



**HAL**  
open science

**Étude de la dissolution de diverses terres rares dans des  
liquides silicatés (CMAS) de composition variable :  
contribution au développement des barrières thermiques  
en ZRO -RE O (RE=La-Lu)**

François Perrudin

► **To cite this version:**

François Perrudin. Étude de la dissolution de diverses terres rares dans des liquides silicatés (CMAS) de composition variable : contribution au développement des barrières thermiques en ZRO -RE O (RE=La-Lu). Chimie. Université de Lorraine, 2018. Français. NNT : 2018LORR0277 . tel-02104530

**HAL Id: tel-02104530**

**<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-02104530>**

Submitted on 19 Apr 2019

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

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



## AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : [ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr](mailto:ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr)

## LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

[http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg\\_droi.php](http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

# Thèse

Présentée pour l'obtention du grade de  
**Docteur de l'Université de Lorraine**  
en Chimie des Matériaux

## **Etude de la dissolution de diverses terres rares dans des liquides silicatés (CMAS) de composition variable – Contribution au développement des barrières thermiques en $ZrO_2-RE_2O_3$ (RE = La-Lu)**

Par

**François PERRUDIN**

Soutenue le 13 décembre 2018 devant la commission d'examen composée de :

- Président **F. Pedraza Diaz**, Professeur, Université de La Rochelle
- Rapporteurs **N. Clavier**, Chargé de Recherche, ICSM  
**M. Toplis**, Directeur de Recherche, IRAP
- Examineurs **A. Denoirjean**, Directeur de Recherche, IRCER  
**I. Giboire**, Ingénieure de Recherche, CEA Marcoule  
**C. Petitjean**, Maître de Conférences, Université de Lorraine, Co-directrice de thèse  
**M-H. Vidal-Sétif**, Ingénieure de Recherche, Onera, Encadrante de thèse  
**M. Vilasi**, Professeur, Université de Lorraine, Directeur de thèse
- Invités **A. Joulia**, Ingénieur de Recherche, Safran Tech  
**G. Pujol**, Expert matériaux, DGA

Thèse préparée dans les laboratoires de l'Onera (Châtillon) et de l'Institut Jean Lamour  
(Nancy) Co-financement Onera/DGA



# Remerciements

Le travail issu de ce mémoire est le résultat de trois années rythmées par la passion et la persévérance mais surtout d'une expérience qui restera marquée par sa richesse tant sur le plan humain que professionnel. Il est le fruit d'une collaboration entre l'**Onera**, mon laboratoire d'accueil, l'**Institut Jean Lamour (IJL)** et la **Direction Générale de l'Armement (DGA)** dont le co-financement a permis la réalisation de cette thèse.

Dans ce cadre, je souhaite remercier les directeurs successifs du Département « Matériaux et Structures » (DMAS) de l'Onera, **M. Franck Gallerneau**, **M. Jean-François Maire** et **Mme Anne Denquin** ainsi que **Marie-Pierre Bacos**, chef de l'unité « FD2M », qui m'ont accueilli au sein de cette structure.

La direction de cette thèse a été assurée par **Michel Vilasi** et **Carine Petitjean** (IJL, équipe 206) envers qui je souhaite exprimer toute ma gratitude. En particulier, d'avoir partagé tout au long de la thèse, toute l'étendue de leurs connaissances scientifiques au cours de ces captivantes discussions par téléphone ou lors de mes passages à Nancy. Je les remercie également pour leur relecture attentive de ma thèse ainsi que pour leur aide apportée dans la rédaction de mes articles ou dans l'élaboration de mes présentations à des congrès ou journées thématiques. Je porte également une attention toute particulière à **Pierre-Jean Panteix**, autre pensionnaire de l'équipe 206 et encadrant officieux, pour sa franche implication dans le déroulement de cette thèse. Je ne saurais reconnaître à sa juste valeur sa profonde gentillesse, sa disponibilité sans faille et bien sûr son humour détonnant.

Mes plus profonds remerciements s'adressent à **Marie-Hélène Vidal-Sétif** pour son encadrement au quotidien et pour la confiance qu'elle m'a accordée depuis mon arrivée en tant que « petit stagiaire ». Sa remarquable bienveillance, son sens de l'écoute et sa bonne humeur permanente ont indéniablement contribué à mon épanouissement en tant qu'apprenti chercheur. Il en est de même sur le plan scientifique où j'ai grandement bénéficié de son savoir et de son immense culture sur les barrières thermiques, qu'elle m'a transmise avec la plus grande des pédagogies. Cet encadrement au jour le jour a incontestablement été l'une des clés dans la réussite de cette thèse.

Il m'a été un honneur d'avoir pu présenter mes travaux de thèse devant les différents membres du jury, présidé par **M. Fernando Pedraza-Diaz** (Université de La Rochelle). J'exprime également ma profonde reconnaissance envers **M. Michael Toplis** (IRAP) et M.

**Nicolas Clavier** (ISCM) pour avoir consenti à évaluer mon travail en tant que rapporteurs et pour leurs remarques avisées. Mes remerciements vont ensuite à **Mme Isabelle Giboire** (ISCM) et **M. Alain Denoirjean** (IRCer), examinateurs, ainsi qu'à **M. Aurélien Joulia** (Safran), **M. Guillaume Pujol** (DGA) et **M. Pascal Chéreau** (DGA), membres invités, pour la richesse des discussions qui ont suivi mon exposé.

Une thèse ne peut correctement se dérouler sans un appui technique et administratif. Une partie de mes expérimentations ont été réalisées à l'Institut Jean Lamour et à ce titre, je remercie : **Lionel Aranda** pour les analyses ATD, **Michel François** pour l'initiation aux analyses Rietveld, **Florian Brix** pour avoir emporté avec toi mes échantillons lors de ta séance au synchrotron SOLEIL, **Nicolas David** pour les discussions sur le Calphad, et **Olivier Rouer** pour les analyses à la microsonde. Plus globalement, j'adresse un grand merci à toute **l'équipe 206**, encadrée par **Stéphane Mathieux**, pour leur accueil toujours si chaleureux (malgré le froid polaire en hiver ...) et leur gentillesse. Par ailleurs, je souhaite un bon vent et beaucoup de réussite aux doctorants qui composent cette équipe.

En interne, je souhaite tout d'abord remercier la cellule opération et le secrétariat du DMAS à travers **Thierry Ochin**, **Sylvie Ruffaut**, **Sophie Garabédian** et **Marjolaine Montigny**. Un immense merci à **Catherine Rio**, capable de fabriquer un moteur à réaction avec deux élastiques et un trombone, de m'avoir formé aux diverses méthodes de synthèse et d'analyse toujours avec entrain et sympathie. Avec la même vigueur, je remercie : **Odile Lavigne**, **Martine Poulain** et **Hélène Pablo** auprès de qui j'ai pu obtenir de précieux conseils et un fort soutien, **Etienne Rimpot** et **Marie-Hélène Ritti** pour l'aide en laboratoire, **Serge Navéos**, **Claire Sanchez**, **Denis Boivin** et **Nicolas Horezan**, respectivement pour les analyses ATD, DRX et la formation au MEB-EDS, mais aussi **Agnès Bachelier-Locq** et **Didier Locq**, **Ariel Morel**, **Zhao Huvelin**, **Yves Renollet**, **Fabienne Popoff**, **Catherine Ramusat**, et bien d'autres encore ... Ces interactions ne se limitaient pas qu'au professionnel puisque de nombreux moments conviviaux ont été partagés et un climat empreint de sympathie s'est rapidement instauré.

Un climat pour lequel les camarades de thèse, la tablée du midi et les stagiaires sont loin d'être étrangers, bien au contraire. Je pense notamment à **Sébastien**, **Cécile**, **Marie-Pierre**, **Etienne**, **Thomas G**, **Matthieu** et **Carolina** avec qui l'aventure a commencé, **Thomas**, **Antoine**, **Océane**, **Laurence**, **Christinée**, **Sylvain**, **Virgil**, **Louise S**, **Julie**, **Thibaud**, **Edi**, **Pierre**, **Anis**, **Juba**, **Gader**, **Théo**, **Louise T**, **Antoine P** ... avec qui ont pu être englouties de nombreuses pâtisseries, consommées quelques potions au Castellio puis au

barbezingue, partagées des activités à l'extérieur et d'innombrables discussions à refaire le monde et tout autant de fous rires. Bref, tout simplement merci à vous d'avoir supporté mes râleries mais surtout d'avoir partagé ces moments de joies ! Une pensée également à mes **camarades du GDR-Verres** avec qui ce fut toujours un plaisir d'échanger lors de ces journées thématiques.

Les dernières lignes de ces remerciements sont adressées à **mes amis et à ma famille** dont le soutien inconditionnel et les encouragements ont été autant de facteurs déterminants dans la réussite de cette thèse.



# Table des matières

<b>Introduction générale.....</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre 1 Synthèse bibliographique .....</b>	<b>5</b>
<b>1.1 Généralités sur le système barrière thermique .....</b>	<b>6</b>
1.1.1 Evolution technologique au fil des années des matériaux constitutifs des aubes de turbine haute-pression .....	6
1.1.2 Le système barrière thermique .....	7
1.1.3 Modes de dégradations du système barrière thermique .....	9
<b>1.2 Généralités sur les CMAS .....</b>	<b>11</b>
1.2.1 Origine et source minérale des CMAS .....	11
1.2.2 Caractérisation des dépôts de CMAS sur pièces.....	14
1.2.3 Evolution des caractéristiques des particules ingérées après passage dans le moteur .....	16
1.2.4 Mécanisme de dégradation des BT par les CMAS .....	19
1.2.5 Stratégie de limitation de l'infiltration par les CMAS .....	21
<b>1.3 Réactivité chimique entre les barrières thermiques et les CMAS.....</b>	<b>24</b>
1.3.1 Les différents types d'essais en laboratoire.....	24
1.3.2 Phénomène de reprecipitation et de cristallisation de la zirconie et des silicates de RE .....	26
1.3.3 Phénomènes de cristallisation intrinsèque au CMAS .....	35
<b>1.4 Physico-chimie et structure des liquides silicatés .....</b>	<b>39</b>
1.4.1 Rôle structural et classification des oxydes dans les verres et liquides silicatés	39
1.4.2 Propriétés des liquides silicatés.....	43
<b>Chapitre 2 Matériels et méthodes .....</b>	<b>51</b>
<b>2.1 Matériaux et élaboration.....</b>	<b>52</b>
2.1.1 Réactifs et matières premières.....	52
2.1.2 Choix et synthèse des verres .....	54
2.1.3 Elaboration des matériaux céramiques massifs.....	56
2.1.4 Synthèse des phases apatite et cyclosilicate par voie solide .....	57

<b>2.2</b>	<b>Dissolution des oxydes élémentaires et des silicates de terres rares dans les liquides silicatés .....</b>	<b>58</b>
2.2.1	Inclusion de poudres céramiques dans des billes de verres .....	58
2.2.2	Couples de diffusion céramique/verre en milieu semi-infini .....	59
<b>2.3</b>	<b>Methodes de caractérisation .....</b>	<b>60</b>
2.3.1	Analyses thermiques .....	60
2.3.2	Diffraction des rayons X .....	62
2.3.3	Microscopie Electronique à Balayage (MEB) et microanalyse élémentaire.....	66
2.3.4	Microsonde électronique de Castaing .....	69
<b>Chapitre 3 Caractérisation des CMAS et des phases apatite et cyclosilicate issus de la synthèse .....</b>		<b>71</b>
<b>3.1</b>	<b>Etude de la cristallisation intrinsèque des CMAS .....</b>	<b>73</b>
3.1.1	Le CMAS du système CaO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> .....	73
3.1.2	Les CMAS du système CaO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MgO-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> .....	75
<b>3.2</b>	<b>Détermination de la température de liquidus des CMAS.....</b>	<b>79</b>
3.2.1	Evolution de l'intensité du pic principal de diffraction.....	79
3.2.2	Analyse thermique différentielle .....	80
<b>3.3</b>	<b>Estimation de la viscosité des CMAS .....</b>	<b>82</b>
<b>3.4</b>	<b>Synthèse et caractérisation de la phase apatite et cyclosilicate .....</b>	<b>85</b>
3.4.1	Synthèse et caractérisation de la phase apatite .....	85
3.4.2	Synthèse et caractérisation de la phase cyclosilicate.....	88
<b>3.5</b>	<b>Caractérisation structurale de la phase cyclosilicate .....</b>	<b>93</b>
3.5.1	Affinement structural de la phase cyclosilicate par la méthode Rietveld .....	93
3.5.2	Distribution de la terre rare et du calcium dans les sites cristallographiques de la phase cyclosilicate.....	100
3.5.3	Comparaison cristallochimique avec la phase apatite.....	102
<b>Chapitre 4 Etude des mécanismes et de la cinétique de dissolution de Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans le CAS .....</b>		<b>104</b>
<b>4.1</b>	<b>Etude de la dissolution à haute température de Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans le CAS.....</b>	<b>106</b>
4.1.1	Etude par analyse thermique différentielle du mélange Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /CAS.....	106
4.1.2	Etude de la dissolution isotherme à 1200°C de l'oxyde Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> dans le CAS ..	109
<b>4.2</b>	<b>Etude de la dissolution des phases apatite et cyclosilicate .....</b>	<b>120</b>

4.2.1	Etude de la dissolution de la phase apatite de gadolinium.....	121
4.2.2	Etude de la dissolution de la phase cyclosilicate de gadolinium.....	124
<b>4.3</b>	<b>Approche thermodynamique de la dissolution de Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans le CAS .....</b>	<b>126</b>
4.3.1	Comparaison avec les diagrammes ternaires.....	126
4.3.2	Influence de la température sur les équilibres de phases mis en jeu lors de l'interaction entre Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> et le CAS .....	128
<b>Chapitre 5 Influence de la terre rare et de la composition du CMAS sur les mécanismes de réaction .....</b>		<b>135</b>
<b>5.1</b>	<b>Etude de la dissolution de différentes terres rares dans le CAS .....</b>	<b>137</b>
5.1.1	Influence de la terre rare sur la cristallisation de la phase apatite .....	137
5.1.2	Influence de la terre rare sur la nucléation de la phase cyclosilicate .....	141
5.1.3	Stabilité relative des phases apatite et cyclosilicate de terres rares.....	144
<b>5.2</b>	<b>Détermination de la limite de solubilité en cations RE<sup>3+</sup> dans le CAS.....</b>	<b>145</b>
5.2.1	Cinétique de dissolution et solubilité des différentes terres rares dans le CAS	145
5.2.2	Cinétique de dissolution et solubilité de la phase cyclosilicate.....	148
5.2.3	Détermination de la limite de solubilité des phases Dy-apatite et Yb-apatite..	149
5.2.4	Lien entre la basicité de l'oxyde RE <sub>2</sub> O <sub>3</sub> et la solubilité en RE .....	155
<b>5.3</b>	<b>Influence de la composition du liquide silicaté sur la dissolution des phases riches en gadolinium .....</b>	<b>157</b>
5.3.1	Dissolution de Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> dans des CMAS riches en oxydes de Fe et Mg .....	157
5.3.2	Conditions de formation de la phase grenat dans le CMAS-Fe .....	159
5.3.3	Limites de solubilité en Gd dans les CMAS-Fe .....	161
<b>5.4</b>	<b>Dissolution de Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en milieu semi-infini dans des CMAS riches en oxydes de Fe et Mg.....</b>	<b>163</b>
<b>5.5</b>	<b>Discussion des résultats et implication dans le développement de barrières thermiques résistantes aux CMAS.....</b>	<b>167</b>
<b>Conclusion générale et perspectives .....</b>		<b>171</b>
<b>Références bibliographiques .....</b>		<b>177</b>
<b>Annexes.....</b>		<b>190</b>



# Introduction générale

La demande constante d'amélioration des performances des moteurs aéronautiques passe par l'augmentation de la température de combustion des gaz. Ceci entraîne un accroissement de la température des éléments constitutifs de la turbine et, en particulier, des aubes de la turbine haute pression situées en sortie de chambre de combustion. Une des solutions adoptées pour limiter la température de ces éléments métalliques est de leur appliquer une barrière thermique, céramique isolante à faible conductivité thermique. Les barrières thermiques qui protègent actuellement le superalliage base nickel constitutif des aubes sont constituées de zircone partiellement stabilisée à l'yttrine.

Les procédés industriels de dépôts de barrière thermique par voie sèche permettent d'obtenir des architectures et des propriétés différentes selon la technologie utilisée. La méthode de dépôt par évaporation sous faisceau d'électrons (EB-PVD), principalement utilisée pour revêtir les aubes de la turbine haute pression, confère à la barrière thermique une architecture colonnaire.

Divers modes de dégradation de la barrière thermique sont généralement observés : les dégradations intrinsèques liées au vieillissement du système BT aux températures de fonctionnement, mais aussi les dégradations extrinsèques telles que l'érosion et l'interaction physico-chimique avec des dépôts silicatés qui résultent de l'ingestion de particules minérales (sable, cendres volcaniques, poussières ...) contenues dans l'air admis par les moteurs. Ces dépôts ont été observés pour la première fois dans les années 1990 lors de l'expertise de pièces de retour de vol en zone sableuse [Smi91]. Leurs analyses chimiques révèlent qu'ils sont majoritairement constitués d'aluminosilicates de calcium et de magnésium, bien que leur composition varie selon les zones géographiques survolées. Le terme générique de CMAS est alors attribué à ces dépôts qui peuvent aussi contenir des oxydes métalliques tels que  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et  $\text{TiO}_2$  en proportions non-négligeables. Sous l'action de la température en surface de la barrière thermique ( $\geq 1200^\circ\text{C}$ ), les dépôts CMAS fondent et s'infiltrent par capillarité dans la microstructure poreuse de la barrière thermique. Lors des phases de refroidissement des aubes, le CMAS se solidifie ce qui entraîne la rigidification de la barrière thermique infiltrée et, à terme, son délaminage partiel ou total. De plus, les CMAS interagissent chimiquement avec la barrière thermique. Ses constituants (zircone yttrée) se dissolvent dans le CMAS liquide jusqu'à la saturation et reprécipitent sous la forme de zircone contenant de l'yttrine en solution solide dans des proportions qui dépendent de la composition du CMAS.

Il apparaît alors essentiel de pouvoir inhiber l'infiltration des barrières thermiques par les CMAS. L'une des stratégies consiste à utiliser la réactivité de la barrière thermique au contact du CMAS afin de promouvoir la formation de précipités qui vont obturer sa porosité ouverte. Des revêtements en zirconate de gadolinium  $Gd_2Zr_2O_7$  ont notamment démontré leur efficacité lors d'essais d'interaction isothermes à 1300°C avec un CMAS synthétique de composition simplifié [Krä08]. En effet, l'interaction conduit à la formation d'une couche couvrante constituée d'une phase apatite  $Ca_2Gd_8Si_6O_{26}$  et de zircone contenant du calcium et du gadolinium en solution solide, bloquant l'infiltration du CMAS. Pour que cette limitation soit effective, la formation de la couche couvrante doit être plus rapide que l'infiltration du CMAS. De plus, elle doit être stable dans le temps afin d'assurer la durabilité chimique du système [Lev12].

La possible substitution du gadolinium allié à la zircone par d'autres terres rares a ouvert la voie à de nouvelles études. Ces dernières visent notamment à évaluer la capacité de ces nouvelles compositions ( $ZrO_2-RE_2O_3$ ) à former cette couche étanchéifiante au contact de CMAS synthétiques. Cependant, ces études n'apportent pas d'explication sur les mécanismes réactionnels sous-jacents et les paramètres cinétiques et thermodynamiques qui contrôlent la réaction. De plus, une seule composition de CMAS synthétique est majoritairement utilisée lors de ces essais en laboratoire alors que la variation de leur composition est susceptible de modifier la nature des phases qui se forment. Ainsi, d'autres silicates de terres rares du système  $CaO-SiO_2-RE_2O_3$  peuvent entrer en compétition avec la cristallisation de la phase apatite [Poe17].

Des données thermodynamiques et cinétiques relatives à la dissolution des oxydes  $RE_2O_3$  dans des liquides silicatés ainsi qu'à la précipitation des silicates de terres rares sont donc nécessaires afin d'optimiser *in fine* les compositions de barrières thermiques et évaluer leur durabilité chimique. C'est ce besoin qui a motivé ce sujet de thèse dont l'objectif est d'identifier **l'influence de la terre rare et de la composition du CMAS** sur les mécanismes de dissolution et de précipitation. Divers auteurs tels que N. Chellah et plus récemment D. Poerschke se sont également attachés à la compréhension des phénomènes physico-chimiques intervenant dans les CMAS, principalement à partir de zircons pré-alliés.

L'étude présentée dans ce mémoire s'inscrit dans le cadre des recherches qui sont menées sur les systèmes barrières thermiques au département « Matériaux et Structures » de l'Onera et sur les phénomènes de corrosion par les liquides silicatés étudiés au sein de

l'équipe « Surface et Interface, Réactivité Chimique des Matériaux » de l'Institut Jean Lamour.

**Le chapitre 1** présente une synthèse bibliographique centrée sur la réactivité chimique entre les barrières thermiques et les CMAS, depuis la zircone yttrée jusqu'aux nouvelles compositions à base de terres rares. Elle s'attache particulièrement aux phénomènes de cristallisation des différents silicates et de reprécipitation intervenant dans la réaction ainsi qu'à la cristallisation intrinsèque des CMAS. La structure et les propriétés des liquides silicatés sont également abordés dans ce chapitre.

**Le second chapitre** est dédié à la méthodologie et aux techniques expérimentales mises en œuvre dans ces travaux. Les méthodes d'élaboration des différents matériaux utilisés (CMAS modèles, silicates de terres rares, billes de verres contenant de la poudre dispersée, pastilles de céramique densifiée) seront décrites, ainsi que les techniques d'observation et d'analyse utilisées.

La démarche a tout d'abord consisté **dans le chapitre 3** à sélectionner, synthétiser et caractériser des CMAS modèles de compositions simplifiées. Le premier CMAS a été choisi dans le système CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> (CAS). Des teneurs fixes en MgO et Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ont ensuite été ajoutées au CAS. Enfin, nous avons fait évoluer le rapport CaO/SiO<sub>2</sub> de ces CMAS-Fe. Leur comportement à haute température a ensuite été évalué en termes de cristallisation, de température de liquidus et de viscosité (modélisation). Après cette caractérisation physico-chimique du milieu liquide silicaté, nous avons entrepris la synthèse et la caractérisation des phases apatite de gadolinium et cyclosilicate de terres rares dont la dissolution est étudiée aux chapitres suivants. Comme très peu de données structurales relatives à la phase cyclosilicate de terres rares existent dans la littérature, cette phase a été synthétisée pour les différentes terres rares étudiées (RE = Nd, Sm, Gd, Dy et Yb) afin de caractériser finement sa structure cristalline et de déterminer l'impact de la substitution des diverses terres rares.

Par la suite, **le chapitre 4** porte sur la dissolution à 1200°C de l'oxyde de gadolinium dans le CAS ainsi que des phases apatite Ca<sub>2</sub>Gd<sub>8</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2</sub> et cyclosilicate Ca<sub>3</sub>Gd<sub>2</sub>(Si<sub>3</sub>O<sub>9</sub>)<sub>2</sub>. Le CAS liquide présente un rapport silico-calcique intermédiaire à ces deux silicates. L'objectif était de déterminer les mécanismes mis en jeu au cours de leur dissolution et de fournir une description thermodynamique des équilibres entre les phases dans le système CAS/Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. L'utilisation d'échantillons massifs de Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a permis de déterminer des paramètres d'ordre cinétique tels que le coefficient de diffusion en Gd dans le liquide silicaté intervenant lors de la dissolution de la phase apatite. Enfin, l'influence de la température sur les équilibres de

phases a été mise en évidence par des essais de la dissolution à 1050°C et 1300°C puis discutée sur la base de données thermodynamiques.

**Le dernier chapitre 5** de ce travail a pour objectif de déterminer l'influence des différentes terres rares et de la composition du CMAS sur les mécanismes de dissolution et de précipitation des silicates de terres rares. Pour cela, quatre terres rares supplémentaires ont été sélectionnées selon leur basicité croissante et de façon à encadrer l'oxyde  $Gd_2O_3$ . Dans un premier temps, leur dissolution dans le CAS à 1200°C a été étudiée selon la méthodologie précédemment employée puis comparé à celle de l'oxyde de gadolinium. La dissolution de la phase cyclosilicate de terres rares a également été étudiée dans ce liquide silicaté. Ensuite, la dissolution de l'oxyde  $Gd_2O_3$  a été étudiée dans deux des CMAS-Fe. Ainsi, l'influence des oxydes  $MgO$  et  $Fe_2O_3$  ajoutés au CAS ainsi que celle liée à l'évolution du rapport  $CaO/SiO_2$  a été mise en évidence sur les paramètres cinétiques et thermodynamique de la réaction. L'ensemble des résultats a été comparé puis discuté en lien avec leur implication dans le développement des barrières thermiques résistantes à l'infiltration par les CMAS.





# Chapitre 1

## Synthèse bibliographique

<b>Introduction.....</b>	<b>6</b>
<b>1.1 Généralités sur le système barrière thermique.....</b>	<b>6</b>
1.1.1 Evolution technologique au fil des années des matériaux constitutifs des aubes de turbine haute-pression .....	6
1.1.2 Le système barrière thermique .....	7
1.1.3 Modes de dégradations du système barrière thermique .....	9
<b>1.2 Généralités sur les CMAS.....</b>	<b>11</b>
1.2.1 Origine et source minérale des CMAS.....	11
1.2.2 Caractérisation des dépôts de CMAS sur pièces .....	14
1.2.3 Evolution des caractéristiques des particules ingérées après passage dans le moteur .....	16
1.2.4 Mécanisme de dégradation des BT par les CMAS .....	19
1.2.5 Stratégie de limitation de l'infiltration par les CMAS .....	21
<b>1.3 Réactivité chimique entre les barrières thermiques et les CMAS.....</b>	<b>24</b>
1.3.1 Les différents types d'essais en laboratoire.....	24
1.3.2 Phénomène de reprecipitation et de cristallisation de la zirconie et des silicates de RE .....	26
1.3.3 Phénomènes de cristallisation intrinsèque au CMAS .....	35
<b>1.4 Physico-chimie et structure des liquides silicatés .....</b>	<b>39</b>
1.4.1 Rôle structural et classification des oxydes dans les verres et liquides silicatés	39
1.4.2 Propriétés des liquides silicatés.....	43
<b>Conclusion.....</b>	<b>49</b>

# Introduction

Ce chapitre présente une synthèse bibliographique centrée sur la réactivité chimique entre les barrières thermiques et les CMAS, depuis la zircone yttrée jusqu'aux nouvelles compositions à base de terres rares. Elle s'attachera particulièrement aux phénomènes de re-précipitation et de cristallisation des différents silicates intervenant dans la réaction ainsi qu'à la cristallisation intrinsèque des CMAS. Un rappel sur la structure et les propriétés des liquides silicatés est également abordé dans ce chapitre constituant une base d'interprétation et de discussion des résultats obtenus.

## 1.1 Généralités sur le système barrière thermique

### 1.1.1 Evolution technologique au fil des années des matériaux constitutifs des aubes de turbine haute-pression

Les distributeurs et les aubes mobiles de la turbine haute pression (HP), constitués d'alliage métallique, sont exposés à un flux de gaz chauds sortant de la chambre de combustion. L'amélioration des performances et du rendement des turboréacteurs aéronautiques nécessite l'accroissement de la température de combustion des gaz en entrée de turbine (TET). Afin que ces pièces soumises à des sollicitations thermomécaniques sévères puissent supporter une telle élévation de température, plusieurs voies d'amélioration ont été explorées. Tout d'abord, les développements continus de nouveaux alliages métalliques plus performants (notamment vis à vis du fluage à chaud) ont conduit à des gains successifs en température (Fig. 1-1) et ont finalement abouti à l'utilisation de superalliages monocristallins à base de nickel. Leur température de surface maximale admissible ne peut cependant pas excéder 1100°C.

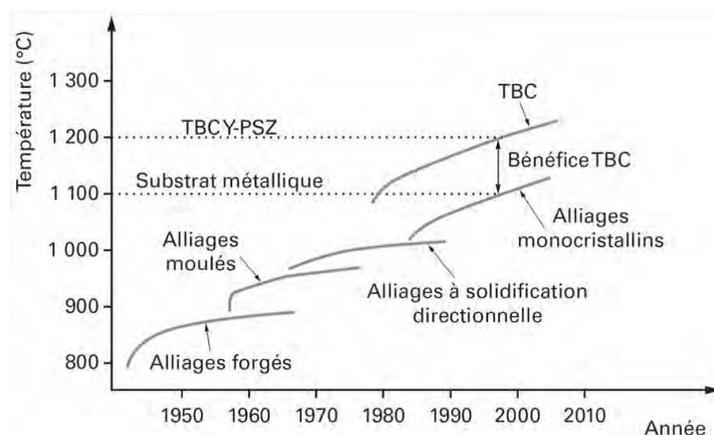


Figure 1-1 : Augmentation au fil des années de la température supportée par les aubes de turbine avec l'évolution technologique de leurs matériaux constitutifs

En parallèle, les motoristes ont cherché à limiter la température atteinte par le métal afin d'augmenter la durée de vie des aubes. Ces travaux ont abouti à la conception et la réalisation de circuits de refroidissement interne de ces pièces.

L'amélioration des alliages ainsi que l'optimisation du design et du fonctionnement du système de refroidissement interne des aubes ont conduit à obtenir des températures de gaz en entrée de turbine de l'ordre de 1500°C. Cependant, ces voies d'amélioration occasionnent un coût non-négligeable et semblent avoir atteint leur limite. Dans les années 1990, les motoristes ont alors proposé une protection supplémentaire des pièces métalliques par le dépôt d'un revêtement céramique mince, appelé Barrière Thermique. En effet, celle-ci, du fait de sa faible conductivité thermique, introduit un gradient (typiquement de l'ordre de 1 °C/μm) qui va permettre de maintenir la surface de l'alliage à une température nettement inférieure à celle de son environnement gazeux (Fig. 1-2). Pour des épaisseurs usuelles de BT sur aubes de l'ordre de 150 μm, ce gradient peut atteindre 150°C (ce qui réduit d'autant la température du métal), la température de la surface externe de la barrière thermique se situant actuellement autour de 1200°C.

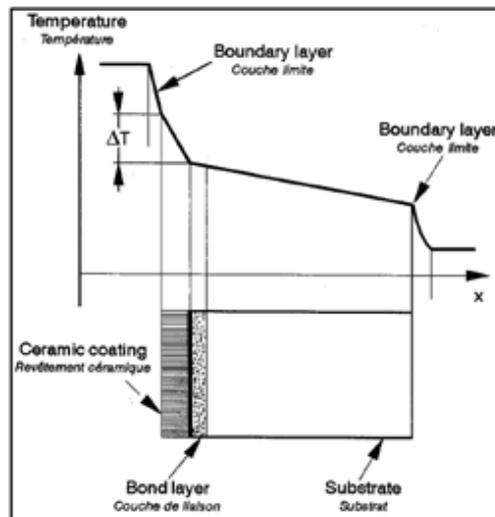


Figure 1-2 : Principe de fonctionnement d'une barrière thermique [Mev96]

### 1.1.2 Le système barrière thermique

Les barrières thermiques forment un système multicouche, composé d'un revêtement céramique poreux isolant déposé sur une couche de liaison métallique alumino-formeuse, elle-même déposée sur le substrat métallique à protéger (Fig. 1-3). Le revêtement céramique le plus communément utilisé est constitué de zircone yttrée partiellement stabilisée ( $ZrO_2$ - 6 à 8 %mass  $Y_2O_3$  soit 4 à 5 % mol  $Y_2O_3$ ), choisie parce qu'elle réunit un ensemble de propriétés

particulièrement intéressantes. Elle possède un coefficient de dilatation élevé pour une céramique ( $10^{-5} \text{ K}^{-1}$ , à rapprocher d'un coefficient typique de  $14\text{-}15 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  pour le substrat), une faible conductivité thermique (de l'ordre de  $2 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  sous forme dense, au-dessus de  $800^\circ\text{C}$ ), une ténacité élevée limitant la propagation de fissures, une stabilité structurale et chimique à haute température en atmosphère oxydante, une compatibilité avec la couche d'alumine sous-jacente, ainsi qu'une compatibilité avec divers procédés de dépôt industriels comme l'évaporation sous faisceau d'électrons (Electron Beam Physical Vapor Deposition, EB-PVD) et les procédés de projection plasma (classique (APS), projection de suspensions (SPS) ou projection de solutions (SPPS)).

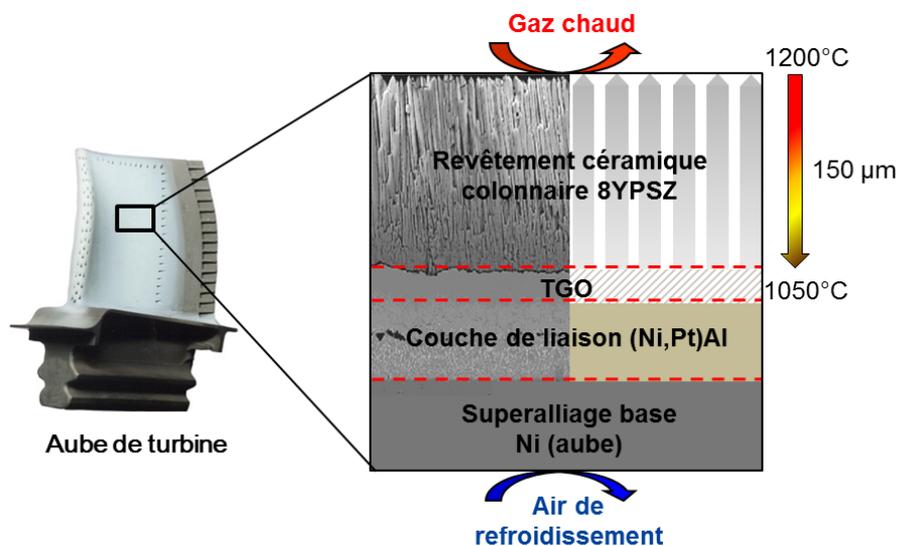


Figure 1-3 : Système barrière thermique d'une aube de turbine HP du moteur M88

La zircone partiellement stabilisée à l'yttrine est, à température ambiante, sous sa forme tétragonale métastable  $t'$ . Dans le cas des systèmes très sollicités mécaniquement, tels que les aubes mobiles des turbines, la zircone yttriée est déposée en couche mince ( $150 \mu\text{m}$ ) par EB-PVD et présente une morphologie colonnaire mécaniquement tolérante.

Le rôle de la couche de liaison est d'assurer la compatibilité mécanique et chimique de l'ensemble. Son coefficient de dilatation thermique, proche de celui du substrat et de la couche céramique, lui permet notamment d'accommoder les contraintes thermomécaniques générées en service. La zircone yttriée étant perméable à l'oxygène, cette couche métallique doit former une couche d'oxyde protecteur (TGO, Thermally Grown Oxide), stable, à croissance lente, compatible et adhérente à la fois au métal et à la céramique. Cette couche d'alumine protectrice se forme au cours du traitement de pré-oxydation de la couche de liaison, préalable au dépôt du revêtement céramique, et croît pendant l'élaboration de ce dépôt

ainsi qu'en service. Dans le cas des aubes de turbine HP, la couche de liaison est constituée d'un aluminure de nickel modifié par le platine, de type  $\beta$ -Ni(Pt)Al.

Enfin, le substrat est un superalliage monocristallin constitué d'une matrice  $\gamma$ -Ni de structure cubique à faces centrées dans laquelle des précipités de la phase durcissante  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al sont ordonnés. Ces précipités de structure cubique ordonnée L1<sub>2</sub> sont cohérents avec la matrice et représentent une fraction volumique de l'ordre de 70 %. Ils sont à l'origine de l'excellente résistance mécanique de la pièce à haute température.

### 1.1.3 Modes de dégradation du système barrière thermique

En service, le système barrière thermique subit de nombreux modes de dégradation qui sont illustrés dans la Fig. 1-4 pour les morphologies colonnaires. On distingue généralement les dégradations intrinsèques, qui se produisent dans la zone interfaciale entre la couche de liaison et le revêtement céramique et qui résultent du vieillissement du système soumis à des sollicitations thermomécaniques extérieures, et les dégradations extrinsèques, qui sont la conséquence des interactions de la barrière thermique avec l'environnement. Ces dernières seront abordées dans cette section.

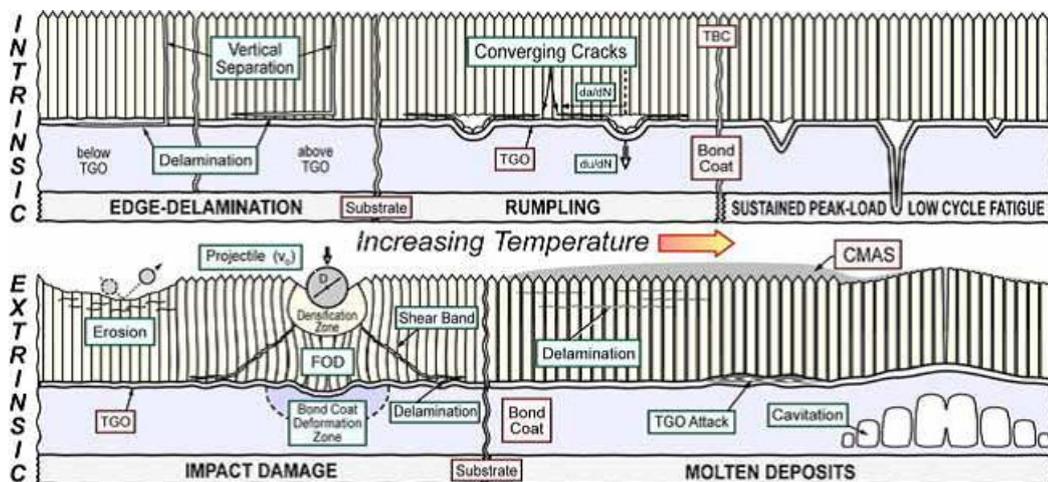


Figure 1-4 : Représentation schématique des différents types d'endommagement des barrières thermiques colonnaires [Lev12]

Les endommagements extrinsèques sont liés à l'environnement composé par les gaz chauds issus de la combustion ( $\sim 1650^\circ\text{C}$ ) riches en vapeur d'eau et en impuretés (soufre, sodium, vanadium ...) mais résultent principalement de l'ingestion de particules par les turbomachines [Lev12]. En effet, les moteurs d'avion en service aspirent diverses particules comme du sable, des poussières, des cendres volcaniques, des débris de piste d'envol ou des particules métalliques arrachées de certaines parties du moteur.

Ces particules sont véhiculées jusqu'à la turbine via le flux d'air primaire et viennent impacter la surface des pièces. Lorsque ces particules se trouvent à l'état solide, les dommages occasionnés sur la barrière thermique dépendent notamment de leur taille et de leur énergie cinétique [Wel07, Wel08] (Fig. 1-5). Pour les particules de petite dimension (20-30  $\mu\text{m}$ ) circulant à grande vitesse, des phénomènes d'érosion se produisent (mode I) et engendrent des fissurations en surface de la couche céramique puis sa disparition progressive sur des zones étendues (bord d'attaque des aubes). Les objets millimétriques provoquent des dommages locaux importants appelés « Foreign Object Damage » (FOD, mode III) qui peuvent s'étendre jusqu'à la couche de liaison. Cet endommagement se traduit par une importante déformation plastique et le développement et la propagation de bandes de cisaillement dans la couche céramique jusqu'à la TGO. Il en résulte l'apparition de fissures de délaminage parallèles à l'interface TGO/BT. Lorsque la taille des particules est intermédiaire, l'impact peut conduire à la densification locale de la surface de la barrière thermique sans générer de fissure ni de déformation (mode II). Ce mode d'endommagement est appelé compaction et entraîne une perte de la tolérance à la déformation de la céramique.

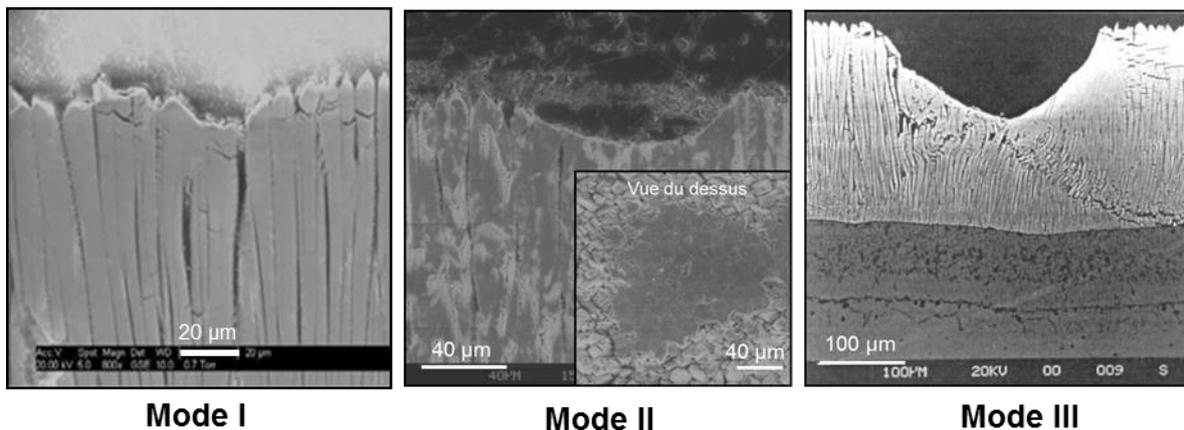


Figure 1-5 : Trois modes d'endommagement dû à l'impact de particules de différentes tailles

L'élévation des températures de fonctionnement des turbomachines s'accompagne de nouvelles problématiques puisque les particules minérales ingérées peuvent se trouver, au niveau des aubes et des distributeurs de la turbine HP, à l'état fondu ou partiellement fondu. Elles se déposent ensuite sur les aubes en adhérant à la surface de la barrière thermique sous forme d'aluminosilicates. Ces dépôts silicatés sont appelés « CMAS » (pour oxydes de Ca, Mg, Al et Si) et peuvent provoquer d'importantes détériorations des aubes d'origine thermochimique et thermomécanique. Cette problématique sera traitée en détail dans la section suivante ainsi que les solutions envisagées pour limiter la dégradation des barrières thermiques liée à leur interaction avec les CMAS.

## 1.2 Généralités sur les CMAS

### 1.2.1 Origine et source minérale des CMAS

Le fonctionnement des moteurs d'avion à propulsion nécessite l'admission d'une importante quantité d'air afin de générer une force de poussée permettant le déplacement de l'aéronef. Certains turboréacteurs peuvent ingérer jusqu'à plusieurs centaines de  $m^3$  d'air chaque seconde [Kue14]. En cas d'épisode éruptif par exemple, les volcans rejettent des particules minérales qui se retrouvent en suspension dans l'air à une altitude comparable à celle d'un vol aérien ( $\sim 10\,000$  m). Le panache de cendres persiste généralement pendant plusieurs jours dans l'atmosphère et sa trajectoire peut être déviée par les vents sur plusieurs centaines de kilomètres. Ces cendres volcaniques sont donc particulièrement susceptibles d'être ingérées en vol par les moteurs. Outre les cendres volcaniques, du sable, des sédiments ainsi que des poussières peuvent être aspirés au sol ou en vol par la soufflante dans des environnements plus hostiles (Fig. 1-6).



Figure 1-6 : Photographie d'un avion militaire de l'US Airforce (modèle C17) lors du décollage sur une piste d'aéroport en zone sableuse [Wal06]

Les quantités de particules ingérées par le moteur sont très importantes, de l'ordre de 22 à 45 kg/s en régime de croisière pour les cendres volcaniques [Cla16]. Elles peuvent conduire à de nombreux dommages tels que l'étouffement des moteurs, l'abrasion de certains composants (aubes de compresseur et de turbine), le bouchage des trous de refroidissement des aubes HP (Fig. 1-7), ainsi que la dégradation de leur barrière thermique résultant de l'interaction physico-chimique avec des dépôts de CMAS fondus.



Figure 1-7 : Aube de turbine HP ayant fondu du fait du bouchage des trous de refroidissement [Duf17]

La composition chimique des sables et des cendres volcaniques est liée à la minéralogie du manteau et de la croûte terrestre (table 1). L'ensemble des constituants de l'écorce terrestre sont présents dans des proportions qui varient selon la géographie et la source minérale. En effet, les sables sont très majoritairement constitués de silice comme celui d'Arabie Saoudite (91 % en masse d'oxyde) alors que les cendres volcaniques se composent en plus de la silice d'une multitude d'oxydes tels que  $Al_2O_3$ ,  $CaO$ ,  $MgO$  et  $Na_2O$  ainsi que  $Fe_2O_3$  en proportions significatives.

Table 1 : composition moyenne de la croûte terrestre et de quelques sables et cendres volcaniques (rapportée en mol d'oxyde équivalent)

Composition % massique	Croûte terrestre	Sables		Cendres volcaniques		
		Arabie	Arizona	Mt St Hélène	Eyja.	Laki
$SiO_2$	61,5	90,8	76-68	63,2	59,6	47,5
$Al_2O_3$	15,1	2,5	10-15	16,4	15,1	16,1
$CaO$	5,5	1,5	2-5	4,5	4,4	7,6
$MgO$	3,7	0,5	1-2	1,6	1,3	6,9
$Fe_2O_3$	6,3	0,8	2-5	4,1	10,1	13,7
$Na_2O$	3,2	0,3	2-4	4,5	5,7	4,9
$K_2O$	2,4	0,5	2-5	1,6	2,4	0,4
$TiO_2$	0,7	0,2	0,5-1,0	0,6	1,5	2,9
Ref	[Wed95]	[Smi91]	[Kue14]	[Tay80]	[Nar18]	[Shi13]
$T_{fus}$ (°C)	/	/	/	1150	1150	1130
Divers		$P_2O_5$ , $NiO$ , $NaCl$ , $SO_2$ , $CO_2$ ...				

La nature ainsi que la distribution granulométrique des cendres ont fait l'objet de diverses études [Shi13, Kue14, Son14, Tal16, Son16]. Pour tous les types de cendres étudiées, l'analyse par Diffraction des Rayons X (DRX) révèle généralement, en plus des phases cristallisées la présence d'une fraction amorphe non négligeable (80 % de phase amorphe pour les cendres du volcan Laki) caractérisée par une bosse de diffusion aux bas angles, (Fig. 1-8a). Dans le cas des cendres du volcan Laki, parmi les phases cristallisées, divers silicates tels que la enstatite ( $MgSiO_3$ ), la sanidine ( $(K,Na)(Si_3Al)O_8$ ), l'albite ( $Na(Si_3Al)O_8$ ) ont été

identifiés ainsi que la magnétite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Les cendres volcaniques présentent d'autre part une large distribution granulométrique, leur diamètre variant de quelques micromètres à plusieurs centaines de micromètres. Dans le cas des cendres du volcan Laki, la Fig 1-8b présente les distributions obtenues ainsi que le diamètre moyen des particules pour les différentes classes de taille des cendres. Enfin, il est mentionné que du fait de leur morphologie très anguleuse, (Fig. 1-8b) l'érosion des pièces constitutives des turboréacteurs par les cendres volcaniques est plus sévère que par les sables [Ham06, Duf17].

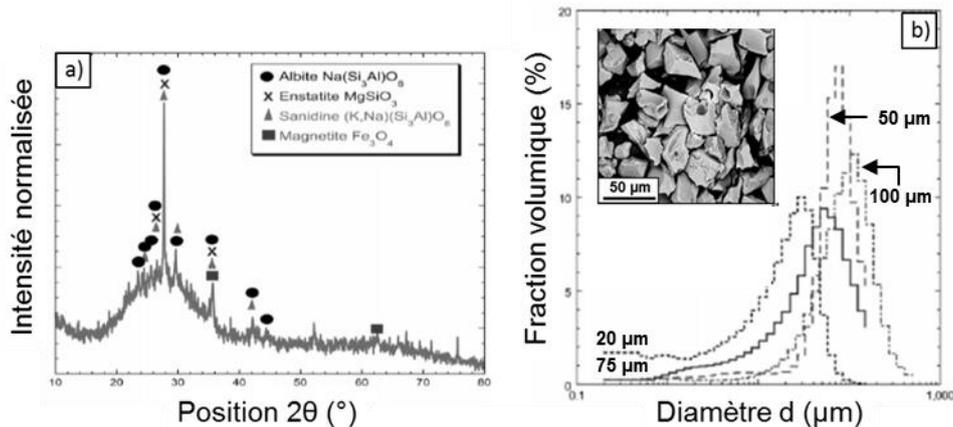


Figure 1-8 : Diffractogramme des cendres du volcan Laki et distribution granulométrique des particules [Shi13]

A l'inverse, les études menées sur différents sables provenant d'aéroports du Moyen-Orient montrent que ces particules minérales consistent en un mélange hétérogène de phases entièrement cristallisées contenant majoritairement du quartz ( $\alpha\text{-SiO}_2$ ) [Smi91, Sto94, Dew93, Ban15]. La composition de ce mélange est très dépendante du lieu de provenance du sable mais des phases communes sont observées. Ainsi, les 5 différents sables étudiés par De Wet et al. (Doha, Dubai, Abu-Dhabi, Bahreïn and Sinaiyah) présentent, outre le quartz, des phases communes telles que calcite ( $\text{CaCO}_3$ ), dolomite  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  et les feldspaths alcalins albite ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ) et microcline  $(\text{K},\text{Na})(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_8$ ) en proportions variables [Dew93]. Le sable de Doha a une composition particulière puisqu'il est majoritairement composé de gypse ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). Le sable étudié par Smialek provenant d'Arabie Saoudite (Dhahran) est essentiellement constitué de quartz ainsi qu'un peu de calcite [Smi91]. Bansal, à partir d'une analyse semi-quantitative du diagramme de diffraction d'un sable du désert (Moyen Orient) en donne une composition approximative 34 %  $\text{SiO}_2$  (quartz), 41 %  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Gypse), 11 %  $\text{CaCO}_3$  (calcite), 7 %  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  (albite) et 5 % de  $\text{Mg}_2(\text{Al}_{3,9}\text{Si}_{5,1}\text{O}_{18})$  et  $\text{Mg}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$  [Ban15].

### 1.2.2 Caractérisation des dépôts de CMAS sur pièces

La première observation de dépôt de CMAS sur pièces a été rapportée dans les années 1990 suite à l'opération d'un hélicoptère militaire dans le golfe persique [Smi91]. Sur le bord d'attaque des aubes du distributeur HP, un dépôt d'aspect vitreux et multiphasé a été observé. L'existence et la caractérisation de tels dépôts en surface de pièces de retour de vol (anneaux de turbine, venturi de chambres de combustion, aubes de turbine HP) a été aussi reportée par divers auteurs [Dew93, Bor96, Bra09, Bra11, Vid12]. Le dernier auteur montre, dans le cas d'aubes de turbine HP, que la morphologie de ces dépôts dépend de leur position sur l'aube, en lien avec la température de surface de la barrière thermique. Dans les zones les plus « chaudes » situées au centre de l'intrados, le dépôt est constitué d'une phase homogène alors que dans des zones plus « froides » (bord d'attaque), le dépôt est poreux, granulaire, et très inhomogène (Fig. 1-9). Les épaisseurs de CMAS observées en surface sont variables, dépendant à la fois de la position sur la pièce ainsi que de la durée d'exposition aux contaminants. Dans certaines zones des pièces, des dépôts CMAS sont également retrouvés à cœur de la microstructure du revêtement barrière thermique (porosités ouvertes, espaces intercolonnaires).

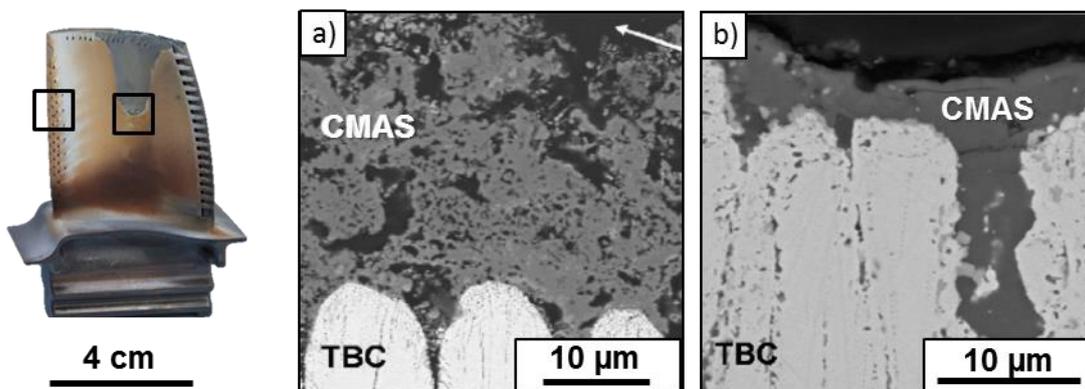


Figure 1-9 : Aube de turbine détériorée par des CMAS et micrographies correspondant aux zones du bord d'attaque (a) et au centre de l'intrados (b)

L'analyse de la composition élémentaire globale de ces dépôts révèle la présence systématique d'oxydes des éléments Ca, Mg, Al et Si quelles que soient les zones géographiques survolées. Borom et al. nomment ainsi de façon générique ces dépôts « CMAS » [Bor96]. Les différentes compositions de la phase homogène vitreuse, marque d'une phase liquide à haute température, sont reportées dans la table 2. Elles comportent un nombre important d'oxydes et sont principalement constituées de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  mais aussi de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , en quantité non négligeable. Ce tableau montre qu'il existe toutefois un large domaine de composition de CMAS, avec un rapport  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  très variable. Cette

variété est certainement liée en grande partie à la localisation géographique des vols effectués. De plus, les analyses réalisées par Braue [Bra11] et Vidal-Sétif [Vid12] sur plusieurs aubes d'un même moteur, indiquent que les CMAS peuvent admettre un large domaine de composition et un rapport CaO/SiO<sub>2</sub> très variable. Les divers auteurs interprètent également la présence des éléments Zr et Y dans les CMAS comme le résultat de la réaction de dissolution de la barrière thermique en zircone yttriée dans le CMAS fondu. Des éléments métalliques (Ni,Cr) ont également été retrouvés dans les dépôts de CMAS, pouvant provenir de l'érosion de pièces du moteur en amont de la turbine. Aucune donnée concernant la composition des dépôts issus de l'ingestion de cendres volcaniques n'a été trouvée.

Table 2 : Analyse de la composition de dépôts observés en surface de pièces de retour de vol

Composition % mass.	Intervalle de composition sur 2 aubes	Moyenne sur 4 échantillons	Moyenne sur 14 zones observées	Moyenne sur 1 aube
SiO <sub>2</sub>	28-36	43,4	43,7	24,4
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12-26	11,6	11,1	6,5
CaO	20-27	17,7	28,7	39,3
MgO	4,5-9	5,8	6,4	16,1
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9-14	11,4	8,3	7,0
TiO <sub>2</sub>	2-5	2,2		2,5
NiO	≤ 1	4,7	1,9	0,7
ZrO <sub>2</sub>	1- 4	/		0,5
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	≤ 1	/		/
Autres		Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Na <sub>2</sub> O, K <sub>2</sub> O, CaSO <sub>4</sub> , CO <sub>2</sub>		
T <sub>fus</sub> (°C)	/	1137	1195-1260	/
Ref	[Vid12]	[Smi91]	[Bor96]	[Bra11]

L'analyse par diffraction de RX de la fraction cristallisée des dépôts de CMAS correspond pour la plupart des auteurs à des phases silicatés de type diopside CaMgSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> avec la présence de Fe et Al en solution solide. D'après les différents auteurs, cette phase cristallise lors du refroidissement du CMAS liquide. De Wet [Dew93] et Smialek [Smi91] indiquent la présence supplémentaire d'une phase cristalline CaSO<sub>4</sub> anhydre. De Wet et al. relie sa présence à l'ingestion de gypse (CaSO<sub>4</sub>,2H<sub>2</sub>O) par le moteur. Smialek postule que sa formation est plutôt issue de la réaction entre le carbonate de calcium CaCO<sub>3</sub> présent dans les sables et le dioxyde de soufre SO<sub>2</sub> constitutif des gaz de combustion. Braue et al. observent l'infiltration totale des espaces intercolonnaires de la zircone yttriée par CaSO<sub>4</sub> malgré la présence, en surface de la barrière, d'un dépôt de CMAS « classique » (composition en table 2) [Bra11]. Ils suggèrent un mécanisme de dépôts de contaminants en deux étapes : la condensation d'une phase vapeur riche en CaSO<sub>4</sub> (et exempte de Si) dans la porosité de la BT suivie du dépôt de CMAS.

### 1.2.3 Evolution des caractéristiques des particules ingérées après passage dans le moteur

Smialek, en effectuant une séparation des particules du sable étudié par classes de taille, constate que leur composition varie énormément en fonction de cette taille (Fig. 1-10). Les particules les plus grosses sont essentiellement composées de SiO<sub>2</sub> alors que pour les particules les plus fines, les teneurs en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, MgO et Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> augmentent fortement au détriment de la teneur en SiO<sub>2</sub>.

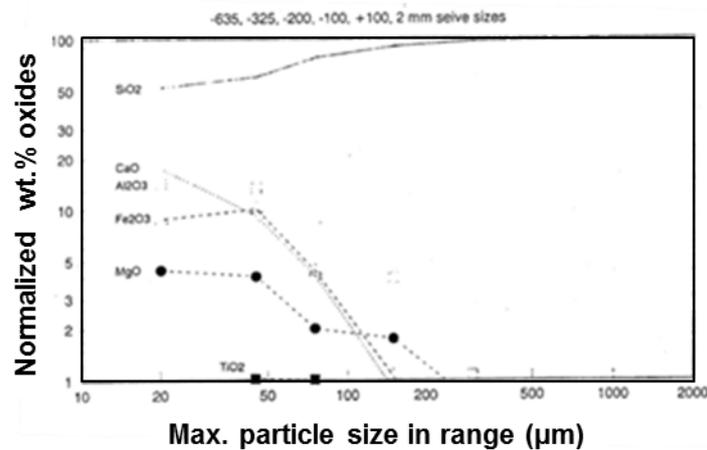


Figure 1-10 : Variation de la composition des particules de sable en fonction de leur taille

En caractérisant aussi les poudres récupérées dans les canaux de refroidissement des aubes de la turbine, il trouve que ces poudres ont un diamètre inférieur à 10 µm et que leur composition (table 3) est très différente de celle du sable brut. Elle est en revanche plutôt proche de la composition des particules les plus fines (< 20 µm) de ce sable. Ceci le conduit à suggérer que seules les particules les plus fines du sable peuvent arriver jusqu'à la turbine.

Table 3 : Composition élémentaire (% mass. oxyde) des particules de sable étudiées par Smialek

Composition % massique	Sable Arabie Saoud.	Poudre (Canaux de refroidissement)	Sable Particules < 20µm	Dépôt sur pièces
SiO <sub>2</sub>	90,8	50,20	55,5	43,4
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,5	16,44	14	11,6
CaO	1,5	4,11	17	17,7
MgO	0,5	2,01	4,5	5,8
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,8	15,06	9	11,4
Na <sub>2</sub> O	0,3	0,62	/	/
K <sub>2</sub> O	0,5	1,26	/	/
TiO <sub>2</sub>	0,2	1,53	/	2,2
Autres		P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , NiO, NaCl, SO <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub>		
Ref		[Smi91]		

Ces résultats sont tout à fait en accord avec l'hypothèse généralement admise qu'il existe un diamètre critique de particules au-delà duquel elles ne rentrent pas dans le corps du moteur mais sont centrifugées par la soufflante dans le flux d'air secondaire qui contourne le moteur (bypass flow) (Fig. 1-11). La valeur du diamètre critique n'est pas vraiment établie mais serait plutôt de l'ordre de 30  $\mu\text{m}$  [Tal16]. Récemment, Vogel et al. [Vog17] ont réalisé une modélisation (mécanique des fluides numérique) de l'ingestion de cendres volcaniques (diamètre inférieur à 100  $\mu\text{m}$ ) par un turboréacteur de géométrie simplifiée, visant à étudier l'effet potentiel de centrifugation de la soufflante en fonction de la taille et de la densité des particules de cendres injectées. Il en ressort que, pour cette géométrie de moteur et particulièrement de la soufflante (rayon 1,35 m, 26 aubes), il y a vraiment un effet séparateur de particules dû à cette soufflante et que le diamètre de séparation des particules est de l'ordre de 20  $\mu\text{m}$ . Ils indiquent également que ce diamètre de séparation dépend de la géométrie du moteur et notamment de son taux de dilution ainsi que du nombre d'aubes de la soufflante.

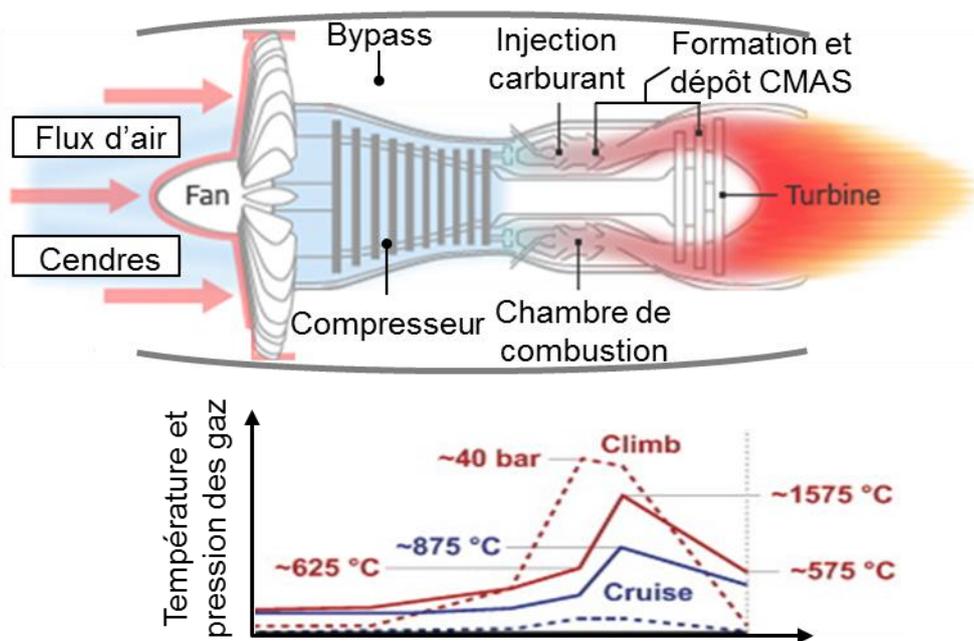


Figure 1-11 : Représentation schématique d'un moteur d'avion et du profil de température des gaz de combustion

Par ailleurs, des études, expérimentales ou numériques, ont été menées depuis de nombreuses années, afin de connaître le comportement des particules (trajectoire, histoire thermique, impact et adhérence à la surface des aubes) lors de leur passage dans la chambre de combustion puis dans la turbine HP [Ki93, Shi13, Tal16, Dea16]. Les études concernent essentiellement les cendres volcaniques. Shinosaki [Shi13], Taltavull [Tal16] et Dean [Dea16] montrent que ce sont les particules les plus fines qui atteignent le plus rapidement la

température ainsi que la vitesse des gaz environnants. Par ailleurs, la proportion de particules qui adhèrent à la surface du substrat augmente avec la température des gaz environnants et donc de la température du substrat et de celle des particules. On peut penser que, avec l'augmentation des températures de combustion et donc d'entrée turbine, des quantités croissantes de dépôts risquent d'être observées sur les aubes.

Les paramètres les plus importants pour déterminer si les particules vont rebondir ou au contraire adhérer à la surface d'un substrat (exemple surface de l'aube) sont la température de ramollissement des particules, leur viscosité et la température du substrat. D'après Taltavull, Dean et Shinozaki, il suffit que les cendres soient à une température supérieure ou égale à celle de leur transition vitreuse  $T_g$  (650-700°C pour les cendres Laki) pour qu'il puisse y avoir adhérence. Ils estiment donc que, les températures de transition vitreuse des cendres n'étant généralement pas très élevées (600-1000°C), non seulement les particules fines mais aussi les particules de taille intermédiaire (suffisamment fines pour passer dans le corps du moteur mais ayant une thermalisation plus lente) vont certainement pouvoir atteindre aussi une température suffisante pour adhérer au substrat.

On peut donc conclure de l'ensemble de ces études que l'on ne peut pas faire de lien direct entre la composition des dépôts de CMAS sur les aubes et la composition des minéraux (sable, cendres) ingérés par le moteur. Le lien serait plutôt à établir avec la composition des minéraux après un tamisage assez fin [Shi13 et Bon12].

La fraction de particules initiales qui rentrent dans la partie chaude du moteur va subir un changement d'état rapide du fait des températures très élevées dans la chambre de combustion (1400°C-1800°C) ainsi qu'en entrée de la turbine (typiquement 1600°C). En effet, ces températures s'avèrent supérieures à celles de fusion de certains silicates contenus dans les sables et dans la fraction cristallisée des cendres volcaniques (diopside 1391°C, enstatite 1557°C, albite 1200°C). Elles sont aussi nettement supérieures aux températures de transition vitreuse des cendres volcaniques. De plus, le point de fusion de ces minéraux souvent riches en quartz peut être abaissé du fait de la possible formation de mélanges eutectiques multi-oxydes ( $\leq 1200^\circ\text{C}$ ). En revanche, le faible temps de résidence des particules minérales en chambre de combustion ( $\sim 10$  ms) [Ki93, Shi13] ne permet pas d'affirmer si ces particules vont se trouver, en sortie de chambre, à l'état fondu ou seulement ramollies. Après entrée dans la turbine HP, une partie de ces particules va se déposer à la surface des aubes de la turbine HP, où elles vont, selon la température en surface de la barrière thermique, soit se

solidifier, soit fondre (partiellement ou totalement selon leur composition) et s'étaler à la surface de la BT. Cette température pouvant atteindre, selon les différentes zones de l'aube, des valeurs assez élevées (1200°C-1300°C), beaucoup de dépôts vont fondre et entraîner la dégradation de la barrière thermique (voir section suivante). Ces températures de surface sont tout à fait compatibles avec les points de fusion des CMAS observée sur pièces (table 2).

#### 1.2.4 Mécanisme de dégradation des BT par les CMAS

L'expertise des pièces de retour de vol a également permis de constater la dégradation prématurée de la barrière thermique (8YPSZ) par écaillage dû à l'infiltration des CMAS dans sa porosité ouverte. En effet, des fissures de délaminage dans le revêtement céramique ont été observées, qu'il soit de morphologie dense (élaboration par APS) [Bor96, Krä06] ou de morphologie colonnaire (élaboration par EB-PVD) [Mer05, Vid12].

Le mécanisme responsable de la délamination du revêtement a été étudié et modélisé par plusieurs auteurs [Mer05, Che06, Ev07, Krä06, Lev12]. Il repose sur le scénario suivant : lorsque la température en surface de la barrière thermique est suffisamment importante pour engendrer l'apparition d'une phase liquide dans le CMAS, ce dernier généralement de faible viscosité s'infiltré à travers la porosité jusqu'à une profondeur dépendant du gradient thermique imposé par le revêtement. Au refroidissement du moteur, le CMAS infiltré se solidifie et crée ainsi une couche supérieure dense et rigide de barrière thermique infiltrée. Cette couche possède un module d'Young plus élevé que celui du revêtement initial et génère des contraintes thermomécaniques pouvant conduire au délaminage de tout ou partie de la BT.

Les expertises de retour de vol se sont plutôt focalisées sur les aspects thermomécaniques engendrés par les CMAS et peu de résultats concernant l'aspect thermochimique sont disponibles. En 1996, Borom et al. ont néanmoins montré que la composition des dépôts de CMAS observés sur des pièces ayant volé dans des régions sableuses variées (Proche Orient, Extrême Orient, Sud-ouest des Etats-Unis) contenaient du zirconium et de l'yttrium. Leur présence est attribuée à la dissolution de la zircone yttrée dans le CMAS fondu [Bor96]. D'autres expertises sur pièces plus récentes [Bra09, Bra11, Vid14] ont également détecté la présence des éléments de la barrière thermique dans les dépôts de CMAS. En parallèle, les essais d'interaction chimique 8YPSZ/CMAS en laboratoire se sont développés. Stott et al. ont étudiés dans les années 90 l'interaction (1300°C à 1600°C) entre des substrats de zircone yttrée autoportés et des sables de différentes provenances. Ils ont montré que la zircone yttrée se dissolvait dans le liquide silicaté, et que

selon la teneur en CaO du sable, il y avait reprecipitation de zircone appauvrie ou non en yttrine. Ils ont été aussi les premiers à démontrer que l'on pouvait utiliser des verres modèles, de composition simplifiée (dans leur cas, des verres CaO-SiO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>O) pour reproduire les interactions observées avec les sables [Sto94, Dew93].

En 2006, Krämer et al. ont caractérisé de façon très approfondie l'interaction thermochimique isotherme (1200°C-1400°C) entre la zircone yttrée (dépôt EB-PVD) et un CMAS modèle synthétique de composition 35CaO-10MgO-7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-48SiO<sub>2</sub> (% mol) [Krä06]. Ils montrent que la zircone yttrée, (8YPSZ) initialement de structure métastable t', se dissout dès 1240°C dans le CMAS et entraîne la sursaturation du liquide silicaté en Zr. Il s'ensuit la reprecipitation d'une zircone de structure et de composition dépendant de la chimie locale. Dans leur cas, soit une zircone yttrée tétragonale appauvrie en yttrine par rapport à 8YPSZ, soit, pour des teneurs en Al plus élevées dans le liquide silicaté, une zircone entièrement stabilisée enrichie en yttrine. Au refroidissement de l'échantillon, la zircone tétragonale appauvrie se transforme en monoclinique. Ils montrent d'autre part, qu'à partir de 1240°C, le CMAS modèle pénètre très rapidement dans les espaces intercolonnaires de la barrière thermique. En utilisant un modèle simple de pénétration d'un fluide dans un milieu poreux, ils estiment à moins d'une minute la durée d'infiltration à 1240°C d'un revêtement colonnaire de 200 µm d'épaisseur. L'ensemble des deux mécanismes de dégradations (thermomécanique et thermochimique) est résumé dans la Fig. 1-12.

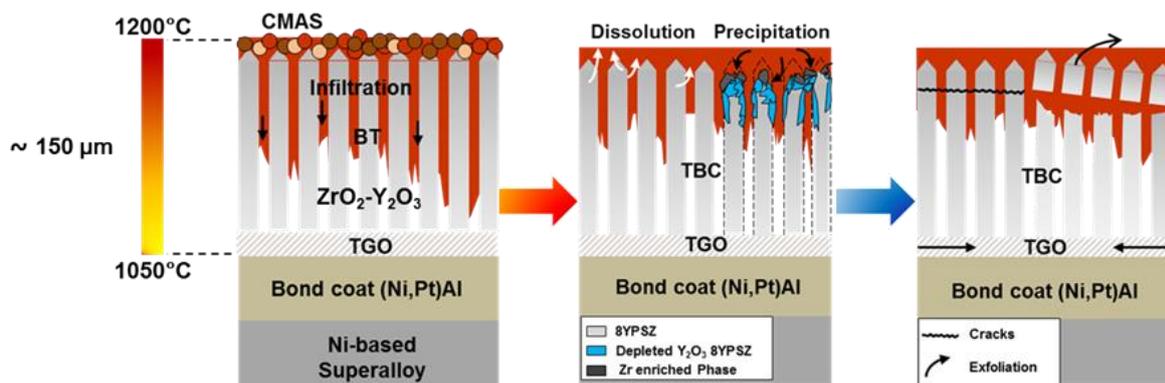


Figure 1-12 : Représentation schématique de la dégradation des barrières thermiques colonnaires par les CMAS

Le même mécanisme de dissolution/reprecipitation a également été observé par Aygun et al. lors de l'interaction entre une zircone yttrée (8YPSZ) élaborée par voie plasma et un CMAS synthétique de composition 50SiO<sub>2</sub>-38CaO-4Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-5MgO-1Na<sub>2</sub>O-1K<sub>2</sub>O-1Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (% mol) [Ayg07]. Ces études de références ont donné lieu à de nombreux travaux portant sur l'interaction 8YPSZ/CMAS, avec notamment l'utilisation de CMAS modèles de compositions variées ou encore de cendres volcaniques [Wu11, Vid14, Mec13, Shi13, Puj13, Dre11].

Plus récemment, il a été identifié un potentiel mode supplémentaire de dégradation des barrières thermiques résultant de l'interaction entre les CMAS lorsqu'ils ne sont pas fondus et la vapeur d'eau environnante [Lut17]. L'étude d'oxydation cyclique à 1150°C menée par Lutz et al. sur banc d'essais montre que les CMAS injectés dans la flamme se volatilisent sous forme d'hydroxydes. Ces derniers sont transportés par voie vapeur à la surface de la barrière thermique où ils se condensent sous forme d'oxydes complexes solides mais aussi jusqu'à l'interface avec la couche d'alumine (TGO) avec laquelle ils réagissent. La réaction avec la TGO conduit à la formation des phases spinelles  $MgAl_2O_4$  puis de la phase anorthite  $CaAl_2Si_2O_8$  sous forme d'une couche poreuse. Au cours du cyclage thermique, la croissance de ces phases et la différence de coefficients de dilatation thermique conduit à la délamination de la barrière thermique.

### 1.2.5 Stratégie de limitation de l'infiltration par les CMAS

Différentes stratégies ont été envisagées afin de limiter l'infiltration critique de la barrière thermique par les CMAS. La plus ancienne repose sur l'utilisation d'une couche extérieure imperméable ou non-mouillante de métaux nobles (Pt, Pd ...) ou de céramique dense (SiC,  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Ta_2O_5$ ,  $MgAl_2O_4$  ...) [Has97, Rai10, Zha14]. Pour que cette stratégie fonctionne, ces barrières physiques doivent être denses et non fissurées. De plus, elles ne doivent pas diminuer la compliance de la barrière thermique tout en restant adhérentes à sa surface lors des cyclages thermiques. Ces conditions étant très difficiles à respecter, ce type de revêtement a été plus ou moins abandonné.

Les plus récentes stratégies reposent sur la réactivité chimique de la barrière thermique au contact du CMAS fondu. L'une d'elles vise à modifier la composition du CMAS pour le rendre plus apte à cristalliser et ainsi minimiser la fraction liquide du CMAS à s'infiltrer. Cette approche est illustrée par [Ayg07] qui incorpore les oxydes  $Al_2O_3$  et  $TiO_2$  en solution solide dans la zircone partiellement stabilisée à l'yttrine ( $71,4ZrO_2-3,6Y_2O_3-20Al_2O_3-5TiO_2$  % mol). Au contact de cette barrière thermique à 1121°C (élaborée par projection plasma de solutions, SPPS), le CMAS de composition initiale  $50SiO_2-38CaO-4Al_2O_3-5MgO-1Na_2O-1K_2O-1Fe_2O_3$  (% mol) se trouve localement enrichi en  $Al_2O_3$ . Cette nouvelle composition recristallise facilement puisque l'alumine se combine avec la silice et la chaux pour former la phase anorthite  $CaAl_2Si_2O_8$ . De plus, la présence de titane dissous dans le liquide silicaté agit comme un agent nucléant et permet de catalyser la réaction de

cristallisation de la phase anorthite. La barrière thermique ayant réagi est ainsi constituée de zircon monoclinique appauvrie en Y, Al et Ti.

La seconde stratégie la plus prometteuse consiste en l'utilisation de zirconates de terres rares  $RE_2Zr_2O_7$ . En effet, Krämer et al. ont montré pour la première fois l'arrêt de l'infiltration par un CMAS synthétique à 1300°C d'une barrière thermique en  $Gd_2Zr_2O_7$ . La pénétration du CMAS n'excède pas 30  $\mu\text{m}$  de profondeur de la barrière thermique de 200  $\mu\text{m}$  d'épaisseur [Kra08]. En effet, la dissolution du zirconate de gadolinium dans le CMAS fondu conduit à la précipitation quasi-simultanée d'une phase fluorine  $ZrO_2$  (contenant Gd et Ca en solution solide) et d'une phase apatite de gadolinium  $Ca_2Gd_8(SiO_4)_6O_2$ . Ces deux phases commencent à précipiter très rapidement (dès 10 secondes d'interaction [Lev12]) dans les porosités les plus fines de la barrière. Elles vont ensuite progressivement remplir les espaces intercolonnaires (Fig. 1-13b) et limiter la pénétration du CMAS plus en profondeur. Les hauts de colonnes sont aussi progressivement dissous dans le CMAS. La précipitation qui s'ensuit des deux phases (apatite et zircon) à leur surface conduit à la formation d'une zone quasi dense servant de barrière de diffusion (Fig. 1-13a). Il faut quand même noter que la couche barrière n'est pas complètement dense, et donc que la dissolution de la barrière se poursuit au cours du temps, bien que plus lentement. Il s'ensuit une récession continue de cette barrière estimée à  $\sim 1 \mu\text{m}/\text{h}$  à 1300°C, pour le CMAS utilisé par Krämer (35CaO-10MgO-7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-48SiO<sub>2</sub> % mol) [Zal13].

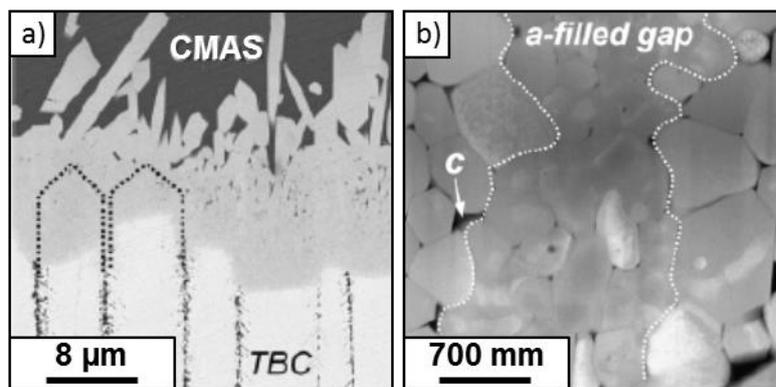


Figure 1-13 : Micrographie de la couche cristallisée constituée des phases apatite et zircon reprecipitée en surface du revêtement (a) et dans les espaces intercolonnaires (b)

Des expériences plus récentes ont montré que la précipitation combinée des phases apatite et zircon avait lieu pour d'autres zirconates de terre rare, avec Y [Dre12, Kra16], Yb [Dre12, Poe15], Sm [Wan16, Zha14], Nd et (La,Nd) [Che13], et La [Sch13].

Pour être effective, cette stratégie basée sur la réactivité chimique du revêtement barrière thermique en zircone alliée avec des terres rares requiert de nombreuses conditions [Lev12]. La cinétique de dissolution du zirconate de terre rare ainsi que celle liée à cristallisation des deux phases étanchéifiantes doit être plus rapide que la vitesse d'infiltration du CMAS dans la structure poreuse du revêtement. De plus, la barrière thermique doit présenter une réactivité vis-à-vis des CMAS telle que le volume des phases apatite et zircone formées soit plus important que la fraction de barrière thermique consommée.

Ces aspects physico-chimiques doivent être évalués afin de développer et optimiser ces compositions de barrières thermiques résistantes aux CMAS mais aussi d'anticiper leur vieillissement au contact du liquide silicaté. Cependant, la nature et la composition variée des contaminants ingérés (cendres volcaniques, sables, débris ...) selon les régions géographiques survolées constituent une difficulté dans l'obtention d'une solution anti-CMAS universelle. Des essais en laboratoires basés sur des interactions à haute température couplées à des observations microstructurales ont donc été multipliés dans cette optique.

## 1.3 Réactivité chimique entre les barrières thermiques et les CMAS

### 1.3.1 Les différents types d'essais en laboratoire

Les essais en laboratoire destinés à la caractérisation thermochimique liée à l'interaction entre les CMAS et les barrières thermiques sont nombreux. Ils sont essentiellement réalisés dans un four en conditions isothermes à des températures comprises entre 1150°C et 1300°C. A ces températures, le CMAS est généralement à l'état liquide ou partiellement fondu. Bien que cet essai ne soit pas représentatif des conditions réelles en l'absence de gradient thermique dans la barrière, le mécanisme d'interaction chimique avec les CMAS est identique puisqu'il intervient principalement dans la partie supérieure du revêtement.

Les échantillons de barrières thermiques testés peuvent se trouver sous forme de revêtements autoportés ou déposés sur un substrat compatible avec les températures d'essai (essentiellement l'alumine). Des pastilles de céramique poreuses ou denses sont également utilisées ainsi que des poudres. Leur simplicité de mise en forme présente l'avantage de pouvoir tester de nombreuses combinaisons de barrière thermique et de CMAS ainsi que de multiples conditions de températures et de durées.

Les interactions dites bidimensionnelles à partir d'échantillons massifs ou revêtus sont réalisées avec des taux de contaminations de CMAS déposées en surface typiquement de l'ordre 10-30 mg/cm<sup>2</sup>. L'étude de l'interaction à 1300°C entre une barrière thermique 8YSZ et un CMAS de composition 35CaO-10MgO-7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-48SiO<sub>2</sub> (% mol) menée dans [Wel10] démontre l'influence de la teneur en CMAS déposée sur sa dégradation. Après 4 h de maintien, il constate une dégradation importante et uniforme des hauts de colonne de la barrière thermique EB-PVD pour des taux de CMAS supérieurs à 4,8 mg/cm<sup>2</sup>.

Les poudres pré-alliées en ZrO<sub>2</sub>-RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mélangées intimement à des poudres de CMAS dans des proportions équimassiques sont généralement utilisées pour identifier les produits de réaction par diffraction de rayons X après un maintien en température. En effet, ce mélange très concentré en céramique permet d'obtenir des quantités importantes de produits formés plus facilement identifiables par DRX. Dans ses travaux de thèse, Chellah et al. [Che13] ont adapté une méthode développée par Khedim et al. [Khe08] permettant d'observer l'avancée de la réaction CMAS/BT à partir de tels mélange de poudres. Ils utilisent néanmoins une concentration beaucoup plus faible en céramique. La méthode consiste à disperser la poudre céramique pré-alliée ou d'oxydes élémentaires en suspension dans des

billes de verre calibrées dont la composition est celle du CMAS. Ces billes sont ensuite portées en températures pour de courtes durées (2 min, 5 min, 10 min ...) jusqu'à plusieurs dizaines d'heures puis trempées afin de retenir la configuration à haute température. L'observation des sections polies des billes couplée à des analyses de concentration des espèces dissoutes dans le verre permet d'apporter des informations cinétiques et thermodynamiques depuis les premiers stades de l'interaction jusqu'à l'obtention de l'équilibre thermodynamique. La quantité de poudre céramique incorporée (entre 10 et 20 % en masse) dans le CMAS est ajustée de façon à maintenir la sursaturation dans le liquide silicaté.

Une méthodologie analogue a été utilisée par Krause et al. [Kra16] afin d'étudier l'interaction à 1300°C entre de la poudre  $Y_2Zr_2O_7$  et un CMAS de composition 39,2CaO-5,2MgO-4,1Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-51,5SiO<sub>2</sub> (% mol). Poerschke et al. utilisent également des mélanges de poudres de BT et de CMAS, qu'ils portent à 1300°C jusqu'à l'obtention de l'équilibre. Ceci afin d'étudier l'influence de la composition du CMAS, de la terre rare et de la concentration en terre rare dans la céramique sur les équilibres de phases à 1300°C [Poe16a]. Dans ces deux derniers cas, les aspects cinétiques ne sont pas pris en compte.

Les compositions de CMAS modèle utilisées dans toutes ces études sont inspirées de celles analysées sur pièces de retour de vol. Elles sont généralement synthétisées sous forme de verre ou par chimie en solution avec des compositions allant du plus simple à la plus complexe. Quelques exemples de compositions sont reportés dans la table 4 ainsi que leur température de liquidus. Depuis l'éruption du volcan Eyjafjallajökull en 2010, plusieurs auteurs se sont également intéressés à l'interaction entre les barrières thermiques et des cendres volcaniques artificielles [Mec13]. Dans ce dernier cas, la composition des cendres est reprise intégralement.

Table 4 : Exemples de compositions de CMAS modèles rencontrées dans la littérature

Composition % mol	NCS	CAS	CMAS	CFAS	CMFAS	Fe,Ti- CMAS
SiO <sub>2</sub>	42-83	64,3	48	69	52	25,5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	/	9,3	7	10	12	6,8
CaO	10-49	26,4	35	15	17	41,0
MgO	/	/	10	/	14	16,8
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	/	/	/	6	5	7,3
TiO <sub>2</sub>	/	/	/	/	/	2,6
Na <sub>2</sub> O	9-11					
Référence	[Sto94]	[Vid12]	[Kra08]	[Zal13]	[Lut17]	[Bra11]
T <sub>Liq</sub> (°C)	/	1170	1240	1144	1220	/

### 1.3.2 Phénomène de reprecipitation et de cristallisation de la zirconite et des silicates de RE

Diverses réactions interviennent lors de l'interaction à haute température entre les zircones pré-alliées et les CMAS (Fig. 1-14). En effet, les composants de la barrière thermique ( $ZrO_2$  et  $RE_2O_3$ ) se dissolvent dans le liquide silicaté et peuvent reprecipiter sous forme de solution solide de  $RE_2O_3$  dans la zirconite avec des teneurs généralement plus faibles que dans la barrière thermique initiale. Elle peut aussi contenir des éléments du CMAS en solution solide (notamment Ca). Il faut noter que la solution solide de  $RE_2O_3$  dans la zirconite n'est pas systématiquement cubique fluorine, comme on peut le voir souvent dans la littérature. Dans le cas où les précipités de zirconite contiennent une très faible teneur en  $RE_2O_3$  (par exemple,  $Nd_2O_3$  dans le CAS à  $1200^\circ C$ ), la solution solide est de structure monoclinique [Che13]. Les cations  $Zr^{4+}$  et  $RE^{3+}$  dissous peuvent également réagir avec les constituants du CMAS pour former des silicates cristallins comme la phase apatite  $Ca_2RE_8(SiO_4)_6O_2$  ou bien la phase grenat  $(Ca,RE,Zr)_3(Mg,Al)_2(Si,Al)_3O_{12}$ .

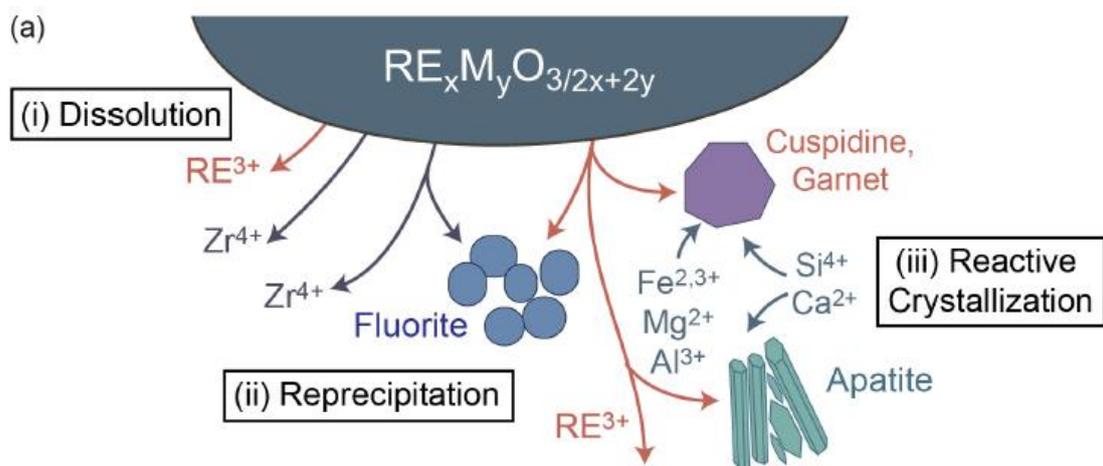


Figure 1-14 : Représentation schématique des différents types de réaction intervenant lors de l'interaction entre une barrière thermique et un CMAS

#### 1.3.2.1 Partage de la terre rare entre la phase apatite et la solution solide de zirconite reprecipitée

Dans ses travaux réalisés en 2015 [Poe15], Poerschke et al. montrent à l'aide de pastilles densifiées en  $RE_2M_2O_7$  et en  $RE_4M_3O_{12}$  avec ( $RE = Yb, Gd, \text{ et } La$  et  $M = Zr$  ou  $Hf$ ) que la composition de la zirconite/hafnite reprecipitée obtenue après 4 h d'interaction à  $1300^\circ C$  avec le CMAS de composition  $35CaO-10MgO-7Al_2O_3-48SiO_2$  (% mol) varie selon la terre rare considérée (Fig. 1-15). La solubilité en RE dans la zirconite/hafnite reprecipitée augmente fortement avec la diminution de son rayon ionique. En effet, la zirconite reprecipite sous la forme d'une phase fluorine avec des teneurs allant jusqu'à 32 % mol( $YbO_{1,5}$ ) pour  $Yb_4Zr_3O_{12}$

contre 17 % mol ( $GdO_{1,5}$ ) pour  $Gd_2Zr_2O_7$  et seulement 3 % mol ( $LaO_{1,5}$ ) pour  $La_2Zr_2O_7$ . A l'inverse, les teneurs en Ca provenant du CMAS et incorporées dans la phase fluorine sont plus importantes dans celle riche en lanthane (14 % mol( $CaO$ )). Ces mêmes tendances sont également observées pour les composés  $RE_2Hf_2O_7$  et en  $RE_4Hf_3O_{12}$  à base d'hafnium. La solubilité en RE dans l'hafnie (fluorine) reprécipitée est en revanche légèrement supérieure à celle dans la zirconite.

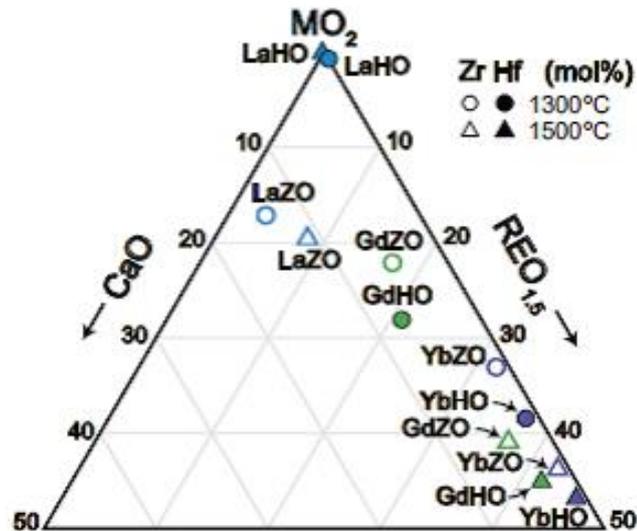


Figure 1-15 : Teneur (% mol) en  $CaO$  et  $REO_{1,5}$  contenue dans les phases zirconite et hafnie reprécipitées [Poe15]

Il est conclu de cette étude que l'immobilisation de la terre rare en solution solide dans la zirconite/hafnie reprécipitée a une conséquence directe sur la cristallisation de la phase apatite. En effet, il ne reste que moins d'un tiers de  $YbO_{1,5}$  contenue dans la céramique initiale de disponible pour former la phase apatite contre environ deux tiers de  $GdO_{1,5}$  et la quasi-totalité de  $LaO_{1,5}$ . L'auteur suggère ainsi que la force motrice de formation de la phase apatite augmente avec la taille du cation. Elle est donc réduite pour le zirconate d'ytterbium ( $Yb_4Zr_3O_{12}$ ) qui entraîne la cristallisation concurrentielle au contact du CMAS d'une phase grenat  $(Ca, Yb, M)_3(Mg, Al)_2(Si, Al)_3O_{12}$  ( $M = Zr$  et  $Hf$ ) qui possède des teneurs en Yb plus faibles que la phase apatite.

Poerschke et al. réalisent une seconde étude en 2016 [Poe16] au cours de laquelle des CMAS modèles avec ou sans  $MgO$  et dont le rapport silico-calcique varie entre 1,4 et 4,7 ont été équilibrées à  $1300^\circ C$  au contact de poudres pré-alliées (8YPSZ et zirconates de RE) ou élémentaires  $RE_2O_3$  ( $RE = Y$  et  $Gd$ ). Ils constatent entre autres que la concentration en RE dans la phase  $ZrO_2$  reprécipitée est inversement proportionnelle à la teneur en  $SiO_2$  dans le liquide silicaté. Ainsi, la réaction entre  $Gd_2Zr_2O_7$  et  $C_{24}A_{17}S_{59}$  (%mol cations unitaires) liquide

conduit à la précipitation de zircon tétragonale contenant environ 2 %mol  $GdO_{1,5}$ . La solubilité en  $GdO_{1,5}$  dans la zircon augmente respectivement à 5 %mol  $GdO_{1,5}$  et 18 %mol  $GdO_{1,5}$  lors de l'interaction avec les liquides silicatés  $C_{36}A_{14}S_{50}$  et  $C_{33}M_9A_{13}S_{45}$ . De plus, pour les CMAS les plus riches en  $SiO_2$ , il se forme la phase zircon  $ZrSiO_4$  issue de la réaction entre la zircon tétragonale et ces CMAS. Cette phase contient d'ailleurs 3 % mol de  $GdO_{1,5}$ . L'ensemble de ces réactions de dissolution des constituants  $ZrO_2-RE_2O_3$  et celles de cristallisation de silicates conduit à la modification de la composition du CMAS résiduel. Ils observent que les teneurs en  $SiO_2$  dans les différents CMAS sont plus faibles que dans la composition initiale du fait de la précipitation des phases apatite et zircon. La réduction de la viscosité du liquide silicaté résiduel peut accentuer son infiltration dans la porosité de la BT.

### 1.3.2.2 Influence de la concentration en terre rare dans la zircon initiale

La forte influence de la teneur en soluté RE adjointe à  $ZrO_2$  initiale sur la réactivité avec les CMAS a été mise en évidence dans diverses études. En effet, elle va conditionner la teneur en RE dans le CMAS à l'origine de la précipitation des phases silicates et zircon.

Drexler et al. étudient l'interaction à  $1200^\circ C$  entre un CMAS ( $C_{33}M_9A_{13}S_{45}$  %mol cation) et 5 compositions de zircon (sous forme de pastilles partiellement densifiées) contenant des teneurs en solutés croissantes (3 et 38 %mol  $Gd_2O_3$  et 4, 37,5 et 38,3 %mol  $Y_2O_3$ ) [Dre12]. Il est constaté que la profondeur d'infiltration des pastilles dépend de la teneur en soluté  $RE_2O_3$ . Pour le composé 8YPSZ, le CMAS s'infiltré dans la porosité en l'absence de précipitation de la phase apatite jusqu'à  $260\ \mu m$  après 24 h d'interaction. A l'inverse, le composé  $Y_2Zr_2O_7$  conduit à la formation de la phase apatite et de zircon reprécipitée qui permet de limiter l'infiltration du CMAS à seulement  $20\ \mu m$  de profondeur. L'importante teneur en  $Y_2O_3$  permet au CMAS de dissoudre et d'accumuler suffisamment de soluté dans les  $20\ \mu m$  de la partie supérieure de la céramique pour entraîner la formation de la phase apatite. Les échantillons analogues riches en Gd sont respectivement infiltrés à hauteur de  $400\ \mu m$  et  $60\ \mu m$  pour la zircon partiellement stabilisée et le zirconate  $Gd_2Zr_2O_7$  malgré la précipitation conjointe de la phase apatite et de zircon appauvrie. Les auteurs relient ces différences d'infiltration à la plus ou moins grande propension à la cristallisation de la phase apatite selon le rayon du cation terre rare et à la teneur en  $RE_2O_3$  dans la zircon.

Chellah et al. font l'hypothèse qu'il existe une concentration critique en terre rare à incorporer dans la zircon initiale afin pouvoir former la phase apatite et que cette concentration critique varie selon la terre rare [Che13]. Pour vérifier cela, des essais

d'interaction à 1200°C sont réalisés, à partir de billes constituées de CAS (26CaO-9Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-64SiO<sub>2</sub> % mol) et de zircone alliée ou non avec des teneurs croissantes en Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ZrO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>-12 %mol Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Nd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>). Les deux composés mixtes conduisent à la formation, après quelques minutes à 1200°C, de la phase apatite Ca<sub>2</sub>Nd<sub>8</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2</sub> et de zircone avec des teneurs en Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> plus faibles que dans la composition initiale. Des essais analogues avec des oxydes binaires ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contenant des teneurs croissantes en Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (4 % mol et 10 % mol) ont été aussi réalisés. La dissolution à 1200°C de ces composés ne conduit pas à la formation de la phase apatite contrairement à la dissolution de l'oxyde élémentaire Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La non formation de la phase apatite de Y pour une teneur en Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> du même ordre de grandeur que celle en Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> montre que la précipitation de phase apatite de RE ne se produit pas pour les mêmes teneurs en terre rare initiale. Les auteurs relient ceci aux différences de limite de solubilité des phases apatite de Nd et de Y dans le CAS liquide qui est plus élevée pour Y. Il faudrait donc augmenter la teneur en Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> initiale dans la zircone pour espérer atteindre cette limite et précipiter l'apatite d'yttrium. Il existe par conséquent une teneur critique en Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à allier à la zircone plus importante que pour Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Ils constatent également que la concentration en Zr dissous dans le liquide silicaté (0,9 % at Zr) provenant des composés binaires est supérieure à celle issue la dissolution de la zircone pure (0,7 % at Zr). La présence de Nd incorporée dans le CAS liquide facilite ainsi la solubilisation du Zr. L'évolution de la concentration en Zr dissous dans le CAS au cours du temps démontre également que le palier de saturation est atteint plus rapidement dans le cas des composés binaires ZrO<sub>2</sub>-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que dans le cas de ZrO<sub>2</sub> (Fig. 1-16). La teneur croissante en soluté Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> augmente ainsi la cinétique de dissolution de Zr issue du système ZrO<sub>2</sub>-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

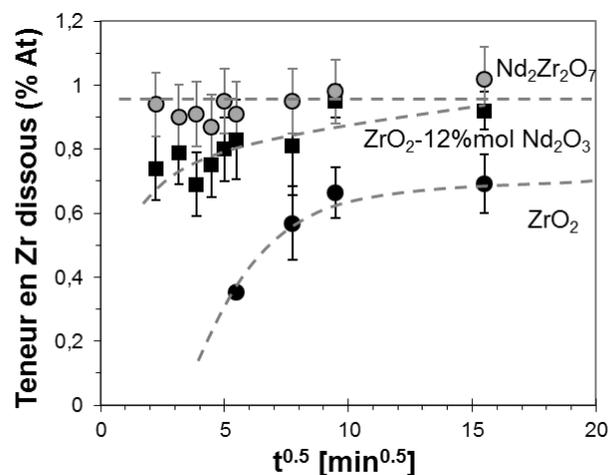


Figure 1-16 : Evolution de la teneur en Zr dissous dans le CAS en fonction du temps pour divers oxydes du système ZrO<sub>2</sub>-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> adapté de [Che13]

### 1.3.2.3 Cristallisation de la phase apatite et des silicates de RE

La phase apatite silicatée présente une formule générale  $M^I_4M^{II}_6(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  et cristallise dans une structure hexagonale avec le groupe d'espace  $P6_3/m$ . L'arrangement quasi-compact des tétraèdres  $\text{SiO}_4^{4-}$  forme deux types de canaux orientés parallèlement à l'axe cristallographique  $c$  de la maille hexagonale. L'ion  $M^I$  s'insère en coordinence 9 avec les ions oxygène dans des sites 4f situés dans le tunnel de plus petit diamètre. Le second canal, de plus grand diamètre, accueille les 6 ions  $M^{II}$  (site 6h) entourés par 6 atomes d'oxygène provenant des silicates et un oxygène moins lié à la structure en position 2a (Fig. 1-17) [Fel72].

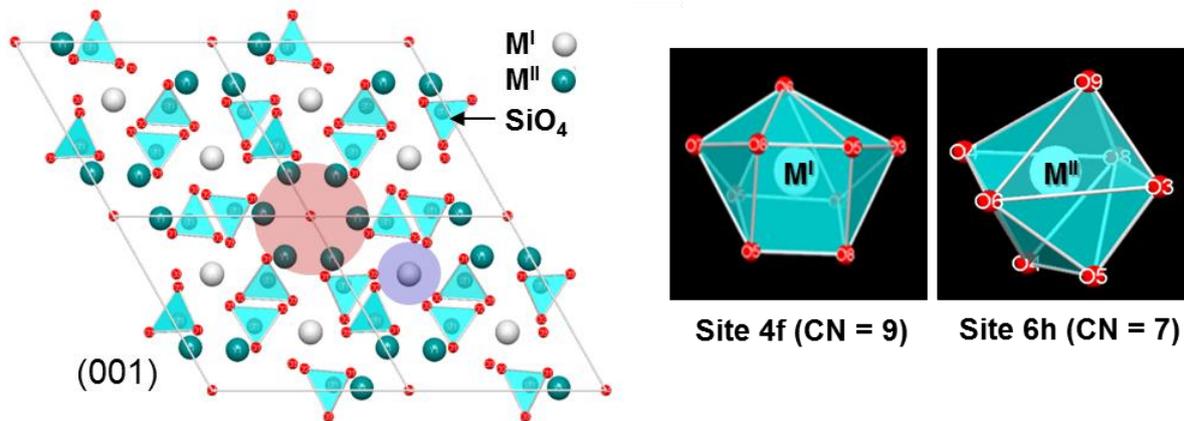


Figure 1-17 : Représentation de la structure de la phase apatite dans le plan (001) et des sites cristallographiques des éléments  $M^I$  et  $M^{II}$

Dans le cas des apatites silicatées contenant un alcalinoterreux ( $\text{Ca}^{2+}$ ) et une terre rare trivalente ( $\text{RE}^{3+}$ ), les cations  $\text{Ca}^{2+}$  occupent les sites 6h alors que les cations  $\text{RE}^{3+}$  peuvent se répartir sur les sites 4f et 6h. Cette répartition conduit à une stœchiométrie du type  $(\text{Ca}_2\text{RE}_2)\text{RE}_6(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ . Il s'agit de la phase apatite dite « stœchiométrique » puisqu'elle n'implique pas la création de lacunes ou la présence d'atomes dans les espaces interstitiels pour assurer la neutralité électronique de l'édifice cristallin.

Un écart à la stœchiométrie selon la formule  $\text{Ca}_{2+y}\text{RE}_{8+x}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+3x/2+y}$  (avec  $x = -y$ ) peut théoriquement exister selon le rapport  $\text{Ca}/\text{RE}$  (Fig. 1-18). Lorsque les cations  $\text{Ca}^{2+}$  occupent la totalité du site 4f par substitution des cations  $\text{RE}^{3+}$ , la phase apatite compense le déficit de charges positives par la création de lacunes en oxygène dans la moitié des sites 2a. La composition de la phase apatite est donc délimitée par la formule  $\text{Ca}_4\text{RE}_6(\text{SiO}_4)_6(\text{O}\square)$ . A l'inverse, des lacunes cationiques peuvent être créées lorsque les ions  $\text{Ca}^{2+}$  sont entièrement substitués par les ions  $\text{RE}^{3+}$  dans la phase apatite. La stœchiométrie correspondante est  $\text{RE}_{9,33}\square_{0,67}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ . Il existe également un large domaine de stœchiométrie intermédiaire à ces deux compositions limites.

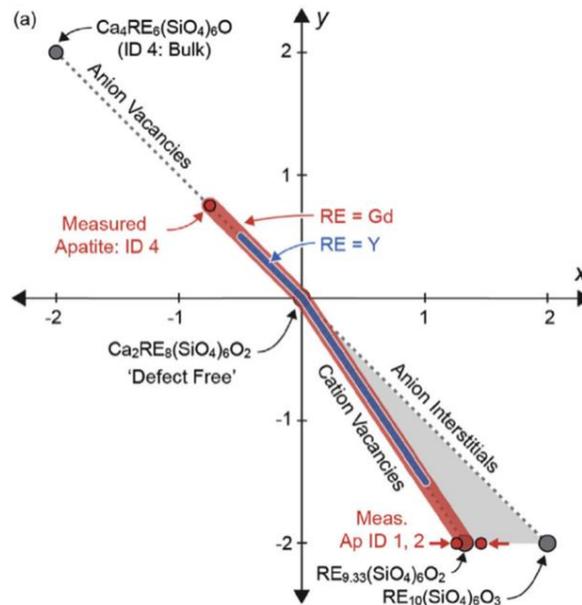


Figure 1-18 : Domaine de stœchiométrie théorique de la phase apatite  $\text{Ca}_{2+y}\text{RE}_{8+x}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+3x/2+y}$  (avec  $x = -y$ ) [Poe16b]

La phase apatite admet également de nombreuses substitutions possibles des ions  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{RE}^{3+}$  par des éléments de la même famille (alcalino-terreux et terres rares) mais aussi par des éléments monovalents (+I) ou quadrivalents (+IV). Les silicates peuvent être remplacés par des groupements phosphates ou germanates et l'oxygène en position 2a par des ions  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$  ou encore des groupements  $\text{OH}^-$  [Fel72]. La composition théorique de la phase apatite est donc extrêmement variable et peut admettre jusqu'à 1/3 des éléments du tableau périodique.

Mechnich [Mec13] ainsi que Poerschke [Poe16a] illustrent d'ailleurs ce point dans leurs études respectives avec l'introduction des cations  $\text{Zr}^{4+}$  et  $\text{Al}^{3+}$  dans la maille d'apatite lors de l'interaction entre les composés binaires  $\text{ZrO}_2\text{-RE}_2\text{O}_3$  et un liquide silicaté. En effet, le premier montre notamment que la réaction à  $1200^\circ\text{C}$  entre le zirconate  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  (EB-PVD) et des cendres volcaniques artificielles (Eyjafjallajökull) conduit à la formation d'une phase apatite de formule  $(\text{Ca}_{0,95}\text{Gd}_{0,05})_2(\text{Gd}_{0,91}\text{Zr}_{0,09})_8(\text{Si}_{0,95}\text{Al}_{0,05})_6\text{O}_{26,25}$  dans les premiers stades de la réaction (6 min). La stœchiométrie de la phase apatite déterminée à partir d'analyses MET est proche de celle dépourvue de défauts. Le cation  $\text{Zr}^{4+}$  introduit à la place de  $\text{Gd}^{3+}$  en position 6h est alors compensé par des teneurs en  $\text{Ca}^{2+}$  plus importantes. L'auteur observe également la présence minimale d' $\text{Al}^{3+}$  en position tétraédrique à la place de Si. Il démontre que cette composition évolue au cours du maintien en température (table 5). La concentration en Gd augmente progressivement au détriment de celles en Ca et Zr. Les teneurs en Si et Al restent globalement constantes lors du maintien isotherme.

Table 5 : Evolution de la composition de la phase apatite avec le temps

Temps (h)	Ca	Gd	Zr	Si	Al	Formule normalisée selon (Ca+Gd+Zr = 62,5) et (Si+Al = 37,5)
0,1	11,88	46,24	4,38	35,60	1,90	$(Ca_{0,95}Gd_{0,05})_2(Gd_{0,91}Zr_{0,09})_8(Si_{0,95}Al_{0,05})_6O_{26,25}$
1	11,18	47,43	3,89	35,59	1,91	$(Ca_{0,90}Gd_{0,10})_2(Gd_{0,925}Zr_{0,075})_8(Si_{0,95}Al_{0,05})_6O_{26,25}$
10	10,58	49,75	2,16	35,76	1,74	$(Ca_{0,85}Gd_{0,15})_2(Gd_{0,9625}Zr_{0,0375})_8(Si_{0,95}Al_{0,05})_6O_{26,15}$
100	7,94	53,74	1,09	35,88	1,62	$(Ca_{0,625}Gd_{0,375})_2(Gd_{0,98}Zr_{0,02})_8(Si_{0,95}Al_{0,05})_6O_{26,3}$

Le second auteur détecte également la présence de Zr en position 6h et des teneurs en Ca plus élevées dans le site 4f lors de l'interaction à 1300°C des composés  $Gd_2Zr_2O_7$  et  $Y_4Zr_3O_{12}$  avec divers CMAS. Il constate notamment que les CMAS contenant davantage de CaO stabilisent dans la phase apatite de plus grandes concentrations en Ca et Zr au détriment de celle en RE. L'ensemble de ces compositions obéissent toutefois à la stœchiométrie type  $(Ca,RE)_4(RE,Zr)_6(SiO_4)_6O_2$ . A titre de comparaison, l'auteur réalise la dissolution des oxydes élémentaires  $Y_2O_3$  et  $Gd_2O_3$  au contact de ces différents CMAS. Dans ce cas, la phase apatite de formule  $Ca_2RE_8(SiO_4)_6O_2$  est obtenue quelle que soit la composition du CMAS et de l'oxyde  $RE_2O_3$  (Fig. 1-19).

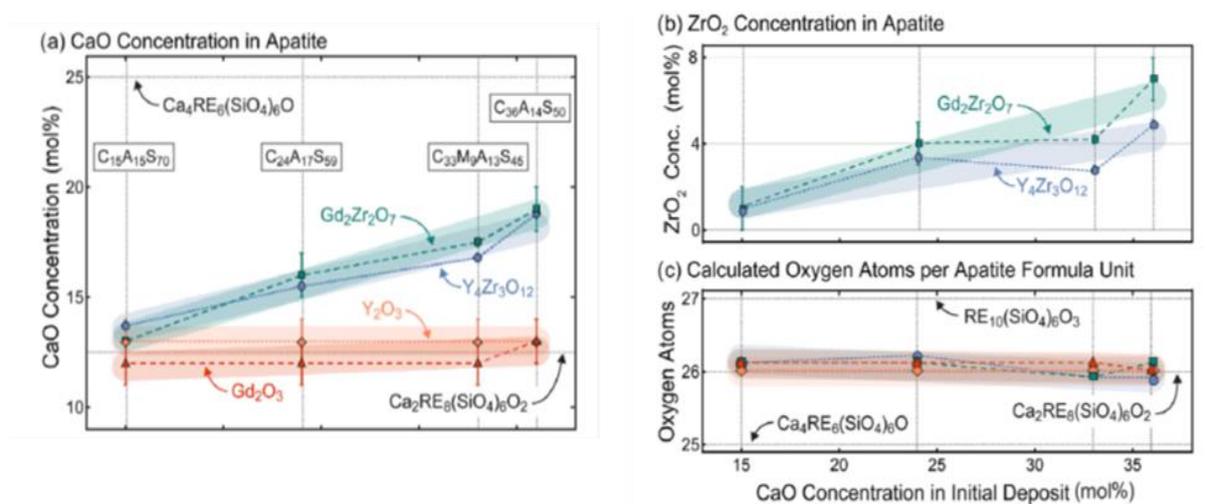


Figure 1-19 : Concentration en CaO (a) et  $ZrO_2$  (b) contenus dans la phase apatite lors de la dissolution des oxydes élémentaires ou mixtes  $ZrO_2-RE_2O_3$  dans divers CMAS et nombre d'oxygènes par unité formulaire (c)

Il remarque néanmoins, dans le cas de l'oxyde  $Y_2O_3$ , la présence de phases secondaires qui diffèrent selon la composition du CMAS. Ces dernières correspondent aux phases grenat  $(Ca,Y)_3(Mg,Al)_2(Si,Al)_3O_{12}$ , silico-carnotite  $Ca_3Y_2Si_3O_{12}$  et disilicate  $Y_2Si_2O_7$ . Elles sont stabilisées au contact du CMAS avec des concentrations en Y dans le liquide silicaté qui dépendent à la fois de la composition des phases précipitées et du CMAS. La présence supplémentaire de ces phases est susceptible de réduire la force motrice de formation de la phase apatite.

Au cours des nombreuses études d'interaction entre les CMAS et les barrières thermiques des systèmes  $ZrO_2-RE_2O_3$ , il a été observé que les produits de réaction ne se limitaient pas aux phases apatite et zirconie reprécipitée. D'ailleurs ces phases ne sont pas forcément en équilibre avec le liquide silicaté et peuvent se redissoudre au cours du temps pour former des composés secondaires plus stables. Une grande diversité de phases est ainsi susceptible de se former par reprécipitation ou par réaction avec les constituants du CMAS. Cette diversité est illustrée dans la table 6.

Table 6 : Exemples de phases formées par reprécipitation ou par réaction avec le CMAS lors de la dissolution des constituants de la barrière thermique

Type de réaction	Phases	Formules chimiques
Reprécipitation	ZrO <sub>2</sub> cubique fluorine	Zr(Ca,RE)O <sub>x</sub>
	ZrO <sub>2</sub> tétragonale	Zr(Ca,RE)O <sub>x</sub>
	ZrO <sub>2</sub> monoclinique	Zr(RE)O <sub>x</sub>
Réaction avec le CMAS	Zircon	ZrSiO <sub>4</sub>
	Ca,Zr-cyclosilicate	Ca <sub>2</sub> ZrSi <sub>4</sub> O <sub>12</sub>
	Baghdadite	Ca <sub>3</sub> ZrSi <sub>2</sub> O <sub>9</sub>
	Apatite	(Ca,RE) <sub>4</sub> (RE,Zr) <sub>6</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> O <sub>2</sub>
	Grenat	(Ca,RE,Zr) <sub>3</sub> (Zr,Ti,Mg,Al,Fe) <sub>2</sub> (Si,Al,Fe) <sub>3</sub> O <sub>12</sub>
	Cuspidine	(RE,Ca,Mg) <sub>4</sub> (Si,Al) <sub>2</sub> O <sub>9,x</sub>
	Ca,RE-cyclosilicate	Ca <sub>3</sub> RE <sub>2</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>18</sub>
	Silicocarnotite	Ca <sub>3</sub> RE <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>12</sub>
	Monosilicate	RESi <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
	Disilicate	RE <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub>

En résumé, les phénomènes de dissolution et de cristallisation apparaissent fortement influencés par la composition du CMAS (i), la nature et la concentration de l'oxyde  $RE_2O_3$  initialement allié à  $ZrO_2$  (ii) la teneur en soluté  $RE_2O_3$  contenu dans la zirconie reprécipitée (iii) et celle contenu dans le liquide silicaté (iv). Ces deux derniers aspects semblent notamment gouverner la stabilité ainsi que la la propension à former la phase apatite ou bien d'autres silicates de terre rare.

#### 1.3.2.4 Description diagrammatique des équilibres entre phases

La formation potentielle de ces nombreuses phases secondaires, dont la nature dépend de la composition de la céramique et du CMAS, est dictée par la thermodynamique. Des efforts récents ont donc visé à établir la description des équilibres entre ces différentes phases qui contiennent généralement en commun les éléments Ca, RE et Si. Poerschke et al. [Poe16b] déterminent ainsi expérimentalement les sections isothermes à 1400°C et 1600°C du diagramme de phases du système CaO-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> à partir de mélanges de poudres (Fig. 1-20). Ces températures particulièrement élevées ont été choisies par les auteurs afin d'étudier la formation d'une nappe de liquidus dans ce système et de déterminer les équilibres liquide-

solide caractéristiques de l'interaction entre les barrières thermiques/environnementales et les CMAS.

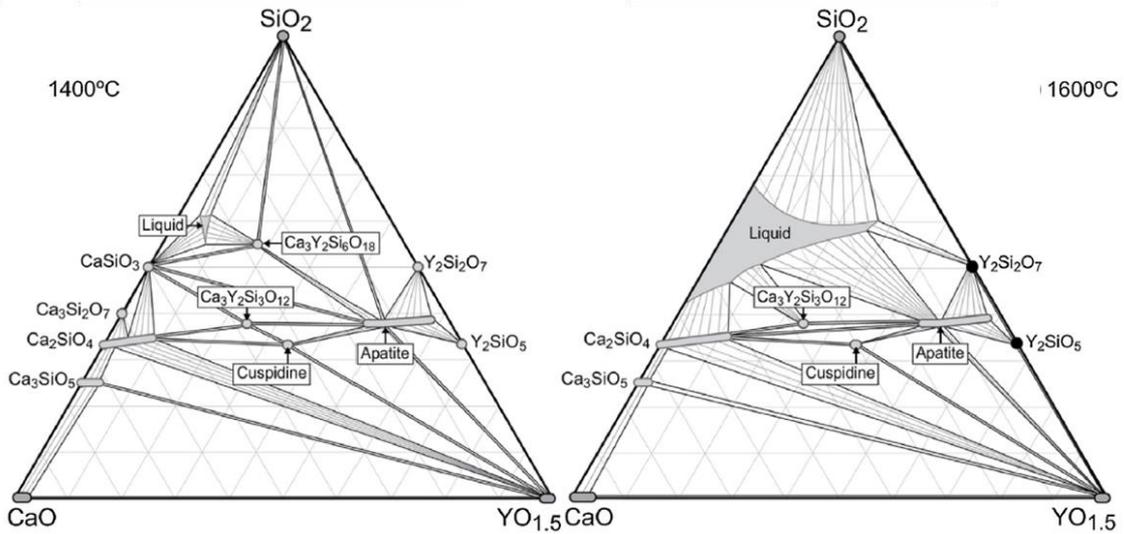


Figure 1-20 : Sections isothermes à 1400°C (a) et 1600°C (b) du diagramme de phases CaO-YO<sub>1,5</sub>-SiO<sub>2</sub>

Ils observent par analyse thermique différentielle (ATD) un pic de fusion à 1381°C correspondant à l'eutectique CaSiO<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> et cyclosilicate Ca<sub>3</sub>Y<sub>2</sub>(Si<sub>3</sub>O<sub>9</sub>)<sub>2</sub> qui engendre l'apparition d'une phase liquide autour de cette composition eutectique. Cette phase liquide saturée en yttrium se manifeste donc par une nappe de liquidus faiblement étendue sur le diagramme à 1400°C, en équilibre avec ces trois silicates. Ils détectent la présence supplémentaire de trois silicates de Ca et Y, à savoir la phase silico-carnotite Ca<sub>3</sub>Y<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub>, cuspidine Ca<sub>2</sub>Y<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>9</sub> et la phase apatite dont le domaine de composition ne couvre qu'une partie de celui défini par la théorie. La phase apatite est uniquement stabilisée en présence de l'élément Ca et ne peut former que des équilibres à l'état solide notamment avec Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

A 1600°C, les auteurs mettent en évidence l'extension significative du domaine liquide le long du joint CaO-SiO<sub>2</sub> mais aussi vers la région riche en Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. A cette température la phase cyclosilicate Ca<sub>3</sub>Y<sub>2</sub>(Si<sub>3</sub>O<sub>9</sub>)<sub>2</sub> n'est plus observée puisque sa température de fusion a été déterminée par analyse ATD autour de 1500°C. La phase apatite peut donc former un équilibre avec la phase liquide saturée en Y dans un large domaine de composition CaO/SiO<sub>2</sub>. Lorsque le rapport CaO/SiO<sub>2</sub> augmente, la phase apatite se forme dans un équilibre triphasé avec le liquide et la phase silico-carnotite Ca<sub>3</sub>Y<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub>. A l'inverse, la phase apatite et la phase disilicate Y<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> sont stabilisées au contact du liquide dans la région la plus riche en silice.

Ces études des systèmes ternaires CaO-SiO<sub>2</sub>-RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub> constituent en première approche une base très utile pour prévoir les équilibres susceptibles de s'établir lors de

l'interaction entre des liquides silicatés et des barrières thermiques à base de terre rare. Il apparaît notamment que la présence ou non de la phase cyclosilicate ainsi que le rapport  $\text{CaO/SiO}_2$  du liquide silicaté semblent être des paramètres déterminants dans la constitution des phases à l'équilibre thermodynamique. Cependant, l'absence d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  dans ce système ternaire ne permet pas d'observer des équilibres solide-liquide à des températures plus proches de celles estimées en surface de l'aube ( $\sim 1200^\circ\text{C}$ ). De plus, l'alumine est susceptible de fortement modifier les propriétés des liquides silicatés (viscosité, liquidus...) et la solubilité en RE dans le liquide.

### 1.3.2.5 Cristallochimie de la phase cyclosilicate

La phase cyclosilicate de formule  $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{Si}_3\text{O}_9)_2$  cristallise dans le système monoclinique avec le groupe d'espace  $\text{C2/c}$  [Yam97]. Elle se caractérise par l'enchaînement de trois tétraèdres  $\text{SiO}_4$  interconnectés par les atomes d'oxygènes sous la forme de cycle  $\text{Si}_3\text{O}_9$ . Ces cycles forment un empilement de 4 couches selon la direction cristallographique  $[101]$  entre lesquelles les atomes Ca et Y se répartissent. Les cations s'insèrent uniquement dans trois des quatre sites cristallographiques de coordinence 6, 7 et 8. La phase cyclosilicate aussi notée  $(\text{Ca}_3, \text{Y}_2)_{5/6}(\square)_{1/6}\text{SiO}_3$  est isostructurale à la phase pseudo-wollastonite  $\text{CaSiO}_3$  dans laquelle les cations Ca occupent tous les sites disponibles [Yam81]. La structure de la phase cyclosilicate et la géométrie des sites cristallographiques sont représentées en Fig. 1-21.

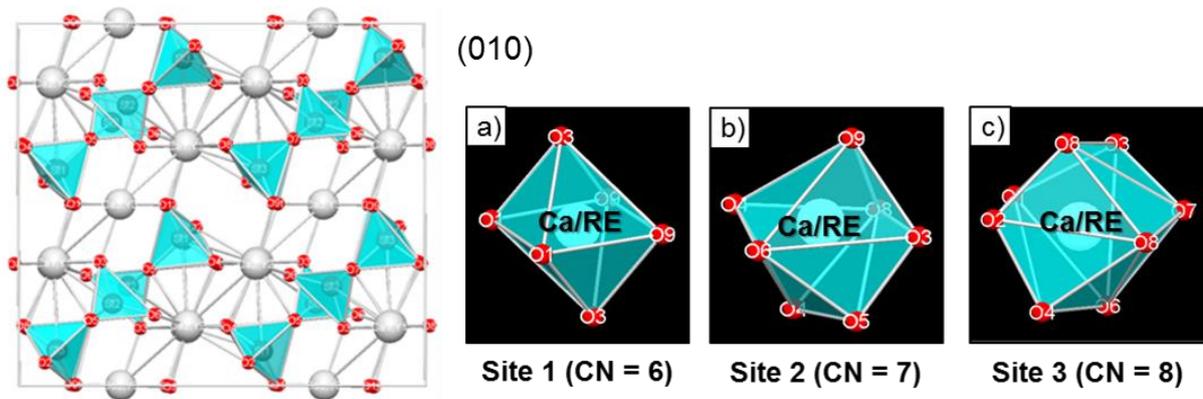


Figure 1-21 : Représentation de la structure de la phase cyclosilicate dans le plan (010) et des sites cristallographiques des éléments Ca et RE

### 1.3.3 Phénomènes de cristallisation intrinsèque au CMAS

Les réactions de dissolution et de reprécipitation des constituants de la barrière thermique ainsi que celles associées à la cristallisation de silicates de terres rares conduisent à la modification de la composition du CMAS. Ce changement de composition s'accompagne parfois de la recristallisation partielle du CMAS sous forme de précipités dépourvus

d'éléments de la barrière thermique (Zr et RE). Ce phénomène est appelé cristallisation « intrinsèque » du liquide silicaté. Ce phénomène peut également intervenir lors de l'infiltration du CMAS dans le revêtement barrière thermique qui impose un gradient thermique.

### 1.3.3.1 Vitesse de refroidissement et cristallisation intrinsèque

Dans son étude, Zaleski et al. [Zal15] ont évalué le comportement de nombreuses compositions de CMAS modèles par calorimétrie différentielle à balayage (Differential Scanning Calorimetry, DSC). Ils montrent que la plupart des liquides silicatés admettent un important degré de surfusion qui permet d'éviter leur cristallisation lors de leur refroidissement à des vitesses de 10°C/min. La cinétique de cristallisation intrinsèque des CMAS est donc trop lente pour induire leur cristallisation lors du refroidissement brutal imposé par les cycles moteurs (> 10°C/min).

Ils observent néanmoins la recristallisation de ces CMAS à des vitesses de refroidissement de 2,5°C/min et plus particulièrement lorsqu'ils contiennent des oxydes FeO<sub>x</sub> et dans une moindre mesure MgO. La possibilité d'atteindre cette vitesse critique de refroidissement va dépendre principalement de la vitesse d'infiltration (µm/min) du CMAS dans la barrière thermique, elle-même reliée à sa viscosité. Indépendamment de la vitesse de refroidissement, l'auteur montre qu'une exposition prolongée, à des températures inférieures à celle de son liquidus, d'un CMAS infiltré entraîne sa cristallisation (Fig. 1-22).

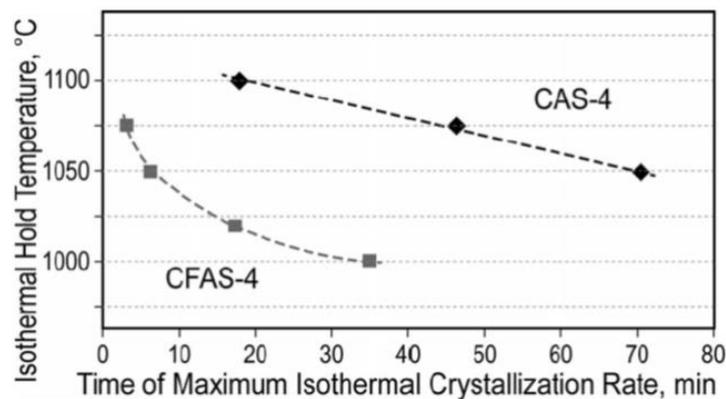


Figure 1-22 : Temps nécessaire pour induire la cristallisation du CMAS en fonction de la température de maintien

Afin d'identifier les phases issues de la cristallisation des différents CMAS modèles, ils réalisent des maintiens isothermes pendant 24 h à une température inférieure de 50°C à celle matérialisée sur les thermogrammes par un pic endothermique. Les analyses DRX associées révèlent la présence de nombreuses phases dont la nature et la composition varient

selon le CMAS de départ. Quelques exemples de ces phases sont indiqués dans la table 7. Dans les CMAS du système CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>, il s'agit le plus souvent de silicates de calcium et/ou d'aluminium tels que la phase anorthite CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>. L'ajout de l'oxyde MgO entraîne généralement la précipitation supplémentaire de la phase diopside CaMgSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> alors que l'oxyde FeO<sub>x</sub> ne semble pas avoir un impact direct sur la nature des phases formées.

Table 7 : Exemples de phases formées par recristallisation intrinsèque du CMAS

Type de réaction	Phases	Formules chimiques
Précipitation intrinsèque	Silice	SiO <sub>2</sub>
	Pseudo-wollastonite	CaSiO <sub>3</sub>
	Anorthite	CaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub>
	Gehlenite	Ca <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> SiO <sub>7</sub>
	Diopside	CaMgSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub>
	Forsterite	Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>
	Ferrosilite	(Fe,Mg) <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>6</sub>

### 1.3.3.2 Description diagrammatique des équilibres entre phases

La description diagrammatique des équilibres entre ces différentes phases dans le système CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> est particulièrement bien établie. Divers travaux expérimentaux ont permis d'évaluer ce système et de servir de base à l'étude de systèmes plus complexes [Mao06]. Ces résultats sont généralement implémentés dans des bases de données qui permettent de calculer numériquement des équilibres de phases (méthode CALPHAD) à partir de compositions définies par l'utilisateur. De cette manière, le domaine de cristallisation et la nappe du liquidus à 1300°C du diagramme CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> contenant 9 % mol de MgO a été calculée (FactSage) et comparée à celui d'origine (Fig. 1-23).

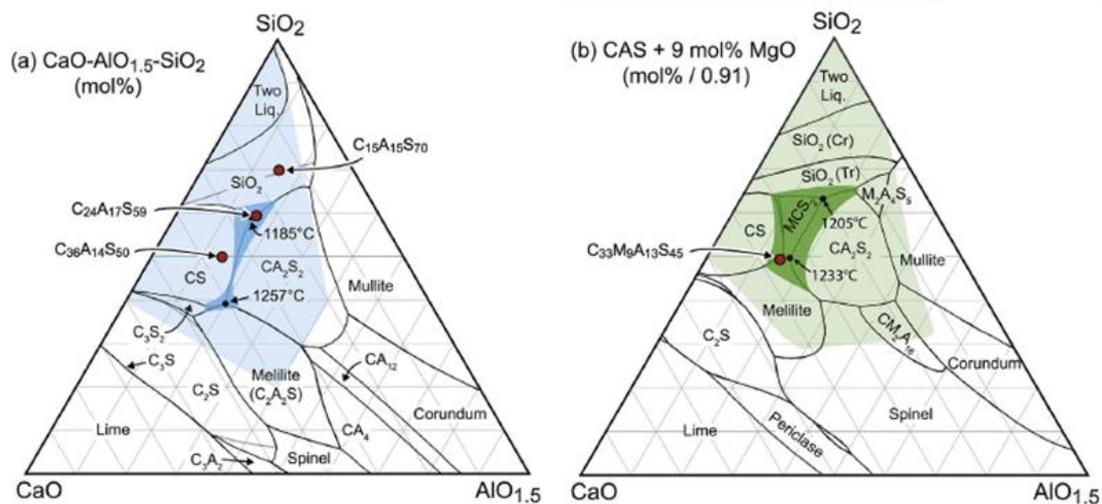


Figure 1-23 : Domaine de cristallisation et nappe du liquidus à 1300°C du diagramme de phases CaO-AlO<sub>1.5</sub>-SiO<sub>2</sub> (a) et CaO-AlO<sub>1.5</sub>-SiO<sub>2</sub> + 9 % mol MgO [Poer16a]

Le domaine liquide à 1300°C dans le système CAS est particulièrement étendu le long du joint CaO-SiO<sub>2</sub> et n'admet en revanche qu'une faible variation de la teneur en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. L'apparition de la phase liquide résulte de la fusion eutectique respective d'un assemblage de phases CaSiO<sub>3</sub>-CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>-SiO<sub>2</sub> (pseudo-wollastonite, anorthite et tridymite) à 1185°C et CaSiO<sub>3</sub>-CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>-Ca<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>SiO<sub>7</sub> (pseudo-wollastonite, anorthite et gehlenite) à 1257°C. La région partiellement fondue en équilibre avec une phase solide (ombrage plus clair) couvre environ 60 % de la surface du diagramme. Cela illustre la large gamme de composition de CMAS susceptible de s'infiltrer dans la porosité de la barrière thermique.

L'ajout d'une teneur en MgO représentative de la plupart des dépôts observés sur pièces modifie les équilibres de phases et permet notamment de stabiliser la phase diopside CaMgSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>. La nappe de liquidus est générée par la fusion congruente de cette phase diopside ou par réaction eutectique de cette dernière avec les phases tridymite SiO<sub>2</sub> et anorthite CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> à 1205°C et avec les phases pseudo-wollastonite CaSiO<sub>3</sub> et mellilite (solution solide de la phase akermanite Ca<sub>2</sub>MgSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub> et gehlenite Ca<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>SiO<sub>7</sub>) à 1233°C. Le domaine de composition de la phase liquide ou partiellement fondue admet davantage d'alumine Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et à l'inverse moins de CaO par rapport au CAS.

L'influence de l'ajout de l'oxyde FeO<sub>x</sub> (10 % mol) sur la région liquide du CAS et du CMAS a également été évaluée (Fig. 1-24). Sa présence étend significativement la région liquide du CAS en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mais ne modifie que très peu la nappe liquidus du CMAS. L'impact est en revanche plus important sur la viscosité du liquide (calculée à partir de FactSage) qui apparait fortement diminuée en présence de FeO<sub>x</sub>.

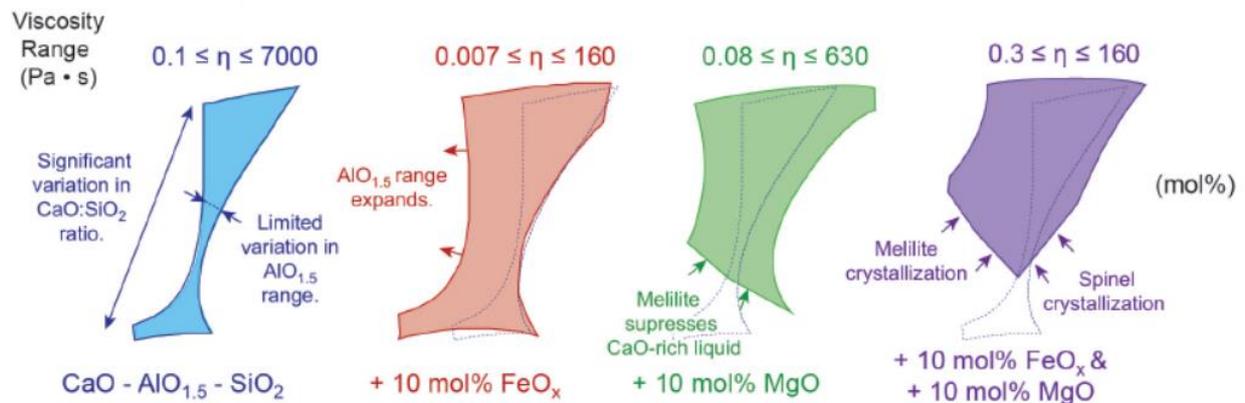


Figure 1-24 : Etendue du domaine liquide à 1300°C dans le système CaO-AlO<sub>1.5</sub>-SiO<sub>2</sub> et influence de l'ajout des oxydes FeO<sub>x</sub> et MgO [Poe18]

## 1.4 Physico-chimie et structure des liquides silicatés

### 1.4.1 Rôle structural et classification des oxydes dans les verres et liquides silicatés

L'état liquide du CMAS peut être figé lorsqu'il est soumis à un refroidissement suffisamment rapide (trempe thermique) pour éviter sa cristallisation lors de la solidification. Le solide amorphe résultant est un verre thermodynamiquement hors-équilibre dont l'état vitreux est persistant. Il présente globalement les propriétés d'un solide d'un point de vue macroscopique mais le désordre structural se rapproche de celui d'un liquide. Un tel solide présente le phénomène de transition vitreuse qui se démarque d'un changement de phase classique où certaines propriétés thermodynamiques (volume, enthalpie, viscosité ...) varient brusquement. Cette transition correspond au passage d'un liquide surfondu, qui persiste en dessous de la température de liquidus, à l'état vitreux lorsque la viscosité devient trop importante pour engendrer une relaxation structurale vers l'état cristallisé. Elle se caractérise par une température de transition vitreuse  $T_g$  qui peut varier selon la vitesse de refroidissement (Fig. 1-25) [Zar82].

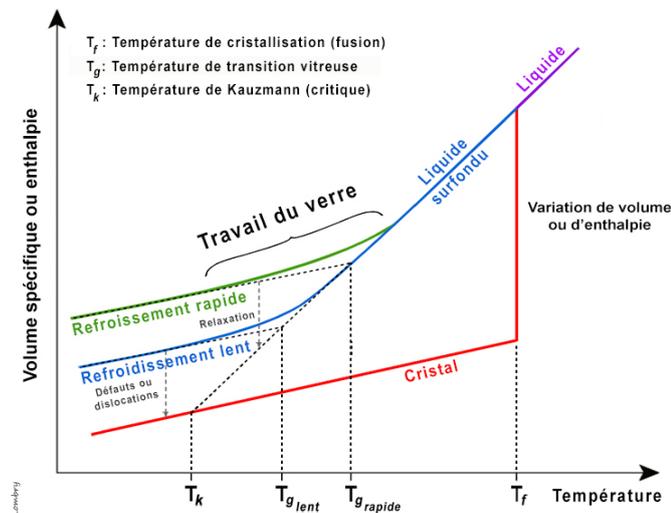


Figure 1-25 : Variation du volume spécifique ou de l'enthalpie lors du refroidissement d'un liquide vers un solide cristallin et amorphe

Contrairement au solide cristallin qui possède un arrangement atomique tridimensionnel régulier, les verres silicatés ne présentent qu'un ordre à courte distance (première sphère de coordination). En effet, le réseau anionique de ces verres est bâti à l'aide de tétraèdres  $\text{SiO}_4^{4-}$  (coordinaence 4) joints entre eux par les sommets. L'interconnexion des tétraèdres est assurée par des atomes d'oxygène dits pontants (BO) avec une orientation

aléatoire. Il existe également d'autres oxydes que la silice qualifiés de **formateurs de réseau** tels que  $B_2O_3$  ou  $P_2O_5$ .

Cependant, il est souvent nécessaire de leur additionner des oxydes **modificateurs de réseau** afin d'abaisser la température de liquidus ou fluidifier le liquide lors de l'élaboration du verre. Il s'agit le plus souvent des oxydes d'alcalins et d'alcalino-terreux ( $Li_2O$ ,  $Na_2O$ ,  $K_2O$ ,  $CaO$ ). Ces oxydes ne peuvent former un réseau vitreux à eux seuls. Leur insertion dans le verre engendre la rupture des liaisons entre les tétraèdres de silicates et participent à la dépolymérisation du réseau anionique. La chaîne Si-O-Si est alors transformée en deux groupements Si-O où l'atome d'oxygène est relié à un seul atome de silicium. La charge négative portée par cet oxygène non-pontant (NBO) est alors compensée par les cations modificateurs (Fig. 1-26) [Mys05].

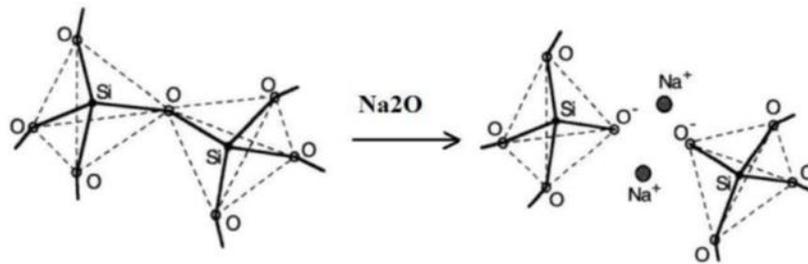


Figure 1-26 : Représentation schématique de la rupture d'une liaison Si-O-Si par l'action d'un oxyde modificateur de réseau

Certains oxydes peuvent également adopter un rôle ambivalent selon la composition du verre. Il s'agit des **oxydes intermédiaires** tels que  $Al_2O_3$  et  $Fe_2O_3$  qui peuvent s'insérer dans la structure du verre en tant que formateurs de réseau ou en tant que modificateurs de réseau. Le changement de rôle est associé à une variation de leur coordinence. Lorsqu'ils adoptent une coordinence tétraédrique, les entités  $[AlO_4]^-$  qui participent à la formation du réseau nécessitent une compensation de charge par des cations modificateurs. Lorsque l'électro-neutralité ne peut être assurée, ils agissent eux même comme des modificateurs de réseau. Le rôle de l'aluminium dans les verres silicatés dépend donc de son caractère peralcalin ou peralumineux. Il est défini par le rapport entre la proportion d'oxyde modificateur de réseau et la somme des proportions en alumine et en oxyde modificateur de réseau (équation 1) :

$$R = \frac{[\text{oxydes modificateurs}]}{[\text{oxydes modificateurs}] + [\text{alumine}]} (\% \text{mol.}) \quad (\text{Eq. 1})$$

Le verre est dit peralcalin lorsqu'il présente un excès de modificateurs de réseau par rapport à l'alumine ( $R > 0,5$ ). A l'inverse, il est dit peralumineux lorsqu'il existe un défaut de compensateurs de charge par rapport à l'alumine ( $R < 0,5$ ).

L'état de polymérisation des verres silicatés dépend du nombre  $n$  d'atomes d'oxygène pontant (BO) portés par les tétraèdres. La notation  $Q^n$  permet de différencier les unités tétraédriques selon leur connectivité avec les polyèdres voisins (table 8).  $Q^0$  décrit un tétraèdre indépendant  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ , brique de base élémentaire de la matrice vitreuse. A l'inverse, le terme  $Q^4$  représente un réseau tridimensionnel, caractéristique de la structure de la silice vitreuse pure. Les environnements sorosilicates  $Q^1$  et phyllosilicates  $Q^3$  correspondent respectivement à un groupement de deux silicates et une structure en feuillet. Enfin, la terminologie  $Q^2$  est respectivement appelé cyclosilicates ou inosilicates selon l'enchaînement des tétraèdres sous la forme de cycle ou de simple chaîne.

Table 8 : Description des unités tétraédriques selon leur degré de réticulation

$Q^n$	$Q^0$	$Q^1$	$Q^2$	$Q^3$	$Q^4$
Unité	$[\text{SiO}_4]^{4-}$	$[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$	$[\text{SiO}_3]^{2-}$	$[\text{Si}_2\text{O}_5]^{2-}$	$\text{SiO}_2$
Classification	Néosilicates	Sorosilicates	Cyclosilicates ou inosilicates	Phyllosilicates	Tectosilicates
BO/T	0	1	2	3	4
NBO/T	4	3	2	1	0

L'ensemble des espèces  $Q^n$  sont amenées à coexister dans les verres et liquides silicatés dans des proportions qui dépendent de leur composition et de la température [Mae91]. La distribution de ces entités est généralement déterminée à partir de mesures par résonance magnétique nucléaire en rotation à l'angle magique ( $^{29}\text{Si}$  MAS-NMR). Il est également possible d'estimer le degré de réticulation moyen d'un verre à partir de sa composition [Mys85]. En effet, la proportion du nombre d'atomes d'oxygène non-pontant rapportée à une unité tétraédrique (NBO/T) est définie par la formule (équation 2) :

$$NBO/T = \sum_i n \frac{M_i^{n+}}{T} \quad (\text{Eq. 2})$$

Avec  $M_i^{n+}$  le nombre de cations modificateurs,  $n$  la charge du cation, et  $T$  le nombre de cations en coordinence tétraédrique.

La répartition des espèces  $Q^n$  dans le réseau silicaté peut être décrite à partir du modèle de réseau aléatoire modifié [Gre85]. Elle consiste en des régions constituées de formateurs de réseau entre lesquelles les cations modificateurs de réseau se répartissent dans des canaux de percolation (Fig. 1-27). La cohésion entre ces deux zones est assurée par les

liaisons avec les atomes d'oxygène non-pontant. L'existence de ces canaux de percolation explique notamment les phénomènes de diffusion des cations modificateurs.

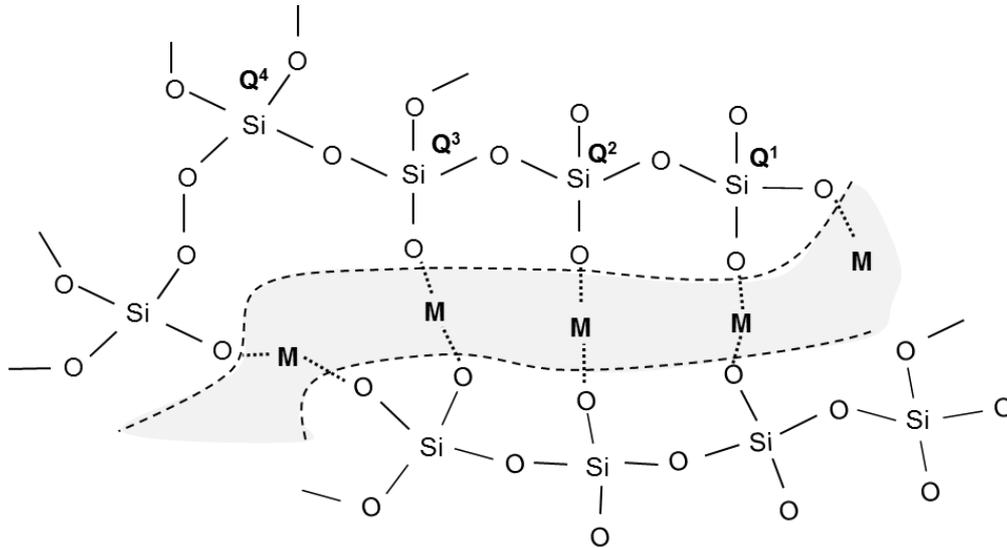


Figure 1-27 : Représentation schématique 2D du réseau vitreux silicaté avec les différents degrés de connectivité du tétraèdre (adapté de [Gre85])

En plus des atomes d'oxygène pontant et non-pontant, Toop et Samis suggèrent l'existence d'une troisième catégorie d'atomes d'oxygène qualifiés de « libres ». Il s'agit d'un ion  $O^{2-}$  qui ne forme aucune liaison chimique avec les cations formateurs ou modificateurs [Too62]. Ces trois formes d'oxygène sont en équilibre et caractérisées par une constante  $K$  (équation 3) :

$$2NBO^- = BO^0 + O^{2-} \text{ avec } K = \frac{a(O^{2-}) \times a(BO^0)}{a(NBO^-)^2} \quad (\text{Eq. 3})$$

Récemment, les travaux de Nesbitt ont permis de quantifier pour la première fois la fraction représentée par ces ions libres en plus des atomes d'oxygène pontant et non-pontant à partir de mesure par RMN  $^{29}\text{Si}$  et par spectrométrie photoélectronique X O1s [Nes15]. Ces ions libres  $O^{2-}$  peuvent être présents jusqu'à quelques dizaines de %molaire selon la composition du verre (Fig. 1-28). L'existence des ions libres  $O^{2-}$  permet notamment d'expliquer les phénomènes d'oxydo-réduction et d'acido-basicité dans les verres présentés dans la section suivante.

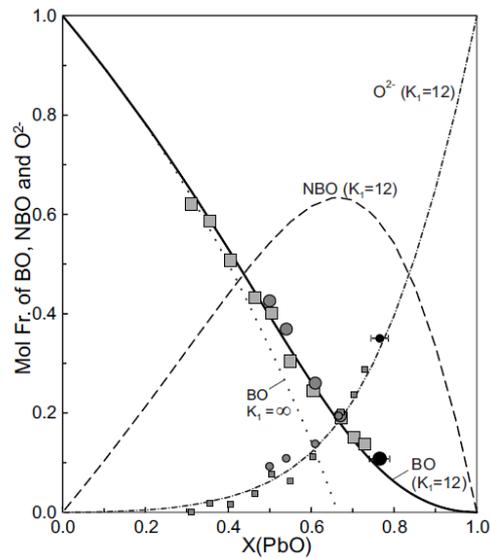


Figure 1-28 : Distribution des oxygènes pontants (BO), non-pontants (NBO) et libres ( $O^{2-}$ ) dans des verres MO-SiO<sub>2</sub> avec (M = Pb, Mg, Ca)

## 1.4.2 Propriétés des liquides silicatés

Les verres et liquides silicatés possèdent des structures complexes qui varient principalement selon leur composition mais aussi selon le traitement thermique subi au préalable. Elles leur confèrent des propriétés thermiques, optiques, mécaniques et physico-chimiques (viscosité, acido-basité, oxydo-réductrice...) spécifiques. En général, la dépolymérisation du réseau silicaté engendre la diminution de certaines propriétés comme la température de transition vitreuse, la densité ou encore la viscosité ...

### 1.4.2.1 Viscosité

La connaissance des propriétés rhéologiques du CMAS à l'état fondu est essentielle pour la compréhension du mécanisme de dégradation des barrières thermiques. Sa capacité à s'infiltrer à travers la structure poreuse du revêtement céramique est directement liée à son état plus ou moins fluide [Kra06]. De plus, une faible viscosité favorise la diffusion des espèces dans le verre ou liquide silicaté [Eyr36] et accentue généralement les phénomènes de corrosion [Hir03].

La viscosité dynamique se caractérise par la résistance à l'écoulement laminaire d'un fluide. Elle est couramment notée  $\eta$  et s'exprime en Pa.s dans le système international. Les liquides silicatés sont des fluides newtoniens et comme la plupart des liquides, leur viscosité décroît avec la température.

Sa dépendance à la température est généralement décrite selon un comportement non-Arrhénien par la relation empirique de Vogel-Fulcher-Tamman (VFT) [Vog21, Ful25, Tam26] (équation 4) :

$$\log \eta (T) = A + \frac{B}{T - T_0} \quad (\text{Eq. 4})$$

Où A, B et  $T_0$  sont des constantes caractéristiques du verre déterminées expérimentalement ou par modélisation à partir de la composition du verre.

En ce qui concerne l'influence de la composition sur la viscosité, des modèles statistiques ont été développés à partir de bases de données expérimentales. Elles recouvrent jusqu'à 2000 données sur la viscosité de verres silicatés comportant de multiples composants [Gio08, Flu07]. Giordano et al. modélisent uniquement les constantes B et  $T_0$  de l'équation VFT à partir d'une combinaison linéaire qui comprend 18 paramètres ajustables dépendant de la composition chimique du verre. Le paramètre  $A = 4,6$  correspond à la valeur limite de la viscosité lorsque la température tend vers l'infini ( $\log \eta \sim 10^{-4,6}$  Pa.s). Ce modèle est généralement utilisé pour prédire la viscosité des magmas pouvant contenir des constituants volatiles tels que  $H_2O$  et F. A l'inverse, l'approche de Fluegel est globale. Le comportement température-viscosité de verres silicatés est alors modélisé par régression linéaire multiple. Les prédictions sont particulièrement adaptées aux verres d'intérêt commercial tels que les verres plats sodo-silico-calciques, les fibres de verres borosilicatés ou encore les verres borosilicatés destinés au confinement de déchets nucléaires.

L'étude menée par Wiesner et al. vise notamment à comparer les valeurs de viscosité mesurées expérimentalement entre 1200°C et 1500°C à celles prédites par ces différents modèles [Wie16]. La composition du CMAS étudié, préalablement homogénéisé à 1550°C (23,3CaO-6,4MgO-3,1Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-62,5SiO<sub>2</sub>-4,1Na<sub>2</sub>O-0,5K<sub>2</sub>O-0,04Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), est représentative d'un sable constitué de quartz (SiO<sub>2</sub>), gypse (CaSO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O), apatite (SiO<sub>2</sub>+KAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>), dolomite (CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) et de sel (NaCl). Dans cette étude, les valeurs de viscosité reportées sur la Fig. 1-29 montrent que le modèle de Giordano surestime les mesures expérimentales alors que ceux de Fluegel et de Factsage sont relativement proches. Il existe un écart de plus d'un ordre de grandeur entre ces trois modèles. Il convient ainsi d'utiliser ces modèles avec précaution et en adéquation avec la composition du liquide silicaté dont on veut estimer la viscosité.

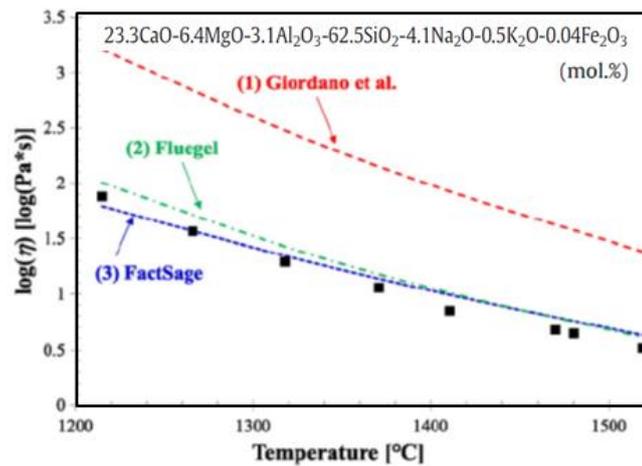


Figure 1-29 : Evolution de la viscosité en fonction de la température à partir des données expérimentales et estimée respectivement par les modèles de Giordano, Fluegel et FactSage Viscosity module

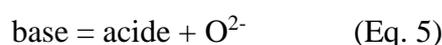
Les valeurs de viscosité varient depuis la température ambiante vers la température d'affinage sur de nombreux ordres de grandeur, typiquement entre  $10^{20}$  et  $10^2$  dPa.s pour des verres silicatés sodo-calcique. Néanmoins, les températures caractéristiques du verre peuvent être associées à des intervalles standard et restreints de viscosité quelle que soit la famille de verre considérée (table 9). Ces intervalles fixes de viscosité présentent l'avantage de pouvoir comparer des températures d'iso-viscosité pour des compositions de verres radicalement différentes. De plus, elles offrent un intérêt pratique pour l'industrie verrière qui définit les différentes étapes de la fabrication du verre selon ces intervalles de viscosité.

Table 9 : Températures caractéristiques d'un verre et intervalles de viscosité correspondants [Zar82]

Températures caractéristiques	Log $\eta$ ( $\eta$ en Pa.s)	Opération technique
Liquidus	1-3	Fusion et affinage
Travail et mise en forme	3-4	Moulage, étirage, laminage
Ramollissement de Littleton	7-8	Soufflage
Ramollissement dilatométrique	10-11	Sortie de moule
Transition vitreuse	12-14	Recuit

#### 1.4.2.2 Acido-basicité dans les liquides silicatés

Par analogie avec la théorie de Lewis où les réactions acide-base sont caractérisées par un transfert d'une paire d'électrons, Lux et Flood définissent la théorie d'oxo-acidobasicité dans le milieu oxyde [Lux39, Flo47]. Elle consiste en un échange d'ion  $O^{2-}$  entre l'espèce basique, qui cède l'oxoanion, et l'espèce acide qui accepte cet ion. La réaction est représentée par l'équation suivante :



Ce concept d'oxo-acidobasicité s'applique notamment aux verres d'oxydes où les espèces basiques sont représentées par les oxydes modificateurs de réseau et les espèces acides par les oxydes formateurs de réseau. La basicité d'un oxyde dépend de la force de la liaison ionique avec laquelle l'oxygène est lié au cation. La polarisabilité de l'ion oxyde (pouvoir électro-donneur) sera d'autant plus faible que la charge du cation sera élevée et sa taille petite. Ainsi, le rapport  $Z/r^2$  ( $Z$  : charge du cation et  $r$  : rayon ionique), appelé **force de champs cationique**, est généralement employé pour évaluer la basicité d'un oxyde. Une variante consiste à additionner le rayon du cation à celui de l'oxygène  $Z/a^2$ . Dietzel utilise notamment cette notion de force de champ pour classer les oxydes selon leur rôle structural dans les verres [Die42].

D'autres méthodes peuvent également être employées pour estimer la basicité d'un oxyde. Duffy et Ingram introduisent le concept de **basicité optique** qui repose sur la détermination de la disponibilité électronique de l'oxygène par des mesures spectroscopiques [Duf71]. Pour cela, ils dopent l'oxyde avec des cations sondes ( $Pb^{2+}$ ,  $Bi^{2+}$ ) qui s'entourent alors d'atomes d'oxygènes. Lorsque le pouvoir électro-donneur de l'oxygène augmente, il y a une expansion des orbitales moléculaires du traceur et la fréquence associée au pic d'absorption de la transition  $s \rightarrow p$  de l'ion sonde diminue. Ce déplacement spectroscopique mesuré dans des conditions standard permet ainsi de proposer une échelle de basicité optique. Il existe par ailleurs une bonne corrélation entre les valeurs de basicité optique des oxydes et celles correspondantes à la force de champ du cation (Fig. 1-30).

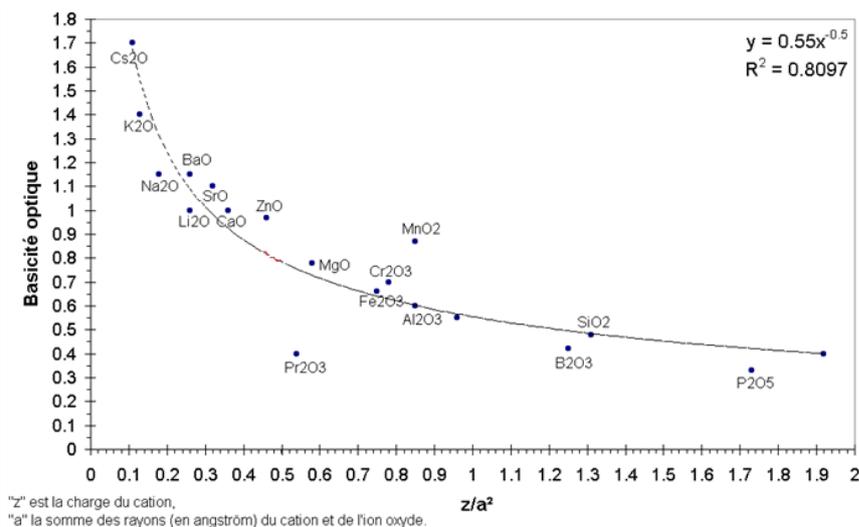


Figure 1-30 : Corrélation entre la basicité optique des oxydes et la force de champ du cation correspondant [Khe08]

Il est généralement difficile de mesurer expérimentalement la basicité à l'échelle d'un liquide silicaté. D'après la théorie, elle est proportionnelle à l'activité des ions  $O^{2-}$  et est

définie par la grandeur  $pO^{2-} = -\log(aO^{2-})$ . De plus, les méthodes employées sont souvent indirectes et modifient la composition du liquide silicaté comme celle liée à la mesure de la solubilité des gaz. Elle consiste à chimiquement dissoudre des gaz tels que  $H_2O$ ,  $SO_2$  et  $CO_2$  dans des verres par interaction avec les ions  $O^{2-}$ . La solubilité de ces gaz dépend de la fraction d'oxygène libre disponible et donc de la basicité du verre [Pea64, Hol66].

La basicité peut également être mesurée par des méthodes électrochimiques qui visent à déterminer la force électromotrice d'une pile de concentration [Pau82]. Elle est basée sur la réversibilité d'une électrode de platine dans un liquide silicaté vis-à-vis du couple de l'oxygène  $O_2/O^{2-}$ . Elle consiste à mesurer une différence de potentiel ( $\Delta E$ ) entre deux électrodes de platine respectivement immergées dans le milieu étudié et dans un liquide silicaté de référence. Ces deux milieux sont reliés par une jonction ionique sélective qui conduit l'espèce (généralement  $Na^+$ ) commune aux deux liquides silicatés. La basicité est donc relative au verre de référence et doit tenir compte du potentiel de jonction. En pratique, ces mesures sont particulièrement adaptées aux verres binaires sodosilicatés pour lesquels la basicité est représentée par l'activité en  $Na_2O$  [Abd05]. Les liquides silicatés qui contiennent d'autres oxydes modificateurs de réseau voient donc leur basicité être sous-estimée.

Duffy et Ingram proposent une alternative pour déterminer la basicité d'un verre à partir d'une formule qui tient compte de la basicité optique individuelle de chacun des oxydes composant le verre [Duf76, Duf86] :

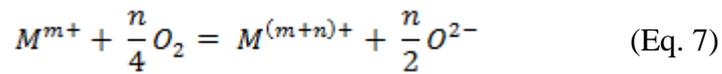
$$\Lambda = \frac{\sum X_i \cdot n_i \cdot \Lambda_i}{\sum X_i \cdot n_i} \quad (\text{Eq. 6})$$

Avec :  $X_i$ , la fraction molaire équivalente de l'oxyde  $i$ ,  $n_i$ , le nombre d'atomes d'oxygène de l'oxyde  $i$  et  $\Lambda_i$ , la basicité optique de l'oxyde  $i$ .

Les auteurs indiquent toutefois que cette formule ne peut s'appliquer qu'aux verres pour lesquels les variations de composition n'occasionnent pas de changements structuraux complexes. Elle s'applique notamment dans le cas de verres binaires dans lequel un oxyde alcalin est remplacé par un oxyde alcalino-terreux. En revanche, dans des verres tels que  $Na_2O-B_2O_3$ , la proportion du bore en coordinence IV augmente avec la teneur en  $Na_2O$ , au détriment du bore en coordinence III. Cette formule ne peut tenir compte de cette spéciation et donc du changement de l'état de polarisation des atomes d'oxygènes avec lesquels le bore est lié.

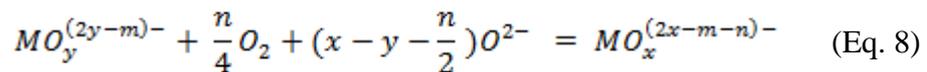
### 1.4.2.3 Oxydo-réduction dans les liquides silicatés

Certains oxydes, comme le  $\text{FeO}_x$ , qui entrent dans la composition des CMAS contiennent des éléments multivalents. Dans une atmosphère riche en oxygène, la spéciation d'un élément métallique M est soumise à un équilibre d'oxydo-réduction faisant intervenir les couples  $\text{M}^{m+}/\text{M}^{(m+n)+}$  et  $\text{O}_2/\text{O}^{2-}$  :



La prédominance d'un état redox est conditionnée par la température et la fugacité en oxygène ( $f\text{O}_2$ ). L'augmentation de la fugacité en oxygène favorise ainsi la formation d'espèces oxydées, ce qui a été expérimentalement vérifié par divers auteurs [Khe08, Cla92]. La présence d'ions  $\text{O}^{2-}$  intervenant dans ces équilibres redox montre qu'il existe un couplage entre les propriétés d'oxydo-réduction et d'acido-basicité. Selon l'équation 7, l'augmentation de l'activité de ces ions (basicité) doit favoriser la formation d'espèces réduites. Cependant, un comportement opposé est généralement observé [Dou65, Khe08, Bau91]. Ceci s'explique notamment par la possible formation d'oxo-complexes dans les liquides silicatés dont la stabilité, la charge et la coordination varient selon la spéciation de l'élément M.

Ainsi, Yokokawa et al. proposent une équation générale qui permet de décrire ces phénomènes [Yok81] :



Il apparait alors que les espèces métalliques  $\text{M}^{m+}$  et  $\text{M}^{(m+n)+}$  sont complexées par l'oxygène avec un nombre de coordination respectivement représenté par x et y. La prédominance de l'état d'oxydo-réduction de l'oxo-complexe dépend du signe associé à la stœchiométrie de l'ion  $\text{O}^{2-}$ . Lorsque ce dernier est négatif, l'augmentation de l'activité en ions  $\text{O}^{2-}$  (basicité) conduit à une diminution du rapport redox :

$$R = \frac{[\text{MO}_x^{(2x-m-n)-}]}{[\text{MO}_y^{(2y-m)-}]} \quad (\text{Eq. 9})$$

# Conclusion

Cette synthèse bibliographique a permis de situer tout d'abord ces travaux de thèse dans leur contexte industriel. L'ingestion de particules minérales par les moteurs d'avion et leur déposition sous la forme de silicates fondus (CMAS) en surface de ce revêtement a été identifiée comme étant l'une des limitations des barrières thermiques en zircone yttrée. L'utilisation de barrières thermiques en zirconate de terre rare est prometteuse pour empêcher l'infiltration des CMAS à cœur du revêtement par formation d'une couche cristallisée. Leur composition nécessite néanmoins d'être optimisée et leur efficacité doit être maximale quelle que soit la composition du CMAS. Leur optimisation passe notamment par des études portant sur la compréhension des mécanismes réactionnels.

Les travaux présentés dans ce chapitre ont permis d'identifier certains axes de recherches. Les produits de réaction ne se limitent pas qu'aux phases apatite et zircone reprécipitée. De plus, ces phases ne sont pas forcément en équilibre avec le liquide silicaté et peuvent se redissoudre au cours du temps pour former des composés secondaires plus stables. Une grande diversité de phases est ainsi susceptible de se former par reprécipitation, par réaction avec les constituants du CMAS ou encore par recristallisation intrinsèque du CMAS. La formation de ces phases est dictée par la thermodynamique et implique d'identifier les équilibres qu'elles établissent avec le domaine liquide constitué par des CMAS de diverses compositions. La limite de solubilité en RE dans le liquide constitue notamment une grandeur caractéristique de ces équilibres solide-liquide.

Des efforts en ce sens ont récemment été portés par Poerschke qui a établi des sections isothermes à 1400°C et 1600°C dans le système  $\text{CaO-RE}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  (RE = Y et Gd) [Poe17, Poe16b]. Elles constituent en première approche une base très utile pour prévoir les équilibres susceptibles de s'établir lors de l'interaction entre des liquides silicatés et des barrières thermiques à base de terre rare. Elles révèlent notamment que la présence ou non de la phase cyclosilicate ainsi que le rapport  $\text{CaO/SiO}_2$  du liquide silicaté sont des paramètres clés dans la constitution des phases finales. En revanche, ces études ne prennent pas en compte les aspects cinétiques intervenant dans la formation et la redissolution de ces phases silicatées. D'autre part, la présence d'autres éléments constitutifs du CMAS peut entraîner la modification des équilibres entre phases. En particulier, l'ajout d'alumine dans ce système ternaire va permettre d'observer des équilibres solide-liquide à des températures plus proches

de celles estimées en surface de l'aube de turbine ( $\sim 1200^{\circ}\text{C}$ ). L'alumine est également susceptible de fortement modifier la solubilité en RE dans le liquide silicaté.

Ainsi, dans ces travaux de thèse, nous chercherons à identifier les conditions de formation des silicates de terres rares selon la composition du CMAS et de la terre rare à des temps caractéristiques des premiers instants de l'interaction mais aussi jusqu'à l'obtention d'un équilibre thermodynamique. De plus, nous évaluerons les grandeurs physico-chimiques associées à ces facteurs cinétiques et thermodynamiques tels que le coefficient de diffusion des espèces dans le liquide, ou encore leur limite de solubilité. L'ensemble des résultats seront discutés sur la base de considérations cristallographiques et théoriques relatives aux verres et liquides silicatés. En effet, les liquides silicatés présentent des structures complexes qui contrôlent leurs propriétés intrinsèques telles que la viscosité ou encore leur caractère acido-basique et donc la réaction de dissolution.





# Chapitre 2

## Matériels et méthodes

<b>Introduction.....</b>	<b>52</b>
<b>2.1 Matériaux et élaboration.....</b>	<b>52</b>
2.1.1 Réactifs et matières premières.....	52
2.1.2 Choix et synthèse des verres .....	54
2.1.3 Elaboration des matériaux céramiques massifs.....	56
2.1.4 Synthèse des phases apatite et cyclosilicate par voie solide .....	57
<b>2.2 Dissolution des oxydes élémentaires et des silicates de terres rares dans les liquides silicatés .....</b>	<b>58</b>
2.2.1 Inclusion de poudres céramiques dans des billes de verres .....	58
2.2.2 Couples de diffusion céramique/verre en milieu semi-infini .....	59
<b>2.3 Méthodes de caractérisation .....</b>	<b>60</b>
2.3.1 Analyses thermiques .....	60
2.3.2 Diffraction des rayons X .....	62
2.3.3 Microscopie Electronique à Balayage (MEB) et microanalyse élémentaire.....	66
1.1 Microsonde électronique de Castaing .....	69
<b>Conclusion.....</b>	<b>68</b>

# Introduction

Ce chapitre expose l'ensemble des réactifs, les méthodes d'élaboration des matériaux ainsi que les techniques de caractérisation qui ont été utilisées au cours de cette étude. La méthodologie employée pour étudier la dissolution des terres rares sous forme d'oxyde élémentaire ou multiéléments dans un liquide silicaté est également détaillée.

## 2.1 Matériaux et élaboration

### 2.1.1 Réactifs et matières premières

Des poudres commerciales de sesquioxydes de terres rares (+III) ont été utilisées pour réaliser cette étude. L'ensemble des caractéristiques cristallographiques, granulométriques et physico-chimiques de ces poudres est reportée dans la table 1.

Table 1 : Caractéristiques des oxydes de terres rares

	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Fournisseur	Treibacher	Treibacher	Cerac	Ampere	Treibacher
Pureté (%)	99,87	99,99	99,90	>99,90	99,99
d <sub>50</sub> (µm)	2,20	3,60	/	3,00	1,03
Structure cristalline	Hexagonale	Mono + cubique	Cubique	Cubique	Cubique
Masse molaire (g/mol)	336,48	348,72	362,50	373,00	394,11
ρ théorique (g/cm <sup>3</sup> )	7,24	8,35	7,41	7,80	9,17
Point de fusion (°C)	2233	2335	2420	2408	2355
Rayon RE <sup>3+</sup> (VI, Å)	0,983	0,958	0,938	0,912	0,868

Les poudres présentent globalement une pureté supérieure à 99,9 % ainsi qu'une granulométrie médiane (d<sub>50</sub>) de quelques micromètres. La structure cristalline de ces poudres a été contrôlée par DRX. Les diagrammes de diffraction sont présentés en Fig. 2-1.

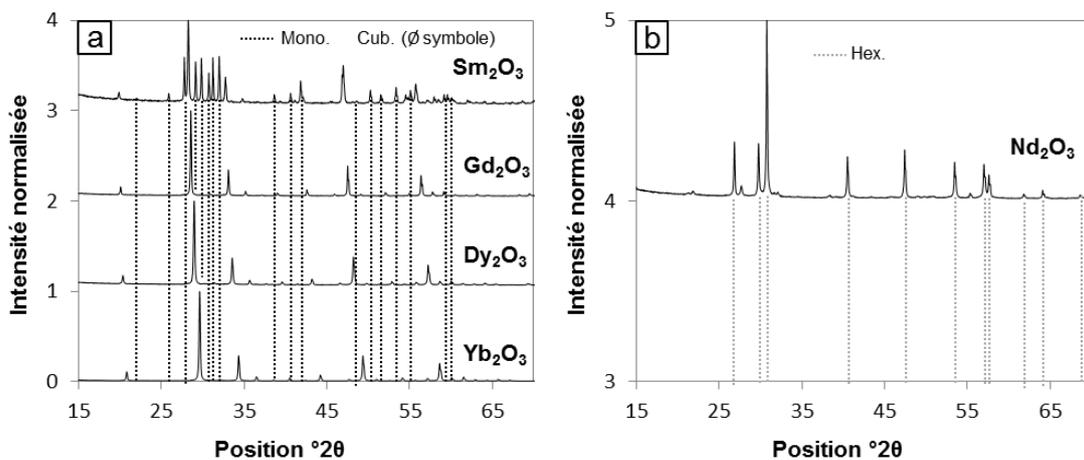


Figure 2-1 : Diagrammes de diffraction des poudres commerciales de sesquioxydes de terres rares (+III)

La totalité des pics de diffraction des poudres  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  et  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  est caractéristique d'une phase cubique (Fig. 2-1a). Le diagramme correspondant à la poudre  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  présente de nombreux pics supplémentaires à ceux provenant de la phase cubique. Ces derniers sont la signature du polymorphe de structure monoclinique (Fig. 2-1a). Le décalage des raies associées à la structure cubique vers les bas angles ( $^\circ 2\theta$ ) est d'ailleurs cohérent avec l'augmentation du rayon ionique de l'élément RE qui accroît le volume de la maille. La poudre  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  cristallise dans la structure hexagonale. Quelques impuretés sont néanmoins visibles à  $21,9$  et  $27,7^\circ 2\theta$  et peuvent être attribuées à des hydrates et/ou carbonates tels que  $\text{Nd}(\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_3)_3,4\text{H}_2\text{O}$  ;  $\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3,8\text{H}_2\text{O}$  ou encore  $\text{Nd}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  (Fig. 2-1b).

Des analyses ATD-ATG de ces poudres de  $\text{RE}_2\text{O}_3$  ont donc été réalisées jusqu'à  $1000^\circ\text{C}$  afin de détecter le domaine de température dans lequel les composés volatils se décomposent. Le thermogramme ATG ( $5^\circ\text{C}/\text{min}$ ) correspondant est présenté en Fig. 2-2.

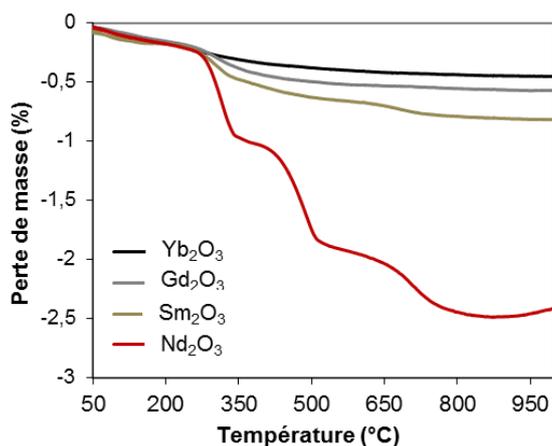


Figure 2-2 : Thermogrammes ATG ( $5^\circ\text{C}/\text{min}$ ) des poudres commerciales de sesquioxydes de terres rares (+III)

La poudre  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  présente trois pertes de masses successives respectivement vers  $300^\circ\text{C}$ ,  $400^\circ\text{C}$  et  $650^\circ\text{C}$ . A ces températures sont généralement associés les phénomènes de déshydratation et de décarbonatation [Ber83]. Ces observations concordent avec les analyses DRX précédentes. Le départ de ces composés volatils  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{CO}_2$  engendre une perte de masse totale de  $2,5\%$ . Des réactions analogues sont également observées dans les autres poudres de  $\text{RE}_2\text{O}_3$ . Les pertes de masse totale sont respectivement de  $0,8\%$  pour  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ,  $0,6\%$  pour  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  et  $0,2\%$  pour  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ . Elles sont inférieures à celle de la poudre de  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  qui s'avère particulièrement hygroscopique et complexable du fait de son caractère fortement basique. Ces pertes de masses seront donc prises en compte lors de la pesée des réactifs pour les synthèses par voie solide afin de respecter la stœchiométrie visée de ces mélanges.

Les caractéristiques des poudres d'oxydes ou carbonates utilisées lors de l'élaboration des différents verres et des composés céramiques sont reportées dans la table 2. Ces dernières présentent une pureté supérieure à 99,5 % excepté l'oxyde MgO qui est de 96 %. La granulométrie des différentes poudres est relativement importante.

Table 2 : Caractéristiques des matières premières oxydes et carbonates indiquées par le fournisseur

	CaCO <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Fournisseur	Alfa Aesar	Cerac	Alfa Aesar	Alfa Aesar	Alfa Aesar
Purité (%)	99,5	99,7	99,5	96	99,9
Granulométrie (µm)	~5	/	< 44 µm	< 44 µm	< 44 µm
Structure cristalline					Rhomboédrique
Masse molaire (g/mol)	100,09	101,96	60,08	40,30	159,69

### 2.1.2 Choix et synthèse des verres

Quatre verres ont été sélectionnés dans le système CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> (CAS) et CaO-MgO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> (CMAS-Fe) en tant que CMAS modèles de compositions simplifiées. Le premier CMAS correspond à la composition de l'eutectique à 1170°C du système CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> (CAS) [Mao06]. Il présente l'avantage d'être très simple et d'être liquide à une température proche de celle généralement estimée à la surface de la barrière thermique (1200°C). Les oxydes MgO et Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ont ensuite été rajoutés (respectivement 10 % mol et 5 % mol) afin de se rapprocher des compositions observées sur pièces. La composition nommée CMAS-Fe 1 présente un rapport CaO/SiO<sub>2</sub> = 0,4 identique à celui du CAS. Enfin, les compositions « CMAS-Fe 2 et 3 » ont été obtenues en faisant varier respectivement le rapport CaO/SiO<sub>2</sub> à 0,8 et 1,6 tout en conservant les teneurs en oxydes Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO et Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> du CMAS-Fe 1 fixes. Ces compositions couvrent notamment le large domaine silico-calcique observé sur des CMAS réels et permettent de faire varier leurs caractéristiques acido-basiques (table 3).

Table 3 : Nomenclature, composition et caractéristiques des verres étudiés

	CaO/SiO <sub>2</sub>	% massique					% molaire				
		CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
CAS	0,4	23,51	15,06	61,44	/	/	26,37	9,29	64,34	/	/
CMAS-Fe 1	0,4	19,69	12,45	49,52	6,15	12,19	22,89	7,96	53,73	9,95	4,48
CMAS-Fe 2	0,8	29,30	12,53	39,70	6,19	12,27	33,83	7,96	42,79	9,95	4,48
CMAS-Fe 3	1,6	40,83	12,64	27,92	6,24	12,37	46,77	7,96	29,85	9,95	4,48

Ces derniers ont été préparés à partir de précurseurs oxydes et carbonate sous forme de poudre. Le mélange de ces précurseurs, dans les proportions indiquées dans la table 3, est placé en milieu dispersant (éthanol). Une agitation mécanique (6 h au turbula) du mélange de

poudres en suspension a ensuite été effectuée au contact de billes de porcelaine à une vitesse de rotation de 30 trs/min. Cette étape permet de réduire les agglomérats de poudres ainsi que d'homogénéiser le mélange vitrifiable. Après séchage à l'étuve pendant 12 h à 100°C, environ 20 à 50 g de poudre est placée dans un creuset en Pt<sub>95</sub>Au<sub>5</sub> (50 mm de diamètre et 60 mm de hauteur). Cette composition de creuset a été choisie afin de limiter les contaminations par un creuset en céramique. Le mélange vitrifiable est alors introduit dans un four à résistance (Nabertherm) sous air puis soumis à l'un des deux cycles thermiques illustrés par la Fig. 2-3.

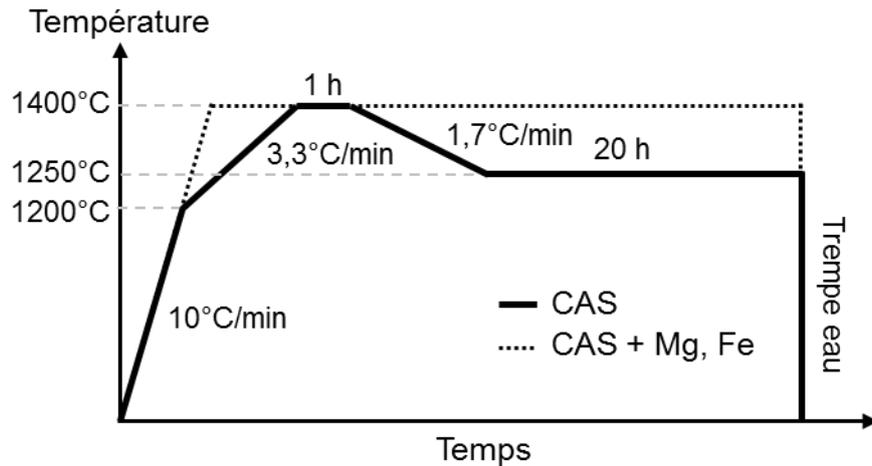
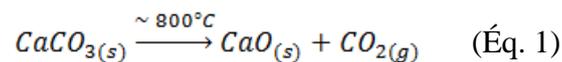


Figure 2-3 : Cycles thermiques utilisés lors de l'élaboration des verres CAS et CMAS-Fe

Les cycles thermiques comportent en premier lieu une étape de décarbonatation du précurseur CaCO<sub>3</sub> (équation 1) lors de la montée en température à 10°C/min jusqu'à 1200°C.



L'homogénéisation des constituants du verre CAS ainsi que l'affinage du mélange fondu intervient ensuite lors des maintiens isothermes à 1400°C pendant 1 h puis à 1250°C pendant 20h. Enfin, les parois extérieures du creuset sont partiellement immergées dans l'eau à température ambiante afin de figer le liquide silicaté par refroidissement rapide et ainsi vitrifier le mélange.

Pour les verres du système CMAS-Fe, un cycle thermique avec une montée à 10°C/min jusqu'à 1400°C suivi d'un unique palier à cette même température a été appliqué. Contrairement au système CAS de composition eutectique à 1170°C, leurs températures de liquidus ne sont pas connues au préalable, ce qui justifie un maintien plus long à plus haute température afin d'éviter leur cristallisation.

### 2.1.3 Elaboration des matériaux céramiques massifs

Les matériaux céramiques massifs ont été élaborés à partir des poudres d'oxydes de terres rares sous forme de pastilles de diamètre  $\varnothing = 30$  mm et d'épaisseur  $e = 5$  mm. La masse de poudre requise correspond donc au produit de la masse volumique théorique ( $\rho_{théo}$ ) de l'oxyde  $RE_2O_3$  et du volume de la pastille (équation 2). Sachant que la porosité à cru de la pastille de céramique est environ de moitié supérieure à celle du matériau dense, un facteur  $\frac{1}{2}$  a donc été appliqué à la masse volumique théorique dans l'équation 2.

$$m = \frac{\rho_{théo} \times \pi \times r^2 \times e}{2} \quad (\text{Éq. 2})$$

Une masse de 12 à 16 g de poudre selon l'oxyde  $RE_2O_3$  a donc ensuite fait l'objet d'un pressage hydraulique uni-axial à froid (5 tonnes pendant 1 min) par compression double en matrice flottante (Fig. 2-4a). Des feuilles de téflon sont intercalées entre la poudre et la partie métallique du piston afin d'éviter d'éventuelles contaminations. La pastille de céramique est également isolée du creuset en alumine lors de l'étape de frittage par une feuille de Pt.

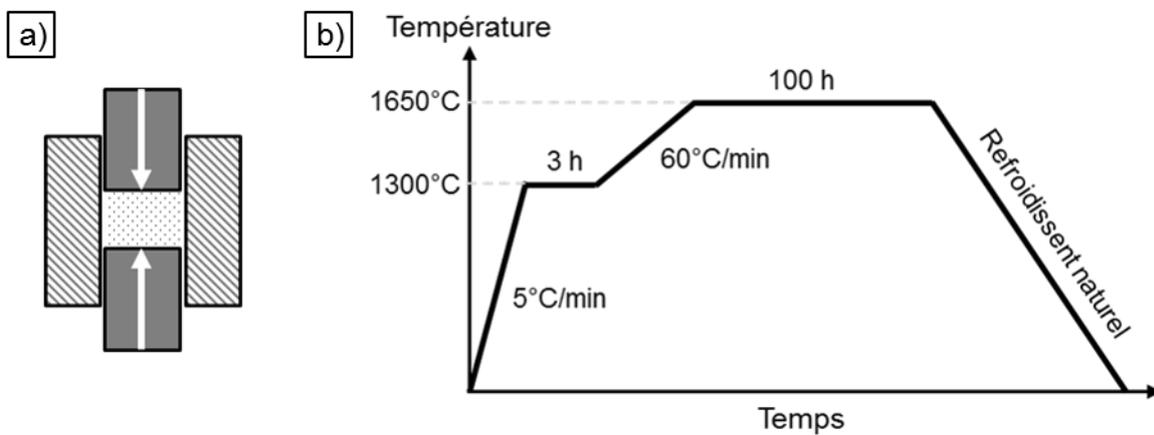
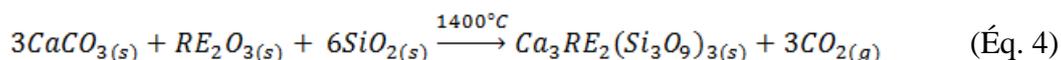
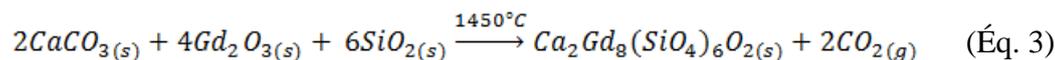


Figure 2-4 : Schéma de principe de la matrice flottante à compression double (a) et cycle thermique utilisé lors de l'élaboration des céramiques massives (b)

Le traitement thermique appliqué lors de la densification de l'échantillon sous air est illustré en Fig. 2-4b. Il est issu et adapté des travaux de thèse de [Che13]. Le cycle consiste en une étape de pré-frittage à 1300°C pendant 3 h suivi d'un palier isotherme de densification à 1650°C pendant 100 h. Les échantillons en céramique massive sont obtenus après un refroidissement naturel dans le four d'une durée d'environ 15 h.

### 2.1.4 Synthèse des phases apatite et cyclosilicate par voie solide

Des poudres d'apatite  $\text{Ca}_2\text{Gd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  et de cyclosilicate  $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{Si}_3\text{O}_9)_2$  (RE = Nd, Sm, Gd, Dy et Yb) ont été élaborées par voie solide à haute température. Pour cela, les précurseurs d'oxydes  $\text{RE}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  et de carbonate  $\text{CaCO}_3$  sont mélangés dans les proportions respectant la stœchiométrie des réactions données par les équations 3 et 4. Les proportions en %massique sont indiquées en annexe 1.



Après broyage manuel dans un mortier en agate suivi d'un pressage, le mélange de poudres est soumis à un cycle thermique sous air, décrit en Fig. 2-5. Ce dernier consiste en un traitement thermique des précurseurs pendant 6 h à respectivement  $1400^\circ\text{C}$  et  $1450^\circ\text{C}$  pour la phase cyclosilicate et apatite. Les hautes températures favorisent en effet l'interdiffusion à l'état solide et donc la réactivité des poudres. Un broyage intermédiaire est ensuite effectué afin d'homogénéiser à nouveau le mélange. Un second cycle thermique identique au précédent est enfin appliqué afin de consommer les matières premières n'ayant pas réagi et achever la réaction.

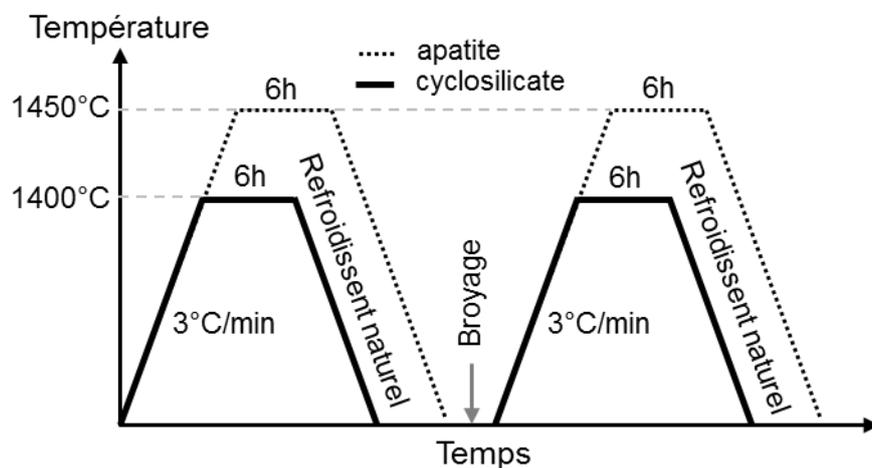
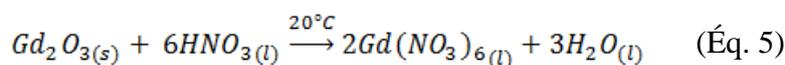


Figure 2-5 : Cycles thermiques utilisés lors de la synthèse de poudres d'apatite et de cyclosilicate par voie solide

Sachant que les oxydes  $\text{RE}_2\text{O}_3$  sont solubles dans les milieux acides et complexables par les nitrates, un lavage à l'acide nitrique a donc été réalisé afin d'éliminer la poudre résiduelle du produit final (équation 5).



## 2.2 Dissolution des oxydes élémentaires et des silicates de terres rares dans les liquides silicatés

### 2.2.1 Inclusion de poudres céramiques dans des billes de verres

La réactivité, plus spécifiquement la dissolution et la précipitation des oxydes élémentaires et des silicates de terres rares dans les liquides silicatés (CMAS) a été étudiée selon une méthodologie expérimentale développée dans les travaux de thèse de Khedim [Khe08]. Elle consiste à élaborer des échantillons hétérogènes et calibrés sous forme de billes de verres (diamètre des billes de l'ordre de 4 mm) avec inclusion de poudre de l'oxyde à étudier. L'utilisation de poudres qui possèdent une importante surface spécifique permet de multiplier les interfaces. De plus, la géométrie sphérique et la taille réduite impliquent un important rapport surface/volume et conduit à un confinement local des concentrations. De plus ces échantillons sont reproductibles. Il s'agit d'autant de paramètres qui favorisent la réactivité à haute température entre les phases solide et liquide dans les billes. Le protocole de synthèse est décrit en Fig. 2-6.

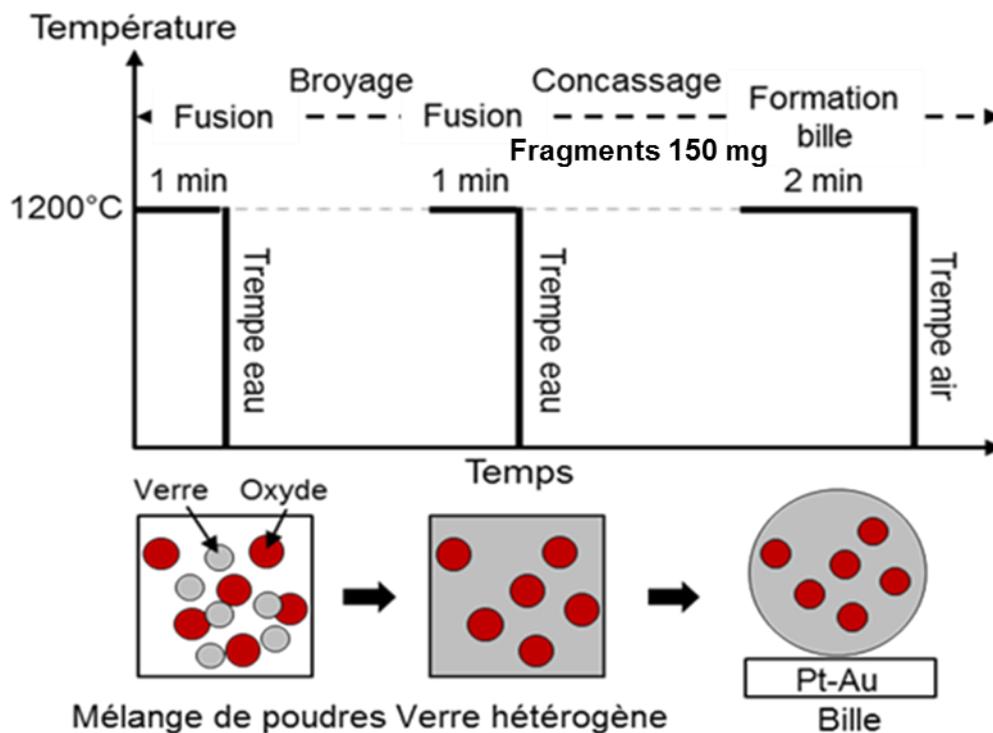


Figure 2-6 : Protocole d'élaboration de billes de verre hétérogènes contenant de la poudre céramique dispersée

Le verre préalablement synthétisé est réduit en poudre par broyage manuel dans un mortier en agate, en présence de 10 à 20 % en masse de poudre d'oxyde  $RE_2O_3$  ou de

silicates. La quantité de ces dernières est donc ajustée de façon à maintenir un état de sursaturation locale en RE dans le CMAS fondu lors de l'interaction à haute température.

Le mélange de poudres est tout d'abord introduit à four chaud à 1200°C pendant 1 min dans un creuset en Pt<sub>95</sub>Au<sub>5</sub>. Ce dernier est ensuite partiellement immergé dans de l'eau afin de tremper l'échantillon. Compte-tenu de la température de fusion des RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particulièrement élevée, le mélange résultant est un verre contenant des particules solides d'oxyde en suspension. Le mélange hétérogène est une seconde fois fondu dans le four préchauffé à 1200°C puis trempé après avoir été homogénéisé par broyage manuel.

Des fragments du mélange solidifié verre/oxyde (~ 150 mg) obtenus par concassage sont prélevés et portés une dernière fois à 1200°C dans une feuille de Pt<sub>95</sub>Au<sub>5</sub> hémisphérique. Après une trempé à l'air, des billes d'environ 4 mm de diamètre sont alors formées en raison de la faible mouillabilité du liquide silicaté au contact d'une surface de Pt-Au. La faible taille des billes ainsi que les étapes d'homogénéisation permettent notamment de minimiser les phénomènes de sédimentation des cristaux dans le liquide silicaté liés à leur différence de masse volumique [Che16]. Chacune des billes élaborées est ensuite suspendue dans un creuset par un fil de Pt et maintenue à une température choisie pour une durée comprise entre 5 min et ≥ 72 h. L'échantillon est finalement trempé à l'air afin de figer l'état de dissolution de l'oxyde dans le verre.

## 2.2.2 Couples de diffusion céramique/verre en milieu semi-infini

Ces interactions chimiques à haute température entre les oxydes de terres rares et les verres (CMAS) ont également été étudiées à partir d'échantillons sous forme de céramique massive (Fig. 2-7). Ces échantillons constituent un milieu semi-infini avec un réservoir « illimité » de RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, analogue aux revêtements BT utilisés dans les turboréacteurs. Cela a permis de vérifier la nature des phases formées lors de l'interaction avec les billes, de déterminer le coefficient de diffusion en phase liquide du cation RE, ainsi que de mesurer les épaisseurs de silicates de terres rares formés à l'interface.

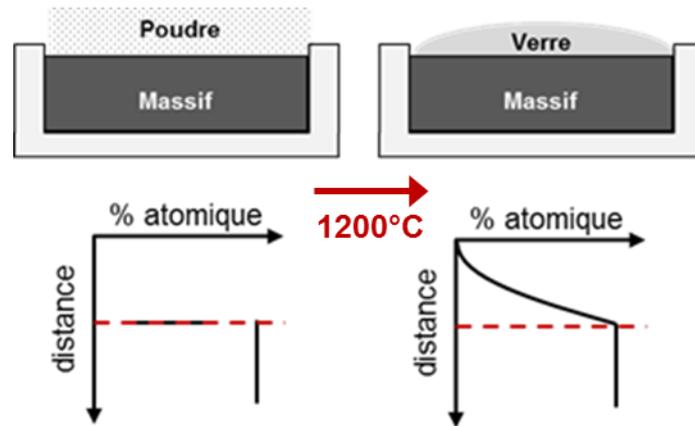


Figure 2-7 : Schéma de principe d'un couple de diffusion en milieu semi-infini (1D) entre une céramique massive et du verre en sa surface

Pour cela, les céramiques massives préalablement élaborées sont découpées à la meule diamantée puis usinées sous forme de pavé de dimension  $5 \times 5 \times 10 \text{ mm}^3$ . Les faces du pavé sont légèrement polies afin d'obtenir des surfaces parfaitement planes. Du verre réduit en poudre est ensuite déposé ( $30 \text{ mg/cm}^2$ ) en surface de la céramique. L'ensemble céramique/verre est alors introduit à four chaud puis maintenu à  $1200^\circ\text{C}$  pour des durées identiques à celles des essais de dissolution à partir de billes avant d'être trempé à l'air. Des sections transverses à cœur de l'échantillon ont ensuite été préparées pour l'analyse des profils de concentration.

## 2.3 Méthodes de caractérisation

### 2.3.1 Analyses thermiques

L'Analyse Thermique Différentielle (ATD) et thermogravimétrie (ATG) ainsi que la dilatométrie (TMA, ThermoMechanical Analysis) ont été utilisées afin de caractériser les verres et les réactions observées dans les mélanges de poudre verre/oxyde.

#### 2.3.1.1 Analyse thermique différentielle

Les analyses ATD ont été réalisées au moyen des équipements SETARAM Setsys Evolution (Onera) ou SETARAM 92-16.08 (IJL). Les échantillons sous forme de poudre, de l'ordre de 100 mg, sont introduits dans un creuset en platine rhodié. La référence, chimiquement inerte, est constituée d'un creuset identique vide afin de mesurer la différence de température  $\Delta T$  avec l'échantillon actif. Une mesure à blanc est préalablement effectuée avant celle de l'échantillon. Les essais sont réalisés sous un balayage d'air reconstitué ( $20 \text{ ml/min}$ ) au cours desquels deux cycles thermiques identiques sont appliqués. Les conditions d'essais cycliques consistent en une rampe de température de  $10^\circ\text{C/min}$  au cours de la montée

en température jusqu'à  $\geq 1400^\circ\text{C}$  (palier de 10 min) puis lors du refroidissement jusqu'à  $600^\circ\text{C}$  (palier de 10 min).

La Fig. 2-8 représente un thermogramme ATD caractéristique d'un verre ainsi que le domaine de température autour du phénomène de transition vitreuse ( $T_g$ ). Ce dernier est généralement constitué d'un pic exothermique lié au phénomène de cristallisation ( $T_c$ ) et d'un pic endothermique qui correspond à la dissolution des cristaux précédemment formés ( $T_{fus}$ ). Le premier changement de la ligne de base est associé au phénomène de transition vitreuse du verre. La température de transition vitreuse ( $T_g$ ) est déterminée par la méthode des tangentes au premier point d'inflexion (onset).

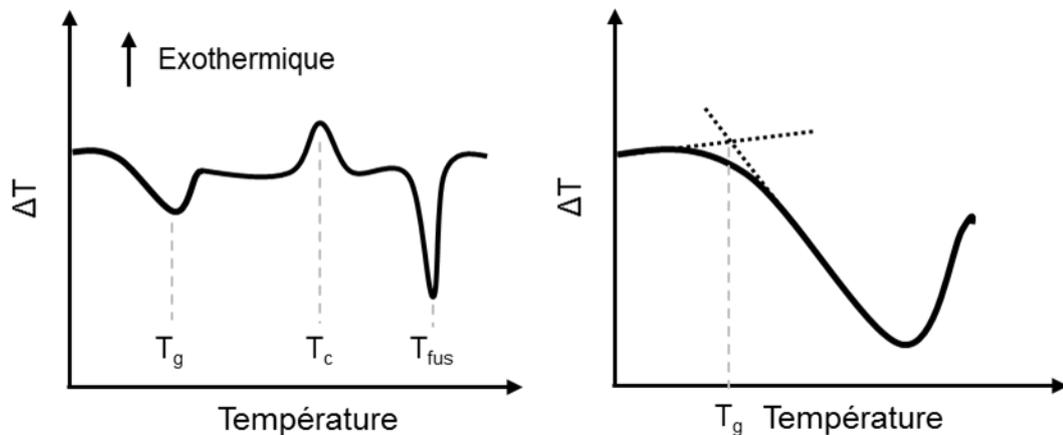


Figure 2-8 : Schéma représentant un thermogramme ATD d'un verre (gauche) et le changement de pente de la ligne de base associé à la transition vitreuse ( $T_g$ ) (droite)

### 2.3.1.2 Dilatométrie

Les analyses dilatométriques ont été réalisées au moyen d'un équipement vertical Adamel Lhomargy (modèle D124). Les échantillons préalablement préparés sous forme de barreaux de verre ( $5 \times 5 \times 20 \text{ mm}^3$ ) sont placés au contact d'un capteur de déplacement inductif. Cela permet de mesurer la dilatation d'un barreau de verre lorsqu'il est soumis à un programme de température. Une vitesse de chauffe de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  jusqu'à  $1000^\circ\text{C}$  a été appliquée lors des essais effectués sous atmosphère ambiante.

La Fig. 2-9 représente une courbe dilatométrique caractéristique d'un verre. Cette dernière se compose d'une partie linéaire qui permet d'accéder à la valeur du coefficient d'expansion thermique  $\alpha_E$  du verre. Le maximum de dilatation  $\Delta L/L_0$  correspond à la température de ramollissement dilatométrique ( $T_R$ ). La transition vitreuse ( $T_g$ ) est mesurée au point d'inflexion entre ces deux parties.

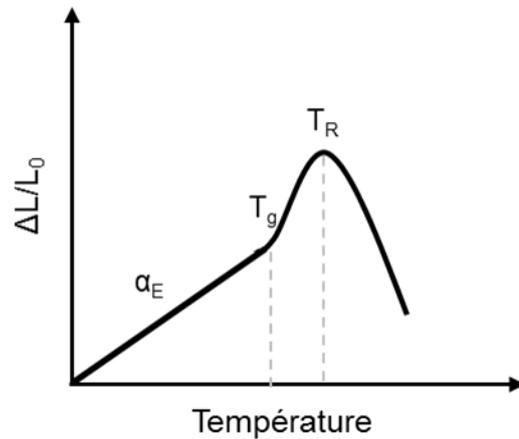


Figure 2-9 : Schéma représentant une courbe dilatométrique classique d'un de verre

## 2.3.2 Diffraction des rayons X

### 2.3.2.1 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) sur poudre a été employée pour identifier la nature et la structure cristalline des phases contenues dans les poudres synthétisées par voie solide à haute température et celles formées lors de l'interaction à 1200°C dans les billes de verre/oxyde ou lors de la dévitrification des CMAS.

Les diffractomètres Empréan PANalytical (Onera) ou X'Pert Pro MPD (IJL) ont été employés afin de caractériser ces poudres. Les appareillages en configuration Bragg-Brentano ( $\theta$ - $2\theta$ ), disposent d'un montage spinner et d'une anticathode de cuivre ( $K\alpha_1$ ,  $\lambda = 0,154056$  nm) qui génère un rayonnement X sous une tension de 40 kV et une intensité de 30 mA. Les diffractogrammes sont collectés sur un domaine angulaire  $2\theta$  compris entre 10 et 90° sous atmosphère et température ambiantes. L'acquisition est réalisée avec un pas de 0,0167° pour un temps de comptage de 30 à 60 secondes. L'indexation des diagrammes DRX est ensuite effectuée à l'aide des logiciels HighScore Plus (Onera) ou EVA (IJL) qui disposent de la base de données cristallographique de l'International Center of Diffraction Data (fiches JCPDS).

### 2.3.2.2 Diffraction des rayons X au rayonnement synchrotron

La diffraction des rayons X au rayonnement synchrotron a été employée en vue de caractériser finement la structure complexe de la phase cyclosilicate de terres rares, synthétisée par voie solide. En effet, seules les données cristallographiques de l'isomorphe à l'yttrium de la phase cyclosilicate sont référencées dans la littérature et justifient cette étude [Yam97]. La DRX conduite sur les grands instruments offre une plus grande résolution spatiale ainsi qu'un rapport signal/bruit amélioré.

Les grands instruments tels que le dispositif synchrotron SOLEIL (Source Optimisée de Lumière d'Énergie Intermédiaire du LURE) sont capables de générer des rayonnements électromagnétiques, du domaine de l'infra-rouge à celui des rayons X, très intenses et focalisés. Pour cela, des électrons sont produits par le pré-injecteur (Linac, 16 m de long) à partir d'un tube cathodique sous vide. Le faisceau d'électrons généré est ensuite accéléré par le booster à une vitesse proche de celle de la lumière. Son énergie augmente alors de 100 MeV à 2,75 GeV. Les électrons sont injectés dans l'anneau de stockage (354 m de circonférence) et tournent pendant plusieurs heures. Leur trajectoire est déviée par des dispositifs magnétiques et fait perdre de l'énergie aux électrons qui émettent alors un rayonnement synchrotron sous forme de lumière. Ce rayonnement synchrotron est enfin dirigé vers les « lignes de lumière » instrumentées pour l'analyse des échantillons (Fig. 2-10).

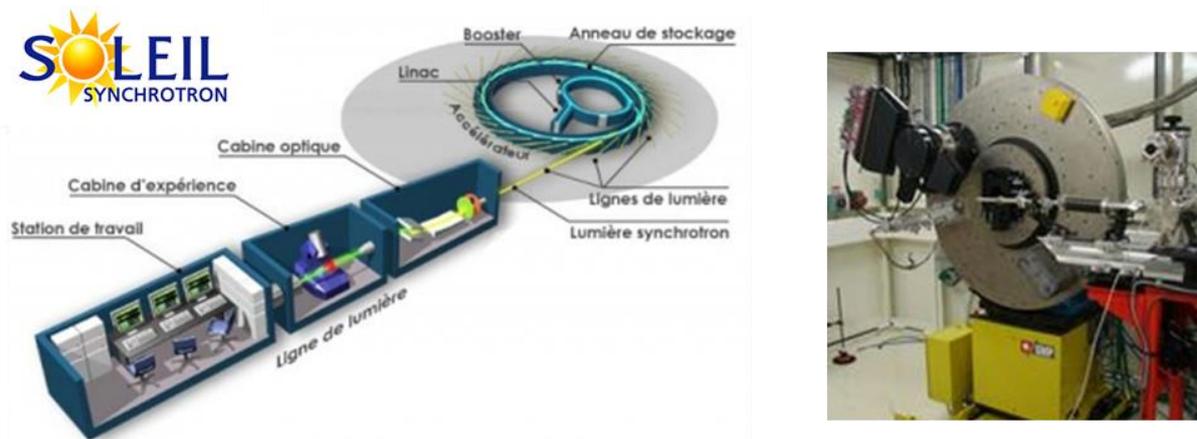


Figure 2-10 : Schéma représentant le dispositif synchrotron et photographie du diffractomètre 2-cercles installé sur la ligne cristal du centre SOLEIL

La ligne « CRISTAL » permet d'utiliser une source de lumière monochromatique dans le domaine d'énergie compris entre 5 et 30 keV. Un diffractomètre 2-cercles est positionné en bout de ligne et est muni d'un analyseur à 21 monocristaux Si (111) afin d'obtenir une meilleure statistique. La source de rayon X sélectionnée pour cette étude est de 17 keV, soit une longueur d'onde  $\lambda = 0,72930 \text{ \AA}$ . L'ensemble des diffractogrammes a été collecté dans un domaine angulaire  $2\theta$  compris entre 10 et 60° avec un pas de 0,00167°. L'utilisation de cette faible longueur d'onde permet de déterminer davantage de réflexions ( $d_{hkl}$ ) qui obéissent à la loi de Bragg (Eq. 6) dans une faible région angulaire.

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda \quad (\text{Eq. 6})$$

Chaque échantillon sous forme de poudre a été introduit dans un capillaire en quartz de 0,3 mm de diamètre. Ce dernier effectue une rotation autour de son axe (montage spinner) afin de s'affranchir d'une éventuelle orientation préférentielle des cristallites. L'acquisition est effectuée sous atmosphère et température ambiante.

### 2.3.2.3 Méthode d'analyse Rietveld

La méthode d'analyse Rietveld a été employée afin de réaliser l'affinement structural des phases cyclosilicates de terres rares [Rie69]. La proportion volumique des phases silicates de terres rares contenues dans les échantillons oxyde/verre a également été quantifiée à l'aide de cette méthode. Cette dernière consiste à simuler et ajuster au diffractogramme expérimental un modèle cristallographique de l'échantillon. Pour cela, le logiciel libre « FullProf Suite » a été utilisé [Rod90].

L'affinement structural du composé de référence LaB<sub>6</sub> (NIST-SRM660, cubique Pm3m) a tout d'abord permis de déterminer les paramètres de résolution instrumentale (aberrations liées à l'instrument : divergences radiales et axiales telles que l'alignement de la source avec l'échantillon par exemple). La phase Ca<sub>3</sub>Y<sub>2</sub>(Si<sub>3</sub>O<sub>9</sub>)<sub>2</sub>, a ensuite été sélectionnée comme modèle structural d'entrée puisqu'elle est l'unique isomorphe de la série Ca<sub>3</sub>RE<sub>2</sub>(Si<sub>3</sub>O<sub>9</sub>)<sub>2</sub> (RE= Nd, Sm, Gd, Dy et Yb) référencée dans les bases de données cristallographiques [Yam97]. La forme des pics a été décrite par la fonction pseudo-Voigt :

$$I(2\theta) = \alpha L(2\theta) + (1-\alpha) G(2\theta) \quad (\text{Eq. 7})$$

Elle combine à la fois les profils Gaussien (G) et Lorentzien (L). De plus, l'évolution de la dépendance du caractère Gaussien et Lorentzien  $\alpha(2\theta)$  à l'angle  $2\theta$  a été pris en compte lors de l'affinement. La largeur à mi-hauteur (FWHM) des pics a été modélisée par la fonction de Cagliotti avec les paramètres U, V et W affinés :

$$\text{FWHM} = (U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W)^{1/2} \quad (\text{Eq. 8})$$

L'affinement des paramètres de structure tels que le facteur de structure, le facteur d'agitation thermique, les paramètres de mailles (a, b, c et les angles  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  selon la structure considérée) ont également été effectués. Enfin, la position des atomes dans la maille ainsi que le taux d'occupation Ca/RE dans les différents sites interstitiels ont été recalculés. Une soixantaine de paramètres ont au total été affinés.

La méthode Rietveld a également permis de quantifier la fraction volumique relative des phases cristallines dans les échantillons oxyde/verre sous forme de billes. La proportion de phase amorphe n'est pas prise en compte dans cette estimation.

La pertinence de l'affinement est caractérisée par une courbe résiduelle qui traduit la différence entre le diagramme expérimental et celui calculé. Il existe également des facteurs de confiance qui permettent de quantifier la fiabilité de l'affinement. Le facteur de profil pondéré  $R_{wp}$  (Eq. 9), le facteur de profil observé  $R_p$  ou  $R_{exp}$  (Eq. 10) ainsi que le facteur  $\chi^2$  qui s'exprime comme le rapport de ces deux précédents facteurs, élevé au carré (Eq. 11).

$$R_{wp} = \left( \frac{\sum w_i (Y_i - Y_{i\text{calc}})^2}{\sum w_i Y_i^2} \right)^{1/2} \quad (\text{Eq. 9})$$

$$R_p = \frac{\sum |Y_i - Y_{i\text{calc}}|}{\sum Y_i} \quad (\text{Eq. 10})$$

$$\chi^2 = \left( \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right)^2 \quad (\text{Eq. 11})$$

Où  $Y_i$  est l'intensité observée en un point  $i$ ,  $Y_{i\text{calc}}$  l'intensité calculée et  $W_i$ , le poids statistique de chaque réflexion au point  $i$ .

Il existe également des facteurs d'accord cristallographiques tels que  $R_{\text{Bragg}}$  (Eq. 12) et  $R_F$  (Eq. 13) qui permettent de quantifier la validité du modèle structural. Ces facteurs doivent respectivement être inférieurs à 10 % et 5% [Tob06].

$$R_B = 100 \cdot \frac{\sum_k |I_k^{\text{obs}} - I_k^{\text{calc}}|}{\sum_k |I_k^{\text{obs}}|} \quad (\text{Eq. 12})$$

$$R_F = 100 \cdot \frac{\sum_k |F_k^{\text{obs}} - F_k^{\text{calc}}|}{\sum_k |F_k^{\text{obs}}|} \quad (\text{Eq. 13})$$

Où  $I_k$  est l'intensité intégrée observée ou calculée à partir du modèle structural et  $F_k$  le facteur de structure qui comprend notamment les positions angulaires, les facteurs de diffusion atomiques, les taux d'occupation des sites et les paramètres d'agitation thermique.

### 2.3.3 Microscopie Electronique à Balayage (MEB) et microanalyse élémentaire

#### 2.3.3.1 Préparation métallographique

Avant observation par Microscopie Electronique à Balayage (MEB), les échantillons bruts ont fait l'objet d'un enrobage à froid dans une résine de type Epoxy. Ces derniers sont tout d'abord polis manuellement à l'aide de papiers abrasifs en carbure de silicium (SiC) à granulométrie décroissante (de 45 à 4  $\mu\text{m}$ ). Des feutres imprégnés de pâte diamantée d'une granulométrie variant de 6 à 0,25  $\mu\text{m}$  sont ensuite utilisés de manière à atteindre une qualité miroir. Des lubrifiants tels que l'éthanol ont été utilisés lors des opérations de polissage. Les échantillons sont finalement nettoyés aux ultrasons dans un bain d'éthanol puis séchés sous flux d'air chaud. Le dépôt de carbone (15 nm) en surface de la résine s'effectue par évaporation sous vide de graphite et permet un écoulement à la masse des charges apportées par le faisceau d'électrons.

#### 2.3.3.2 Microscopie Electronique à Balayage et microanalyse EDS

Trois Microscopes Electroniques à Balayage (MEB) complémentaires ont été utilisés dans cette étude.

Les observations micrographiques ont été réalisées à l'aide du MEB ZEISS (DSM 982 GEMINI), équipé d'un canon à émission de champ. Ce type de canon garantit une résolution spatiale plus élevée qu'un canon conventionnel (filament de tungstène) et permet de réaliser des images à forts grossissements. L'imagerie en mode électrons rétrodiffusés (BSE) a principalement été employée afin d'observer le contraste chimique des phases. La quantité d'électrons rétrodiffusés par les atomes constitutifs d'une phase est directement proportionnelle à son numéro atomique moyen. Les zones claires seront donc constituées d'éléments chimiques « lourds » tandis que les contrastes sombres seront constitués d'atomes plus « légers ». La tension d'accélération utilisée pour l'imagerie est de 5 à 10 kV.

L'analyse chimique élémentaire par spectrométrie de dispersion d'énergie de photons X (EDS), a été opérée par le biais du MEB ZEISS (DSM 962). Ce dernier est doté d'un canon à électron à émission thermoïonique (filament de tungstène) et d'un détecteur KeveX de technologie SDD (Silicon Drift Detector). Cela permet une analyse élémentaire locale à une échelle de l'ordre de 1  $\mu\text{m}^3$  et délivre une haute qualité analytique à fort taux de comptage (rapport pic/bruit élevé).

Les analyses EDS, dont les conditions sont reportées dans la table 4, ont été réalisées quantitativement à partir de témoins composés. Pour cela, l'acquisition spectrale de verres étalons ou céramiques d'oxydes élémentaires dont on connaît la composition a tout d'abord été effectuée. Dans des conditions d'analyse rigoureusement identiques, le rapport de l'intensité d'un pic d'émission à celui d'un étalon a permis d'obtenir la concentration pondérale de cet élément dans l'échantillon. La teneur en oxygène a été déterminée par stœchiométrie.

Table 4 : Conditions d'analyse élémentaire en EDS

Conditions d'analyse		Eléments	Raie d'émission X	Energie (keV)
Tension	15 kV	Ca	K $\alpha$	3,69
Courant de sonde	1 nA	Al	K $\alpha$	1,49
Détecteur SDD	22 mm	Si	K $\alpha$	1,74
Acquisition	30 s	Mg	K $\alpha$	1,26
Constante de temps	0,25 $\mu$ s	Fe	K $\alpha$	6,40
		Gd	L $\alpha$	6,06
		Nd	L $\beta$	5,72
		Sm	L $\alpha$	5,63
		Dy	L $\alpha$	6,49
		Yb	L $\alpha$	7,18

Quel que soit l'échantillon considéré, au minimum cinq pointés d'analyse sont effectués pour déterminer la composition des phases observées. Les barres d'erreur associées à ces mesures correspondent à l'écart-type. Lorsque de nombreuses phases coexistent dans une zone restreinte de l'échantillon, la distribution des éléments au sein de ces phases a été déterminée via l'acquisition d'images spectrales au seuil des éléments considérés. Dans les échantillons massifs RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CAS, les profils de concentration ont été réalisés à travers le volume de verre depuis l'interface avec le substrat. Un pas de 2  $\mu$ m à 4  $\mu$ m a été sélectionné selon la distance à laquelle la concentration en RE dans le verre est nulle.

Le MEB ZEISS (Merlin), à canon à émission de champ, a ponctuellement été utilisé puisqu'il combine simultanément une haute qualité analytique et d'imagerie. Ce dernier dispose d'un courant de sonde compris entre 10 pA et 300 nA sous une tension de 0,02 V à 30 kV. Des grossissements jusqu'à  $\times 2\,000\,000$  peuvent être atteints avec une résolution maximale de 0,6 à 3 nm selon les conditions d'utilisation. L'appareil est équipé d'un système de détection EDS et de spectrométrie de rayons X à dispersion de longueur d'onde (WDS) à haute résolution spectrale. Cela se traduit par une limite de détection de 10 à 100 fois plus faible qu'en EDS selon les éléments sondés. De plus, l'analyse WDS présente l'avantage de compter les photons d'une longueur d'onde donnée. Cela nous a été utile pour analyser les teneurs en Yb qui présente une raie d'émission M (1,52 eV) proche de celle de l'Al (1,49 eV).

### 2.3.3.3 Analyse et traitement d'images

Le traitement et l'analyse d'images numériques obtenues par MEB en électrons rétrodiffusés a été employée afin de déterminer la fraction surfacique des phases cristallines, la dimension des cristaux dans les billes de verres ainsi que les épaisseurs de silicates de terres rares formés à l'interface dans les échantillons massifs.

Pour cela, l'acquisition des images a été effectuée à des grossissements et une résolution (pixel/ $\mu\text{m}$ ) adaptés à la dimension de l'objet à analyser (table 5). Une attention particulière a été portée sur le réglage du contraste de l'image afin de discriminer au mieux les différentes phases présentes.

Table 5 : Paramètres d'acquisition des images

Dimension de l'objet ( $\mu\text{m}$ )	Résolution minimale (Px/ $\mu\text{m}$ )	Champs analysé ( $\text{mm}^2$ )
~ 1	16	0,5
~ 5	11	1
~ 20	5	5
~ 50	3	15

Le logiciel libre ImageJ [Ras97] a ensuite été utilisé afin de réaliser les différentes opérations de traitement d'images. Un seuillage manuel des niveaux de gris a tout d'abord été effectué afin de segmenter les différentes phases présentes par binarisation. Des opérations d'érosion ont parfois été nécessaires afin de supprimer les particules qui ne font pas l'objet de l'analyse statistique.

L'aire occupée ( $\text{px}^2$ ) par chacune des phases cristallines a respectivement été mesurée dans l'image binaire. Ces données ont ensuite permis de quantifier la fraction surfacique couverte par une phase A dans une phase B.

Afin de convertir les px en  $\mu\text{m}$ , l'image a été calibrée en utilisant la largeur du champ en pixel et sa correspondance en  $\mu\text{m}$ . L'épaisseur des phases formées dans les échantillons massifs a ensuite pu être mesurée. Pour cela, l'aire couverte par la phase considérée ( $\mu\text{m}^2$ ) a été divisée par la largeur du champ rectangulaire ( $\mu\text{m}$ ) de l'image. Les particules détachées de la couche dense d'interaction n'ont pas été pris en compte dans l'estimation de l'épaisseur.

La taille des précipités dans les billes de verre a également été déterminée grâce à un détourage et une analyse automatique des paramètres morphologiques (diamètre, rapport d'aspect, circularité ...). Les cristaux n'étant généralement pas circulaires, seule la plus

grande dimension entre la longueur et la largeur d'un cristal a été considérée. Dans l'analyse statistique, seuls les cinq cristaux de plus grande dimension ont été pris en compte.

### 2.3.4 Microsonde électronique de Castaing

La solubilité en RE des oxydes élémentaires ( $RE_2O_3$ ) et/ou des silicates de terres rares (apatite, cyclosilicate ...) dans les billes de verre a été déterminée par analyse à la microsonde électronique de Castaing (CAMECA SX100) du Service Commun de Microscopies Electroniques et Microanalyses (SCMEM) de l'Université de Lorraine. Ce dernier est équipé de cinq spectromètres WDS chacun constitué d'un monochromateur d'orientation connue ( $2d_{hkl}$  fixe).

La concentration en cations RE dissous dans la matrice vitreuse est mesurée à environ 10  $\mu m$  des cristaux considérés. Un faisceau d'électrons focalisé ( $\leq 1 \mu m$ ), généré par un filament de tungstène sous une tension de 15 kV, est donc nécessaire afin d'éviter la surestimation de la teneur en RE provenant de cristaux adjacents. Un courant de sonde de 20 nA est employé afin d'obtenir un signal plus important tout en conservant une résolution convenable. Des standards composés sont utilisés pour la quantification des éléments du verre et des cations terres rares. La teneur en oxygène est déterminée par stœchiométrie. L'ensemble des résultats présentés sont des moyennes réalisées sur dix points de mesure avec écart type. Les conditions d'analyse sont reportées dans la table 6.

Table 6 : Conditions d'analyse élémentaire en microsonde électronique de Castaing

Conditions d'analyse		Eléments	Cristal	Formule	Témoins	Formule
Tension	15 kV	Ca	PET	$C_5H_{12}O_4$	Andradite	$Ca_3Fe_2(SiO_4)_3$
Courant de sonde	20 nA	Al	TAP	$C_8H_5O_4Ti$	Alumine	$Al_2O_3$
Acquisition pic	10 s	Si	TAP	$C_8H_5O_4Ti$	Albite	$NaAlSi_3O_8$
Acquisition Bkg	5 s	Mg	TAP	$C_8H_5O_4Ti$	Forsterite	$Mg_2SiO_4$
Constante de temps	3 $\mu s$	Fe	LIF	LiF	Andradite	$Ca_3Fe_2(SiO_4)_3$
		RE	LIF	LiF	Sulfures/phosphates de RE	$Gd_2S_3$ ou $REPO_4$

## Conclusion

Dans ce chapitre, les méthodes et techniques expérimentales mises en oeuvre au cours de cette étude ont été présentées. La méthodologie employée pour déterminer la séquence réactionnelle ainsi que les grandeurs thermodynamiques (limites de solubilités) et cinétiques (coefficient de diffusion) intervenant lors la dissolution à haute température des terres rares dans le CMAS a été décrite. Les CMAS sont élaborés sous forme de verres alors que les terres rares sous forme d'oxydes élémentaires proviennent de poudres commerciales. A l'inverse, les silicates de terres rares sont synthétisés par voie solide à haute température. La caractérisation de ces matériaux issus de la synthèse est présentée dans le chapitre suivant.





# Chapitre 3

## Caractérisation des CMAS et des phases apatite et cyclosilicate issus de la synthèse

<b>Introduction.....</b>	<b>72</b>
<b>3.1 Etude de la cristallisation intrinsèque des CMAS .....</b>	<b>73</b>
3.1.1 Le CMAS du système CaO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> .....	73
3.1.2 Les CMAS du système CaO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MgO-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> .....	75
<b>3.2 Détermination de la température de liquidus des CMAS.....</b>	<b>79</b>
3.2.1 Evolution de l'intensité du pic principal de diffraction.....	79
3.2.2 Analyse thermique différentielle .....	80
<b>3.3 Estimation de la viscosité des CMAS .....</b>	<b>82</b>
<b>3.4 Synthèse et caractérisation de la phase apatite et cyclosilicate .....</b>	<b>85</b>
3.4.1 Synthèse et caractérisation de la phase apatite.....	85
3.4.2 Synthèse et caractérisation de la phase cyclosilicate .....	88
<b>3.5 Caractérisation structurale de la phase cyclosilicate .....</b>	<b>93</b>
3.5.1 Affinement structural de la phase cyclosilicate par la méthode Rietveld .....	93
3.5.2 Distribution de la terre rare et du calcium dans les sites cristallographiques de la phase cyclosilicate.....	100
3.5.3 Comparaison cristallochimique avec la phase apatite.....	102
<b>Conclusion.....</b>	<b>103</b>

# Introduction

L'étude bibliographique a mis en évidence la grande variété de composition des CMAS observés sur pièce de retour de vol qui peuvent parfois contenir jusqu'à 10 éléments chimiques. Des CMAS de composition simplifiée sont donc nécessaires à la compréhension des phénomènes physico-chimiques liés à leur interaction avec les composants de la barrière thermique. Ces CMAS modèles doivent toutefois comporter une importante fraction de phase liquide à la température de 1200°C, représentative de celle estimée en surface des aubes de turbine. Dans ce chapitre, quatre compositions de CMAS modèles ont donc été sélectionnées dans le système CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> (CAS) et CaO-MgO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> (CMAS-Fe). De multiples maintiens isothermes ont ensuite été réalisés afin de déterminer la température de liquidus, le domaine de cristallisation ainsi que la nature des phases précipitées dans ces CMAS. La viscosité de ces CMAS, l'un des paramètres pouvant affecter la cinétique de dissolution de la barrière thermique, a également été estimée à 1200°C par paramétrage du modèle VFT.

Après avoir réalisé la caractérisation physico-chimique du milieu silicaté, la synthèse des phases apatite et cyclosilicate dont on veut étudier la dissolution a été entreprise. En effet, la phase apatite Ca<sub>2</sub>Gd<sub>8</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2</sub> est l'une des phases qui participe à la limitation de l'infiltration du CMAS lors de l'interaction avec la barrière thermique. Cette phase apatite présente un rapport SiO<sub>2</sub>/CaO généralement supérieur à celui des CMAS réels ou modèles tel que le CAS utilisé lors de cette étude. La phase cyclosilicate a aussi été sélectionnée parmi les composés ternaires CaO-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> [Poer17] afin d'étudier la dissolution d'un silicate de gadolinium qui possède un rapport SiO<sub>2</sub>/CaO inférieur à celui du CAS. La caractérisation structurale de ces deux phases a ensuite été menée afin de vérifier la pureté de la poudre après chacune des étapes de la synthèse. Contrairement à la phase apatite, les données structurales de la phase cyclosilicate Ca<sub>3</sub>RE<sub>2</sub>(Si<sub>3</sub>O<sub>9</sub>)<sub>2</sub> (RE = terres rares) n'existent que pour l'isomorphe à l'yttrium [Yam97]. Une étude par diffraction au rayonnement synchrotron a donc été réalisée en substituant l'yttrium par diverses terres rares (RE = Nd, Sm, Gd, Dy et Yb) dans la phase cyclosilicate. Un affinement structural par la méthode de Rietveld a ensuite été effectué afin de déterminer l'influence de la terre rare sur la structure de cette phase.

### 3.1 Etude de la cristallisation intrinsèque des CMAS

Le premier CMAS sélectionné a été la composition de l'eutectique à 1170°C du système ternaire CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> (CAS). Il présente l'avantage d'être très simple et d'être liquide à une température proche de celle généralement estimée à la surface de la barrière thermique (1200°C). Les oxydes MgO et Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ont ensuite été rajoutés (respectivement 10 %mol et 5 %mol) afin de se rapprocher des compositions observées sur pièces. La composition nommée CMAS-Fe 1 présente un rapport CaO/SiO<sub>2</sub> = 0,4 identique à celui du CAS. Enfin, les compositions « CMAS-Fe 2 et 3 » ont été obtenues en faisant varier respectivement le rapport CaO/SiO<sub>2</sub> à 0,8 et 1,6 tout en conservant les teneurs en oxydes Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO et Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> du CMAS-Fe 1 fixes (table 1). Ces compositions couvrent notamment le large domaine silico-calcique observé sur des CMAS réels et permettent de faire varier leurs caractéristiques acido-basiques.

Table 1 : Composition théorique des CMAS modèles utilisés au cours de cette étude

Verres	CaO/SiO <sub>2</sub>	Composition (% mol)				
		CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO
CAS	0,4	26	64	9	/	/
CMFAS-1	0,4	23	54	8	5	10
CMFAS-2	0,8	34	43	8	5	10
CMFAS-3	1,6	47	30	8	5	10

#### 3.1.1 Le CMAS du système CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>

Le verre CAS dont les données thermodynamiques [Mao06] prédisent une température de fusion eutectique à 1170°C a été maintenu à 1150°C pendant 20 h afin d'induire sa dévitrification. Les phases formées ont été identifiées à l'aide de cartographies élémentaires EDS au seuil K $\alpha$  respectif des éléments Ca, Al et Si (Fig. 3-1).

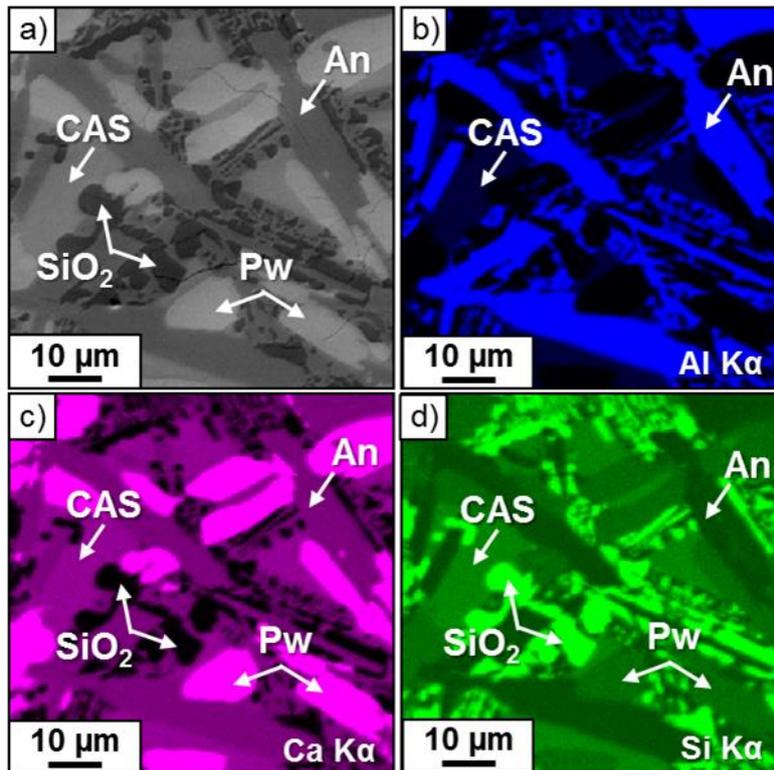


Figure 3-1 : Micrographie (a) et cartographie élémentaire EDS Al (b), Ca (c) et Si (d) du CAS après traitement de dévitrification à 1150°C pendant 20 h

La composition de ces phases correspond à celle de la phase anorthite  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ , d'un polymorphe de la phase  $\text{CaSiO}_3$  et de la silice  $\text{SiO}_2$ . Il s'agit des trois composants qui forment l'eutectique à 1170°C en accord avec les données du diagramme de phases du système  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  [Mao06]. La présence résiduelle de la phase liquide CAS indique néanmoins que les conditions d'équilibre stable ne sont pas encore atteintes après 20 h de maintien isotherme. La composition mesurée de ces phases est indiquée dans la table 2.

Table 2 : Composition élémentaire, mesurée par analyse EDS quantitative, des phases observées dans le CAS après traitement de dévitrification à 1150°C pendant 20 h

Phases cristallines	Formule chimique	Composition (% at.)			
		Ca	Al	Si	O
Silice	$\text{SiO}_2$	0,6 (0,4)	0,9 (1,4)	31,7 (1,0)	66,2 (0,3)
Pseudo-wollastonite	$\text{CaSiO}_3$	20,1 (0,2)	0,3 (0,2)	19,7 (0,3)	59,9 (0,3)
Anorthite	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	7,1 (0,2)	13,8 (0,5)	17,1 (0,5)	62,0 (0,1)

Ce mélange de phases cristallisées obtenu après 20 h de traitement isotherme à 1150°C a ensuite été caractérisé par ATD. Le thermogramme correspondant est présenté en Fig. 3-2. Lors de la première montée en température, un large pic endothermique compris entre 1150°C et 1250°C est observé. La température de début du pic de fusion est inférieure à la température de solidus (1170°C) prédit par la thermodynamique. Cela s'explique

notamment par la présence d'une phase liquide en plus des trois composants de l'équilibre eutectique qui permet d'initier la dissolution de ces phases à des températures inférieures à 1170°C. Lors de la seconde montée en température, la transition vitreuse est observée autour de 780°C. Ceci est en accord avec la fusion complète des constituants cristallisés lors de la première montée en température et l'absence de recristallisation lors du refroidissement.

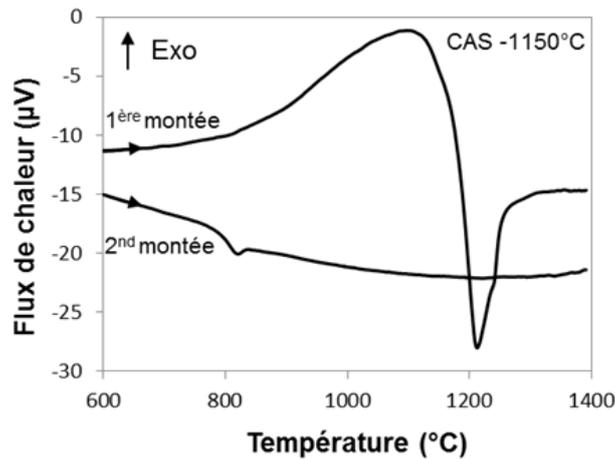


Figure 3-2 : Thermogramme ATD (10°C/min) du CAS après traitement de dévitrification à 1150°C pendant 20 h

### 3.1.2 Les CMAS du système CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>

La description thermodynamique des équilibres entre phases dans ce système quinaire n'est pas établie. En l'absence de données sur la température de liquidus de ces CMAS-Fe, une série de traitements isothermes a été conduite entre 1125°C et 1225°C pendant 24 h (pas de 25°C) suivie d'une trempe thermique. Les observations MEB ont tout d'abord permis de détecter la présence ou non de cristaux dans les verres du système CMAS-Fe (table 3). Les trois verres CMAS-Fe apparaissent partiellement cristallisés à des températures inférieures ou égales à 1175°C. Plus aucun cristal n'est détecté dans le verre CMAS-Fe 1 et CMAS-Fe 2 après un maintien isotherme respectivement à 1200°C et 1225°C. A l'inverse, le verre CMAS-Fe 3 présente toujours une importante fraction de cristaux après un traitement isotherme à 1225°C.

Table 3 : Observation en surface par MEB et microscopie optique des CMAS-Fe après traitement de dévitrification entre 1125°C et 1225°C pendant 24 h

Température (°C)	1125	1150	1175	1200	1225
CMAS-Fe1	Cristallisé	Cristallisé	Cristallisé	/	/
CMAS-Fe2	Cristallisé	Cristallisé	Cristallisé	Quelques cristaux	/
CMAS-Fe3	Cristallisé	Cristallisé	Cristallisé	Cristallisé	Cristallisé

Les micrographies MEB pour lesquelles les cristaux répartis dans les différents CMAS-Fe ont fait l'objet d'analyses EDS sont présentées en Fig.3. Des analyses par DRX ont également permis de confirmer la nature des cristaux (Fig. 4).

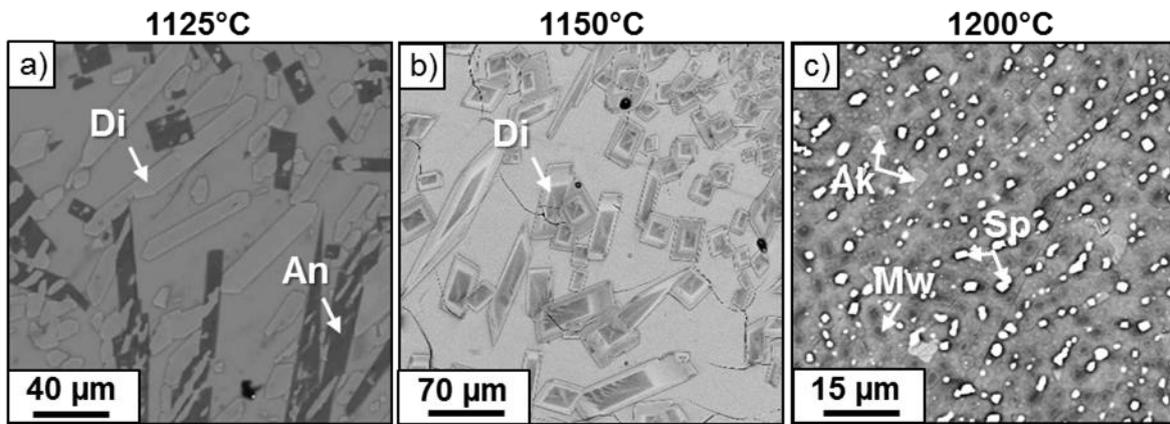


Figure 3-3 : Micrographies BSE après traitement de dévitrification pendant 24 h à 1125°C du CMAS-Fe 1 (a), 1150°C du CMAS-Fe 2 (b) et 1200 °C du CMAS-Fe 3 (c)

Le traitement de dévitrification du CMAS-Fe 1 à 1125°C conduit à la formation de la phase anorthite  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  qui cristallise dans le système triclinique. La phase diopside  $\text{Ca}(\text{Mg,Fe})(\text{Si,Al})_2\text{O}_6$  de structure monoclinique qui contient du Fe et Al en solution solide a également été identifiée (Fig. 3-3a). Cette solution solide est notamment responsable d'un léger décalage des pics de diffraction par rapport au diagramme de référence de la phase diopside  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ . Cette dernière phase est connue pour former une solution solide continue avec la phase hedenbergite  $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$  [Dee97]. De plus, l'introduction de Fe dans sa structure permet la substitution de  $\text{Si}^{4+}$  par  $\text{Al}^{3+}$  lorsqu'il possède un degré d'oxydation +III. Il s'agit d'une substitution couplée  $\text{Mg}^{\text{II}}\text{Si}^{\text{IV}} \leftrightarrow \text{Fe}^{\text{III}}\text{Al}^{\text{III}}$  [Mor88]. Une légère bosse de diffusion centrée autour de  $30^\circ 2\theta$  caractéristique de la phase amorphe est également observée en plus de pics de diffractions associées à ces deux phases (Fig. 3-4a).

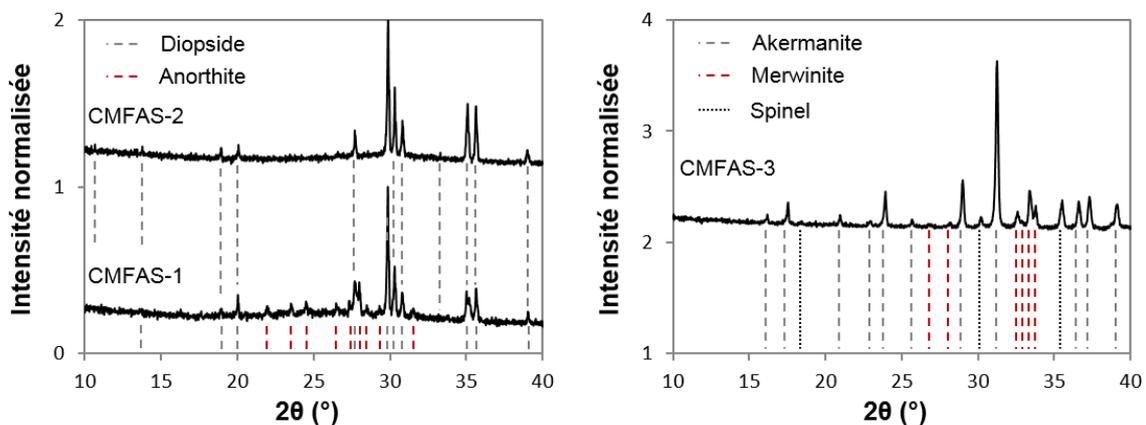


Figure 3-4 : Diffractogrammes après traitement de dévitrification pendant 24 h à 1125°C du CMAS-Fe 1, à 1150°C du CMAS-Fe 2 (a) et à 1200 °C du CMAS-Fe 3 (b)

Des cristaux de diopside sont également détectés dans le CMAS-Fe 2 après un traitement thermique à 1150°C (Fig. 3-3b). Un contraste chimique entre le cœur et la périphérie de ces cristaux est observé sur les micrographies suggérant que la composition évolue au cours de la durée du traitement thermique. La position des pics de diffraction de cette phase diopside est néanmoins analogue à celle identifiée dans le CMAS-Fe1 (Fig. 3-4a).

Le traitement de dévitrification à 1200°C du CMAS-Fe 3 conduit à la formation de trois phases cristallines (Fig. 3-3c). Cet assemblage correspond aux phases akermanite  $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$  tétragonale, merwinite  $\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$  monoclinique et spinelle  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  de structure cubique à faces centrées (Fig. 3-4b). La phase akermanite est connue pour former une solution solide complète avec la phase gehlenite  $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{Al},\text{Si})\text{O}_7$  de même structure. Ces phases portent le nom générique de mélilite. L'ensemble des phases formées à l'issue de ces maintiens isothermes est résumé dans la table 4.

Table 4 : Structure cristalline des phases observées dans les CMAS-Fe après traitement de dévitrification pendant 24 h à 1125°C du CMAS-Fe 1 (a), 1150°C du CMAS-Fe 2 (b) et 1200 °C du CMAS-Fe 3 (c)

Verres	Phases cristallines	Formule chimique	Structure cristalline
CMAS-Fe 1	Anorthite	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	Triclinique (P-1)
	Diopside	$\text{Ca}(\text{Mg},\text{Fe})(\text{Si},\text{Al})_2\text{O}_6$	Monoclinique (C2/c)
CMAS-Fe 2	Diopside	$\text{Ca}(\text{Mg},\text{Fe})(\text{Si},\text{Al})_2\text{O}_6$	Monoclinique (C2/c)
	Melilite	$\text{Ca}_2(\text{Mg},\text{Al})(\text{Si},\text{Al})_2\text{O}_7$	Tétragonale (P-421m)
CMAS-Fe 3	Merwinite	$\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$	Monoclinique (P21/a)
	Spinelle	$\text{MgFe}_2\text{O}_4$	C.F.C (Fd3m)

Il ressort de cette étude que l'ajout de MgO et de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  dans les CMAS modèles a un impact important sur leur comportement en cristallisation. Le rôle du Fe sur la cristallisation des verres d'aluminosilicates de calcium est cependant complexe à interpréter puisqu'il dépend de son rôle structural et de sa spéciation ( $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ ) dans ces verres. L'état redox dans le verre est défini par la composition du mélange silicaté, la pression partielle d'oxygène ainsi que par la température [Mys06]. L'augmentation de la basicité d'un silicate fondu stabilise notamment le plus haut degré d'oxydation du Fe [Bor17, Kre91]. Cette évolution a notamment été mise en évidence par le calcul du rapport  $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$  effectué à 1200°C à l'aide du logiciel seqsi. En effet, il résulte de cette modélisation que le liquide résiduel (83 % vol.) du CMAS-Fe 1 en équilibre avec les phases diopside et spinelle comporte 69 % de  $\text{Fe}^{\text{III}}$ . L'augmentation de la teneur en oxyde basique CaO dans le CMAS-Fe 2 résiduel (52 % vol.) en équilibre avec les phases diopside, spinelle, melilite et pseudo-wollastonite conduit à un rapport  $\text{Fe}^{\text{III}}/(\text{Fe}^{\text{II}}+\text{Fe}^{\text{III}})$  de 0,76. Celui associé à la phase liquide du CMAS-Fe 3 n'a pas été

déterminé car il apparaît entièrement cristallisé à 1200°C dans cette modélisation (phases melilite, merwinite,  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  et spinelle). Par conséquent, les ions  $\text{Fe}^{\text{II}}$  davantage présents dans ces deux premiers CMAS ainsi que leur plus grande mobilité peuvent notamment expliquer la présence de Fe en solution solide dans les phases diopside [Sor05].

D'après les diagrammes de phases du système  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  [Mao06] et celui contenant 10 % en masse de MgO supplémentaire [Zal15, Lev64] (Fig. 3-5), les domaines de cristallisation des phases  $\text{SiO}_2$  (Cr), pseudo-wollastonite (PW), anorthite  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  (An), et mullite  $\text{Al}_6\text{Si}_4\text{O}_{13}$  (Mu) sont significativement réduits avec l'apparition des phases riches en MgO. Dans le domaine de composition des CMAS étudiés, la formation de la phase diopside  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$  (Di) devient prépondérante face à la silice et aux silicates tels que  $\text{CaSiO}_3$  (PW). Ceci est notamment cohérent avec les résultats obtenus après dévitrification des CMAS-Fe 1 et 2.

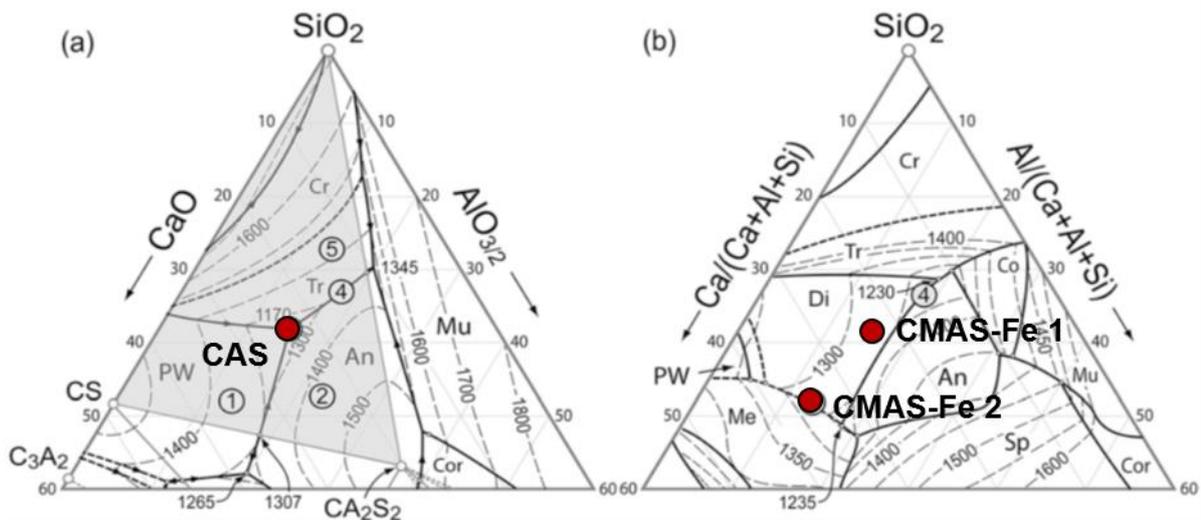


Figure 3-5 : Projection de liquidus dans la région siliceuse du diagramme de phases  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  (a) et influence de l'addition de 10 % en masse de MgO (b) issues de [Zal15] et réadapté de [Lev64]

L'augmentation du rapport  $\text{CaO/SiO}_2$  conduit à la formation de silicates qui présentent des teneurs en Ca plus élevées. En effet, le CMAS-Fe 3 qui possède le rapport  $\text{CaO/SiO}_2$  le plus élevé (= 1,6) parmi ces trois compositions, cristallise en partie sous la forme de la phase merwinite  $\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$  et de la phase akermanite  $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$  (melilite). Ces observations sont notamment compatibles avec les données du diagramme  $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  dans la région riche en CaO. La section quasi-binaire  $\text{CaO-SiO}_2$  à 1300°C avec des teneurs constantes respectives de 10 % et 15 % en masse de MgO et d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  est schématiquement représentée en Fig. 3-6. De plus, la présence simultanée de  $\text{FeO}_x$  (10 % mol) et de MgO (10 % mol) dans ce système  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  a pour effet de réduire la fraction

liquide enrichie en CaO le long du joint CaO-SiO<sub>2</sub> [Poer18]. Par conséquent, il est probable que les domaines de cristallisation des phases melilite et merwinite soient davantage étendus.

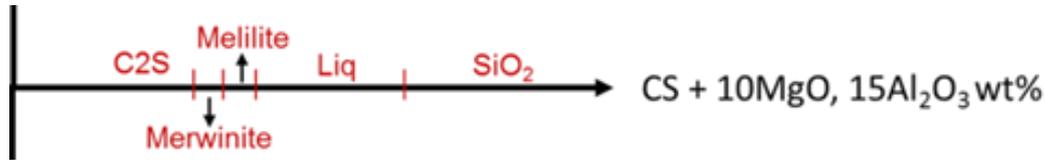


Figure 3-6 : Section quasi-binaire CaO-SiO<sub>2</sub> à 1300°C avec une teneur constante respective de 10 % et 15 % en masse de MgO et d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> schématisé à partir de [Lev64].

## 3.2 Détermination de la température de liquidus des CMAS

### 3.2.1 Evolution de l'intensité du pic principal de diffraction

La thermodynamique définit la température de liquidus comme la température maximale à laquelle le dernier cristal coexiste avec le liquide. Les observations MEB réalisées dans la section précédente ont permis d'estimer en première approche l'intervalle de température de liquidus à  $\pm 25^\circ\text{C}$ . Cette dernière a ensuite été déterminée avec davantage de précision à partir des clichés de diffraction selon la méthode proposée par Abel et al. [Abe13]. Elle consiste à porter l'intensité du pic de diffraction principal (nombre de coups) en fonction de la température à laquelle le traitement de dévitrification isotherme a été réalisé. L'extrapolation linéaire à intensité nulle permet d'accéder à la température de liquidus.

Les diagrammes de diffraction du verre CMAS-Fe 2 ont été utilisés à titre d'exemple (Fig. 3-7a). L'ensemble des pics de diffraction proviennent de la phase diopside. L'intensité du pic principal situé entre 29,5 et 30°(2 $\theta$ ) décroît linéairement entre 1125°C et 1200°C (Fig. 3-7b). L'intersection avec l'axe des abscisses conduit à une température de liquidus de 1210°C. La même procédure a été employée pour le verre CMAS-Fe 1 conduisant à une température de liquidus de 1185°C. Celle du CMAS-Fe 3 est estimée à une température d'environ 1300°C mais des traitements isothermes complémentaires sont nécessaires afin de la déterminer avec une meilleure précision. Compte-tenu de sa température de liquidus élevée et de la forte fraction cristallisée à 1200°C, le CMAS-Fe 3 ne sera pas retenu pour les études d'interaction avec l'oxyde de gadolinium (chapitre 5).

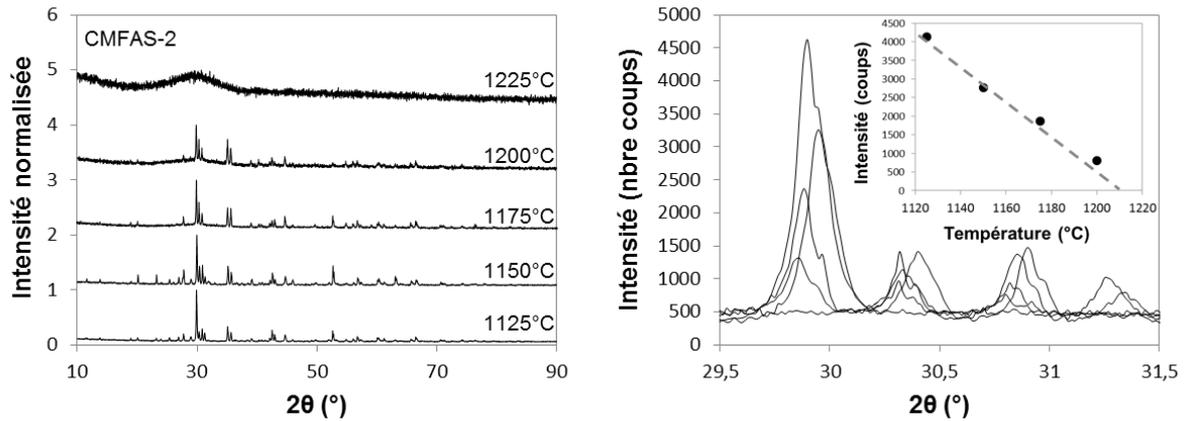


Figure 3-7 : Diffractogrammes du CMAS-Fe 2 après traitement de dévitrification entre 1125°C et 1225°C pendant 24 h (a) et évolution de l'intensité du pic 100 % de la phase diopside en fonction de la température (b)

### 3.2.2 Analyse thermique différentielle

L'analyse thermique différentielle est également un moyen adéquat pour déterminer la température de liquidus des verres qui cristallisent aisément lors de la montée en température.

Le thermogramme du verre CAS obtenu lors de la montée et la descente en température à 10°C/min est illustré en Fig. 3-8. Il est caractéristique d'un verre qui présente une forte tolérance à la surfusion. En effet, le verre CAS présente uniquement un changement de la ligne de base autour de 785°C associé au phénomène de transition vitreuse ( $T_g$ ). Cette valeur est typique de celles observées dans les verres de silicates.

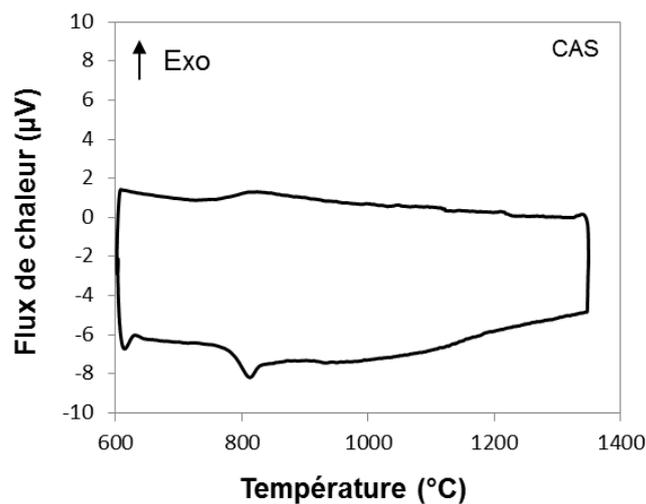


Figure 3-8 : Thermogrammes ATD (10°C/min) des CMAS modèles de composition simplifiée (CAS, CMAS et CFAS)

A l'inverse, les verres CMAS-Fe manifestent de nombreux exothermes liés à la cristallisation lors de la montée et la descente en température (Fig. 3-9). Il est possible qu'ils soient corrélés à la formation des phases diopside (CMAS-Fe 1 et 2), anorthite (CMAS-Fe 1),

spinelle, merwinite et melilite (CMAS-Fe 3) précédemment observées lors des traitements de dévitrification isotherme. L'interprétation rigoureuse de ces signaux reste toutefois délicate puisque la formation de phases métastables, cinétiquement favorisée, peut également intervenir lors de la montée en température.

De plus, les températures correspondant aux endothermes observées pour le CMAS-Fe 1 (1180°C et 1225°C) et pour le CMAS-Fe 2 (1225°C et 1260°C) sont inférieures à la température de fusion individuelle des phases diopside (1391°C) et anorthite (1553°C). Les phases spinelles (~ 1900°C), akermanite (1454°C) et merwinite (1570°C) présentent également une température de fusion qui excède celle observée lors de la montée en température du CMAS-Fe 3. L'obtention d'une phase liquide à ces températures s'explique donc probablement par la présence d'assemblages eutectiques. Ces endothermes coïncident avec les températures de liquidus précédemment déterminées à partir de l'extrapolation à intensité nulle des pics de diffraction.

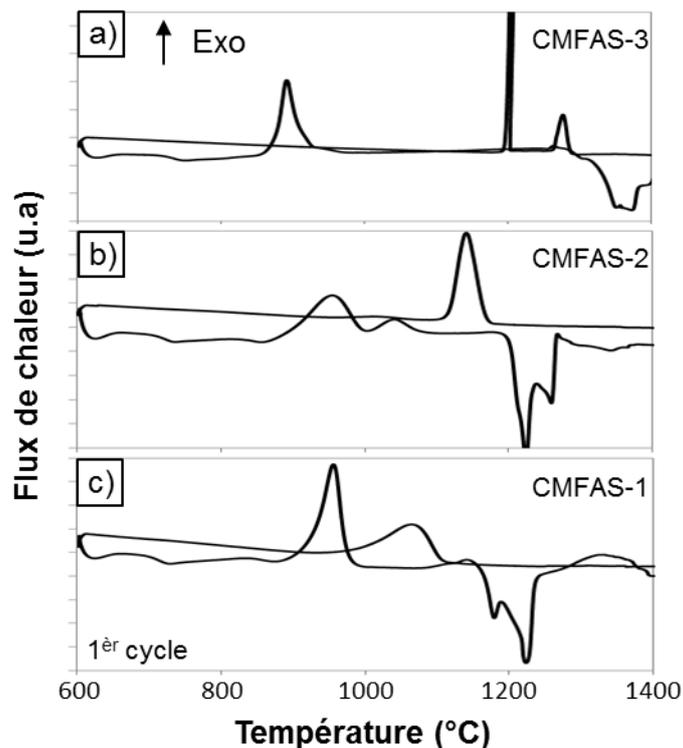


Figure 3-9 : Thermogrammes ATD (10°C/min) des CMAS du système complexe  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  lors du premier cycle de montée et descente en température. CMAS-Fe 3 (a), CMAS-Fe 2 (b) et CMAS-Fe 1 (c)

L'ensemble des températures caractéristiques observées par ATD sont regroupées dans la table 5. Les données extraites des courbes dilatométriques (10°C/min, présentées en annexe 2) sont également incluses puisqu'elles seront utilisées dans la section suivante afin d'estimer la viscosité de ces différents verres.

Les températures caractéristiques des verres CMAS-Fe, à savoir les températures de transition vitreuse  $T_g$ , de liquidus  $T_L$  (obtenue à partir des essais de dévitrification isothermes), de ramollissement dilatométrique  $T_d$  ainsi que le coefficient d'expansion thermique  $\alpha_E$  tendent à augmenter avec le rapport  $CaO/SiO_2$ . Le verre CAS est singulier puisqu'il possède des températures de transition vitreuse et de ramollissement dilatométrique nettement supérieures à celles des verres enrichis en  $MgO$  et  $Fe_2O_3$ . A l'inverse, il présente le plus faible coefficient de dilatation thermique. La température de liquidus de ces différents verres obéit globalement à la formule empirique  $T_g/T_L = 2/3$  (K) proposée par [Sak71] si l'on considère la température de transition vitreuse mesurée par ATD.

Table 5 : Résumé des températures caractéristiques des divers CMAS déterminées par ATD et dilatométrie

Verre	CaO/ SiO <sub>2</sub>	ATD					T <sub>L</sub> °C	T <sub>g</sub> /T <sub>L</sub> (K)	Dilatométrie		
		T <sub>g</sub>	T <sub>c1</sub>	T <sub>c2</sub>	T <sub>fus1</sub>	T <sub>fus2</sub>			T <sub>g</sub>	T <sub>d</sub>	$\alpha_E$
CAS	0,4	780	/	/	/	/	1170	0,73	768	830	6
CMAS-Fe1	0,4	700	960	1140	1180	1225	1185	0,67	652	757	6,7
CMAS-Fe2	0,8	708	960	1055	1225	1260	1210	0,67	660	762	8,7
CMAS-Fe3	1,6	718	890	/	1350	1380	~1300	0,63	667	763	10,8

### 3.3 Estimation de la viscosité des CMAS

La connaissance des propriétés rhéologiques des verres CAS et CMAS-Fe est importante pour la compréhension des mécanismes d'interaction avec les oxydes de terres rares. En effet, la viscosité est directement reliée aux phénomènes de transports diffusifs qui gouvernent la dissolution et la précipitation des silicates.

Les modèles statistiques développés par [Gio08] et [Flu07] sont généralement utilisés pour estimer la viscosité des verres. La modélisation s'appuie sur l'équation (VFT) [Vog21, Ful25, Tam26] qui décrit empiriquement la dépendance de la viscosité à la température (K) dans les verres selon un comportement non-Arrhénien :

$$\text{Log } \eta = \log [\eta_\infty] + B/(T(K)-T_0) \quad (\text{Eq. 1})$$

Où A, B et  $T_0$  sont des constantes ajustables pour chaque composition de verre et T la température en Kelvin.

L'importante base de données qui couvre de nombreuses valeurs de viscosité expérimentales permet de paramétrer les termes  $\log [\eta_\infty]$ , B et  $T_0$  selon la composition du verre. Cependant, la composition du verre CAS ainsi que celles des CMAS-Fe n'entrent pas

dans les limites de ces modèles empiriques. En effet, ces modèles ne sont pas adaptés aux verres dépourvus d'éléments alcalins et qui par conséquent présentent des teneurs relativement importantes en CaO et/ou en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. De plus, les effets d'oxydo-réduction du Fe ne sont pas pris en compte et ne permettent pas de distinguer les proportions de FeO et de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> qui impactent significativement la structure du verre et donc sa viscosité.

Afin d'estimer la viscosité pour les verres CAS et CMAS-Fe, l'équation VFT a donc été paramétrée à partir des valeurs de viscosité correspondant aux températures caractéristiques de transition vitreuse T<sub>g</sub>, de ramollissement dilatométrique T<sub>d</sub> et de liquidus T<sub>L</sub> précédemment déterminées. En effet, des valeurs fixes et universelles de viscosité sont associées à ces températures :

$$T_{g \rightarrow \eta_g} = 10^{12} \text{ à } 10^{13} \text{ Pa.s} ; T_{R \rightarrow \eta_R} = 10^{11} \text{ Pa.s} ; T_{f \rightarrow \eta_f} = 10^2 \text{ (Pa.s)} \text{ [Zar82].}$$

Elles ont permis d'accéder aux termes  $\log [\eta_\infty]$ , B et T<sub>0</sub> pour les différents CMAS et calculer la viscosité à la température désirée (table 6). La représentation graphique qui décrit l'évolution de la viscosité en fonction de la température est présentée en Fig. 3-10. Peu de données de viscosités mesurées expérimentalement existent dans la littérature pour des compositions de verres analogues. Une courbe expérimentale a cependant été trouvée pour un verre de même composition que le CAS utilisé dans cette étude. Elle a été ajoutée sur la figure 3-10 à titre de comparaison [Moe09].

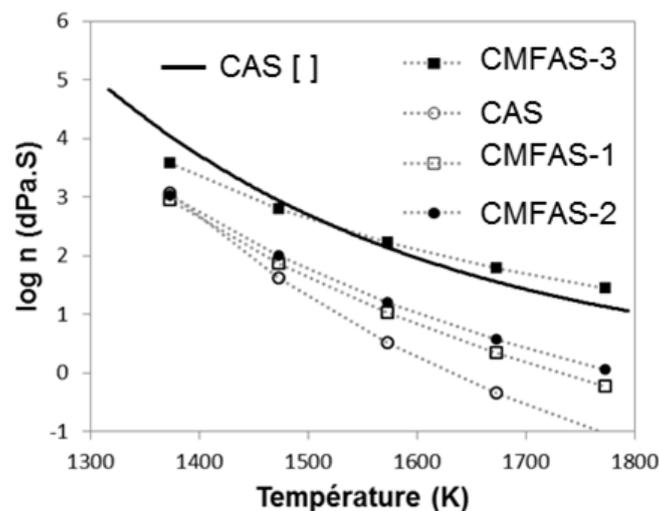


Figure 3-10 : Estimation semi-empirique de la viscosité ( $\log \eta$  (Pa.s)) en fonction de la température (K) à partir du modèle VFT. La ligne continue correspond à la viscosité mesurée du CAS à haute température [Moe09]

La valeur de viscosité calculée à 1200°C pour le verre CAS est inférieure de deux ordres de grandeurs à celle mesurée. Néanmoins, les valeurs calculées pour les CMAS-Fe présentent un ordre de grandeur cohérent avec celles mesurées dans des verres d'alumino-silicates de calcium et de magnésium. A titre d'exemple, le verre de composition 23,3CaO-6,4MgO-3,1Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-62,5SiO<sub>2</sub>-4,1Na<sub>2</sub>O-0,5K<sub>2</sub>O-0,04Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (% mol) qui présente un rapport CaO/SiO<sub>2</sub> = 0,4 possède une viscosité de 75,5 Pa.s à 1215°C proche de celle du CMAS-Fe 1 [Wie16]. De plus, la viscosité calculée pour les divers CMAS-Fe tend à augmenter avec le rapport CaO/SiO<sub>2</sub> ainsi qu'avec les températures caractéristiques T<sub>g</sub>, T<sub>d</sub> et T<sub>L</sub>. Ces tendances paraissent raisonnables puisque ces températures reflètent la connectivité du réseau silicaté pour une valeur de viscosité fixe.

Table 6 : Valeurs estimées de viscosité à 1200°C et paramètres log  $\eta_{\infty}$ , B et T<sub>0</sub> satisfaisant le modèle VFT pour les divers CMAS

Verre	CaO/SiO <sub>2</sub>	Log $\eta_{\infty}$	B	T <sub>0</sub>	$\eta_{1200^{\circ}\text{C}}$ (Pa.s)	Mesurée
CAS (calculé)	0,4	-7,5	6611	745	40	1000
CMAS-Fe1	0,4	-6,0	6427	651	72	/
CMAS-Fe2	0,8	-5,0	5499	692	110	/
CMAS-Fe3	1,6	-1,6	2941	802	607	/

La sélection, la synthèse ainsi que la caractérisation des différents CMAS a été effectuée. Il en ressort que la nature des phases cristallisées en dessous de leur température de liquidus ainsi que les propriétés physico-chimiques du CMAS sont fortement affectées par la présence de MgO et Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mais aussi par le rapport silico-calcique. L'ensemble de ces compositions, excepté le « CMAS-Fe 3 », est potentiellement capable de répliquer l'interaction chimique à 1200°C d'un CMAS au contact d'une barrière thermique. Ces différents CMAS seront donc retenus pour étudier la dissolution des oxydes RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et des silicates (phases apatite et cyclosilicate) dans les chapitres 4 et 5.

### 3.4 Synthèse et caractérisation de la phase apatite et cyclosilicate

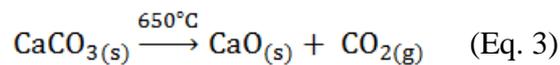
La phase apatite  $\text{Ca}_2\text{Gd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  a été choisie car il s'agit de l'une des deux phases qui participent à la limitation de l'infiltration du CMAS lors de l'interaction avec la barrière thermique. Cette phase apatite présente un rapport  $\text{SiO}_2/\text{CaO}$  supérieur à celui du verre CAS de référence. La phase cyclosilicate a aussi été sélectionnée parmi les composés ternaires  $\text{CaO-Gd}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  [Poe17] car elle possède un rapport  $\text{SiO}_2/\text{CaO}$  inférieur à celui du CAS. Le résultat de la synthèse par voie solide à haute température et de la caractérisation de ces deux phases est présenté dans les sections suivantes.

#### 3.4.1 Synthèse et caractérisation de la phase apatite

Des Analyses Thermiques Différentielles couplées à la Thermogravimétrie (ATD-ATG) ont été réalisées à partir d'un mélange de précurseurs  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  et  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  sous forme de poudre. Ce mélange est préparé dans des proportions qui respectent la stœchiométrie de la phase apatite  $\text{Ca}_2\text{Gd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  (Eq. 2) :



Une rampe de température de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  a été choisie afin de permettre aux composés carbonatés d'achever leur processus de décomposition thermique. Le thermogramme correspondant respectivement à la montée en température lors du premier et du second cycle est illustré en Fig. 3-11. Lors de la première montée en température, le thermogramme présente un pic endothermique à  $575^\circ\text{C}$  correspondant à la transition  $\alpha\text{-SiO}_2$  vers  $\beta\text{-SiO}_2$  du quartz [Wah61]. Un large pic endothermique dans le domaine de température compris entre  $650^\circ\text{C}$  et  $800^\circ\text{C}$  est également observé. Il est associé à une perte de masse d'environ 5 % par rapport à la quantité initiale du mélange de poudres. Ce pic est attribué à la réaction de décarbonatation de la calcite (Eq. 3) en accord avec la perte de masse théorique (4,6 %).



Deux signaux exothermiques sont respectivement détectés à  $875^\circ\text{C}$  et  $1385^\circ\text{C}$ . Le premier signal est probablement lié à la formation par voie solide d'un intermédiaire réactionnel de type silicate de calcium. En effet, le diagramme de phase du système  $\text{CaO-SiO}_2$  indique la possible formation des phases  $\text{CaSiO}_3$  ou  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  à cette température et selon le rapport  $\text{CaO/SiO}_2$  considéré [Fac16]. Le second pic correspond vraisemblablement à la formation d'un silicate de gadolinium ou d'une phase du système  $\text{CaO-Gd}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  qui

intervient généralement à haute température [Poe17]. Ces derniers sont néanmoins difficilement perceptibles compte-tenu de l'importante variation en continu de la ligne de base. La densification du mélange de poudres avec l'augmentation de la température peut être à l'origine de ce phénomène en favorisant le transfert thermique.

Au cours du refroidissement (non montré) aucun signal n'est détecté. L'absence de pic réversible associée à la transition de phase  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> vers  $\beta$ -SiO<sub>2</sub>, suggère que la silice a réagi avec les autres précurseurs au cours du premier cycle en ATD. L'échantillon au cours du second cycle en ATD ne montre aucun signe de cristallisation, ni de fusion lors de la montée et de la descente en température.

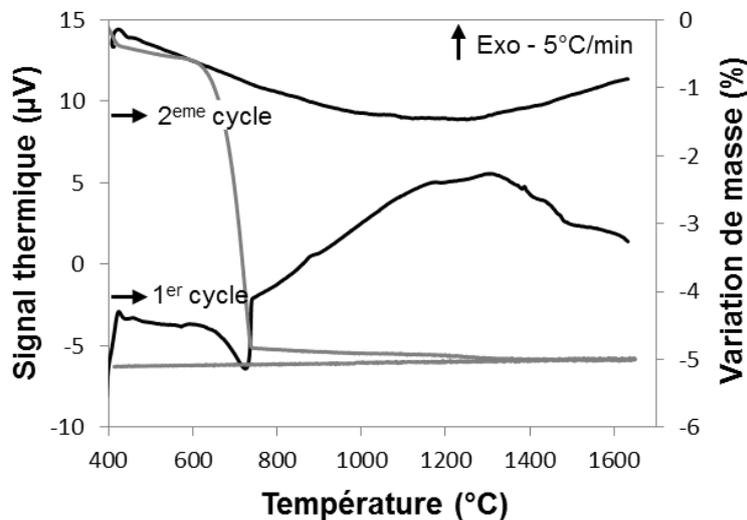


Figure 3-11 : Thermogrammes obtenus par ATD-ATG (5°C/min) du mélange de précurseurs de la phase apatite lors de deux cycles de montée en température de l'ambiante jusqu'à 1650°C

Malgré la proportion des précurseurs respectant la stœchiométrie de la phase apatite, les mesures ATD ne manifestent pas la présence marquée d'un pic de cristallisation caractéristique de cette phase. La faible vitesse de montée en température (5°C/min) n'est donc pas suffisante pour amorcer la cristallisation de ce silicate de gadolinium et suggère qu'il se forme lentement lors d'un maintien isotherme à haute température.

Ce même mélange de poudre a donc été maintenu pendant 6 h à 1450°C afin de synthétiser la phase apatite Ca<sub>2</sub>Gd<sub>8</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2</sub>. Un second cycle thermique identique a ensuite été appliqué après un broyage intermédiaire du mélange de poudre. Un lavage à l'acide nitrique a finalement été réalisé afin d'éliminer la poudre résiduelle de Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> du produit final. Ce protocole de synthèse est détaillé dans le chapitre « Matériels et Méthodes » et a montré son efficacité pour former des composés apatitiques par voie solide [Pan06].

Le produit final obtenu après traitement thermique de ce mélange de précurseurs a été observé par imagerie BSE au MEB (Fig. 3-12). La poudre est particulièrement homogène et présente une granulométrie de l'ordre de 5 à 10  $\mu\text{m}$  (Fig. 3-12a). Les résultats de l'analyse EDS indiquent que la composition de cette phase correspond à la stœchiométrie de la phase apatite  $\text{Ca}_2\text{Gd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  (table 7). La présence résiduelle de silice  $\text{SiO}_2$  en faible proportion a également été identifiée au sein de l'échantillon (Fig. 3-12b).

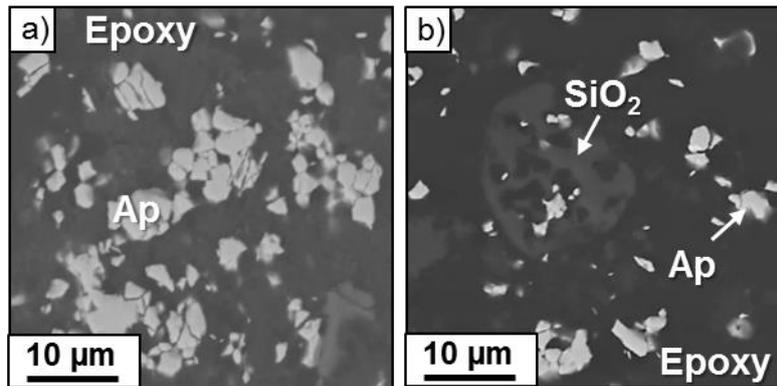


Figure 3-12 : Micrographie BSE de la poudre d'apatite de gadolinium obtenue après synthèse par voie solide à 1450°C pendant 2  $\times$  6h

Des analyses par diffraction de rayons X ont été employées à l'issue de chacune des étapes de la synthèse afin de contrôler la nature cristallographique des phases en présence (Fig. 3-13). Après un premier cycle de synthèse à 1450°C, les pics de diffraction appartiennent à la phase apatite  $\text{Ca}_2\text{Gd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  qui cristallise dans le système hexagonal  $\text{P6}_3/\text{m}$ . Quelques raies caractéristiques de la phase  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  monoclinique sont également observées avec une faible intensité.

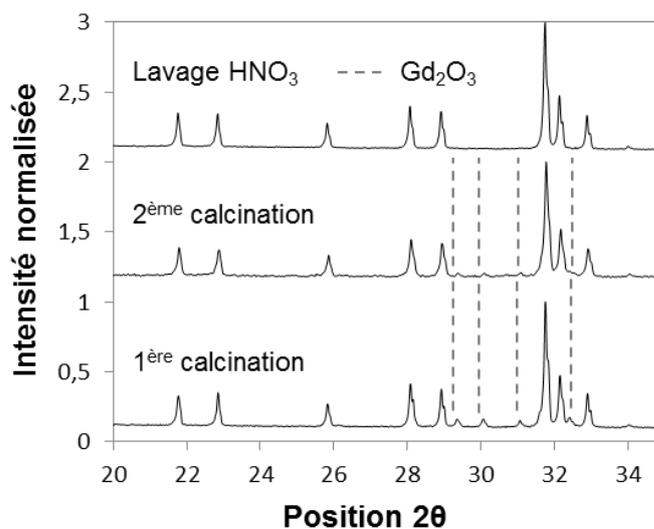


Figure 3-13 : Diffractogrammes de la phase apatite de gadolinium obtenue après 1 puis 2 cycles de calcination puis après lavage à l'acide  $\text{HNO}_3$

Cette dernière est initialement introduite sous la forme cubique. Cette transition de phase induite par le maintien à 1450°C est en accord avec les diagrammes de phases [Föe66]. Les pics associés à la phase Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> monoclinique diminuent en intensité après un broyage intermédiaire et un second cycle de calcination. Cette étape semble ainsi augmenter la réactivité entre les poudres. Après lavage de la poudre à l'acide nitrique, le diffractogramme présente uniquement les pics caractéristiques de la phase apatite. La poudre de Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> non consommée a ainsi été définitivement éliminée. La silice observée dans les micrographies n'est pas détectée par DRX, ce qui confirme sa présence en faible proportion.

L'ensemble des caractéristiques cristallines et des résultats d'analyse EDS sont regroupées dans la table 7.

Table 7 : Analyse élémentaire mesurée par EDS quantitative et structures cristallines des phases observées dans la poudre de synthèse de la phase apatite de gadolinium

Phases cristallines	Composition chimique	Composition (% at.)					Structure cristalline
		Ca	Al	Si	Gd	O	
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	/	/	/	/	/	Mono.
-	Poudre finale obtenue	-					
Apatite	Ca <sub>2</sub> Gd <sub>8</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	5,1	0,1	13,2	18,6	63,0	Hexa.
Silice	SiO <sub>2</sub>	<0,1	<0,1	38,1	<0,1	61,9	/

Ces analyses justifient donc l'emploi des deux calcinations consécutives avec un broyage intermédiaire ainsi que du lavage de la poudre à l'acide nitrique. La température et la durée de maintien à 1450°C s'avèrent adéquates pour accomplir la réaction de synthèse de la phase apatite sans formation de phases secondaires. En effet, il est parfois observé l'apparition de silicate de terres rares tels que le monosilicate La<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> et/ou le disilicate La<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> lors de la formation de la phase apatite La<sub>9,33</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2</sub> [Pan06]. Ceci démontre que les réactifs sont localement bien répartis et que la présence supplémentaire de calcium modifie le mécanisme réactionnel du point de vue de la thermodynamique.

### 3.4.2 Synthèse et caractérisation de la phase cyclosilicate

Une étude analogue a été menée à partir d'un mélange de précurseurs CaCO<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> et Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans des proportions qui respectent la stœchiométrie de la phase cyclosilicate Ca<sub>3</sub>Gd<sub>2</sub>(Si<sub>3</sub>O<sub>9</sub>)<sub>2</sub>. Le thermogramme qui résulte de la montée en température lors des deux cycles thermiques appliqués est illustré en Fig. 3-14.

Lors de la première montée en température, des signaux identiques à ceux issus du mélange de précurseurs de la phase apatite sont observés. En effet, le pic endothermique à 575°C associé à la transition de phase du quartz est à nouveau présent ainsi que celui caractéristique de la réaction de décarbonatation de la calcite entre 650°C et 800°C. La perte de masse correspondante à cette réaction est de l'ordre de 13 % et s'avère légèrement inférieure à celle théorique de 15 %. A la température de 875°C, le signal exothermique est de nouveau probablement attribuable à la formation de la phase  $\text{CaSiO}_3$ . Cependant, des signaux endothermiques supplémentaires par rapport au thermogramme précédent sont respectivement observés entre 1170°C et 1200°C, 1325°C et 1385°C puis entre 1410°C et 1485°C. Aucun assemblage de phases issu du système  $\text{RE}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  et  $\text{CaO-SiO}_2$  ne présente une température de fusion eutectique compatible avec celle observée sur le thermogramme vers 1200°C [Lev64, Fac16]. De plus, la plus basse température eutectique du système  $\text{CaO-Y}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  est estimée autour de 1385°C [Poe16b]. Elle correspond à un équilibre entre les phases  $\text{CaSiO}_3$ , cyclosilicate  $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{Si}_3\text{O}_9)_2$  et  $\text{SiO}_2$ . Cet équilibre s'avère néanmoins compatible avec le second pic endothermique entre 1325°C et 1385°C. De plus, le maximum du pic à 1485°C est proche de la température de fusion de la phase cyclosilicate à l'yttrium mesurée autour de 1500°C [Poe16b]. Le décalage de température s'explique notamment par la substitution de Y par Gd qui impacte manifestement la stabilité de cette phase silicatée. Ces informations suggèrent indirectement la formation de la phase cyclosilicate de gadolinium malgré l'absence significative d'un pic de cristallisation. Au cours du refroidissement (non montré), aucun évènement thermique n'a été observé.

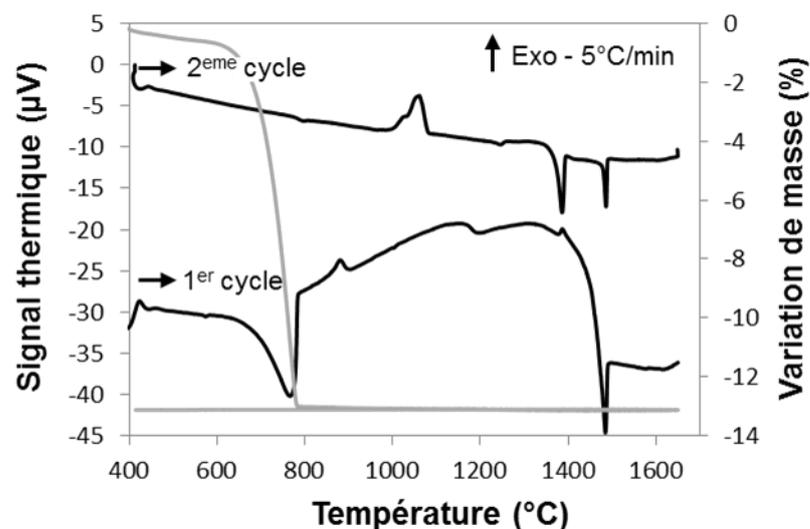


Figure 3-14 : Thermogrammes obtenus par ATD-ATG (5°C/min) du mélange de précurseurs de la phase cyclosilicate lors de deux cycles de montée en température de l'ambiante jusqu'à 1650°C

Lors de la seconde montée en température, un pic vers 800°C correspondant au phénomène de transition vitreuse ( $T_g$ ) est observé. Ce phénomène est cohérent avec la rétention lors du refroidissement de la phase liquide formée lors de la première montée en température jusqu'à 1650°C. Le thermogramme manifeste un pic de cristallisation autour de 1000°C qui peut notamment être attribué à la cristallisation de la fraction liquide. Les trois pics endothermiques observés lors du premier cycle sont à nouveau présents avec des intensités différentes.

A l'issue de cette étude préalable par ATD, deux cycles de synthèse ont été effectués à 1400°C pendant 6 h à partir de ce même mélange de précurseurs. Les micrographies BSE de la poudre obtenue à l'issue de ces deux cycles sont présentées en Fig. 3-15. A faible grossissement, la poudre ne présente qu'un seul contraste chimique et révèle qu'une seule phase est majoritairement obtenue (Fig. 3-15a). La distribution granulométrique de cette phase est importante avec des grains compris entre 10  $\mu\text{m}$  et la centaine de microns. Les analyses EDS indiquent que leur composition correspond à la stœchiométrie de la phase cyclosilicate  $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{Si}_3\text{O}_9)_2$  (table 8). Des hétérogénéités locales ont néanmoins été identifiées à plus fort grossissement (Fig. 3-15b). La composition de ces phases correspond à celle de la phase apatite  $\text{Ca}_2\text{Gd}_8(\text{SiO}_4)_2\text{O}_2$  et de la phase  $\text{CaSiO}_3$  (table 8).

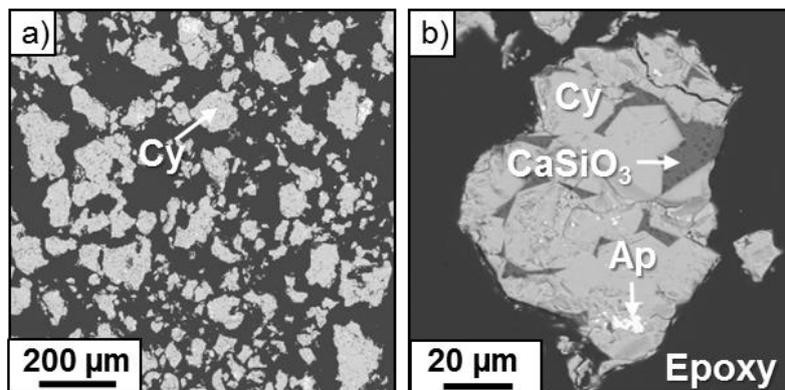


Figure 3-15 : Micrographie BSE de la poudre de cyclosilicate de gadolinium obtenue après synthèse par voie solide à 1400°C pendant  $2 \times 6$  h

La poudre synthétisée à partir de  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  a fait l'objet d'une analyse d'images afin de quantifier la proportion surfacique des impuretés. Les résultats, indiqués dans la table 8, révèlent qu'environ 6% de la surface de la poudre est composée de la phase apatite. La proportion de la phase  $\text{CaSiO}_3$  est négligeable.

Table 8 : Analyse élémentaire mesurée par EDS quantitative et structures cristallines des phases observées dans la poudre de synthèse de la phase cyclosilicate de gadolinium

Phases cristallines	Proportion surfacique	Composition (% at.)					Structure cristalline
		Ca	Al	Si	Gd	O	
Cyclosilicate	94,3 ± 2 %	10,0	0,2	20,2	7,4	62,0	Monoclinique
Apatite	5,7 ± 2 %	5,0	0,1	11,8	21,0	62,1	Hexagonale
CaSiO <sub>3</sub>	Négligeable	19,5	0,1	19,9	0,3	60,2	Non-déecté

Les analyses par DRX (Fig. 3-16) confirment la présence de la phase cyclosilicate par comparaison avec les données cristallographiques de l'isotype à l'yttrium [Yam97]. Des pics de diffraction appartenant à la phase apatite de gadolinium sont également détectés avec des intensités allant jusqu'à 10% relatif. La raie principale de l'un des polymorphes de la phase wollastonite CaSiO<sub>3</sub> n'est pas observée sur le diffractogramme. La proportion de cette phase est probablement trop faible pour être détectée par DRX. La seconde hypothèse est qu'il s'agit d'une phase amorphe résultante d'une fraction liquide formée à 1400°C.

Des mélanges de poudres supplémentaires de CaCO<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> et Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ont été réalisés en faisant varier individuellement la proportion massique (-10%) de chacun de ces précurseurs. En effet, la phase apatite Ca<sub>2</sub>Gd<sub>8</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O<sub>2</sub> est excédentaire en Gd (Gd/Si = 1,3) par rapport à la phase cyclosilicate Ca<sub>3</sub>Gd<sub>2</sub>(Si<sub>3</sub>O<sub>9</sub>)<sub>2</sub> (Gd/Si = 0,3). A l'inverse, la phase CaSiO<sub>3</sub> présente un excédent de Ca (Ca/Si= 1) par rapport à la phase cyclosilicate (Ca/Si = 0,5). Il est donc probable que la modification de la stœchiométrie du mélange ait localement un impact sur la formation de phases secondaires. Les clichés de diffraction correspondant à ces divers mélanges portés à 1400°C lors de deux calcinations consécutives sont également reportés en Fig. 3-16. De façon générale, les diffractogrammes présentent en grande majorité les pics provenant de la phase cyclosilicate. Les raies à 31,8 ; 32,2 et 33°(2θ) caractéristiques de la phase apatite sont également observées avec des intensités variables selon le précurseur introduit en défaut. Leurs intensités s'avèrent sensiblement identiques à celles du mélange stœchiométrique lorsqu'il y a un défaut de Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et de CaO. A l'inverse, la plus faible teneur en SiO<sub>2</sub> augmente significativement l'intensité des pics associés à la phase apatite. Cela est cohérent avec la stœchiométrie de la phase apatite qui présente un excès de Gd par rapport au Si (Si/Gd = 0,75) contrairement à la phase cyclosilicate (Si/Gd = 3).

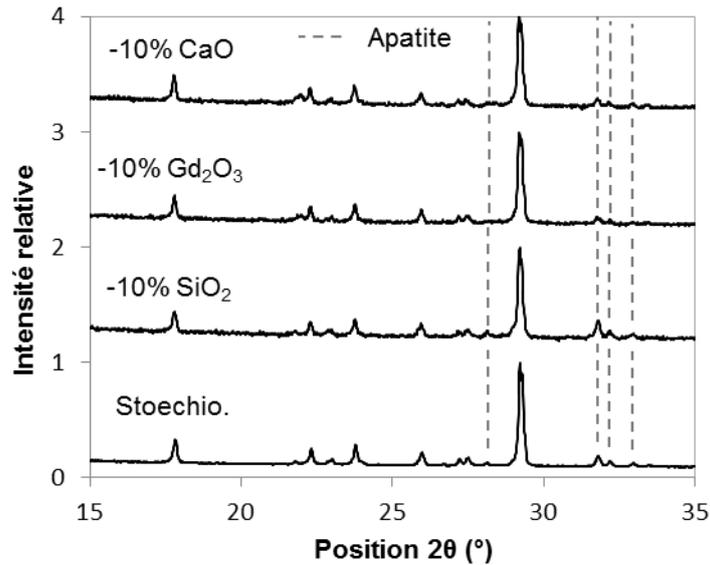


Figure 3-16 : Diffractogrammes de la phase cyclosilicate de gadolinium obtenue après mélange des précurseurs dans les proportions stœchiométriques et appauvries respectivement de 10 % en masse de CaO, Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et SiO<sub>2</sub>

L'obtention de ces phases secondaires Ca<sub>2</sub>Gd<sub>8</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et CaSiO<sub>3</sub> en plus de la phase cyclosilicate Ca<sub>3</sub>Gd<sub>2</sub>(Si<sub>3</sub>O<sub>9</sub>)<sub>2</sub> est également cohérente avec la section à 1400°C du diagramme de phases CaO-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> (Fig. 3-17) [Poe17]. En effet, deux domaines triphasés existent dans ce diagramme au sein desquels la phase cyclosilicate peut former un équilibre entre solides avec les phases SiO<sub>2</sub>, CaSiO<sub>3</sub> et apatite Ca<sub>2</sub>Gd<sub>8</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Les impuretés observées correspondent à une situation dans laquelle la silice est localement en défaut dans le mélange de précurseurs en accord avec les précédents clichés de diffraction.

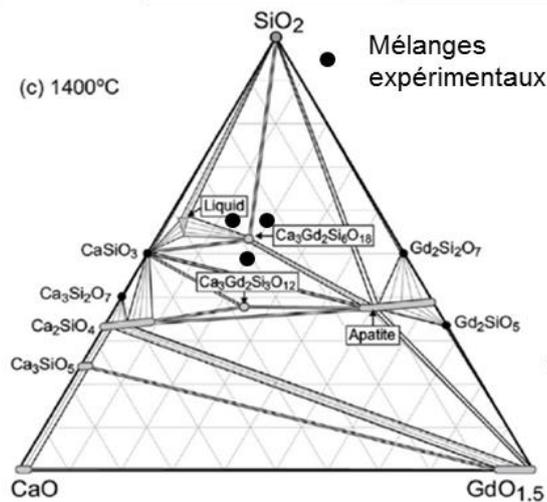


Figure 3-17 : Projection des mélanges de précurseurs dans les différentes proportions sur la section à 1400°C du diagramme de phases ternaire CaO-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>

Malgré divers essais de synthèses à partir de mélanges des précurseurs CaCO<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> et Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans différentes proportions, la formation de la phase apatite est inévitable. Elle est

intimement liée à des hétérogénéités à l'échelle des grains de poudres. Un broyage mécanique à la place du broyage manuel peut donc s'avérer nécessaire. Cependant, il est probable que des billes en alumine ou zircone engendrent une pollution de ce mélange de poudres avec lequel ces oxydes peuvent présenter une importante affinité chimique à haute température. Compte-tenu de la relative faible proportion de la phase apatite contenue dans la poudre, la synthèse des isomorphes de la phase cyclosilicate avec RE = Nd, Sm, Gd, Dy et Yb est donc poursuivie à partir d'un mélange respectant les proportions stœchiométriques de celle-ci.

### 3.5 Caractérisation structurale de la phase cyclosilicate

#### 3.5.1 Affinement structural de la phase cyclosilicate par la méthode Rietveld

Des analyses DRX haute-résolution au rayonnement synchrotron ( $\lambda = 0,72930 \text{ \AA}$ ) ont été réalisées à partir de la poudre synthétisée de la phase RE-cyclosilicate selon le protocole précédent. Le cation Gd a été substitué par diverses terres rares (RE = Nd, Sm, Dy et Yb). En effet, seule la phase Y-cyclosilicate  $\text{Ca}_3\text{Y}_2(\text{Si}_3\text{O}_9)_2$  dispose de données cristallographiques disponibles dans la littérature [Yam97], ce qui justifie cette étude.

Cette phase monoclinique C2/c se caractérise par l'enchaînement de trois tétraèdres  $\text{SiO}_4$  interconnectés par les atomes d'oxygènes sous la forme de cycles  $\text{Si}_3\text{O}_9$ . Ces cycles forment un empilement de 4 couches selon la direction cristallographique [101] entre lesquelles les atomes Ca et RE se répartissent. Les cations s'insèrent uniquement dans trois des quatre sites interstitiels de coordinence 6, 7 et 8 dans les proportions suivantes : site1:site2:site3: $\square = 2:2:1:1$ . La phase cyclosilicate  $(\text{Ca}_3, \text{Y}_2)_{5/6}(\square)_{1/6}\text{SiO}_3$  est isostructurale à la phase pseudo-wollastonite  $\text{CaSiO}_3$  dans laquelle les cations Ca occupent tous les sites disponibles [Yam81].

Les clichés de diffraction représentés en Fig. 3-18 sont globalement semblables et signifient que les mêmes phases sont obtenues quelle que soit la terre rare considérée. Les pics de Bragg appartiennent à la phase cyclosilicate à l'exception des trois pics caractéristiques de la phase apatite (autour de  $15^\circ(2\theta)$ ) qui présentent une faible intensité. De plus, il est observé un décalage des raies vers les grands angles à mesure que l'on substitue les cations terres rares depuis Nd vers Yb. Ceci est cohérent avec l'incorporation de cations à rayon ionique décroissant. La substitution des cations RE modifie également l'intensité relative des pics de diffraction.

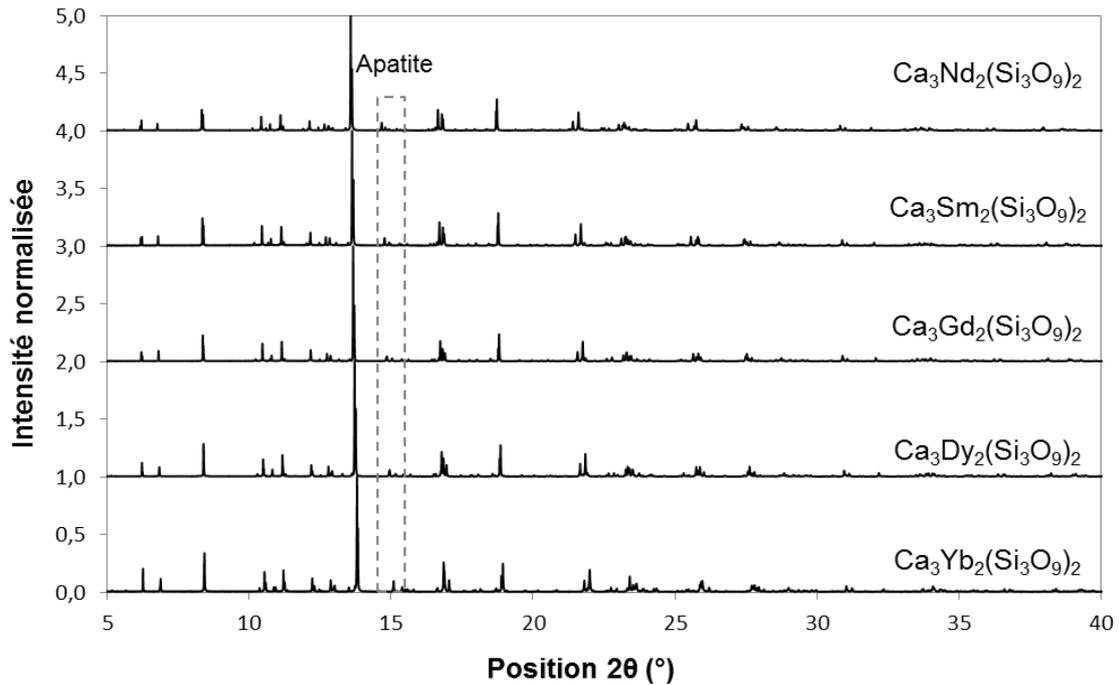


Figure 3-18 : : Diffractogrammes de la phase RE- cyclosilicate avec RE = Yb, Dy, Gd, Sm et Nd obtenue après mélange des précurseurs dans les proportions stœchiométriques lors de deux cycles de calcination à 1400°C

Ces diffractogrammes ont donc ensuite été analysés par la méthode Rietveld afin d'affiner la structure de la phase RE-cyclosilicate pour l'ensemble des terres rares étudiées. L'objectif est d'évaluer l'impact de la substitution isomorphique des cations RE sur la cristallographie de cette phase RE-cyclosilicate  $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{Si}_3\text{O}_9)_2$ . Un exemple d'ajustement effectué à partir du diffractogramme expérimental (rouge) de la phase Gd-cyclosilicate est présenté en Fig. 3-19. Un bon accord est obtenu avec le diffractogramme recalculé (noir) et se caractérise par de faibles résidus (bleu).

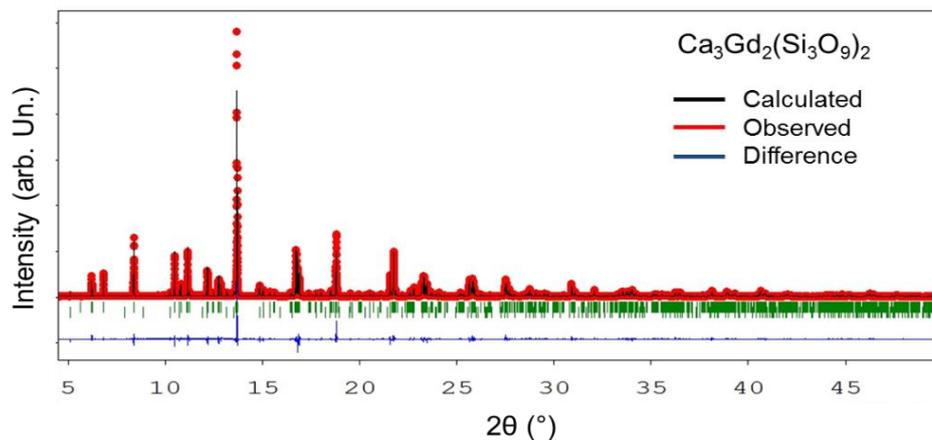


Figure 3-19 : Ajustement par la méthode Rietveld du diffractogramme expérimental de la phase cyclosilicate de gadolinium obtenu par DRX au rayonnement synchrotron ( $\lambda = 0,72930 \text{ \AA}$ )

L'ensemble des diffractogrammes affinés des diverses phases RE-cyclosilicate présentent des indices de fiabilité  $\chi^2$ ,  $R_{\text{Bragg}}$  et  $R(F^2)$  relativement proches de l'unité (accord parfait) (table 9). Ces facteurs représentent respectivement la qualité générale de l'ajustement, l'écart entre les intensités observées et celles calculées sur chacune des réflexions et l'écart entre les facteurs de structures  $F_{hkl}$  du modèle cristallographique et celui calculé. Les paramètres de mailles ont ensuite été recalculés à partir de la position des pics ( $^{\circ}2\theta$ ). Ces derniers sont indiqués dans la table 9 et s'avèrent proches de ceux décrits par la maille de référence. Une évolution croissante des paramètres a, b et c est néanmoins constatée contrairement à l'angle  $\beta$  qui diminue depuis Yb vers Nd. Cet accroissement du volume de la maille est par ailleurs cohérent avec l'introduction de cations RE à rayon ionique croissant (Fig. 3-20). La diminution de la masse volumique théorique  $\rho$  ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) est également cohérente avec la masse molaire décroissante de l'élément RE selon ce même ordre.

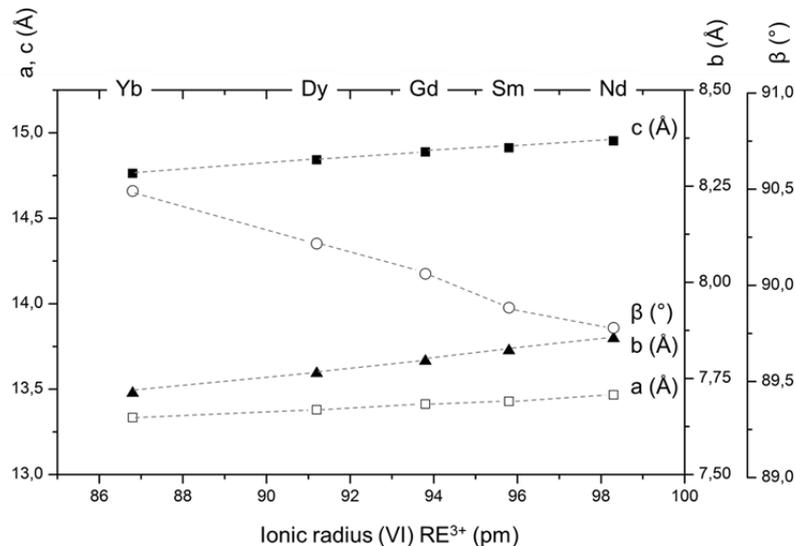


Figure 3-20 : Evolution des paramètres de maille (a,b et c) et de l'angle  $\beta$  de la phase cyclosilicate en fonction de la taille du rayon cationique RE

Les analyses Rietveld ont également permis de déterminer la fraction volumique de phases cristallisées. La proportion de la phase RE-apatite  $\text{Ca}_2\text{RE}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  contenue dans les divers échantillons de poudre correspondants à la phase RE-cyclosilicate varie entre 4 et 6 % selon la terre rare considérée. La valeur calculée pour l'isomorphe au gadolinium (6,2 %) recoupe parfaitement les mesures précédemment effectuées par analyse d'images.

Table 9 : Caractéristiques et paramètres de mailles de la phase cyclosilicate obtenus après affinement Rietveld

Paramètres recalculés	Yb	Y (ref.)	Dy	Gd	Sm	Nd	
Paramètres de maille	a (Å)	13,3333	13,320	13,3788	13,4123	13,4284	13,4663
	b (Å)	7,7117	7,729	7,7629	7,7950	7,8222	7,8539
	c (Å)	14,7625	14,785	14,8418	14,8875	14,9122	14,9526
	β (°)	90,491	90,256	90,217	90,060	89,884	89,779
	V (Å <sup>3</sup> )	1517,9	1522,1	1541,4	1556,5	1566,4	1581,4
Masse volumique	ρ (g.cm <sup>-3</sup> )	4,010	3,293	3,905	3,814	3,771	3,651
Impuretés	(% Ap)	4,5	/	5,3	6,2	6,0	4,2
Indices de fiabilité	χ <sup>2</sup> <sub>global</sub>	5,37	/	2,64	4,87	3,85	5,52
	R <sub>Bragg</sub>	5,17	/	4,23	7,02	6,91	6,78
	R(F <sup>2</sup> )	3,61	2,10	2,67	4,26	4,44	4,61

Il faut cependant vérifier l'écart de micro-absorption des rayons X entre ces deux phases afin de s'assurer de la cohérence de ces résultats. Le coefficient d'absorption massique  $\mu_{\text{phase}}$  (cm<sup>2</sup>/g) a donc été calculé à partir de la formule donnée par l'équation 4 :

$$\mu_{\text{phase}} = Z \times \frac{(\sum_0^i n_i \times \frac{\mu_i}{\rho_i} \times M_i)}{V_{\text{maille}} \times N_A} \quad (\text{Eq. 4})$$

Où  $n_i$  représente le nombre de moles de l'élément  $i$  contenu dans la phase,  $\mu_i$  le coefficient d'absorption linéaire (cm<sup>-1</sup>),  $M_i$  la masse molaire de l'élément (g/mol),  $Z$  le nombre d'atome par maille,  $V$  le volume de la maille (cm<sup>3</sup>) et  $N_A$  le nombre d'Avogadro (mol<sup>-1</sup>). Les valeurs d'absorption massique  $\mu/\rho$  (cm<sup>2</sup>/g) de chaque élément proviennent de tables fournies par le NIST et des travaux de [Hub82].

Les valeurs calculées  $\mu_{\text{phase}}$  (cm<sup>2</sup>/g) pour la phase Gd-apatite et Gd-cyclosilicate sont reportées dans la table 10. Elles ont respectivement été déterminées pour des énergies de 8,04 KeV (raie K $\alpha$  du cuivre) et 15 KeV afin de s'approcher de nos conditions d'acquisition (17 KeV). Quelle que soit l'énergie du rayonnement considérée, la phase Gd-apatite présente un coefficient d'absorption massique de 12 à 15 fois supérieur à celui de la phase Gd-cyclosilicate. L'emploi d'un rayonnement X de plus haute énergie minimise toutefois les écarts d'absorption entre ces deux phases. Il est donc probable que la proportion de la phase apatite, qui absorbe le plus les rayons X, soit légèrement sous-estimée.

Table 10 : Coefficients de microabsorption des rayons X des phases apatite et cyclosilicate

Phase cristalline	Formule	$\mu$ (cm <sup>2</sup> /g) à 8 KeV	$\mu$ (cm <sup>2</sup> /g) à 15 KeV
Apatite	Ca <sub>2</sub> Gd <sub>8</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	2015,6	510,6
Cyclosilicate	Ca <sub>3</sub> Gd <sub>2</sub> (Si <sub>3</sub> O <sub>9</sub> ) <sub>2</sub>	138,6	41,9

Les paramètres structuraux tels que les distances interatomiques, les angles de liaison entre Si et O ainsi que la position des atomes dans la maille ont été calculés par la méthode Rietveld. L'ensemble de ces résultats est regroupé dans les tables 11, 12 et 13.

La moyenne des distances (en gras) entre l'oxygène et les cations Ca/RE dans les trois sites interstitiels augmente logiquement avec le rayon ionique croissant de la terre rare depuis Yb vers Nd (table 11).

Table 11 : Distances interatomiques M-O de la phase cyclosilicate recalculées par la méthode Rietveld

Liaison (Å)	Yb	Y (ref.)	Dy	Gd	Sm	Nd
(Ca/RE) <sub>3</sub> – O(1)	2,34	2,34	2,38	2,38	2,38	2,36
(Ca/RE) <sub>3</sub> – O(2)	2,46	2,60	2,56	2,53	2,65	2,61
(Ca/RE) <sub>3</sub> – O(3)	2,68	2,62	2,59	2,65	2,58	2,54
(Ca/RE) <sub>3</sub> – O(4)	2,59	2,61	2,61	2,63	2,58	2,63
(Ca/RE) <sub>3</sub> – O(6)	2,38	2,30	2,35	2,38	2,32	2,36
(Ca/RE) <sub>3</sub> – O(7)	2,53	2,58	2,61	2,59	2,71	2,75
(Ca/RE) <sub>3</sub> – O(8)	2,61	2,58	2,60	2,59	2,60	2,63
(Ca/RE) <sub>3</sub> – O(8)	2,62	2,58	2,55	2,56	2,58	2,59
<b>(Ca/RE)<sub>3</sub> – O</b>	<b>2,53</b>	<b>2,52</b>	<b>2,53</b>	<b>2,54</b>	<b>2,54</b>	<b>2,56</b>
(Ca/RE) <sub>2</sub> – O(3)	2,65	2,58	2,58	2,61	2,58	2,58
(Ca/RE) <sub>2</sub> – O(4)	2,60	2,58	2,61	2,59	2,52	2,53
(Ca/RE) <sub>2</sub> – O(4)	2,29	2,28	2,30	2,32	2,35	2,36
(Ca/RE) <sub>2</sub> – O(5)	2,52	2,59	2,56	2,62	2,72	2,77
(Ca/RE) <sub>2</sub> – O(6)	2,22	2,28	2,26	2,31	2,34	2,33
(Ca/RE) <sub>2</sub> – O(8)	2,28	2,30	2,34	2,38	2,29	2,35
(Ca/RE) <sub>2</sub> – O(9)	2,32	2,37	2,42	2,42	2,36	2,32
<b>(Ca/RE)<sub>2</sub> – O</b>	<b>2,41</b>	<b>2,42</b>	<b>2,44</b>	<b>2,46</b>	<b>2,45</b>	<b>2,46</b>
(Ca/RE) <sub>1</sub> – O(1)	2,18	2,29	2,25	2,25	2,31	2,37
(Ca/RE) <sub>1</sub> – O(1)	2,18	2,29	2,25	2,25	2,31	2,37
(Ca/RE) <sub>1</sub> – O(3)	2,12	2,23	2,19	2,19	2,30	2,40
(Ca/RE) <sub>1</sub> – O(3)	2,12	2,23	2,19	2,19	2,30	2,40
(Ca/RE) <sub>1</sub> – O(9)	2,30	2,35	2,34	2,37	2,37	2,48
(Ca/RE) <sub>1</sub> – O(9)	2,30	2,35	2,34	2,37	2,37	2,48
<b>(Ca/RE)<sub>1</sub> – O</b>	<b>2,20</b>	<b>2,29</b>	<b>2,34</b>	<b>2,27</b>	<b>2,33</b>	<b>2,42</b>
<b>Si(1) – O</b>	<b>1,67</b>	<b>1,62</b>	<b>1,65</b>	<b>1,66</b>	<b>1,63</b>	<b>1,66</b>
<b>Si(2) – O</b>	<b>1,63</b>	<b>1,62</b>	<b>1,65</b>	<b>1,62</b>	<b>1,64</b>	<b>1,61</b>
<b>Si(3) – O</b>	<b>1,63</b>	<b>1,60</b>	<b>1,61</b>	<b>1,60</b>	<b>1,62</b>	<b>1,62</b>

Ces distances augmentent également avec le nombre de coordination croissant imposé par la géométrie du polyèdre. En effet, le site 3 de coordination 8 présente des distances moyennes les plus élevées comprises entre 2,53 et 2,56 Å. Elles sont compatibles avec la distance moyenne Ca-O observée dans la phase pseudo-wollastonite (2,536 Å) où les

cations Ca sont en coordinences 8 [Yam81]. A l'inverse, le site 1 de coordinence 6 présente les distances les plus faibles comprises entre 2,20 et 2,42 Å. Cette importante dispersion révèle notamment que le site de plus faible coordinence est particulièrement sensible à la nature de la terre rare incorporée dans la phase cyclosilicate.

La distance moyenne entre Si et O au sein des tétraèdres de silicate est globalement indépendante de la nature de la terre rare en accord avec le rôle de squelette rigide de l'édifice cristallin. Cette distance est comprise entre 1,60 et 1,67 Å selon la position du silicium dans le cycle  $\text{Si}_3\text{O}_9$  et le rôle pontant ou non-pontant de l'oxygène avec lequel il est lié. Elle s'avère légèrement supérieure à la distance théorique Si-O de 1,60 Å. L'allongement de cette longueur Si-O s'explique notamment par des contraintes stériques avec la proximité d'un Si dans la seconde sphère de coordination (Fig. 3-21). Des distances analogues sont également observées dans la phase pseudo-wollastonite  $\text{CaSiO}_3$  (1,658-1,671 Å) [Yam81].

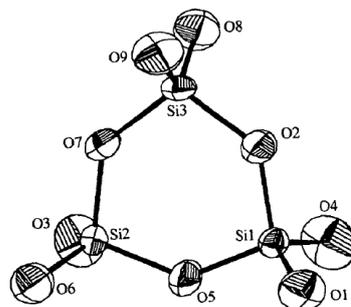


Figure 3-21 : Schéma représentant l'unité  $\text{Si}_3\text{O}_9$  formatrice de l'édifice cristallin de la phase cyclosilicate

La géométrie particulière formée par les cycles de tétraèdres impacte également les angles de liaison entre l'atome central de silicium et les oxygènes (table 12). En effet, des écarts angulaires importants sont parfois observés selon le rôle de l'oxygène pontant ou non pontant. La valeur moyenne de cet angle O-Si-O est toutefois proche de celle théorique de  $109^\circ 28'$  dans un tétraèdre isolé quelle que soit la terre rare considérée.

Table 12 : Angles de liaisons O-Si-O de la phase cyclosilicate recalculés par la méthode Rietveld

Angles de liaison (°)	Yb	Dy	Gd	Sm	Nd
O(1) – Si(1) – O(2)	119,4	117,3	119,6	114,2	114,9
O(1) – Si(1) – O(4)	119,1	119,1	118,1	123,7	119,5
O(1) – Si(1) – O(5)	114,0	109,4	110,1	106,8	106,8
O(2) – Si(1) – O(4)	97,5	101,0	99,6	103,3	104,9
O(2) – Si(1) – O(5)	104,7	106,1	105,6	101,9	104,6
O(4) – Si(1) – O(5)	99,0	102,3	101,7	104,4	104,8
<b>O – Si(1) – O</b>	<b>109,0</b>	<b>109,2</b>	<b>109,1</b>	<b>109,1</b>	<b>109,3</b>
O(3) – Si(2) – O(5)	98,4	98,8	102,4	104,1	101,7
O(3) – Si(2) – O(6)	121,1	123,2	117,4	120,7	126,7
O(3) – Si(2) – O(7)	105,9	105,1	104,9	104,8	103,9

O(5) – Si(2) – O(6)	113,1	110,9	112,4	109,6	109,9
O(5) – Si(2) – O(7)	105,2	108,1	106,1	105,8	104,4
O(6) – Si(2) – O(7)	111,4	109,6	112,5	110,6	108,1
<b>O – Si(2) – O</b>	<b>109,2</b>	<b>109,3</b>	<b>109,3</b>	<b>109,3</b>	<b>109,1</b>
O(2) – Si(3) – O(7)	111,1	106,8	104,3	103,2	107,3
O(2) – Si(3) – O(8)	103,4	101,1	101,3	103,9	98,5
O(2) – Si(3) – O(9)	108,6	112,8	112,2	113,1	108,0
O(7) – Si(3) – O(8)	102,0	105,8	102,6	105,8	108,7
O(7) – Si(3) – O(9)	109,2	106,9	106,2	108,2	114,6
O(8) – Si(3) – O(9)	122,1	122,3	126,0	121,1	118,1
<b>O – Si(3) – O</b>	<b>109,4</b>	<b>109,3</b>	<b>108,8</b>	<b>109,2</b>	<b>109,2</b>

Les coordonnées atomiques sont reportées dans la table 13 et normalisée par rapport à la valeur du paramètre de maille a, b et c. La position des atomes dans la maille est très proche de celle observée dans le composé de référence pour toutes les terres rares considérées.

Table 13 : Coordonnées des atomes dans la phase cyclosilicate recalculées par la méthode Rietveld

		Yb	Y (ref.)	Dy	Gd	Sm	Nd
(Ca/RE) <sub>1</sub>	x/a	0,1588	0,1616	0,1636	0,1628	0,1631	0,1625
	y/b	0,1174	0,1185	0,1185	0,1208	0,1178	0,1163
	z/c	0,4123	0,4127	0,4123	0,4127	0,4129	0,4118
(Ca/RE) <sub>2</sub>	x/a	0,3364	0,3349	0,3341	0,3342	0,3347	0,3355
	y/b	0,1268	0,1185	0,1265	0,1273	0,1244	0,1235
	z/c	0,0840	0,0842	0,0845	0,0845	0,0832	0,0837
(Ca/RE) <sub>3</sub>	x/a	0	0	0	0	0	0
	y/b	0,3813	0,3789	0,3796	0,3780	0,3779	0,3785
	z/c	1/4	1/4	1/4	1/4	1/4	1/4
Si(1)	x/a	0,0916	0,0948	0,0924	0,0906	0,0933	0,0927
	y/b	0,0745	0,0734	0,0729	0,0702	0,0737	0,0699
	z/c	0,1017	0,0990	0,0997	0,1015	0,0996	0,0981
Si(2)	x/a	0,2719	0,2740	0,2749	0,2771	0,2779	0,2757
	y/b	0,3632	0,3732	0,3673	0,3725	0,3721	0,3713
	z/c	0,2673	0,2697	0,2678	0,2695	0,2690	0,2673
Si(3)	x/a	0,4000	0,4020	0,4031	0,4044	0,4059	0,4039
	y/b	0,1782	0,1803	0,1779	0,1763	0,1804	0,1794
	z/c	0,4073	0,4068	0,4062	0,4079	0,4041	0,4011
O(1)	x/a	0,0014	0,0014	0,0014	0,0014	0,0014	0,0014
	y/b	0,1886	0,1754	0,1799	0,1808	0,1730	0,1751
	z/c	0,1419	0,1379	0,1397	0,1398	0,1387	0,1333
O(2)	x/a	0,0657	0,0630	0,0677	0,0675	0,0685	0,0646
	y/b	0,1298	0,1227	0,1289	0,1328	0,1280	0,1389
	z/c	0,5553	0,5637	0,5610	0,5594	0,5690	0,5624
O(3)	x/a	0,1520	0,1584	0,1536	0,1548	0,1602	0,1645

	y/b	0,3788	0,3787	0,3762	0,3797	0,3741	0,3785
	z/c	0,2925	0,2992	0,3019	0,2976	0,3042	0,3118
O(4)	x/a	0,1556	0,1588	0,1541	0,1559	0,1626	0,1628
	y/b	0,1502	0,1532	0,1509	0,1496	0,1450	0,1487
	z/c	0,0181	0,0178	0,0172	0,0181	0,0176	0,0189
O(5)	x/a	0,1861	0,1794	0,1817	0,1779	0,1714	0,1689
	y/b	0,0395	0,0447	0,0501	0,0442	0,0454	0,0433
	z/c	0,1758	0,1795	0,1799	0,1802	0,1830	0,1848
O(6)	x/a	0,3063	0,3048	0,3058	0,3025	0,3029	0,3005
	y/b	0,3580	0,3694	0,3640	0,3675	0,3706	0,3652
	z/c	0,1692	0,1667	0,1686	0,1709	0,1680	0,1688
O(7)	x/a	0,3149	0,3202	0,3227	0,3220	0,3296	0,3266
	y/b	0,1953	0,1041	0,1993	0,2065	0,2031	0,2113
	z/c	0,3250	0,3236	0,3201	0,3246	0,3206	0,3144
O(8)	x/a	0,3366	0,3352	0,3390	0,3375	0,3364	0,3379
	y/b	0,1030	0,1108	0,1129	0,1141	0,1091	0,1148
	z/c	0,4870	0,4901	0,4886	0,4863	0,4903	0,4883
O(9)	x/a	0,4998	0,5035	0,5057	0,5047	0,5001	0,5003
	y/b	0,0769	0,0737	0,0756	0,0800	0,0767	0,0802
	z/c	0,1321	0,1279	0,1301	0,1310	0,1301	0,1227

### 3.5.2 Distribution de la terre rare et du calcium dans les sites cristallographiques de la phase cyclosilicate

Une fois l'ensemble des paramètres structuraux affinés, le taux d'occupation par les cations Ca et RE dans les trois sites cristallographiques de la phase cyclosilicate a été calculé. Ces informations sont reportées dans la table 14. La distribution des cations Ca et RE n'est pas identique entre les différents sites. En effet, le site 3 de coordinence 8 accueille majoritairement les cations Ca contrairement au site 1 de coordinence 6 qui incorpore préférentiellement les cations RE. Le site de coordinence 7 est proche de l'équirépartition entre les cations Ca et RE.

Table 14 : Répartition des cations RE et Ca dans les 3 sites interstitiels de la phase cyclosilicate

Sites interstitiels	Coordinence	Yb	Y (ref.)	Dy	Gd	Sm	Nd
(Ca/RE) <sub>3</sub>	CN 8	0,89/ <b>0,11</b>	0,89/ <b>0,11</b>	0,82/ <b>0,18</b>	0,79/ <b>0,21</b>	0,75/ <b>0,25</b>	0,71/ <b>0,29</b>
(Ca/RE) <sub>2</sub>	CN 7	0,55/ <b>0,45</b>	0,54/ <b>0,46</b>	0,56/ <b>0,44</b>	0,57/ <b>0,43</b>	0,56/ <b>0,44</b>	0,58/ <b>0,42</b>
(Ca/RE) <sub>1</sub>	CN 6	0,15/ <b>0,85</b>	0,14/ <b>0,86</b>	0,21/ <b>0,79</b>	0,27/ <b>0,73</b>	0,29/ <b>0,71</b>	0,38/ <b>0,62</b>

De plus, le taux d'occupation des cations Ca et RE dans ces sites varie selon la nature de la terre rare. Cette variation est mise en évidence dans la Fig. 3-22a qui décrit l'évolution du rapport des taux de répartition RE/Ca dans ces sites en fonction du rayon cationique de la

terre rare (coordinnence 6) [Sha76]. Le rayon cationique du calcium (1,000 Å) s'avère supérieur à celui de tous les cations RE étudiés ici pour une même coordinnence 6. L'évolution décrite par cette figure est donc en réalité en fonction de la différence de taille entre ces deux cations.

Le cation Yb qui possède le plus petit rayon ionique est environ cinq fois plus présent dans le site 1 que les cations Ca. Le cation Nd avec le plus grand rayon ionique n'est inséré dans ce même site que dans des proportions d'environ 1,5 fois supérieures au calcium. A l'inverse, les cations Ca sont environ 2,5 fois plus nombreux que Nd dans le site 3 contre 8 fois supérieurs à Yb dans ce même site. L'évolution de la répartition des cations RE de tailles intermédiaires à Yb et Nd dans les sites 1 et 3 s'inscrit dans la continuité de ces deux derniers. Ceci démontre que les cations RE s'incorporent d'autant plus dans le site 1 (CN 6) que la différence de rayon ionique avec le Ca est importante. A l'inverse, le Ca avec lequel il entre en compétition, est d'autant plus présent dans le site 3 (CN 8).

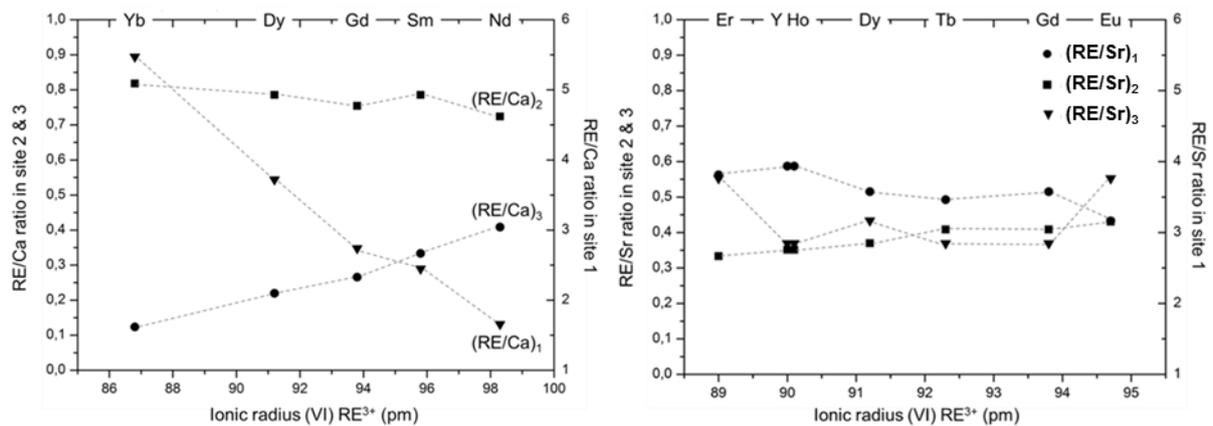


Figure 3-22 : Evolution de la répartition des cations RE dans les 3 sites interstitiels de la phase Ca,RE-cyclosilicate en fonction du rayon cationique RE (a) et de la phase Sr,RE-cyclosilicate (b)

Une étude analogue a été conduite avec la phase Sr-cyclosilicate contenant divers cations RE [Tyu13]. Le taux d'occupation des cations RE et Sr dans les trois sites cristallographiques calculé lors de cette étude a été reporté sur un graphe en fonction du rayon ionique (coordinnence 6) de la terre rare (Fig. 3-22b). Le cation Sr est de taille supérieure à Ca et il en résulte un écart d'autant plus important avec les autres cations RE (table 15).

Table 15 : Taille du rayon ionique des différents cations RE, Sr, Ca et Mg et différence relative (%) de la taille entre les cations RE et alcalino-terreux

	Ba (+II)	Sr (+II)	Ca (+II)	Mg (+II)	Nd (+III)	Sm (+III)	Gd (+III)	Dy (+III)	Y (+III)	Yb (+III)
r (VI, Å)	1,35	1,18	1,00	0,72	0,983	0,958	0,938	0,912	0,900	0,868
(Ca-RE)/Ca	/	/	/	/	1,7 %	4,2 %	6,2 %	8,8 %	10,0 %	13,2 %
(Sr-RE)/Sr	/	/	/	/	16,7 %	18,8 %	20,5 %	22,7 %	23,7 %	26,4 %
(Ba-RE)/Ba	/	/	/	/	27,0 %	29,0 %	30,5 %	32,4 %	33,0 %	35,7 %
(Mg-RE)/Mg	/	/	/	/	36,5 %	33,1 %	30,3 %	26,7 %	25,0 %	20,6 %

Lorsque Ca est substitué par Sr dans la phase cyclosilicate, le site 2 de coordinence 7 s'éloigne de l'équirépartition entre les cations alcalino-terreux et RE. Il devient alors favorable aux cations Sr à l'instar du site de coordinence 8. Le site de plus faible coordinence (CN 6) demeure toujours le plus favorable aux cations RE. La distribution des cations Sr/RE dans les différents sites apparaît néanmoins être indépendante de la nature de la terre rare contrairement à celle observée dans la phase Ca,RE-cyclosilicate. Cela conduit notamment à une transition de phase morphotropique lorsque l'écart de rayons ioniques entre Sr et RE devient trop important (observé à partir de Er, soit  $\Delta r/r_0 = 25\%$ ).

### 3.5.3 Comparaison cristallographique avec la phase apatite

Comparativement à la phase cyclosilicate  $A_3RE_2(Si_3O_9)_2$ , la phase apatite alcalino-terreux  $A_2RE_8(SiO_4)_6O_2$  n'offre que deux sites cristallographiques dans lesquels les cations A et RE se répartissent : un site 4f mixte A/RE de coordinence 9 et un site 6h de coordinence 7 majoritairement dédié aux cations RE. L'évolution du taux d'occupation des cations A et RE dans ces sites en fonction de leurs rayons ioniques respectifs n'est pas disponible dans la littérature. Il est toutefois reporté que la substitution progressive de Ba par Sr puis Ca étend le domaine de stabilité de la phase apatite en réduisant l'écart entre les rayons ioniques respectifs des cations A et RE [Fel72]. En effet, la phase Ba-apatite existe jusqu'au Sm ( $\Delta r/r_0 = 29\%$ ), celle contenant Sr accommode les cations RE jusqu'à Er ( $\Delta r/r_0 = 25\%$ ) et l'isomorphe au Ca peut incorporer l'ensemble des éléments RE de La à Lu ( $\Delta r/r_0 = 14\%$ ). Cependant, l'évolution linéaire du paramètre de maille a en fonction du rayon ionique du cation RE présente un léger changement de pente à partir de Gd ( $\Delta r/r_0 = 6\%$ ). Cette rupture de pente relève probablement d'un changement de distribution des cations Ca et RE dans les sites lorsque l'écart de rayon ionique ( $\Delta r/r_0$ ) augmente au-delà de cette valeur ( $\Delta r/r_0 \geq 6$ ).

Ces informations indiquent que la stabilité de la phase apatite semble significativement diminuer lorsque l'écart de rayon ionique  $\Delta r/r_0$  entre les cations A et RE s'accroît. A l'inverse, la phase cyclosilicate qui présente un site cristallographique supplémentaire et de plus faible dimension (coordinence 6) permet aisément d'accueillir les plus petits cations RE tel que Yb sans engendrer de modification structurale.

## Conclusion

Au cours de ce chapitre, des CMAS de compositions simplifiées ont tout d'abord été sélectionnés en partant de la composition de l'eutectique (1170°C) du système ternaire CAS. Les oxydes MgO et Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ont ensuite été ajoutés pour être plus représentatif des compositions de CMAS analysées sur pièce de retour de vol. Ces CMAS modèles, hormis le CMAS-Fe 3 dont le rapport CaO/SiO<sub>2</sub> est le plus élevé, présentent une importante fraction de phase liquide à 1200°C nécessaire à la réplcation de l'interaction physico-chimique avec la barrière thermique. En deçà de la température de liquidus, le CAS conduit à la cristallisation des phases anorthite CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, SiO<sub>2</sub> et pseudo-wollastonite CaSiO<sub>3</sub> en accord avec le diagramme de phases CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>. L'ajout des oxydes MgO et Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> entraîne la précipitation intrinsèque des phases anorthite et diopside Ca(Mg,Fe)(Si,Al)<sub>2</sub>O<sub>6</sub> dans les CMAS-Fe 1 et 2. L'augmentation du rapport CaO/SiO<sub>2</sub> dans le CMAS-Fe 3 stabilise les phases merwinite Ca<sub>3</sub>Mg(SiO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> et melilite Ca<sub>2</sub>(Mg,Al)(Si,Al)<sub>2</sub>O<sub>7</sub> particulièrement riches en Ca, ainsi que la phase Fe-spinelle MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. La connaissance de ces phases susceptibles de se former lorsque la composition du CMAS évolue hors des limites du domaine liquide facilite l'interprétation des mécanismes d'interaction en présence de terres rares sous forme d'oxyde élémentaire ou mixte. Enfin, les valeurs croissantes de viscosité estimées à 1200°C ont été corrélées à la diminution du rapport silico-calcique du CMAS. Ces dernières pourront être utilisées pour discuter des mécanismes diffusionnels mis en jeu lors de ces interactions.

Dans la seconde partie de ce chapitre, la synthèse des phases apatite et cyclosilicate a été réalisée avec succès. La présence minimale d'impuretés a permis de mettre en évidence les équilibres de phases sub-solidus dans le système CaO-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>. La substitution de l'yttrium par diverses terres rares a permis de démontrer l'existence d'un large domaine de composition de la phase cyclosilicate Ca<sub>3</sub>RE<sub>2</sub>(Si<sub>3</sub>O<sub>9</sub>)<sub>2</sub> avec RE = Nd, Sm, Gd, Dy et Yb. Les affinements de la structure de la phase cyclosilicate révèlent que la répartition des cations RE<sup>3+</sup> et Ca<sup>2+</sup> dans les sites cristallographiques de la phase cyclosilicate dépend de leur différence de rayon ionique (Ca > RE). Lorsque cette différence est maximale, l'élément Yb est très majoritairement distribué dans le site de plus faible coordinence (CN6) alors que Ca occupe principalement le site de plus grande coordinence (CN8). Contrairement à la phase apatite où la stabilité semble significativement diminuer lorsque l'écart de rayon ionique Δr/r<sub>0</sub> entre les cations Ca et RE s'accroît, la phase cyclosilicate permet d'accommoder les plus petits cations RE tel que Yb dans un environnement adapté.



# Chapitre 4

## Etude des mécanismes et de la cinétique de dissolution de $Gd_2O_3$ dans le CAS

<b>Introduction.....</b>	<b>105</b>
<b>4.1 Etude de la dissolution à haute température de <math>Gd_2O_3</math> dans le CAS .....</b>	<b>106</b>
4.1.1 Etude par analyse thermique différentielle du mélange $Gd_2O_3$ /CAS.....	106
4.1.2 Etude de la dissolution isotherme à 1200°C de l'oxyde $Gd_2O_3$ dans le CAS ..	109
<b>4.2 Etude de la dissolution des phases apatite et cyclosilicate .....</b>	<b>120</b>
4.2.1 Etude de la dissolution de la phase apatite de gadolinium.....	121
4.2.2 Etude de la dissolution de la phase cyclosilicate de gadolinium.....	124
<b>4.3 Approche thermodynamique de la dissolution de <math>Gd_2O_3</math> dans le CAS .....</b>	<b>126</b>
4.3.1 Comparaison avec les diagrammes ternaires .....	126
4.3.2 Influence de la température sur les équilibres de phases mis en jeu lors de l'interaction entre $Gd_2O_3$ et le CAS .....	128
<b>Conclusion.....</b>	<b>133</b>

# Introduction

L'une des voies les plus prometteuses pour limiter la dégradation des barrières thermiques par les CMAS consiste en l'utilisation de zirconate  $Gd_2Zr_2O_7$ . Idéalement, sa dissolution dans un CMAS doit conduire à la re-précipitation de zircone appauvrie en Gd et à la formation rapide de la phase apatite pour former une couche empêchant l'infiltration du CMAS dans la barrière thermique. Cette phase apatite  $Ca_2Gd_8(SiO_4)_6O_2$  se forme par réaction entre l'élément Gd issu de la barrière thermique et les constituants Ca et Si du liquide silicaté. Cependant, le diagramme CaO- $Gd_2O_3$ - $SiO_2$  à 1400°C montre que la phase apatite ne forme pas d'équilibre stable avec le liquide silicaté [Poe17]. De plus, de nombreux silicates de gadolinium sont référencés dans cette section isotherme et peuvent entrer en compétition avec la formation de la phase apatite.

L'objectif de ce chapitre vise donc à mieux comprendre les mécanismes associés à la dissolution et la formation des silicates de Gd dans un liquide silicaté. Plus particulièrement, il s'agit non seulement de déterminer les équilibres entre phases dictés par la thermodynamique et leur solubilité en Gd dans le liquide silicaté, mais aussi d'identifier l'étape cinétiquement limitante des réactions.

Dans cette étude modèle, un système simplifié quaternaire constitué du CAS préalablement caractérisé lors du chapitre 1 et de l'oxyde  $Gd_2O_3$  a été sélectionné afin de s'inscrire dans une démarche de compréhension des phénomènes physico-chimiques. Les essais sont majoritairement réalisés à la température de 1200°C afin d'être représentatifs des conditions réelles en surface de la barrière thermique. La première étape consiste à étudier la dissolution isotherme de l'oxyde  $Gd_2O_3$  dans le CAS liquide pour des temps de maintien caractéristiques des premiers instants de l'interaction et des conditions d'équilibre lorsque celui-ci est atteint. Dans un second temps, l'étude de la dissolution des silicates de gadolinium, identifiés lors de la dissolution de l'oxyde élémentaire dans le CAS, a été conduite à 1200°C dans le liquide silicaté. La discussion s'est ensuite portée sur la stabilité de ces différentes phases dans le liquide silicaté à partir des diagrammes de phases disponibles dans la littérature et des résultats obtenus. Des essais complémentaires de dissolution de  $Gd_2O_3$  dans le CAS à 1050°C et 1300°C ont été réalisés afin de déterminer l'influence de la température sur les équilibres de phases.

## 4.1 Etude de la dissolution à haute température de $Gd_2O_3$ dans le CAS

### 4.1.1 Etude par analyse thermique différentielle du mélange $Gd_2O_3$ /CAS

L'interaction physico-chimique entre les CMAS et la barrière thermique intervient à haute température dès l'apparition d'une fraction liquide dans le CMAS [Lev12]. Par conséquent, une signature thermique liée à cette réactivité chimique est attendue lors de l'Analyse Thermique Différentielle (ATD) couplée à la thermogravimétrie (ATG). Un mélange de poudres de verre CAS et de  $Gd_2O_3$  (30 % en masse) a donc été soumis à deux cycles thermiques identiques entre 600°C et 1400°C à une vitesse de 10°C/min. Le thermogramme résultant est présenté en Fig. 4-1.

Lors de la première montée en température, un changement de la ligne de base associé au phénomène de transition vitreuse ( $T_g$ ) du verre CAS est observé à une température de l'ordre de  $\sim 785^\circ C$ . L'ajout de  $Gd_2O_3$  à ce mélange silicaté se manifeste par un pic exothermique à  $1170^\circ C$  caractéristique de la cristallisation et d'un pic endothermique relativement étroit à  $1250^\circ C$ . Ces signaux sont intimement liés à la réaction entre le CAS et  $Gd_2O_3$  qui n'engendre aucune variation de masse sur ce domaine de température. Aucun phénomène de cristallisation n'est observé lors du refroidissement contrôlé du liquide silicaté probablement enrichi en Gd entre  $1400^\circ C$  et  $600^\circ C$ . Un domaine de transition vitreuse est donc à nouveau obtenu lors de seconde montée en température. Plus aucun signal n'est ensuite observé sur le thermogramme, ce qui signifie que la réaction entre le CAS et  $Gd_2O_3$  est irréversible.

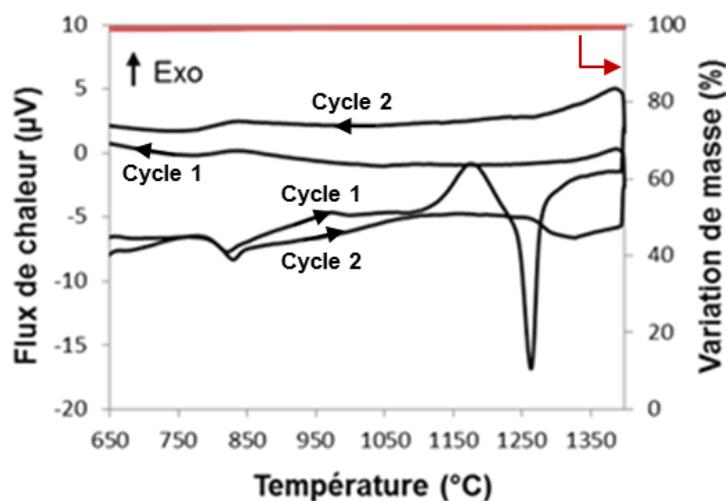


Figure 4-1 : Thermogramme obtenu par ATD (10°C/min) sous air d'un mélange de poudres CAS/ $Gd_2O_3$  (70/30 % mass.)

Afin d'identifier les phases précipitées, des mélanges de poudres CAS/Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (30 % mass de Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ont subi des traitements thermiques (four électrique) reproduisant l'histoire thermique des échantillons ATD/ATG jusqu'aux températures d'intérêt (1050°C, 1170°C et 1260°C). Une fois ces dernières atteintes, les échantillons sont trempés à l'air afin de figer les phases présentes à haute température (Fig. 4-2 et 4-3).

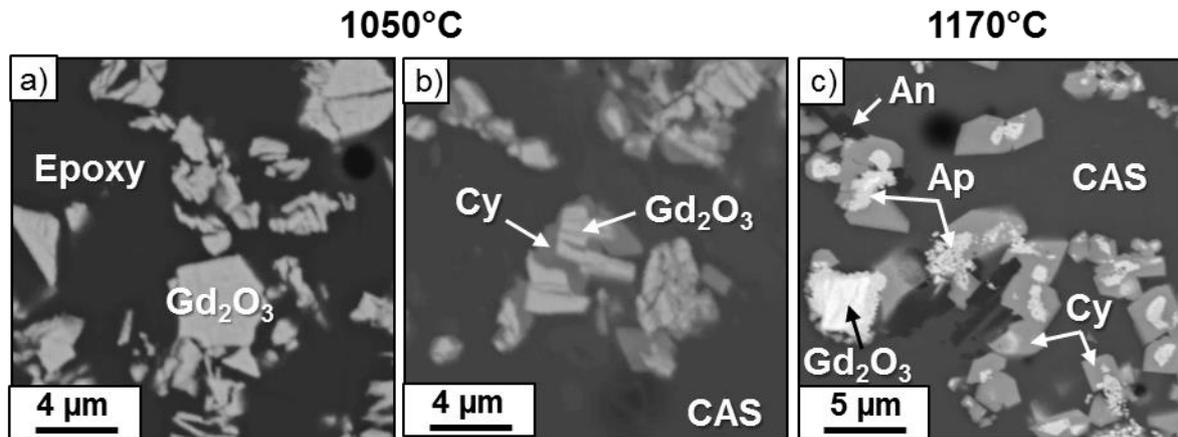


Figure 4-2 : Micrographies BSE du mélange de poudres CAS/Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (70/30 % mass.) obtenu après une montée en température (10°C/min) depuis l'ambiante puis trempé sous air à 1050°C (a) et (b) puis 1170°C (c)

La micrographie BSE (Fig. 4-2a) d'une coupe polie du mélange de poudres CAS/Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> trempé à 1050°C révèle la présence de poudre initiale de Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (contraste clair) piégée dans l'enrobage en époxy (contraste sombre). Ces grains n'ont pas réagi avec le CAS du fait de l'absence notable de mouillage du liquide surfondu avec la surface solide de Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Une phase supplémentaire de contraste intermédiaire a été mise en évidence dans certaines zones de cet échantillon (Fig. 4-2b). La stœchiométrie de cette phase Ca<sub>3</sub>Gd<sub>2</sub>(Si<sub>3</sub>O<sub>9</sub>)<sub>2</sub> déterminée à partir de l'analyse EDS quantitative est compatible avec la phase cyclosilicate (table 1).

Table 1 : Analyse élémentaire EDS quantitative des phases observées dans le mélange de poudre Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CAS (70/30 % mass.) après une trempé à 1050°C, 1170°C et 1260°C

Phases cristallines	Formule chimique	Composition (% at.)				
		Ca	Al	Si	Gd	O
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,6 (0,2)	< 0,1	< 0,1	40,5 (0,6)	58,9 (0,5)
Anorthite	CaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	7,4 (0,1)	13,6 (0,1)	15,2 (0,1)	0,2 (0,1)	63,7 (0,1)
Apatite	Ca <sub>2</sub> Gd <sub>8</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	4,0 (0,8)	0,3 (0,1)	12,8 (0,2)	17,6 (0,5)	65,3 (0,6)
Cyclosilicate	Ca <sub>3</sub> Gd <sub>2</sub> (Si <sub>3</sub> O <sub>9</sub> ) <sub>2</sub>	10,1 (0,1)	0,6 (0,1)	20,9 (0,7)	7,3 (0,2)	61,0 (0,6)

Les observations de l'échantillon trempé à 1170°C révèlent la présence de nombreux cristaux (Fig. 4-2c) en accord avec la forte intensité du pic exothermique. Cette importante

réactivité coïncide avec le passage dans le domaine liquide du mélange eutectique CAS. La phase cyclosilicate  $Ca_3Gd_2(Si_3O_9)_2$  est à nouveau observée au contact du CAS et contient à cœur une phase de stœchiométrie proche de la phase apatite  $Ca_2Gd_8(SiO_4)_6O_2$  ainsi que l'oxyde  $Gd_2O_3$ . Cette configuration est d'ailleurs révélatrice de l'ordre d'apparition de ces silicates de Gd. La faible épaisseur de la couche constituée par la phase apatite à  $1170^\circ C$  (inférieure ou égale au micromètre) laisse penser qu'elle n'est pas visible, si présente, sur la micrographie à  $1050^\circ C$  (Fig. 4-2b). La composition des longues aiguilles (contraste le plus sombre) disposées dans la matrice CAS à proximité des phases apatite et cyclosilicate est compatible avec celle de la phase anorthite  $CaAl_2Si_2O_8$  (table 1).

La Fig 4-3 illustre les phases résultantes de l'évènement endothermique à  $1260^\circ C$  visible sur le thermogramme (Fig. 4-1). Parmi les phases précipitées à  $1170^\circ C$ , seule la phase apatite subsiste au contact du CAS liquide à  $1260^\circ C$ ,  $1350^\circ C$  ainsi qu'à  $1250^\circ C$  lors de la descente en température. De plus, la quantité de poudre initiale de  $Gd_2O_3$  disparaît progressivement avec l'élévation de la température. La densité de cristaux d'apatite dans le CAS liquide semble diminuer après le maintien à  $1400^\circ C$  pendant 10 min suivi du refroidissement contrôlé jusqu'à  $1250^\circ C$  (Fig. 4-3c).

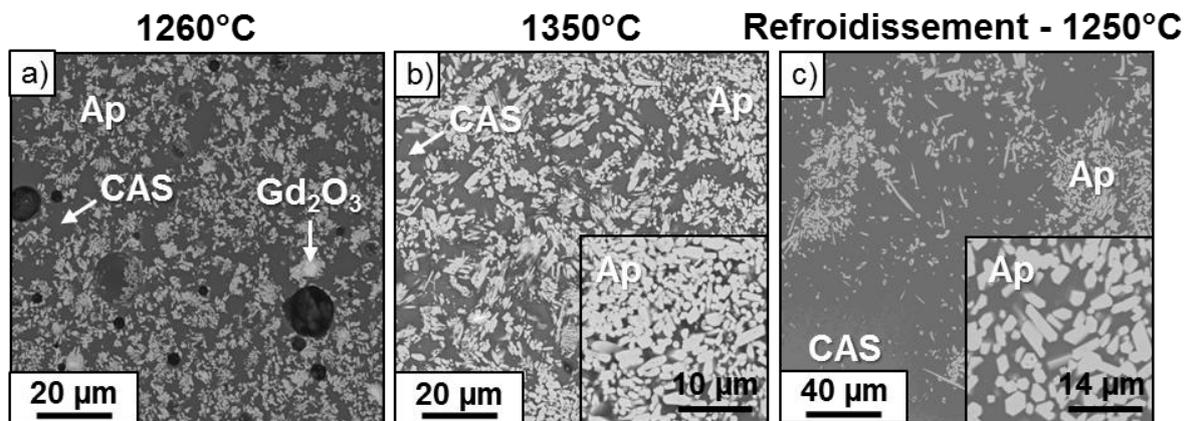


Figure 4-3 : Micrographie BSE du mélange de poudres CAS/ $Gd_2O_3$  (70/30 % mass.) obtenu après une montée en température ( $10^\circ C/min$ ) depuis l'ambiante et trempé sous air respectivement à  $1260^\circ C$  (a),  $1350^\circ C$  (b) puis  $1250^\circ C$  (c) lors du refroidissement après un maximum à  $1400^\circ C$

En résumé, la réaction du CAS au contact de  $Gd_2O_3$  démarre dès  $1050^\circ C$  dans le domaine surfondu et s'accroît lors du passage à l'état liquide vers  $1170^\circ C$ . Des silicates de gadolinium tels que la phase apatite et la phase cyclosilicate, ainsi que la phase anorthite sont susceptibles de se former au cours de l'interaction à haute température.

#### 4.1.2 Etude de la dissolution isotherme à $1200^\circ C$ de l'oxyde $Gd_2O_3$ dans le CAS

Les analyses ATD imposent un passage de courte durée à une température donnée compte-tenu de la vitesse de chauffe imposée de  $10^\circ C/min$ . De longs maintiens isothermes à  $1200^\circ C$  de ces mélanges CAS/ $Gd_2O_3$  sont donc nécessaires afin d'atteindre les conditions d'équilibres stables entre le liquide silicaté et les phases formées. Des trempes après diverses durées d'interaction et à intervalles réguliers doivent également être effectuées afin de déterminer les mécanismes réactionnels et la cinétique associée à la dissolution et la précipitation de ces silicates de Gd.

##### 4.1.2.1 Mécanismes et conditions de cristallisation des silicates de Gd

Ces mélanges sont élaborés sous forme de billes de verre CAS contenant 10 à 15 % de poudre de  $Gd_2O_3$  dispersée de façon à localement sursaturer le liquide silicaté à  $1200^\circ C$ . Les observations micrographiques d'une section polie de bille élaborée après deux traitements successifs de 2 min à  $1200^\circ C$  ainsi que des images spectrales au seuil  $L\alpha$  du Gd et  $K\alpha$  du Si sont présentées en Fig. 4- 4.

Des amas riches en Gd qui peuvent provenir de la poudre de  $Gd_2O_3$  mais aussi de précipités sont dispersés dans la matrice vitreuse et témoignent des conditions locales de sursaturation (Fig. 4-4b-c). De plus, ces images mettent en évidence des zones de la matrice vitreuse enrichies en Gd et appauvries en Si à proximité de ces amas. Cela suggère que des phénomènes de dissolution et de transport diffusif interviennent au cours de l'interaction. Des bulles qui proviennent probablement de l'air piégé lors du passage à l'état liquide du CAS à  $1200^\circ C$  sont également visibles dans ces échantillons.

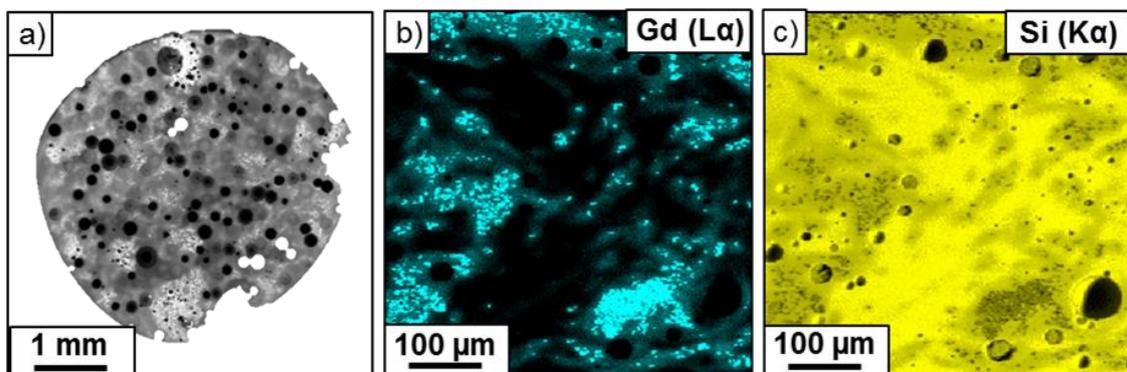


Figure 4-4 : Micrographie BSE d'une section polie de bille de verre CAS contenant de la poudre de  $Gd_2O_3$  (10 % mass.) après élaboration ( $2 \times 2$  min à  $1200^\circ C$ ) (a) ; Images spectrales du Gd (b) et du Si (c) obtenues par cartographies élémentaires EDS

Les coupes polies des billes portées à  $1200^\circ C$  après diverses durées de maintien comprises entre 5 min et 72 h ont ensuite été observées au MEB (Fig. 4-5). Les phases ont été identifiées par l'association d'analyses DRX et EDS quantitative.

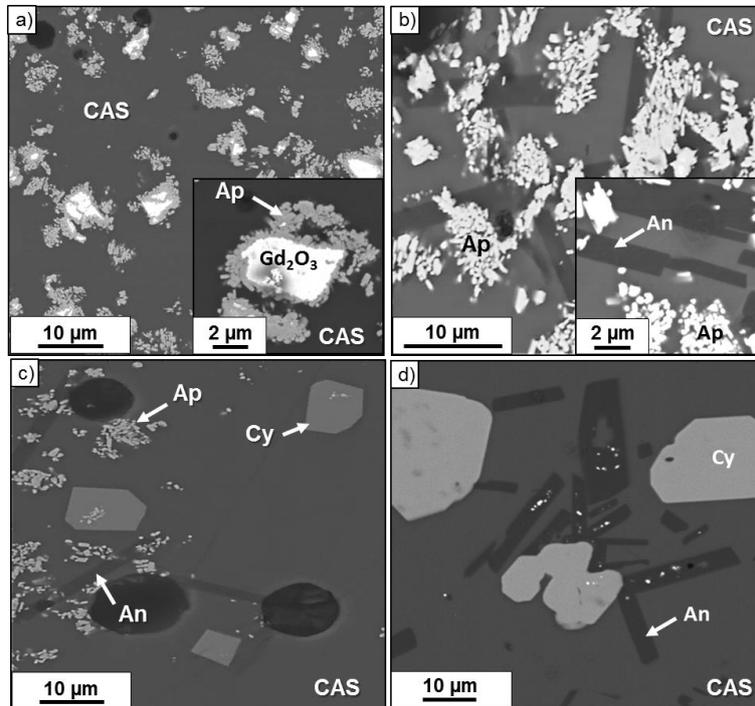


Figure 4-5 : Micrographies BSE de sections polies de billes  $Gd_2O_3$ /CAS (10-15 % mass.  $Gd_2O_3$ ) maintenues à  $1200^\circ C$  respectivement pendant 5 min a), 15 min b), 1h30 c) et 72 h d)

Quelle que soit la durée d'interaction, aucun grain de  $Gd_2O_3$  initial (contraste clair) ne coexiste directement avec le CAS fondu. En effet, la réaction à l'interface entre l'oxyde et le liquide silicaté met en jeu la formation de la phase apatite  $Ca_2Gd_8(SiO_4)_6O_2$  (Fig. 4-5a). La formation de cette phase peut être très rapide et intervenir dans les 10 s d'interaction à  $1300^\circ C$  entre un zirconate de gadolinium  $Gd_2Zr_2O_7$  et un CMAS modèle riche en Mg [Lev12]. La quantité de Gd détectée dans la matrice vitreuse ne peut donc que provenir de sa propre dissolution et non de l'oxyde  $Gd_2O_3$ . Il s'agit d'un mécanisme de dissolution indirecte (incongruente) assez commun dans le domaine de la corrosion des réfractaires par des silicates fondus [Ois65, San88]. La précipitation de cette phase implique un appauvrissement du CAS en Si en accord avec l'image spectrale (Fig. 4-4c). De plus, les observations MEB à plus fort grandissement mettent en évidence la morphologie de la phase apatite (insert en Fig. 4-5a). Elle consiste en une couche adhérente d'environ 500 nm d'épaisseur autour de l'oxyde et est constituée aux extrémités de fines aiguilles orientées vers le CAS. La présence et la taille de ces aiguilles sont caractéristiques du début de la croissance cristalline. En effet, les arrangements aciculaires des cristaux d'apatite sont régulièrement observés dans les

vitrocéramiques et sont généralement associés à une croissance préférentielle selon l'axe cristallographique c de la structure hexagonale [Del13].

La Fig. 4-5b montre que la quantité d'oxyde de départ disparaît progressivement et laisse place à un enchevêtrement d'aiguilles d'apatite après 15 min de maintien à 1200°C. Une phase de contraste sombre sous forme d'aiguilles de grande dimension est également présente à proximité de la phase apatite. Il s'agit de la phase anorthite CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>. Après 1h30 de maintien, la quantité de phase apatite dans le CAS diminue fortement (Fig. 4-5c). Sa dissolution conduit à la précipitation de la phase cyclosilicate Ca<sub>3</sub>Gd<sub>2</sub>(Si<sub>3</sub>O<sub>9</sub>)<sub>2</sub>. L'indexation des pics de diffraction est en accord avec le diagramme recalculé à partir des données structurales de la phase Ca<sub>3</sub>Y<sub>2</sub>(Si<sub>3</sub>O<sub>9</sub>)<sub>2</sub> (chapitre 3). Cette phase cyclosilicate dont la dimension augmente avec la durée de maintien est l'unique silicate de gadolinium au contact du CAS après 72 h d'interaction (Fig. 4-5d) ainsi qu'après des maintiens à 160 h.

La plus grande des dimensions de la phase cyclosilicate a été mesurée par analyse d'images pour diverses durées d'interaction (Fig. 4-6). Cette analyse confirme la croissance de ces cristaux dont la taille évolue de 10 µm à près de 60 µm entre 1h30 et 72h. Cette croissance est linéairement proportionnelle à la racine carrée du temps. Elle obéit donc à une loi cinétique parabolique de la forme  $x^2(t) = 2gt + \text{constante}$  où x est la taille du précipité, g une constante de réaction et t, le temps. La cinétique est donc gouvernée par des phénomènes de diffusion avec une constante de croissance évaluée à 0,31 µm<sup>2</sup>/min.

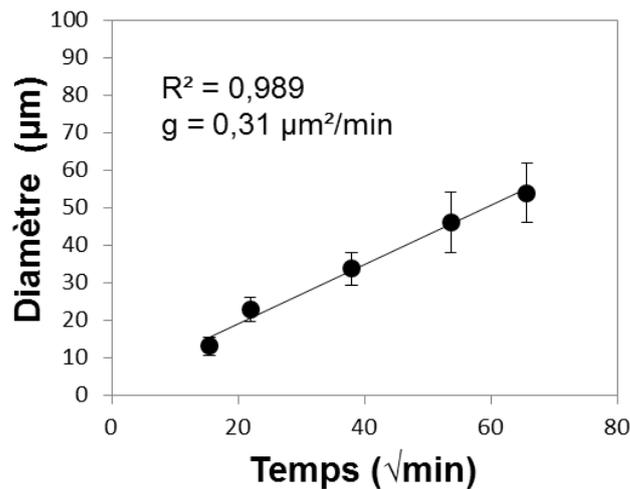


Figure 4-6 : Evolution de la taille des précipités de cyclosilicate dans le CAS fondu à 1200°C au cours du temps

Les diffractogrammes de mélanges de poudres CAS/Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> portées à 1200°C pendant 30 min, 1 h et 40 h sont présentés en Fig. 4-7. Ils confirment la présence des phases apatite, cyclosilicate et anorthite précédemment observées.

Après 30 min d'interaction à  $1200^\circ C$ , seuls quelques pics caractéristiques de la phase apatite hexagonale ( $P6_3/m$ ), notamment à  $2\theta = 31,8$  (pic 100 %) ;  $32,2$  et  $33,0^\circ$  sont observés avec une faible intensité en plus de l'important halo de diffusion (entre  $20$  et  $35^\circ 2\theta$ ) provenant du CAS vitreux. D'autres analyses par DRX ont donc été effectuées avec des teneurs plus élevées en  $Gd_2O_3$  (30 % en masse) adjointe au CAS afin de minimiser la fraction de phase amorphe. Après 1 h à  $1200^\circ C$ , quelques raies de diffraction de faible intensité (dont le pic principal à  $2\theta = 28,0^\circ$ ) associées à la phase anorthite triclinique (P-1), sont observées en plus de celles de la phase apatite. Le pic principal à  $29,3^\circ 2\theta$  de la phase cyclosilicate monoclinique (C2/c) a également été identifié. Le rapport d'intensité des raies principales de la phase cyclosilicate et de la phase apatite,  $R = I_{Cy} (023) / I_{Ap} (211)$  est de 0,6. Après 40 h de maintien à  $1200^\circ C$ , les phases anorthite et cyclosilicate présentent un nombre de pics plus élevé et de plus forte intensité qu'après 1h. L'intensité des pics caractéristiques de la phase apatite diminue et conduit à l'augmentation du rapport R de 0,6 à 1,25. Ces analyses confirment la cristallisation progressive de la phase cyclosilicate au dépend de la phase apatite.

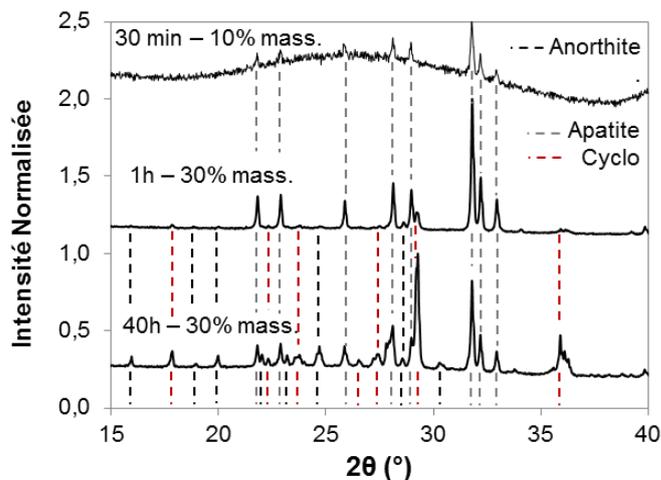


Figure 4-7 : Diffractogrammes obtenus à partir de mélanges de poudres  $Gd_2O_3$ /CAS (10-30 % mass.  $Gd_2O_3$ ) maintenus à  $1200^\circ C$  pendant 30 min, 1 h et 40 h

L'ensemble de ces observations indique clairement que la phase apatite est en équilibre métastable avec le CAS fondu à  $1200^\circ C$ . Ce type de comportement a déjà été mis en évidence lors de la dissolution de la chromine  $Cr_2O_3$  dans des liquides sodo-silicatés [Khe08]. En effet, il est observé la précipitation d'une phase pyroxène  $NaCrSi_2O_6$  après 16 h d'interaction au cours de laquelle les cristaux de  $Cr_2O_3$  coexistaient avec le silicate fondu. De la même façon, la dissolution à  $1200^\circ C$  de  $ZrO_2$  dans le CAS fondu passe par un équilibre métastable entre la zircone et le liquide silicaté suivi de la stabilisation après 16 h

d'interaction de la phase d'équilibre zircon (ZrSiO<sub>4</sub>) [Che13]. Une phase Ca<sub>2</sub>ZrSi<sub>4</sub>O<sub>12</sub> peut également précipiter en compétition avec la phase ZrSiO<sub>4</sub> selon la composition locale du verre CAS. Cela souligne notamment l'importance de l'évolution de la composition du liquide silicaté au cours de l'interaction. De plus, la limite de solubilité en Cr et Zr respectivement mesurée dans le verre autour des cristaux de chromine et de zircon est plus élevée que celle mesurée à proximité des phases d'équilibre pyroxène et zircon. Ces études montrent que l'on stabilise au contact du liquide silicaté les phases les moins solubles. La mesure de la concentration en élément dissous au cours du temps se caractérise donc par la présence de deux paliers successifs correspondant respectivement à la rémanence de la phase métastable au contact du liquide silicaté et à la phase d'équilibre stable.

#### 4.1.2.2 Cinétique de dissolution et évolution de la composition du CAS

La concentration en Gd dissous (% at.) dans le CAS a donc été mesurée par microsonde électronique pour diverses durées d'interaction à 1200°C (Fig. 4-8). Pour chacune des durées, dix analyses sont réalisées dans le CAS à 10 µm des cristaux d'apatite puis de la phase cyclosilicate lorsque ces derniers sont majoritairement présents. Les barres d'erreur correspondent aux écarts-types et traduisent la dispersion de la mesure.

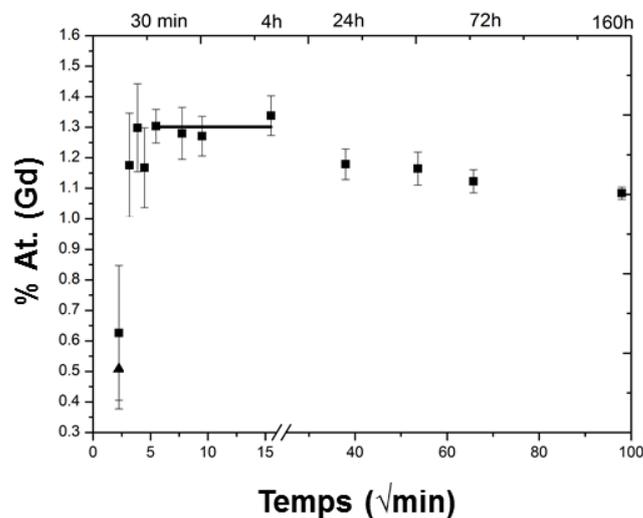


Figure 4-8 : Evolution de la teneur en Gd dissous (% at.) dans le CAS fondu, mesurée par microsonde électronique, pour diverses durées d'interaction Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CAS (10-15 % mass. Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) à 1200°C

Entre 5 et 15 min, la teneur en Gd dans le CAS provenant de la dissolution de la phase apatite augmente rapidement. Elle atteint un plateau de concentration autour de 1,3 % at(Gd) qui correspond à la limite de solubilité en Gd de la phase apatite dans le CAS. Les barres d'erreur, plus réduites, associées à ces valeurs sont également la preuve qu'un équilibre local entre la phase apatite et le liquide silicaté est atteint. La concentration à saturation tend

ensuite à diminuer lentement après 4h d'interaction. Cette diminution coïncide notamment avec la nucléation et la croissance de la phase cyclosilicate. Un nouveau plateau de concentration correspondant à l'équilibre entre la phase cyclosilicate et le CAS n'est cependant pas observé après 160 h d'interaction. Le système n'est donc pas encore à l'équilibre thermodynamique.

En parallèle, l'évolution de la composition du CAS a également été mesurée au cours de la durée de l'interaction CAS/ $Gd_2O_3$ . Elle est représentée par les rapports Si/Al et Si/Ca en fonction de la racine carrée du temps (Fig. 4-9).

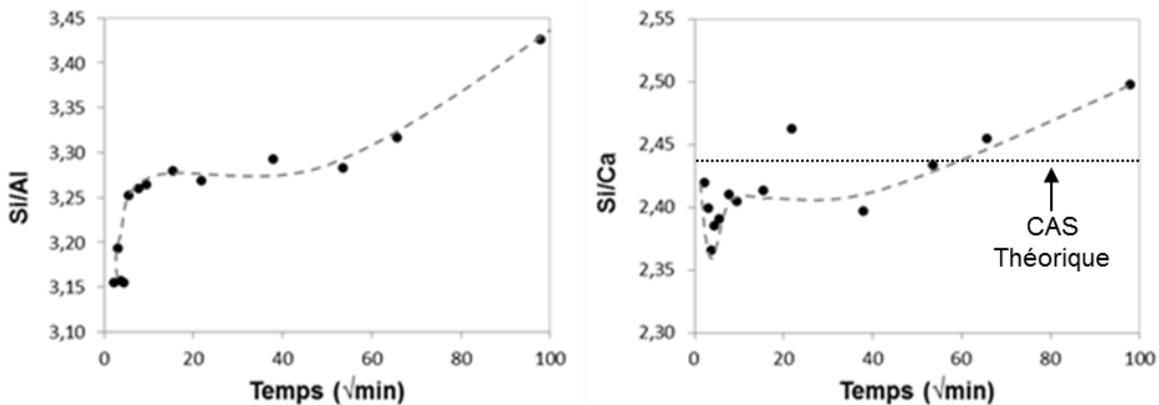


Figure 4-9 : Evolution des rapports Si/Al (= 3,7 à  $t_0$ ) et Si/Ca (= 2,44 à  $t_0$ ) dans le CAS fondu, mesurés par microsonde électronique, en fonction de la durée d'interaction  $Gd_2O_3$ /CAS à 1200°C

Aux temps courts (< 25 min) de l'interaction CAS/ $Gd_2O_3$ , les rapports Si/Al et Si/Ca sont inférieurs à ceux de la composition théorique du verre CAS (Si/Al = 3,7 et Si/Ca = 2,4). Ces observations sont cohérentes avec la formation de la phase apatite  $Ca_2Gd_8(SiO_4)_6O_2$  qui présente un rapport Si/Ca = 3 plus important que celui du CAS. La consommation par la phase apatite des éléments Si et à moindre mesure Ca induit un enrichissement local du CAS en Al à l'origine de la précipitation de la phase anorthite  $CaAl_2Si_2O_8$  observée dans les billes après 15 min d'interaction. Il s'agit d'une cristallisation intrinsèque qui est régulièrement observée lors des interactions entre les CMAS et les barrières thermiques. Les conditions isothermes à 1200°C utilisées au cours de cette étude suggèrent alors que la composition du CAS évolue hors des limites du domaine liquide enrichi en Gd (1,3 % at(Gd)). Ceci est d'ailleurs en accord avec la section isotherme à 1200°C du diagramme CaO- $Al_2O_3$ - $SiO_2$ , où la nappe de liquidus est très restreinte [Mao06].

L'évolution ultérieure des rapports Si/Al et Si/Ca traduit l'augmentation de la teneur en Si dans le CAS couplée à l'appauvrissement en Ca et Al. Cette évolution est cohérente avec la redissolution de la phase apatite ainsi qu'avec la précipitation et la croissance

simultanée de la phase cyclosilicate. En effet, la phase apatite est une phase relativement riche en Si par rapport au CAS fondu contrairement à la phase cyclosilicate ( $Si/Ca = 2$ ). Après 160 h d'interaction, les concentrations en Si, Ca et Al dans le CAS ne sont toujours pas stables et confirment que le système n'a pas atteint l'équilibre thermodynamique.

#### 4.1.2.3 Dissolution de l'oxyde $Gd_2O_3$ dans le CAS en milieu semi-infini

La formation d'un intermédiaire réactionnel tel que la phase apatite s'explique notamment par des facteurs thermodynamiques à l'échelle locale mais aussi par des facteurs d'ordre cinétique. Sa croissance peut être cinétiquement limitée par sa redissolution dans le liquide silicaté mais aussi par le transport des réactifs vers la phase apatite par voie solide (Gd) ou liquide (Ca, Si).

Afin de comprendre le mécanisme de formation, des couples de diffusion à  $1200^\circ C$  entre des céramiques massives en  $Gd_2O_3$  et de la poudre de verre CAS déposée en surface ont été réalisés pour diverses durées comprises entre 5 min et 100 h. Les micrographies correspondantes sont présentées en Fig. 4-10.

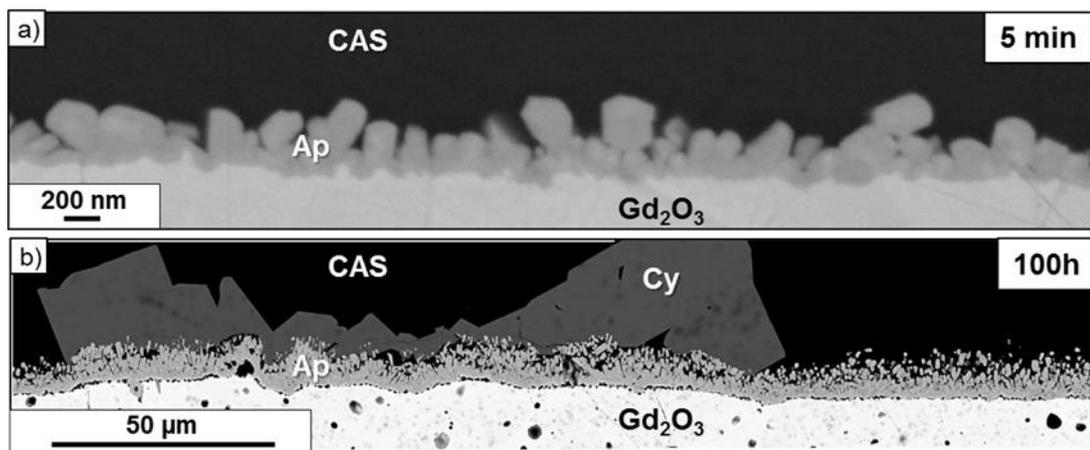


Figure 4-10 : Micrographies BSE en coupe de céramiques massives de  $Gd_2O_3$  maintenues à  $1200^\circ C$  au contact du CAS fondu ( $30 \text{ mg/cm}^2$ ) respectivement pendant 5 min (a) et 100 h (b)

La réaction entre le CAS fondu et l'oxyde massif  $Gd_2O_3$  est analogue à celle observée à partir des mélanges de poudres. En effet, la phase apatite  $Ca_2Gd_8(SiO_4)_6O_2$  est de nouveau présente à l'interface entre le CAS et le substrat massif de  $Gd_2O_3$  après 5 min d'interaction (Fig. 4-10a). Elle se présente sous forme d'une couche couvrante de l'ordre de la centaine de nanomètre d'épaisseur avec des cristaux allongés et larges à sa surface.

Lorsqu'on augmente le temps de maintien, cette zone devient plus épaisse et constituée de larges aiguilles interpénétrées par le CAS dont la taille augmente avec la distance à l'interface. Des aiguilles d'apatite sont également retrouvées dispersées dans le

CAS (Fig. 4-10b). A partir d'une heure d'interaction, la phase cyclosilicate  $Ca_3Gd_2(Si_3O_9)_2$  nucléée de façon discrète à l'interface apatite/CAS et sa croissance est observée jusqu'à 100h de maintien (Fig. 4-10b).

La Fig. 4-11 met en évidence l'évolution de l'épaisseur de la couche d'apatite au cours du temps de maintien à  $1200^\circ C$ . Seule la partie la plus dense est prise en compte dans cette mesure. Elle confirme l'épaisseur croissante de la phase apatite au cours du temps et indique que la vitesse de formation de la phase apatite est supérieure à celle de sa dissolution dans le CAS à  $1200^\circ C$ .

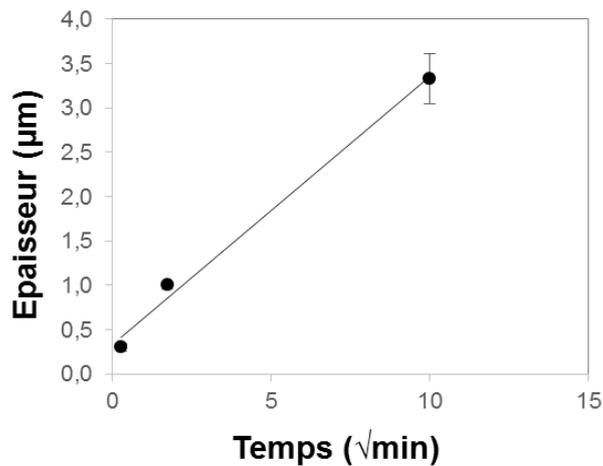


Figure 4-11 : Variation de l'épaisseur de la phase apatite au cours de la durée d'interaction avec le CAS à  $1200^\circ C$

Des profils de concentration à travers le volume de verre ont été réalisés depuis l'interface avec la phase apatite afin d'identifier les phénomènes de transports en phase liquide mis en jeu au cours de l'interaction (Fig. 4-12 et 4-13).

La concentration en Gd dans le CAS à l'interface atteint la limite de solubilité de la phase apatite  $\sim 1,3$  % at(Gd) quelle que soit la durée d'interaction (table 2). Cela signifie que la dissolution de la phase apatite est cinétiquement limitée par la diffusion des espèces dissoutes dans le CAS fondu [Zha89]. Ce type de comportement est notamment à l'origine des méthodes utilisées pour déterminer la solubilité d'oxydes réfractaires dans les verres [Man84].

Table 2 : Composition, mesurée par EDS quantitative à l'interface entre le CAS liquide et la phase apatite après diverses durées d'interaction CAS/Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sous forme massive

Temps	Phases cristallines	Composition du CAS liquide (% at.) à l'interface Ap/CAS				
		Ca	Al	Si	Gd	O
5 min	Apatite	9,3	5,8	21,3	1,2	62,4
30 min	Apatite	9,2	5,7	21,2	1,3	62,6
1h	Apatite	9,2	5,7	21,1	1,2	62,8
3h	Apatite	8,8	5,6	21,8	1,3	62,5
Compo. théorique du CAS		9	6	22	/	63

Un gradient de concentration en Gd est observé depuis la concentration à saturation à l'interface vers une concentration nulle qui est atteinte à des distances qui augmentent proportionnellement avec la durée de l'interaction (Fig. 4-12a). Le coefficient de diffusion de Gd en phase liquide ( $D_{Gd}$ ) a été estimé par ajustement de ces profils à la seconde loi de Fick. Les conditions limites en considérant un milieu semi-infini avec une concentration en Gd à l'interface fixe ( $C_S$ ) et une concentration initiale dans le verre nulle ( $C_{x,0}$ ) permettent de décrire la concentration en Gd ( $C_{x,t}$ ) à une distance  $x$  (cm) et à un temps  $t$  (s) (Eq. 1) [Cra75].

$$\frac{C_S - C(x,t)}{C_S - C(x,0)} = \text{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_{Gd}t}}\right) \quad \text{Eq. 1}$$

La quantité  $x/(2\sqrt{t})$  a ensuite été portée en fonction de la réciproque de la fonction erreur de la quantité  $(C_S - C(x, t))/(C_S - C(x, 0))$  sur la Fig. 4-12b. Une droite de coefficient directeur  $D^{0.5}$  est obtenue puisque les conditions du modèle sont satisfaites ( $R^2 = 0,997$ ). La valeur du coefficient de diffusion de Gd dans le CAS a été estimée à  $3,6 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$  à  $1200^\circ\text{C}$ .

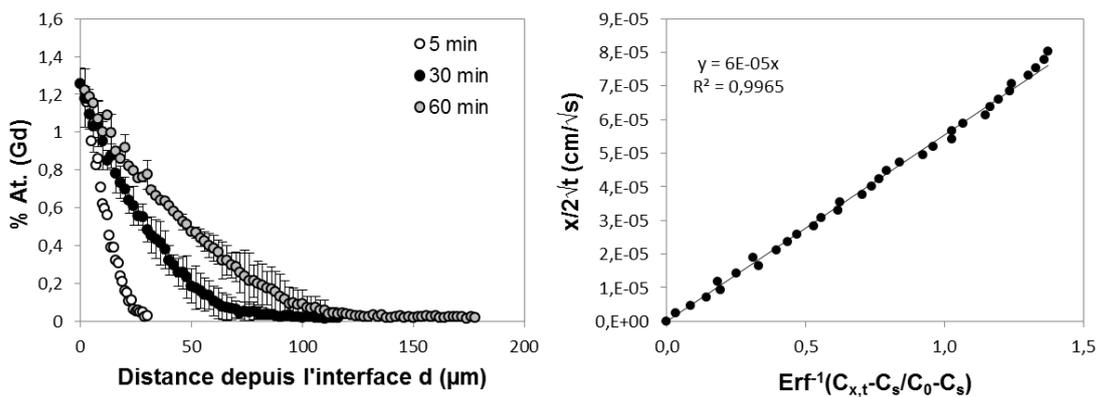


Figure 4-12 : Profils de concentration en Gd mesurés par analyse EDS quantitative depuis l'interface apatite/CAS et détermination du coefficient de diffusion du Gd en phase liquide par régression linéaire de l'équation de Fick

La mobilité des terres rares dans les verres est généralement inférieure à celle des cations alcalins ou alcalino-terreux. Elle est néanmoins plus importante que celle des

formateurs de réseaux Si et Al qui doivent engager la rupture puis la recombinaison des liaisons avec l'oxygène pour diffuser à travers la structure [Bak90].

Des estimations similaires ont été réalisées à partir de profils de concentration dans des verres borosilicatés contenant des cristaux d'apatite de néodyme [Fou18]. A des températures égales ou supérieures à celle du liquidus de ce mélange silicaté, les auteurs estiment le coefficient de diffusion de Nd dans le liquide borosilicaté à  $\sim 10^{-10}$  cm<sup>2</sup>/s. L'ordre de grandeur est relativement proche de la valeur calculée dans le cas présent. De plus, ces deux valeurs sont compatibles avec les coefficients de diffusion des cations terres rares déterminés dans les silicates fondus d'intérêt géologique qui s'étendent de  $10^{-8}$  à  $10^{-12}$  cm<sup>2</sup>/s [Mun99, Rap86, Koe01]. De telles différences de valeurs peuvent notamment s'expliquer par la structure et les propriétés résultantes (basicité, viscosité) de ces liquides silicatés qui diffèrent selon la composition mais aussi la nature de l'élément qui diffuse et la température [Eyr36, Ein05].

L'introduction de Gd dans le liquide silicaté entraîne également la création de gradients de concentration des éléments Ca, Al et Si du CAS (Fig. 4-13)

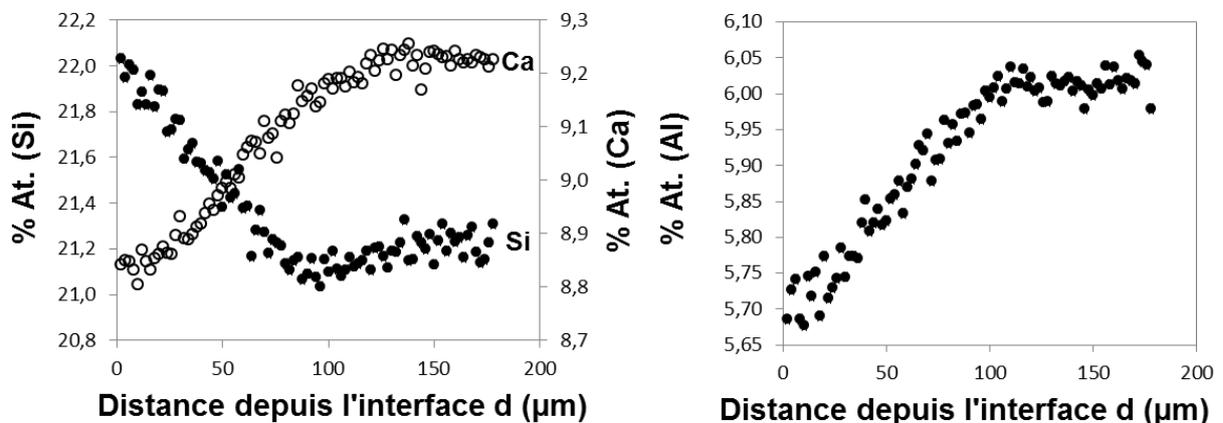


Figure 4-13 : Profils de concentration des éléments Ca, Si et Al, mesurés par analyse EDS quantitative dans le volume de CAS depuis l'interface avec la phase apatite après 1h de maintien à 1200°C

Le gradient en Si est inversé par rapport à celui des éléments Ca et Al, dont les teneurs sont appauvries à l'interface avec la phase apatite. Ces observations sont notamment cohérentes avec l'absence de précipitation de la phase anorthite dans les échantillons massifs. De plus, elles suggèrent que des flux de transports diffusifs dans des directions opposées sont mis en jeu lors de l'interaction Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CAS. Ces flux sont probablement la conséquence de phénomènes de couplage entre les éléments Si <-> Ca + Al. Ces réactions d'échange entre des cations modificateurs de réseau et des formateurs de réseau sont couramment observées dans

la littérature. Elles ont notamment été mises en évidence dans des verres d'alumino-silicates de Mg et/ou Ca par [Lia96, Kre93].

Afin de vérifier si des phénomènes de diffusion en phase solide interviennent lors de la formation de la phase apatite à l'interface CAS/ $Gd_2O_3$ , des profils de concentration ont été établis par analyse EDS quantitative à travers des phases  $Gd_2O_3$  et apatite après 100 h d'interaction (Fig. 4-14).

Cependant, la faible épaisseur (de l'ordre de 10  $\mu m$ ) de cette phase apatite et surtout sa morphologie discontinue liée à la présence d'aiguilles rend difficile la détection d'éventuels gradients de concentration entre les phases  $Gd_2O_3$  et apatite. Cette discontinuité se caractérise par une concentration non nulle en Al constitutive du CAS dans la zone de mesure de la phase apatite  $Ca_2Gd_8(SiO_4)_6O_2$  (Fig. 4-14a). En omettant ces points, il semble que la phase apatite à l'interface avec  $Gd_2O_3$  soit légèrement enrichie en Gd (les teneurs sont stabilisées autour de la valeur théorique de 19 % at(Gd) à cœur la couche). Ces variations en Gd sont corrélées à celle des éléments Ca et Si qui se stabilisent respectivement autour de 5 et 14 % at (Fig. 4-14b).

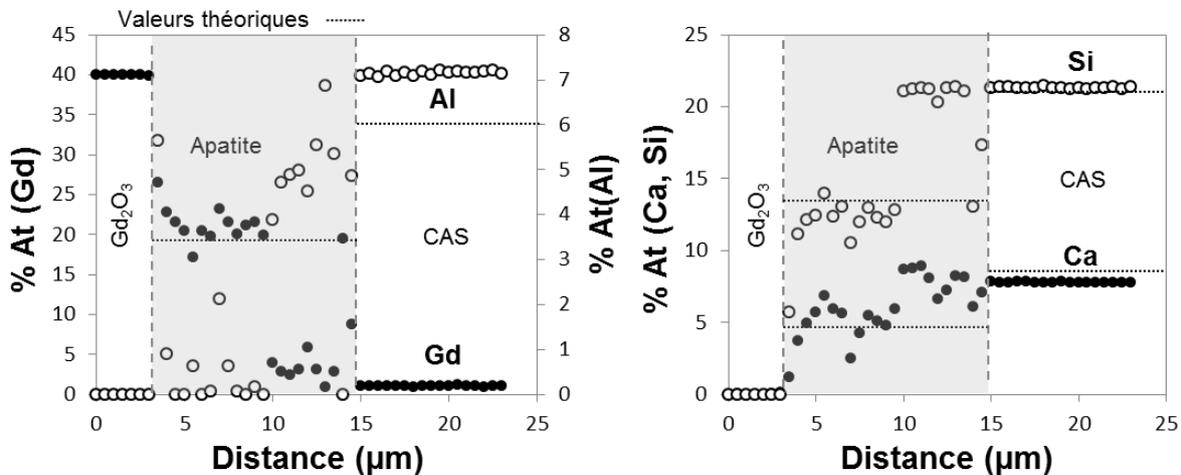


Figure 4-14 : Profils de concentration en éléments Gd, Ca, Si et Al traversant les phases  $Gd_2O_3$ , apatite et CAS

De plus, les observations MEB (BSE) à très fort grandissement de l'interface  $Gd_2O_3$ /apatite montrent des différences de contraste au sein des aiguilles d'apatite (Fig. 4-15). Ces contrastes plus clairs confirment les variations de composition au sein de la phase apatite qui présente un numéro atomique moyen plus important au niveau de l'interface avec  $Gd_2O_3$ . Cependant, on note une décohésion ponctuelle et parfois quasi continue à l'interface avec la zone d'interaction probablement liée à des contraintes d'origine thermique initiées lors de la trempe dans la zone épaisse d'apatite. La présence de joints de grains entre certaines aiguilles

d'apatite ainsi que des espaces entre les aiguilles est également observée. Il est donc possible que divers mécanismes distincts contribuent à la croissance de la phase apatite comme le transport de l'élément Gd par voie solide à l'échelle nanométrique lorsque l'interface est continue ou à travers les joints de grains. Un second mécanisme peut être lié au transport des éléments Ca et Si du CMAS via les joints de grains jusqu'au substrat en  $Gd_2O_3$  avec lequel ils réagissent pour créer une nouvelle unité de phase apatite.

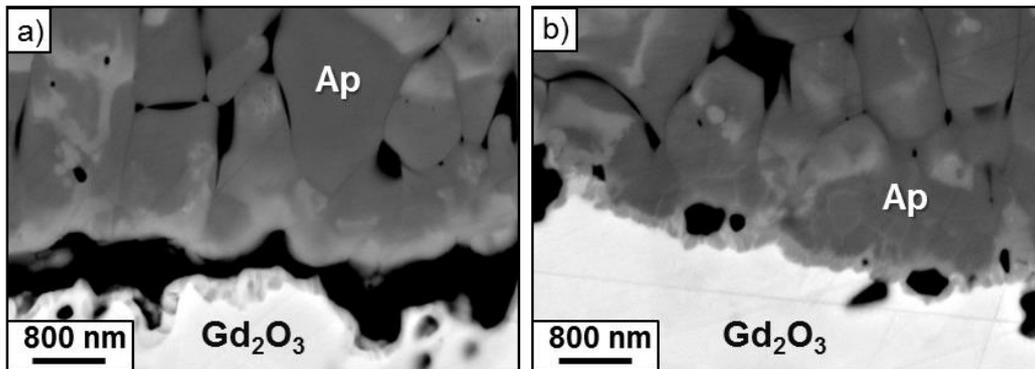


Figure 4-15 : Micrographie BSE à fort grandissement de deux zones de l'interface  $Gd_2O_3$ /apatite dans les échantillons massifs maintenus 100h à 1200°C

Ces hypothèses ont également été soulevées par Krämer et al. [Krä08] qui détectent par microscopie électronique à transmission (MET) la présence d'un film amorphe aux joints de grains de la zone étanchéifiante constituée d'une alternance compacte de cristaux d'apatite et de fluorine. Ce film n'est observé que jusqu'à 200 nm au-dessus de l'interface avec  $Gd_2Zr_2O_7$  et ne leur permet pas de conclure si ce film atteint l'interface. Zhao et al. [Zha14] lors de la dissolution de l'alumine au contact d'un silicate fondu qui conduit à la formation d'une phase  $CaO-6Al_2O_3$  suivie de la phase spinelle observent également une phase amorphe entre les lattes constituées par ces phases. Ils en déduisent que le mécanisme de dissolution n'est pas complètement indirect puisqu'une fraction liquide atteint l'interface initiale composée d'alumine.

## 4.2 Etude de la dissolution des phases apatite et cyclosilicate

La dissolution indirecte de  $Gd_2O_3$  dans le CAS montre que la phase apatite n'est pas stable dans le CAS et conduit à la précipitation de la phase cyclosilicate à des temps plus longs de l'interaction. Cependant, les analyses élémentaires révèlent que les conditions d'équilibre thermodynamique entre la phase cyclosilicate et le CAS ne sont pas atteintes après 160 h d'interaction. L'étude de la dissolution des phases apatite et cyclosilicate de gadolinium

a donc été entreprise à  $1200^\circ C$  selon la même méthodologie qui consiste en l'utilisation de billes de verre CAS contenant de la poudre synthétique d'apatite et de cyclosilicate de Gd.

#### 4.2.1 Etude de la dissolution de la phase apatite de gadolinium

Les micrographies des coupes polies des billes apatite/CAS maintenues à  $1200^\circ C$  pendant 5 min, 20 min et 24 h sont présentées en Fig. 4-16. Les phases ont été identifiées à partir des analyses DRX et EDS quantitatives (table 3).

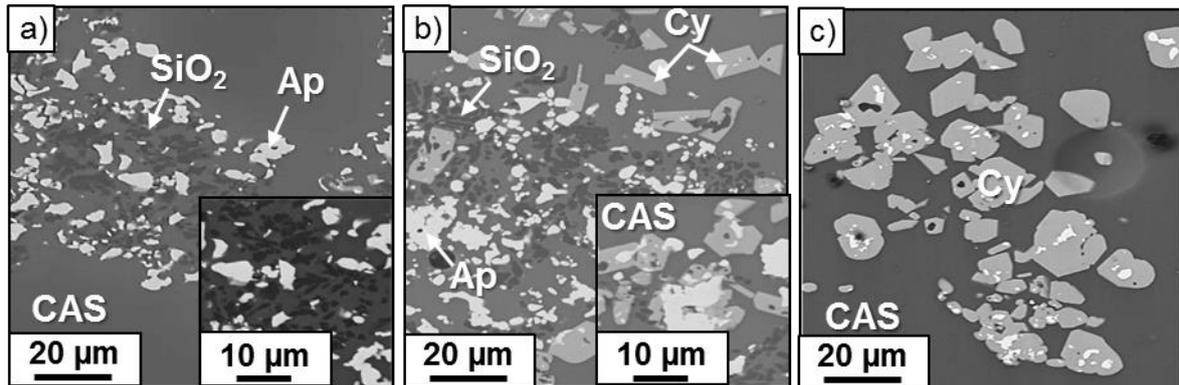


Figure 4-16 : Micrographies BSE de coupes polies de billes Gd-apatite/CAS (10 % mass. Gd-apatite) maintenues à  $1200^\circ C$  respectivement pendant 5 min a), 20 min b) et 24 h c)

Après 5 min d'interaction, la dissolution de la phase apatite conduit à la formation de précipités (contraste sombre) à son voisinage correspondant à un polymorphe de la silice  $SiO_2$  (Fig. 16a). La formation de ces précipités s'explique par un mécanisme analogue à celui de la phase anorthite. En effet, la dissolution de la phase apatite induit un enrichissement local du CAS en Si qui déplace la composition du CAS dans le domaine  $Liq + SiO_2$  du diagramme  $CaO-Al_2O_3-SiO_2$  [Mao06]. La phase cyclosilicate  $Ca_3Gd_2(Si_3O_9)_2$  est observée en abondance dans le CAS après 20 min de maintien à  $1200^\circ C$  (Fig. 4-16b) et présente régulièrement une interface commune avec la phase apatite (insert Fig. 4-16b). Sa précipitation est observée à des temps nettement inférieurs à ceux issus de l'interaction avec  $Gd_2O_3$  (20 min contre 1h30). La dimension de ces cristaux tend à augmenter avec la durée de l'interaction et ils s'avèrent être les seuls à subsister au contact du CAS fondu après 24 h d'interaction (Fig. 4-16c). Les phases apatite et  $SiO_2$  ne sont pratiquement plus visibles dans les échantillons hormis quelques cristaux piégés dans la phase cyclosilicate.

Table 3 : Analyse élémentaire effectuée par EDS quantitative et structures cristallines des phases observées lors de l'interaction Gd-apatite/CAS (10 % mass. Gd-apatite) après 30 min à 1200°C

Phases cristallines	Formule chimique	Composition (% at.)					Structure cristalline	JCPDS
		Ca	Al	Si	Gd	O		
Silice	SiO <sub>2</sub>	1,4	1,2	32,2	< 0,1	65,1	Quartz	
Apatite	Ca <sub>2</sub> Gd <sub>8</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	6,4	/	13,7	18,3	61,6	Hexagonale	028-0212
Cyclosilicate	Ca <sub>3</sub> Gd <sub>2</sub> (Si <sub>3</sub> O <sub>9</sub> ) <sub>2</sub>	11,2	0,4	21,0	6,4	61,0	Monoclinique	recalculée

L'évolution de la séquence réactionnelle a également été suivie par analyse DRX de ces échantillons réduits en poudre après 30 min, 4 h et 24 h (Fig. 4-17). Le diagramme (insert en Fig. 4-17) est caractéristique d'un mélange hétérogène de phases amorphes et cristallines. Une bosse de diffusion est détecté entre 15 et 40°(2θ) en plus de raies fines provenant de la diffraction de phases cristallisées. Ces dernières proviennent majoritairement de la phase apatite hexagonale dont le pic caractéristique à 31,8 ° (2θ) présente le maximum d'intensité relative après 30 min d'interaction. Le pic principal autour de 29,2°(2θ) de la phase cyclosilicate monoclinique est également observé avec une intensité relativement importante (I<sub>rel</sub> = 43 %). Un pic supplémentaire non-attribué à l'une de ces deux phases est également détecté à 26,7°(2θ). En lien avec les précédentes analyses EDS et la base de données cristallographiques, ce pic peut correspondre à la phase quartz hexagonale (table 3). Avec la durée de l'interaction, l'intensité du triplet de diffraction caractéristique de la phase apatite tend à diminuer contrairement au pic principal assigné à la phase cyclosilicate qui augmente significativement après 4h.

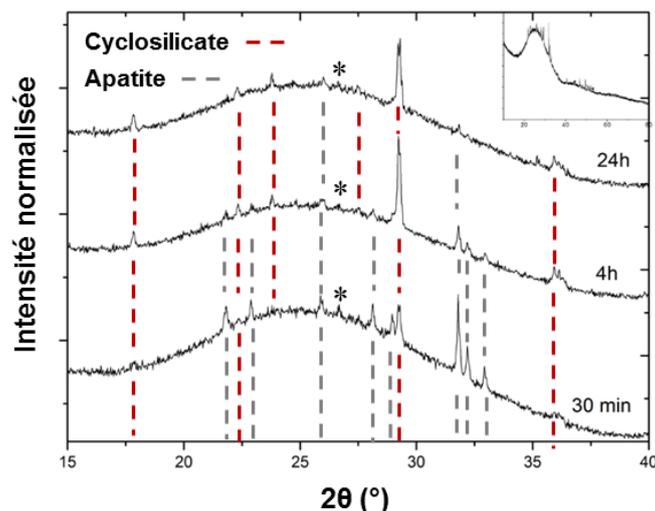


Figure 4-17 : Diffractogrammes obtenus à partir de mélanges de poudres Gd-apatite/CAS (10 % mass. Gd-apatite) maintenus à 1200°C pendant 30 min, 4 h et 24 h

Ces diagrammes de diffraction sont en accord avec les phénomènes de dissolution et précipitation des silicates de gadolinium dans le CAS observés par microscopie MEB. Ces

résultats confirment le caractère métastable de la phase apatite au contact du CAS fondu qui, comme attendu, se redissout pour former la phase cyclosilicate.

La teneur en Gd a ensuite été mesurée dans le CAS au voisinage (10 μm) des précipités riches en Gd au cours de la réaction de dissolution de la phase apatite à 1200°C (Fig. 4-18).

La quantité en Gd dissous dans le CAS augmente très rapidement jusqu'à 20 min d'interaction de façon comparable à la cinétique de dissolution issue de l'interaction Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CAS aux temps courts. Les écarts types autour de ces mesures sont très importants et les teneurs en Gd dissous peuvent atteindre des valeurs jusqu'à 1,2 % at. Cette valeur est proche de la limite de solubilité en Gd de la phase apatite dans le CAS (1,3 % at). En revanche, aucun palier de saturation en Gd associé à la rémanence de la phase apatite au contact du CAS n'est observé. En effet, la formation de la phase cyclosilicate intervient beaucoup plus rapidement que lors des essais réalisés à partir de billes Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CAS.

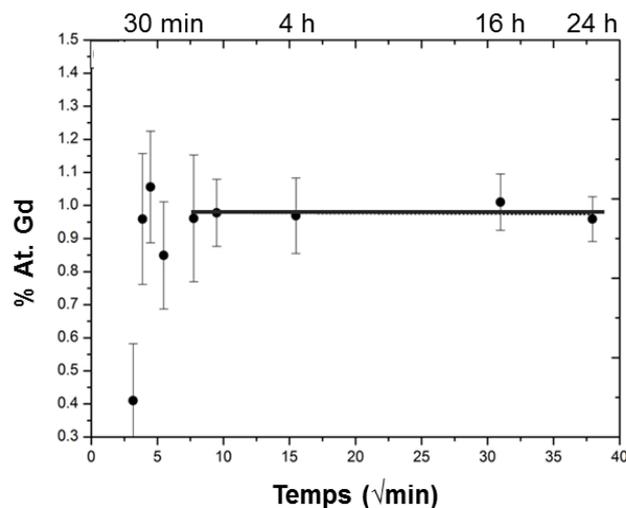


Figure 4-18 : Evolution de la teneur en Gd dissous (% at) dans le CAS fondu à 1200°C en fonction de la durée d'interaction Gd-apatite/CAS (10 % mass. Gd-apatite)

La concentration en Gd dans le CAS, mesurée au voisinage de la phase cyclosilicate, tend alors à s'équilibrer autour de 0,95 % at(Gd) à partir de 20 min de maintien à 1200°C. L'existence de ce palier de concentration associé à la diminution de la dispersion des valeurs mesurées avec la durée de l'interaction indiquent la présence d'un équilibre entre la phase cyclosilicate et le CAS. La valeur de concentration au palier correspond à la limite de solubilité en Gd de la phase cyclosilicate.

#### 4.2.2 Etude de la dissolution de la phase cyclosilicate de gadolinium

La micrographie d'une coupe polie d'une bille cyclosilicate/CAS (10 %mass cyclosilicate) maintenue 5 min à 1200°C est présentée en Fig. 4-19 ainsi que les diagrammes de diffraction correspondants à des temps de maintien de 30 min et 4h.

La dispersion de la phase cyclosilicate dans le CAS est mise en évidence dans la Fig. 4-19a. Une phase au contraste clair est également observée à cœur de la phase cyclosilicate et correspond à la phase apatite qui s'est formée lors de l'élaboration par voie solide à haute température (voir chapitre 3). Cette phase n'est cependant pas détectée par DRX notamment après 30 min de maintien à 1200°C (Fig. 4-19b). Seuls quelques pics de diffraction liée à la phase cyclosilicate sont observés en plus d'une importante fraction amorphe. Après 4 h d'interaction, le nombre de cristaux de cyclosilicate observés au contact du CAS diminue significativement. Cette observation est confortée par les analyses DRX où seul le pic caractéristique de la phase cyclosilicate à 29,2° (2 $\theta$ ) est détecté avec une faible intensité (Fig. 4-19b). Cela signifie que les conditions de sursaturation ne sont plus atteintes et nécessitent l'utilisation de billes de verre CAS avec des teneurs adjointes en cyclosilicate plus importantes (15 % en masse). L'observation de ces nouvelles billes montre que pour des temps de maintien à 1200°C jusqu'à 72h, aucune nouvelle phase ne s'est formée suite à la dissolution de la phase cyclosilicate dans le CAS. La phase cyclosilicate est donc la phase d'équilibre avec le CAS.

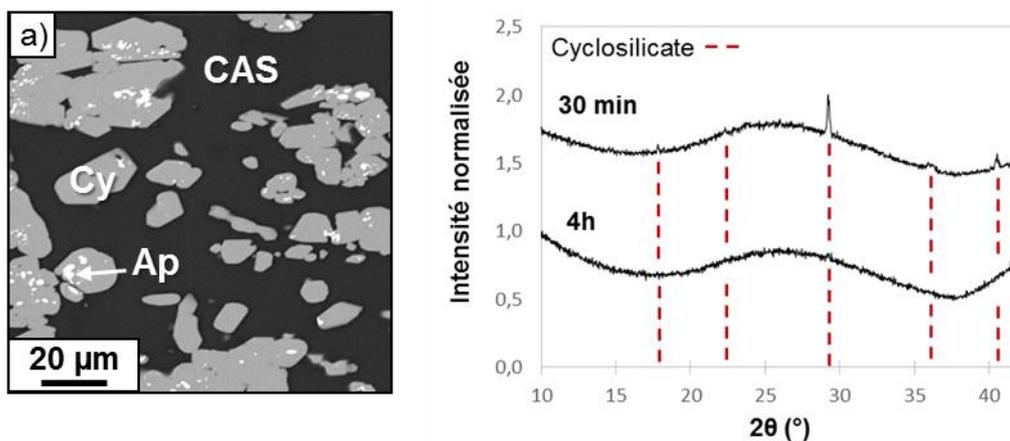


Figure 4-19 : Micrographie BSE d'une coupe polie de bille Gd-cyclosilicate/CAS (10 % mass. Gd-cyclosilicate) maintenue à 1200°C pendant 5 min (a), et diffractogrammes correspondants après 30 min et 4 h à 1200°C (b)

En parallèle, l'évolution de fraction surfacique de la phase apatite contenue dans la phase cyclosilicate a été contrôlée par analyse d'images au cours de la durée de l'interaction avec le CAS. Les résultats sont regroupés dans la table 4.

Table 4 : Proportion surfacique des phases apatite et cyclosilicate mesurée par analyse d'image dans la poudre synthétique de Gd-cyclosilicate et dans les billes CAS/cyclosilicate après diverses durées de maintien à 1200°C

Proportion surfacique (%)	Poudre de synthèse	Billes Gd-cyclosilicate / CAS			
		5 min	15 min	30 min	60 min
Apatite	5,7	9,0	7,4	6,7	6,8
Cyclosilicate	94,3	91,0	92,6	93,3	93,2

La proportion de phase apatite mesurée reste globalement constante entre 5 min et 60 min avec une valeur comprise entre 7 et 9 % surfacique. Cette valeur est néanmoins légèrement supérieure à la fraction surfacique estimée dans la poudre post-synthèse (5,7 %) en accord avec la dissolution de la phase cyclosilicate dans le CAS. Compte-tenu de cette faible fraction de phase apatite contenue dans la phase cyclosilicate et de l'important volume de CAS, il est cohérent qu'elle ne soit pas détectée par DRX. De plus, l'influence éventuelle de la dissolution de ce résidu de phase apatite sur l'évolution de la composition du CAS au cours du temps sera négligeable.

La teneur en Gd dissout dans le CAS fondu issue de la dissolution de la phase cyclosilicate a donc été mesurée au cours du temps de l'interaction (Fig. 4-20a). Cette teneur en Gd augmente progressivement jusqu'à atteindre un palier de saturation après 4 h d'interaction. La cinétique de dissolution est nettement plus lente que celle liée à l'interaction entre le CAS et la phase apatite. La teneur atteinte au palier est de 0,9 % at(Gd) et correspond à la concentration d'équilibre des cristaux de cyclosilicate au contact du CAS fondu. Elle est du même ordre de grandeur que celle déterminée à partir des échantillons apatite/CAS. Les faibles écarts types autour de ces valeurs composant le plateau sont un bon indicateur de l'atteinte des conditions d'équilibres.

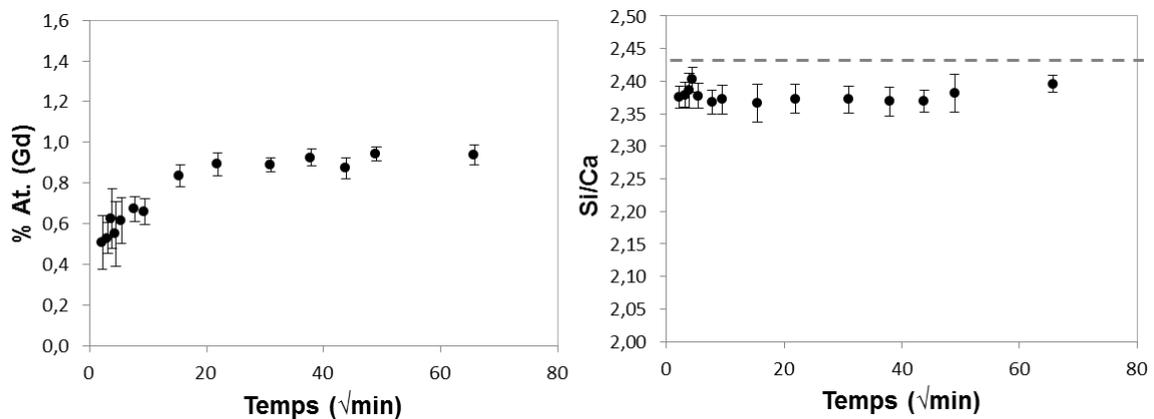


Figure 4-20 : Evolution de la teneur en Gd dissous (% at) (a) et du rapport Si/Ca (b) dans le CAS fondu à 1200°C en fonction de la durée d'interaction cyclosilicate/CAS (10-15 % mass. Gd-cyclosilicate)

La dissolution de la phase cyclosilicate dans le CAS fondu conduit à un rapport Si/Ca inférieur à celui de la composition théorique du CAS. Cette évolution est cohérente avec la dissolution de la phase cyclosilicate particulièrement riche en Ca. Elle n'est toutefois pas suffisante pour observer la précipitation intrinsèque de la phase pseudo-wollastonite  $CaSiO_3$  constitutive de l'eutectique CAS.

### 4.3 Approche thermodynamique de la dissolution de $Gd_2O_3$ dans le CAS

#### 4.3.1 Comparaison avec les diagrammes ternaires

Il a été démontré au cours de ce chapitre, que les phénomènes de cristallisation et de dissolution à  $1200^\circ C$  des différents silicates de gadolinium sont corrélés à la modification de la composition locale du CAS. Cette modification de la composition provoque la précipitation intrinsèque du liquide silicaté.

Cependant, il n'existe aucune donnée thermodynamique qui permet de décrire les équilibres entre phases dans de tels systèmes quaternaires. Les sections isothermes respectivement à  $1200^\circ C$  et  $1400^\circ C$  des diagrammes  $CaO-Al_2O_3-SiO_2$  (Fig. 4-21a) et  $CaO-Gd_2O_3-SiO_2$  (Fig. 4-21b) sont donc utilisées en première approche afin d'expliquer ces résultats [Mao06, Poe17]. Les sections isothermes à  $1400^\circ C$  des diagrammes  $Gd_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$  (Fig. 4-21c) et  $CaO-Al_2O_3-Y_2O_3$  (Fig. 4-21d) serviront également de support à la discussion en supposant que l'oxyde  $Y_2O_3$  ne modifie pas la constitution des phases formées par rapport à  $Gd_2O_3$  [Kol98, Ric10]. De plus, l'étendue des nappes de liquidus représentées sur ces quatre systèmes ternaires est sous-estimée par rapport à la composition réelle du liquide silicaté qui contient l'ensemble des constituants ( $CaO-Al_2O_3-SiO_2-Gd_2O_3$ ). Les limites du domaine liquide ont donc été redessinées et projetées sur ces sections isothermes (ombrage bleu) sur la base des précédentes mesures de la composition du CAS fondu à  $1200^\circ C$  en équilibre avec la phase apatite ou cyclosilicate.

Quel que soit le diagramme considéré, il apparaît que l'oxyde  $Gd_2O_3$  ne coexiste jamais avec le liquide silicaté. En revanche, il peut établir localement un équilibre solide-solide avec différentes phases qui dépendent de la composition initiale du CAS fondu. Les phases monosilicate  $Gd_2SiO_5$  et  $Ca_2SiO_4$  avec Gd en solution solide (Fig. 4-21b) ainsi que les aluminates  $Gd_4Al_2O_9$  et  $CaGdAlO_4$  (Fig. 4-21c et 4-21d) sont ainsi susceptibles de se former. Expérimentalement, c'est la phase apatite  $Ca_2Gd_8(SiO_4)_6O_2$  qui est observée en équilibre avec l'oxyde  $Gd_2O_3$ . Sa formation est d'ailleurs cohérente avec le diagramme  $CaO-Gd_2O_3-SiO_2$  (Fig. 4-21b). De plus, elle entraîne localement un enrichissement du CAS en Al qui induit la

précipitation intrinsèque de la phase anorthite  $CaAl_2Si_2O_8$  après 15 minutes de maintien à  $1200^\circ C$ . Ces observations sont en parfait accord avec la section à  $1200^\circ C$  du diagramme  $CaO-Al_2O_3-SiO_2$  dans laquelle la composition du liquide enrichie en Al est en équilibre avec la phase anorthite (Point 1 sur la Fig. 4-21a).

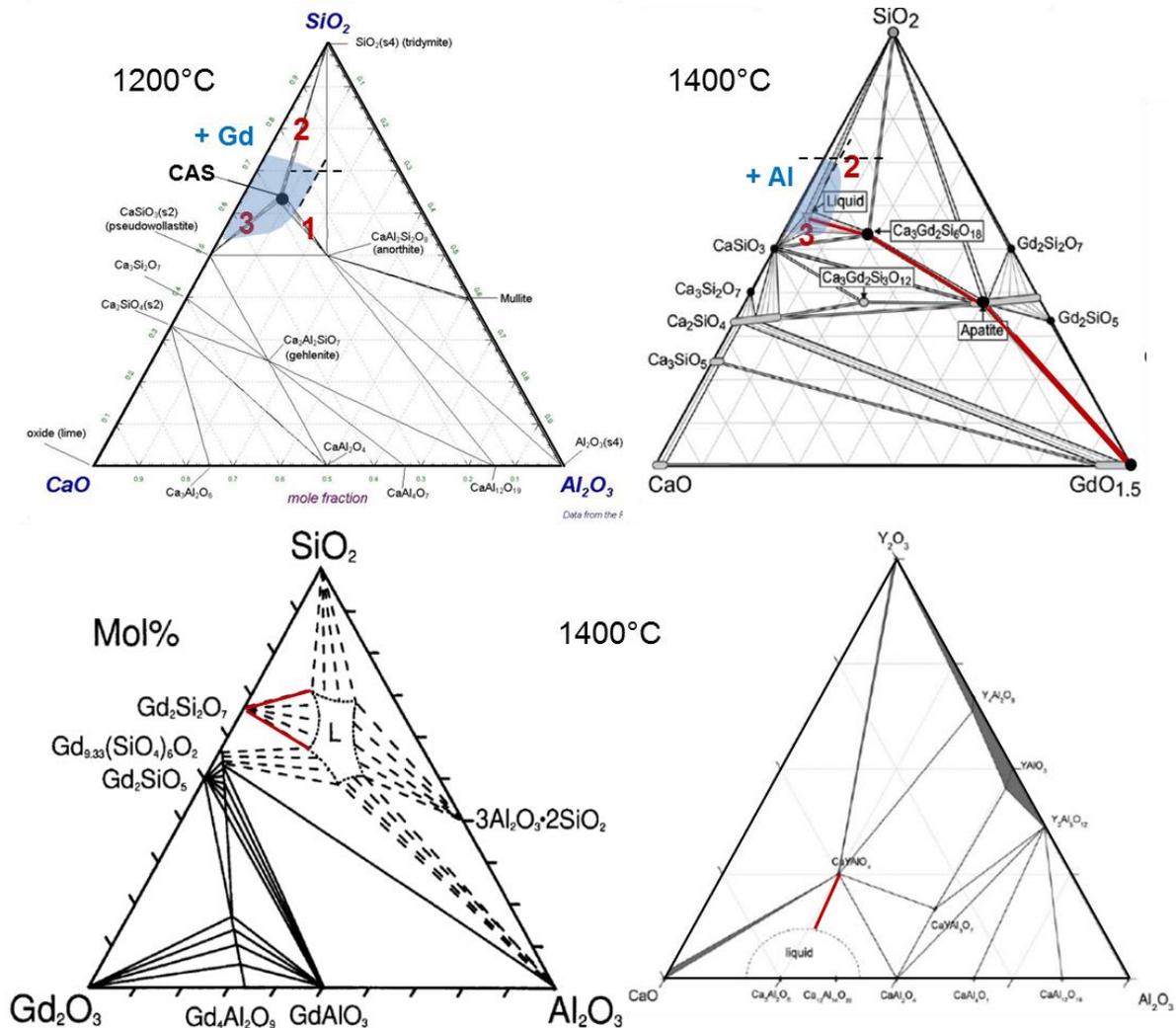


Figure 4-21 : Sections isothermes à  $1200^\circ C$  du diagramme de phases  $CaO-Al_2O_3-SiO_2$  (a) et à  $1400^\circ C$  des diagrammes  $CaO-Gd_2O_3-SiO_2$  (b)  $Al_2O_3-Gd_2O_3-SiO_2$  (c) et  $CaO-Y_2O_3-Al_2O_3$  (d) (% mol)

D'après les diagrammes de phases, la phase apatite ne peut pas former un équilibre thermodynamique avec le liquide silicaté riche en CaO (Fig. 4-21b). Cela a été vérifié dans cette étude puisqu'après de longues durées d'interaction ( $\geq 72$  h) à  $1200^\circ C$ , la phase cyclosilicate se stabilise au contact du CAS fondu saturé en Gd quel que soit le soluté initialement introduit ( $Gd_2O_3$ , apatite ou cyclosilicate). De plus, il est observé que la formation de la phase cyclosilicate peut s'accompagner de la précipitation supplémentaire de  $SiO_2$  dans le CAS fondu. En effet, la dissolution de la phase apatite dans le CAS couplée à la formation de la phase cyclosilicate appauvrit le liquide en CaO et à l'inverse l'enrichit en

$SiO_2$ . Ceci est en accord avec la description diagrammatique qui se manifeste par des conodes d'équilibres entre la région du liquide riche en silice et la phase  $SiO_2$  solide (points 2 sur la Fig. 4- 21a et b).

Enfin, il a été mesuré l'appauvrissement de la teneur en  $Al_2O_3$  dans le CAS lors de la dissolution de la phase cyclosilicate. Cette déplétion en alumine peut théoriquement entraîner la précipitation intrinsèque de la phase  $CaSiO_3$  dans le CAS d'après le diagramme  $CaO-Al_2O_3-SiO_2$  (point 3 sur la Fig. 4-21a). Elle n'est en revanche pas observée, ce qui laisse penser que le domaine liquide est suffisamment important pour annihiler le déplacement de l'équilibre dans le domaine de la précipitation de la phase  $CaSiO_3$ .

L'ensemble de ces diagrammes permettent de fournir une description conforme de la réaction entre l'oxyde  $Gd_2O_3$  et le CAS fondu à  $1200^\circ C$ . Les équilibres de phases finaux sont fortement dépendants de la composition initiale du liquide silicaté dans le système quaternaire mais aussi de son évolution au cours de l'interaction avec l'oxyde  $Gd_2O_3$ . L'ajout d'oxydes tels que  $MgO$  et/ou  $FeO_x$ , qui va influencer la forme et la taille de la nappe de liquidus, peut également conduire à la modification des équilibres entre phases solide et liquide. Néanmoins, les CMAS présentent systématiquement des teneurs en  $SiO_2$  et  $CaO$  importantes, représentant au minimum 60 % des constituants observés dans les dépôts de CMAS sur pièces. La formation de la phase apatite  $Ca_2Gd_8(SiO_4)_6O_2$  sera ainsi favorisée par rapport à celle d'aluminates de gadolinium dans ces compositions de silicate fondu.

#### 4.3.2 Influence de la température sur les équilibres de phases mis en jeu lors de l'interaction entre $Gd_2O_3$ et le CAS

Les diagrammes utilisés en première approximation pour décrire la réaction d'interaction entre le CAS et l'oxyde  $Gd_2O_3$  sont principalement des sections isothermes à  $1400^\circ C$ . Les données de ces quatre sections à différentes températures ne sont pas disponibles et ne permettent pas d'anticiper l'influence de la température sur la constitution des phases à l'équilibre. Des essais supplémentaires d'interaction isotherme CAS/ $Gd_2O_3$  ont donc été réalisés à  $1300^\circ C$  et à  $1050^\circ C$  afin de déterminer l'influence de la température sur les conditions de stabilisation de la phase cyclosilicate  $Ca_3Gd_2(Si_3O_9)_2$  dans le CAS. Les micrographies associées aux échantillons maintenus à  $1300^\circ C$  pendant 5 min et 15 min ainsi qu'à  $1050^\circ C$  pendant 4 h sont présentées en Fig. 4-22.

Après 5 min d'interaction à  $1300^\circ C$ , les micrographies mettent en évidence la phase apatite à l'interface entre  $Gd_2O_3$  et le CAS. Ceci suggère un mécanisme de dissolution

indirecte analogue à celui observé à  $1200^\circ C$ . Les cristaux présentent néanmoins une taille plus importante par rapport au maintien à  $1200^\circ C$ . La cinétique de croissance de la phase apatite est logiquement accrue avec l'augmentation de la température. La quantité de  $Gd_2O_3$  convertie en phase apatite est également plus importante pour une même durée de maintien. Elle n'est d'ailleurs plus visible dans les échantillons dès 15 min d'interaction à  $1300^\circ C$  (Fig. 4-22b).

Les échantillons CAS/ $Gd_2O_3$  maintenus à  $1050^\circ C$  entre 1 h et 4 h sont majoritairement constitués des phases cyclosilicate (contraste intermédiaire) et  $Gd_2O_3$  (contraste clair, Fig. 4-22c). A cette température inférieure à celle de l'eutectique à  $1170^\circ C$  du système CaO- $Al_2O_3$ - $SiO_2$ , la précipitation intrinsèque de la phase anorthite  $CaAl_2Si_2O_8$  est logiquement observée (aiguilles de contraste sombre) dans le liquide surfondu. Compte-tenu de la précédente description diagrammatique, il peut être envisagé la présence de la phase apatite à l'interface  $Gd_2O_3$ /cyclosilicate qui aurait ici de très faibles dimensions. Elle n'est en revanche pas détectable à ces grossissements.

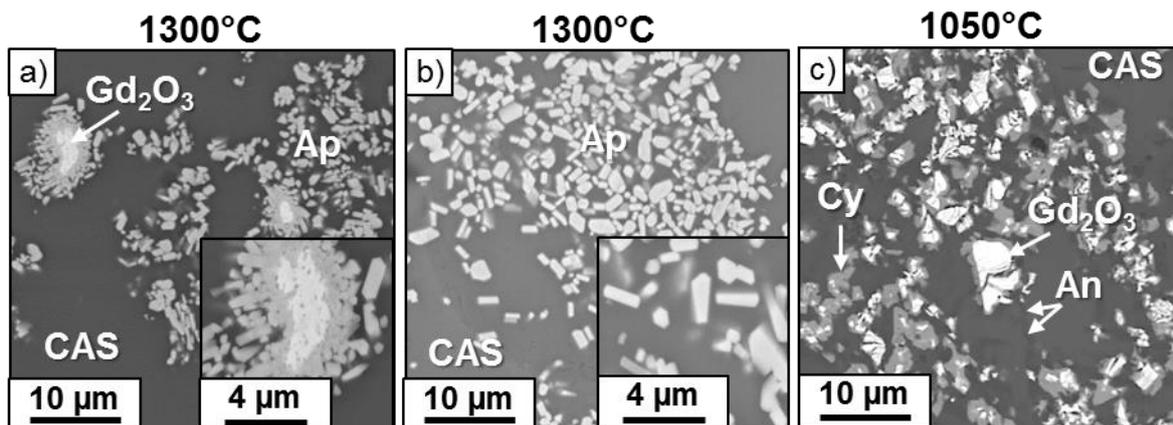


Figure 4-22 : Micrographies BSE de sections transverses de billes  $Gd_2O_3$ /CAS (10 % mass.  $Gd_2O_3$ ) maintenues à  $1300^\circ C$  respectivement pendant 5 min a), 15 min b) et 4 h à  $1050^\circ C$  c)

Les cinétiques de la dissolution de  $Gd_2O_3$  dans le CAS ont respectivement été établies à  $1050^\circ C$  et  $1300^\circ C$  à partir des analyses élémentaires par microsonde électronique (Fig. 4-23).

La teneur en Gd dissous dans le CAS au contact de la phase cyclosilicate est très faible ( $\sim 0,1$  % at) à la température de  $1050^\circ C$ . Elle est très inférieure à la limite de solubilité en Gd déterminée à  $1200^\circ C$  ( $\sim 0,9$  % at). A l'inverse, les teneurs en Gd dissous dans le CAS à  $1300^\circ C$  sont nettement plus élevées. Un palier de saturation est rapidement atteint dès 30 min d'interaction et la teneur associée s'avère supérieure à la concentration maximale en Gd mesurée dans le CAS fondu à  $1200^\circ C$  au contact des cristaux d'apatite ( $\sim 1,9$  contre 1,3 % at).

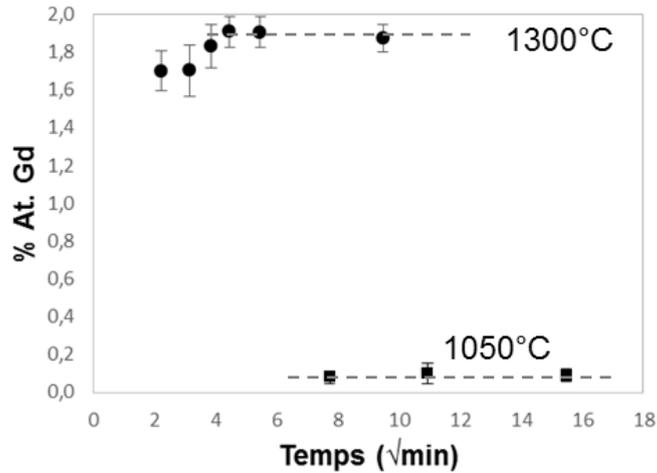


Figure 4-23 : Evolution de la teneur en Gd dissous (%. at) dans le CAS à 1300°C et à 1050°C en fonction de la durée d'interaction Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CAS

Il ressort de ces essais que la phase cyclosilicate est stabilisée au contact du CAS à 1050°C. En revanche, seule la phase apatite est observée en équilibre avec le liquide silicaté à 1300°C. A la température intermédiaire de 1200°C, ces deux phases sont successivement observées selon l'avancée de la réaction. La solubilité des produits de réaction est l'un des facteurs thermodynamiques qui affectent la nature des phases à l'équilibre. En effet, les phases les moins solubles sont stabilisées au contact du liquide. Il apparaît donc nécessaire d'évaluer l'évolution de la solubilité en Gd des phases apatite et cyclosilicate dans le liquide silicaté en fonction de la température.

Les valeurs correspondant aux limites de solubilité en Gd dans le CAS de ces différents silicates sont reportées dans la table 5 pour différentes températures. Celles identifiées par un symbole \* proviennent d'échantillons CAS/Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ayant subi une montée en température de 10°C/min suivie d'une trempe rapide. Elles sont incluses à titre de comparaison malgré l'absence d'exposition prolongée à ces deux températures.

Table 5 : Concentration en Gd mesurée par microsonde électronique ou EDS quantitative à proximité des phases apatite et cyclosilicate dans des échantillons CAS/Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> traités à diverses températures.

	T (°C)	Solubilité % at (Gd)	Silicates de Gd	Phases secondaires
Ea = 75 kJ/mol	1350*	<b>2,30</b>	Apatite	/
	1300	<b>1,90</b>	Apatite	/
	1200	<b>1,30</b>	Apatite	Anorthite
Ea = 249 kJ/mol	1200	<b>0,94</b>	Cyclosilicate	/
	1170*	<b>0,80</b>	Cyclosilicate	Anorthite
	1050	<b>0,10</b>	Cyclosilicate	Anorthite

Ces limites de solubilité en Gd, exprimées en  $\ln$  (% at), ont ensuite été portées en fonction de l'inverse de la température ( $1/T$ ) (Fig. 4-24). En première approche, deux droites peuvent être respectivement tracées à partir des valeurs de solubilité correspondant à la phase cyclosilicate et à la phase apatite dans le CAS. D'après la loi d'Arrhénius, il est possible d'évaluer la valeur d'énergie d'activation ( $E_a$ ) associée à chacun de ces deux mécanismes de dissolution de  $Gd_2O_3$  (table 5). Le premier mécanisme est associé à la stabilisation de la phase cyclosilicate alors que le second impose la stabilisation de la phase apatite dans le CAS. En première approximation, il apparaît que ces droites s'interceptent à une température de l'ordre de  $1220^\circ C$  et une teneur en Gd d'environ 1,35 % at. Une inversion du mécanisme qui préside est donc probable avec l'augmentation de la température. Aux températures les plus élevées, la solubilité de la phase cyclosilicate devient supérieure à celle de la phase apatite. Il est donc cohérent que la phase cyclosilicate ne soit pas stabilisée au contact du CAS.

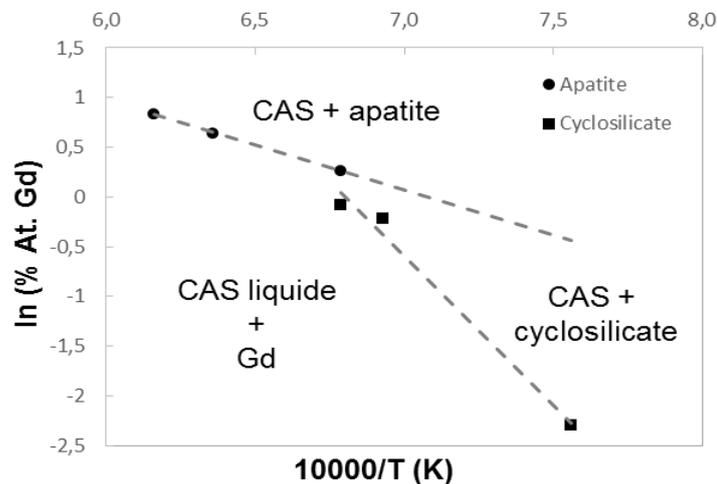


Figure 4-24 : Droites d'Arrhénius caractéristiques de la solubilité en Gd des phases apatite et cyclosilicate dans le CAS fondu

Ces tendances observées sont cohérentes avec les sections isothermes à  $1400^\circ C$  et  $1600^\circ C$  du diagramme  $CaO-Gd_2O_3-SiO_2$  où la phase apatite forme un équilibre avec la phase liquide à  $1600^\circ C$  et non à  $1400^\circ C$  (Fig. 4-25). De tels résultats s'expliquent cependant par la fusion de la phase cyclosilicate qui est observée à des températures  $\geq 1450^\circ C$  selon la nature de la terre rare [Poe16b]. Aux températures comprises entre  $1220^\circ C$  et  $1450^\circ C$ , la stabilisation de la phase apatite dans le CAS n'est donc pas liée à la décomposition thermique de la phase cyclosilicate. En revanche, elle peut s'expliquer par la présence supplémentaire d' $Al_2O_3$  qui étend suffisamment la nappe de liquidus pour établir un équilibre direct avec la phase apatite.

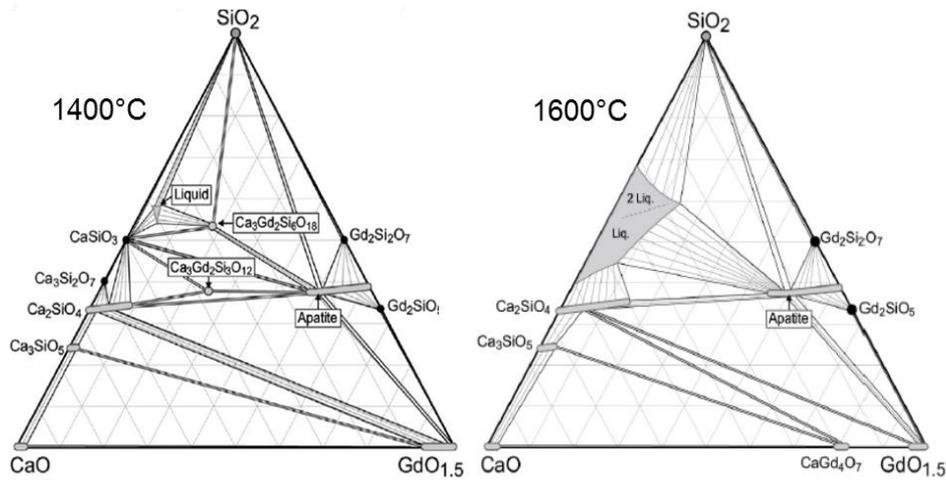


Figure 4-25 : Sections isothermes à 1400°C et 1600°C du diagramme de phases CaO-SiO<sub>2</sub>-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (% mol.)

#### 4.3.2.1 Evolution structurale du CAS avec la température

L'ensemble de ces résultats montre que la phase cyclosilicate est stable dans le CAS à des températures inférieures à 1220°C. Cependant, sa nucléation n'intervient paradoxalement qu'après quelques heures à 1200°C contre seulement quelques minutes à 1050°C. Ce retard à la nucléation peut notamment être lié à l'évolution de la structure du CAS avec la température.

La présence de cycles formés par l'enchaînement de tétraèdres SiO<sub>4</sub> dans les verres du système CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> a été mise en évidence expérimentalement [Tak15] mais aussi numériquement par simulation de dynamique moléculaire [Gan04]. La précipitation intrinsèque de la phase pseudo-wollastonite CaSiO<sub>3</sub>, observée expérimentalement lors de la dévitrification du CAS (chapitre 3), est également une preuve indirecte de la présence de motifs cycliques dans le CAS. En effet, cette phase est constituée d'un empilement de chaînes formées par l'enchaînement de trois tétraèdres interconnectés Si<sub>3</sub>O<sub>9</sub> entre lesquelles s'intercalent les atomes de Ca en coordinence 6 [Yam81]. Il est ainsi possible qu'un environnement local similaire entre le verre et le cristal soit un paramètre clé pour l'initiation de la nucléation du cristal. Peu de réarrangements structuraux sont alors nécessaires pour former le cristal à partir du verre. La structure de la phase cyclosilicate dérive de la phase pseudo-wollastonite. Sa formation est alors cohérente lors de l'interaction avec le CAS.

Cependant, l'élévation de la température ainsi que la teneur croissante en cations Gd modificateurs incorporée modifie la structure du CAS. Ces deux paramètres sont connus pour conduire à la dépolymérisation du réseau silicaté et s'accompagne généralement d'une diminution du nombre de cycles notamment dans les verres sodo-silicatés [Cor01]. La

déstabilisation des arrangements cycliques et la création d'entités dépolymérisées sont cohérentes avec la formation à haute température de la phase apatite.

## Conclusion

Ce chapitre avait pour objectif d'étudier dans un système simplifié les aspects thermodynamiques et cinétiques liés à l'interaction entre le CAS et l'oxyde  $Gd_2O_3$ .

La réactivité thermochimique démarre dès  $1050^\circ C$  dans le domaine surfondu et s'accroît lors du passage du CAS à l'état liquide vers  $1170^\circ C$ . Les phases apatite, cyclosilicate et anorthite ont été identifiées comme produits de réaction dans ce domaine de température. L'interaction isotherme à  $1200^\circ C$  entre l'oxyde  $Gd_2O_3$  et le CAS a ensuite permis d'identifier les équilibres entre phases solides et liquides mais aussi d'évaluer la cinétique de la réaction associée. En effet, la dissolution de l'oxyde  $Gd_2O_3$  conduit à la formation de la phase apatite à l'interface avec le liquide silicaté. Cette dernière se dissout progressivement dans le CAS et entraîne après quelques heures (4 h) la précipitation de la phase cyclosilicate en équilibre stable avec le liquide silicaté. Il s'agit donc d'un mécanisme de dissolution indirecte (incongruente).

La croissance de la phase apatite est régie par la compétition entre sa formation et sa redissolution dans le CAS. Divers mécanismes peuvent gouverner la croissance de la phase apatite à l'interface entre l'oxyde  $Gd_2O_3$  et le CAS. Un transport de Gd en phase solide est envisageable sur une centaine de nanomètres lorsque l'interface entre l'oxyde  $Gd_2O_3$  et la phase apatite est continue. De plus, la présence de joints de grains entre les cristaux d'apatite représente de potentiels courts-circuits de diffusion des éléments du CAS vers l'oxyde  $Gd_2O_3$  mais aussi de l'élément Gd. La redissolution de la phase apatite dans le CAS est limitée par la diffusion des espèces dans le liquide silicaté. Elle conduit à la stabilisation de la phase cyclosilicate qui a été vérifiée quel que soit l'oxyde ou le silicate de gadolinium initialement introduit dans le CAS. De plus, la précipitation de ces silicates de Gd entraîne la modification locale de la composition du CAS qui évolue hors des limites du domaine liquide. Cela conduit à la précipitation intrinsèque du CAS sous forme de phases anorthite ou  $SiO_2$ . L'ensemble des équilibres de phases observés sont cohérents avec les sections isothermes des diagrammes  $CaO-Al_2O_3-SiO_2$  et  $CaO-Gd_2O_3-SiO_2$ .

L'influence de la température sur ces équilibres entre phases a été mise en évidence expérimentalement. En effet, la phase cyclosilicate n'est plus stable dans le CAS à partir de

températures supérieures à  $1220^\circ C$  et ce pour trois raisons. Tout d'abord, l'extension du domaine liquide permet d'établir un équilibre direct avec la phase apatite. De plus, la solubilité en Gd de la phase cyclosilicate dans le liquide silicaté devient supérieure à celle de la phase apatite à ces températures. Enfin, il est possible que l'évolution de la structure du CAS avec la température (diminution du nombre de motifs cycliques) ne soit pas favorable à la formation de la phase cyclosilicate.





# Chapitre 5

## Influence de la terre rare et de la composition du CMAS sur les mécanismes de réaction

<b>Introduction .....</b>	<b>136</b>
<b>5.1 Etude de la dissolution de différentes terres rares dans le CAS .....</b>	<b>137</b>
5.1.1 Influence de la terre rare sur la cristallisation de la phase apatite.....	137
5.1.2 Influence de la terre rare sur la nucléation de la phase cyclosilicate .....	141
5.1.3 Stabilité relative des phases apatite et cyclosilicate de terres rares.....	144
<b>5.2 Détermination de la limite de solubilité en cations RE<sup>3+</sup> dans le CAS.....</b>	<b>145</b>
5.2.1 Cinétique de dissolution et solubilité des différentes terres rares dans le CAS	145
5.2.2 Cinétique de dissolution et solubilité de la phase cyclosilicate .....	148
5.2.3 Détermination de la limite de solubilité des phases Dy-apatite et Yb-apatite .	149
5.2.4 Lien entre la basicité de l'oxyde RE <sub>2</sub> O <sub>3</sub> et la solubilité en RE .....	155
<b>5.3 Influence de la composition du liquide silicaté sur la dissolution des phases riches en gadolinium .....</b>	<b>157</b>
5.3.1 Dissolution de Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> dans des CMAS riches en oxydes de Fe et Mg .....	157
5.3.2 Conditions de formation de la phase grenat dans le CMAS-Fe .....	159
5.3.3 Limites de solubilité en Gd dans les CMAS-Fe.....	161
<b>5.4 Dissolution de Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en milieu semi-infini dans des CMAS riches en oxydes de Fe et Mg.....</b>	<b>163</b>
<b>5.5 Discussion des résultats et implication dans le développement de barrières thermiques résistantes aux CMAS.....</b>	<b>167</b>
<b>Conclusion.....</b>	<b>170</b>

# Introduction

L'étude menée au cours du chapitre 4 a permis d'identifier le mécanisme ainsi que les paramètres cinétiques et thermodynamiques intervenant lors de la réaction entre l'oxyde  $Gd_2O_3$  et le CAS liquide. Ces mécanismes sont susceptibles d'être modifiés par le choix de la terre rare introduite dans le CAS mais aussi par la composition du CMAS avec lequel réagit l'oxyde  $Gd_2O_3$ . En effet, la variation de composition du CMAS affecte certaines propriétés comme la viscosité du liquide silicaté. Sa variation de composition ainsi que celle de la terre rare modifient également leurs caractères acido-basiques respectifs.

L'objectif de ce chapitre est donc, dans un premier temps, de déterminer l'influence de la terre rare sur la cinétique de réaction et les équilibres de phases qui en résultent. Pour cela, les oxydes  $RE_2O_3$  avec  $RE = Yb, Dy, Sm$  et  $Nd$  ont été sélectionnés selon un ordre croissant de la basicité définie par Lewis et de façon à encadrer l'oxyde  $Gd_2O_3$  qui présente une basicité intermédiaire parmi ces quatre terres rares. De plus, l'ensemble de ces terres rares possède un degré d'oxydation fixe (D.O.  $RE = +III$ ) afin de ne pas avoir à considérer de potentielles réactions d'oxydo-réduction dans le milieu liquide silicaté. La dissolution de ces terres rares sous forme d'oxydes élémentaires mais aussi sous la forme de la phase cyclosilicate  $Ca_3RE_2(Si_3O_9)_2$  a ainsi été réalisée dans le CAS liquide à  $1200^\circ C$  selon la même méthodologie que celle employée précédemment. Les limites de solubilité en RE dans le CAS ont été mesurées pour les divers silicates de RE issus des diverses réactions de dissolution. La nature des phases formées ainsi que leur propension à cristalliser ont été discutées sur la base de considérations cristallographiques et thermodynamiques.

Dans un second temps, deux compositions de CMAS préalablement synthétisées et caractérisées lors du chapitre 3 ont été retenues afin d'étudier la dissolution de l'oxyde  $Gd_2O_3$ . Le premier CMAS a été obtenu avec l'addition par rapport au CAS de 10 % mol de  $MgO$  et 5 % mol de  $Fe_2O_3$ . La deuxième composition présente des teneurs fixes en  $MgO$ ,  $Al_2O_3$  et  $Fe_2O_3$  par rapport au premier CMAS et un rapport  $CaO/SiO_2$  supérieur afin de faire varier les caractéristiques acido-basiques du liquide silicaté. L'influence de ces deux paramètres sur la nature des phases précipitées et les limites de solubilité en Gd dans le liquide silicaté a été déterminée. Enfin, l'ensemble des tendances établies au cours de cette étude ont été discutées et certaines pistes de réflexion proposées afin de contribuer à optimiser les compositions de barrières thermiques résistantes aux CMAS.

## 5.1 Etude de la dissolution de différentes terres rares dans le CAS

### 5.1.1 Influence de la terre rare sur la cristallisation de la phase apatite

La dissolution des différentes terres rares dans le CAS à 1200°C a été étudiée selon la même méthodologie que celle employée pour l'étude de  $Gd_2O_3$ . Des billes de verre CAS contenant 10 à 15 % en masse d'oxyde  $RE_2O_3$  ( $RE = Nd, Sm, Dy$  et  $Yb$ ) ont été élaborées puis maintenues à 1200°C pour des durées comprises entre 5 min et 160 h.

Les micrographies correspondant aux temps courts de l'interaction avec le CAS (5 min) sont présentées en Fig. 5-1 et en Fig. 5-2 pour les différentes terres rares. De façon analogue à  $Gd_2O_3$ , l'ensemble des terres rares (contraste clair) ne présente pas d'interface commune avec la matrice vitreuse. Ces observations sont caractéristiques du mécanisme de dissolution indirecte avec la formation de la phase apatite au contact du CAS liquide.

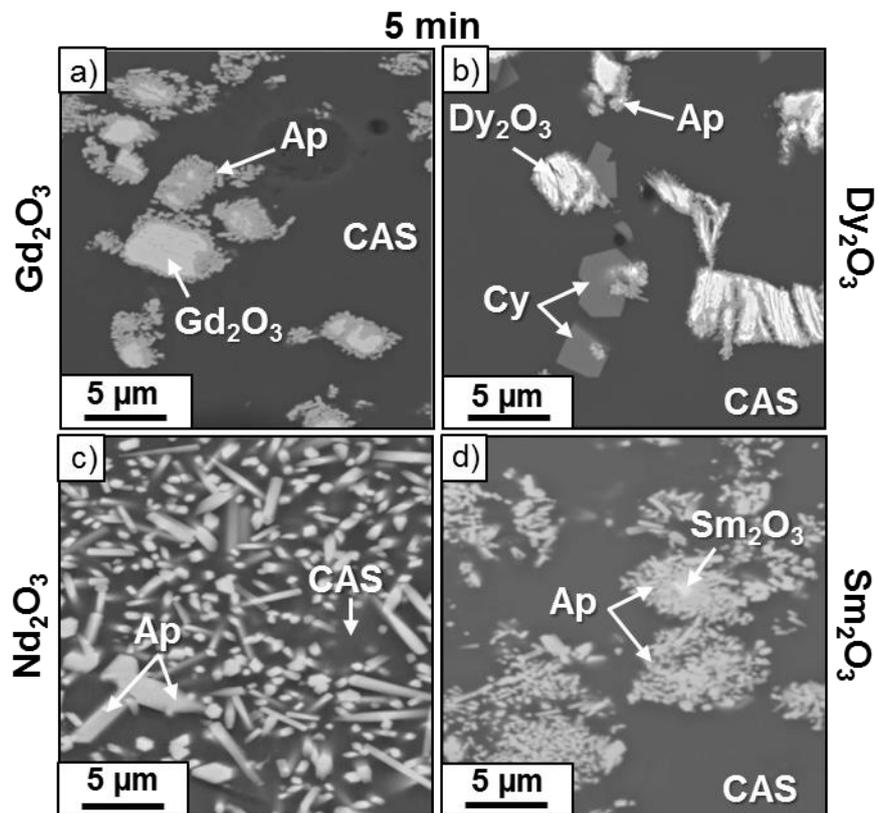


Figure 5-1 : Micrographies BSE de sections transverses de billes  $RE_2O_3/CAS$  (10 % mass.  $RE_2O_3$ ) (a)  $Gd_2O_3$  ; (b)  $Dy_2O_3$  ; (c)  $Nd_2O_3$  et (d)  $Sm_2O_3$  maintenues à 1200°C pendant 5 min

Cette phase apatite a été identifiée par DRX et analyse EDS quantitative (table 1). La faible dimension des cristaux d'apatite et la proximité de l'oxyde  $RE_2O_3$  peut toutefois induire la mesure excédentaire de Gd mais aussi celle des éléments Ca, Al et Si provenant de la matrice vitreuse. Malgré cela, les analyses révèlent une composition proche de la phase

apatite  $\text{Ca}_2\text{RE}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  quelle que soit la terre rare. Cette composition de la phase apatite  $\text{Ca}_2\text{RE}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  est la plus fréquemment obtenue lors des interactions entre les barrières thermiques ou environnementales avec les CMAS. Elle a notamment été observée avec plusieurs éléments lanthanide tels que La, Nd, Sm, Gd, Y et Yb [Dre12, Che13, Sch13, Wan16]. Il est néanmoins souligné dans les travaux de thèse de Quintas, qui portent sur la cristallisation d'un verre nucléaire d'aluminoborosilicate de terre rare, que des écarts à la stœchiométrie peuvent exister selon la terre rare [Qui07].

Table 1 : Analyse élémentaire effectuée par EDS quantitative et structures cristallines de la phase apatite de terres rares observées lors de l'interaction  $\text{RE}_2\text{O}_3/\text{CAS}$  (10 % mass.  $\text{RE}_2\text{O}_3$ ) à 1200°C

Phases cristallines	Formule chimique	Composition (% at.)					Structure cristalline
		Ca	Al	Si	RE	O	
Apatite théorique	$\text{Ca}_2\text{RE}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$	4,8	/	14,3	19,1	61,9	Hexa. P63/m
Yb-Apatite	$\text{Ca}_2\text{Yb}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$	4,8	2,0	15,3	20,3	57,6	Hexa. P63/m
Dy-Apatite	$\text{Ca}_2\text{Dy}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$	5,0	0,6	14,0	18,1	62,3	Hexa. P63/m
Gd-Apatite	$\text{Ca}_2\text{Gd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$	5,6	0,6	14,5	17,1	62,2	Hexa. P63/m
Sm-Apatite	$\text{Ca}_2\text{Sm}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$	5,1	2,9	17,5	18,0	56,5	Hexa. P63/m
Nd-Apatite	$\text{Ca}_2\text{Nd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$	5,8	1,4	15,7	19,3	57,8	Hexa. P63/m

Des différences de morphologie de la phase apatite sont néanmoins observables parmi les différents  $\text{RE}_2\text{O}_3$  après 5 min d'interaction. Les micrographies (Fig. 5-1) montrent que le degré d'acicularité de la phase apatite évolue depuis une fine couche continue pour  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  (Fig. 5-1b) vers un conglomérat d'aiguilles disséminées dans le CAS pour  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  (Fig. 5-1c). Une microstructure intermédiaire est obtenue pour  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  (Fig. 5-1a) et  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  (Fig. 5-1d). Ces observations traduisent les divers stades de la croissance de la phase apatite dont la cinétique apparaît favorisée selon le rayon ionique croissant de l'élément RE ( $\text{Dy}_2\text{O}_3 < \text{Gd}_2\text{O}_3 < \text{Sm}_2\text{O}_3 < \text{Nd}_2\text{O}_3$ ). De plus, une importante quantité d'oxyde  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  initialement introduit dans l'échantillon est toujours visible (Fig. 5-1b) contrairement à  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  qui a entièrement réagi pour former la phase apatite (Fig. 5-1c).

Dès 5 minutes d'interaction avec le CAS, la phase cyclosilicate  $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{Si}_3\text{O}_9)_2$  a également été observée dans les échantillons préparés à partir de  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  (Fig. 5-1b) et  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  (Fig. 5-2a). La croissance de cette phase cyclosilicate est initiée à l'interface ou à proximité immédiate de la phase apatite pour ces deux  $\text{RE}_2\text{O}_3$ . Seuls quelques cristaux constitués de la phase Dy-cyclosilicate sont visibles contrairement à son homologue riche en Yb où de nombreux cristaux sont observés. Ceci reflète une cinétique de cristallisation de la phase Yb-cyclosilicate plus importante que celle de la phase Dy-cyclosilicate. Dans les mêmes

conditions d'essais, Chellah et al. observent également la précipitation rapide et en importante quantité de la phase cyclosilicate dans le CAS lors de la dissolution de l'oxyde  $Yb_2O_3$  (rayon cationique intermédiaire à celui de Yb et Dy) [Che13].

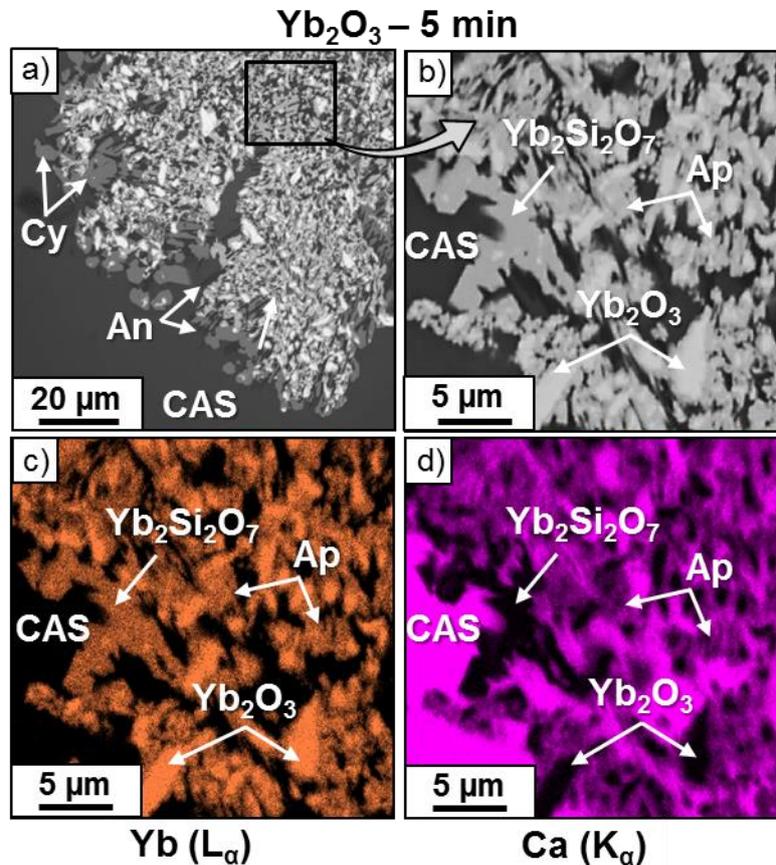


Figure 5-2 : Micrographies BSE (a) et (b) et cartographie élémentaire EDS (Yb et Ca) (c) et (d) d'une section en coupe d'une bille  $Yb_2O_3$ /CAS (10 % mass.  $Yb_2O_3$ ) maintenue à 1200°C pendant 5 min

Dans le cas de  $Yb_2O_3$ , il est donc observé après 5 min d'interaction avec le CAS, un assemblage complexe de phases visible sur les micrographies (Fig. 5-2a-b). Il implique notamment la présence de l'oxyde  $Yb_2O_3$  en importante quantité et des phases Yb-apatite  $Ca_2Yb_8(SiO_4)_6O_2$  et anorthite  $CaAl_2Si_2O_8$  entièrement bordées par la phase Yb-cyclosilicate  $Ca_3Yb_2(Si_3O_9)_2$ . La présence de la phase anorthite est cohérente avec la précipitation de ces silicates d'ytterbium riches en Ca et Si qui induit probablement un enrichissement local en Al du CAS. Une phase supplémentaire a également été observée au voisinage de la phase apatite dans les échantillons  $Yb_2O_3$ /CAS (Fig. 5-2b). Ce silicate possède un contraste chimique proche de celui de la phase apatite sur les micrographies BSE. Des cartographies élémentaires EDS (Yb- $L_{\alpha}$  et Ca- $K_{\alpha}$ ) ont donc été effectuées afin de le mettre en évidence (Fig. 5-2c-d). Il s'agit d'un composé riche en ytterbium et qui ne contient pas de calcium. La stœchiométrie de cette phase s'apparente à celle de la phase disilicate  $Yb_2Si_2O_7$ .

Des analyses DRX ont été réalisées sur un mélange de poudres contenant une teneur plus importante en oxyde  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  (30 % en masse) dans le CAS et maintenu pendant 1h, afin d'accentuer la cristallisation des phases en présence (table 2 et Fig. 5-3).

Table 2 : Analyse élémentaire effectuée par EDS quantitative et structures cristallines des phases observées lors de l'interaction  $\text{Yb}_2\text{O}_3/\text{CAS}$  (10-15 % et 30 % mass.  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ ) à 1200°C

Phases cristallines	Formule chimique	Composition (% at.)					Structure cristalline
		Ca	Al	Si	RE	O	
Yb-Cyclosilicate	$\text{Ca}_3\text{Yb}_2(\text{Si}_3\text{O}_9)_2$	10,3	0,2	21,1	7,9	60,5	Mono. C2/c
Yb-Apatite	$\text{Ca}_2\text{Yb}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$	4,8	2,0	15,3	20,3	57,6	Hexa. P <sub>63</sub> /m
Yb-Disilicate	$\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	0,7	/	18,0	21,8	59,5	Mono. C <sub>2</sub> /m
Anorthite	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	7,6	12,8	16,3	0,4	62,9	Tricl. P-1

Elles confirment ainsi l'assemblage de phases précédemment décrit. En effet, la signature des phases anorthite, apatite et cyclosilicate est visible sur le diffractogramme ainsi qu'un halo de diffusion caractéristique de la phase vitreuse. Des pics de diffractions associés à la phase disilicate  $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  sont également détectés.

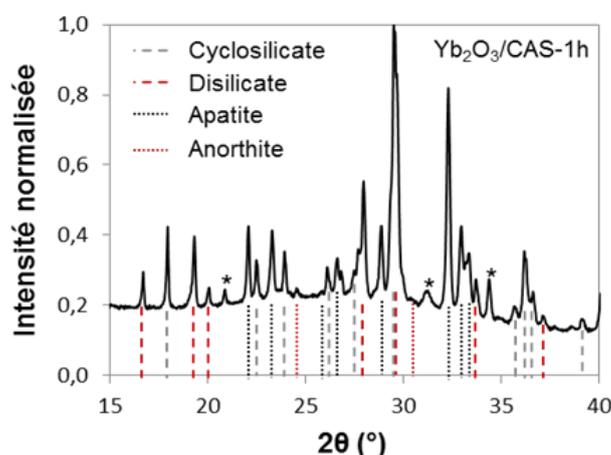


Figure 5-3 : Diffractogramme obtenu à partir d'un mélange de poudre  $\text{Yb}_2\text{O}_3/\text{CAS}$  (30 % mass.  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ ) après 1 h de maintien à 1200°C

Dans son étude, Poerschke montre qu'en plus de la phase apatite, la cristallisation de la phase disilicate  $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  intervient dans des liquides silicatés qui présentent de faibles rapports  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  (0,2 vs. 0,4 pour le CAS) [Poe06a]. De plus, le diagramme de phases  $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  (1400°C) révèle l'existence de la phase  $\text{Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  qui peut-être en équilibre avec le liquide dans la région relativement faible en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\leq 25$  % mol) [Kol98].

La formation rapide des phases Yb-disilicate et Dy,Y,Yb-cyclosilicate, à des temps comparables à ceux nécessaires à la formation de la phase apatite, conforte la tendance précédente selon laquelle la propension à former la phase apatite augmente pour les cations RE à rayon ionique croissant (de Yb vers Nd).

### 5.1.2 Influence de la terre rare sur la nucléation de la phase cyclosilicate

Les micrographies correspondant aux temps longs de l'interaction avec le CAS (72 h et 160 h) sont présentées en Fig. 5-4 pour les divers  $RE_2O_3$ . Celles correspondant à  $Yb_2O_3$  ne sont pas présentées puisque la nature des phases n'évolue pas au cours du maintien à  $1200^\circ C$ .

De façon analogue à  $Yb_2O_3$ , la phase anorthite  $CaAl_2Si_2O_8$  est observée dans ces divers échantillons après 72 h d'interaction (Fig. 5-4a-d). La poudre de  $RE_2O_3$  initialement introduite dans les billes n'est plus visible quelle que soit la terre rare.

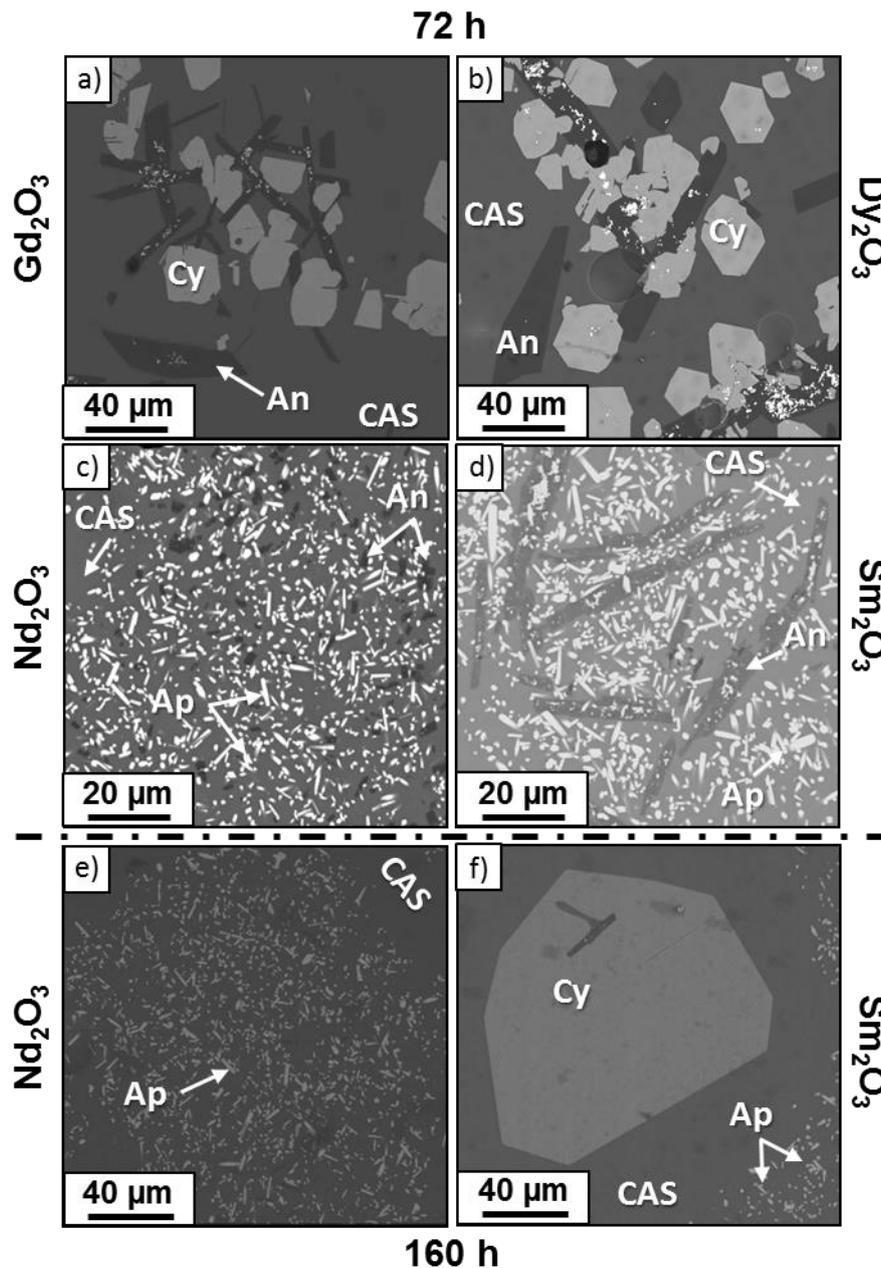


Figure 5-4 : Micrographies BSE de sections polies de billes  $RE_2O_3/CAS$  (15 % mass.  $RE_2O_3$ ) maintenues à  $1200^\circ C$  pendant 72 h  $Gd_2O_3$  (a) ;  $Dy_2O_3$  (b) ;  $Nd_2O_3$  (c)  $Sm_2O_3$  (d) et pendant 160 h  $Nd_2O_3$  (e) et  $Sm_2O_3$  (f)

Dans le cas de  $Dy_2O_3$  et  $Gd_2O_3$ , seule la phase cyclosilicate  $Ca_3RE_2(Si_3O_9)_2$  est détectée en tant que silicate riche en RE. La phase apatite  $Ca_2RE_8(SiO_4)_6O_2$  a entièrement été dissoute dans le CAS au profit de la précipitation de cette dernière. La dimension des cristaux correspondant à la phase Dy-cyclosilicate a évolué de quelques microns à plusieurs dizaines de microns entre 5 min et 72 h (Fig. 5-1b vs. Fig. 5-4b). Cette croissance est similaire à celle observée pour la phase Gd-cyclosilicate entre 1h30 et 72 h (chapitre 4). A l'inverse, la phase apatite est maintenue au contact du CAS jusqu'à 72 h d'interaction dans les billes contenant respectivement  $Sm_2O_3$  et  $Nd_2O_3$  (Fig. 5-4c-d). Après 160 h de maintien à  $1200^\circ C$ , quelques cristaux de la phase Sm-cyclosilicate sont finalement observés à plusieurs dizaines de microns de la phase apatite (Fig. 5-4f). La dimension de ces cristaux peut atteindre la centaine de microns et montre qu'une fois la nucléation amorcée, la croissance de cette phase est importante. Pour cette même durée, seuls les cristaux de la phase Nd-apatite sont présents au contact du CAS fondu. La phase cyclosilicate n'est pas observée dans les billes  $Nd_2O_3/CAS$ .

L'ensemble de ces résultats indiquent que la précipitation de la phase cyclosilicate intervient après diverses durées de maintien à  $1200^\circ C$  qui dépendent de la terre rare. Le temps d'induction à la nucléation de cette phase s'étend de quelques minutes pour Yb et Dy, à l'heure pour Gd et à la centaine d'heures pour Sm. Il est également possible qu'un retard à la nucléation plus important soit observé pour la phase Nd-cyclosilicate. En effet, cette phase peut être stabilisée à partir de l'oxyde  $Nd_2O_3$  comme le démontre la synthèse de cette phase réalisée par voie solide au cours du chapitre 3.

Des analyses DRX ont également été réalisées sur des mélanges de poudres CAS/ $RE_2O_3$  après 1 h de maintien à  $1200^\circ C$ . Ces mélanges contiennent une quantité plus importante de  $RE_2O_3$  (30 % en masse) afin de réduire la fraction amorphe. La synthèse des résultats d'analyses EDS et DRX est reportée dans la table 3.

Table 3 : Analyse élémentaire effectuée par EDS quantitative et structure cristalline des phases cyclosilicate de terres rares observées lors de l'interaction  $RE_2O_3/CAS$  (10-15 ou 30 % mass.  $RE_2O_3$ ) à  $1200^\circ C$

Phases cristallines	Formule chimique	Composition (% at.)					Structure cristalline
		Ca	Al	Si	RE	O	
Comp. Théorique	$Ca_3RE_2(Si_3O_9)_2$	10,3	/	20,7	6,9	62,1	Mono. C2/c
Yb-Cyclosilicate	$Ca_3Yb_2(Si_3O_9)_2$	10,3	0,2	21,1	7,9	60,5	Mono. C2/c
Dy-Cyclosilicate	$Ca_3Dy_2(Si_3O_9)_2$	10,5	0,3	20,4	6,8	62,0	Mono. C2/c
Gd-Cyclosilicate	$Ca_3Gd_2(Si_3O_9)_2$	10,6	< 0,1	20,4	7,0	62,0	Mono. C2/c
Sm-Cyclosilicate	$Ca_3Sm_2(Si_3O_9)_2$	10,7	< 0,1	21,7	9,2	58,4	Non détecté
Nd-Cyclosilicate	/	/	/	/	/	/	Non détecté

La proportion relative des divers silicates de terres rares a ensuite été déterminée par analyse Rietveld des diagrammes précédents afin de comparer leur cinétique de cristallisation. L'ajustement réalisé à partir du diagramme CAS/Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est présenté à titre d'exemple en Fig. 5- 5. Un bon accord est obtenu entre le diffractogramme expérimental (rouge) et celui calculé (noir) dans le domaine angulaire compris entre 10 et 80° (2θ). En effet, les résidus liés à la différence entre ces deux diagrammes sont minimales. Les affinements réalisés à partir des diffractogrammes issus des divers échantillons CAS/RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (RE = Nd, Sm, Dy et Yb) sont tout aussi convenables pour la quantification de phases. Les informations cristallographiques issues de l'affinement Rietveld des phases sont reportées en annexe 3.

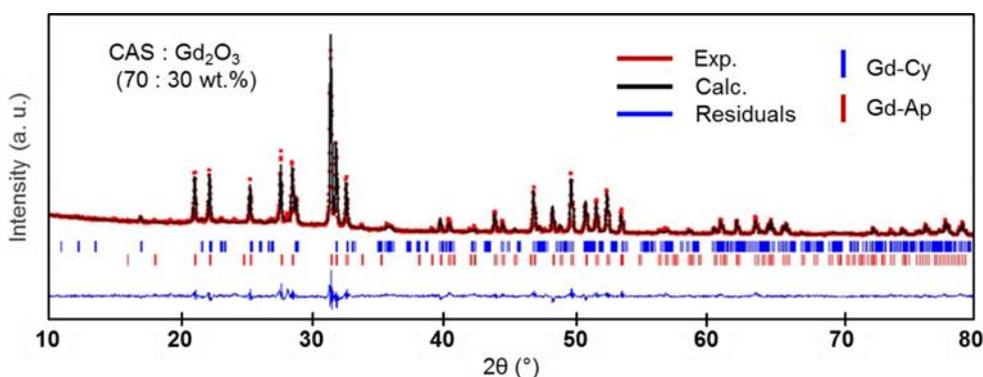


Figure 5-5 : Ajustement par la méthode Rietveld du diffractogramme expérimental obtenu par DRX d'un mélange de poudre Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CAS (30 % mass. Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) maintenu à 1200°C pendant 1h

La fraction volumique des différents silicates est présentée en Fig. 5-6 pour les diverses terres rares après 1 h d'interaction. La phase anorthite n'a pas été prise en compte dans cette estimation. Pour Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, les résultats de la quantification indiquent que la totalité des phases riches en RE correspond à la phase apatite. Cela est en accord avec les précédentes tendances observées. La proportion de phase RE-apatite décroît respectivement à 83 % pour Gd-apatite, 51 % pour Dy-apatite et 29 % pour Yb-apatite. A l'inverse, la fraction volumique de la phase RE-cyclosilicate augmente respectivement à 17 %, 49 % et 52 %. La phase disilicate Yb<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> est détectée à hauteur de 20 % dans l'échantillon Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CAS.

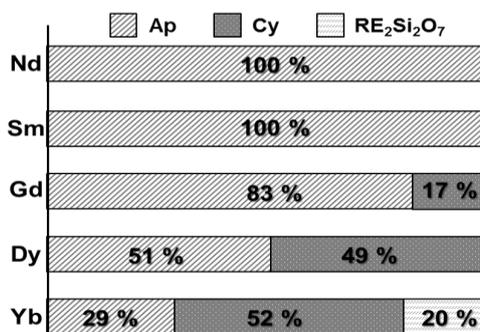


Figure 5-6 : Proportion volumique des silicates de terres rares déterminée par analyse quantitative Rietveld après interaction d'un mélange de poudre RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CAS (1 h à 1200°C)

Ces résultats indiquent clairement que la propension à former la phase RE-cyclosilicate augmente pour les cations RE à rayon ionique décroissant (Nd vers Yb). Il s'agit de la tendance opposée à celle observée pour la phase RE-apatite.

### 5.1.3 Stabilité relative des phases apatite et cyclosilicate de terres rares

L'influence de la terre rare sur la cristallisation de silicates a également été relevée dans les verres aluminoborosilicatés dans lesquels sont incorporés des oxydes RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (RE = La - Lu) [Qui07]. En effet, le refroidissement contrôlé (1°C/min) des verres à température ambiante depuis l'état fondu, induit la cristallisation de la phase apatite Ca<sub>2</sub>RE<sub>8</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2</sub> dans les verres contenant les cations RE compris entre Pr (Z = 59) et Eu (Z = 63). Il observe que la phase apatite Ca<sub>2</sub>Nd<sub>8</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2</sub> présente les pics de diffraction de plus grande intensité parmi les terres rares étudiées. La tendance à la formation de la phase apatite est donc maximale en présence de néodyme. Il formule alors l'hypothèse que le rayon ionique du Nd, comparable à celui du Ca, est à l'origine de cette tendance favorable à la formation. Cela est cohérent avec la structure de la phase apatite Ca<sub>2</sub>RE<sub>8</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2</sub> qui dispose de deux sites cristallographiques destinés aux cations Ca et RE. Le site 6h de coordinence 7 et le site 4f de coordinence 9, destiné aux plus grands cations. Les cations RE étant de tailles inférieures à Ca (excepté La, table 4), ils se répartissent préférentiellement dans le site 6h alors que le site 4f est mixte. La différence de rayon ionique entre Ca et RE est maximale pour Lu et minimale pour Pr (table 4). Les cations Nd sont parmi les plus favorables pour respecter la géométrie imposée par le site 4f et ainsi minimiser les effets stériques.

Table 4 : Rayons ioniques des cations Ca et RE en coordinence VI [Sha76] et leur différence relative

	La	Ca	Pr	Nd	Sm	Eu
Rayon cationique (VI, Å)	1,032	1,000	0,99	0,983	0,958	0,947
%Δr/r <sub>0</sub> (Ca-RE/Ca)	3,2	0	1,0	1,7	4,2	5,3
	Gd	Dy	Y	Er	Yb	Lu
Rayon cationique (VI, Å)	0,938	0,912	0,900	0,890	0,868	0,861
%Δr/r <sub>0</sub> (Ca-RE/Ca)	6,2	8,8	10,0	11,0	13,2	13,9

Ces effets stériques engendrent généralement un coût énergétique qui se répercute sur les valeurs d'enthalpie de formation. Cela est en accord avec les données thermodynamiques disponibles dans la littérature pour la phase apatite [Ris01]. En effet, la phase apatite riche en Nd présente la valeur d'enthalpie de formation la plus faible. Lorsque le rayon du cation RE diminue (Nd vers Yb), les valeurs d'enthalpie tendent à augmenter et leur formation devient moins favorable.

A l'inverse, d'autres cristaux que la phase apatite sont détectés après dévitrification isotherme de ces mêmes verres contenant les cations RE compris entre Gd ( $Z = 64$ ) et Lu ( $Z = 71$ ) [Qui07]. La stœchiométrie de ces cristaux notée «  $\text{Ca}_{1-3x}\text{RE}_{2x}\text{SiO}_3$  » (avec  $x \sim 0,16$ ) s'apparente à celle de la phase cyclosilicate  $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{Si}_3\text{O}_9)_2$  observée au cours de cette étude. Par ailleurs, Liu et al. montrent que la réactivité de la phase disilicate  $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  (avec RE = Lu, Yb) au contact d'un CMAS à  $1400^\circ\text{C}$  met en jeu la formation d'une phase supplémentaire, qu'il n'a pas identifié [Liu07]. Les pics de diffraction correspondent parfaitement à ceux de la phase cyclosilicate  $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{Si}_3\text{O}_9)_2$ . Ces deux études montrent que la précipitation de cette dernière apparaît être favorisée pour les cations RE à faible rayon ionique. Cette tendance est en accord avec les observations effectuées au cours de cette étude et peut être corrélée aux caractéristiques structurales de cette phase déterminées au chapitre 3. La phase cyclosilicate dispose de trois sites interstitiels dans lesquels les cations Ca et RE s'insèrent. La géométrie de ces sites impose respectivement une coordinence 8, 7 et notamment une coordinence octaédrique (CN 6). Lorsque la taille du cation RE diminue (Nd vers Yb), ce dernier se répartit préférentiellement dans le site de plus faible dimension (CN 6) alors que Ca s'insère en coordinence 8. Les plus petits cations RE se trouvent donc dans une géométrie adaptée contrairement à la phase apatite où deux cations RE sont nécessairement mobilisés dans le site 4f (CN 9) moins favorable à ces derniers.

## 5.2 Détermination de la limite de solubilité en cations $\text{RE}^{3+}$ dans le CAS

L'étude de la dissolution de l'oxyde  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  dans le CAS a mis en évidence que la solubilité en Gd dans le liquide silicaté dépendait du ou des silicates en présence. La nature des phases cristallisées dans le CAS varie selon la terre rare et est susceptible de modifier les teneurs en RE solubilisées. Il convient donc d'étudier dans ces échantillons  $\text{RE}_2\text{O}_3/\text{CAS}$  l'évolution de la concentration en RE dans le CAS au cours du temps.

### 5.2.1 Cinétique de dissolution et solubilité des différentes terres rares dans le CAS

Il convient également de rappeler que la teneur en RE mesurée dans le CAS provient de la dissolution des silicates de RE et non de l'oxyde  $\text{RE}_2\text{O}_3$  qui n'est pas au contact du liquide. Ces silicates, selon leur nature et leur quantité précipitée, sont susceptibles de modifier localement la composition du CAS et donc les teneurs en RE solubilisées dans le liquide. Les conditions locales d'équilibre entre le CAS et le silicate de RE sont atteintes lorsque la concentration en RE dans le liquide ne varie plus en fonction du temps. De plus, les valeurs de solubilité doivent être homogènes quelle que soit la zone de mesure. Ces deux

conditions se traduisent par la présence d'un palier de concentration associé à de faibles écarts-types. Ce palier correspond à la limite de solubilité en RE de la phase considérée au contact du CAS.

Dans le cas de l'oxyde  $Gd_2O_3$ , les mesures ont été effectuées dans le CAS à proximité ( $\sim 10 \mu m$ ) de la phase apatite puis de la phase cyclosilicate. La dissolution de la phase apatite dans le CAS conduit à un premier palier de concentration transitoire, correspondant à l'équilibre métastable entre la phase apatite et le liquide silicaté. La précipitation de la phase cyclosilicate entraîne, après 4h, la diminution de la teneur en Gd dans le CAS. Cette teneur tend alors vers un nouveau palier de concentration correspondant à l'équilibre entre les cristaux de la phase cyclosilicate et le CAS (Fig. 5-7).

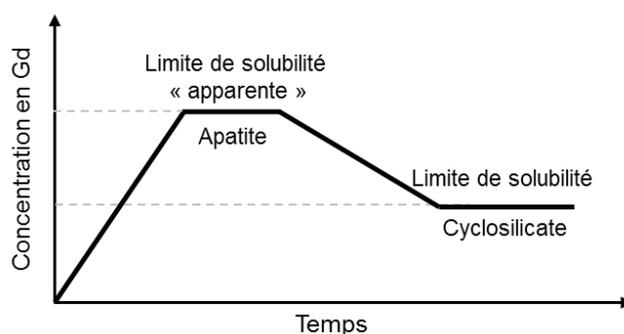


Figure 5-7 : Schéma représentant l'évolution de la teneur en Gd dissous dans le CAS lors de l'interaction  $Gd_2O_3/CAS$  à  $1200^\circ C$

Dans cette même période de temps comprise entre 5 min et 72h, les mesures réalisées dans les échantillons  $Sm_2O_3/CAS$  et  $Nd_2O_3/CAS$  correspondent uniquement à la dissolution de la phase apatite dans le CAS fondu (Fig. 5-8a). Un plateau de concentration est rapidement atteint et correspond à l'équilibre métastable entre le liquide silicaté et la phase apatite. Il peut être associé à la limite de solubilité en RE des phases  $Ca_2Sm_8(SiO_4)_6O_2$  et  $Ca_2Nd_8(SiO_4)_6O_2$  respectivement évaluée à 1,40 % at(Sm) et 1,55 % at(Nd). La diminution de cette teneur à saturation liée à la précipitation de la phase cyclosilicate est attendue pour de plus longues durées d'interaction.

Dans les échantillons  $Yb_2O_3/CAS$  et  $Dy_2O_3/CAS$  (Fig. 5-8b), la précipitation de la phase cyclosilicate intervient simultanément à la dissolution de la phase apatite dès 5 min d'interaction. Dans ce cas, la cinétique de mise à l'équilibre avec le liquide silicaté est plus lente que celle correspondant à la phase apatite seule. Le palier de saturation est respectivement atteint après 4 h et 8 h pour les oxydes  $Yb_2O_3$  et  $Dy_2O_3$ . Ce palier de concentration en cations  $Dy^{3+}$  dissous dans le CAS équivaut à 1,17 % at.(Dy). Concernant les billes  $Yb_2O_3/CAS$ , la teneur en Yb tend vers une valeur de 0,99 % at.(Yb). Dans ces deux

derniers cas, la présence simultanée des phases apatite et cyclosilicate ne permet pas de déterminer quelle phase impose sa limite de solubilité en RE.

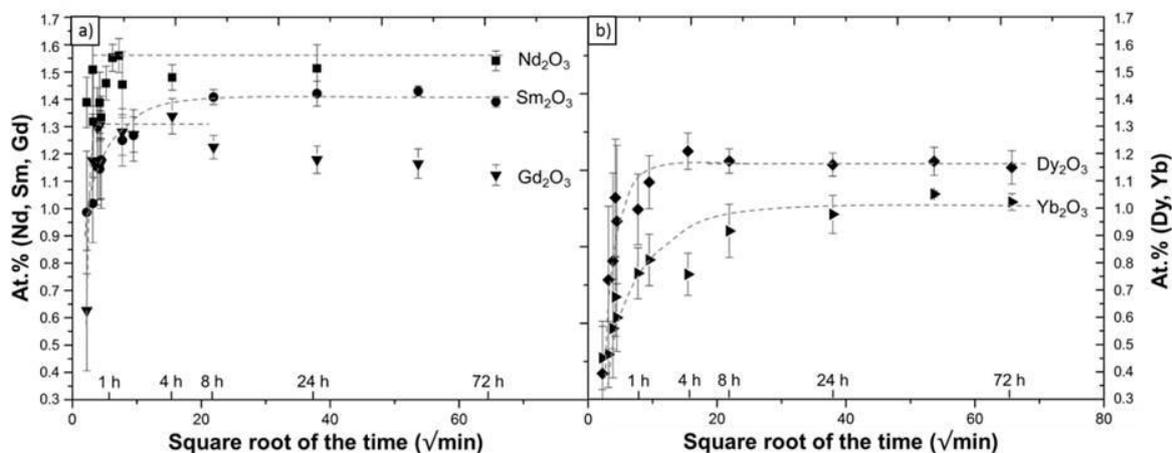


Figure 5-8 : Evolution de la teneur en RE dissous (% at) dans le CAS, mesurée par microsonde électronique, pour différentes durées d'interaction RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CAS (10-15 % mass. RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) à 1200°C

La teneur finale en RE solubilisée dans le CAS ainsi que sa composition est reportée dans la table 5 pour l'ensemble des RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub> étudiés. Ce tableau montre que la teneur en RE dissous dans le CAS augmente avec le rayon ionique croissant de l'élément RE (Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> < Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> < Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> < Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> < Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Par ailleurs, la composition du CAS apparaît appauvrie en Ca et Si par rapport à la composition théorique. Cette déplétion du CAS est cohérente avec la précipitation de silicates riches en Ca. A l'inverse, le CAS est enrichi en Al jusqu'à 6,5 % at selon le RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub> considéré en accord avec l'observation de la phase anorthite. La variation de composition du CAS observée entre les différents RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est toutefois minime malgré la précipitation de divers silicates de RE (apatite et/ou cyclosilicate, ou encore disilicate) en proportions variables. Ceci est cohérent avec le domaine de composition restreint de la phase liquide reportée dans la section isotherme à 1200°C du diagramme CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>.

Table 5 : Composition au plateau du CAS liquide à 1200°C, coexistant avec la phase apatite ou cyclosilicate de terres rares, issue de l'interaction CAS/RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (10-15 % mass. RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

	Solute (10 %mass)	Phase au contact du CAS	Compo. du CAS au plateau (% at)				
			Ca	Al	Si	RE	O
Composition théorique du CAS			9,00	6,00	22,00	0,00	63,00
CAS	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ap	8,75	6,24	21,00	<b>1,54</b>	62,47
CAS	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ap	8,70	6,25	21,14	<b>1,41</b>	62,49
CAS	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ap	8,80	6,50	21,00	<b>1,30</b>	62,40
CAS	Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ap/Cy	8,60	6,47	21,21	<b>1,17</b>	62,54
CAS	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cy	8,94	6,25	21,33	<b>0,99</b>	62,48

## 5.2.2 Cinétique de dissolution et solubilité de la phase cyclosilicate

La séquence réactionnelle à 1200°C des divers RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans le CAS implique la dissolution et la précipitation préalable de divers silicates. Ceci ne permet pas de déterminer isolément la limite de solubilité de la phase RE-cyclosilicate dans le CAS. Par conséquent, des billes de verre CAS contenant la phase RE-cyclosilicate préalablement synthétisée sous forme de poudre ont été élaborées. La dissolution de cette dernière dans le CAS a ensuite été étudiée à 1200°C et la teneur en RE dissous mesurée après diverses durées d'interaction.

Les observations micrographiques effectuées entre 5 min et 144 h révèlent que seule la phase RE-cyclosilicate est au contact du CAS quelle que soit la terre rare considérée. Cela confirme l'hypothèse que la phase cyclosilicate est stable dans le CAS quel que soit l'oxyde RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub> initialement introduit. La teneur en RE incorporée dans le CAS provient donc directement de la dissolution de la phase RE-cyclosilicate. L'évolution la teneur en RE dissous dans le CAS en fonction du temps est présentée en Fig. 5-9.

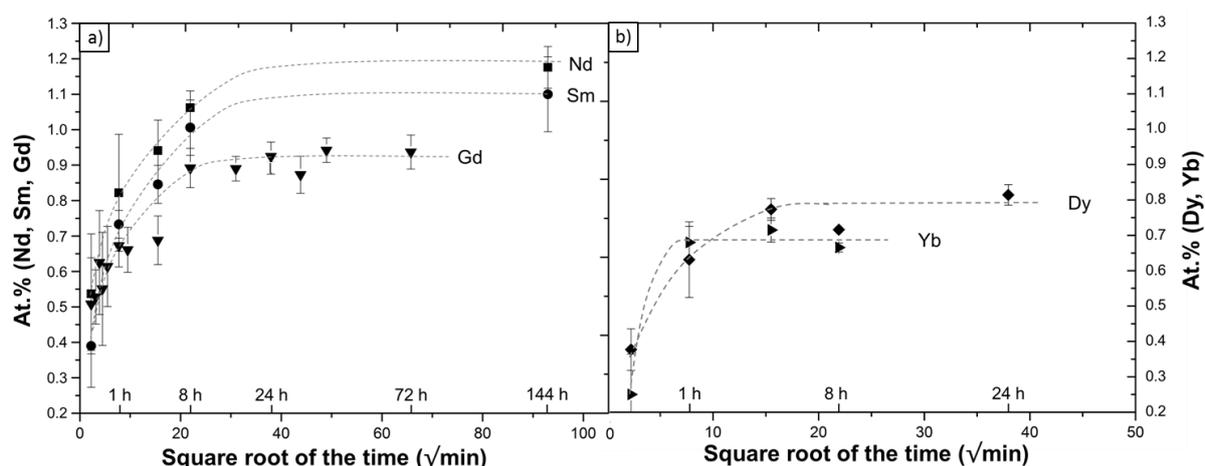


Figure 5-9 : Evolution de la teneur en RE dissous (% at) dans le CAS, mesurée par microsonde électronique, pour différentes durées d'interaction RE-cyclosilicate/CAS (10-15 % mass. RE-cyclosilicate) à 1200°C

La figure montre que la concentration d'équilibre en RE de la phase cyclosilicate dans le CAS est atteinte plus rapidement en présence des cations à faible rayon ionique (RE = Yb et Dy). La limite de solubilité en RE pour chacune des phases RE-cyclosilicate en équilibre avec le CAS est présentée dans la table 6. Elle augmente une nouvelle fois selon l'ordre croissant des rayons ioniques de l'élément RE contenu dans la phase RE-cyclosilicate (Yb < Dy < Gd < Sm < Nd).

La composition d'équilibre du CAS liquide est enrichie en Ca et appauvrie en Si et Al par rapport à celle théorique. Cette évolution de la composition du CAS est en accord avec

l'importante quantité de Ca contenu dans la phase RE-cyclosilicate  $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{Si}_3\text{O}_9)_2$ . Aucune précipitation intrinsèque du CAS n'a en revanche été observée.

Table 6 : Composition au plateau du CAS liquide issue de l'interaction RE-cyclosilicate/CAS (10-15 % mass. RE-cyclosilicate) à 1200°C et mesurée par microsonde électronique

Milieu	Soluté	Phase d'équilibre	Comp. CAS au plateau (% at)				
			Ca	Al	Si	RE	O
Composition théorique du CAS			9,00	6,00	22,00	0,00	63,00
CAS	Nd-Cy	Cy	9,31	5,26	21,52	<b>1,18</b>	62,73
CAS	Sm-Cy	Cy	9,27	5,79	21,18	<b>1,10</b>	62,66
CAS	Gd-Cy	Cy	9,11	5,84	21,65	<b>0,91</b>	62,49
CAS	Dy-Cy	Cy	9,38	5,64	21,68	<b>0,77</b>	62,53
CAS	Yb-Cy	Cy	9,42	5,59	21,82	<b>0,69</b>	62,48

La solubilité en RE de la phase cyclosilicate est inférieure à celle de la phase apatite obtenue à partir des oxydes  $\text{RE}_2\text{O}_3$  et ce, même lorsque la phase cyclosilicate est simultanément présente dans le cas des oxydes  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  et  $\text{Dy}_2\text{O}_3$ . Ces résultats confirment que la phase cyclosilicate est bien la phase stable dans le CAS liquide quelle que soit la terre rare considérée.

### 5.2.3 Détermination de la limite de solubilité des phases Dy-apatite et Yb-apatite

Dans le cas des oxydes  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  et  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ , seule la phase apatite est présente au contact du CAS entre 5 min et 72 h. Cela a donc permis de déterminer la limite de solubilité en RE de ces phases apatite dans le CAS liquide. Dans le cas des oxydes  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  et  $\text{Dy}_2\text{O}_3$ , il est impossible de mesurer la limite de solubilité correspondant à la phase apatite en raison de la présence simultanée de la phase cyclosilicate dès les temps courts (5 min).

Des essais supplémentaires ont donc été nécessaires, impliquant l'emploi de températures supérieures à 1200°C. En effet, il a été démontré que la phase apatite pouvait être stabilisée dans le CAS au détriment de la phase cyclosilicate avec l'augmentation de la température (chapitre 4). La dissolution dans le CAS de ces oxydes  $\text{RE}_2\text{O}_3$  (RE = Yb et Dy) a donc été étudiée entre 1250°C et 1400°C afin d'extrapoler vers 1200°C la limite de solubilité en RE. Une seconde approche consistant en un maintien isotherme à 1400°C suivi d'un second à 1200°C a également été employée. Cela a permis notamment d'étudier la relaxation vers l'état d'équilibre à 1200°C à partir d'un liquide sursaturé en RE.

### 5.2.3.1 Extrapolation par application de la loi d'Arrhénius

Des échantillons sous forme de billes  $Dy_2O_3/CAS$  et  $Yb_2O_3/CAS$  (20 % en masse de  $RE_2O_3$ ) ont été maintenus pendant 4 h pour diverses températures comprises entre 1250°C et 1400°C (Fig. 5-10 et 5-11). Il s'agit de la durée à partir de laquelle la solubilité en RE maximale est atteinte dans le CAS à 1200°C.

Quelle que soit la température d'interaction ( $\geq 1250^\circ C$ ), seule la phase apatite  $Ca_2Dy_8(SiO_4)_6O_2$  est observée au contact du CAS (Fig. 5-10). Elle présente à nouveau une morphologie en aiguilles à section hexagonale, caractéristique de cette phase. Les micrographies montrent également que la taille des aiguilles augmente avec la température. La croissance cristalline de cette phase est donc thermiquement activée. A 1400°C, la phase apatite est entièrement dissoute après 4 h d'interaction. La teneur de 20 % en masse de  $Dy_2O_3$  initialement introduite dans l'échantillon est donc insuffisante pour maintenir un état de sursaturation en RE du CAS.

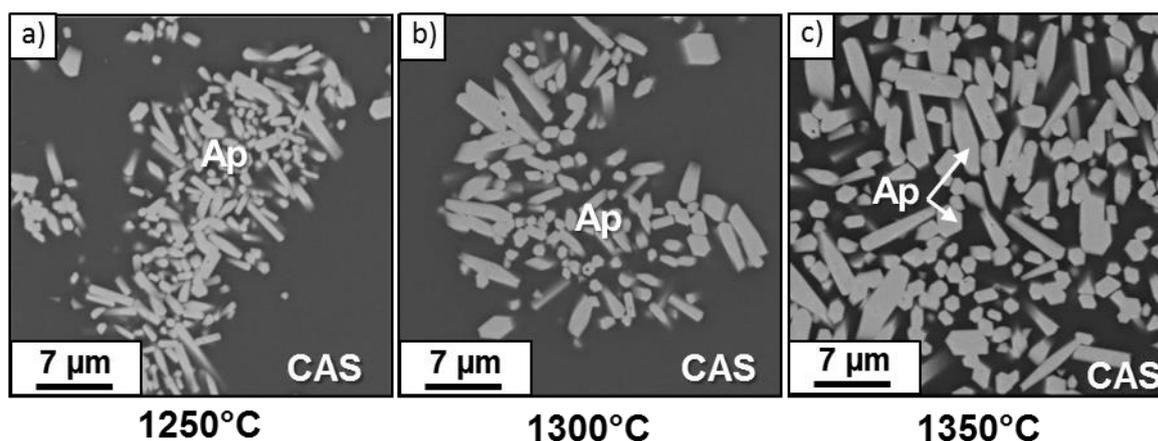


Figure 5-10 : Micrographies BSE en coupe des billes  $Dy_2O_3/CAS$  (20 % mass.  $Dy_2O_3$ ) maintenues pendant 4 h respectivement à 1250°C (a) ; 1300°C (b) et 1350°C (c)

Le comportement en dissolution de l'oxyde  $Yb_2O_3$  dans le CAS demeure plus complexe à ces températures. La phase Yb-cyclosilicate, stable dans le CAS à 1200°C, n'est plus observée à partir de 1250°C. A cette température, la micrographie montre un assemblage de phases constitué de l'oxyde  $Yb_2O_3$ , de la phase apatite  $Ca_2Yb_8(SiO_4)_6O_2$  et de la phase disilicate  $Yb_2Si_2O_7$  (Fig. 5-11a). A 1300°C, l'oxyde  $Yb_2O_3$  n'est plus visible dans l'échantillon où seules les phases apatite et disilicate sont présentes. Cette dernière est principalement localisée à l'interface entre la phase apatite et le CAS. De plus, l'augmentation de la température de maintien conduit à une croissance plus importante des cristaux de disilicate (Fig. 5-11b). Après 4 h d'interaction à 1400°C, seule la phase disilicate est finalement observée au contact du CAS liquide (Fig. 5-11c).

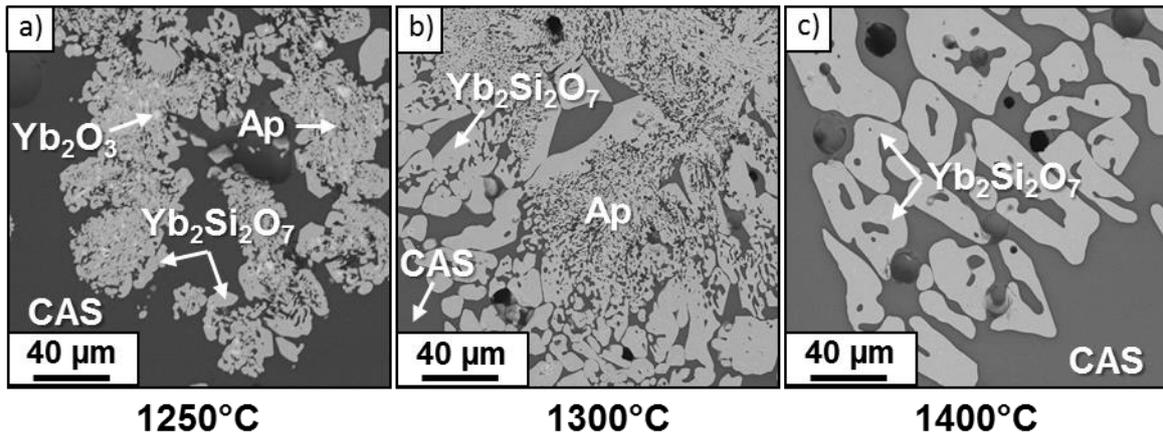


Figure 5-11 : Micrographies BSE en coupe des billes  $\text{Yb}_2\text{O}_3/\text{CAS}$  (20 % mass.  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ ) maintenues pendant 4 h respectivement à 1250°C (a) ; 1300°C (b) et 1400°C (c)

La teneur en cations  $\text{Yb}^{3+}$  et  $\text{Dy}^{3+}$  dissous dans le CAS liquide a été mesurée par analyse EDS quantitative. Le résultat de ces mesures est regroupé dans la table 7 et en Fig. 5-12. Comme attendu, il est observé que la teneur en cation RE solubilisée dans le CAS augmente avec la température quel que soit l'oxyde  $\text{RE}_2\text{O}_3$  considéré. Ces valeurs de solubilité exprimées en  $\ln(\% \text{ at}(\text{RE}))$  ont été portées en fonction de l'inverse de la température (Fig. 5-12). Elles respectent la dépendance linéaire à la température décrite par la loi d'Arrhénius.

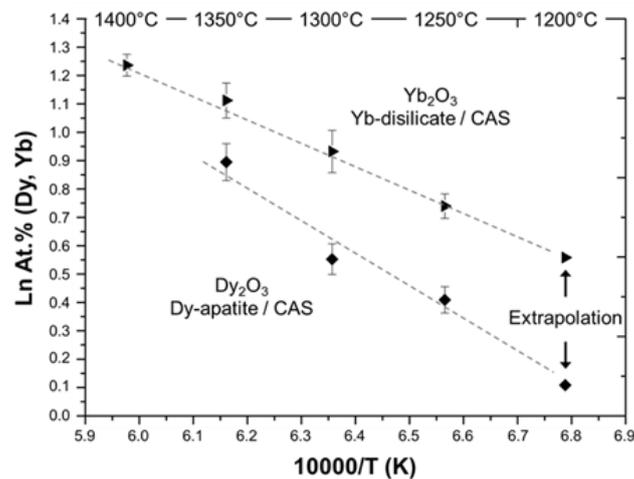


Figure 5-12 : Représentation d'Arrhénius du logarithme népérien de la limite de solubilité en RE (% at) des phases Dy-apatite et Yb-disilicate dans le CAS fondu en fonction de l'inverse de la température

Dans le cas de  $\text{Dy}_2\text{O}_3$ , seule la phase apatite de Dy est observée au contact du CAS quelle que soit la température. Ainsi, la solubilité mesurée est celle provenant de la dissolution de la phase apatite de Dy. La limite de solubilité extrapolée dans le CAS à 1200°C est d'environ 1,10 % at(Dy) (table 7). Cette valeur est tout à fait en accord avec celle mesurée à partir des billes  $\text{Dy}_2\text{O}_3/\text{CAS}$  à 1200°C soit environ 1,17 % at(Dy). Cette dernière était donc

bien la limite de solubilité de la phase Dy-apatite malgré la présence supplémentaire de la phase Dy-cyclosilicate.

Dans le cas de  $Yb_2O_3$ , la phase disilicate est la seule phase observée à 1400°C. Elle est également la seule phase au contact du CAS liquide après 4h à 1350°C et 1300°C. La solubilité mesurée peut ainsi être associée à celle provenant de la dissolution de la phase disilicate. L'extrapolation de la limite de solubilité en Yb de la phase disilicate dans le CAS à 1200°C conduit à une valeur de 1,75 % at(Yb). Elle est nettement supérieure à la limite de solubilité de la phase Yb-cyclosilicate (0,70 % at(Yb)) dans le CAS. La valeur mesurée dans les billes  $Yb_2O_3/CAS$  (0,99 % at(Yb)) à 1200°C est intermédiaire à ces deux limites de solubilité. Elle correspond donc probablement à la sursaturation du CAS qui résulte de la dissolution préalable des phases Yb-apatite et Yb-disilicate plus solubles dans le CAS.

Table 7 : Limites de solubilité en RE des phases Dy-apatite et Yb-disilicate dans le CAS fondu mesurées par analyse EDS quantitative pour diverses températures

Soluté	Energie d'activation (Ea)	T (°C)	Solubilité % at (RE)	Phase au contact du CAS
$Dy_2O_3$	Ea=104 kJ/mol	1350	2,45 (0,07)	Dy-apatite
		1300	1,74 (0,05)	Dy-apatite
		1250	1,51 (0,05)	Dy-apatite
		<b>Valeur extrapolée 1200</b>	<b>1,10</b>	<b>Dy-apatite</b>
$Yb_2O_3$	Ea= 71 kJ/mol	1400	3,44 (0,04)	Yb-disilicate
		1350	3,04 (0,06)	Yb-disilicate
		1300	2,54 (0,07)	Yb-disilicate
		1250	2,09 (0,04)	Yb-disilicate
		<b>Valeur extrapolée 1200</b>	<b>1,75</b>	<b>Yb-disilicate</b>

### 5.2.3.2 Essais de précipitation à partir d'un liquide sursaturé en RE

Dans les travaux de thèse de N. Chellah, des essais de solubilité ont été réalisés à partir de billes de verre  $Y_2O_3/CAS$  préparées à 1400°C ou à 1200°C, suivi d'un second maintien à 1200°C [Che13]. Seule la phase apatite  $Ca_2Y_8(SiO_4)_6O_2$  précipite à 1400°C alors que la phase cyclosilicate  $Ca_3Y_2(Si_3O_9)_2$  est observée à 1200°C après quelques minutes de maintien. Lors des maintiens à 1400°C puis 1200°C, la phase apatite s'avère rémanente et la précipitation de la phase cyclosilicate est retardée à des temps de maintien supérieurs à 4 h.

Afin de retarder la précipitation de la phase cyclosilicate, des essais identiques ont donc été réalisés à partir de billes  $Dy_2O_3/CAS$  et  $Yb_2O_3/CAS$  pré-homogénéisées à 1400°C pendant 2 min suivi d'un maintien à 1200°C pour diverses durées comprises entre 5 min et 24 h. Les micrographies correspondantes sont présentées en Fig. 5-13. Après 1 h de maintien à

1200°C, la phase apatite  $\text{Ca}_2\text{Dy}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  est toujours observée dans les échantillons  $\text{Dy}_2\text{O}_3/\text{CAS}$  (Fig. 5-13a). Sa présence est révélatrice de la sursaturation du CAS en Dy suite au premier maintien isotherme à 1400°C. Dans les échantillons  $\text{Yb}_2\text{O}_3/\text{CAS}$ , les phases apatite  $\text{Ca}_2\text{Yb}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ , disilicate  $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  et anorthite  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  sont observées (Fig. 5-13c). Des durées de 5 min étaient suffisantes pour observer la nucléation de la phase RE-cyclosilicate dans ces mêmes billes uniquement maintenues à 1200°C (voir section §5.1.1). Les conditions de pré-homogénéisation induisent donc la rémanence de ces silicates de RE stables à 1400°C et le retard à la nucléation de la phase RE-cyclosilicate à 1200°C.

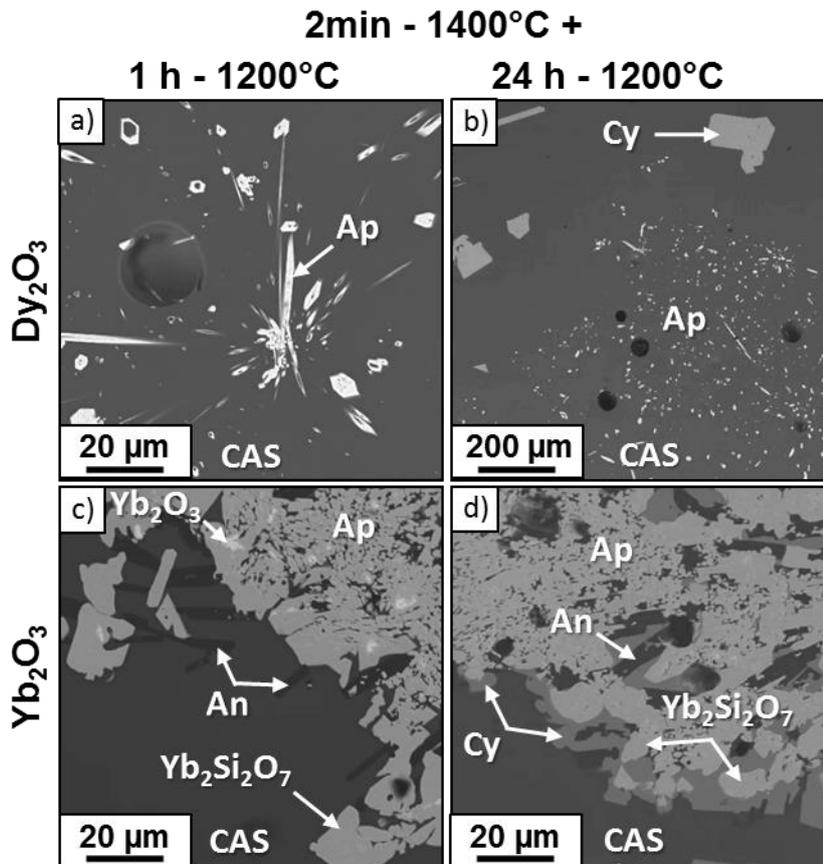


Figure 5-13 : Micrographies BSE en coupe des billes  $\text{Dy}_2\text{O}_3/\text{CAS}$  et  $\text{Yb}_2\text{O}_3/\text{CAS}$  (15 % mass.  $\text{RE}_2\text{O}_3$ ) maintenues à 1200°C pendant 1 h (a) et (c) puis 24 h (b) et (d) après élaboration des billes à 1400°C

La phase Dy-cyclosilicate est finalement détectée à partir de 8 h d'interaction à 1200°C. Elle se situe dans les zones périphériques de l'échantillon (Fig. 5-13b) contrairement à la phase Yb-cyclosilicate qui nucléée à l'interface entre la phase disilicate et le CAS. La précipitation de la phase Yb-cyclosilicate dans les échantillons  $\text{Yb}_2\text{O}_3/\text{CAS}$  intervient après 4 h de maintien à 1200°C. Ce temps plus faible par rapport à la nucléation de la phase Dy-cyclosilicate est cohérent avec les cinétiques de cristallisation de cette phase déterminées en

section §5.1.2. Elle est la seule phase qui présente une interface avec le CAS (Fig. 5-13d) et ne permet pas d'effectuer des mesures à proximité de la phase disilicate  $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ .

La Fig. 5-14 montre l'évolution de la teneur en RE dissous dans le CAS pour diverses durées de maintien à 1200°C des billes  $\text{Dy}_2\text{O}_3/\text{CAS}$  et  $\text{Yb}_2\text{O}_3/\text{CAS}$  pré-homogénéisées à 1400°C. La teneur en Dy dissous dans le CAS à proximité de la phase apatite décroît progressivement avec la durée de maintien à 1200°C. La concentration en Dy tend à s'homogénéiser dans le CAS et à se stabiliser après 8 h d'interaction autour de 1,2 % at(Dy). Cette teneur correspond une nouvelle fois à l'équilibre de dissolution des cristaux d'apatite dans le CAS fondu à 1200°C.

La teneur en Yb mesurée à proximité de la phase disilicate évolue très peu entre 5 min et 4 h de maintien à 1200°C et se matérialise par un pseudo-palier. La valeur correspondante ~ 1,6 % at(Yb) est du même ordre de grandeur que la limite de solubilité en Yb de la phase disilicate déterminée par application de la loi d'Arrhenius. Pour de plus longues durées, cette teneur en Yb dissous dans le CAS chute et tend vers des valeurs inférieures à 0,9 % at(Yb). Cette diminution coïncide notamment avec la précipitation de la phase Yb-cyclosilicate à l'interface entre la phase Yb-disilicate et le CAS.

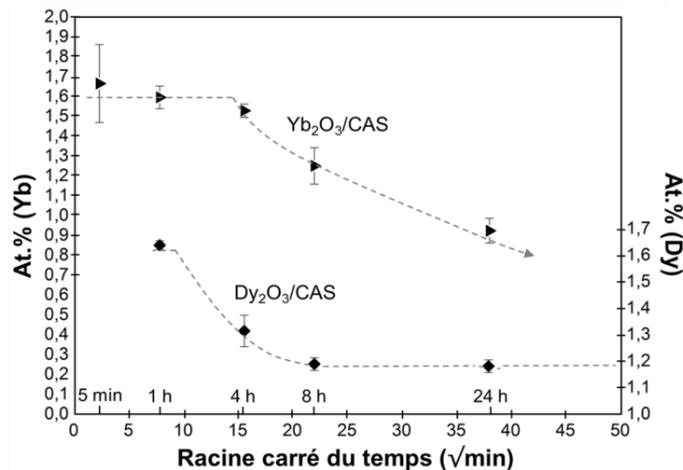


Figure 5-14 : Evolution de la teneur en RE dissous (% at) dans le CAS fondu, mesurée par microsonde électronique, pour différentes durées d'interaction RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CAS (15 % mass. RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) à 1200°C après élaboration des billes à 1400°C

Les limites de solubilité en RE à 1200°C respectives des phases Dy-apatite et Yb-disilicate ont ainsi pu être estimées dans le CAS. Ces deux méthodologies qui nécessitent l'emploi de maintien isotherme à plus haute température sont particulièrement adaptées à la détermination des solubilités dans le CAS liquide des phases solides métastables.

### 5.2.4 Lien entre la basicité de l'oxyde RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et la solubilité en RE

Les concentrations en RE dans le CAS liquide respectivement en équilibre avec la phase RE-apatite, RE-cyclosilicate et RE-disilicate sont reportées sur la Fig. 5-15 pour les différentes terres rares étudiées à 1200°C. Cette concentration est représentée en fonction de la force de champ ( $Z/r^2$ ) du cation RE<sup>3+</sup> qui permet d'estimer la basicité de l'oxyde RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub> au sens de Lewis. Elle correspond à la force de la liaison RE-O et à sa capacité à libérer l'ion O<sup>2-</sup> électro-donneur. Les valeurs calculées sont regroupées dans la table 8 et augmentent depuis Nd vers Yb quelle que soit la coordinence choisie. Elles sont comparées aux valeurs de basicité optique des RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Table 8 : Valeurs de basicité optique des divers oxydes étudiés [Zha07], rayons cationiques [Sha76] et force de champs cationiques  $Z/r^2$  (Z : charge effective et r : rayon cationique)

	Basicité Optique (BO)	Rayon (+III) cationique (VI, Å)	Rayon (+III) cationique (VII, Å)	$Z/r^2$ (VI)	$Z/r^2$ (VII)
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,01	0,983	1,052	3,10	2,44
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,98	0,958	1,020	3,27	2,88
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,97	0,938	1,000	3,41	3,00
Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,95	0,912	0,970	3,61	3,19
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	/	0,900	0,960	3,70	3,26
Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,89	0,868	0,925	3,98	3,51
CaO	1,00	1,000	1,060	2,00	1,78

D'après la Fig. 5-15, la solubilité en RE des phases apatite et disilicate est supérieure à celle de la phase cyclosilicate quelle que soit la terre rare considérée. Cela est cohérent avec la suite réactionnelle observée à 1200°C où le liquide est en équilibre métastable avec la phase apatite et/ou la phase disilicate puis avec la phase cyclosilicate stabilisée pour de plus longs maintiens en températures.

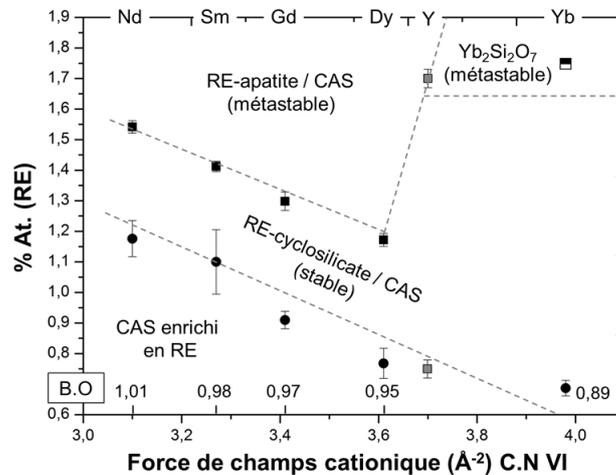


Figure 5-15 : Limites de solubilité en RE de chacune des phases RE-silicate en équilibre avec le CAS fondu à 1200°C en fonction de la force de champ cationique RE ( $Z/r^2$ ) – Les valeurs pour Y sont issues de [Che13]

D'autre part, il est possible d'appliquer la théorie de l'oxo-basicité afin de décrire la dissolution de ces oxydes de terres rares élémentaires ou mixtes dans les liquides silicatés. Ces derniers sont basiques et agissent comme des oxydes modificateurs de réseau. Plus l'espèce est basique, plus elle est soluble dans un milieu acide tel que les silicates fondus. Ce lien entre l'acido-basicité et la solubilité a déjà été mis en évidence lors de la dissolution de l'oxyde de chrome multivalent dans un liquide sodo-silicaté [Khe08]. En effet, la solubilité du  $\text{Cr}^{\text{VI}}$ , espèce acide qui présente une importante force de champs  $Z/r^2$ , est croissante dans les liquides silicatés de plus en plus basiques. A l'inverse, la solubilité du  $\text{Cr}^{\text{II}}$ , espèce basique, voit sa solubilité augmenter avec les silicates fondus à basicité décroissante. Un comportement similaire a également été observé dans les verres borosilicatés où le  $\text{Ce}^{\text{III}}$  présente une solubilité plus importante que le  $\text{Ce}^{\text{IV}}$  [Lop03, Cac06, Bar04].

Cette corrélation directe entre la solubilité et la force de champ cationique est également observée sur la Fig. 5-15 pour un RE-silicate donné. En effet, l'augmentation de la taille du cation  $\text{RE}^{3+}$  contenu dans la phase cyclosilicate conduit à la diminution de la force de la liaison RE-O au sein de l'édifice cristallin. Ce dernier, plus basique, se dissout davantage dans le CAS et présente des concentrations en RE qui croissent depuis Yb vers Nd. Une tendance similaire est observée pour la phase apatite depuis Dy jusqu'à Nd.

Pour des cations tels que  $\text{Y}^{3+}$ , dont la force de champ cationique est intermédiaire à celles de  $\text{Yb}^{3+}$  et  $\text{Dy}^{3+}$ , une discontinuité dans la tendance qui relie la force de champs à la solubilité semble apparaître pour la phase apatite. En effet, Poerschke et al. reportent des solubilités en Y dans diverses compositions de CMAS à 1300°C (dont le CAS) supérieures à celle de la phase Gd-apatite [Poe16a]. A 1200°C, Chellah et al. montrent que la solubilité en Y mesurée dans la même composition de CAS équivaut à 1,7 % at(Y) en présence de cristaux d'apatite [Che13]. Elle est également supérieure à la solubilité en Gd mais aussi à celles en différents cations  $\text{RE}^{3+}$  étudiés (Fig. 5-15). A l'inverse, ils estiment la limite de solubilité en Y de la phase cyclosilicate à 0,7 % at(Y). Cette valeur s'intercale convenablement entre les solubilités mesurées autour des phases Yb-cyclosilicate et Dy-cyclosilicate.

### 5.3 Influence de la composition du liquide silicaté sur la dissolution des phases riches en gadolinium

Les résultats précédents ont montré que la substitution de  $Gd_2O_3$  par diverses terres rares dans le CAS a une influence directe sur la propension à former la phase apatite, sur la cinétique de nucléation de la phase cyclosilicate ainsi que sur la solubilité en RE dans le liquide silicaté. L'influence de la composition du CMAS sur les mécanismes de réaction reste encore à évaluer. La dissolution de  $Gd_2O_3$  dans deux CMAS de compositions différentes a donc été étudiée à  $1200^\circ C$ . Le premier CMAS, nommé CMAS-Fe 1, contient 10 %mol de MgO et 5 %mol de  $Fe_2O_3$  supplémentaire par rapport au CAS. Le CMAS-Fe 2 présente des teneurs en MgO,  $Fe_2O_3$  et  $Al_2O_3$  identiques au CMAS-Fe 1 mais un rapport  $CaO/SiO_2 = 0,8$  deux fois plus important.

#### 5.3.1 Dissolution de $Gd_2O_3$ dans des CMAS riches en oxydes de Fe et Mg

Les micrographies BSE correspondant à l'interaction avec le CMAS-Fe 1 et le CMAS-Fe 2 après 5 min et 72 h sont présentées en Fig. 5-16.

La réaction présente des caractéristiques analogues à celle dans le CAS de référence. En effet, la phase apatite est observée quelle que soit la composition du liquide silicaté et la durée de maintien à  $1200^\circ C$ . Après 5 min d'interaction, ces cristaux d'apatite sont dispersés en importante quantité dans la matrice vitreuse. La quasi-totalité de l'oxyde  $Gd_2O_3$  initialement introduit a été consommé au cours de ces quelques minutes de maintien contre quelques heures pour le CAS. Des précipités d'anorthite  $CaAl_2Si_2O_8$  qui témoignent d'une forte variation locale de la composition du liquide silicaté sont également présents à proximité de la phase apatite dans ces deux CMAS-Fe (Fig. 5-16 a et c). En revanche, un silicate de gadolinium supplémentaire est détecté dans le CMAS-Fe 2 qui présente un rapport  $CaO/SiO_2 = 0,8$  supérieur à celui du CMAS-Fe 1 (Fig. 5-16c). Cette phase contient également les éléments Ca et Fe du liquide silicaté dans des proportions relativement importantes ainsi que Al et Mg à moindre mesure.

A temps plus longs, la quantité de cette phase au contact du liquide silicaté tend à augmenter au détriment de la phase apatite. De plus, ces cristaux croissent progressivement jusqu'à atteindre une taille maximum après 72 h (Fig. 5-16d). Dans le CMAS-Fe 1, seule la phase apatite est observée au contact du liquide silicaté après 72 h (Fig. 5-16b). La présence supplémentaire de MgO et  $Fe_2O_3$  par rapport au CAS ne conduit donc pas à la stabilisation de la phase cyclosilicate. Par ailleurs, les cristaux d'anorthite initialement présents dans ces deux

CMAS-Fe ne sont plus visibles, ce qui laisse penser que la diffusion des espèces dans le liquide silicaté entraîne progressivement sa redissolution.

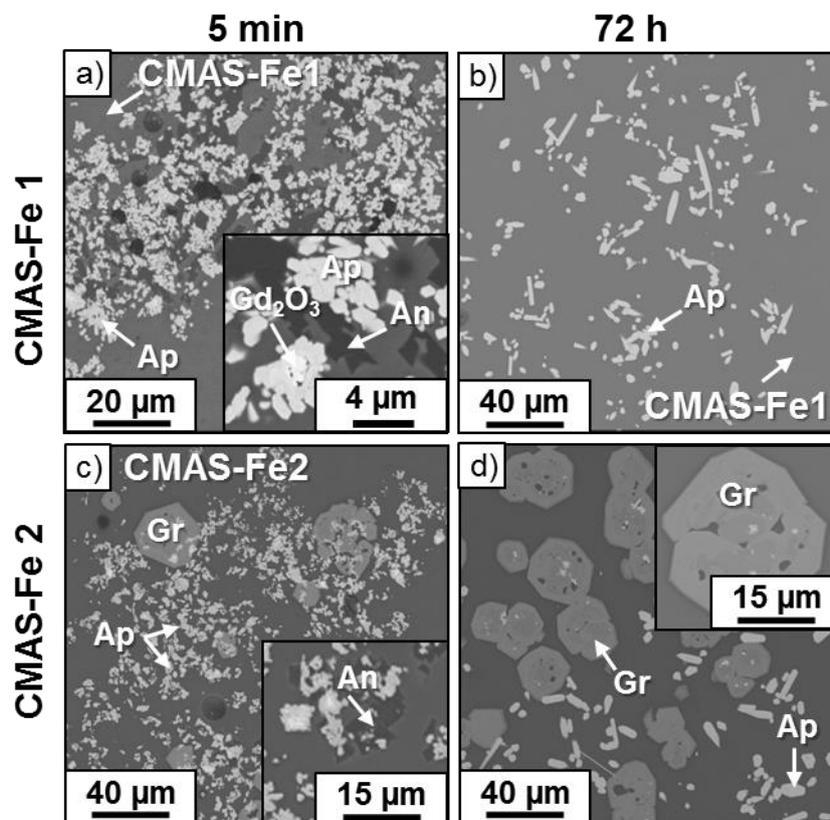


Figure 5-16 : Micrographie BSE en coupe des billes Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CMAS-Fe 1 et CMAS-Fe 2 (15 % mass. Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) maintenues à 1200°C pendant 5 min (a, c) et 72h (b, d)

Selon les analyses EDS, la composition de la phase apatite formée dans les deux CMAS-Fe apparaît néanmoins légèrement enrichie en éléments Ca et appauvrie en Gd par rapport à la formule théorique Ca<sub>2</sub>Gd<sub>8</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2</sub>. Cela est particulièrement vrai dans le CMAS-Fe 1 où les éléments Al et Fe sont également détectés (de l'ordre de 2 % at) dans la phase apatite à des temps inférieurs à 30 min. L'insertion d'Al dans la phase apatite, couplée à celle de Zr, a déjà été démontrée dans la littérature lors des premiers instants de la dissolution à 1300°C de Gd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> dans un CMAS (C<sub>33</sub>M<sub>9</sub>Al<sub>13</sub>S<sub>45</sub> % mol. cation) [Mec13]. Le Fe possède un rayon ionique (78 et 64,5 pm selon la valence +II ou +III) relativement proche de celui de Zr (72 pm) pour une coordination 6 donnée. Il est donc également envisageable que ces deux éléments entrent dans la composition initiale de la phase apatite avant qu'elle évolue vers la formule théorique pour de plus longues durées de maintien.

Les analyses DRX effectuées à partir de mélanges de poudres de CMAS-Fe enrichis en Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (30 % mass Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) et maintenus pendant 1 h à 1200°C confirment la nature de la phase apatite (Fig. 5-17). En effet, la totalité des pics de diffraction proviennent de la phase

apatite dans l'échantillon  $Gd_2O_3/CMAS-Fe$  1. De nombreux pics de diffraction caractéristiques d'une phase cubique centrée (Ia3d) de type grenat  $Ca_3Al_2(SiO_4)_3$  ont permis d'identifier la seconde phase observée dans l'échantillon  $Gd_2O_3/CMAS-Fe$  2. La présence des éléments Fe, Gd et Mg dans la phase grenat conduit à un léger décalage des pics de diffraction vers les bas angles par rapport à la structure de référence. Ce décalage est caractéristique d'une augmentation des paramètres de maille. La famille des grenats admet effectivement de nombreuses substitutions en solution solide. Le grenat silicaté est décrit par la formule générale  $X_3Y_2(SiO_4)_3$  où X est un élément divalent (Ca, Mg, Fe) et Y, un élément trivalent (Al, Fe, Y) [Abr18].

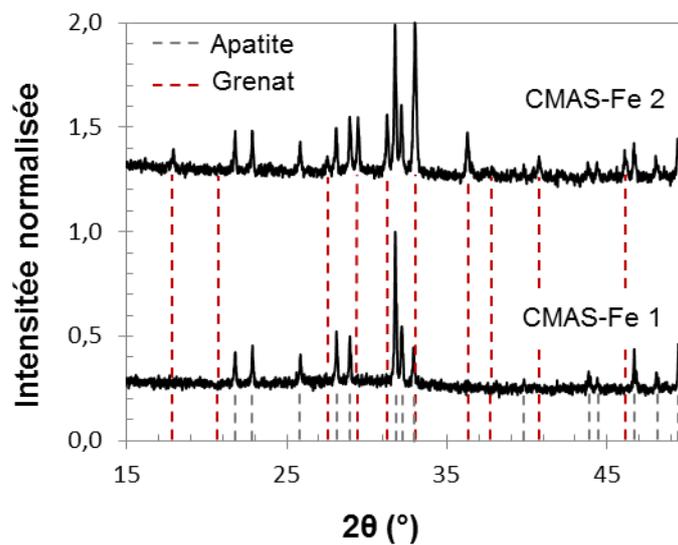


Figure 5-17 : Diagramme de diffraction d'un mélange de poudre  $Gd_2O_3/CMAS-Fe$  1 et  $CMAS-Fe$  2 (30 % mass de  $Gd_2O_3$ ) maintenu à  $1200^\circ C$  pendant 1h

La phase grenat a d'ailleurs été observée comme produit de réaction à  $1300^\circ C$  entre les oxydes mixtes  $Yb_4Hf_3O_{12}$ ,  $Yb_2Zr_2O_7$  et un CMAS ( $C_{33}M_9Al_{13}S_{45}$  % mol. cation) qui présente un rapport  $CaO/SiO_2$  identique au  $CMAS-Fe$  2 [Poe15]. Les analyses réalisées par l'auteur impliquent la présence simultanée de nombreux éléments tels que Yb, Mg, Hf et Al dans différentes proportions. Il s'avère ainsi délicat de déterminer une stœchiométrie précise de cette phase.

### 5.3.2 Conditions de formation de la phase grenat dans le $CMAS-Fe$

La présence simultanée des phases apatite et grenat dans le  $CMAS-Fe$  2 dès les temps courts ne permet pas de définir si la phase grenat se forme à partir de l'oxyde  $Gd_2O_3$  ou par précipitation au cours de la dissolution de la phase apatite dans le liquide silicaté.

Des billes de verres CMAS-Fe 2 contenant la phase apatite (15 %mass) préalablement synthétisée sous forme de poudre (voir chapitre 3) ont donc été réalisées. Ces échantillons ont été maintenus à 1200°C entre 5 min et 4 h. Les micrographies BSE associées à ces réactions sont présentées en Fig. 5-18.

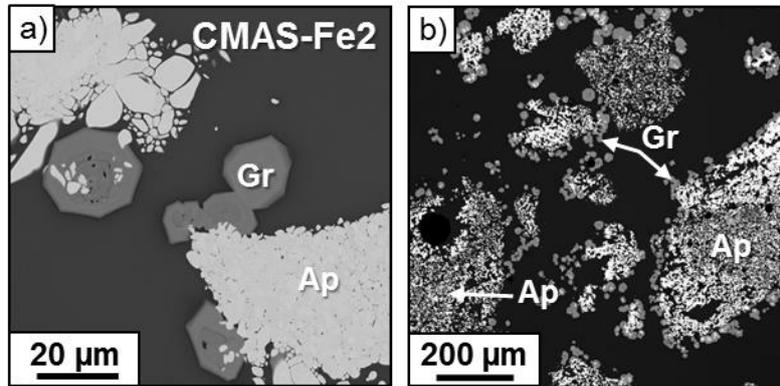


Figure 5-18 : Micrographie BSE en coupe des billes apatite/CMAS-Fe 2 (15 % mass d'apatite) maintenues à 1200°C pendant 5 min (a) et 1 h (b)

Dès 5 min d'interaction, la dissolution de la phase apatite  $\text{Ca}_2\text{Gd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  conduit effectivement à la formation de la phase grenat (Fig. 5-18a). Sa formation semble s'initier à la surface des grains de la phase apatite qui agissent comme support à la nucléation. La morphologie des cristaux de grenat est identique à celles des cristaux observés lors de la dissolution de l'oxyde  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  dans le CMAS-Fe 2. La croissance de la phase grenat ainsi que l'augmentation du nombre de cristaux est observée avec la durée de maintien en température (Fig. 5-18b).

La précipitation de la phase grenat dans le CMAS-Fe 2 est donc confirmée. Sa composition mesurée par analyse EDS quantitative est reportée dans la table 9. Elle est particulièrement riche en Fe et admet une concentration en Gd (~ 5 %at) nettement plus faible que la phase apatite.

Table 9 : Analyse élémentaire effectuée par EDS quantitative des phases apatite et grenat observées lors de l'interaction Apatite/CMAS-Fe 2 (15 % mass Apatite) à 1200°C

Phases	Formule chimique	Composition (% at.)						
		Ca	Al	Si	Gd	Fe	Mg	O
Comp. Théorique	$\text{Ca}_2\text{Gd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$	4,8	/	14,3	19,1	/	/	61,9
Apatite	$\text{Ca}_2\text{Gd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$	5,2 (0,2)	0,1 (0,1)	13,7 (0,1)	19,1 (0,2)	0,1 (0,1)	/	61,7 (0,2)
Grenat	$(\text{Ca,RE})_3(\text{Mg,Al,Fe})_2(\text{Si,Al,Fe})_3\text{O}_{12}$	9,6 (0,2)	2,9 (0,1)	11,5 (0,2)	5,1 (0,2)	8,6 (0,2)	2,5 (0,2)	59,9 (0,2)

### 5.3.3 Limites de solubilité en Gd dans les CMAS-Fe

La teneur en Gd dans ces deux liquides silicatés a parallèlement été mesurée par microsonde électronique à proximité des cristaux d'apatite et/ou de la phase grenat pour diverses durées d'interaction comprises entre 5 min et 72 h (Fig. 5-19). Les mesures réalisées lors de la dissolution directe de la phase apatite dans le CMAS-Fe 2 sont également reportées sur le graphe en plus de celles provenant de l'interaction avec  $Gd_2O_3$ .

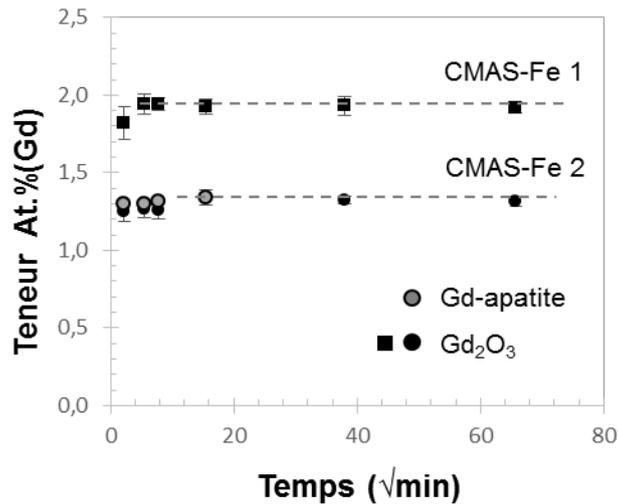


Figure 5-19 : Teneur en Gd (% at) dissous dans le liquide CMAS-Fe 1 et CMAS-Fe 2 en fonction de la racine carrée du temps lors de la dissolution de  $Gd_2O_3$  et de la phase apatite

Il apparaît tout d'abord que la solubilité en Gd dans le CMAS-Fe 1 augmente significativement par rapport au CAS avec la présence supplémentaire de  $MgO$  et  $Fe_2O_3$ . En effet, la limite de solubilité en Gd dans le liquide silicaté au contact des cristaux d'apatite est de 1,9 % at contre 1,3 % at pour le CAS. Cette concentration d'équilibre est atteinte après seulement 10 minutes de maintien à  $1200^{\circ}C$ . La solubilité en Gd dans le CMAS-Fe 2 converge vers une même valeur lorsque  $Gd_2O_3$  et la phase apatite de synthèse sont respectivement introduits dans les échantillons. Les conditions d'équilibres sont atteintes après 30 minutes de maintien à  $1200^{\circ}C$  avec une concentration en Gd de 1,3 % at dans le liquide coexistant avec les cristaux de grenat et d'apatite.

Il est néanmoins impossible d'évaluer l'influence directe du rapport  $CaO/SiO_2$  sur la solubilité en Gd dans le CMAS-Fe 1 et le CMAS-Fe 2 en raison de l'évolution de leur composition respective. En effet, la mesure des concentrations en éléments Mg, Al et Fe initialement incorporés en proportions équiatomiques dans ces deux CMAS-Fe montre qu'elles sont très différentes après quelques dizaines de minutes de maintien isotherme (Fig. 5-20). Les teneurs en Al et Fe dans le CMAS-Fe 1 sont relativement proches des valeurs

théoriques quelle que soit la durée d'interaction. Cependant, la précipitation supplémentaire de la phase grenat dans le CMAS-Fe 2 conduit à un enrichissement du liquide silicaté en Al et à une déplétion significative en Fe (Fig. 5-20 b et c). La teneur en Mg dans le liquide silicaté (CMAS-Fe 2) est tout d'abord appauvrie puis tend progressivement vers la valeur théorique pour de plus longues durées d'interaction (Fig. 5-20 a). Cette évolution est notamment corrélée à celle en Fe et laisse penser qu'il se substitue progressivement au Mg en solution solide dans la phase grenat.

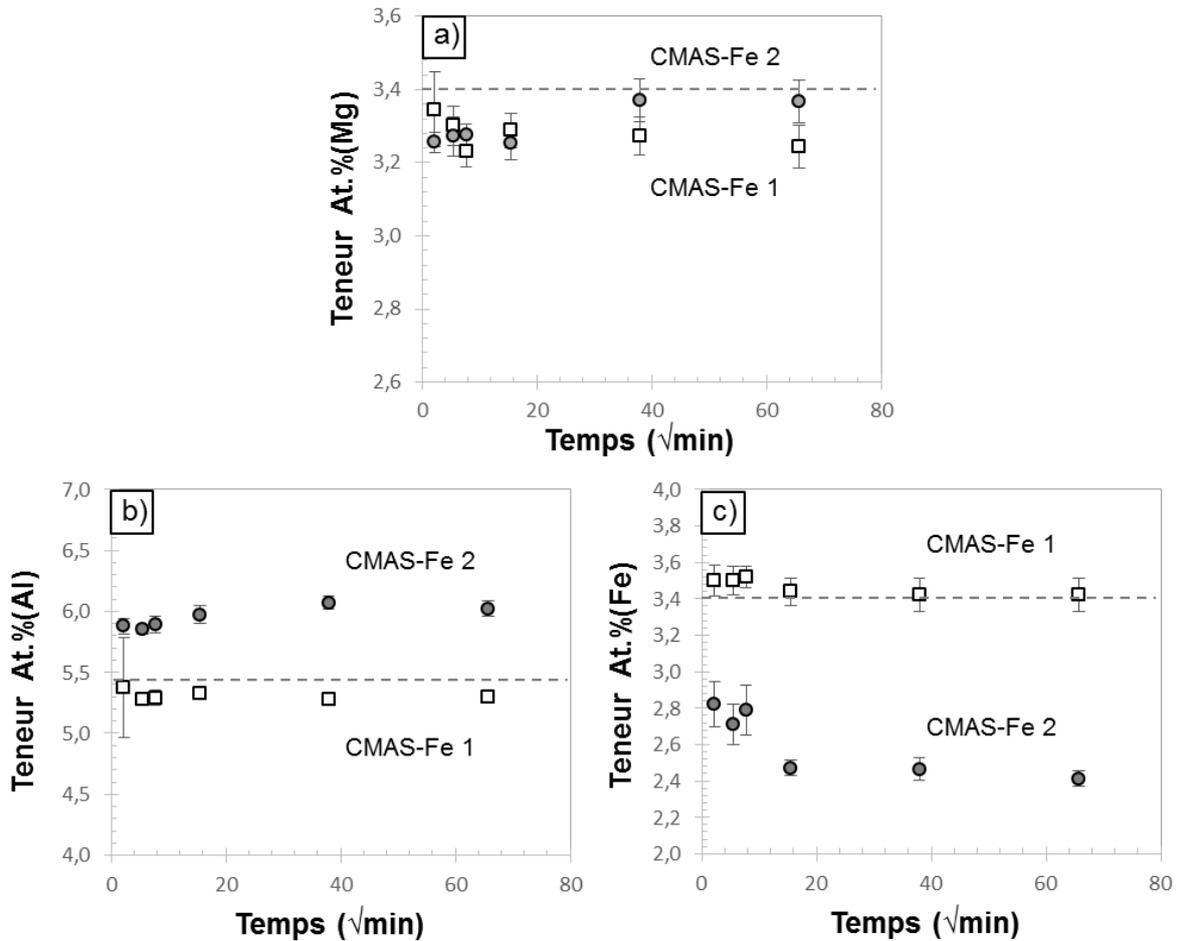


Figure 5-20 : Evolution de la teneur en Mg (a) Al (b) et Fe (c) dans les CMAS-Fe 1 et 2 avec la durée de maintien à 1200°C

De plus, l'augmentation de la teneur en Al dans le CMAS-Fe 2 conduit probablement à une augmentation de sa viscosité et à une teneur moins importante en Gd solubilisée dans le liquide silicaté. En effet, la littérature reporte que dans un verre borosilicaté peralcalin (excès d'oxydes modificateurs par rapport à l'alumine), la solubilité en  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  décroît lorsque la teneur en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  augmente [Li00]. De plus, la diminution de la teneur en Fe dans le CMAS peut engendrer la réduction de l'étendue de la nappe de liquidus et donc du domaine de solubilité en Gd [Poe18].

#### 5.4 Dissolution de $Gd_2O_3$ en milieu semi-infini dans des CMAS riches en oxydes de Fe et Mg

La variation de la composition du CMAS impacte certaines grandeurs thermodynamiques comme la solubilité en Gd dans le liquide silicaté. Il convient également d'évaluer comment le mécanisme de diffusion des espèces dans le liquide silicaté évolue avec l'ajout des oxydes MgO et  $Fe_2O_3$  ainsi qu'avec l'augmentation du rapport  $CaO/SiO_2$ .

L'interaction à  $1200^\circ C$  avec le CMAS-Fe 1 ( $\sim 30 \text{ mg/cm}^2$ ) a donc été conduite à partir d'échantillons massifs d'oxyde  $Gd_2O_3$ . Les micrographies correspondant à 5 minutes et 100 heures de maintien sont présentées en Fig. 5-21.

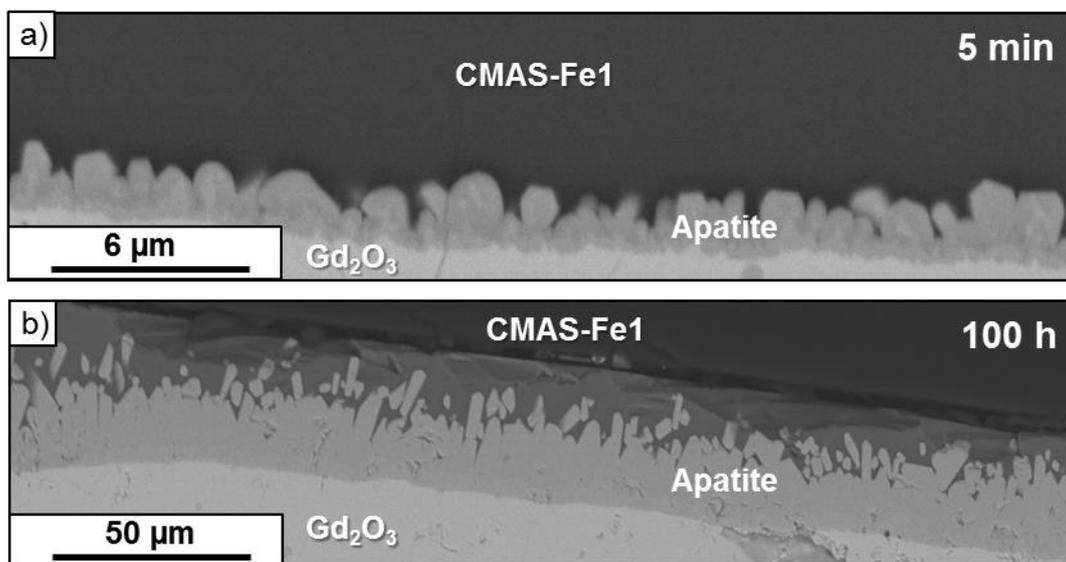


Figure 5-21 : Micrographies BSE en coupe des échantillons massifs  $Gd_2O_3/CMAS-Fe1$  ( $30 \text{ mg/cm}^2$ ) maintenus à  $1200^\circ C$  respectivement pendant 5 min (a) et 100 h (b)

Il est à nouveau observé la formation de la phase apatite à l'interface entre l'oxyde  $Gd_2O_3$  et le liquide silicaté après 5 minutes d'interaction. Elle se caractérise par une fine couche couvrante de quelques centaines de nanomètres sur laquelle nucléent des aiguilles à section hexagonale perpendiculairement au front de réaction (Fig. 5-21a). Le maintien à  $1200^\circ C$  pendant 100 h conduit à la croissance significative de cette couche d'apatite ainsi que des grains qui présentent un rapport d'acicularité plus élevé. La composition de la phase apatite a ainsi pu être mesurée par analyse EDS quantitative (table 10). Elle présente une stoechiométrie correspondant à la phase  $Ca_2Gd_8(SiO_4)_6O_2$ .

Table 10 : Analyse élémentaire effectuée par EDS quantitative de la phase apatite observée lors de l'interaction Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CMAS-Fe 1 à 1200°C pendant 100h

Phases cristallines	Formule chimique	Composition (% at.)						
		Ca	Al	Si	Gd	Fe	Mg	O
Comp. Théorique	Ca <sub>2</sub> Gd <sub>8</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	4,8	/	14,3	19,1	/	/	61,9
Apatite	Ca <sub>2</sub> Gd <sub>8</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	4,7 (0,5)	0,2 (0,2)	13,2 (0,7)	19,0 (0,6)	0,6 (0,7)	0,7 (0,3)	61,6 (0,2)

Deux profils de concentration ont également été réalisés depuis l'interface avec la phase apatite vers le volume de verre CMAS-Fe 1 après 5 min d'interaction à 1200°C (Fig. 5-22a). Les deux profils se superposent parfaitement et démontrent que la concentration à l'interface atteint la saturation précédemment déterminée dans les billes Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CMAS-Fe 1. La réaction de dissolution est alors contrôlée par la diffusion des espèces en phase liquide. A partir de ces profils de concentration et des équations de Fick (voir chapitre 4), le coefficient de diffusion en Gd dans le CMAS-Fe 1 a été estimé à 1.10<sup>-8</sup> cm<sup>2</sup>/s (Fig. 5-22b). Il est notamment supérieur à celui estimé dans le CAS (3,6.10<sup>-9</sup> cm<sup>2</sup>/s).

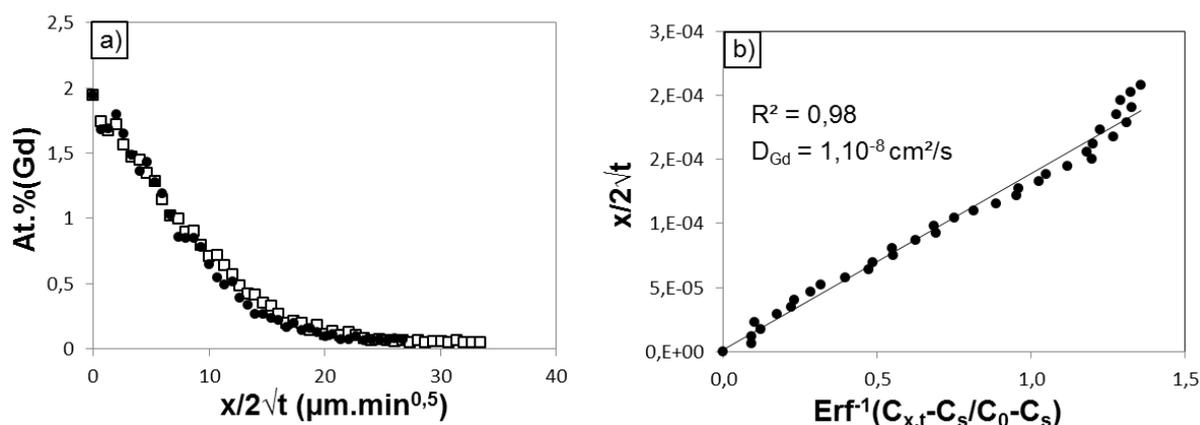


Figure 5-22 : Profils de concentration en Gd depuis l'interface avec la phase apatite vers le volume de verre CMAS-Fe 1 après 5 min d'interaction à 1200°C (a) et détermination du coefficient de diffusion (b)

La Fig. 5-23 met en évidence que l'introduction du Gd dans le verre génère de multiples gradients de concentration en éléments constitutifs du CMAS-Fe 1. En effet, la déplétion du verre en éléments Si, Al et Ca est observée à l'interface avec la phase apatite (Fig. 5-7 a, b et e). Cela conduit vraisemblablement à un liquide silicaté plus fluide, et est par ailleurs, cohérent avec l'absence de précipitation de la phase anorthite CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> dans les massifs. A l'inverse, un léger enrichissement en éléments Fe et Mg est observé à l'interface par rapport au verre de composition initiale dépourvue de Gd (Fig. 5-7 c et d). Ces gradients de concentration impliquent que la mobilité des espèces Si, Ca et Al dans le liquide silicaté s'opère dans des directions opposées à celles des éléments Fe et Mg vraisemblablement par

couplage diffusif. Ces mécanismes de diffusion sont toutefois différents de ceux observés dans le CAS où les éléments Ca et Al semblent diffuser en contre-flux de Si.

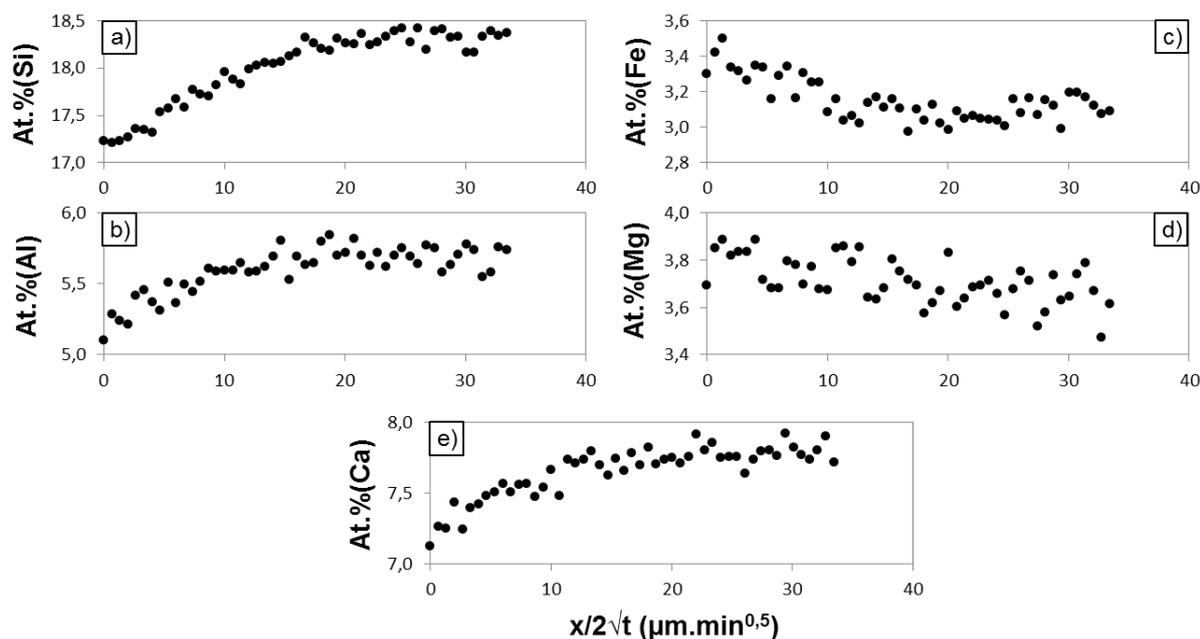


Figure 5-23 : Profils de concentration en Si (a), Al (b), Fe (c), Mg (d) et Ca (e) depuis l'interface avec la phase apatite vers le volume de verre CMAS-Fe 1 après 5 min d'interaction à 1200°C

La réaction entre le CMAS-Fe 2 et l'oxyde massif  $Gd_2O_3$  a également été étudiée. Elle est analogue à celle observée à partir des mélanges de poudres. Les micrographies BSE associées à cette réaction après 5 min et 100 h sont présentées en Fig. 5-24.

Après 5 min de maintien à 1200°C, la phase apatite est effectivement observée à l'interface entre le substrat et le liquide silicaté sous la forme d'une couche de quelques centaines de nanomètres d'épaisseur. La phase grenat est également présente de façon discontinue et semble nucléer à partir d'aspérités en surface de la phase apatite (Fig. 5-24a). Contrairement aux essais réalisés à partir de billes, le CMAS-Fe 2 est dévitrifié dans les zones externes de l'échantillon proche de l'interface avec l'atmosphère (insert en Fig. 5-24a). Ces cristaux, dont la nucléation est d'origine thermique, présentent une morphologie analogue à la phase diopside observée lors des maintiens isothermes (1150°C) du CMAS-Fe 2 (chapitre 3).

La Fig. 5-24b montre qu'après 100 h d'interaction, la couche d'apatite atteint une dizaine de micromètres d'épaisseur. De nombreuses aiguilles sont également disséminées dans le CMAS-Fe 2 mais aussi piégées dans les cristaux de grenat. La fraction de liquide résiduelle est significativement réduite avec la durée de maintien isotherme. Elle est par ailleurs corrélée à la forte coalescence des cristaux de grenat qui atteignent des dimensions de l'ordre de la centaine de micromètres contrairement aux essais réalisés sur billes.

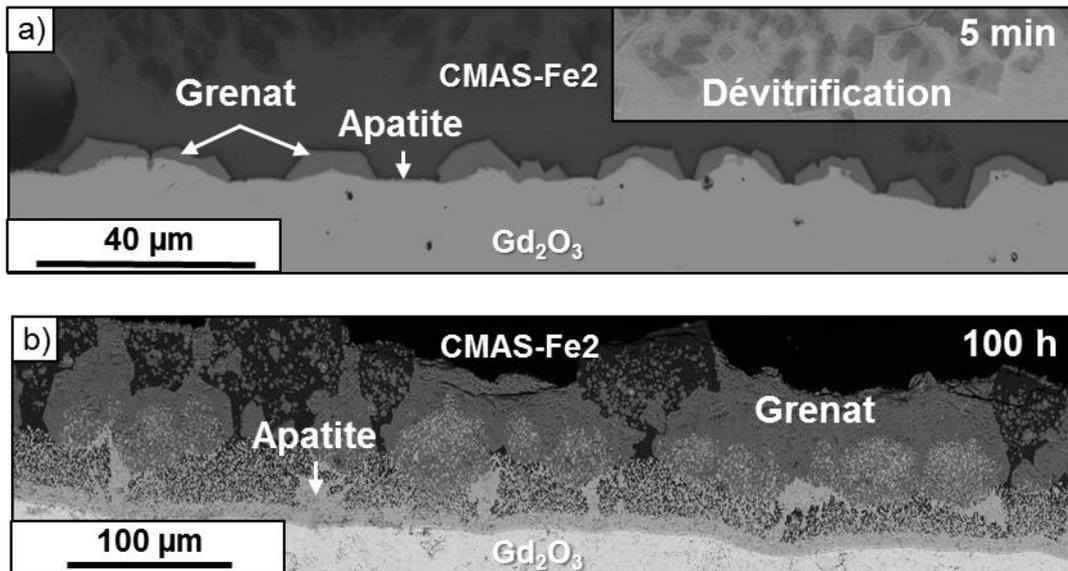


Figure 5-24 : Micrographies BSE en coupe des échantillons massifs Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CMAS-Fe 2 (30mg/cm<sup>2</sup>) maintenus à 1200°C respectivement pendant 5 min (a) et 100 h (b)

La composition des phases apatite et grenat après 100 h d'interaction est indiquée dans la table 11. La phase apatite présente à nouveau une composition proche de Ca<sub>2</sub>Gd<sub>8</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2</sub>. La phase grenat apparaît enrichie en Gd et relativement appauvrie en Fe par rapport à la composition précédemment déterminée lors de la dissolution de la phase apatite dans le CMAS-Fe 2 (table 9).

Table 11 : Analyse élémentaire effectuée par EDS quantitative des phases apatite et grenat observées lors de l'interaction Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CMAS-Fe 2 (30 mg/cm<sup>2</sup>) pendant 100 h à 1200°C

Phases cristallines	Formule chimique	Composition (% at.)						
		Ca	Al	Si	Gd	Fe	Mg	O
Comp. Théorique	Ca <sub>2</sub> Gd <sub>8</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	4,8	/	14,3	19,1	/	/	61,9
Apatite	Ca <sub>2</sub> Gd <sub>8</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	5,5 (0,3)	0,1 (0,2)	13,4 (0,2)	19,1 (0,2)	0,3 (0,1)	0,1 (0,2)	61,5 (0,1)
Grenat	(Ca,RE) <sub>3</sub> (Mg,Al,Fe) <sub>2</sub> (Si,Al,Fe) <sub>3</sub> O <sub>12</sub>	9,7 (0,3)	3,7 (0,3)	11,4 (0,2)	6,5 (0,3)	6,5 (0,1)	2,3 (0,2)	59,9 (0,2)

La dévitrification du CMAS-Fe 2 après 5 min à 1200°C, ne permet pas de réaliser des profils de concentration en Gd dans le verre à des distances suffisantes pour estimer un coefficient de diffusion (Fig. 5-25a). Néanmoins, ces profils révèlent que la concentration en Gd dans le liquide à l'interface avec la phase apatite atteint la valeur à saturation ~ 1,3 % at(Gd) précédemment déterminée dans les billes Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CMAS-Fe 2.

Un autre profil de concentration en Gd a donc été réalisé après 1 h d'interaction dans une zone où ces cristaux ne sont pas présents. L'interface solide/liquide est désormais délimitée par la phase grenat qui recouvre la phase apatite de manière quasi-continue. Il en

résulte une concentration en Gd dans le liquide de  $\sim 0,9$  % at(Gd) qui peut être associée à la limite de solubilité de la phase grenat dans le CMAS-Fe 2. Le coefficient de diffusion de Gd dans le CMAS-Fe 2 a été déterminé à partir de ce profil de concentration. Il est estimé à  $9,0.10^{-10}$  cm<sup>2</sup>/s (Fig. 5-25b) et est proche que celui estimé dans le CAS ( $3,6.10^{-9}$  cm<sup>2</sup>/s).

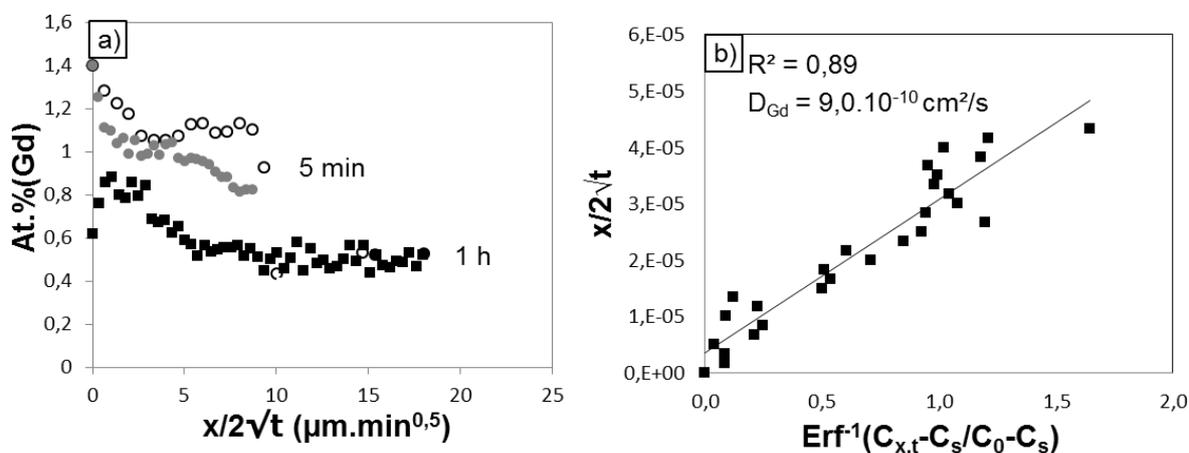


Figure 5-25 : Profils de concentration en Gd depuis l'interface avec la phase apatite ou grenat vers le volume de verre CMAS-Fe 2 (a) et détermination du coefficient de diffusion (b)

## 5.5 Discussion des résultats et implication dans le développement de barrières thermiques résistantes aux CMAS

L'ensemble des résultats présentés au cours de ce chapitre montre que les paramètres cinétiques et thermodynamiques sont fortement influencés par la terre rare et la composition du CMAS mais aussi par la température.

Il existe également des similitudes qui ressortent de ces essais. En effet, la précipitation de la phase apatite est toujours observée en premier, et ce quelle que soit la composition du CMAS modèle ou de la terre rare introduite. Sa formation durant les premiers stades de l'interaction avec le CMAS implique des équilibres à l'échelle locale plutôt qu'à l'échelle globale. Ces équilibres locaux au front de réaction sont donc gouvernés par des phénomènes cinétiques et non par la thermodynamique. De plus, la phase apatite formée présente généralement une même stœchiométrie proche de la composition  $\text{Ca}_2\text{RE}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ . Il s'agit de la composition d'apatite silicatée mixte la plus riche en terre rare. Sa précipitation nécessite donc la consommation d'une fraction importante de l'oxyde de terre rare contenu dans la barrière thermique afin de créer une unité de phase apatite.

La croissance de la phase apatite résulte de la compétition entre sa formation et sa redissolution dans le liquide silicaté. Elle impacte notamment la durabilité du revêtement barrière thermique qui fait l'objet d'une récession plus ou moins importante. Les travaux de

thèse menés par Schmucker [Sch16] sur la dissolution de la chromine dans les liquides silicatés (analogue à ceux menés par Gheno [Ghe17] sur la dissolution de l'alumine dans un liquide calcique) démontrent que sa vitesse de dissolution (cm/s) s'exprime notamment en fonction de sa solubilité et de son coefficient de diffusion en phase liquide lorsqu'elle obéit à une loi cinétique parabolique (équation 1) :

$$D^{\#} = \frac{M_{Cr_2O_3} S_{Cr^{III}}}{2\rho_{Cr_2O_3}} \sqrt{\frac{D_{Cr^{III}}}{\pi t}} \quad (\text{Eq. 1})$$

Avec  $M_{Cr_2O_3}$  la masse molaire de  $Cr_2O_3$ ,  $S_{Cr}$  la limite de solubilité de Cr dans le liquide silicaté,  $\rho_{Cr_2O_3}$  la masse volumique de  $Cr_2O_3$  et  $D_{Cr}$  le coefficient de diffusion du chrome dans le liquide silicaté.

En l'absence de données sur la diffusion des éléments Ca et Si dans les différents CMAS étudiés, cette formule sera utilisée en première approche en ne considérant que l'élément RE pour décrire la cinétique de dissolution des silicates de terres rares. La constante  $d$  représentant le produit des grandeurs  $(MS\sqrt{D})/(2\rho\sqrt{\pi})$  a été calculée pour chacune des phases apatites au contact du CAS et des deux CMAS-Fe (table 12). Il apparaît que la vitesse de dissolution de la phase apatite dans le CAS est plus rapide dans le cas de l'isomorphe riche en Nd. L'ajout de MgO et de  $Fe_2O_3$  par rapport au CAS conduit à l'augmentation de la vitesse de dissolution de la phase Gd-apatite dans le CMAS-Fe 1. A l'inverse, l'augmentation du rapport CaO/SiO<sub>2</sub> ralentit la cinétique de dissolution de la phase apatite dans le CMAS-Fe 2.

Table 12 : Grandeurs physico-chimiques et vitesse de dissolution de la phase apatite dans les différents CMAS à 1200°C.

CMAS	Coeff. de diffusion (cm <sup>2</sup> /s)	Phases	M (g/mol)	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	Solubilité en RE (% at)	$d \times 10^{-3}$
CAS	$9 \cdot 10^{-10}$	Nd-apatite	4818,6	5,475	1,54	3,7
CAS	$2 \cdot 10^{-9}$	Sm-apatite	5105,3	5,753	1,41	1,7
CAS	$4 \cdot 10^{-9}$	Dy-apatite	6579,1	6,318	1,17	2,3
CAS	$4 \cdot 10^{-9}$	Gd-apatite	6064,8	6,118	1,30	2,3
CMAS-Fe 1	$1 \cdot 10^{-8}$	Gd-apatite	6064,8	6,118	1,93	5,6
CMAS-Fe 2	$9 \cdot 10^{-10}$	Gd-apatite	6064,8	6,118	1,33	1,2

Cependant la croissance de la couche de phase apatite est observée quelle que soit la terre rare (Annexes 4 et 5) et la composition du CMAS au contact de l'oxyde RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Fig. 5-26). La vitesse de dissolution de la phase apatite est donc inférieure à sa vitesse de formation.

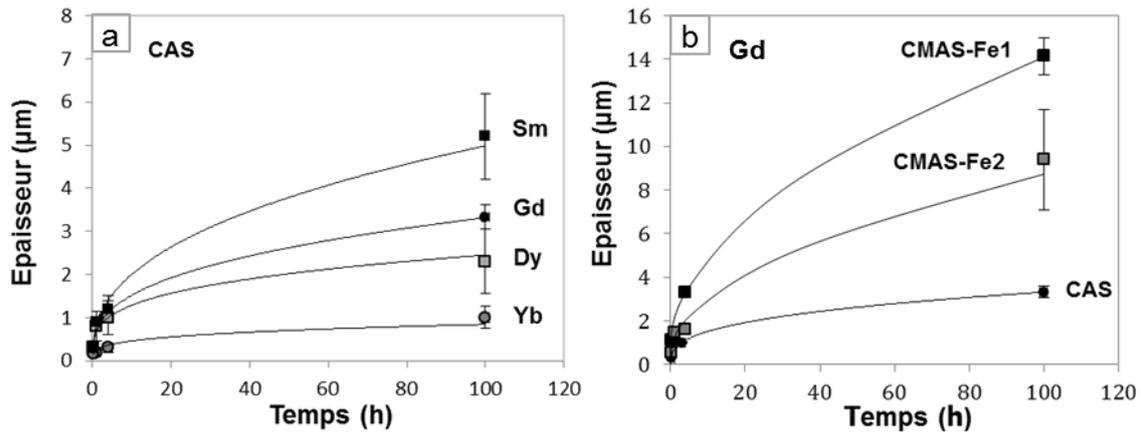


Figure 5-26 : Variation de l'épaisseur de la couche d'apatite mesurée à l'interface entre les oxydes RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (a) et les différents CMAS (b) après diverses durées d'interaction

Les vitesses de croissance et de dissolution de la phase apatite peuvent également être impactées par la formation des phases d'équilibres riches en Gd telles que la phase cyclosilicate dans le CAS et la phase grenat dans le CMAS-Fe 2. Ces phases ne peuvent pas limiter l'infiltration du CMAS aux temps courts de par leurs faibles vitesses de nucléation, mais peuvent limiter la redissolution de la phase apatite dans le liquide silicaté lorsqu'elles précipitent de façon continue à son interface avec le liquide. De plus, ces deux phases présentent des vitesses de dissolution moins importantes (table 13) que la phase apatite et permettent vraisemblablement d'augmenter la durabilité chimique du système au contact du liquide silicaté. Egalement, la précipitation de ces phases, lorsqu'elles consomment beaucoup d'éléments du CMAS et croissent fortement telle que la phase grenat, présente l'avantage de réduire considérablement la fraction de phase liquide résiduelle. Ce liquide résiduel, dont la composition est différente de celle du CMAS initial, peut d'ailleurs présenter une viscosité plus importante. Ceci a pour conséquence de ralentir davantage sa réactivité au contact des phases précipitées.

Table 13 : Grandeurs physico-chimiques et vitesse de dissolution des phases cyclosilicate et grenat dans les différents CMAS

CMAS	Coeff. de diffusion (cm <sup>2</sup> /s)	Phases	M (g/mol)	ρ (g/cm <sup>3</sup> )	Solubilité en RE (% at)	d × 10 <sup>-4</sup>
CAS	9.10 <sup>-10</sup>	Gd-cyclosilicate	891,23	3,814	0,9	5,6
CMAS-Fe 2	9.10 <sup>-10</sup>	Gd-grenat	625,88	4,671	0,9	1,2

## Conclusion

Ce chapitre avait pour objectif d'étudier l'influence de la terre rare et de la composition du CMAS sur les mécanismes de dissolution et de précipitation des silicates de terres rares. Quelle que soit la terre rare, le même mécanisme de dissolution indirecte est observé dans le CAS avec la formation de la phase apatite puis la stabilisation de la phase cyclosilicate au contact du liquide silicaté. Néanmoins, des tendances en termes de réactivité et de cinétique réactionnelle ont pu être mises en évidence selon la terre rare considérée. La propension à cristalliser la phase apatite apparaît favorisée lorsque le rayon ionique de Ca et RE sont proches. Ainsi, l'oxyde  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  présente une grande réactivité au contact du CAS pour former la phase apatite. A l'inverse, la faible stabilité chimique de la phase apatite formée à partir de l'oxyde  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  conduit à la rapide précipitation de la phase cyclosilicate. En effet, l'édifice cristallin de la phase cyclosilicate possède un site cristallographique de plus faible coordinence (CN 6), par rapport à la phase apatite, dans lequel les plus petits cations  $\text{RE}^{3+}$  s'insèrent préférentiellement. La nucléation de cette dernière est donc d'autant plus rapide que l'écart de rayon ionique entre Ca et RE augmente. Les essais de dissolution dans le CAS ont également permis de mettre en évidence que la solubilité en RE de la phase cyclosilicate est toujours inférieure à celle de la phase apatite, en accord avec sa plus grande stabilité. De plus, elle diminue directement avec la force de champ ( $Z/r^2$ ) du cation  $\text{RE}^{3+}$  quel que soit le silicate de RE au contact du CAS.

L'ajout par rapport au CAS de  $\text{MgO}$  et  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , augmente la réactivité du liquide silicaté au contact de  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ , sa solubilité en Gd dans le liquide silicaté et modifie les équilibres de phases. La phase apatite est stable au détriment de la phase cyclosilicate malgré un rapport  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  identique à celui du CAS. L'augmentation du rapport  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  dans le second CMAS conduit à la stabilisation de la phase grenat dont la croissance modifie fortement la composition du liquide silicaté et la solubilité en Gd. Le mécanisme ainsi que la vitesse de diffusion des espèces dans le liquide silicaté sont également impactés par la variation de la composition du CMAS. Par conséquent, il apparaît difficile d'établir un lien direct entre l'évolution du rapport silico-calcique et les grandeurs physico-chimiques (solubilité, viscosité, coefficient de diffusion) intrinsèque à ces CMAS. Ces dernières sont d'une importance capitale puisqu'elles contrôlent notamment la vitesse de dissolution de la phase apatite et donc la durabilité du revêtement barrière thermique au contact du CMAS.





# Conclusion générale

Ces travaux de thèse s'inscrivent dans le cadre du développement de nouvelles compositions de barrières thermiques du système  $ZrO_2-RE_2O_3$  pour lesquelles la formation de la phase apatite au contact du CMAS contribue à bloquer son infiltration. Cette phase apatite se forme dans le système  $CaO-RE_2O_3-SiO_2$  où divers silicates peuvent également précipiter. Ainsi, l'objectif de cette étude a consisté en une compréhension fine des mécanismes de dissolution des terres rares dans un liquide silicaté et de la précipitation de silicates de terres rares. En particulier, il s'agissait de déterminer l'influence de la terre rare et de la composition du CMAS sur les paramètres thermodynamiques et cinétiques de la réaction.

Diverses terres rares  $RE_2O_3$  ( $RE = Nd, Sm, Gd, Dy$  et  $Yb$ ) et des CMAS de compositions simplifiées des systèmes  $CaO-Al_2O_3-SiO_2$  et  $CaO-MgO-Fe_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$  ont été choisis lors de cette étude. Les phases apatite  $Ca_2Gd_8(SiO_4)_6O_2$  et cyclosilicate  $Ca_3RE_2(Si_3O_9)_2$  ont également été synthétisées afin d'étudier leur dissolution dans ces liquides silicatés. Ces travaux ont principalement été réalisés à  $1200^\circ C$ , à partir de poudres ou de pastilles de céramiques densifiées. Les résultats acquis à partir de ces deux types d'échantillons sont cohérents entre eux et complémentaires.

Dans un premier temps, la démarche a consisté à synthétiser et à évaluer le comportement à haute température des CMAS modèles en l'absence de l'oxyde de terre rare. La composition de l'eutectique ( $1170^\circ C$ ) du système ternaire CAS a tout d'abord été choisie comme système de référence. L'ajout des teneurs fixes en oxydes  $MgO$  et  $Fe_2O_3$  par rapport au CAS ainsi que l'évolution du rapport  $CaO/SiO_2$  modifient la nature des précipités formés dans le domaine solide + liquide. La présence de ces phases est en accord avec la description thermodynamique des diagrammes  $CaO-Al_2O_3-SiO_2$  et celui comportant l'addition de 10 %mol de  $MgO$ . L'augmentation de la température de liquidus ainsi que de la viscosité sur plusieurs ordres de grandeurs est observée dans ces CMAS avec le rapport  $CaO/SiO_2$ . De telles variations vont notamment affecter la vitesse d'infiltration d'une barrière thermique par les CMAS qui sera accélérée lorsque leur viscosité diminue. La viscosité des liquides silicatés a aussi une influence sur la cinétique de cristallisation au contact de la barrière thermique. Les liquides silicatés les plus fluides favorisent la mobilité des espèces nécessaires à la croissance des éventuels cristaux d'apatite formés. A l'inverse, un CMAS visqueux induira un temps de contact plus important avec la barrière thermique et favorisera la nucléation des cristaux au détriment de leur croissance. Ainsi, la réactivité sera très différente selon le CMAS considéré

et ce, d'autant plus que les facteurs thermodynamiques interviennent en plus des paramètres cinétiques.

Les phases apatite et cyclosilicate de terres rares ont ensuite été synthétisées puis caractérisées. La substitution de l'yttrium par diverses terres rares a permis de démontrer l'existence d'un large domaine de composition de la phase cyclosilicate  $\text{Ca}_3\text{RE}_2(\text{Si}_3\text{O}_9)_2$  avec  $\text{RE} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}$  et  $\text{Yb}$ . Les analyses DRX au rayonnement synchrotron et les affinements Rietveld ont permis de mettre en évidence la répartition préférentielle des cations RE dans le site de plus faible coordinence (CN 6) lorsque l'écart de rayon ionique avec le Ca est important. A l'inverse, dans la phase apatite, les cations RE sont nécessairement incorporés dans un site mixte Ca/RE de coordinence 9 quel que soit leur rayon ionique.

La dissolution des oxydes de terre rare dans le CAS se caractérise, quelle que soit la terre rare, par un mécanisme indirect avec la formation de la phase apatite. La phase apatite se forme par réaction interfaciale avec les éléments Ca et Si du liquide silicaté. Sa nucléation est initiée dès qu'il y a contact avec le CMAS et relève de la combinaison entre des paramètres thermodynamiques à l'échelle locale et cinétiques. La cinétique de formation de cette phase est donc tout à fait compatible avec la cinétique d'infiltration des CMAS dans les barrières thermiques. En effet, le temps d'infiltration d'une barrière thermique colonnaire d'épaisseur standard est généralement estimé entre une et quelques minutes. La croissance des cristaux d'apatite est néanmoins nécessaire afin d'atteindre un volume suffisamment grand pour obturer la porosité du revêtement barrière thermique. Cette croissance est régie par la compétition entre sa vitesse de formation et celle de sa redissolution dans le CAS liquide. Idéalement, elle doit être rapide dans les premiers instants de l'interaction avec le CMAS puis ralentir afin d'éviter une importante récession de la céramique avec le temps.

Divers mécanismes diffusionnels sont susceptibles d'intervenir lors de la croissance de la phase apatite. Ils sont liés, pour sa formation, à la diffusion de l'élément RE en phase solide mais aussi des éléments du CAS en contre-flux. La dissolution de la phase apatite est quant à elle limitée par la diffusion des cations  $\text{RE}^{3+}$  dans le CAS liquide dont la composition initiale a été modifiée suite à sa cristallisation. Cette variation de composition va d'ailleurs aussi impacter la solubilité des cations dans le liquide silicaté. De plus, lorsque cette composition évolue hors des limites du domaine liquide, sa recristallisation intrinsèque (anorthite) est observée. Ce type de cristallisation intrinsèque peut être notamment intéressant pour limiter la fraction de phase liquide pouvant s'infiltrer dans la barrière thermique.

Les essais d'interaction  $\text{RE}_2\text{O}_3/\text{CAS}$  à  $1200^\circ\text{C}$ , réalisés à partir de pastilles denses, montrent que la croissance de la couche de phase apatite est observée quelle que soit la terre rare. La vitesse de dissolution de la phase apatite est donc inférieure à sa vitesse de formation.

La redissolution progressive de la phase RE-apatite à  $1200^\circ\text{C}$  conduit à la précipitation et à la stabilisation de la phase RE-cyclosilicate quelle que soit la terre rare. Il s'agit de la phase en équilibre avec le CAS. Néanmoins, des tendances en termes de réactivité et de cinétique réactionnelle ont été mises en évidence selon la terre rare considérée. La cristallisation de la phase apatite  $\text{Ca}_2\text{RE}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  est favorisée en présence de cations  $\text{RE}^{3+}$  dont le rayon ionique est proche de celui de  $\text{Ca}^{2+}$ . Les plus petits cations  $\text{RE}^{3+}$  conduisent plutôt à la rapide stabilisation dans le CAS de la phase cyclosilicate. Ces différentes cinétiques peuvent être reliées à la taille des cations  $\text{RE}^{3+}$  et à leur répartition dans les différents sites cristallographiques de ces deux phases. Les essais de dissolution dans le CAS ont également permis de mettre en évidence que la solubilité en RE dans le liquide diminue directement avec la force de champs du cation  $\text{RE}^{3+}$  (basicité). De plus, la limite de solubilité en RE associée à la phase cyclosilicate est inférieure à celle de la phase apatite, quelle que soit la terre rare. Ainsi, les cations tels que  $\text{Nd}^{3+}$  forment une quantité plus importante de phase apatite et sa croissance est favorisée au contact du liquide silicaté. Ils sont donc potentiellement plus efficaces pour bloquer l'infiltration du CMAS dans la barrière thermique. Les petits cations tels que  $\text{Yb}^{3+}$  présentent une solubilité plus faible dans le liquide silicaté et diminuent donc la vitesse de dissolution de la phase apatite. De plus, ils conduisent à la rapide précipitation de la phase cyclosilicate, peu soluble dans le CAS. Lorsque cette phase est localisée à l'interface avec la phase apatite et forme une couche continue, elle peut alors limiter la redissolution de la phase apatite et augmenter la durabilité chimique de la barrière thermique.

Dans le cas de  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ , il a été montré que la stabilité de la phase cyclosilicate est conditionnée par l'existence d'une température de « transition » comprise entre  $1200^\circ\text{C}$  et  $1250^\circ\text{C}$ . En dessous de cette température la phase cyclosilicate  $\text{Ca}_3\text{Gd}_2(\text{Si}_3\text{O}_9)_2$  est stable, et au-dessus, la phase apatite  $\text{Ca}_2\text{Gd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  est en équilibre avec le CAS liquide. L'existence de cette température de transition peut certainement être généralisée à l'ensemble des terres rares étudiées. On voit ainsi que la température en surface de l'aube est un paramètre essentiel à prendre en compte pour le développement des barrières thermiques anti-CMAS.

Lors de la dissolution de l'oxyde  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  dans les différents CMAS-Fe, la formation de la phase apatite est également observée, présentant la même stœchiométrie que dans le

CAS,  $\text{Ca}_2\text{Gd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ . Les essais d'interaction à  $1200^\circ\text{C}$  entre les CMAS et l'oxyde de gadolinium massif, montrent que la croissance de la couche de phase apatite est à nouveau observée quelle que soit la composition du CMAS. Cependant la nature des phases à l'équilibre est modifiée dans les CMAS-Fe. En effet, la phase apatite se stabilise au détriment de la phase cyclosilicate dans un premier CMAS-Fe présentant un rapport  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  identique à celui du CAS. De plus, la limite de solubilité en Gd associée à la phase apatite augmente par rapport au CAS avec l'ajout simultané de MgO et  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . La réaction entre le liquide silicaté et la phase apatite formée se poursuivra donc continuellement contrairement à un second CMAS-Fe avec un rapport  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  plus élevé, qui stabilise la phase grenat (à plus faible limite de solubilité). La forte modification de la composition du liquide silicaté induite par la précipitation de cette dernière n'a pas permis d'établir un lien direct entre l'évolution du rapport silico-calcique et la limite de solubilité en Gd dans le CMAS.

Les résultats précédents établis pour l'oxyde  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  peuvent certainement être généralisés pour les autres oxydes de terre rare. On peut donc penser que l'équilibre établi entre un CMAS et un oxyde de terre rare impose systématiquement la formation de la phase apatite quelle que soit la composition du CMAS. Le mécanisme qui vise à former la phase apatite au contact d'un CMAS constituerait donc une solution potentiellement universelle pour limiter son infiltration dans une barrière thermique du système  $\text{ZrO}_2\text{-RE}_2\text{O}_3$ . Dans l'absolu, il serait nécessaire d'adapter le choix de la terre rare au CMAS considéré. A savoir, d'utiliser des barrières thermiques contenant de l'oxyde de néodyme dont la forte réactivité serait compensée au contact d'un CMAS visqueux (acide). A l'inverse, celles contenant de l'oxyde d'ytterbium favoriseraient la croissance de la phase apatite au contact de CMAS plus fluides (basiques). Un tel concept est en revanche difficilement applicable dans la réalité compte-tenu du caractère aléatoire de la composition du CMAS. L'utilisation d'une zirconie alliée à une terre rare à basicité intermédiaire telle que  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  peut donc être un compromis intéressant. Une seconde alternative consisterait à allier deux terres rares avec des tailles de cation très différentes (Nd et Yb) à la zirconie.

# Perspectives

La faible taille des cristaux d'apatite rend difficile de déceler la présence d'un gradient de concentration en Gd et en éléments du CMAS au sein de ces derniers ou encore la présence de liquide silicaté dans les joints de grains. Ainsi, il serait intéressant de poursuivre ces observations et analyses avec des techniques de caractérisation comme la microscopie électronique en transmission (MET) ou la spectrométrie de masse d'ions secondaires à l'échelle nanométrique (NanoSIMS) afin d'apporter des précisions sur les mécanismes diffusionnels.

Par ailleurs, il a été démontré qu'il existait une corrélation entre la solubilité en terre rare dans le CAS liquide et la force de champs cationique de l'élément RE (basicité). Il apparaît néanmoins que les cations  $Y^{3+}$  sont paradoxalement plus solubles que les cations  $Gd^{3+}$ ,  $Sm^{3+}$  et  $Nd^{3+}$  lorsque le CAS est en contact avec la phase apatite. L'une des explications est relative à un changement de la coordinence autour de la terre rare dans le verre CAS. Cette hypothèse doit toutefois être vérifiée par une caractérisation de la structure du verre CAS enrichi en éléments RE par l'intermédiaire de la spectroscopie Raman, de la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) ou de la spectroscopie EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure).

Egalement, un lien direct entre la limite de solubilité en Gd dans le liquide et le rapport silico-calcique du CMAS doit encore être établie. En effet, la cristallisation de phases secondaires induit une forte modification de la composition initiale du liquide silicaté. Ainsi, il serait intéressant d'identifier diverses compositions de CMAS présentant un rapport  $CaO/SiO_2$  variable et dont l'interaction avec  $Gd_2O_3$  conduit à la seule précipitation de la phase apatite.

Cette étude de la dissolution des terres rares dans les liquides silicatés doit également être poursuivie en les alliant à la zirconie. En effet, la présence supplémentaire de Zr conduira à la formation de zirconie reprécipitée qui est susceptible d'incorporer en solution solide des cations  $RE^{3+}$ . Selon la littérature, le coefficient de partage sera en faveur de la zirconie pour les cations  $RE^{3+}$  à faible rayon ionique, tel que Yb. Ainsi, les limites de solubilité en RE dans le liquide silicaté associées à la phase apatite pourraient ne jamais être atteintes dans le cas de ces terres rares. D'autre part, la présence conjointe de Zr et RE dans le liquide silicaté diminuera probablement la solubilité en RE et à l'inverse augmentera la solubilité en Zr. Par conséquent, le CMAS sera plus visqueux ce qui impactera la cinétique de formation et de

dissolution des silicates de terres rares. Dans le prolongement de cette démarche, la réactivité thermochimique de ces composés mixtes  $ZrO_2-RE_2O_3$  au contact des liquides silicatés pourrait aussi être évaluée dans une atmosphère proche de celle issue des gaz de combustion contenant de la vapeur d'eau et riche en sulfures.

A l'avenir, il paraît nécessaire d'implémenter les grandeurs physico-chimiques (viscosité et température de liquidus du CMAS, solubilité en RE, coefficient de diffusion ...) et les phases observées en équilibre avec le liquide silicaté dans des bases de données thermodynamiques. Ces données doivent également être couplées à des modèles cinétiques qui permettraient de prédire efficacement la réactivité de la barrière thermique dans des CMAS de diverses compositions ainsi que sa durabilité chimique.





# Références bibliographiques

- [Abe13] B. M. Abel, J. M. Morgan, J. C. Mauro, liquidus temperature of SrO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> glass-forming compositions, *Int. J. App. Glass Sci*, 4 (2013) 225-230.
- [Abd05] S. Abdelouhab, Détermination de grandeurs physico-chimiques dans les verres fondus – relation avec le comportement à la corrosion du chrome et d’alliages chromine formeurs, Thèse de l’Université Henri Poincaré (2005).
- [Abr18] A. Abreal, Les Grenats - Nature, Structure et Propriétés, *J. of Pers. Mineralogist*, 11 (2018) 151-227.
- [Ayg07] A. Aygun, A.L. Vasiliev and N.P. Padture, Novel thermal barrier coatings that are resistant to high-temperature attack by glassy deposits, *Acta. Mater.* 55 (2007) 6734-6745.
- [Bak90] D.R. Baker, Chemical interdiffusion of dacite and rhyolite: anhydrous measurements at 1 atm and 10 kBar, application of transition state theory, and diffusion in zoned magma chambers, *Contrib. Min. Petrol.* 104 (1990) 407-423.
- [Ban15] N.P. Bansal, S.R. Choi, Properties of CMAS glass from desert sand, *Ceram. Int.*, 41 (2015) 3901-3909.
- [Bar04] I. Bardez, Etude des caractéristiques structurales et des propriétés de verres riches en terres rares destinés au confinement des produits de fission et éléments à vie longue, Thèse de l’université Pierre et Marie Curie – Paris VI (2004).
- [Bau91] F.G.K. Baucke, J.A. Duffy, The effect of basicity on redox equilibria in molten glasses, *Phys. Chem. Glasses*, 32 (1991) 211-218.
- [Ber83] S. Bernal, F. J. Botana, Thermal evolution of a sample of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> exposed to the atmosphere, *Thermochim. Acta.*, 66 (1983) 139-145.
- [Bon12] C. Bonilla, J. Webb, C. Clum, B. Casaday, E. Brewer, J. P. Bons, The Effect of Particle Size and Film Cooling on Nozzle Guide Vane Deposition, *J. Eng. Gas Turbines Power*, 134 (2012) 101901-1.
- [Bor17] A. Borisov, H. Behrens, F. Holtz, Effects of strong network modifiers on Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> in silicate melts: an experimental study, *Contrib Mineral Petrol* (2017) 172: 34.

- [Bor96] M.P. Borom, C.A. Johnson, L.A. Peluso, Role of environmental deposits and operating surface temperature in spallation of air plasma sprayed thermal barrier coatings, *Surf. Coat. Technol.*, 86-87 (1996) 116-126.
- [Bra09] W. Braue, Environmental Stability of the YSZ Layer and the YSZ/TGO Interface of an In-Service EB-PVD Coated High-Pressure Turbine Blade, *J. Mater. Sci.*, 44 (2009) 1664–1675.
- [Bra11] W. Braue, P. Mechnich, Recession of an EB-PVD YSZ coated turbine blade by  $\text{CaSO}_4$  and Fe,Ti-rich CMAS-type deposits, *J. Am. Ceram. Soc.*, 94 (2011) 4483-4489.
- [Cac06] J.N. Cachia, X. Deschanel, C. Den Auwer, O. Pinet, J. Phalippou, C. Hennig, A. Scheinost, Enhancing cerium and plutonium solubility by reduction in borosilicate glass, *J. Nucl. Mater.*, 352 (2006) 182-189.
- [Che13] N. Chellah, Contribution à la compréhension de la dégradation chimique de barrières thermiques en zircone yttriée par les CMAS en vue de proposer une nouvelle composition céramique résistante dans le système  $\text{ZrO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$ , Thèse de l'Université de Lorraine (2013).
- [Che06] Xi Chen, Calcium–magnesium–alumina–silicate (CMAS) delamination mechanisms in EB-PVD thermal barrier coatings, *Surf. Coat. Technol.*, 200 [11] (2006) 3418-3427.
- [Che16] P. Chevreux, Comportement de l'uranium et de ses simulants dans les verres d'aluminosilicates en contact avec des métaux fondus, Thèse de l'Université de Lorraine (2016).
- [Cla92] P. Claes, Z. Bacanamwo, J. Glibert, Influence of the partial pressure of oxygen on the redox chemistry of multivalent elements in molten sodium tetraborate, *J. Appl. Electrochem.* 22 (1992) 293-300.
- [Cla16] R.J. Clarkson, E. E. Majewicz, P. Mack, Reduction in Flow Parameter Resulting From Volcanic Ash Deposition in Engine Representative Cooling Passages, *Proceedings of ASME Turbo Expo: Power for Land, Sea, and Air*, 5B (2016) 1-18.
- [Cor01] A. N. Cormack, Molecular dynamics simulations of soda-lime-silicate glasses, *J. Non-Cryst. Solids*, 29 (2001) 283–289.
- [Cra75] J. Crank, *The mathematics of diffusion*, Clarendon Press, Oxford, 1975.
- [Dea16] J. Dean, C. Taltavull, T.W. Clyne, Influence of the composition and viscosity of volcanic ashes on their adhesion within gas turbine aeroengines, *Acta Mater.* 109 (2016) 8-16.

- [Dee97] W. A. Deer, R. A. Howie, J. Zussman, Rock-forming minerals: single-chain silicates, Geological Society of London, 2A (1997).
- [Del13] O. Delattre, E. Regnier, S. Schuller, M. Allix, G. Matzen, Image analysis study of crystallization in two glass compositions of nuclear interest, *J. Non-Cryst. Solids*, 379 (2013) 112-122.
- [Dew93] D.J. de Wet, R. Taylor, F.H. Stott, Corrosion mechanisms of ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thermal barrier coatings in the presence of molten middle-east sand, *J. Phys. IV*, 3 (1993) 655-663.
- [Die42] A. Dietzel, Die Kationenfeldstärken und ihre Beziehungen zu Entglasungsvorgängen, zur Verbindungsbildung und zu den Schmelzpunkten von Silicaten, *Z. Elektrochem. Angew.*, 48 (1942) 9-23.
- [Dou65] R.W. Douglas, P. Nath, A. Paul, Oxygen ion activity and its influence on the redox equilibrium in glasses, *Phys. Chem. Glasses*, 6 (1965) 216-223.
- [Dre11] J.M. Drexler, A.D. Gledhill, K. Shinoda, A.L. Vasiliev, K.M. Reddy, S. Sampath, N.P. Padture, Jet Engine Coatings for Resisting Volcanic Ash Damage, *Adv. Mater.*, 23 (2011) 2419-2424.
- [Dre12] J.M. Drexler, A. L. Ortiz, N. P. Padture, Composition effects of thermal barrier coating ceramics on their interaction with molten Ca–Mg–Al–silicate (CMAS) glass, *Acta. Mater.*, 60 (2012) 5437–5447.
- [Duf17] M. Duffles, M. Mendez, Protecting Compressor Airfoil During Volcanic Ash Ingestion, Proceedings of Specialists Meeting “Impact of Volcanic Ash Clouds on Military Operations” AVT-272-RSM-047 (2017).
- [Duf71] J. A. Duffy, M. D. Ingram, Establishment of an optical scale for Lewis basicity in inorganic oxyacids, molten salts, and glasses, *J. Am. Chem. Soc.*, 93 (24) (1971) 6448–6454.
- [Duf76] J. A. Duffy, M. D. Ingram, An interpretation of glass chemistry in terms of the optical basicity concept, *J. of Non-Cryst. Solids*, 21 (1976) 373-410.
- [Duf86] J. A. Duffy, The refractivity and optical basicity of glass, *J. of Non-Cryst. Solids*, 86 (1986) 149-160
- [Ein05] A. Einstein, Über die von der molekular-kinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen, *Ann. Phys.* 17 (1905) 549-560.

- [Eva07] A. G. Evans, J.W. Hutchinson, The mechanics of coating delamination in thermal Gradients, *Surf. Coat. Technol.*, 201 (2007) 7905–7916.
- [Eyr36] H. Eyring, Viscosity, Plasticity, and Diffusion as Examples of Absolute Reaction Rates, *J. Chem. Phys.*, 4 (1936) 283.
- [Fac16] C. W. Bale, E. Bélisle, P. Chartrand, S. A. Decterov, G. Eriksson, A.E. Gheribi, K. Hack, I. H. Jung, Y. B. Kang, J. Melançon, A. D. Pelton, S. Petersen, C. Robelin, J. Sangster, M-A. Van Ende, FactSage Thermochemical Software and Databases, 2010-2016, *Calphad*, 54 (2016) 35-53, [www.factsage.com](http://www.factsage.com).
- [Fel72] J. Felsche, Rare earth silicates with the apatite structure, *J. Solid. State Chem.*, 5 (1972) 266-275.
- [Flo47] H. Flood, T. Forland, The acidic and basic properties of oxides, *Acta. Chem. Scand.*, 1 (1947) 592-604.
- [Flu07] A. Fluegel, Glass viscosity calculation based on a global statistical modelling approach, *Eur. J. Glass Sci. Technol. Part A*, 48 (2007) 13-30.
- [Föe66] M. Foex, J. P. Traverse, Remarques sur les transformations cristallines présentées à haute température par les sesquioxides de terres rares, *Rev. Int. Hautes Tempér.*, 3 (1966) 429-453.
- [Fou18] J. Fournier, E. Régnier, F. Faure, X. Le Goff, H.-P. Brau, E. Brackx, O. Pinet, Modeling of dissolution kinetics of rare earth crystals in a borosilicate glass melt, *J. Non-Cryst. Solids*, 481 (2018) 248-253.
- [Ful25] G.S. Fulcher, Analysis of recent measurements of the viscosity of glasses, *J. Am. Ceram. Soc.*, 8 (1925) 339-355.
- [Gan04] P. Ganster, M. Benoit, J.M. Delaye and W. Kob, Structural properties of a calcium aluminosilicate glass from molecular-dynamics simulations: A finite size effects study, *J. Chem. Phys.*, 120 (2004) 10172-10181.
- [Gar13] M. Garcia-Valles, H. S. Hafez, I. Cruz-Matías, Calculation of viscosity–temperature curves for glass obtained from four wastewater treatment plants in Egypt., *J Therm Anal Calorim* (2013) 111: 107
- [Gat12] P. Gateau, C. Petitjean, P.J. Panteix, C. Rapin, M. Vilasi, Solubility of tin dioxide in soda-lime silicate melts, *J. Non-Cryst. Solids*, 358 (2012) 1135-1140.

- [Ghe17] T. Gheno, B. Gleeson, Kinetics of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Scale Growth by Oxidation and Dissolution in Molten Silicate, *Oxid. Met.* 87 (2017) 527.
- [Gio08] D. Giordano, J.K. Russell, D.B. Dingwell, Viscosity of magmatic liquids: a model, *Earth Planet. Sci. Lett.* 271 (1–4) (2008) 123–134.
- [Gre85] G.N. Greaves, EXAFS and the structure of glass, *J. Non-Cryst. Solids*, 71 (1985) 203-217.
- [Ham06] A. Hamed, W. Tabakoff, R. Wenglarz, Erosion and Deposition in Turbomachinery, *J. Prop. Power*, 22 [2] (2006) 35360.
- [Has97] W.C. Hasz, M.P. Borom, C.A. Johnson - US Patent 5,660,885 (1997).
- [Hir03] T. Hirata, T. Morimoto, S. Ohta, N. Uchida, Improvement of the corrosion resistance of alumina–chromia ceramic materials in molten slag, *J. Eur. Ceram. Soc.* 23 (2003) 2089-2096.
- [Hol66] S. Holmquist, Oxygen ion activity and the solubility of sulfur trioxide in sodium silicate melts, *J. Am. Ceram. Soc.*, 49 (1966) 467-473.
- [Hub82] J. H. Hubbell, Photon Mass Attenuation and Energy-absorption Coefficients from 1 keV to 20 MeV, *Int. J. App. Radiat. Isoto.* 33 (1982) 1269-1290.
- [Khe08] H. Khedim, Etude de la limite de solubilité de la chromine (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) dans les liquides sodo-silicatés : Détermination de grandeurs thermodynamiques et physicochimiques, Thèse de l'Université Henri Poincaré (2008).
- [Kid12] A. Kidari, J.L. Dussossoy, E. Brackx, D. Caurant, M. Magnin, I. Bardez-Giboire, Lanthanum and Neodymium Solubility in Simplified SiO<sub>2</sub>–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Na<sub>2</sub>O–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–CaO High Level Waste Glass, *J. Am. Ceram. Soc.*, (2012) 1–8.
- [Kim93] J. Kim, M.G. Dunn, M.G. Baran, A.J. Wade and E.L. Tremba, Deposition of Volcanic Materials in the Hot Sections of Two Gas Turbine Engines, *ASME Trans. J. Eng. Gas Turbines Power*, 115 (3) (1993) 641-651.
- [Koe01] J. Koepke, H. Behrens, Trace element diffusion in andesitic melts: an application of synchrotron X-ray fluorescence analysis, *Geochim. Cosmochim. Acta* 65 (2001) 1481–1498.
- [Kol98] U. Kolitsch, H. J. Seifert, F. Aldinger, Phase relationships in the systems RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>, *J. Phase Equilib.*, 19 (5) (1998) 426-433.

- [Krä06] S. Krämer, J.Y. Yang, C.A. Johnson, C.G. Levi, *J. Am. Ceram. Soc.*, 89 [10] (2006) 3167–3175.
- [Krä08] S. Krämer, J. Yang, C.G. Levi, Infiltration-inhibiting reaction of gadolinium zirconate thermal barrier coatings with CMAS melts, *J. Am. Ceram. Soc.*, 91 (2008) 576-583.
- [Kra16] A. R. Krause, X. Li, N. P. Padture, Interaction between ceramic powder and molten calcia-magnesia-alumino-silicate (CMAS) glass, and its implication on CMAS-resistant thermal barrier coatings, *Script. Mat.*, 112 (2016) 118–122.
- [Kre91] V.C Kress, I.S.E Carmichael, The compressibility of silicate liquids containing  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  and the effect of composition: temperature: oxygen fugacity and pressure on their redox states, *Contrib. Mineral. Petrol.*, 108 (1991) 82-92.
- [Kre93] V.C. Kress, M.S. Ghiorso, Multicomponent diffusion in  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  and  $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  melts. *Geochim. Cosmochim. Acta* 57 (1993) 4453–4466.
- [Kue14] U. Kueppers, C. Cimarelli, K-U. Hess, J. Taddeucci, F. B. Wadsworth, D. B. Dingwell, The thermal stability of Eyjafjallajökull ash versus turbine ingestion test sands, *J. Appl. Volcanol.*, 3;4 (2014).
- [Lev12] C.G. Levi, J.W. Hutchinson, M.H. Vidal-Sétif, C.A. Johnson, Thermal-barrier coatings for more efficient gas-turbine engines, *MRS bulletin*, 37 [10] (2012).
- [Lev64] E. M. Levin, C. R. Robbins, H. F. McMurdie, *Phase Diagrams for Ceramists, Volume I. In Phase Diagrams for Ceramists, Vol. I. The American Ceramic Society, Columbus, OH, 1964.*
- [Li00] L. Li, D.M. Strachan, H. Li, L.L. Davis, M. Qian, Peraluminous and peralkaline effects on  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  and  $\text{La}_2\text{O}_3$  solubilities in Sodium-Alumino-Borosilicate Glasses, *Ceram. Trans.*, 107 (2000) 131.
- [Lia96] Y. Liang, F.M. Richter, E.B. Watson, Diffusion in silicate melts: II Multicomponent diffusion in  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  at 1500°C and 1 GPa. *Geochim. Cosmochim. Acta* 60 (1996) 5021–5035.
- [Liu07] J. Liu, M. Guo, P.T. Jones, F. Verhaeghe, B. Blanpain, P. Wollants, In situ observation of the direct and indirect dissolution of MgO particles in  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ -based slags, *J. Eur. Ceram., Soc.*, 27 (2007) 1961-1972.

- [Lop03] C. Lopez, X. Deschanel, J. M. Bart, J.M. Boubals, C. Den Auwer, E. Simoni, Solubility of actinide surrogates in nuclear glasses, *J. Nucl. Mater.*, 312 (2003) 76-80.
- [Lut17] B. S. Lutz, R. W. Jackson, N. M. Abdul-Jabbar, V. K. Tolpygo, C. G. Levi, Water Vapor Effects on the CMAS Degradation of Thermal Barrier Coatings, *Oxid. Met.* 88 (2017) 73-85.
- [Lux39] H. Lux, "Säuren" und "Basen" im Schmelzfluss: Die Bestimmung der Sauerstoffionen-Konzentration, *Z. Elektrochem. Angew. P.* 45 (1939) 303-309.
- [Mae91] H. Maekawa, T. Maekawa, K. Kawamura, T. Yokokawa, The structural groups of alkali silicate glasses determined from  $^{29}\text{Si}$  MAS-NMR, *J. Non-Cryst. Solids*, 127 (1991) 53-64.
- [Man84] L. J. Manfredo, R. N. McNally, Solubility of refractory oxides in soda-lime glass, *Commun. ACM*, (1984) 156-158.
- [Mao06] H. Mao, M. Hillert, M. Selleby, B. Sundman, Thermodynamic assessment of the  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  system, *J. Am. Ceram. Soc.*, 89 (2006) 298-308.
- [Mec11] P. Mechnich, W. Braue and U. Schulz, High-temperature corrosion of EB-PVD yttria partially stabilized zirconia thermal barrier coatings with an artificial volcanic ash overlay, *J. Am. Ceram. Soc.*, 94 [3] (2011) 925-931.
- [Mec13] P. Mechnich, W. Braue, Volcanic ash-induced decomposition of EB-PVD  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  thermal barrier coatings to Gd-oxyapatite, zircon, and Gd, Fe-Zirconolite, *J. Am. Ceram. Soc.*, 96 [6] (2013) 1958-1965.
- [Mer05] C. Mercer, S. Faulhaber, A.G. Evans and R. Darolia, A delamination mechanism for thermal barrier coatings subject to calcium–magnesium–alumino-silicate (CMAS) infiltration, *Acta. Mater.*, 53 [4] (2005) 1029-1039.
- [Mev96] R. Mevrel, Barrières thermiques pour aubages de moteurs aéronautiques. Etat de l'art et perspectives, *La Recherche Aérospatiale*, 5-6 (1996), 381-392.
- [Moe09] M. Moesgaard, Y. Z. Yue, Compositional dependence of fragility and glass forming ability of calcium aluminosilicate melts, *J Non-Cryst. Solids*, 355 (2009) 867-873.
- [Mor88] N. Morimoto, Nomenclature of pyroxenes, *Miner. Petrol.*, 39 (1988) 55-76.
- [Mun99] J.E. Mungall, D.B. Dingwell, M. Chaussidon, Chemical diffusivities of 18 trace elements in granitoid melts, *Geochim. Cosmochim. Acta* 63 (1999) 2599–2610.

- [Mys85] B.O. Mysen, D. Virgo, F. A. Seifert, Relationships between properties and structure of aluminosilicate melts, *Am. Mineral.* 70 (1985) 88-105.
- [Mys05] B.O. Mysen, P. Richet, *Silicate glasses and melts: properties and structure* (Vol. 10), Elsevier, Paris, 2005.
- [Mys06] B. O. Mysen, The structural behavior of ferric and ferrous iron in aluminosilicate glass near meta-aluminosilicate joins, *Geochim. Cosmochim. Ac.* 70 (2006) 2337–2353.
- [Nar18] R. Naraparajua, H. Lau, M. Lange, C. Fischer, D. Kramer, U. Schulz, K. Weber, Integrated testing approach using a customized micro turbine for a volcanic ash and CMAS related degradation study of thermal barrier coatings, *Surf. Coat. Technol.* 337 (2018) 198-208.
- [Nes15] H. W. Nesbitt, G. M. Bancroft, G. S. Henderson, R. Sawyer, Richard A. Secco, Direct and indirect evidence for free oxygen ( $O^{2-}$ ) in MO-silicate glasses and melts (M = Mg, Ca, Pb), *Am. Mineral.* 100 (11-12) (2015) 2566-2578.
- [Ois65] Y. Oishi, A. R. Cooper, W. D. Kingery, Dissolution in Ceramic Systems: Boundary Layer Concentration Gradients, *J. Am. Ceram. Soc.*, 48 (1965) 89-95.
- [Pan06] P.J. Panteix, I. Julien, D. Bernache-Assollant, P. Abelard, Synthesis and characterization of oxide ions conductors with the apatite structure for intermediate temperature SOFC, *Mater. Chem. Phys.*, 95 (2006) 313-320.
- [Pau82] A. Paul, *Chemistry of glasses*, Chapman and Hall, (1982)
- [Pea64] M.L. Pearce, Solubility of carbon dioxide and variation of oxygen ion activity in sodasilica melts, *J. Am. Ceram. Soc.*, 47 (1964) 342-347.
- [Per17] F. Perrudin, C. Rio, M.H. Vidal-Sétif, C. Petitjean, P.J. Panteix, M. Vilasi, Gadolinium oxide solubility in molten silicate: dissolution mechanism and stability of  $Ca_2Gd_8(SiO_4)_6O_2$  and  $Ca_3Gd_2(Si_3O_9)_2$  silicate phases, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 37 (2017) 2657-2665.
- [Poe15] D. L. Poerschke, C. G. Levi, Effects of cation substitution and temperature on the interaction between thermal barrier oxides and molten CMAS, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 35 (2015) 681-691.
- [Poe16a] D. L. Poerschke, Talia L. Barth, C. G. Levi, Equilibrium relationships between thermal barrier oxides and silicate melts, *Acta. Mater.*, 120 (2016) 302-314.

- [Poe16b] D.L. Poerschke, T. L. Barth, O. Fabrichnaya, C. G. Levi, Phase equilibria and crystal chemistry in the calcia–silica–yttria system, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 36 (2016) 1743-1754.
- [Poe17] D. L. Poerschke, C. G. Levi, Phase equilibria in the calcia-gadolinia-silica system, *J. Alloys Compd.*, 695 (2017) 1397-1404.
- [Poe18] D. L. Poerschke, R. W. Jackson, C. G. Levi, Silicate Deposit Degradation of Engineered Coatings in Gas Turbines: Progress Toward Models and Materials Solutions, *Annu. Rev. Mater. Res.*, 47 (2018) 297-330.
- [Puj13] G. Pujol, F. Ansart, J.P. Bonino, A. Malié, S. Hamadi, Step-by-step investigation of degradation mechanisms induced by CMAS attack on YSZ materials for TBC applications, *Surf. Coat. Technol.*, 237 (2013) 71-78.
- [Qui07] A. Quintas, Etude de la structure et du comportement en cristallisation d'un verre nucléaire d'aluminoborosilicate de terre rare, Thèse de l'Université Pierre et Marie Curie (2007).
- [Rai10] A.K. Rai, R.S. Bhattacharya, D.E. Wolfe, T.J. Eden, CMAS-Resistant Thermal Barrier Coatings (TBCs), *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, 7 [5] (2010) 662-674.
- [Ras97] W.S. Rasband, ImageJ, U. S. National Institutes of Health, Bethesda, Maryland, USA, <https://imagej.nih.gov/ij/>, 1997-2018.
- [Rap86] R.P. Rapp, B.E. Watson, Monazite solubility and dissolution kinetics: implications for the thorium and light rare earth chemistry of felsic magmas, *Contrib. Mineral. Petrol.* 94 (1986) 304–316.
- [Ric10] A. Richter, M. Gobbels, Phase equilibria and crystal chemistry in the system CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *JPEDAV* 31 [2] (2010) 157-163.
- [Rie69] H. M. Rietveld, A profile refinement method for nuclear and magnetic structures, *J. Appl. Cryst.*, 2, 65 (1969)
- [Ris01] A. Risbud, K. Helean, M. Wilding, P. Lu, A. Navrotsky, Enthalpies of formation of lanthanide oxyapatite phases, *J of Mater. Res.*, 16 [10] (2001) 2780-2783.
- [Rod90] J. Rodriguez-Carvajal, Fullprof: A Program for Rietveld Refinement and Pattern Matching Analysis, Abstract of the Satellite Meeting on Powder Diffraction of the XV Congress of the IUCr, Toulouse, France, (1990) 127.

- [Sak71] S. Sakka, J. D. Mackenzie, Relation between apparent glass transition temperature and liquids temperature for inorganic glasses, *J. Non-Cryst. Solids*, 6 (1971) 145-162
- [San88] K. H. Sandhage, G. J. Yurek, Indirect Dissolution of Sapphire into Silicate Melts, *J. Am. Ceram. Soc.*, 71 [6] (1988) 478-89.
- [Sch16] E. Schmucker, Compréhension et modélisation des mécanismes de corrosion des alliages chromino-formeurs dans les verres nucléaires. Thèse de l'Université de Lorraine (2016).
- [Sch13] U. Schulz, W. Braue, Degradation of  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  and other novel EB-PVD thermal barrier coatings by CMAS ( $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ) and volcanic ash deposits, *Surf. Coat. Technol.*, 235 (2013) 165–173.
- [Sha76] R. D. Shannon, Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides, *Acta Cryst.*, A32, (1976) 751-767.
- [Shi13] M. Shinozaki, K. A. Roberts, B. Van de Goor, T. W. Clyne, Deposition of Ingested Volcanic Ash on Surfaces in the Turbine of a Small Jet Engine, *Adv. Eng. Materials*, 15 [10] (2013) 986-994.
- [Smi91] J.L. Smialek, The chemistry of Saudi Arabian sand: a deposition problem on helicopter turbine airfoils, NASA TM-105234, NASA Lewis Research Center (1991).
- [Son14] W. Song, K-U. Hess, D. E. Damby, F. B. Wadsworth, Y. Lavallée, C. Cimorelli, D. B. Dingwell, Fusion characteristics of volcanic ash relevant to aviation hazards, *Geophys. Res. Lett.*, 41 (2014) 2326–2333.
- [Son16] W. Song, Y. Lavallée, K-U. Hess, U. Kueppers, C. Cimorelli, D. B. Dingwell, Volcanic ash melting under conditions relevant to ash turbine interactions, *Nat. Commun.* 7 (2016) 10795.
- [Sor05] P. M. Sorensen, M. Pind, Y. Z. Yue, R. D. Rawlings, A. R. Boccaccini, E. R. Nielsen, Effect of the Redox State and Concentration of Iron on the Crystallization Behavior of Iron-Rich Aluminosilicate Glasses, *J. Non-Cryst. Solids*, 351 [14–15] (2005) 1246–53.
- [Sto94] F.H. Stott, D.J. de Wet, R. Taylor, Degradation of thermal barrier coatings at very high temperatures, *MRS Bulletin*, 19 [10] (1994) 46-49.
- [Tak15] S. Takahashi, D. R. Neuville, H. Takebe, Thermal properties, density and structure of percalcic and peraluminous  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  glasses, *J. Non-Cryst. Solids*, 411 (2015) 5-12.

- [Tal16] C. Taltavull, J. Dean, T. W. Clyne, Adhesion of Volcanic Ash Particles under Controlled Conditions and Implications for Their Deposition in Gas Turbines, *Adv. Eng. Mater.*, 18 [5] (2016) 803-813.
- [Tam26] G. Tammann, W. Hesse, Die abhängigkeit der viskosität von der temperatur bei unterkühlten flüssigkeiten (Dependence of the viscosity from the temperature in undercooled liquids). *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, 156, (1926) 245–57.
- [Tay80] H. E. Taylor, F. E. Lichte, Chemical composition of mount ST. Helens volcanic ash, *Geophys. Res. Let.*, 7 (1980) 949-952
- [Tob06] B. H. Toby, R factors in Rietveld analysis: How good is good enough?, *Powder Diffraction*, 21[1] (2006) 67-70.
- [Too62] G.W. Toop, C.S. Samis, Some new ionic concepts of silicate slags, *Can. Met. Quart.* 1 (1962) 129–152.
- [Tyu13] A. P. Tyutyunnik, I. I. Leonidov, I. F. Berger, L. L. Surat, V. G. Zubkov, Crystal structure, morphotropic phase transition and luminescence in the new cyclosilicates  $Sr_3R_2(Si_3O_9)_2$ , R=Y, Eu–Lu, *J. Solid State Chem.*, 197 (2013) 447–455.
- [Vid12] M.H. Vidal-Setif, N Chellah, C Rio, C Sanchez, O. Lavigne, Calcium–magnesium–alumino–silicate (CMAS) degradation of EB-PVD thermal barrier coatings: characterization of CMAS damage on ex-service high pressure blade TBCs, *Surf. Coat. Technol.*, 208 (2012) 39–45.
- [Vid14] M.H. Vidal-Sétif, C. Rio, D. Boivin and O. Lavigne, Microstructural characterization of the interaction between 8YPSZ (EB-PVD) thermal barrier coatings and a synthetic CAS, *Surf. Coat. Technol.*, 239 [41] (2014).
- [Vog17] A. Vogel, A. Durant, S. Dyplas, R. Clarkson, M. Cassiani and A. Stohl, Volcanic Ash Ingestion by a Large as Turbine Aero Engine: A case Study, *Proceedings of Specialists' Meeting "Impact of Volcanic Ash Clouds on Military Operations"* p. 8-1 to 8-10.
- [Vog21] H. Vogel, Temperaturabhängigkeitsgesetz der Viskosität von Flüssigkeiten (Law of Temperature Dependence of Liquids). *Phys. Zeitschrift*, 22 (1921) 645–6.
- [Wah61] F. M. Wahl, R. E. Grim, R. B. Graf, Phase transformation in silica as examined by continuous X-ray diffraction, *Am. Mineral.*, 46 (1961) 196-208.

- [Wal06] W. S. Walsh, K. A. Thole, C. Joe, Effects of Sand Ingestion on the Blockage of Film-Cooling Holes, Proceedings of ASME Turbo Expo: Power for Land, Sea, and Air, 3 (2006)
- [Wan16] H. Wang, A. Bakal, X. Zhang, E. Tarwater, Z. Sheng, J. W. Fergus, CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> (CMAS) Corrosion of Gd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> and Sm<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, J. Electrochem. Soc., 163 [10] (2016) C643-C648.
- [Wed95] K. H. Wedepohl, The composition of the continental crust, Geochim. Cosmochim. Acta, 56 (1995) 1217-1232
- [Wel07] R.G. Wellman, J.R. Nicholls, A review of the erosion of thermal barrier coatings J. Phys. D: Appl. Phys.40 (2007) R293-R305
- [Wel08] R.G. Wellman, J.R. Nicholls, Erosion, corrosion and erosion–corrosion of EB PVD thermal barrier coatings, Tribol. Int. 41 (2008) 657-662
- [Wel10] R. G. Wellman, G. Whitman, J.R. Nicholls, CMAS corrosion of EB-PVD TBCs: Identifying the minimum level to initiate damage, Int. J. Refract. Metals Hard Mater., 28 (2010) 124-132.
- [Wie16] V.L. Wiesner, U.K. Vanpati, N.P. Bansal, High temperature viscosity of calcium-magnesium-aluminosilicate glass from synthetic sand, Scr. Mater., 124 (2016) 189-192.
- [Wu11] J. Wu, H. Guo, Y. Gao, S. Gong, Microstructure and thermo-physical properties of yttria stabilized zirconia coatings with CMAS deposits, J. Eur. Ceram. Soc., 31 (2011) 1881-1888.
- [Yam81] T. Yamanaka, H. Mori, The Structure and Polytypes of CaSiO<sub>3</sub> (Pseudowollastonite), Acta Cryst. B37 (1981) 1010-1017.
- [Yam97] H. Yamane, T. Nagasawa, M. Shimada, T. Endo, Ca<sub>3</sub>Y<sub>2</sub>(Si<sub>3</sub>O<sub>9</sub>)<sub>2</sub>, Acta Cryst., C53 (1997) 1533-1536.
- [Yok81] T. Yokokawa, Redox equilibria in slags, Can. Met. Quart., 20 (1981) 21.
- [Zal13] E. M. Zaleski, Mechanisms and mitigation of CMAS attack on thermal barrier coatings, Ph.D. Dissertation -University of California, Santa Barbara, (2013).
- [Zal15] E. M. Zaleski, C. Ensslen, C. G. Levi, Melting and crystallization of silicate systems relevant to thermal barrier coating damage, J. Am. Ceram. Soc., 98 [5] (2015) 1642-9.
- [Zar82] J. Zarzycki, Les verres et l'état vitreux, Masson, Paris 1982.

[Zha89] Y. Zhang, D. Walker, C. E. Lesher, Diffusive crystal dissolution, *Contrib Mineral Petrol*, 102 (1989) 492-513.

[Zha07] X. Zhao, X. Wang, H. Lin, Z. Wang, Electronic polarizability and optical basicity of lanthanide oxides, *Physica B* 392 (2007) 132–136.

[Zha14] H.B. Zhao, C.G. Levi, H.N.G. Wadle, Molten silicate interactions with thermal barrier coatings, *Surf. Coat. Technol.*, 251 (2014) 74-86.

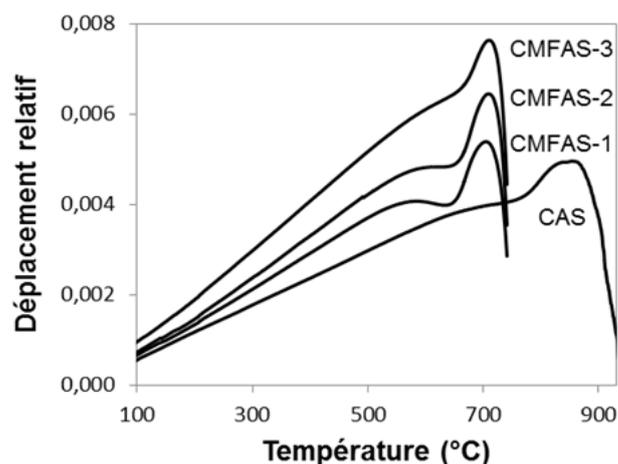


# Annexes

Annexe 1 : Formules et composition en pourcentage massique d'oxydes et de carbonates précurseurs des composés apatite de Gd et cyclosilicate de terres rares

%massique	Formule	CaCO <sub>3</sub>	RE <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	M (g/mol)
Apatite	Ca <sub>2</sub> Gd <sub>8</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>26</sub>	10,41	75,42	18,75	1922,65
	Ca <sub>3</sub> Nd <sub>2</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>18</sub>	34,70	38,89	41,67	865,22
	Ca <sub>3</sub> Sm <sub>2</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>18</sub>	34,22	39,74	41,09	877,46
Cyclosilicate	Ca <sub>3</sub> Gd <sub>2</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>18</sub>	33,69	40,67	40,45	891,24
	Ca <sub>3</sub> Dy <sub>2</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>18</sub>	33,30	41,36	39,98	901,74
	Ca <sub>3</sub> Yb <sub>2</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>18</sub>	32,54	42,70	39,07	922,81

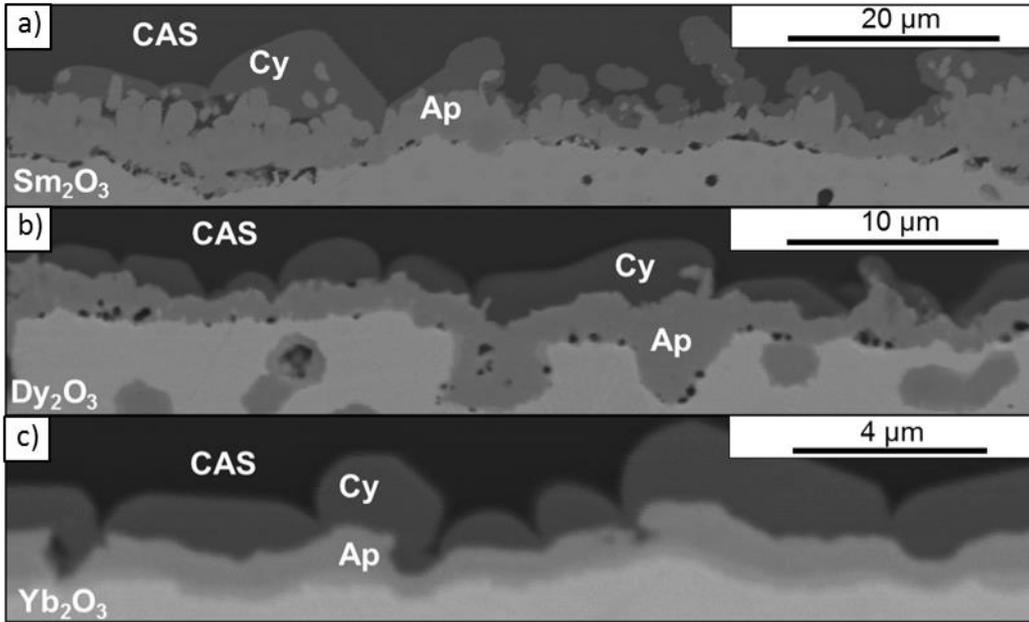
Annexe 2 : Courbes issues de l'analyse par dilatométrie (5°C/min) des verres CAS et CMAS-Fe



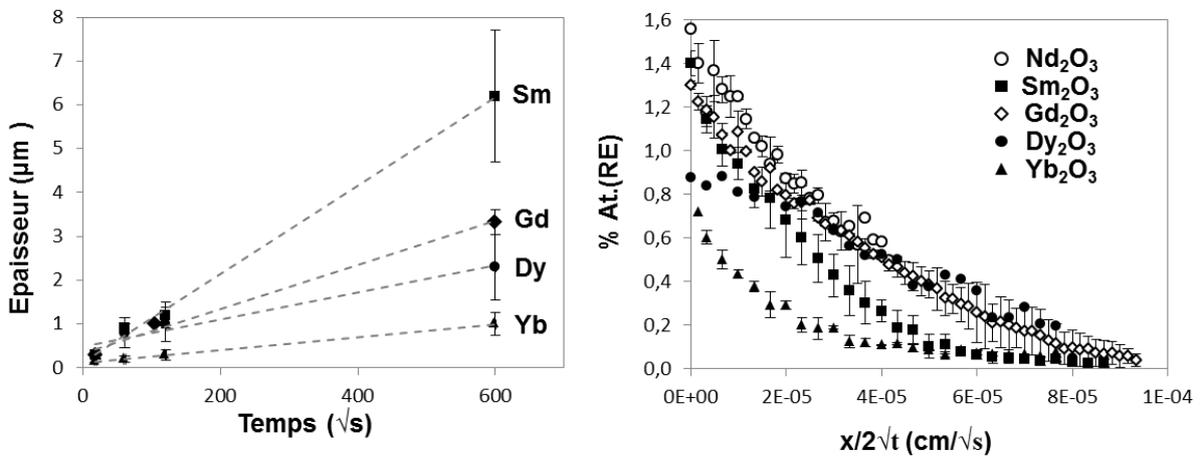
Annexe 3 : Données structurales issues de l'affinement par la méthode Rietveld des phases apatite, disilicate et cyclosilicate observées lors de l'interaction RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CAS (30 % mass. RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) pendant 1 h à 1200°C

Phases cristallines	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)	ρ (g/cm <sup>3</sup> )	Pic 100 % (°2θ)
Yb-Cyclosilicate	13,29541	7,70122	14,71176	90	90,48500	90	4,139	29,501
Dy-Cyclosilicate	13,34952	7,74806	14,79456	90	90,16208	90	3,847	29,425
Gd-Cyclosilicate	13,37858	7,77768	14,84701	90	90,01048	90	3,877	29,219
Phases cristallines	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)	ρ (g/cm <sup>3</sup> )	Pic 100 % (°2θ)
Anorthite	8,06650	8,66266	9,44519	90,33894	82,57188	84,33545	2,838	28,032
Yb-Disilicate	6,79930	8,86513	4,70681	90	102,03975	90	6,155	27,921
Yb-Apatite	9,30660	9,30660	6,70469	90	90	120	6,766	32,292
Dy-Apatite	9,36737	9,36737	6,81923	90	90	120	6,318	32,040
Gd-Apatite	9,41808	9,41808	6,89016	90	90	120	6,118	31,803
Sm-Apatite	9,46684	9,46684	6,94651	90	90	120	5,753	31,622
Nd-Apatite	9,52740	9,52740	7,01704	90	90	120	5,475	31,395

Annexe 4 : Micrographies BSE en coupe des échantillons CAS/RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sous forme massive après 100 h d'interaction à 1200°C



Annexe 5 : Evolution de l'épaisseur de la couche d'apatite et profil de concentration en RE dans le CAS depuis l'interface CAS/silicates







**Etude de la dissolution de diverses terres rares dans des liquides silicatés (CMAS) de composition variable – Contribution au développement des barrières thermiques en  $ZrO_2$ - $RE_2O_3$  (RE = La-Lu)**

L'ingestion de sables et de cendres volcaniques par les moteurs d'avion conduit à la formation de dépôts silicatés (CMAS) qui s'infiltrent dans la porosité du revêtement barrière thermique (BT) en zircone yttrée des aubes de turbine. De nouvelles compositions de BT issues du système  $ZrO_2$ - $RE_2O_3$  (RE = La-Lu) sont donc envisagées. En effet, leur réactivité chimique au contact des CMAS peut conduire à la formation de phases cristallisées, notamment la phase apatite  $Ca_2RE_8(SiO_4)_6O_2$ , qui bloquent l'infiltration du CMAS. Cependant, divers silicates du système  $CaO$ - $RE_2O_3$ - $SiO_2$  sont susceptibles d'entrer en compétition avec sa formation et de plus, la composition du CMAS varie selon les régions survolées. L'objectif de ces travaux de thèse est de déterminer l'influence de la composition du CMAS et de la terre rare sur les mécanismes réactionnels de dissolution et de précipitation. Divers oxydes  $RE_2O_3$  à basicité croissante (RE = Yb, Dy, Gd, Sm et Nd) et un CMAS de composition simplifiée du système  $CaO$ - $Al_2O_3$ - $SiO_2$  (CAS) ont été choisis. Des teneurs fixes en MgO et  $Fe_2O_3$  ont été ensuite ajoutées au CAS en faisant varier le rapport  $CaO/SiO_2$  entre 0,4 et 1,6. Les phases apatite et cyclosilicate  $Ca_3RE_2(Si_3O_9)_2$  ont également été synthétisées afin d'étudier leur dissolution. Il est montré que le mécanisme de dissolution des  $RE_2O_3$  est indirect, les équilibres locaux établis avec cet oxyde imposant systématiquement la formation de la phase apatite. Sa cristallisation est favorisée par un rayon cationique  $RE^{3+}$  proche de celui de  $Ca^{2+}$ . Lorsque l'écart est important, la nucléation de la phase cyclosilicate est rapidement observée dans le CAS avec une répartition préférentielle de ces cations  $RE^{3+}$  dans les sites de coordinence 6. La solubilité en RE dans le liquide silicaté augmente avec la basicité de l'oxyde  $RE_2O_3$  et en présence de MgO et  $Fe_2O_3$ . La variation de composition du CMAS modifie la nature des phases à l'équilibre. Leurs limites de solubilité en RE sont inférieures à celles de la phase apatite, ce qui réduit d'autant leur vitesse de redissolution dans le liquide silicaté.

Mots clés : CMAS ; Barrières Thermiques ; terres rares ; dissolution ; précipitation ; solubilité

**Dissolution of rare earth oxides in various silicate melts – Application to CMAS-resistant  $ZrO_2$ - $RE_2O_3$  (RE = La-Lu) Thermal Barrier Coatings**

Fine particles of sand, dust or volcanic ashes ingested by aircraft engines are well-known to damage Thermal Barrier Coatings (TBC) when they infiltrate their porous microstructure as molten silicate (CMAS). They are mainly constituted of  $CaO$ - $MgO$ - $Al_2O_3$ - $SiO_2$  in variable proportions and also contain metallic oxides.  $RE_2Zr_2O_7$  compositions are TBC candidate materials as they have shown efficiency to mitigate CMAS infiltration due to their reactivity with synthetic CMAS. Indeed, the dissolution reaction leads to rapid sealing of the topcoat porosity mainly due to the formation of crystalline  $Ca_2Gd_8(SiO_4)_6O_2$  apatite. However, many rare-earth silicates are likely to compete with apatite crystallization and little is known on reaction kinetics and thermodynamics involving  $RE_2O_3$  and multi-component CMAS system. This work aims to determine the influence of CMAS and rare earth composition on dissolution and precipitation mechanisms. A simplified CAS was first selected with eutectic (1170°C), 65 $SiO_2$ -26 $CaO$ -9 $Al_2O_3$  (mol. %) composition. Dissolution of various  $RE_2O_3$  with increasing basicity (RE = Yb, Dy, Gd, Sm and Nd) as well as synthetic apatite and cyclosilicate  $Ca_3RE_2(Si_3O_9)_2$  phases was then performed at 1200°C in CAS-melt. Finally, fixed MgO and  $Fe_2O_3$  contents were added to CAS melt with an increasing  $CaO/SiO_2$  ratio. The results showed that  $RE_2O_3$  dissolution mechanism is indirect. Apatite formation results from local equilibrium at the interface with solid  $RE_2O_3$  whatever the rare earth and CMAS composition. Its crystallization is favored when  $Ca^{2+}$  and  $RE^{3+}$  ionic radii are close as they are both distributed within 9-fold coordination sites. Conversely, Ca and RE mismatch leads to rapid nucleation of cyclosilicate phase in CAS as they are preferentially distributed within a 6-fold coordination site. MgO and  $Fe_2O_3$  addition in CAS as well as  $RE_2O_3$  basicity tend to increase RE solubility in silicate melt. Phases in thermodynamic equilibrium strongly depend on CMAS composition but generally exhibits lower RE solubility and dissolution rate in melt than apatite.

Keywords: CMAS; Thermal Barrier Coatings; rare earth; dissolution; precipitation; solubility