approx 5 \mu m$) ou brut ($Ra \approx 8 \mu m$).

L'évolution de la microstructure en fonction de la rugosité est évaluée pour des dépôts à base d'acétate en milieu aqueux ($H^{SPPS}D^{ZrAc}_{1,0M}$). Le dépôt réalisé sur un substrat poli miroir ($Ra \approx 0,01 \mu m$) présente une microstructure hétérogène avec la présence de défauts se formant aléatoirement à divers niveaux dans le dépôt. L'augmentation de la rugosité permet la formation de microstructure colonnaire de forme conique, se propageant pour l'essentiel depuis l'interface avec la sous-couche. Plus la rugosité augmente ($Ra \approx 8 \mu m$), plus les colonnes sont nombreuses mais moins larges. Cette microstructure s'explique par le fait que les particules les plus fines suivent l'écoulement du jet plasma et adopte une trajectoire parallèle au substrat [6]. La rugosité favorise un ancrage préférentiel des fines particules sur les défauts de la sous-couche, permettant la formation puis la croissance de colonnes. Des résultats similaires sont observés pour des dépôts réalisés par une torche F4.

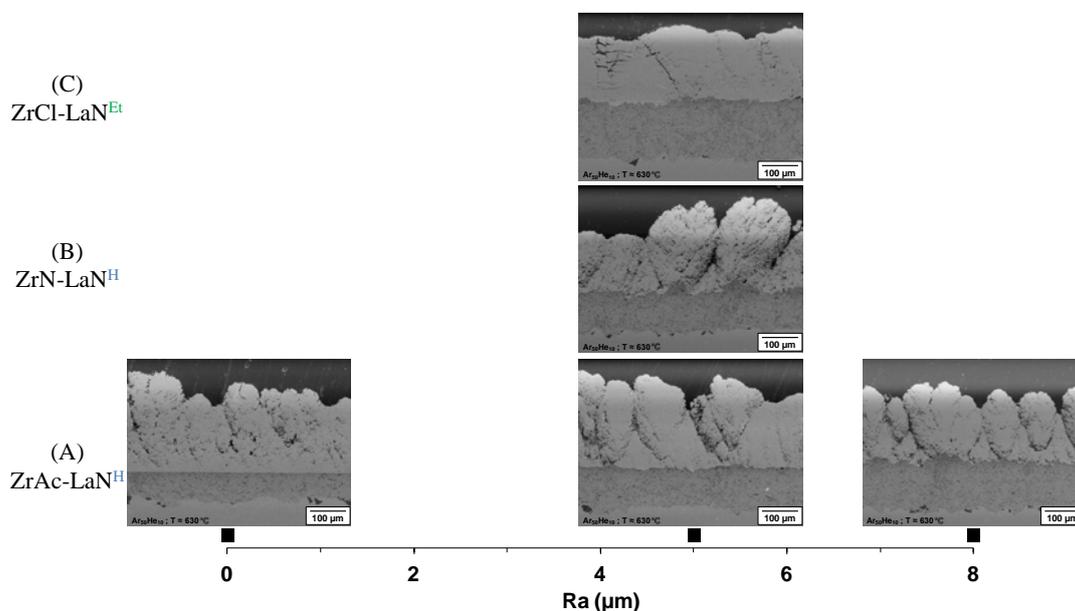


Figure 15 : évolutions des microstructures de dépôts, réalisés par la torche Triplex, en fonction de la rugosité Ra , à partir de solutions aqueuses (A) d'acétate ($H^{SPPS}D^{ZrAc}_{1,0M}$), (B) de nitrate ($H^{SPPS}D^{ZrN}_{1,0M}$) et (C) d'une solution alcoolique de chlorure ($Et^{SPPS}D^{ZrCl}_{1,0M}$) ($Ar_{50}He_{10}$)

3. Nature des précurseurs et du solvant

L'évolution des microstructures de dépôts réalisés par la torche Triplex ($Ar_{50}He_{10}$) à partir de différentes solutions aqueuse et alcoolique sur des substrats, revêtus d'une sous-couche NiCrAlY, présentant la même rugosité ($Ra \approx 5 \mu m$), est reportée à la **Figure 15**. Les dépôts obtenus à partir d'un solvant aqueux, $H^{SPPS}D^{ZrAc}_{1,0M}$ (**Figure 15.A**) et $H^{SPPS}D^{ZrN}_{1,0M}$

(**Figure 15.B**) ont une microstructure colonnaire. En revanche, le dépôt à base d'acétate ($(\text{H}^{\text{SPPS}}\text{D}^{\text{ZrAc}}_{1,0\text{M}})$) est plus dense avec une porosité située principalement sur les bords des colonnes, alors que les dépôts réalisés à partir de nitrate ($(\text{H}^{\text{SPPS}}\text{D}^{\text{ZrN}}_{1,0\text{M}})$) ont une porosité uniformément répartie. Cette différence de microstructure pourrait s'expliquer par des tailles de lamelles différentes entre celles réalisées à partir de solution de nitrate et d'acétate. En effet, l'acétate permet en milieu aqueux la réalisation de lamelles de taille plus élevée celles obtenues à base nitrate (cf. **Chapitre III-III.**) Or il a été observé précédemment avec la torche F4 qu'un solvant alcoolique permettait la formation de tailles de lamelles élevées et une microstructure de dépôt dense.

Ce résultat est confirmé pour la torche Triplex par le dépôt $(\text{Et}^{\text{SPPS}}\text{D}^{\text{ZrCl}}_{1,0\text{M}})$ (**Figure 15.C**), dont la microstructure est dense avec la présence de fissures verticales et horizontales.

Les dépôts réalisés avec la torche Triplex montrent que la microstructure se densifie avec l'augmentation des débits de gaz et donc des vitesses de particules. La rugosité de surface permet l'obtention de colonnes pour des solutions aqueuses.

IV. CONCLUSION

L'objectif de ce chapitre était d'élaborer différentes microstructures de dépôt par le procédé SPPS en modifiant les paramètres de projection (torche, cinématique, débit de gaz, ...) et les solutions de précurseurs.

Préalablement à la réalisation des dépôts, des mesures de vitesses de particules dans l'écoulement plasma ont permis de confirmer que des débits de gaz importants permettaient des vitesses élevées. De plus, il est remarqué que la nature du solvant modifie les vitesses de particules pour des conditions identiques. En effet, les particules issues d'une solution alcoolique ont une vitesse plus élevée que celles résultantes d'une solution aqueuse. De même, une injection à 90° favorise des vitesses de particules plus élevées que pour un angle à 75° .

Différentes microstructures ont été développées en jouant principalement sur les débits de gaz, la nature du solvant et l'état de surface du substrat.

- (i) Une **microstructure dense** est réalisée par l'utilisation :
 - d'une solution alcoolique quelles que soient les conditions

- de solutions aqueuses d'acétate ou de chlorure et une cinématique en balayage XY à haute température (F4)
- d'une solution aqueuse en utilisant des débits d'argon élevés $Ar_{80}He_{10}$ (Triplex)

(ii) Une **microstructure homogène poreuse** est élaborée à partir d'une solution aqueuse et :

- une cinématique en rotation ou en balayage XY à basse température (F4)
- des débits d'argon faibles $Ar_{15}He_{50}$ (Triplex)

(iii) Une **microstructure colonnaire** est obtenue à partir :

- d'une solution aqueuse de nitrate et une cinématique en balayage XY à haute température (F4)
- de solutions aqueuses, quel que soit le précurseur, en utilisant des débits d'argon élevés $Ar_{45}He_{30}$ ou $Ar_{45}He_{30}$ (Triplex) et une rugosité importante ($Ra \geq 5 \mu m$).

REFERENCES

-
- [1] L. Xie, D. Chen, E.H. Jordan, A. Ozturk, F. Wu, X. Ma, B.M. Cetegen, M. Gell, Formation of vertical cracks in solution precursor plasma sprayed thermal barrier coatings, *Surf. Coat. Technol.*, 2006, 201, p. 1058-1064.
- [2] S. Govindarajan, R.O. Dusane, S.V. Joshi, Understanding the formation of vertical cracks in solution precursor plasma sprayed yttria-stabilized zirconia coatings, *J. Am. Ceram. Soc.*, 2014, 97, p. 3396-3406.
- [3] P. Fauchais, Understanding plasma spraying, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2004, 37, p. 86-108.
- [4] P. Fauchais, M. Vardelle, S. Goutier, A. Vardelle, A perspective on plasma spray technology, *Plasma Chem. Plasma Process.*, 2014, 35, p. 491-509.
- [5] N. Curry, Z. Tang, N. Markocsan, P. Nylen, Influence of bond coat surface roughness on the structure of axial suspension plasma spray thermal barrier coatings - Thermal and lifetime performance, *Surf. Coat. Technol.*, 2015, 268, p. 15-23.
- [6] K. VanEvery, M.J.M. Krane, R.W. Trice, H. Wang, W. Porter, M. Besser, D. Sordelet, J. Ilavsky, J. Almer, Column formation in suspension plasma-sprayed coatings and resultant thermal properties, *J. Therm. Spray Technol.*, 2011, 20, p. 817-828.
- [7] D. Chen, E.H. Jordan, M. Gell, Effect of solution concentration on splat formation and coating microstructure using the solution precursor plasma spray process, *Surf. Coat. Technol.*, 2008, 202, p. 2132-2138.

Chapitre V :

Tests des dépôts et des poudres obtenus en conditions d'utilisation et corrélation des différents phénomènes

Les performances des différents dépôts obtenus doivent être évaluées par rapport à leur tenue en température. Ce chapitre présente les résultats de la résistance au cycle thermique des dépôts de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ présentant différentes microstructures. Afin de mieux comprendre les phénomènes responsables de la stabilité des dépôts, des études de contraintes générées lors de l'élaboration des dépôts ainsi qu'une étude relative aux mécanismes de densification de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ seront développées. Une dernière partie proposera un modèle de corrélation, entre les propriétés des poudres et des dépôts en relation avec les différents précurseurs. Ce chapitre a fait l'objet d'une publication [1].

I. ESSAI DE RESISTANCE AU CYCLE THERMIQUE DES DEPOTS SPSS

La tenue des dépôts au cycle thermique dépend de plusieurs paramètres liés à l'adhérence du dépôt sur la sous-couche métallique, mais également à la microstructure du dépôt céramique. La rugosité de la sous-couche, la microstructure du dépôt et la nature du précurseur vont donc être analysés.

1. Effet de la microstructure des dépôts sur la résistance au cycle thermique

Les premiers tests ont montré qu'une rugosité R_a de $5 \mu\text{m}$ était nécessaire pour assurer un ancrage du dépôt céramique. Les différentes microstructures de dépôts de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ élaborés à partir d'une solution aqueuses de nitrate ($\text{ZrN-LaN}^{\text{H}}$) avec une torche F4, sont comparées en fonction des différents cycles thermiques (**Figure 1**).

Le dépôt obtenu en utilisant une cinématique de rotation, avec une microstructure homogène dense (**Figure 1(A.1)**), s'est décollé dès le premier cycle de 10 minutes à 1000°C (**Figure 1(A.2)**). Une cinématique torche-substrat en balayage XY permet d'obtenir, en fonction de la température de tir, deux microstructures différentes, l'une homogène poreuse et l'autre colonnaire. La première microstructure homogène poreuse (**Figure 1(B.1)**) s'est écaillée sur le bord inférieur du pion à partir du 11^{ème} cycle puis totalement au bout du 13^{ème} cycle (**Figure 1(B.2)**). Cela confirme qu'une microstructure ne présentant pas de colonnes ou de fissures ne favorise pas la résistance au cycle thermique. La seconde microstructure de type colonnaire (**Figure 1(C.1 et C.2)**) résiste durant 42 cycles sans présenter d'écaillage ou de décollement du dépôt. En revanche, au bout 2 jours de stockage, à température ambiante, un décollement total est à noter.

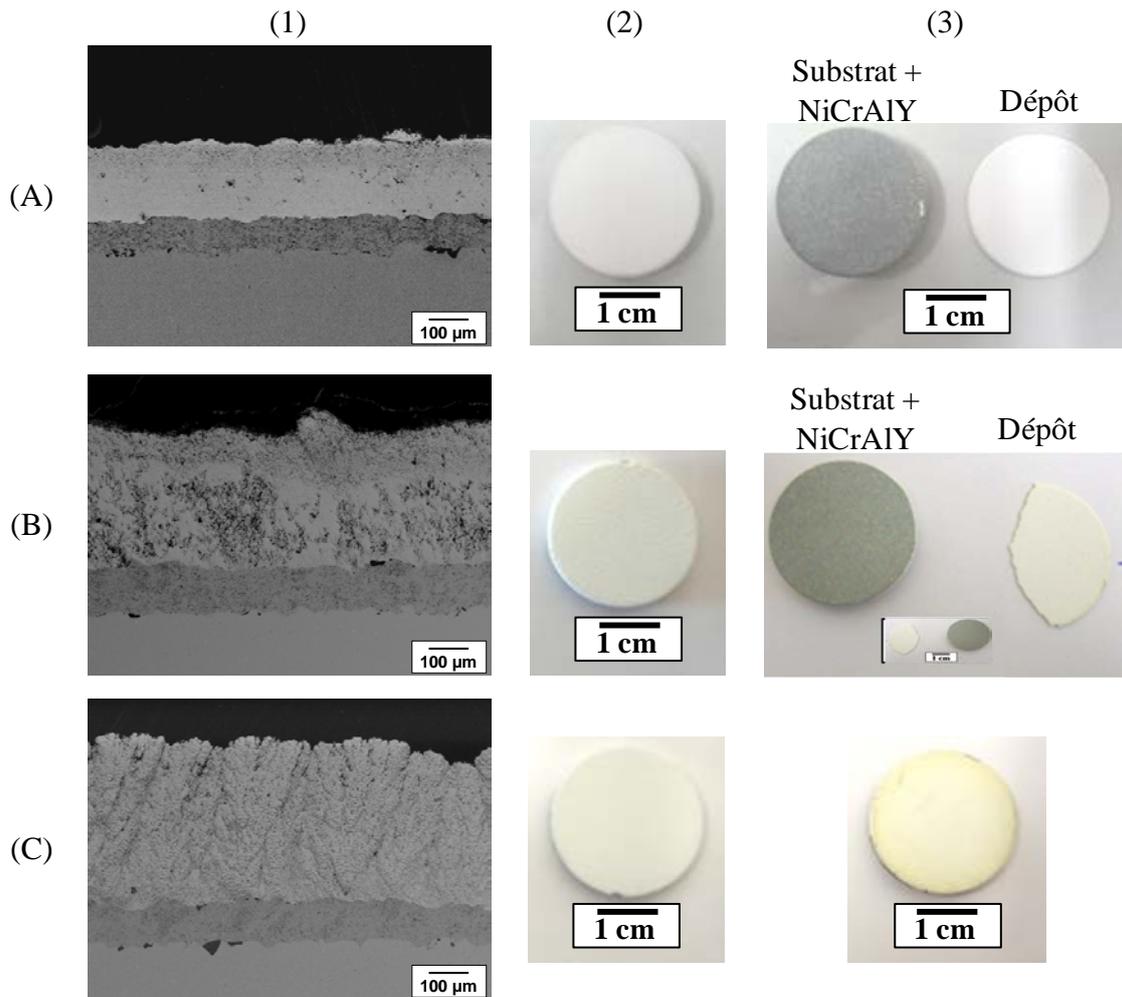


Figure 1 : (1) micrographies de dépôt avec une sous couche NiCrAlY ($R_a = 5,0 \mu\text{m}$) et (2) aspects des dépôts avant et (3) après cycle thermique (A) microstructure homogène dense (1 cycle), (B) homogène poreuse (13 cycles) et (C) colonnaire (42 cycles)

2. Effet de la nature des précurseurs sur la résistance au cycle thermique

Il a été démontré que la nature du précurseur avait un rôle prédominant sur la formation des lamelles de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (cf. **Chapitre III-III**). Il apparaît donc opportun d'évaluer ce paramètre sur la tenue au cycle thermique de dépôts par SPPS à partir des différentes solutions aqueuses de précurseurs ($\text{ZrAc-LaN}^{\text{H}}$, $\text{ZrCl-LaN}^{\text{H}}$, $\text{ZrN-LaN}^{\text{H}}$). La microstructure colonnaire, réalisée grâce à un solvant aqueux et avec un balayage XY de la torche présentant la meilleure résistance au cycle thermique, est sélectionnée.

Les résultats (**Figure 2.A**) montrent que les dépôts à base d'acétate et de chlorure, $\text{H}^{\text{SPPS HT}}\text{D}^{\text{ZrAc}}_{1,0\text{M}}$ et $\text{H}^{\text{SPPS HT}}\text{D}^{\text{ZrCl}}_{1,0\text{M}}$, subissent un décollement total, respectivement à 19 et

25 cycles, par rapport au dépôt à base de nitrate $\text{H}^{\text{SPPS HT}} \text{D}^{\text{ZrN}}_{1,0\text{M}}$ (42 cycles). La nature du précurseur semblent influencer donc la résistance au cycle thermique du dépôt puisque le contre-cation nitrate permet d'augmenter la résistance du dépôt.

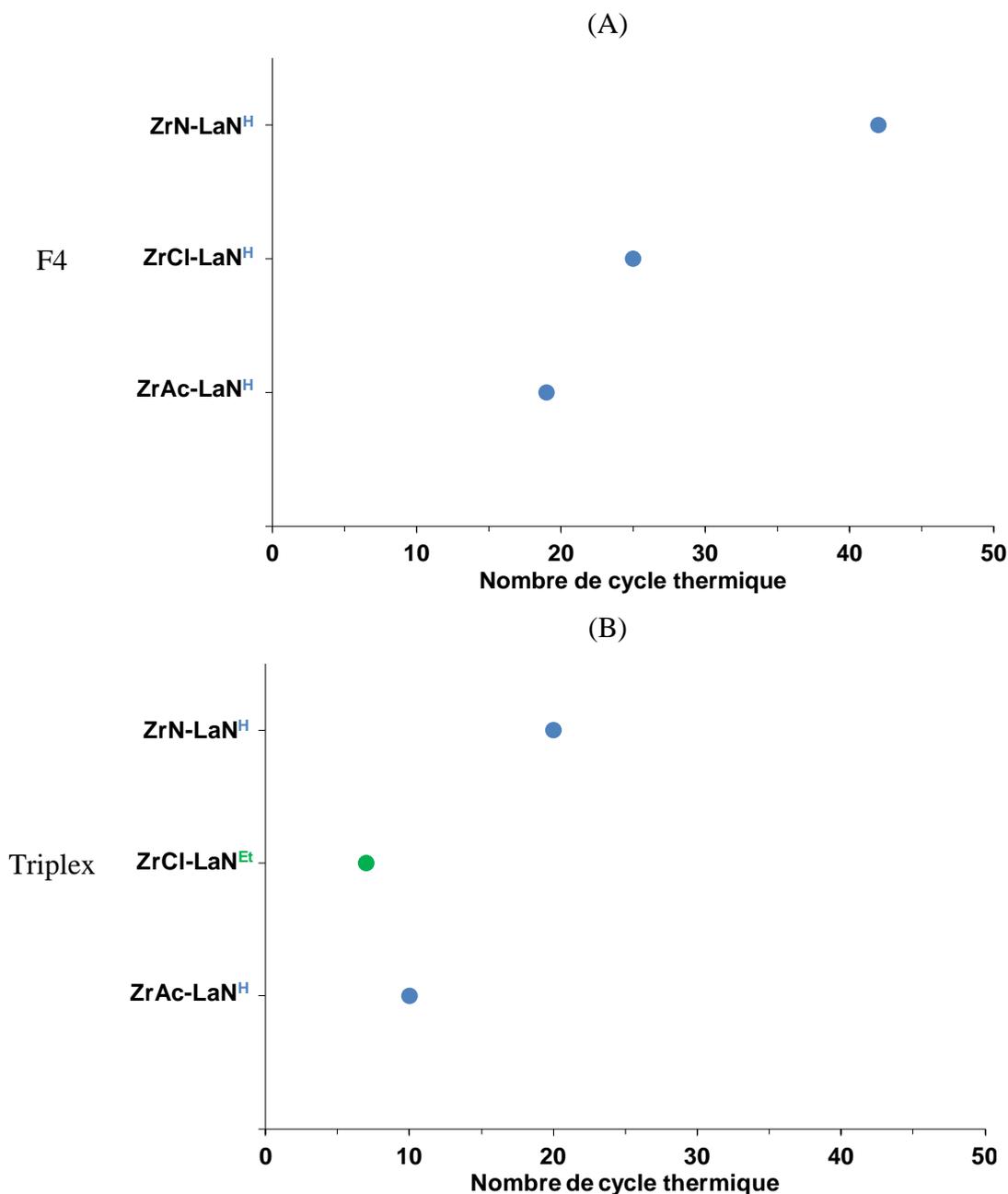


Figure 2 : Nombre de cycle thermique réalisé en fonction des mélanges de précurseurs (● : H₂O ; ● : EtOH) pour des dépôts obtenus avec une torche (A) F4 et (B) Triplex

Des essais réalisés avec la torche Triplex dans des conditions opératoires différentes mènent à des microstructures de type colonnaire moins bien définies (ZrAc-LaNH^H et ZrN-LaNH^H) (**Annexe V.1**). Si les performances sont moindres, la tendance pour la résistance au cycle thermique est identique. Le dépôt à base d'acétate se décolle entièrement au

10^{ème} cycle alors que celui à base de nitrate présente un léger écaillage après le 20^{ème} cycle (**Figure 2.B**). En présence d'un solvant alcoolique ($ZrCl-LaN^{Et}$) des fissures perpendiculaires et parallèles au substrat sont observables, ne résistant que 7 cycles. Il semblerait donc que la combinaison d'un solvant aqueux associé au précurseur nitrate soit à retenir pour les deux torches F4 et Triplex. Néanmoins, il faut encore optimiser ces données.

La **Figure 3** regroupe les résultats de cycle thermique pour des dépôts réalisés à partir du précurseur et du solvant présentant les meilleurs résultats ($ZrN-LaN^H$), en fonction des trois microstructures développées avec la torche F4. Le type de microstructure du dépôt prédomine l'effet du précurseur, puisque les dépôts de structure colonnaire montre une meilleure performance au cycle thermique (42 cycles), par rapport aux dépôts de structures homogènes denses (1 cycle) ou poreuses (13 cycles). Cela confirme bien les études antérieures réalisées sur des dépôts élaborés par APS.

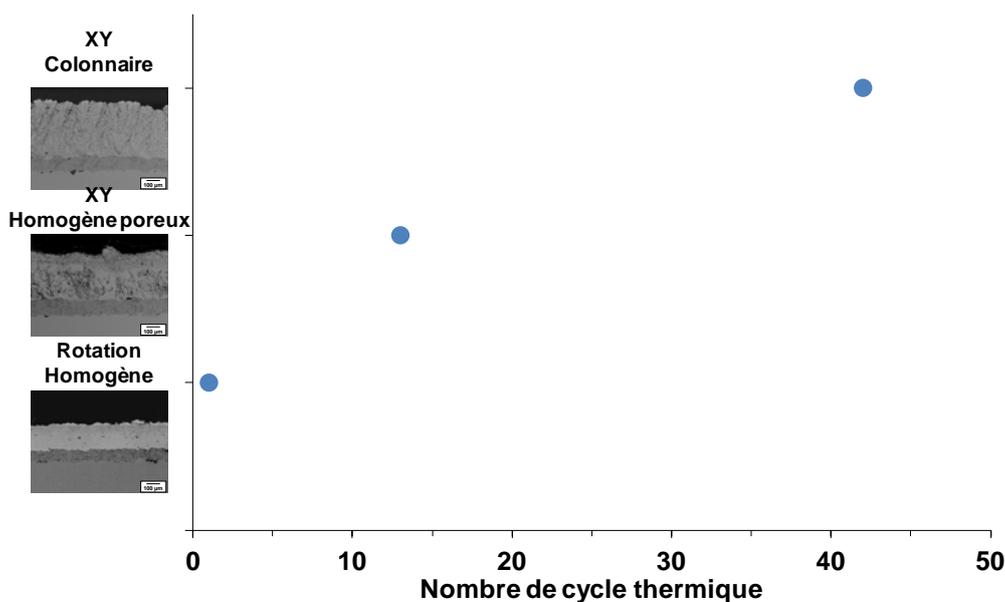


Figure 3 : Nombre de cycle thermique réalisé en fonction de la microstructure des dépôts réalisés par la torche F4 ($ZrN-LaN^H$)

La résistance au cycle thermique des dépôts par SPPS dépend fortement de la microstructure du dépôt ainsi que du précurseur utilisé. Les meilleures performances résultats sont obtenues par des dépôts de microstructure colonnaire, élaborés à partir d'une solution aqueuse à base de nitrate ($ZrN-LaN^H$).

II. MESURES DE CONTRAINTES LORS DE LA REALISATION DE DEPOTS

Il est intéressant d'étudier les contraintes résiduelles générées dans les dépôts après tir et de voir si elles influent sur la résistance au cycle thermique.

1. Etude préliminaire

Les contraintes générées dans un dépôt de projection plasma conventionnel (APS), pouvant théoriquement s'appliquer également au procédé SPPS, sont de deux types :

- Le premier type correspond aux contraintes de « trempe » intervenant lors de la réalisation du dépôt. Cette contrainte est liée au refroidissement rapide des lamelles entraînant une surcontraction de la matière. Ces contraintes sont toujours en tension quel que soit la nature métallique ou céramique de la cible [2].
- Le deuxième type est relatif aux contraintes « thermiques » s'établissant lors du refroidissement de l'ensemble dépôt/substrat à la température ambiante.

Les contraintes générées lors de cette étape de refroidissement sont dues à la différence des coefficients de dilatation thermique entre le dépôt (α_d) et le substrat (α_s) [3]. Lorsque le coefficient de dilatation thermique du dépôt est inférieur à celui du substrat ($\alpha_d < \alpha_s$), cas d'une céramique sur un métal, des contraintes en compression sont alors induites. A l'inverse lorsque $\alpha_d > \alpha_s$, cas d'un métal sur un métal, des contraintes en tension sont générées. La **Figure 4** illustre ces deux exemples. Les contraintes résiduelles (σ_R) sont la somme des contributions des contraintes de trempe et des contraintes thermiques. Un état de contrainte en compression dans le dépôt se traduit par $\sigma_R < 0$ tandis que lorsque $\sigma_R > 0$, les contraintes sont en tension.

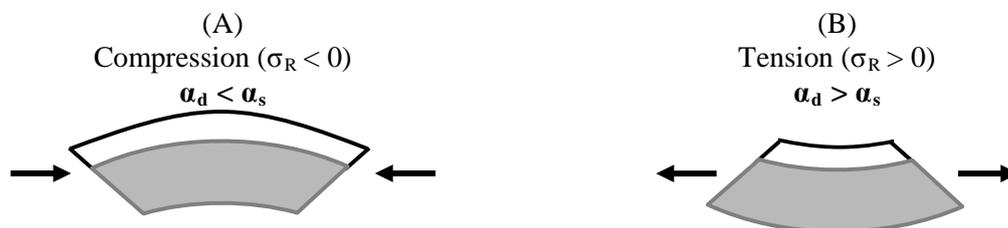


Figure 4 : déformation d'une éprouvette Almen par un dépôt lors du refroidissement de l'ensemble (A) contraintes en compression ($\alpha_d < \alpha_s$) et (B) contraintes en tension ($\alpha_d > \alpha_s$)

2. Etude de contraintes dans des dépôts de NiCrAlY et YSZ par APS

Avant de mesurer les contraintes résiduelles dans un dépôt réalisé par le procédé SPPS, il est nécessaire d'étudier un dépôt dit « de référence » réalisé par APS.

La **Figure 5** présente l'évolution de la flèche de l'éprouvette Almen sablée lors de dépôts obtenus par projection plasma conventionnelle (APS). Sur l'ensemble des dépôts réalisés, le préchauffage de l'éprouvette, étape préliminaire au dépôt (noté 1 sur les figures), entraîne une légère augmentation de flèche, courbure de l'éprouvette dirigée sur le jet de plasma, donc l'apparition de contraintes en tension. Ceci pourrait s'expliquer par un relâchement des contraintes de compression, dues au sablage sur la face préchauffée de l'éprouvette.

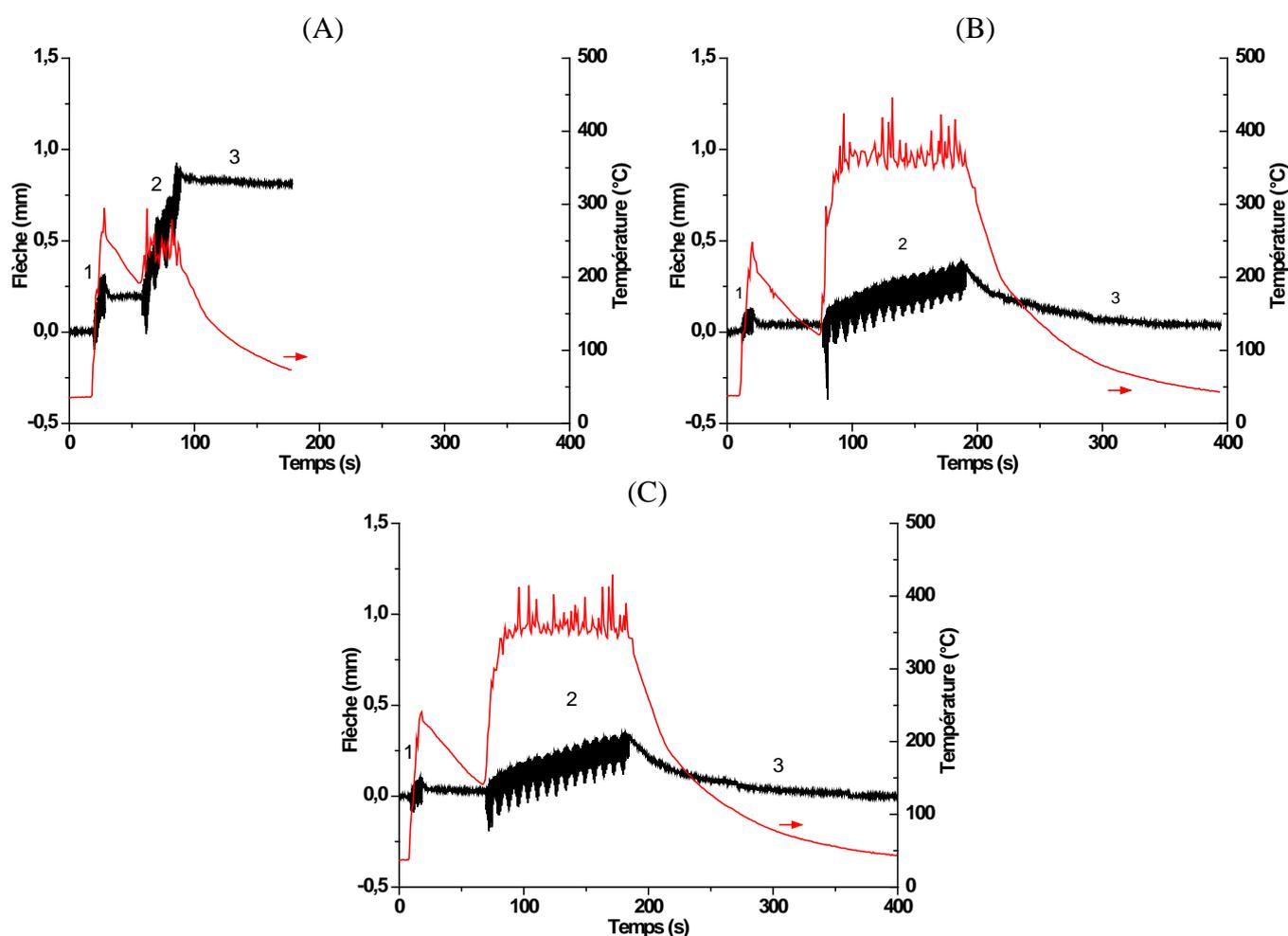


Figure 5 : évolution de la flèche et de la température en surface d'éprouvettes Almen sablées ($Ra \approx 5 \mu m$) en fonction du temps pour différents dépôts réalisés par APS (A) $^{APS}D^{NiCrAlY}$, (B) $^{APS}D^{YSZ}$, (C) $^{APS}D^{NiCrAlY+YSZ}$ (1 : préchauffage, 2 : dépôt et 3 : refroidissement)

L'augmentation de la flèche lors du dépôt (noté 2 sur les figures), en présence de la sous-couche d'adhérence NiCrAlY ($^{APS}D^{NiCrAlY}$) (**Figure 5.A**) ou du dépôt céramique

$\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ ($^{\text{APS}}\text{D}^{\text{YSZ}}$) (**Figure 5.B**), est caractéristique des contraintes de trempe dues à la contraction de la matière lorsque la goutte impacte sur le substrat et se refroidit rapidement [3]. Après refroidissement, l'éprouvette revêtue de NiCrAlY est en tension ($\sigma_{\text{R}} = +194$ MPa), de par la valeur de coefficient de dilatation thermique α_{d} ($12,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) supérieure à celle du substrat α_{s} ($11,8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$). A l'opposé, le dépôt $^{\text{APS}}\text{D}^{\text{YSZ}}$ est dans un état de légère compression ($\sigma_{\text{R}} = -9$ MPa) dû à un coefficient de dilatation thermique plus faible ($\alpha_{\text{d}} = 10,7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) [4].

La **Figure 5.C** présente l'évolution de la flèche d'une éprouvette, préalablement revêtue d'une sous-couche en NiCrAlY, lors de la réalisation d'une barrière thermique avec un dépôt de YSZ. Le comportement est semblable à celui d'un dépôt de YSZ sans sous-couche (**Figure 5.B**). Le préchauffage à 260°C induit une faible augmentation de la flèche et après refroidissement, les contraintes dans la couche céramique sont en compression ($\sigma_{\text{R}} = -9$ MPa) alors que la sous-couche est en tension. Les calculs réalisés dans le cadre d'un dépôt céramique sur une sous-couche NiCrAlY sont donnés à titre indicatif. En effet, le modèle de calcul des contraintes utilisé se base uniquement sur la présence d'une seule couche et non de deux. La littérature ne fait pas état de travaux portant sur le calcul de contraintes dans le cas d'un modèle bi-couche.

3. Etude de contraintes dans des dépôts de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ par SPPS

Les deux microstructures « homogène poreuse » et « colonnaire » développées à partir de solution aqueuse de nitrate ($^{\text{H}}\text{ZrN-LaN}^{1,0\text{M}}$) et par un balayage de la torche F4, sont étudiées sur des éprouvettes Almen nues (**Figure 6.A**) et avec une sous-couche NiCrAlY (**Figure 6.B**).

La **Figure 6(A.1)** présente l'évolution de la flèche d'une éprouvette Almen sablée lors de la réalisation d'un dépôt de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ avec une microstructure de type « homogène poreux » ($^{\text{H}}\text{SPPS BT D}^{\text{ZrN}}_{1,0\text{M}}$, $T = 340^\circ\text{C}$). La première étape est le préchauffage de l'éprouvette (noté 1) nécessaire à l'adhésion de la couche céramique. Le préchauffage entraîne une augmentation de la flèche ($\approx +0,5$ mm) pouvant être le résultat du relâchement des contraintes de compression du sablage. Lors de la réalisation du dépôt par SPPS (noté 2), la flèche augmente de nouveau mais plus faiblement ($\approx +0,1$ mm) traduisant de faibles contraintes en tension dans le dépôt. Finalement, le refroidissement (noté 3) de l'ensemble éprouvette-dépôt entraîne une diminution de la flèche de l'éprouvette, caractéristique de contraintes en

compression ($\sigma_R = -17$ MPa). Ceci s'explique par le fait que le coefficient de dilution thermique de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ($9,1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) est inférieur à celui du substrat ($16 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$).

La très faible augmentation de la flèche notée lors de la réalisation du dépôt par SPPS, traduit que les phénomènes de trempe induisent peu de contraintes en tension, par rapport à ceux obtenus dans les dépôts APS avec des poudres de taille micronique (NiCrAlY et $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$). La faible taille des gouttes impactant le substrat, l'étalement réduit et la surcontraction lors du refroidissement en SPPS étant très faibles, peu de contraintes en tension sont générées. Des travaux relatifs à des dépôts par APS [5] font également état d'une stabilisation de la flèche de l'éprouvette lorsque l'épaisseur déposée à chaque passe est faible ($6 \mu\text{m}/\text{passe}$). Or le procédé SPPS a une vitesse de croissance du même ordre de grandeur, environ $5 \mu\text{m}/\text{passe}$ pour un dépôt en balayage.

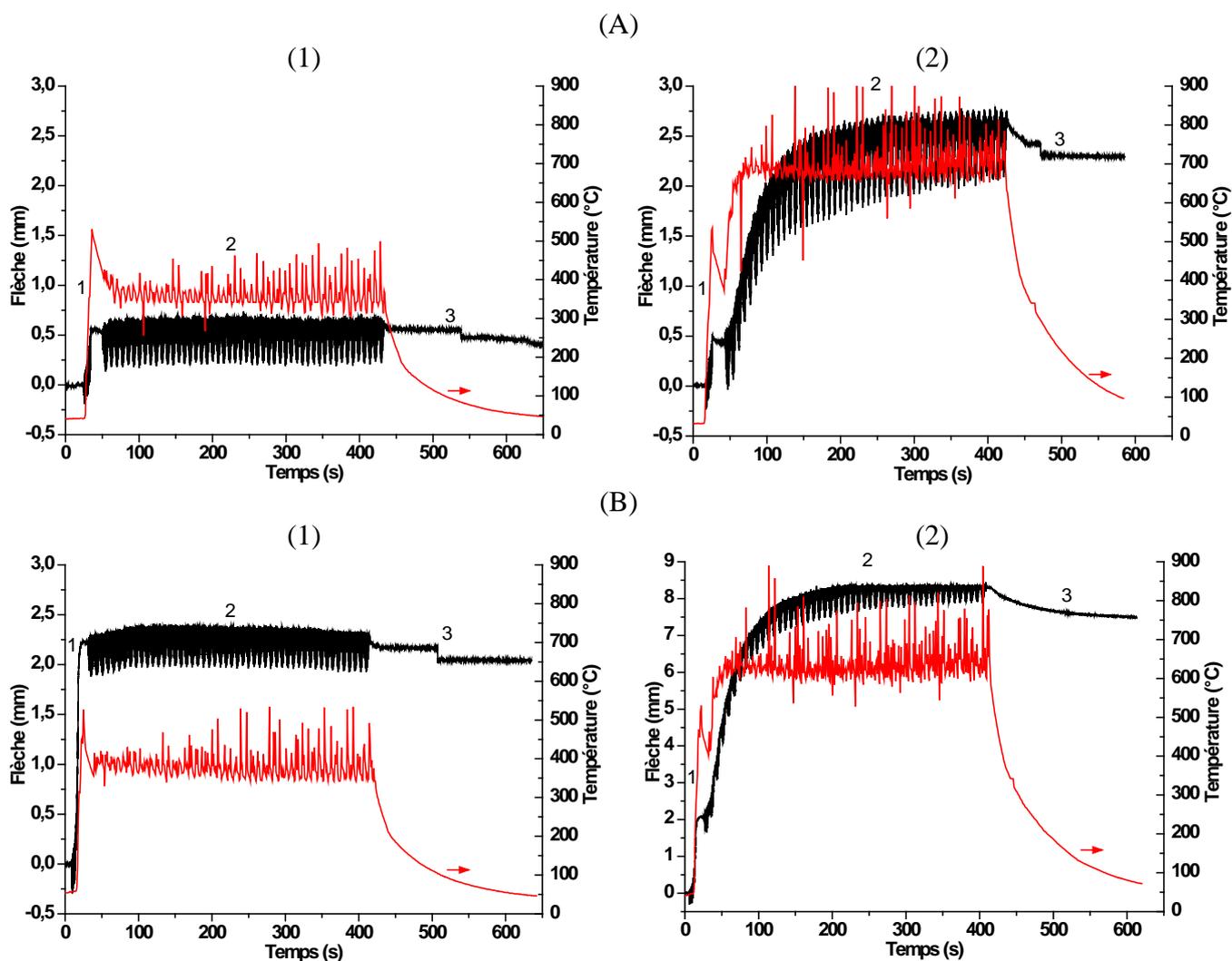


Figure 6 : évolution de la flèche d'éprouvettes Almen sablées en fonction du temps pour différents dépôts (1) $\text{H}_{\text{SPPS BT}} \text{D}_{\text{ZrN}}^{1,0\text{M}}$ et (2) $\text{H}_{\text{SPPS HT}} \text{D}_{\text{ZrN}}^{1,0\text{M}}$, (A) sans et (B) avec sous-couche NiCrAlY , (1 : préchauffage, 2 : dépôt et 3 : refroidissement)

Le comportement d'une éprouvette Almen sablée lors de l'élaboration d'un dépôt de type colonnaire ($H^{SPPS HT}D^{ZrN}_{1,0M}$, $T = 680^{\circ}C$) ((**Figure 6(A.2)**) est similaire à l'exception de la phase 2. En effet, lors des quinze premières passes (< 150 s), une augmentation forte de la flèche est observée (+1,75 mm). Cette évolution peut être liée à un gradient thermique élevé au sein de l'éprouvette, du fait d'une température de tir supérieure ($680^{\circ}C$) à celle de l'éprouvette après préchauffage ($\approx 400^{\circ}C$). Lors du refroidissement, des contraintes en compression apparaissent, mais ne peuvent pas compenser les contraintes en tension générées pendant le tir, le dépôt se trouve donc en tension ($\sigma_R = +27$ MPa).

La présence de la sous-couche entraîne le même type de phénomène pour les basses et hautes températures (**Figure 6.B**). La seule différence est notable à basse température où durant la phase 1, il y a une brusque variation ($H^{SPPS BT}D^{ZrN}_{1,0M}$, $T = 350^{\circ}C$). Il est à noter que l'augmentation de la flèche lors du dépôt (noté 2 ; **Figure 6(B.2)**) est amplifiée d'un facteur 4 puisque celle-ci est d'environ +8 mm bien supérieure à l'essai sans sous-couche ($\approx +2$ mm). Des essais complémentaires sont également réalisés avec la torche Triplex, sur des éprouvettes nues et avec une sous-couche NiCrAlY (**Annexe V.2**). Les résultats sont similaires à ceux obtenus avec la torche F4 à basse température ($H^{SPPS BT}D^{ZrN}_{1,0M}$). Ceci confirme que peu de contraintes en tension sont générées lors du dépôt, quelles que soient les conditions de tir et la torche à plasma utilisée.

4. Bilan des contraintes

La **Figure 7** regroupe les valeurs des contraintes résiduelles des différents dépôts réalisés sur des éprouvettes possédant ou non une sous-couche d'adhérence NiCrAlY. Les contraintes résiduelles en tension ($\sigma_R = +194$ MPa) d'une sous-couche NiCrAlY ont été également mesurées.

Les dépôts par APS présentent des contraintes résiduelles en légère compression (-9 MPa) en présence ou non d'une sous-couche.

Par SPPS, les deux types de comportement sont à corréliser aux microstructures. En effet, les dépôts $H^{SPPS BT}D^{ZrN}_{1,0M}$ sont en compression. Le premier est de type homogène poreux (torche F4) alors que le second est de type dense (torche Triplex). A l'inverse, les dépôts colonnaires résultant d'une température de tir élevée ($H^{SPPS HT}D^{ZrN}_{1,0M}$) présentent des contraintes en tension, 27 et 24 MPa, respectivement en présence ou non d'une sous-couche.

La température de réalisation des dépôts permet donc de moduler les contraintes résiduelles. L'élaboration de dépôt en tension est prometteuse pour les applications barrières

thermiques. En effet, ce dépôt favoriserait le relâchement des contraintes lors du cycle thermique par la formation de fissures dans toute l'épaisseur.

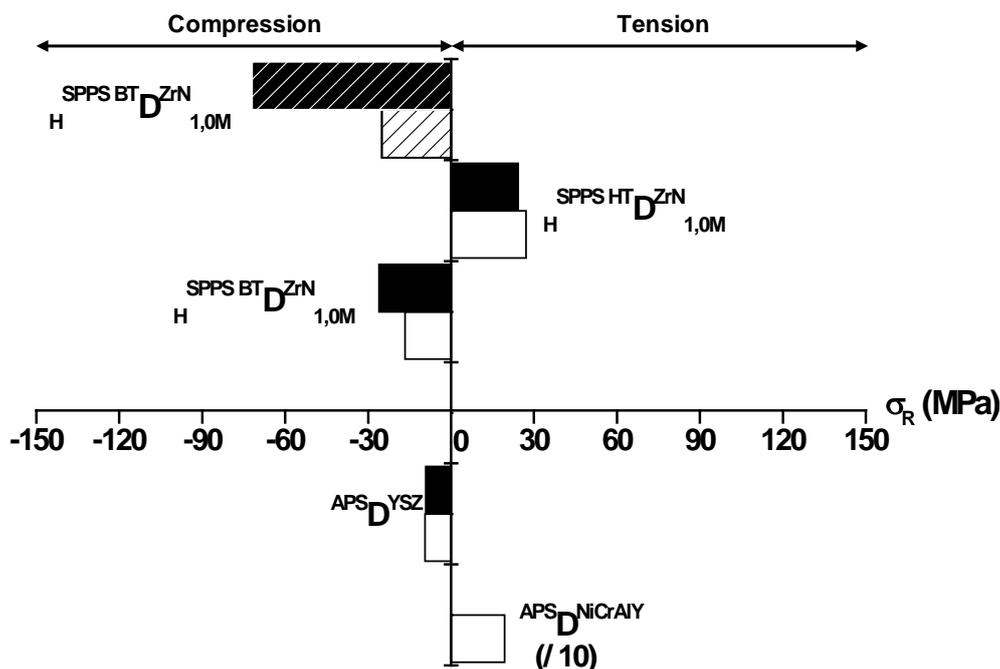


Figure 7 : Contraintes résiduelles déterminées sur les éprouvettes Almen sans (\square) et avec (\blacksquare) sous-couche NiCrAlY (certaines valeurs sont divisées par 10 et hachurées pour la Triplex)

La résistance aux chocs thermiques des dépôts dépend de leur état de contrainte. Une sous-couche NiCrAlY et un dépôt SPPS à haute température, favorisent un état de contrainte en tension favorable à la résistance au cycle thermique du dépôt.

III. ETUDE DE LA DENSIFICATION DE $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$

La densification des poudres synthétisées de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, par voie citrate et par coprécipitation avec différentes solutions de précurseurs, est nécessaire afin de comprendre les différentes structures et de les corrélérer par la suite au cycle thermique des dépôts.

1. Poudre synthétisée par voie citrate : étude du composé à base de nitrate

a. Dilatométrie

La **Figure 8** présente les courbes de dilatométrie en fonction de la température pour le composé synthétisé $\text{H}^{\text{ZrN}}\text{LZ}^{\text{VC}}$ par voie citrate à partir d'une solution aqueuse de

ZrO(NO₃)₂, 6H₂O et La(NO₃)₃, 6H₂O et précalciné à différentes températures. Le paramètre de température de calcination est étudié car lors de l'élaboration de dépôts par SPPS, la variation de la température permet la réalisation de microstructures différentes.

Pour une température de précalcination de 600°C ($_{\text{H}}^{\text{ZrN}}\text{LZ}^{\text{VC}}_{600}$) (**Figure 8.A**), la courbe montre une légère expansion entre 30 et 540°C lors de la montée en température, due à la désorption de l'eau adsorbée et aux réarrangements de surface [6]. Puis différents retraits sont observés :

- Le premier retrait (540 < T < 820°C) pourrait être attribué à des réactions de décomposition des précurseurs citrates et nitrates [7, 8].
- Entre 820 et 870°C, un deuxième retrait apparaît et peut être corrélé à la transformation d'une structure faiblement cristallisée en fluorine. En effet, la formation de la structure fluorine dans le composé La₂Zr₂O₇ s'effectue à une température inférieure à 900°C [6, 9, 10].
- Au-delà de 1080°C, le retrait de 9,4 % est caractéristique de la densification du matériau.

Lors du refroidissement, le coefficient de dilation thermique du composé $_{\text{H}}^{\text{ZrN}}\text{LZ}^{\text{VC}}_{600}$ entre 1300 et 500°C est de $9,8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

Le composé $_{\text{H}}^{\text{ZrN}}\text{LZ}^{\text{VC}}_{800}$ calciné à 800°C (**Figure 8.B**) présente une expansion suivie d'un premier retrait (+0,3 %) à une température de 870°C. Un second retrait caractéristique de la densification apparaît au-delà de 1000°C. La valeur finale du retrait est de -6,8 % tandis que le coefficient de dilation thermique entre 1300 et 500°C est égal à $9,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

Pour une température de calcination de 1000°C ($_{\text{H}}^{\text{ZrN}}\text{LZ}^{\text{VC}}_{1000}$) (**Figure 8.C**), une expansion (+0,8 %) est observée jusqu'à une température de 1020°C, puis un retrait important s'opère en raison des phénomènes de densification. Le retrait final est de -6,7 % et le coefficient de dilation thermique entre 1300 et 500°C est de $9,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

Le composé $_{\text{H}}^{\text{ZrN}}\text{LZ}^{\text{VC}}_{1200}$ calciné à la température maximale de 1200°C (**Figure 8.D**) présente une expansion (+1,2 %) à 1130°C suivie par un retrait final de -5,2 % et le coefficient de dilatation thermique est stable ($9,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$).

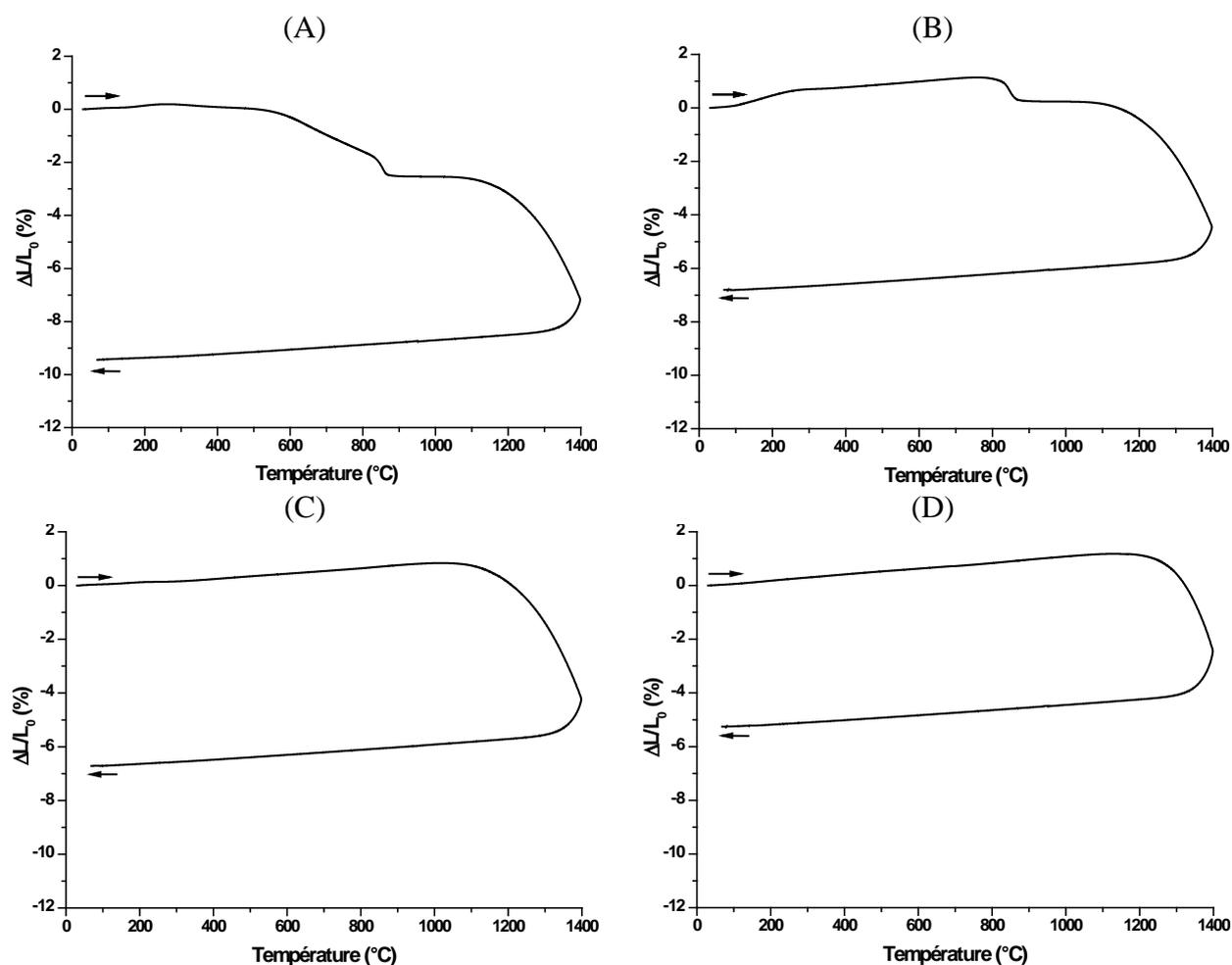


Figure 8 : courbes de dilatométrie du composé $H^{ZrN}LZ^{VC}$ calciné à (A) 600 ($H^{ZrN}LZ^{VC}_{600}$), (B) 800 ($H^{ZrN}LZ^{VC}_{800}$), (C) 1000 ($H^{ZrN}LZ^{VC}_{1000}$) et (D) 1200°C ($H^{ZrN}LZ^{VC}_{1200}$)

b. Comportement en température des composés

L'analyse de la décomposition thermique des poudres de précurseurs (cf **Chapitre III-1.2.a**) montre que les nitrates se dégradent à haute température. Il est alors possible de supposer que les retraits observés, entre 500 et 900°C, pour des composés précalcines à une température inférieure à 1000°C, sont la conséquence de la décomposition de précurseurs. Afin de confirmer ceci, des analyses thermiques couplées par spectrométrie de masse sont réalisées sur les différents composés (**Figure 9**).

La **Figure 9(A.1)** présente les courbes d'analyse thermique en fonction de la température du composé précalciné à 600°C ($H^{ZrN}LZ^{VC}_{600}$). Deux pertes de masse faibles à 66 et 300°C sont caractéristiques de la désorption de l'eau et aux réarrangements de surface [6]. Deux pertes de masses importantes à 604 et 836°C, respectivement de 4,7 et 3,5 %, sont associées à deux pics exothermiques (**Figure 9(A.1)**).

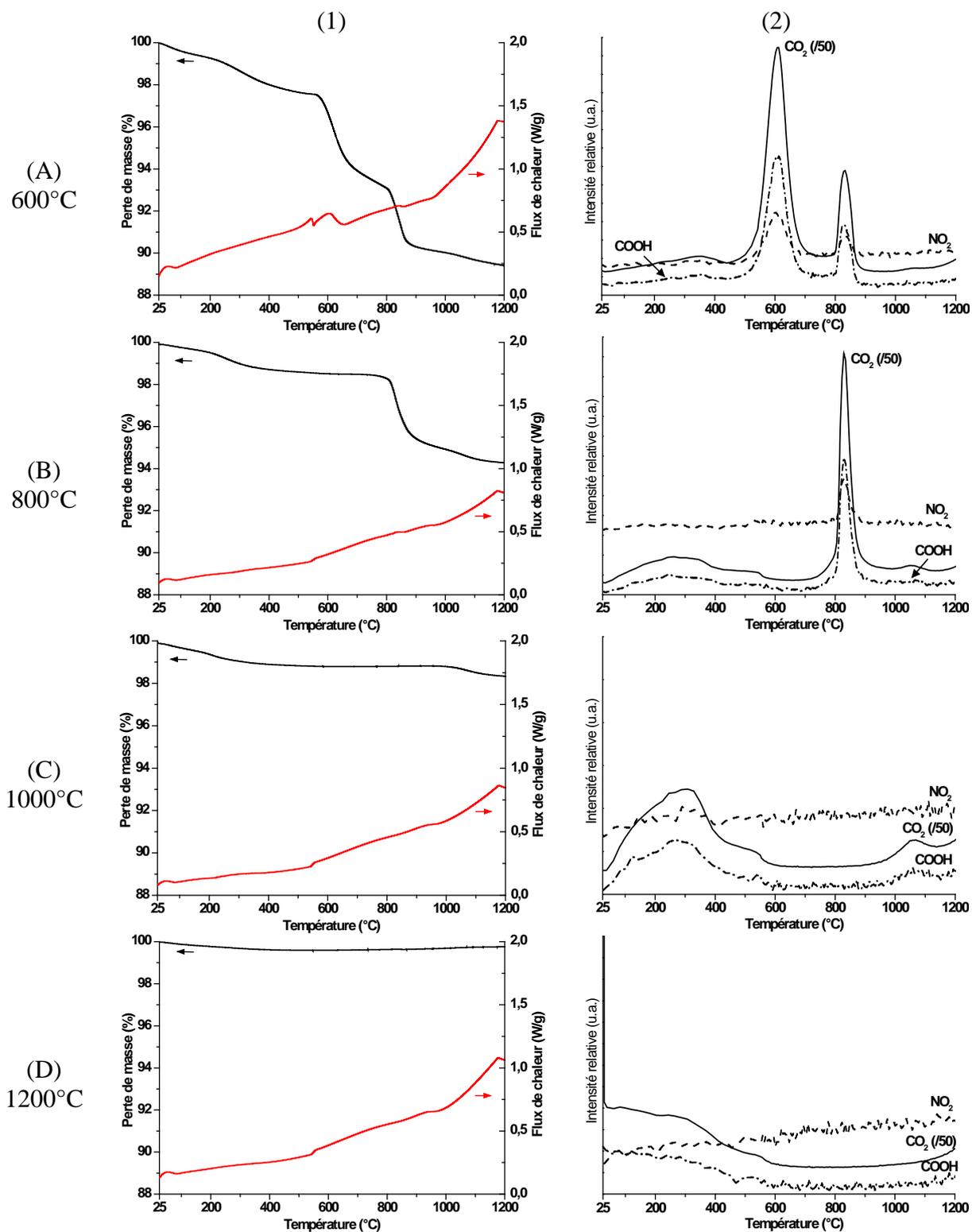


Figure 9 : (1) courbes d'analyse thermique et (2) intensité relative des masses $m/z = 44$ (CO_2), 45 ($COOH$) et 46 (NO_2) recueillies pour les différents composés calcinés à (A) 600°C ($H^{ZrN}LZ^{VC}_{600}$), (B) 800°C ($H^{ZrN}LZ^{VC}_{800}$), (C) 1000°C ($H^{ZrN}LZ^{VC}_{1000}$) et (D) 1200°C ($H^{ZrN}LZ^{VC}_{1200}$)

Le pic à 604°C est attribué aux réactions de décomposition des précurseurs. Le pic à 836°C serait dû aux réactions de décomposition des précurseurs mais aussi probablement au début de la cristallisation du composé en structure fluorine [6]. Les deux pertes de masse, attribuées à la décomposition de précurseurs, sont corroborées avec les résultats de spectrométrie de masse (**Figure 9(A.2)**). Effectivement, des pics intenses de CO₂ (44), COOH (45) et NO₂ (46) sont présents à 604 et 836°C et ils pourraient provenir de la combustion des précurseurs à base de nitrate et de citrate piégés dans la poudre.

Le composé $\text{H}^{\text{ZrN}}\text{LZ}^{\text{VC}}_{800}$ présente une seule perte de masse importante (3,6%) à 840°C (**Figure 9(B.1)**) due à la décomposition des précurseurs et corrélée par spectrométrie de masse (**Figure 9(B.2)**). Les composés précalcins à des températures supérieures, les composés $\text{H}^{\text{ZrN}}\text{LZ}^{\text{VC}}_{1000}$ et $\text{H}^{\text{ZrN}}\text{LZ}^{\text{VC}}_{1200}$ (**Figure 9 (C et D)**) présentent des pertes de masse très faibles et les intensités relatives des gaz sont négligeables.

Ces résultats montrent qu'une petite partie des précurseurs est piégé au sein du composé et se décompose à des températures inférieures à 1000°C.

c. Diffraction des rayons X et spectroscopie Raman

Lors de l'essai de dilatométrie, les poudres compactées par pressage uniaxial subissent un traitement thermique à une température élevée (1400°C). Il est donc nécessaire de vérifier l'effet de ce traitement sur le composé.

La **Figure 10(A.1)** illustre les diffractogrammes du composé $\text{H}^{\text{ZrN}}\text{LZ}^{\text{VC}}$ précalciné à différentes températures avant les essais de dilatométrie. Les échantillons $\text{H}^{\text{ZrN}}\text{LZ}^{\text{VC}}_{600}$ et $\text{H}^{\text{ZrN}}\text{LZ}^{\text{VC}}_{800}$ montrent des raies caractéristiques d'une structure faiblement cristallisée. A 1000°C ($\text{H}^{\text{ZrN}}\text{LZ}^{\text{VC}}_{1000}$), la structure fluorine peut-être identifiée alors qu'à 1200°C ($\text{H}^{\text{ZrN}}\text{LZ}^{\text{VC}}_{1200}$), les pics de diffraction (331) et (511) mettent en évidence la structure pyrochlore.

La **Figure 10(A.2)** présente les diffractogrammes des composés $\text{H}^{\text{ZrN}}\text{LZ}^{\text{VC}}_{\text{TMA } 600}$ et $\text{H}^{\text{ZrN}}\text{LZ}^{\text{VC}}_{\text{TMA } 1000}$ après les essais de dilatométrie à 1400°C. Quel que soit le composé analysé, la structure pyrochlore est observée.

Ces résultats sont confirmés par spectroscopie Raman puisque des bandes caractéristiques de la structure pyrochlore (299 (F_{2g}), 395 (E_g) et 520 cm⁻¹ (F_{2g})) [11, 12, 13] sont présentes lors de l'analyse de la poudre initiale, $\text{H}^{\text{ZrN}}\text{LZ}^{\text{VC}}_{1200}$ (**Figure 10(B.1)**), et après les essais de dilatométrie, $\text{H}^{\text{ZrN}}\text{LZ}^{\text{VC}}_{\text{TMA } 600}$ et $\text{H}^{\text{ZrN}}\text{LZ}^{\text{VC}}_{\text{TMA } 1000}$ (**Figure 10(B.2)**).

La mise en forme et le traitement thermique à haute température ne modifient pas, à priori, la structure du composé $\text{H}^{\text{ZrN}}\text{LZ}^{\text{VC}}$.

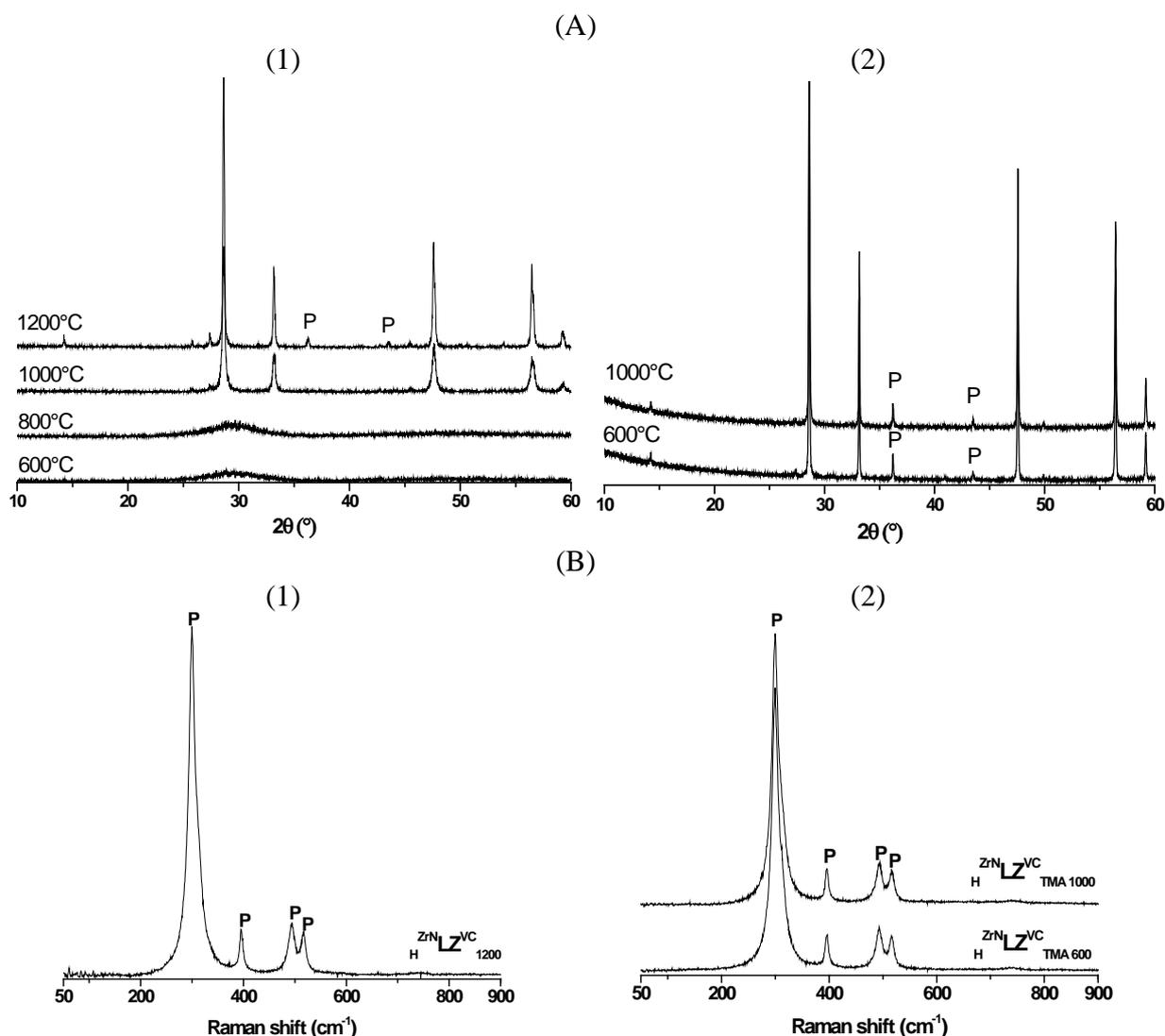


Figure 10 : (A) diffractogrammes et (B) spectres Raman du composé $\text{H}^{\text{ZrN}}\text{LZ}^{\text{VC}}$ (1) avant l'essai de dilatométrie et précalciné à 600, 800, 1000 et 1200°C et (2) après l'essai de dilatométrie précalciné à 600 et 1000°C (P : pyrochlore) (Fiche JCPDS/ P ($\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ pyrochlore): 00-017-0450)

d. Microscopie électronique à balayage

Les observations par microscopie électronique à balayage des échantillons après l'essai de dilatométrie sont présentées à la **Figure 11.A**. Le composé $\text{H}^{\text{ZrN}}\text{LZ}^{\text{VC}}_{\text{TMA } 600}$ (**Figure 11(A.1)**) est constitué de particules de tailles élevées incluant de la porosité à l'inverse du composé $\text{H}^{\text{ZrN}}\text{LZ}^{\text{VC}}_{\text{TMA } 600}$ (**Figure 11(A.1)**), dont la microstructure semble plus dense constituée de particules de tailles plus faibles.

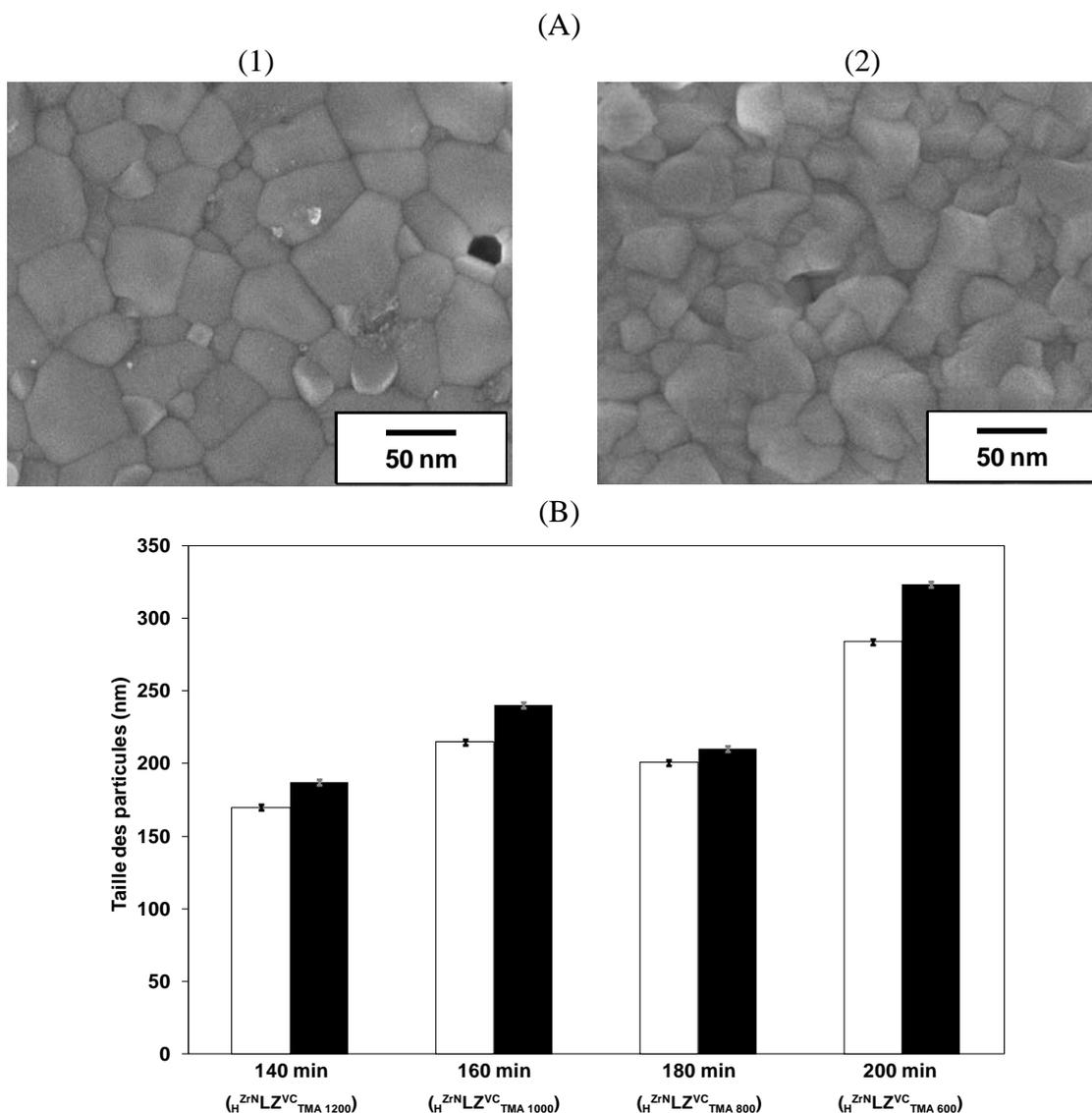


Figure 11 : (A) images MEB des composés (1) $\text{H}^{\text{ZrN}}\text{LZ}^{\text{VC}}_{\text{TMA 600}}$ et (2) $\text{H}^{\text{ZrN}}\text{LZ}^{\text{VC}}_{\text{TMA 1200}}$ et (B) valeurs de taille de particules (Γ_s : □ and Γ_v : ■) en fonction de la durée de traitement thermique (précalcination + dilatométrie jusqu'à 1400°C) (Γ_s , $\Gamma_v \pm 2$ nm)

La **Figure 11.B** regroupe les tailles des particules déterminées par MEB en fonction du temps total du traitement thermique pour chaque composé. De façon générale, la taille des particules (Γ_s et Γ_v) augmente avec la durée de traitement thermique. Ceci peut s'expliquer par la durée à laquelle est soumis l'échantillon à une température donnée. En effet, l'échantillon $\text{H}^{\text{ZrN}}\text{LZ}^{\text{VC}}_{\text{TMA 1200}}$ ne reste à la température de 1200°C que 20 minutes alors que celui $\text{H}^{\text{ZrN}}\text{LZ}^{\text{VC}}_{\text{TMA 600}}$ reste 80 minutes. Par conséquent, un mécanisme de coalescence des particules pourra intervenir par la formation de ponts entre les particules réduisant la porosité. Cette coalescence permet une augmentation de la taille des particules à des températures

inférieures à 1000°C pour une poudre de YSZ [14]. Une poudre précalcinée à basse température ($_{\text{H}}^{\text{ZrN}}\text{LZ}^{\text{VC}}_{\text{TMA 600}}$) aura par conséquent des particules de tailles plus élevées.

La température de précalcination influence la microstructure du composé en jouant sur la taille des particules. Plus la température de calcination est élevée, plus la taille des particules est faible.

La température de précalcination est un paramètre important lors de la densification des composés synthétisés. Une température de précalcination supérieure à 1000°C permet une diminution du retrait due à une élimination de précurseurs non décomposés.

2. Autres composés synthétisés

La nature du précurseur influence les propriétés des poudres et la résistance au cycle thermique des dépôts $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. Ce paramètre est étudié pour la compréhension de la densification du matériau par la synthèse de composés à partir d'acétate (ZrAc) et de chlorure (ZrCl). De plus, des essais sont également menés afin de déterminer l'impact de la voie de synthèse sur des composés à base de nitrate (ZrN) et de chlorure. Deux températures de précalcination (600 et 1000°C) sont sélectionnées pour les différents composés. La **Figure 12** regroupe l'ensemble des courbes de dilatométrie en fonction de la température des poudres synthétisées par voie citrate ($_{\text{H}}^{\text{ZrAc}}\text{LZ}^{\text{VC}}$ et $_{\text{H}}^{\text{ZrCl}}\text{LZ}^{\text{VC}}$) ainsi que par la méthode de coprécipitation ($_{\text{H}}^{\text{ZrCl}}\text{LZ}^{\text{CP}}$ et $_{\text{H}}^{\text{ZrN}}\text{LZ}^{\text{CP}}$).

La courbe de dilatométrie du composé $_{\text{H}}^{\text{ZrAc}}\text{LZ}^{\text{VC}}_{600}$ (**Figure 12.A**) présente la même évolution que celle observée pour $_{\text{H}}^{\text{ZrN}}\text{LZ}^{\text{VC}}_{600}$ avec la présence de retraits pour une température inférieure à 900°C, probablement dus à la décomposition de précurseurs. Le retrait final du composé est de -10,0 %. De plus, le coefficient de dilatation thermique est proche des valeurs précédemment rencontrées ($9,9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$). Lorsque le composé est précalciné à 1000°C ($_{\text{H}}^{\text{ZrAc}}\text{LZ}^{\text{VC}}_{1000}$, **Figure 12.A**), la suppression des précurseurs piégés entraîne une diminution du retrait final (-8,2 %), et en parallèle une augmentation du coefficient de dilatation thermique ($11,3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$). Les mêmes comportements en température sont obtenus pour les composés à base de chlorure $_{\text{H}}^{\text{ZrCl}}\text{LZ}^{\text{VC}}_{600}$ et $_{\text{H}}^{\text{ZrCl}}\text{LZ}^{\text{VC}}_{1000}$ (**Figure 12.B**), avec une diminution du retrait final avec la température de précalcination, respectivement -10,4 et -4,2 %, et une légère augmentation du coefficient de dilatation thermique, $9,8$ et $10,3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

Le changement de mode de synthèse pour les précurseurs à base d'acétate (${}_{\text{H}}^{\text{ZrAc}}\text{LZ}^{\text{CP}}_{600}$ et ${}_{\text{H}}^{\text{ZrAc}}\text{LZ}^{\text{CP}}_{1000}$ (**Figure 12.A**) et chlorure (${}_{\text{H}}^{\text{ZrCl}}\text{LZ}^{\text{CP}}_{600}$ et ${}_{\text{H}}^{\text{ZrCl}}\text{LZ}^{\text{CP}}_{1000}$ (**Figure 12.B**) n'induit pas de modification majeure. En effet, les composés précalcinés à 600°C, (${}_{\text{H}}^{\text{ZrAc}}\text{LZ}^{\text{CP}}_{600}$ et ${}_{\text{H}}^{\text{ZrCl}}\text{LZ}^{\text{CP}}_{600}$) présentent un retrait important en dessous de 900°C. Comme pour les composés par voie citrate, ce retrait est dû à la décomposition de précurseurs résiduels, corrélée aux masses de différents gaz lors de l'analyse thermique couplée spectrométrie de masse (ATD-ATG) (**Annexe V.3**). Les valeurs finales du retrait sont de -5,8 et -5,0 % tandis que les coefficients de dilatation thermique sont égaux à 9,9 et 9,5.10⁻⁶ K⁻¹ respectivement pour ${}_{\text{H}}^{\text{ZrAc}}\text{LZ}^{\text{CP}}_{600}$ et ${}_{\text{H}}^{\text{ZrCl}}\text{LZ}^{\text{CP}}_{600}$. L'augmentation de la température de précalcination (T = 1000°C) réduit le retrait final des composés ${}_{\text{H}}^{\text{ZrAc}}\text{LZ}^{\text{CP}}_{1000}$ et ${}_{\text{H}}^{\text{ZrCl}}\text{LZ}^{\text{VC}}_{1000}$ (1,5 et -2,9 %) et augmente le coefficient de dilatation thermique (9,8 et 10,2.10⁻⁶ K⁻¹).

Le comportement en température du composé à base de nitrate ${}_{\text{H}}^{\text{ZrN}}\text{LZ}^{\text{CP}}$ (**Figure 12.C**) est totalement différent des autres poudres caractérisées. Le composé calciné à 600°C, ${}_{\text{H}}^{\text{ZrN}}\text{LZ}^{\text{CP}}_{600}$, présente deux phénomènes opposés, un retrait (408-890°C) suivi d'une expansion (890-1400°C). Le premier serait associé aux réactions de décomposition des précurseurs confirmé par ATD-ATG (**Annexe V.3**) et le second pourrait être dû à la transformation en fluorure du composé et à l'apparition d'un mélange de phases cristallines. Le retrait final est par ailleurs très faible (-0,36 %) alors que le coefficient de dilatation thermique reste proche des autres composés (9,5.10⁻⁶ K⁻¹). Le composé ${}_{\text{H}}^{\text{ZrN}}\text{LZ}^{\text{CP}}_{1000}$ (**Figure 12.C**) présente après refroidissement une expansion (+1,9 %) et un coefficient de dilatation thermique de 9,9.10⁻⁶ K⁻¹.

Ces résultats confirment que la présence de précurseurs résiduels encore piégés dans le composé entraîne une augmentation du retrait, quels que soient le précurseur et le mode de synthèse. Il est également observé que la nature du précurseur modifie le retrait, voire l'expansion, ainsi que le coefficient de dilatation thermique du composé lorsque la température de précalcination est élevée (T > 1000°C).

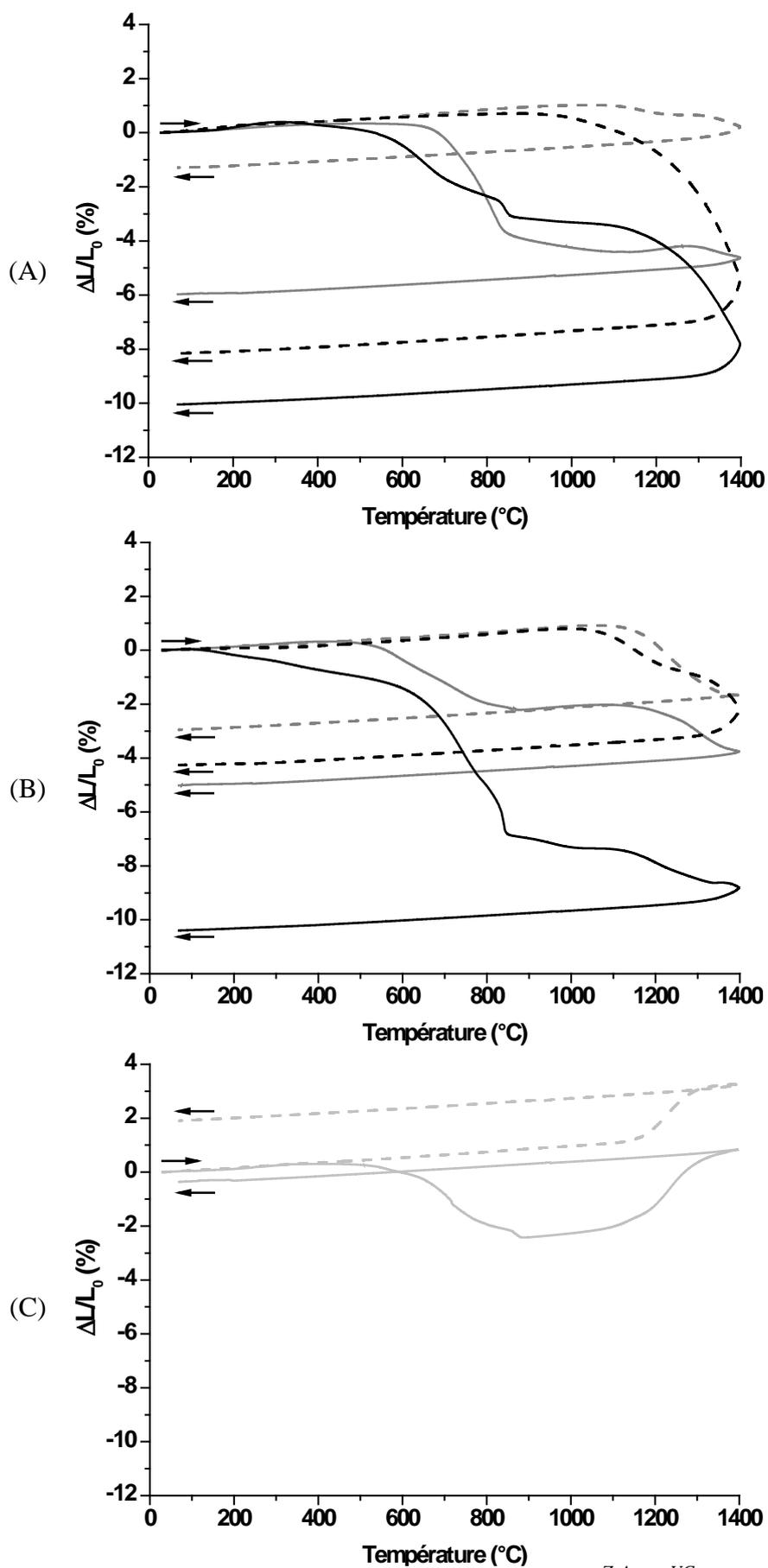


Figure 12 : courbes de dilatométrie des composés (A) $H^{ZrAc}LZ^{VC}$, (B) $H^{ZrCl}LZ^{VC}$ et $H^{ZrCl}LZ^{CP}$, (C) $H^{ZrN}LZ^{CP}$ précalcinés à 600 (—) et 1000°C (- - -)

Afin de vérifier l'hypothèse selon laquelle la formation d'un mélange de phases cristallines serait responsable de l'expansion observée pour les composés $\text{H}^{\text{ZrN}}\text{LZ}^{\text{CP}}$. La **Figure 13** présente les diffractogrammes des composés $\text{H}^{\text{ZrAc}}\text{LZ}^{\text{CP}}_{\text{TMA 1000}}$, $\text{H}^{\text{ZrCl}}\text{LZ}^{\text{CP}}_{\text{TMA 1000}}$ et $\text{H}^{\text{ZrN}}\text{LZ}^{\text{CP}}_{\text{TMA 1000}}$. Le composé à base de chlorure ($\text{H}^{\text{ZrCl}}\text{LZ}^{\text{CP}}_{\text{TMA 1000}}$) possède un mélange de phase pyrochlore et de zircon quadratique, alors que seulement une phase pyrochlore est présente pour les composés élaborés avec des acétates ($\text{H}^{\text{ZrAc}}\text{LZ}^{\text{CP}}_{\text{TMA 1000}}$) et des nitrates ($\text{H}^{\text{ZrN}}\text{LZ}^{\text{CP}}_{\text{TMA 1000}}$).

Les phénomènes de retrait ou d'expansion observés lors des essais de dilatométrie ne sont pas corroborés par la structure cristalline des composés. Des études complémentaires devront être menées, afin de donner une explication aux différents mécanismes de densification des composés préparés par coprécipitation.

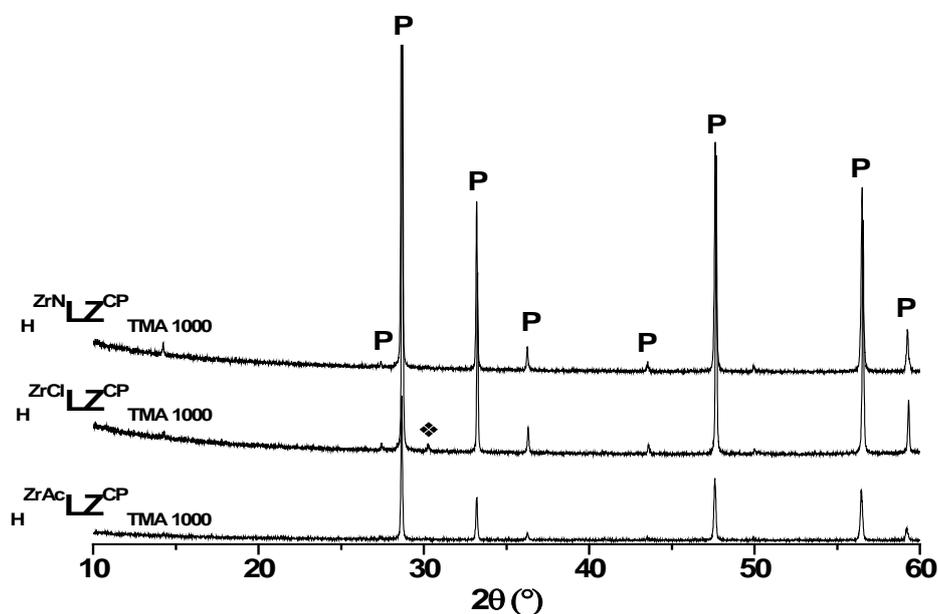


Figure 13 : diffractogrammes des composés $\text{H}^{\text{ZrAc}}\text{LZ}^{\text{CP}}$, $\text{H}^{\text{ZrCl}}\text{LZ}^{\text{CP}}$ et $\text{H}^{\text{ZrN}}\text{LZ}^{\text{CP}}$ précalcinés à 1000°C et après essai de dilatométrie (P : pyrochlore) (Fiche JCPDS| P ($\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ pyrochlore) : 00-017-0450, (♦) ZrO_2 quadratique : 00-050-1089)

La **Figure 14.A** regroupe l'ensemble des valeurs de retrait des différents composés étudiés, en fonction du rayon atomique du contre-cation (acétate, chlorure et nitrate, respectivement, 0,162, 0,172 et 0,178 Å) et précalcinés à différentes températures. Cette figure permet de mettre en évidence l'effet du mode de préparation par rapport à celui-ci de la nature du contre-cation. Les composés élaborés par voie citrate (**Figure 14(A.1)**) présentent un comportement similaire pour chaque température de précalcination. Pour une précalcination à faible température, les valeurs de retrait sont élevées ($\approx -9\%$) quel que soit le

précurseur. Ceci peut s'expliquer par une porosité des poudres plus élevée qui est le résultat de la synthèse par combustion et la présence de précurseurs résiduels. L'augmentation de la température de précalcination induit une diminution du retrait due à la densification du composé et à l'absence de précurseurs non décomposés.

Les poudres synthétisées par coprécipitation (**Figure 14(A.2)**) présentent des valeurs de retrait plus faibles en raison d'une densification élevée et d'une plus faible porosité, sauf pour le composé $\text{H}^{\text{ZrN}}\text{LZ}^{\text{CP}}_{\text{TMA } 1000}$ présentant une expansion. La nature du contre-cation semble avoir un effet sur le retrait de ces composés, puisque pour les deux températures de précalcination (600 et 1000°C), les composés $\text{H}^{\text{ZrAc}}\text{LZ}^{\text{CP}}_{\text{TMA}}$ et $\text{H}^{\text{ZrCl}}\text{LZ}^{\text{CP}}_{\text{TMA}}$ possèdent des valeurs de retrait supérieures à celles de $\text{H}^{\text{ZrN}}\text{LZ}^{\text{CP}}_{\text{TMA}}$. Par conséquent, le retrait diminue lorsque le rayon atomique du contre-cation augmente pour une température de 600°C.

Néanmoins le comportement en température des composés élaborés par coprécipitation n'est pas clairement compris et il serait nécessaire de poursuivre leur étude afin de compléter la compréhension des mécanismes de densification.

Les essais de dilatométrie ont permis également de déterminer les valeurs de coefficient de dilatation thermique, entre 1300 et 500°C, pour les poudres synthétisées. La **Figure 14.B** présente les valeurs de coefficient de dilatation thermique en fonction du rayon atomique du contre-cation de zirconium des différents composés précalcinés. Les poudres élaborées par voie citrate (**Figure 14(B.1)**) présentent deux tendances différentes selon la température de précalcination. Effectivement, pour une température de 600°C, les valeurs de coefficient de dilatation thermique sont constantes ($\approx 9,9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) quel que soit le précurseur. Alors que pour les composés précalcinés à 1000°C, les valeurs diminuent lorsque le rayon atomique du contre-cation augmente, à savoir 11,3, 10,3 et $9,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, respectivement pour $\text{H}^{\text{ZrAc}}\text{LZ}^{\text{VC}}_{\text{TMA } 1000}$, $\text{H}^{\text{ZrCl}}\text{LZ}^{\text{VC}}_{\text{TMA } 1000}$ et $\text{H}^{\text{ZrN}}\text{LZ}^{\text{VC}}_{\text{TMA } 1000}$. Ces valeurs sont supérieures à la valeur du coefficient de la littérature [15]

Concernant la méthode par coprécipitation (**Figure 14.(B.2)**), le composé à base d'acétate ($\text{H}^{\text{ZrAc}}\text{LZ}^{\text{CP}}_{\text{TMA}}$) présente des valeurs de coefficient de dilatation thermique proches ($\approx 9,8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) quelle que soit la température. Pour les deux autres composés, $\text{H}^{\text{ZrCl}}\text{LZ}^{\text{CP}}_{\text{TMA}}$ et $\text{H}^{\text{ZrN}}\text{LZ}^{\text{CP}}_{\text{TMA}}$, les tendances observées semblent identiques à celles des composés par voie citrate. Il est à remarquer qu'à 600°C, les valeurs de coefficient de dilatation thermique constantes ($9,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) des différents composés sont inférieures à celles déterminées pour les poudres élaborées par voie citrate ($9,9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$).

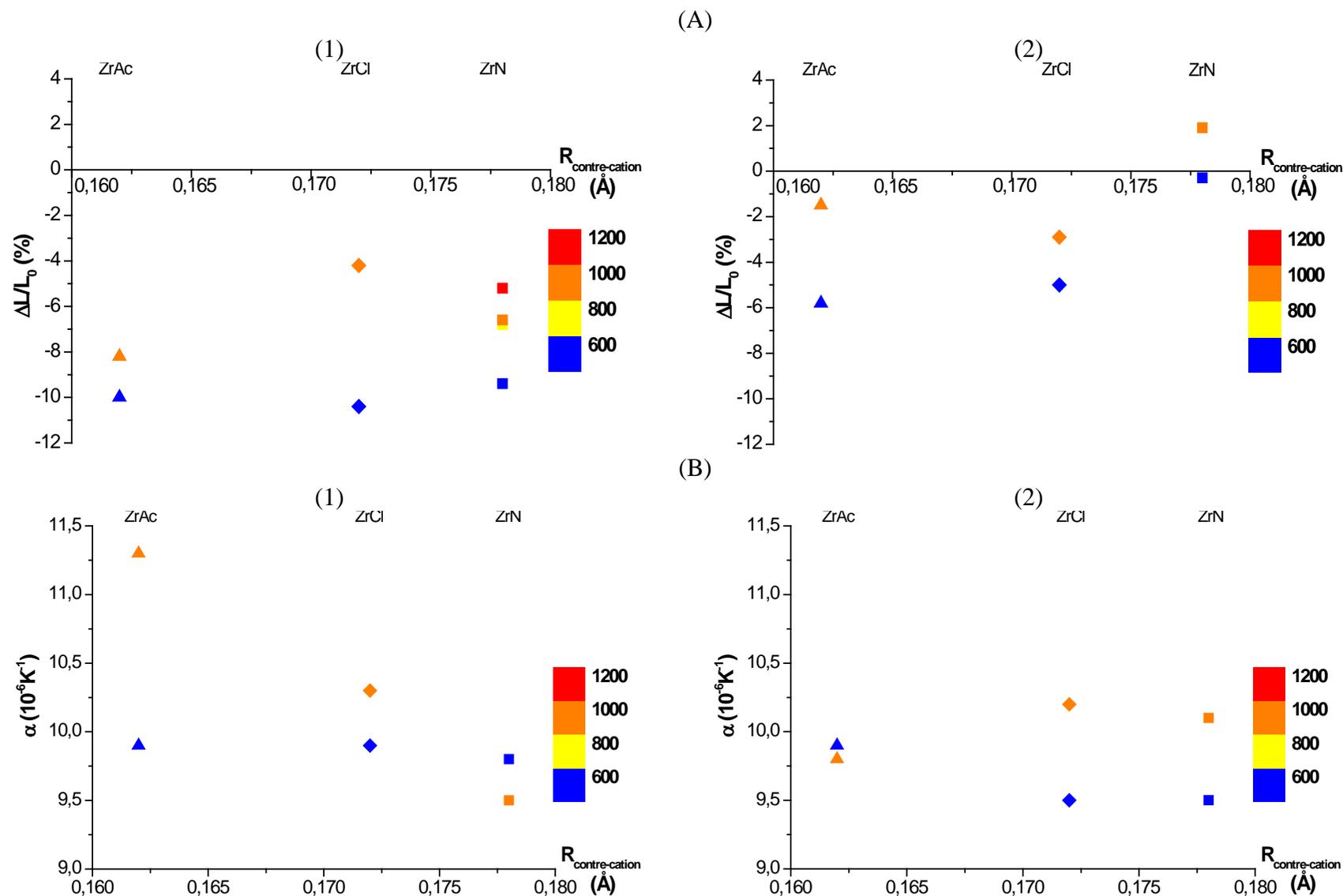


Figure 14 : valeurs (A) de retrait et (B) de coefficient de dilatation thermique en fonction du rayon atomique du contre-cation pour les composés synthétisés par (1) voie citrate et (2) coprécipitation précalciniés à différentes températures (600, 800, 1000 et 1200°C)

A l'opposé des résultats de retrait, le coefficient de dilatation thermique n'est pas influencé par le mode de synthèse mais par la température de précalcination et la nature du précurseur. Les valeurs de coefficient de dilatation thermique des composés synthétisés sont supérieures à celles de la littérature ($9,1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) [16,17].

La densification de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ dépend de la température de précalcination des poudres ainsi que du mode de synthèse de celle-ci. Le coefficient de dilatation des composés est également influencé par la précalcination et par la nature du précurseur.

IV. DISCUSSION : ADEQUATION ENTRE LA MICROSTRUCTURE DES DEPOTS SPPS ET LE MATERIAU SYNTHETISE

Il vient d'être mis en évidence que les dépôts réalisés à haute température, de structure colonnaire, étaient plus résistants au cycle thermique que ceux ayant une microstructure dense homogène. Un autre paramètre influant est le choix du précurseur qui a un impact sur la résistance au cycle thermique. Les mesures de contraintes mécaniques réalisées pour mieux comprendre les décollements, ont révélé qu'il était préférable que les contraintes résiduelles soient en tension. Parallèlement, les diverses études de densification des poudres ont mis en exergue que certains précurseurs pouvaient rester piégés au sein du matériau, et qu'il était nécessaire de calciner les poudres à la température de 1000°C afin de minimiser les retraits ou expansions.

Ces différentes approches de synthèses par projection plasma ou par chimie douce conduisant au même composé, il apparaissait opportun de pouvoir trouver une adéquation entre les caractéristiques intrinsèques du matériau (structure, densification) et extrinsèques (écoulement plasma et résistance au cycle thermique). Pour cela les résultats de tenue au cycle thermique des dépôts, les valeurs de retrait obtenues par dilatométrie ainsi que les coefficients de dilatation thermique des poudres synthétisées ont été confrontés en fonction des trois types de précurseurs et des deux modes de préparation.

La **Figure 15(A.1 et A.2)** présente les valeurs de retraits à 1000°C des composés élaborés (${}_{\text{H}}^{\text{P}}\text{LZ}^{\text{VC,CP}}_{\text{TMA T}}$, P = ZrAc, ZrCl, ZrN et T = 600, 1000°C) en fonction du nombre de cycle thermique. Quelle que soit la température, la même variation est notée pour les différents

composés ($\approx 6\%$ (${}_{\text{H}}^{\text{ZrAc}}\text{LZ}^{\text{VC}}_{\text{TMA 600}}$ et ${}_{\text{H}}^{\text{ZrN}}\text{LZ}^{\text{VC}}_{\text{TMA 600}}$) ; $\approx 3\%$ (${}_{\text{H}}^{\text{ZrCl}}\text{LZ}^{\text{VC}}_{\text{TMA 600}}$)), avec des valeurs plus faibles à 1000°C. Ces différences de comportement selon la température peuvent s'expliquer par des décompositions différentes des précurseurs piégés au sein des composés. En effet, les acétates et les nitrates favorisent la décomposition des précurseurs, du fait de leur caractère combustible et comburant. Les produits de combustion de natures variées (hydrocarbure, CO_2 , NO ou NO_2) favorisent la formation d'un matériau moins dense. A l'inverse, l'utilisation d'un précurseur à base de chlorure limitant la formation de gaz, permet une densification du matériau.

Le changement de méthode de préparation telle que la coprécipitation (**Figure 15(A.2)**) induit une modification de comportement indépendamment de la température. En effet, il y a à la fois des composés (acétate, chlorure) avec des retraits et des composés à base de nitrate avec des expansions.

Dans le cas du composé à base de chlorure, il semblerait que, quels que soient le mode de préparation ou la structure cristalline, une valeur limite de densification soit atteinte probablement due à la polarisabilité de l'ion chlorure. A l'inverse, pour les précurseurs à base d'acétate et de nitrate, le mode de préparation conduit à la même structure pyrochlore mais selon des taux de densification différents.

Si de tels matériaux devaient être utilisés en tant que barrière thermique, il serait nécessaire qu'ils puissent résister au minimum à 25 cycles [18] et présenter une valeur de retrait ou d'expansion minimale. Le composé pouvant répondre à ces critères est celui à base du précurseur nitrate selon le mode par coprécipitation.

Les composés susceptibles de pouvoir satisfaire aux différentes conditions sont ceux à base du précurseur nitrate synthétisés par coprécipitation.

Un autre paramètre ayant un effet important sur le décollement des dépôts est la différence de coefficient de dilatation thermique entre le dépôt et le substrat métallique. Plus celle-ci sera importante, plus la résistance au cycle thermique des dépôts sera faible due à la formation de contraintes. Les valeurs de coefficient de dilatation thermique des différents composés élaborés (${}_{\text{H}}^{\text{ZrAc}}\text{LZ}^{\text{VC,CP}}_{\text{TMA 600, 1000}}$; ${}_{\text{H}}^{\text{ZrCl}}\text{LZ}^{\text{VC,CP}}_{\text{TMA 600, 1000}}$ et ${}_{\text{H}}^{\text{ZrN}}\text{LZ}^{\text{VC,CP}}_{\text{TMA 600, 1000}}$) sont reportées en fonction du nombre de cycle à la **Figure 15(B.1 et B.2)**.

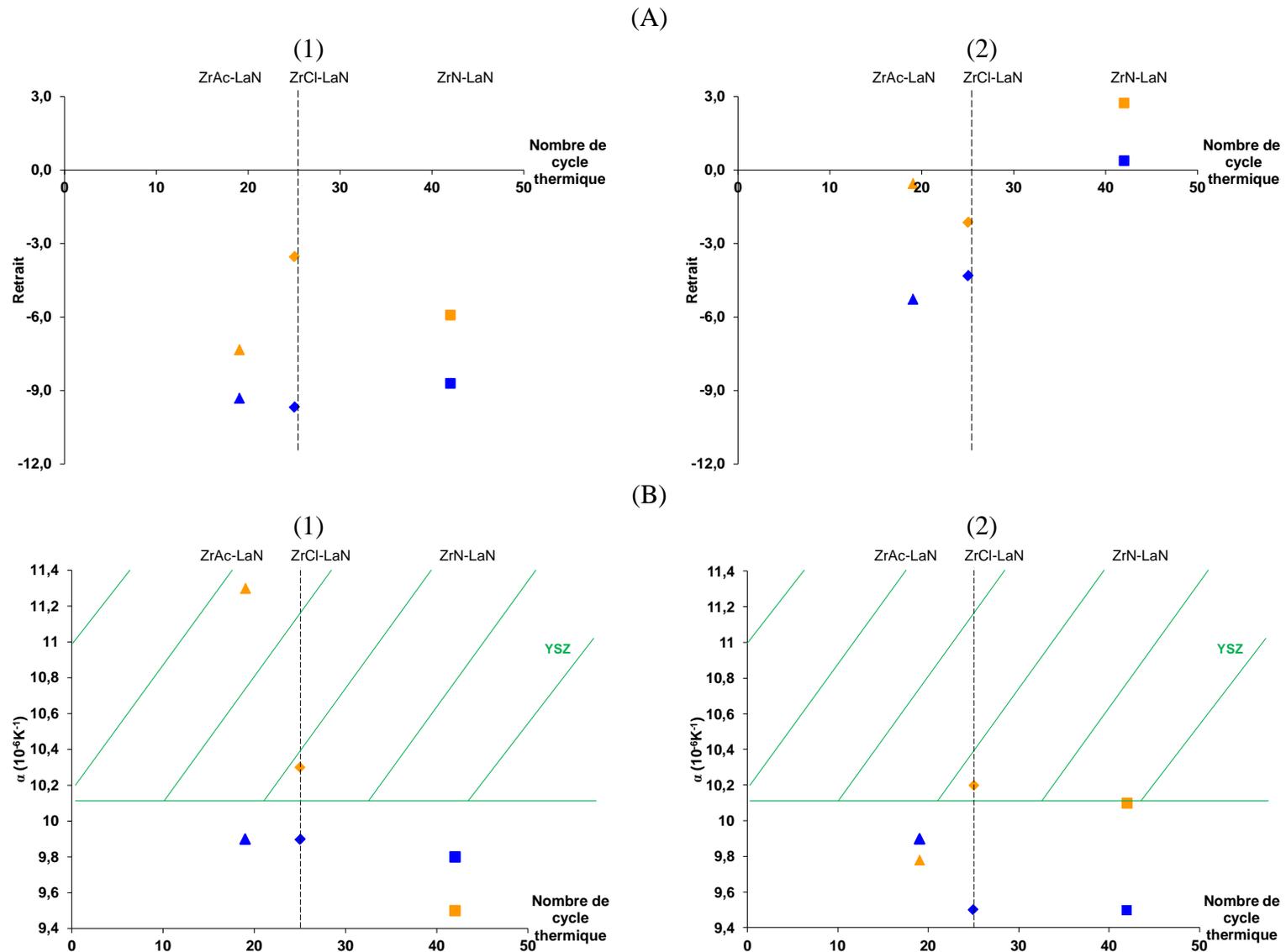


Figure 15 : Valeurs (A) de retrait à 1000°C (B) et de coefficient de dilatation thermique des différents composés synthétisés par (1) voie citrate et (2) coprécipitation en fonction du nombre de cycle thermique des dépôts obtenus avec des précurseurs de même nature ($\blacktriangle, \blacktriangleup$: $H^{ZrAc} LZ_{TMA} 600, 1000$; $\blacklozenge, \blacklozengeup$: $H^{ZrCl} LZ_{TMA} 600, 1000$ et $\blacksquare, \blacksquareup$: $H^{ZrN} LZ_{TMA} 600, 1000$)

Quels que soient les précurseurs, les valeurs de coefficient de dilatation thermique sont faibles ($\leq 9,9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) pour une température de précalcination de 600°C . Ces valeurs sont inférieures à ceux des dépôts de YSZ ($10,1 < \alpha < 11,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), matériau de référence dans les applications barrière thermique [19, 20]. Ils ne peuvent par conséquent être retenus comme étant des candidats potentiels.

A 1000°C , les précurseurs et le mode de préparation des composés ont une influence sur les valeurs de coefficient de dilatation thermique des poudres. Pour les composés se situant dans la zone acceptable ($\alpha \geq 10,1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), il ne reste que les composés $\text{H}^{\text{ZrAc}}\text{LZ}^{\text{VC}}_{\text{TMA 1000}}$, $\text{H}^{\text{ZrCl}}\text{LZ}^{\text{VC}}_{\text{TMA 1000}}$ (**Figure 15(B.1)**), $\text{H}^{\text{ZrCl}}\text{LZ}^{\text{CP}}_{\text{TMA 1000}}$ et $\text{H}^{\text{ZrN}}\text{LZ}^{\text{CP}}_{\text{TMA 1000}}$ (**Figure 15(B.2)**). Parmi ces derniers :

- le composé à base d'acétate $\text{H}^{\text{ZrAc}}\text{LZ}^{\text{VC}}_{\text{TMA 1000}}$ présente un coefficient de dilatation élevé et une valeur de retrait très importante. De plus, il ne satisfait pas le critère des 25 cycles.
- les composés $\text{H}^{\text{ZrCl}}\text{LZ}^{\text{VC}}_{\text{TMA 1000}}$ et $\text{H}^{\text{ZrCl}}\text{LZ}^{\text{CP}}_{\text{TMA 1000}}$ sont à la limite des conditions avec un retrait faible et un coefficient de dilatation thermique intermédiaire par rapport à YSZ tout comme le dépôt $\text{H}^{\text{SPPS HT}}\text{D}^{\text{ZrAc}}_{1,0\text{M}}$.
- le composé $\text{H}^{\text{ZrN}}\text{LZ}^{\text{CP}}_{\text{TMA 1000}}$ est le seul qui satisfasse aux conditions à savoir, un coefficient de dilatation relativement faible ($10,1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) à corrélérer à la faible valeur en expansion et résistant au-delà de 25 cycles.

La synthèse du matériau $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ dans l'écoulement plasma ne pouvant pas être reproduite, il semblerait que *ces conditions opératoires soient assimilables au mode par coprécipitation* puisqu'il a été possible de corrélérer les propriétés des poudres et celles des dépôts. La **Figure 16** illustre la corrélation entre le procédé plasma et la synthèse de poudre

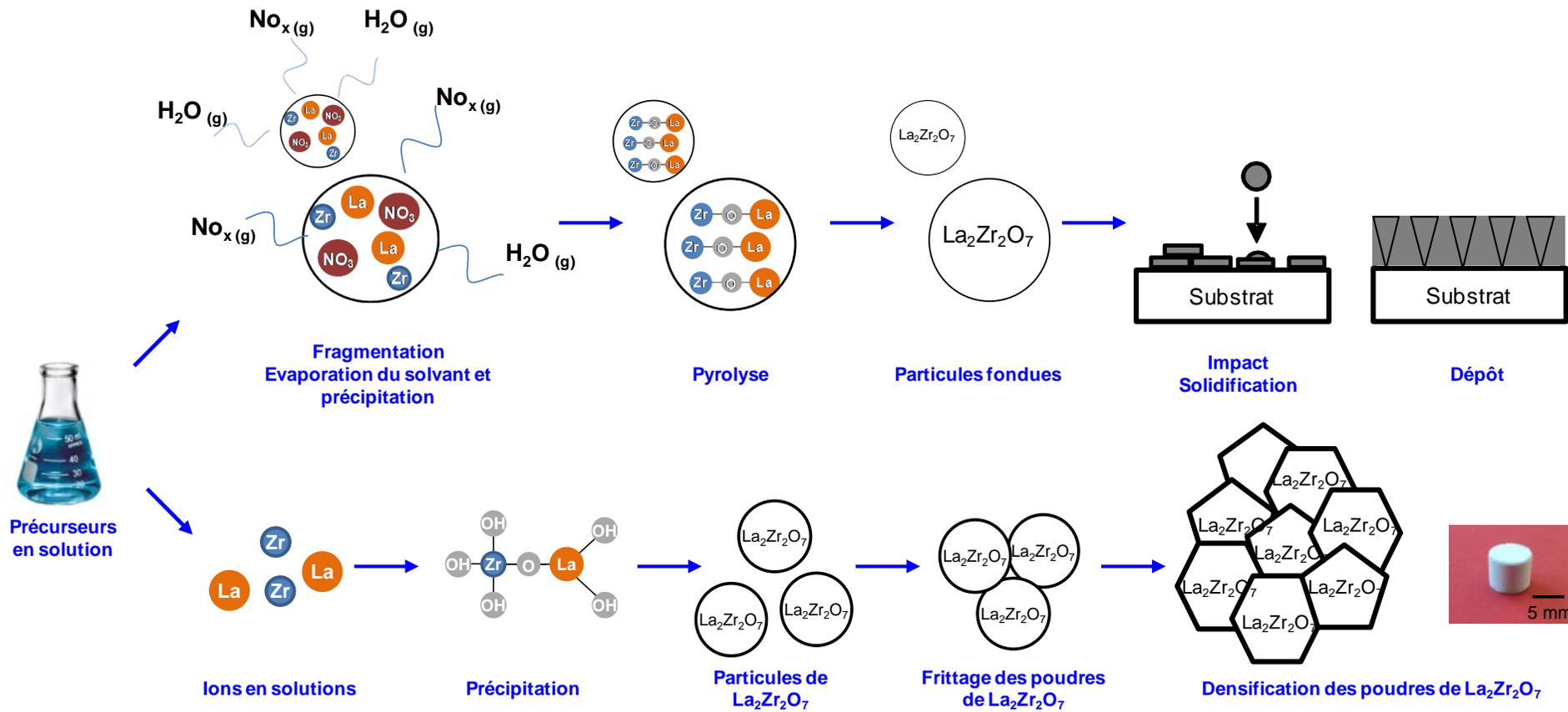


Figure 16 : illustration de la corrélation entre la projection plasma de solution (SPSS) et le procédé de synthèse par coprecipitation

REFERENCES

- [1] W. Duarte, M. Vardelle, S. Rossignol, Effect of the precursor nature and preparation mode on the coarsening of $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ compounds, *Ceram. Int.*, doi : 10.1016/j.ceramint.2015.09.051
- [2] R. Molz, A. Valarezo, S. Sampath, Comparison of coating stresses produced by high velocity liquid/gas fuel and triplex pro 200 plasma processes using in-situ coating stress measurement, *Proceeding of the International Thermal Spray Conference*, 2008, Maastricht, Netherlands, p 473-478.
- [3] S. Kuroda, T.W. Clyne, The quenching stress in thermally sprayed coatings, *Thin solid films*, 1991, 200, p. 49-66.
- [4] X.Q. Cao, R. Vassen, D. Stoeber, Ceramic material for thermal barrier coating, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2004, 24, p. 1-10.
- [5] X. Zhang, M. Watanabe, S. Kuroda, Effects of processing conditions on the mechanical properties and deformation behaviors of plasma sprayed thermal barrier coatings : Evaluation of residual stresses and mechanical properties of thermal barrier coatings on the basis of in situ curvature measurement under a wide range of spray parameters, *Acta Mater.*, 2013, 61, p. 1037-1047.
- [6] H. Chen, Y. Gao, Y. Liu, H. Luo, Coprecipitation synthesis and thermal conductivity of $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, *J. Alloys Compd.*, 2009, 480, p 843-848.
- [7] M. Karppinen, P. Kylakoski, L. Niinisto and C. Rodellas, Thermal decomposition as a preparative route to anhydrous rare earth nitrates, *J. Therm. Anal.*, 1989, 35, p 347-353.
- [8] W.W. Wendlandt, The thermolysis of the rare earth and other metal nitrates, *Anal. Chem. Acta*, 1956, 15, p 435-439.
- [9] A. Zhang, M. Lu, G. Zhou, S. Wang, Y. Zhou, Combustion synthesis and photoluminescence of Eu^{3+} , Dy^{3+} doped $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ nanocrystals, *J. Phys. Chem. Solids*, 2006, 67, p. 2430-2434.
- [10] D. Prusty, A. Pathak, A. Chintia, B. Mukherjee, A. Chowdhury, Structural investigations on the compositional anomalies in lanthanum zirconate system synthesized by coprecipitation method, *J. Am. Ceram. Soc.*, 2014, 97, p.718-724.
- [11] F.W. Poulsen, M. Glerup, P. Holtappels, Structure, Raman spectra and defect chemistry modeling of conductive pyrochlore oxides, *Solid State Ionics*, 2000, 135, p. 595-602.

-
- [12] Y. Tong, J. Zhu, L. Lu, X. Wang, X. Yang, Preparation and characterization of $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (Ln = La and Nd) nanocrystals and their photocatalytic properties. *J. Alloys Compd.*, 2008, 465, p. 280-284.
- [13] C.Wang, Y. Wang, Y. Cheng, W. Huang, Z.S. Khan, X. Fan, Y. Wang, B. Zou, X. Cao, Preparation and thermophysical properties of nano-sized $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (Ln = La, Nd, Sm and Gd) ceramics with pyrochlore structure, *J. Mater. Sci.*, 2012, 47, p. 4392-4399.
- [14] H. Majidi, T.B. Holland, K. van Benthem, Quantitative analysis for in situ sintering of 3% yttria-stabilized zirconia in the transmission electron microscope, *Ultramicroscopy*, 2015, 152, p. 35-45.
- [15] R. Vassen, X. Cao, F. Tietz, D. Basu, D. Stöver, Zirconates as new materials for thermal barrier coatings, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1999, 83, p. 2023-2028.
- [16] R. Vassen, X. Cao, F. Tietz, D. Basu, and D. Stöver, Zirconates as new materials for thermal barrier coatings, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1999, 83, p. 2023-2028.
- [17] X. Cao, R. Vassen, F. Tietz, W.Jungen and D. Stoever, Thermal stability of lanthanum zirconate plasma-sprayed coating, *J. Am. Ceram. Soc.*, 2001, 84, p. 2086–2090.
- [18] Communication privée du CNES
- [19] R. Vassen, X. Cao, F. Tietz, D. Basu, and D. Stöver, Zirconates as new materials for thermal barrier coatings, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1999, 83, p. 2023-2028.
- [20] H. Dai, X. Zhong, J. Li, Y. Zhang, J. Meng, X. Cao, Thermal stability of double-ceramic-layer thermal barrier coatings with various coating thickness, *Mater. Sci. Eng. A*, 2006, 433, p. 1-7.

Conclusion

Générale

L'objectif de ces travaux de thèse était la réalisation de barrières thermiques constituées d'une couche céramique de zirconate de lanthane ($\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$) élaborée par projection plasma de solution (SPPS). Ce procédé faisant intervenir des solutions de précurseurs, l'impact de la nature des précurseurs tel que le contre cation de zirconium ainsi que le solvant a été analysé à la fois sur les caractéristiques des solutions, des propriétés physicochimiques des poudres ainsi que sur les différents dépôts.

La première partie de cette étude s'est consacrée à l'effet des interactions entre les précurseurs et le solvant sur les solutions, les poudres et les lamelles de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. **La nature du solvant** permet de **modifier les valeurs de tension superficielle** des solutions, de 73 à 24 mN/m selon le milieu aqueux ou alcoolique ainsi que la nature du contre cation notamment l'acétate. Le rôle de **la nature du précurseur** est prépondérant en milieu alcoolique avec une augmentation **des valeurs de viscosité** des solutions.

Ces différentes données ont été appliquées à la réalisation de lamelles par SPPS. En effet, plus la **valeur de tension superficielle** de la solution est faible (solution alcoolique), plus les **lamelles ont des tailles élevées**. De plus, l'augmentation de la concentration en précurseur amplifie le phénomène.

Les **énergies de décomposition** des différents mélanges réactionnels, déterminées par analyse thermique, ont mis en exergue **le rôle du solvant** par rapport à la nature du contre cation. En effet, une solution aqueuse de chlorure nécessite une énergie plus élevée (2354 J/g) que pour une solution alcoolique (845 J/g).

L'élaboration de poudres de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ par différents procédés de synthèse a mis en évidence, que le mode de préparation influençait la structure cristalline recherchée de type pyrochlore. La méthode **par coprécipitation** favorise, pour les contre-cations acétate (CH_3COO^-) et nitrate (NO_3^-), la formation **d'un mélange de phases** (pyrochlore et ZrO_2 et/ou La_2O_3) alors que **la voie citrate** permet l'élaboration **d'une phase pyrochlore unique**. De plus, des tailles de particules élevées sont obtenues pour des poudres présentant un mélange de phases ou bien lorsqu'une solution alcoolique est utilisée.

La deuxième partie s'intéresse à la détermination des paramètres permettant l'élaboration de différentes microstructures de dépôts par SPPS grâce aux torches à plasma (F4 et Triplex). Des **dépôts denses** ont été réalisés par l'utilisation de solutions **alcooliques quelle que soit la torche**. L'augmentation de la vitesse des particules issues d'une solution aqueuse, grâce à

la **torche Triplex**, a permis de valider également cette donnée pour **une solution aqueuse d'acétate** et une composition de gaz $\text{Ar}_{80}\text{He}_{10}$.

L'état de surface du substrat modifie la microstructure des dépôts par la formation de **défauts de forme conique** au niveau des aspérités, notamment avec des vitesses de particules élevées (Triplex).

L'utilisation de la torche F4 permet le contrôle de la **microstructure colonnaire** avec une **solution aqueuse de nitrate**, par l'utilisation d'une cinématique de balayage XY et la réalisation du dépôt à haute température ($\approx 800\text{-}900^\circ\text{C}$). Si la température est inférieure ($\approx 600^\circ\text{C}$), la microstructure est homogène mais poreuse.

La dernière partie s'est focalisée sur la caractérisation des différentes microstructures de dépôt par des essais de cycle thermique, mais également à la compréhension des phénomènes à l'origine du décollement des dépôts.

Les résultats de cycles thermiques ont montré que **la résistance au cycle thermique** est supérieure, comme supposé, pour une **microstructure colonnaire** par rapport aux autres microstructures de dépôts. Pour assurer de tels dépôts, il faut que les contraintes soient en tension. Les contraintes résiduelles mesurées pour un dépôt colonnaire sont en tension ($\approx 27\text{ MPa}$).

L'étude de la **densification** de poudres synthétisées a établi que **la température de précalcination était le paramètre majeur**. Il est nécessaire de précalciner à une température d'au moins 1000°C afin d'éliminer les **précurseurs piégés** dans le matériau, responsables de retraits importants **défavorables à la résistance** au cycle thermique. En effet pour une température de 600°C , le retrait du composé à base de chlorure synthétisé par voie citrate est important ($-10,4\%$) et diminue ($-4,2\%$) pour une précalcination à 1000°C .

Les synthèses par différents mode de préparation ainsi que le rôle des mélanges réactionnels ont permis de mettre en évidence que :

- (i) seul le **mode par coprécipitation** permettait l'élaboration **de composés avec des retraits faibles**, voir pour le **précurseur nitrate une expansion**
- (ii) la voie citrate favorisait des coefficients de dilatation thermique plus faibles.

Le matériau candidat répondant aux critères des chocs thermiques, de structure pyrochlore, présentant une microstructure colonnaire est celui synthétisé par coprécipitation à partir d'un précurseur à base de nitrate.

Les perspectives de ces travaux pourraient porter sur l'évaluation **de la conductivité thermique** des poudres mais aussi des dépôts afin d'évaluer la performance des barrières thermiques développées par SPPS. Concernant les poudres synthétisées, il serait intéressant de travailler sur la mise forme afin d'inclure de la porosité pour reproduire la structure colonnaire.

Il serait tout aussi intéressant de confirmer et d'améliorer la résistance au cycle thermique des dépôts réalisés, à la fois par la torche F4 mais aussi avec la torche Triplex en **optimisant les paramètres de projection** (état de surface, cinématique, composition des gaz ...). La faible ténacité de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, responsable notamment d'une résistance au cycle thermique inférieure à des dépôts de YSZ, pourrait être modérée par **la réalisation d'une couche céramique intermédiaire** de YSZ par SPPS. L'évaluation des performances de tels dépôts réalisés par SPPS serait intéressante.

Finalement, le procédé SPPS est relativement coûteux du fait de l'utilisation de grandes quantités de précurseurs chimiques. Bien que l'exemple du procédé SPS ait montré la chute des coûts du fait de son développement à large échelle et de son industrialisation, **ne serait-il pas avantageux d'utiliser des précurseurs issus de matières premières naturelles ?**

Annexes

Sommaire

Annexe Chapitre I	-163-
Annexe Chapitre II	-167-
Annexe Chapitre III	-173-
Annexe Chapitre V	-189-

Annexes

Chapitre I

Annexe I.1 : Mécanismes de fragmentation d'un jet liquide

Dans le but d'un traitement thermique et cinétique optimal de la solution, il est nécessaire que la pénétration de celle-ci s'effectue au cœur du plasma où les températures et les vitesses de l'écoulement plasma sont les plus élevées. La pénétration de la solution dans le plasma est possible uniquement si la pression dynamique du liquide est supérieure à celle de l'écoulement plasma décrit par l'**Equation 1**.

$$\rho_l v_l^2 > \rho_p v_p^2 \quad \text{Equation 1}$$

avec ρ_l , v_l et ρ_p , v_p respectivement les masses volumiques et vitesses de la solution et de l'écoulement plasma.

Lorsque la solution entre dans l'écoulement plasma, le jet continu ou les gouttes sont soumis à d'importantes contraintes de cisaillement du fait de l'écoulement à haute vitesse du milieu plasma.

Une fragmentation de la solution s'opère et les études sur les mécanismes de fragmentation de gouttes montrent que différents régimes s'établissent pouvant être caractérisée par le nombre de Weber lié à l'écoulement plasma [1, 2] et dans une moindre mesure par le nombre d'Ohnesorge [3, 4].

Le nombre de Weber (We) caractérise l'écoulement de fluides à l'interphase d'un système multiphasique et correspond au rapport des forces aérodynamiques et de tension superficielle (**Equation 2**).

$$We = \frac{\rho_p (v_p - v_l) d_l}{\sigma_l} \quad \text{Equation 2}$$

avec d_l , le diamètre de la goutte et σ_l , la tension de surface de la solution

Le nombre d'Ohnesorge (Oh) définit la propriété des gouttes à se déformer et correspond au rapport des forces de viscosité et de tension superficielle de ces gouttes (**Equation 3**). Lorsque celui-ci augmente, il tend à augmenter la valeur critique du nombre de Weber à partir duquel la fragmentation commence et par conséquent retarde la fragmentation du liquide [1].

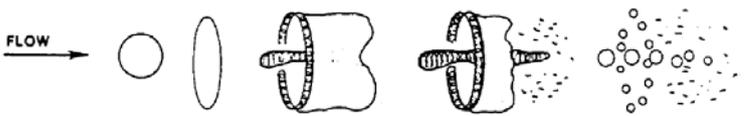
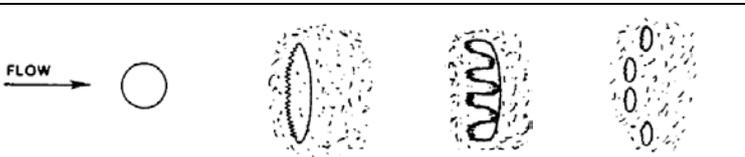
$$Oh = \frac{\mu_l}{\sqrt{\rho_l d_l \sigma_l}} \quad \text{Equation 3}$$

avec μ_l , la viscosité de la solution

Le Tableau 1 décrit les différents mécanismes de fragmentation d'une goutte en fonction du nombre de Weber développés par Pilch *et al.* [1]. Pour un écoulement de gaz caractérisé par un nombre de Weber faible ($We \leq 12$), la fragmentation de la goutte s'effectue par une

déformation de celle-ci en deux lobes menant à la formation de deux gouttelettes. Lorsque la valeur du Weber augmente ($12 \leq We \leq 100$), la goutte s'allonge dans la direction perpendiculaire à l'écoulement de gaz. Celui-ci s'engouffre au centre de la goutte et la déforme sous l'aspect d'un sac puis sa paroi se fragmente en de nombreuses gouttelettes. Pour un nombre de Weber élevé ($100 \leq We \leq 350$), la fragmentation s'opère aux extrémités de la goutte déformée. Au-delà ($We \geq 350$), la fragmentation s'effectue sur l'ensemble de la goutte menant à la formation de gouttelettes de différentes tailles.

Tableau 1 : Modes de fragmentation d'une goutte en fonction du nombre de Weber [1]

$We \leq 12$	Vibrationnelle	
$12 \leq We \leq 50$	Bag	
$50 \leq We \leq 100$	Bag and stamen	
$100 \leq We \leq 350$	Sheet stripping	
$We \geq 350$	Catastrophique	

REFERENCES

- [1] M. Pilch, C.A. Erdman, Use of breakup time data and velocity history data to predict the maximum size of stable fragments for acceleration-induced breakup of a liquid drop, *Int. J. Multiphase Flow*, 1987, 13, p. 741-757.
- [2] S.P. Lin, R.D. Reitz, Drop and spray formation from a liquid jet, *Ann. Rev. Fluid Mech.*, 1998, 30, p. 85-105.
- [3] R.J. Furbank, J.F. Morris, Pendant drop thread dynamics of particle-laden liquids, *Int. J. Multiphase Flow*, 2007, 33, p. 448-468.
- [4] R. Etchart-Salas, Projection par plasma d'arc de particules submicroniques en suspension. Approche expérimentale et analytique des phénomènes impliqués dans la reproductibilité et la qualité des dépôts, thèse de doctorat, Université de Limoges, 2007.

Annexes

Chapitre II

Annexe II.1 : Principe de la mesure de contrainte lors d'un dépôt

Lors de la réalisation d'un dépôt par projection thermique, différents types de contraintes sont générés (Figure 1). Pendant le préchauffage, une relaxation partielle des contraintes en compression, dues au sablage du substrat, a lieu du fait de l'apparition d'un gradient thermique au sein du substrat.

Lors de la projection, le refroidissement des gouttes impactant sur le substrat entraîne l'apparition de contraintes de trempe en tension attribuées à la contraction de la lamelle. De plus, le passage de la torche devant le substrat génère un gradient thermique dans le dépôt et le substrat résultant en une alternance de contraintes en tension (le jet plasma fait face au dépôt) et en compression (le jet plasma s'éloigne du dépôt), due à la différence des coefficients de dilatation thermique entre le dépôt (α_d) et le substrat (α_s).

Pendant le refroidissement, cette différence de coefficients de dilatation thermique entre les matériaux induit l'apparition de contraintes soit en tension ($\alpha_d > \alpha_s$) soit en compression ($\alpha_d < \alpha_s$). Le calcul des différents types de contrainte est possible grâce au suivi de l'évolution de la flèche.

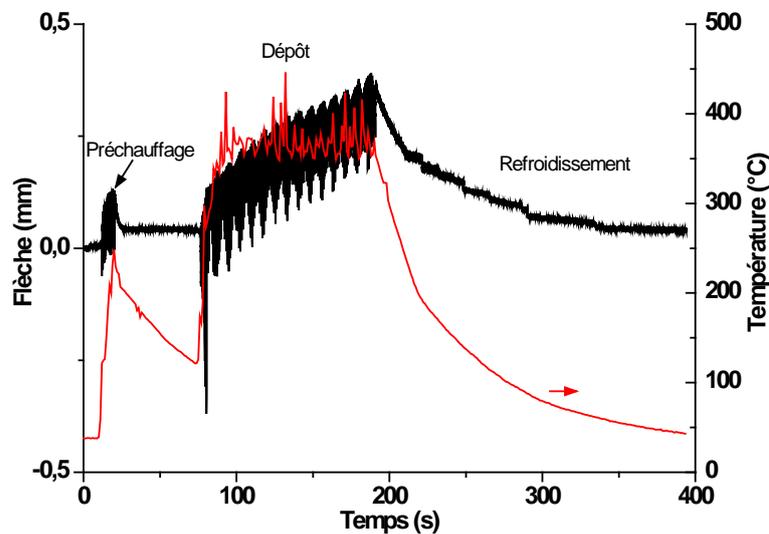


Figure 1 : évolution de la flèche et la température en surface d'une éprouvette pendant le dépôt de YSZ par APS

Les calculs des contraintes présents dans la littérature font appel à l'inverse du rayon de courbure donné par l'**Equation 1** :

$$\frac{1}{R} = \frac{2}{\sqrt{L^2 + f^2}} \sin \left[\tan^{-1} \left(\frac{f}{L} \right) \right] \quad \text{Equation 1}$$

avec L : la longueur de l'éprouvette revêtue et f : la flèche de l'éprouvette.

La **Figure 2** présente l'évolution de l'inverse du rayon de courbure de l'éprouvette en fonction du temps. A partir de cette courbe, différents paramètres sont calculés tel que la valeur de la pente linéaire ($d(1/R)$) lors du dépôt à température constante ou bien la variation du rayon de courbure ($\Delta(1/R)$) lors du refroidissement. Ces paramètres permettront le calcul des contraintes de trempage (σ_{tr}) et thermique (σ_{tr}).

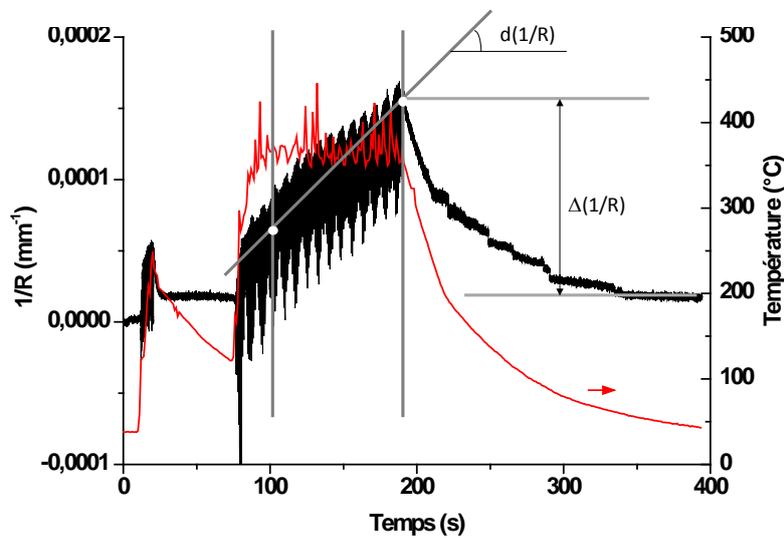


Figure 2 : évolution de l'inverse du rayon de courbure et la température en surface d'une éprouvette pendant le dépôt de YSZ par APS

Les contraintes de trempage σ_{tr} sont calculées à partir de la formule de Stoney [1] (**Equation 2**) mais celle-ci est valable uniquement pour des dépôts de très faible épaisseur ($e_d < 0,1.e_s$) :

$$\sigma_{tr} = \frac{E_s \cdot e_s^2}{6(1-\nu_s)} \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{R} \right) \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{R} \right) \quad \text{Equation 2}$$

avec E_s , ν_s et e_s respectivement le module de Young, le coefficient de Poisson et l'épaisseur du substrat. $\frac{d}{dt} \left(\frac{1}{R} \right)$ est la pente de la partie linéaire de $1/R$ pour une température constante et Ve_d est la vitesse de dépôt.

Brenner et Senderoff [2] ont déterminé une formule semi-empirique (**Equation 3**) basée sur celle de Stoney permettant de calculer les contraintes de trempage pour des épaisseurs de dépôt élevées ($e_d < 0,5.e_s$).

$$\sigma_{tr} = \frac{E_s \cdot e_s (e_s + \beta^{5/4} \cdot e_d)}{6(1-\nu_s)} \frac{d\left(\frac{1}{R}\right)}{de_d}; \quad \beta = \frac{E_d}{E_s} \quad \text{Equation 3}$$

avec E_s , ν_s et e_s respectivement le module de Young, le coefficient de Poisson et l'épaisseur du substrat. E_d est le module de Young du dépôt. $\frac{d}{dt}\left(\frac{1}{R}\right)$ est la pente de la partie linéaire de $1/R$ pour une température constante et Ve_d est la vitesse de dépôt.

Les contraintes de thermique σ_{tr} sont calculées à partir de l'**Equation 4** :

$$\sigma_{th} = \frac{E_s \cdot e_s^2}{6(1-\nu_s)e_d} \Delta\left(\frac{1}{R}\right) \quad \text{Equation 4}$$

avec e_d : l'épaisseur du dépôt et $\Delta\left(\frac{1}{R}\right)$: différence de rayon de courbure entre la fin du dépôt et la fin du refroidissement.

Finalement, les contraintes résiduelles sont la somme des contraintes de trempe et des contraintes thermiques (**Equation 5**)

$$\sigma_R = \sigma_{tr} + \sigma_{th} \quad \text{Equation 5}$$

REFERENCES

-
- [1] G.G. Stoney, The tension of metallic films deposited by electrolysis, *Proc. Roy. Soc. A*, 1909, 82, p. 172-175.
- [2] A. Brenner, S. Senderoff, A spiral contractometer for measuring stress in electrodeposits, *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, 1949, 42, p. 89-104.

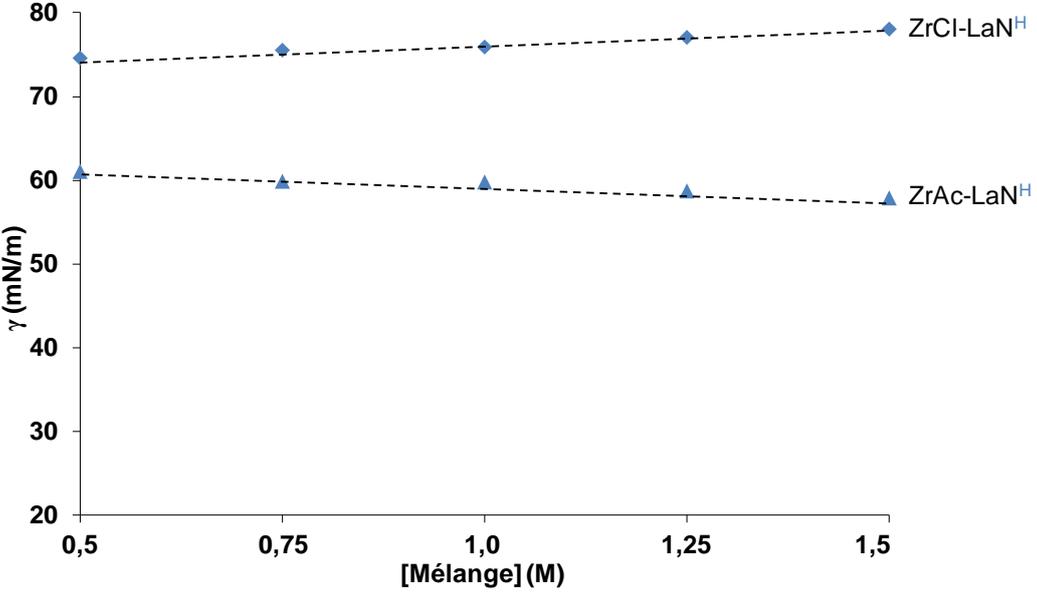
Annexe II.2 : Nomenclature

Gaz plasmagène	Code
Argon	Ar
Hélium	He
Dihydrogène	H
Débit de gaz	Code
x L/min	x
Précurseurs	Code
ZrO(NO ₃) ₂ , 6 H ₂ O	ZrN
ZrOCl ₂ , 8H ₂ O	ZrCl
Zr(OH) ₃ CH ₃ CO ₂	ZrAc
La(NO ₃) ₃ , 6H ₂ O	LaN
Solvants	Code
Eau osmosée	H
Ethanol	Et
75% v Eau – 25% vEthanol	75/25
Voie de synthèse	Code
Voie citrate	VC
Coprécipitation	CP
Conditions de calcination	Code
	température (°C)
Concentration en précurseur	Code
x mol/L	xM
Projection plasma	Code
Projection plasma conventionnelle	APS
Projection plasma de solution Basse Température	SPPS BT
Projection plasma de solution Haute Température	SPPS HT

Annexes

Chapitre III

ANNEXE III.1 : Valeurs des tensions superficielles en fonction de la concentration pour deux mélanges ZrAc-LaN (H₂O : Δ et 75/25 : \blacktriangle) et ZrCl-LaN (H₂O : \diamond et EtOH : \blacklozenge)



ANNEXE III.2 : Calculs des pertes de masse des précurseurs par ATD-ATG

Calculs des pertes de masse ATD-ATG du précurseur $La(NO_3)_3, 6 H_2O$

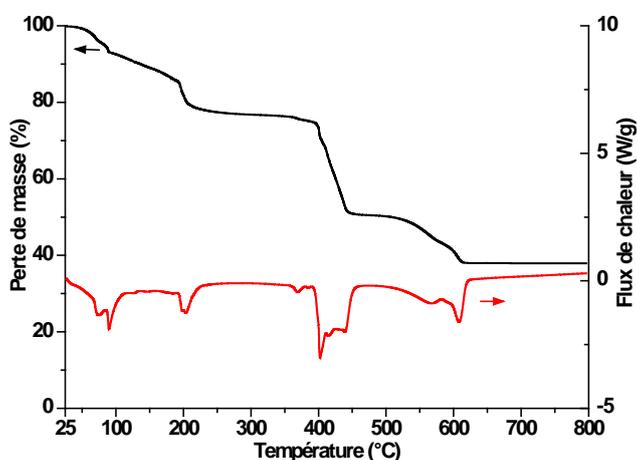


Figure 1 : courbe d'analyse thermique du précurseur $La(NO_3)_3, 6H_2O$

Le nombre de mole analysée est :

$$n = 58,501.10^{-3} / 433,007 = 1,351.10^{-4} \text{ mol}$$

- Pertes d'eau ($T < 380^\circ C$)

$$m_{H_2O} = n \cdot M(H_2O) = 1,351.10^{-4} \cdot 18,015 = 2,434.10^{-3} \text{ g}$$

$$\% m_{H_2O} = (2,434.10^{-3} / 58,501.10^{-3}) \cdot 100 = 4,16 \%$$

Pertes de masse calculées	Composés	Pertes de masse mesurées	Composés
		13,94 %	3,35 H ₂ O
		10,93 %	2,63 H ₂ O
24,96 %	6 H₂O	24,87%	5,98 H₂O

- Pertes de NO, NO₂ et O₂ ($380^\circ C < T < 450^\circ C$)

$$m_{NO} = n \cdot M(NO) = 1,351.10^{-4} \cdot 30,006 = 4,05.10^{-3} \text{ g}$$

$$\% m_{NO} = (4,05.10^{-3} / 58,501.10^{-3}) \cdot 100 = 6,93 \%$$

$$m_{NO_2} = n \cdot M(NO_2) = 1,351.10^{-4} \cdot 46,005 = 6,21.10^{-3} \text{ g}$$

$$\% m_{NO_2} = (6,21.10^{-3} / 58,501.10^{-3}) \cdot 100 = 10,62 \%$$

$$m_{O_2} = n \cdot M(O_2) = 1,351.10^{-4} \cdot 31,998 = 4,32.10^{-3} \text{ g}$$

$$\% m_{O_2} = (4,32.10^{-3} / 58,501.10^{-3}) \cdot 100 = 7,39 \%$$

Pertes de masse calculées	Composés	Pertes de masse mesurées	Composés
6,93 %	NO		
10,62 %	NO ₂		
7,39 %	O ₂		
24,94 %	NO + NO₂ + O₂	24,54 %	NO + NO₂ + O₂

- Pertes d'oxydes d'azote (**380°C < T < 450°C**)

$$m_{2NO} = n \cdot M(NO) \cdot 2 = 1,351 \cdot 10^{-4} \cdot 30,006 \cdot 2 = 8,10 \cdot 10^{-3} \text{ g}$$

$$\% m_{2NO} = (8,10 \cdot 10^{-3} / 58,501 \cdot 10^{-3}) \cdot 100 = 13,86 \%$$

$$m_{1,5O_2} = n \cdot M(O_2) \cdot 1,5 = 1,351 \cdot 10^{-4} \cdot 31,998 \cdot 1,5 = 6,48 \cdot 10^{-3} \text{ g}$$

$$\% m_{1,5O_2} = (6,48 \cdot 10^{-3} / 58,501 \cdot 10^{-3}) \cdot 100 = 11,08 \%$$

Pertes de masse calculées	Composés	Pertes de masse mesurées	Composés
13,86 %	2 NO		
11,08 %	1,5 O ₂		
24,94 % (2 moles) 12,47 % (1 mole)	2 NO + 1,5 O ₂	12,58 %	NO + 1,5 O ₂

Calculs des pertes de masse ATD-ATG du précurseur $ZrO(NO_3)_2, 6 H_2O$

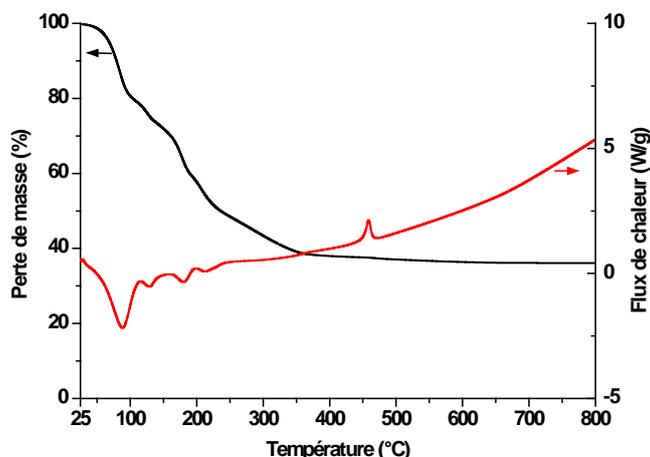


Figure 2 : courbe d'analyse thermique du précurseur $ZrO(NO_3)_2, 6 H_2O$

Le précurseur acheté a pour formule $ZrO(NO_3)_2, x H_2O$. A partir de la perte de masse totale à 800°C, il est possible de calculer le nombre de molécules d'eau. La perte de masse totale est de 66,88 % donc $\%m_{ZrO_2} = 36,12 \%$.

$$n = m_{ZrO_2}/M(ZrO_2) = (0,3612 \cdot 24,683 \cdot 10^{-3})/123,222 = 7,235 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

$$M(ZrO(NO_3)_2, x H_2O) = 24,683 \cdot 10^{-3}/7,235 \cdot 10^{-5} = 341,16 \text{ g/mol}$$

or $M(ZrO(NO_3)_2, 6 H_2O) = 339,32 \text{ g/mol}$ donc la formule du précurseur est **$ZrO(NO_3)_2, 6 H_2O$**

Le nombre de mole analysée est :

$$n = 24,683 \cdot 10^{-3}/339,32 = 7,274 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

- Pertes d'eau ($T < 130^\circ C$)

$$m_{H_2O} = n \cdot M(H_2O) = 7,274 \cdot 10^{-5} \cdot 18,015 = 1,31 \cdot 10^{-3} \text{ g}$$

$$\%m_{H_2O} = (1,31 \cdot 10^{-3}/24,683 \cdot 10^{-3}) \cdot 100 = 5,31 \%$$

Pertes de masse calculées	Composés	Pertes de masse mesurées	Composés
		20,79 %	3,9 H ₂ O
		5,87 %	1,1 H ₂ O
26,55 %	5 H₂O	26,66 %	5 H₂O

- Pertes de NO et H₂O ($130^\circ C < T < 200^\circ C$)

$$m_{NO} = n \cdot M(NO) = 7,274 \cdot 10^{-5} \cdot 30,006 = 2,18 \cdot 10^{-3} \text{ g}$$

$$\%m_{NO} = (2,18 \cdot 10^{-3}/24,683 \cdot 10^{-3}) \cdot 100 = 8,84 \%$$

$$m_{H_2O} = n \cdot M(H_2O) = 7,274 \cdot 10^{-5} \cdot 18,015 = 1,31 \cdot 10^{-3} \text{ g}$$

$$\%m_{H_2O} = (1,31 \cdot 10^{-3}/24,683 \cdot 10^{-3}) \cdot 100 = 5,31 \%$$

Pertes de masse calculées	Composés	Pertes de masse mesurées	Composés
8,84 %	NO		
5,31 %	H ₂ O		
14,15 %	NO + H₂O	14,20 %	NO + H₂O

- Pertes de NO et O₂ (**200°C < T < 425°C**)

$$m_{\text{NO}} = n \cdot M(\text{NO}) = 7,274 \cdot 10^{-5} \cdot 30,006 = 2,18 \cdot 10^{-3} \text{ g}$$

$$\% m_{\text{NO}} = (2,18 \cdot 10^{-3} / 24,683 \cdot 10^{-3}) \cdot 100 = 8,84 \%$$

$$m_{1,5\text{O}_2} = n \cdot M(\text{O}_2) \cdot 1,5 = 7,274 \cdot 10^{-5} \cdot 31,998 \cdot 1,5 = 3,49 \cdot 10^{-3} \text{ g}$$

$$\% m_{1,5\text{O}_2} = (3,49 \cdot 10^{-3} / 24,683 \cdot 10^{-3}) \cdot 100 = 14,15 \%$$

Pertes de masse calculées	Composés	Pertes de masse mesurées	Composés
8,84 %	NO		
14,15 %	1,5 O ₂		
22,99 %	NO + 1,5 O₂	23,02 %	NO + H₂O

Calculs des pertes de masse ATD-ATG du précurseur $ZrOCl_2, 8H_2O$

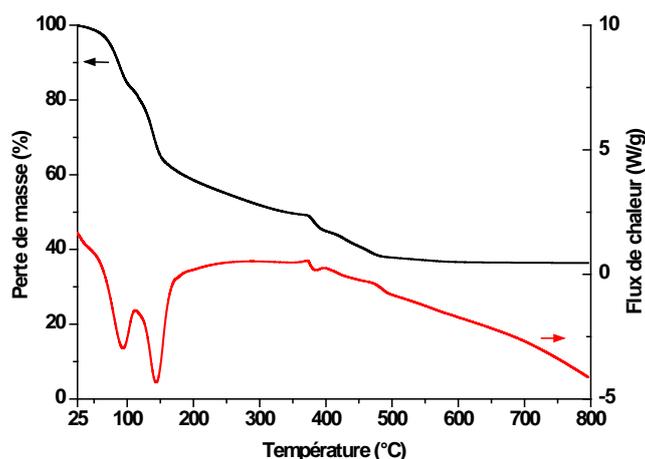


Figure 3 : courbe d'analyse thermique du précurseur $ZrOCl_2, 8 H_2O$

Le nombre de mole analysée est :

$$n = 29,191.10^{-3} / 322,249 = 9,059.10^{-5} \text{ mol}$$

- Première perte d'eau ($T < 110^\circ C$)

$$m_{H_2O} = n * M(H_2O) = 9,059.10^{-5} * 18,015 = 1,632.10^{-3} \text{ g}$$

$$\%m_{H_2O} = 1,632.10^{-3} / 29,191.10^{-3} * 100 = 5,59 \%$$

Pertes de masse calculées	Composés	Pertes de masse mesurées	Composés
16,77 %	3 H ₂ O	16,93 %	3,03 H ₂ O

- Deuxième perte d'eau ($110^\circ C < T < 150^\circ C$)

$$m_{H_2O} = n * M(H_2O) = 9,059.10^{-5} * 18,015 = 1,632.10^{-3} \text{ g}$$

$$\%m_{H_2O} = 1,632.10^{-3} / 29,191.10^{-3} * 100 = 5,59 \%$$

Pertes de masse calculées	Composés	Pertes de masse mesurées	Composés
22,36 %	4 H ₂ O	21,49 %	3,84 H ₂ O

- Perte de HCl, H₂O et Cl₂ ($T > 150^\circ C$)

$$m_{HCl} = n * M(HCl) = 9,059.10^{-5} * 36,461 = 3,303.10^{-3} \text{ g}$$

$$\%m_{HCl} = 3,303.10^{-3} / 29,191.10^{-3} * 100 = 11,31 \%$$

$$m_{0,5H_2O} = 0,5 * n * M(H_2O) = 0,5 * 9,059.10^{-5} * 18,015 = 0,816.10^{-3} \text{ g}$$

$$\%m_{H_2O} = 0,816.10^{-3} / 29,191.10^{-3} * 100 = 2,80 \%$$

$$m_{0,5Cl_2} = 0,5 * n * M(Cl_2) = 0,5 * 9,059.10^{-5} * 70,906 = 3,212.10^{-3} \text{ g}$$

$$\%m_{0,5Cl_2} = 3,212.10^{-3} / 29,191.10^{-3} * 100 = 11,00 \%$$

Pertes de masse calculées	Composés	Pertes de masse mesurées	Composés
11,31 %	HCl		
2,80 %	0,5 H ₂ O		
11,00 %	0,5 Cl ₂		
25,11%	HCl + 0,5 H ₂ O + 0,5 Cl ₂	25,19 %	HCl + 0,5 H ₂ O + 0,5 Cl ₂

Calculs des pertes de masse ATD-ATG du précurseur $Zr(OH)_3CH_3CO_2$

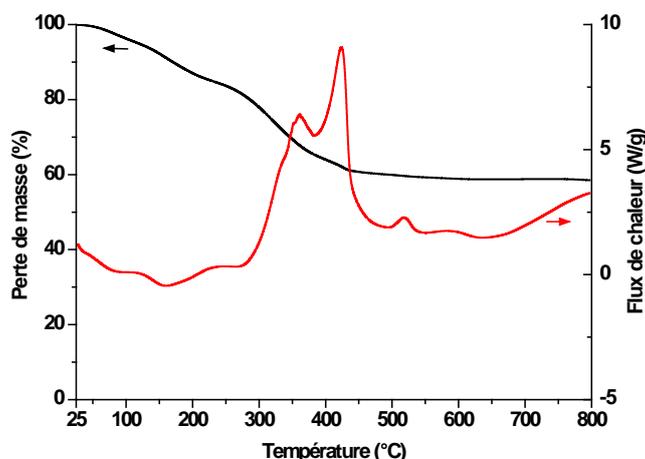


Figure 4 : courbe d'analyse thermique du précurseur $Zr(OH)_3CH_3CO_2$

Le nombre de mole analysée est :

$$n = 34,228 \cdot 10^{-3} / 210,289 = 1,70 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$\%m_{ZrO_2} = 1,70 \cdot 10^{-4} \cdot 123,222 = 61,22 \%$$

Composé	Masse calculée	Masse mesurée
ZrO ₂	61,22 %	58,50 %

La différence de masse indique que le composé n'est pas celui indiqué et la spectrométrie de masse a révélée la présence d'eau physisorbée.

$$n' = m_{ZrO_2} / M(ZrO_2) = (0,585 \cdot 34,228 \cdot 10^{-3}) / 123,222 = 1,625 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$M(Zr(OH)_3CH_3CO_2, x H_2O) = 34,228 \cdot 10^{-3} / 1,625 \cdot 10^{-4} = 210,63 \text{ g/mol}$$

$$\Delta M \approx 9 \text{ g/mol} = M(0,5 H_2O)$$

Donc le composé analysé a pour formule : $Zr(OH)_3CH_3CO_2, 0,5 H_2O$

• Pertes d'eau ($T < 90^\circ C$)

$$m_{0,5H_2O} = n' \cdot M(H_2O) / 2 = 1,625 \cdot 10^{-4} \cdot 18,015 / 2 = 1,46 \cdot 10^{-3} \text{ g}$$

$$\%m_{H_2O} = (2,93 \cdot 10^{-3} / 34,228 \cdot 10^{-3}) \cdot 100 = 4,28 \%$$

Pertes de masse calculées	Composés	Pertes de masse mesurées	Composés
4,28 %	0,5 H ₂ O	4,49 %	0,52 H ₂ O

• Pertes CO₂, H₂O et CH₄ ($T > 90^\circ C$)

$$m_{CO_2} = n' \cdot M(CO_2) = 1,625 \cdot 10^{-4} \cdot 44,01 = 7,16 \cdot 10^{-3} \text{ g}$$

$$\%m_{CO_2} = (2,93 \cdot 10^{-3} / 34,228 \cdot 10^{-3}) \cdot 100 = 20,93 \%$$

$$m_{H_2O} = n' \cdot M(H_2O) = 1,625 \cdot 10^{-4} \cdot 18,015 = 2,93 \cdot 10^{-3} \text{ g}$$

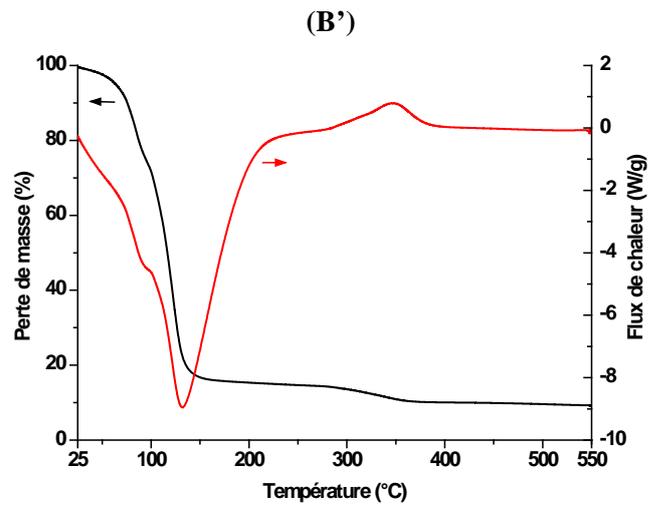
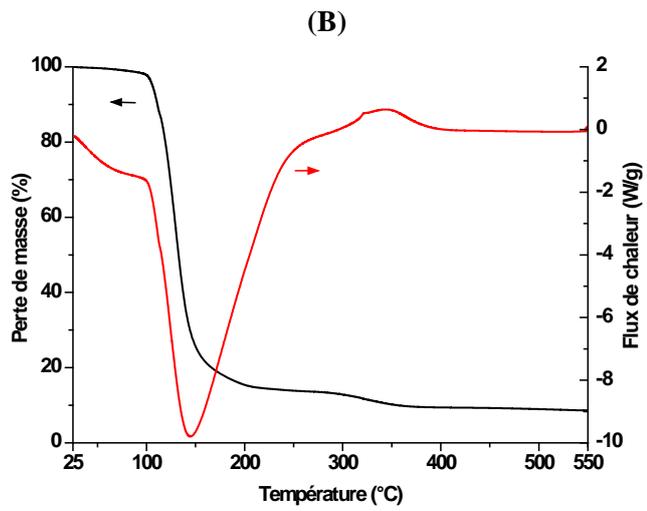
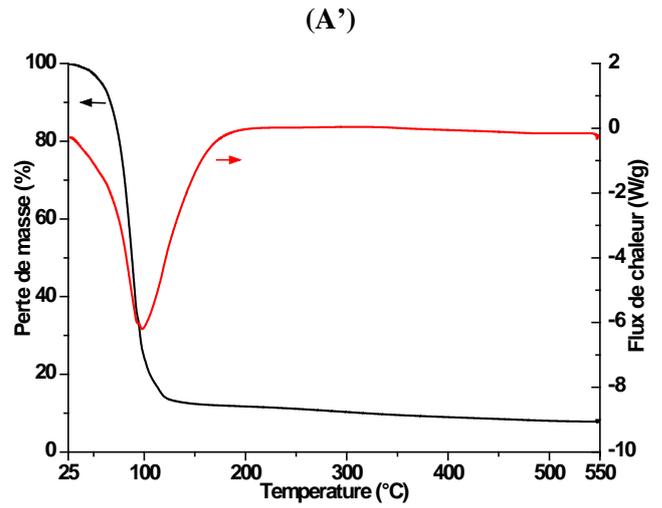
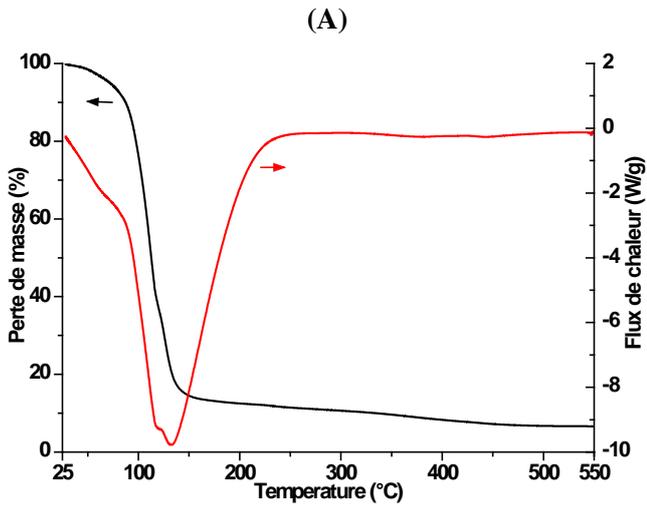
$$\%m_{H_2O} = (2,93 \cdot 10^{-3} / 34,228 \cdot 10^{-3}) \cdot 100 = 8,57 \%$$

$$m_{CH_4} = n' \cdot M(CH_4) = 1,625 \cdot 10^{-4} \cdot 16,04 = 2,60 \cdot 10^{-3} \text{ g}$$

$$\%m_{\text{CH}_4} = (2,60 \cdot 10^{-3} / 34,228 \cdot 10^{-3}) * 100 = 7,61 \%$$

Pertes de masse calculées	Composés	Pertes de masse mesurées	Composés
20,93 %	CO ₂	10,71 %	CH ₄ + x H ₂ O
8,57 %	H ₂ O	20,92 %	CO ₂ + 1-x H ₂ O
7,61 %	CH ₄	3,87 %	
		1,51 %	
37,11 %	CO ₂ + H ₂ O + CH ₄	37,01 %	CO ₂ + H ₂ O + CH ₄

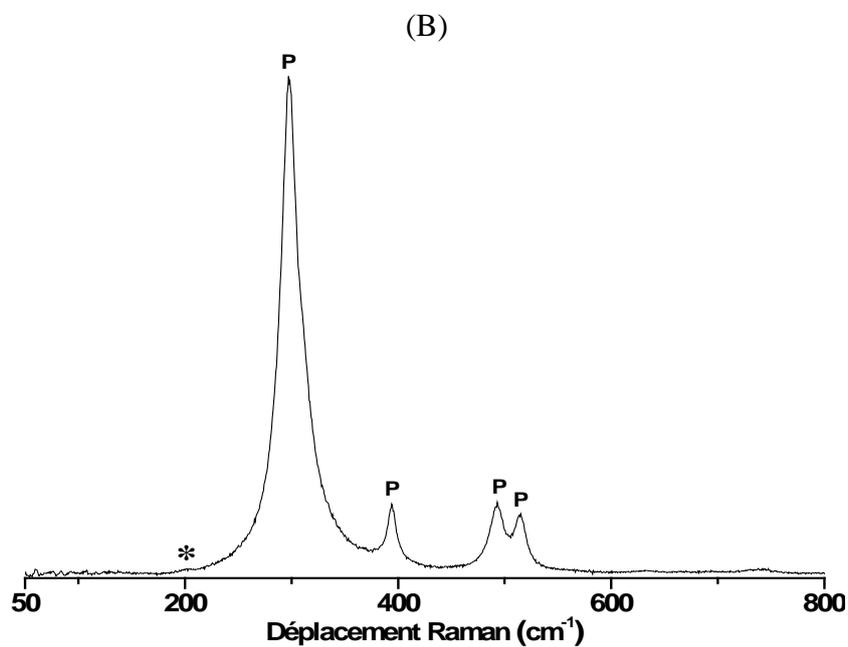
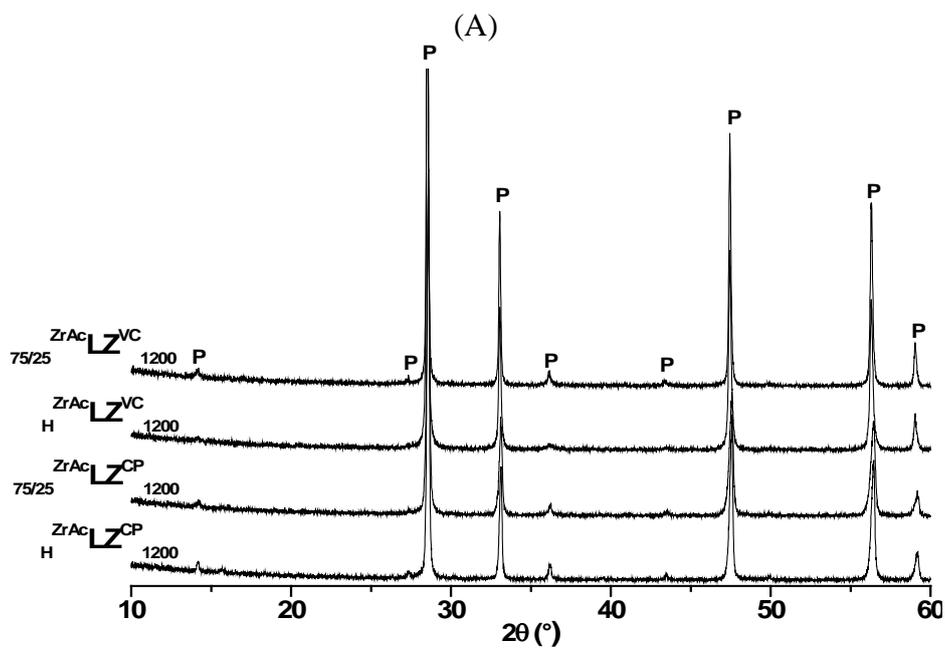
ANNEXE III.3 : Courbes de perte de masse et de flux de chaleur pour les mélanges (A)
 $ZrCl-LaN^H$, (A') $ZrCl-LaN^{Et}$, (B) $ZrAc-LaN^H$ et (B') $ZrAc-LaN^{75/25}$



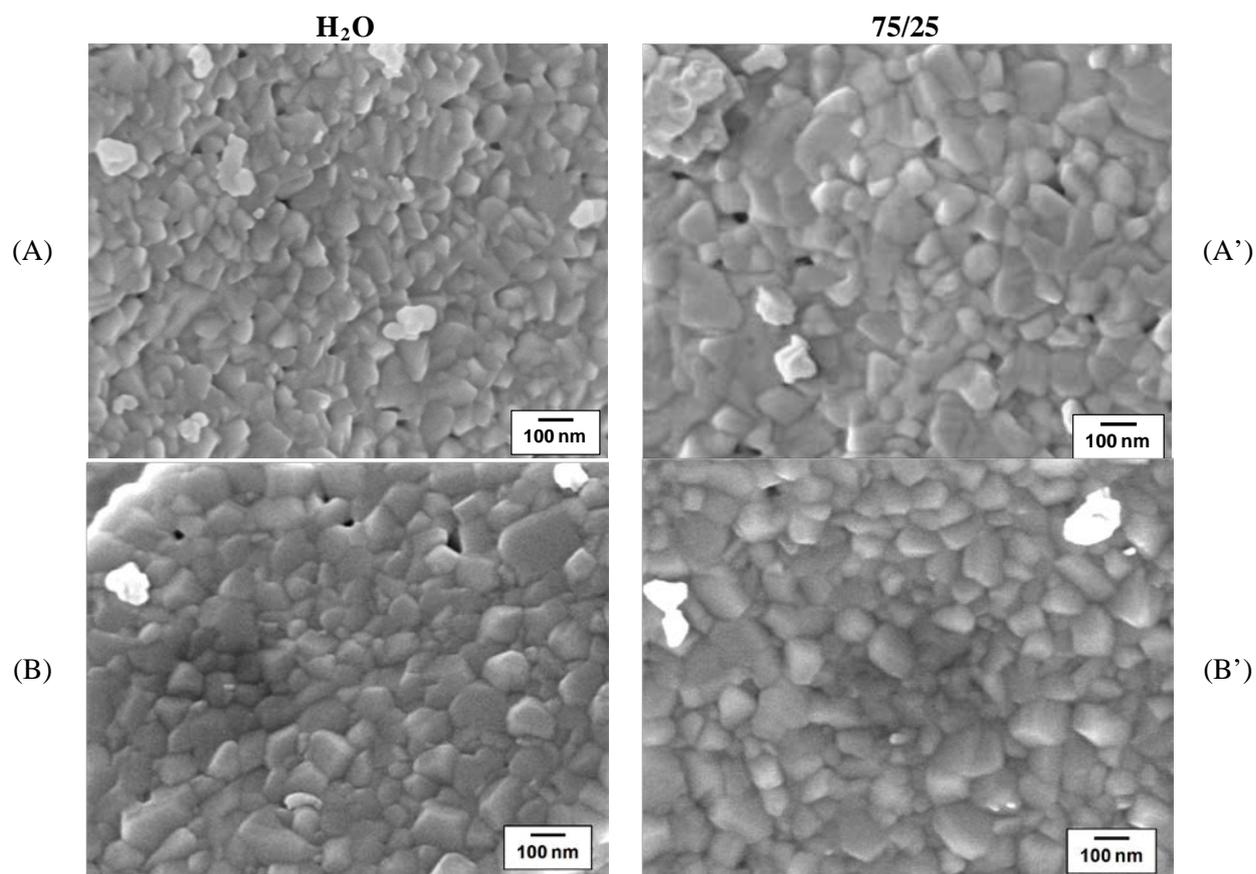
ANNEXE III.4 : Valeurs de masses volumiques et de surface spécifique pour les différents composés synthétisés

	Composé	ρ ($\pm 0,01$ g/cm³)	S_{BET} (± 1 m²/g)	Γ_s (± 2 nm)	Γ_v (± 2 nm)
Voie citrate	$\text{H}^{\text{ZrAc}}\text{LZ}^{\text{VC}}_{1200}$	5,75	4	83	86
	$\text{H}^{\text{ZrCl}}\text{LZ}^{\text{VC}}_{1200}$	5,82	2	89	94
	$\text{H}^{\text{ZrN}}\text{LZ}^{\text{VC}}_{1200}$	5,87	6	76	80
	$^{75/25}\text{ZrAc}\text{LZ}^{\text{VC}}_{1200}$	5,67	4	109	97
	$\text{Et}^{\text{ZrCl}}\text{LZ}^{\text{VC}}_{1200}$	5,86	2	152	167
	$\text{Et}^{\text{ZrN}}\text{LZ}^{\text{VC}}_{1200}$	5,75	5	93	114
Coprécipitation	$\text{H}^{\text{ZrAc}}\text{LZ}^{\text{CP}}_{1200}$	5,69	1	143	126
	$\text{H}^{\text{ZrCl}}\text{LZ}^{\text{CP}}_{1200}$	5,65	1	80	89
	$\text{H}^{\text{ZrN}}\text{LZ}^{\text{CP}}_{1200}$	5,16	1	260	279
	$^{75/25}\text{ZrAc}\text{LZ}^{\text{CP}}_{1200}$	5,71	1	92	97
	$\text{Et}^{\text{ZrCl}}\text{LZ}^{\text{CP}}_{1200}$	5,79	1	89	96
	$\text{Et}^{\text{ZrN}}\text{LZ}^{\text{CP}}_{1200}$	5,62	1	79	84

ANNEXE III.5 : (A) Diffractogrammes et (B) spectres Raman des différents composés synthétisés à partir du mélange ZrAc-LaN ((P) $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, (●) La_2O_3 , (*) ZrO_2 monoclinique et (❖) ZrO_2 quadratique)



ANNEXE III.6 : Images MEB des composés (A) $\text{H}^{\text{ZrAc}}\text{LZ}^{\text{VC}}_{1200}$, (A') $_{75/25}\text{ZrAc}\text{LZ}^{\text{VC}}_{1200}$,
(B) $\text{H}^{\text{ZrAc}}\text{LZ}^{\text{CP}}_{1200}$ et (B') $_{75/25}\text{ZrAc}\text{LZ}^{\text{CP}}_{1200}$



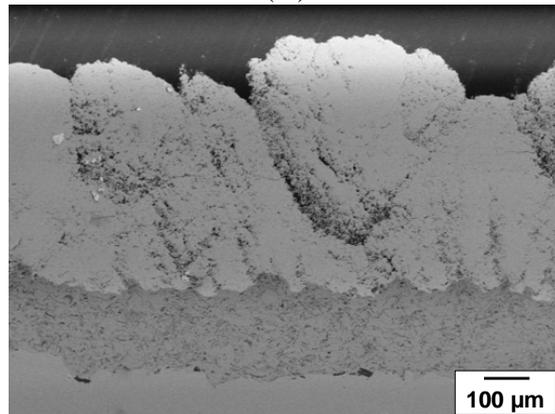
Annexes

Chapitre V

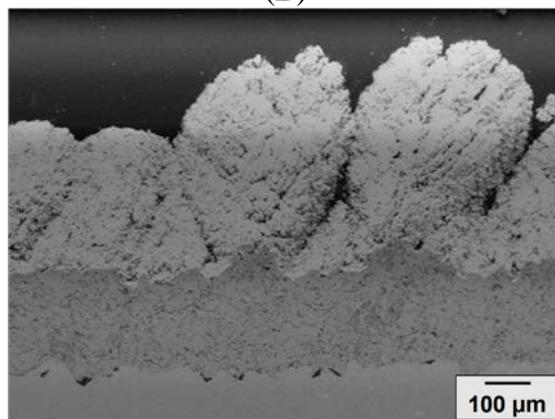
ANNEXE V.1 : Images MEB de dépôts réalisés par la torche Triplex (Ar₅₀He₁₀) à partir

(A) d'acétate ($H^{SPPS BT} D^{ZrAc}_{1,0M}$) et (B) de nitrate ($H^{SPPS BT} D^{ZrN}_{1,0M}$)

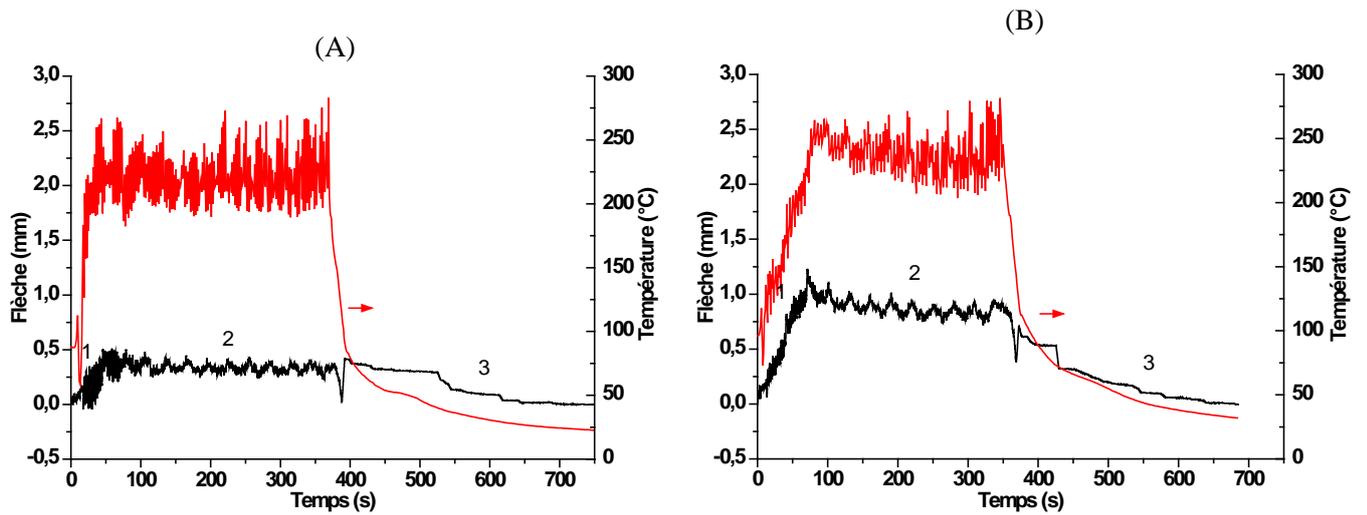
(A)



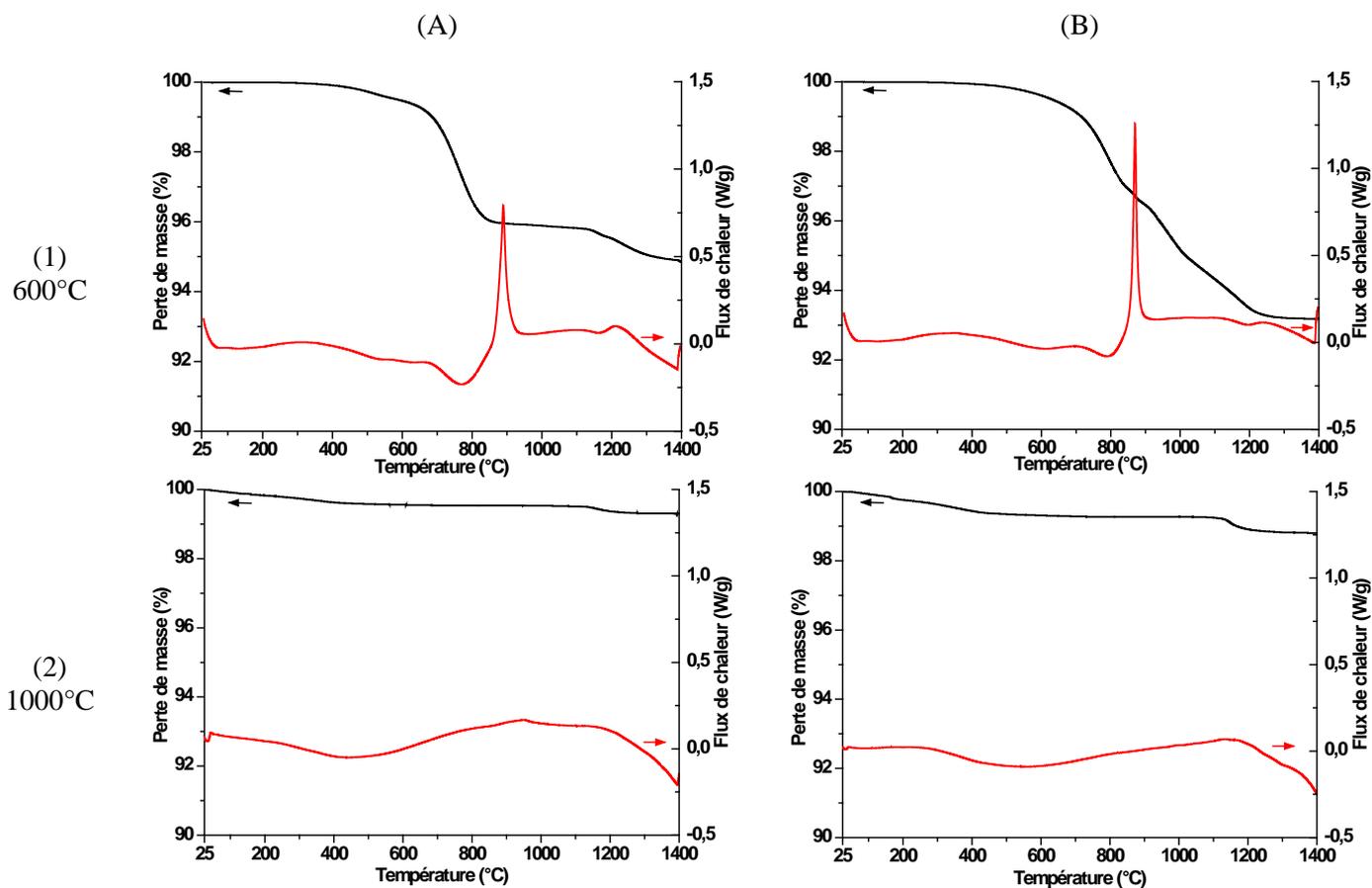
(B)



ANNEXE V.2 : Evolution de la flèche d'éprouvettes Almen sablées en fonction du temps pour différents dépôts réalisés avec la torche Triplex $H^{SPPS} BT D^{ZrN}_{1,0M} (Ar_{50}He_{10})(A)$ sans et (B) avec sous-couche NiCrAlY, (1 : préchauffage, 2 : dépôt et 3 : refroidissement)



ANNEXE V.3 : Courbes d'analyse thermique en fonction de la température pour les composés (A) $\text{H}^{\text{ZrN}}\text{LZ}^{\text{CP}}$ et (B) $\text{H}^{\text{ZrCl}}\text{LZ}^{\text{CP}}$ précalcinés à (1) 600°C ($\text{H}^{\text{ZrN}}\text{LZ}^{\text{CP}}_{600}$, $\text{H}^{\text{ZrCl}}\text{LZ}^{\text{CP}}_{600}$) et (2) 1000°C ($\text{H}^{\text{ZrN}}\text{LZ}^{\text{CP}}_{1000}$, $\text{H}^{\text{ZrCl}}\text{LZ}^{\text{CP}}_{1000}$)



Résumé

Ces travaux ont porté sur l'élaboration de dépôts de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ par projection plasma de solution (SPPS) pour une application barrière thermique pour un moteur spatial. Différentes solutions de précurseurs de solvants divers ont été formulées pour la synthèse des poudres et des différents dépôts. Les précurseurs et les solvants ont un impact important sur les interactions en solution entraînant des modifications des propriétés des poudres, particulièrement les phases cristallines ou la densification. De même, la variété des solutions étudiées et l'optimisation des paramètres de projections ont permis l'élaboration de différentes microstructures de dépôts (dense, homogène poreux et colonnaire). La microstructure colonnaire présente la meilleure résistance aux essais de cycles thermiques par rapport aux autres dépôts développés. Il a également été établie une corrélation entre les dépôts réalisés par SPPS et les données structurales des poudres.

Mots-clefs : SPPS, pyrochlore, précurseur nitrate, solvant, synthèse par chimie douce, F4/Triplex, ATD-SM, résistance au cycle thermique

Abstract

These work deal with the conception of $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ coatings by Solution Precursor Plasma Spraying (SPPS) for thermal barrier application in space engine. Different precursors' solutions of various solvents were prepared for powder synthesis and the realization of different coatings. Precursors and solvents have important effect on interactions in solution leading to the modification of powder properties, especially crystalline phases or densification. Similarly the diversity of studied solutions and the optimisation of thermal projection parameters allowed the elaboration of various coatings' microstructures (dense, homogeneous porous and columnar). Columnar microstructure show better resistance to thermal cycling shock experiment than others coatings. It was also established a correlation between the SPPS coatings and powders structural data.

Keywords: SPPS, pyrochlore, nitrate precursor, solvent green chemical synthesis, F4/Triplex, DTA-Ms, thermal cycling resistance