

## Dégradation des barrières thermiques EB-PVD par des dépôts polluants type CMAS

*M.H. Vidal-Sétif, C.Rio, D. Boivin, C. Sanchez, O. Lavigne*

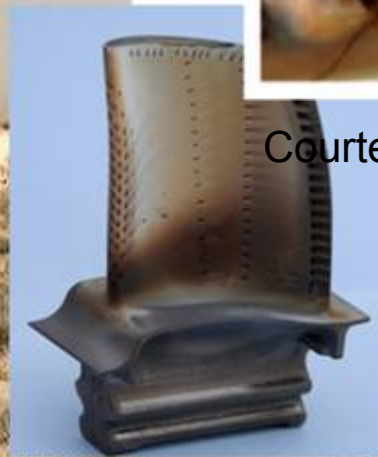
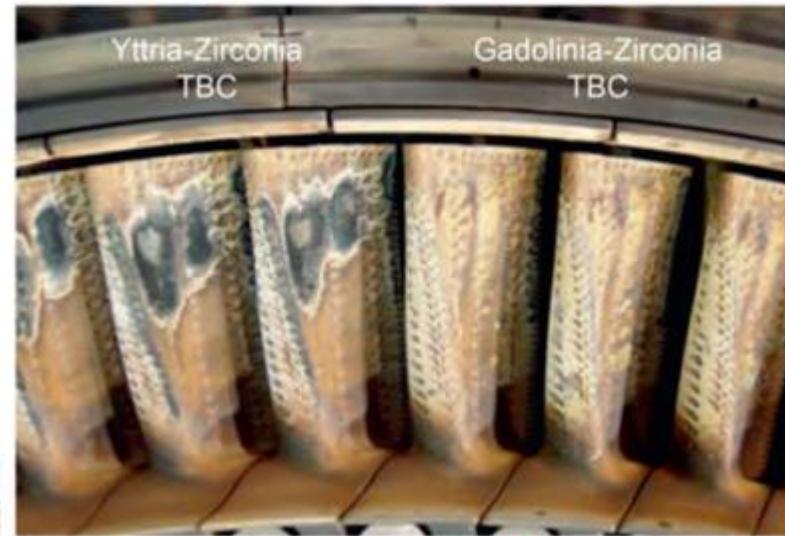
*Journées GN-MEBA, SFC, Les Ulis, 6-7 juin 2013*



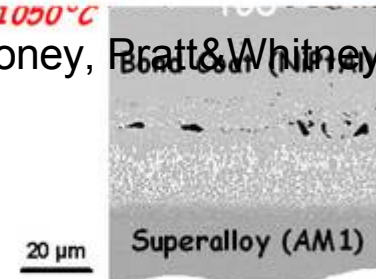
retour sur innovation

# Introduction: système barrière thermique dans les moteurs d'avions

Journées GN-MEBA, SFC, Les Ulis, 6-7 juin 2013



Courtesy of M.J. Maloney, Pratt & Whitney



Dépôt de couleur marron adhérent fortement à la surface de l'aube

**Système Barrière Thermique (TBC)**

# Plan de la présentation

- **Caractérisation de l'interaction BT/CMAS**

- 

- Sur aubes de retour de vol
- Essais au laboratoire avec un CMAS synthétique modèle
- → Mécanisme de réaction BT/CMAS fondu

**Nécessité d'utiliser différentes techniques  
de caractérisation et d'analyse**

## Partie expérimentale : différentes techniques de caractérisation et d'analyse utilisées

*Observations en surface des aubes et en coupes métallographiques* : FEG-SEM, LEO GEMINI DSM 982

*Analyse élémentaire de composition et observation de la répartition des éléments* : analyse EDS, image X et cartographie X, Kevex Quantum type

*Reconnaissance de structure et Cartographie EBSD* : équipement TSL EBSD dans MEB DSM960 (Zeiss)

*Profil de concentration des éléments* : microsonde électronique, CAMECA SX 100 (Université de Lorraine)

*Identification des phases présentes* : DRX, diffractomètre Empréan (PANalytical), Radiation Cu-K $\alpha$

# 1. Expertise d'aubes de retour de vol : aubes de turbine HP M88 (Snecma)

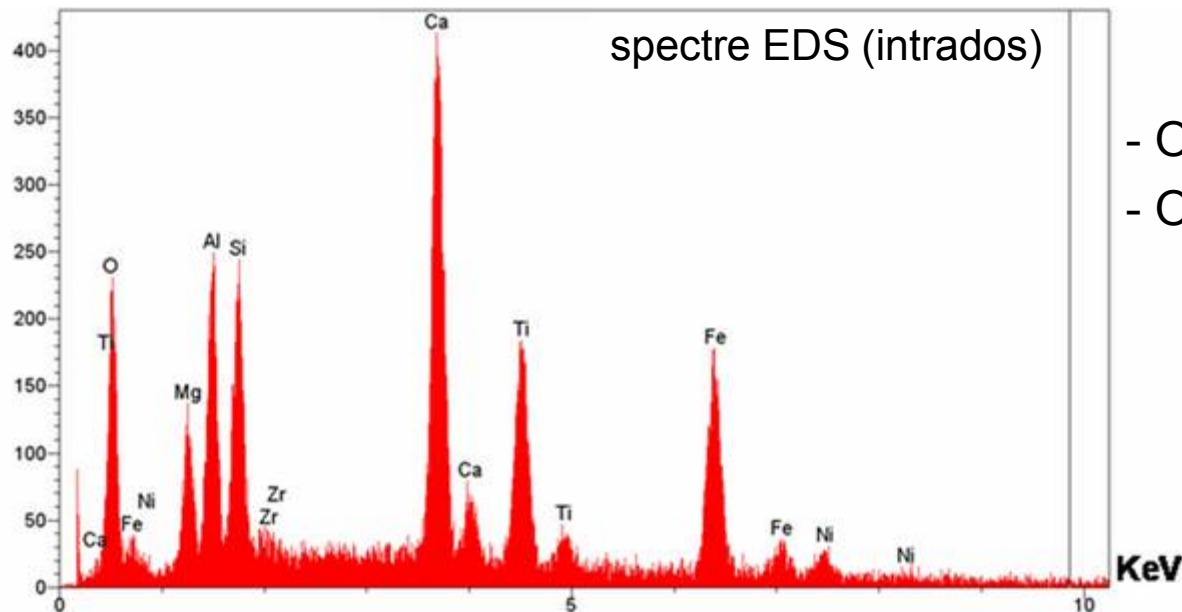


Intrados



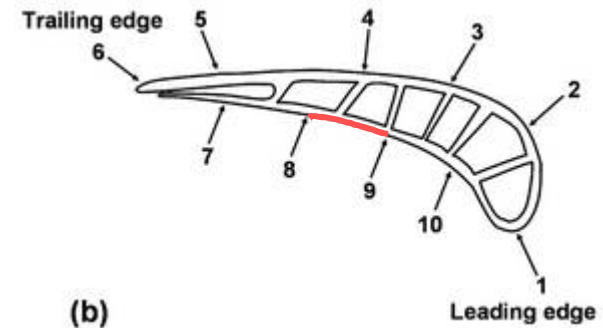
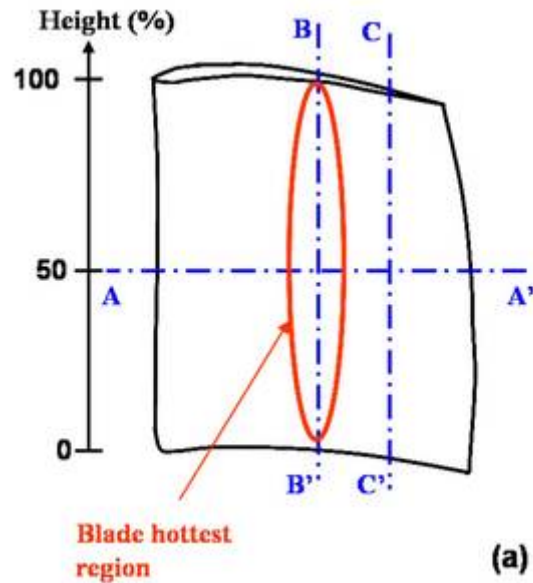
Extrados

Analyse qualitative EDS en surface de  
l'aube (15 KeV)



- Oxydes : **Ca**, **Mg**, **Al**, **Si**
- Oxydes métalliques : Ti, Ni, Fe

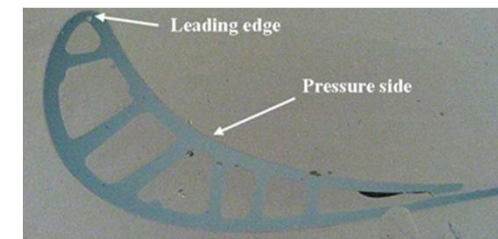
# Caractérisation de l'interaction CMAS/BT sur aubes



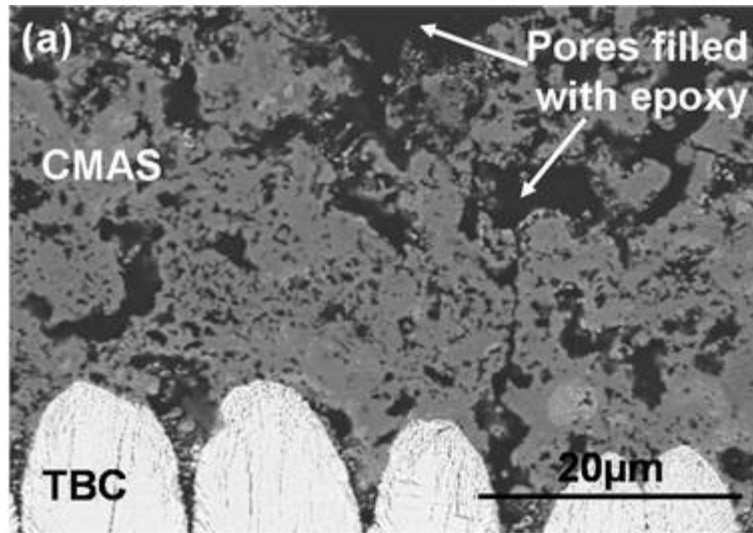
AA': coupe transversale de l'aube à 50% de hauteur

BB' et CC' : coupes longitudinales de l'aube

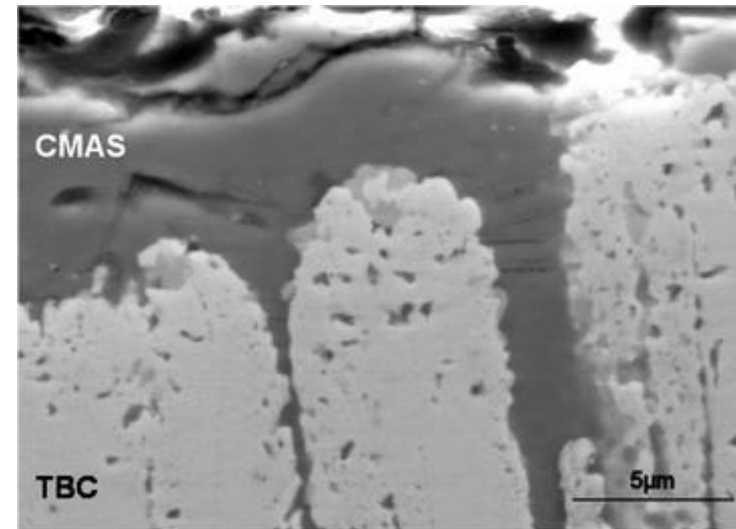
coupe transversale AA' : points de repérage



# 1.1 morphologie et nocivité du CMAS varient en fonction de la localisation sur l'aube



Bord d'attaque



Intrados, zone chaude

CMAS  
inhomogène, poreux, multiphasé



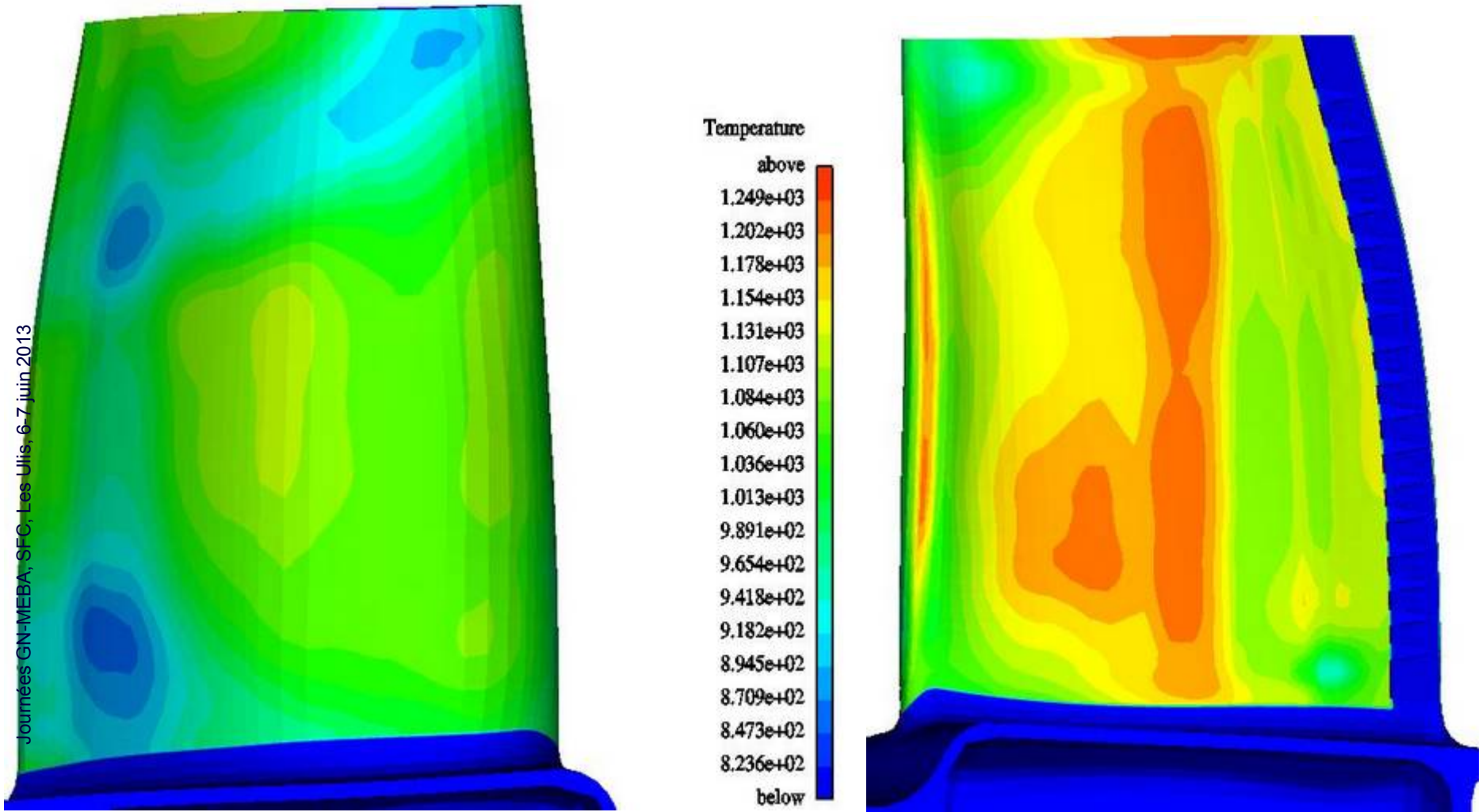
Absence d'infiltration de la BT  
Absence d'interaction chimique avec la BT

CMAS homogène



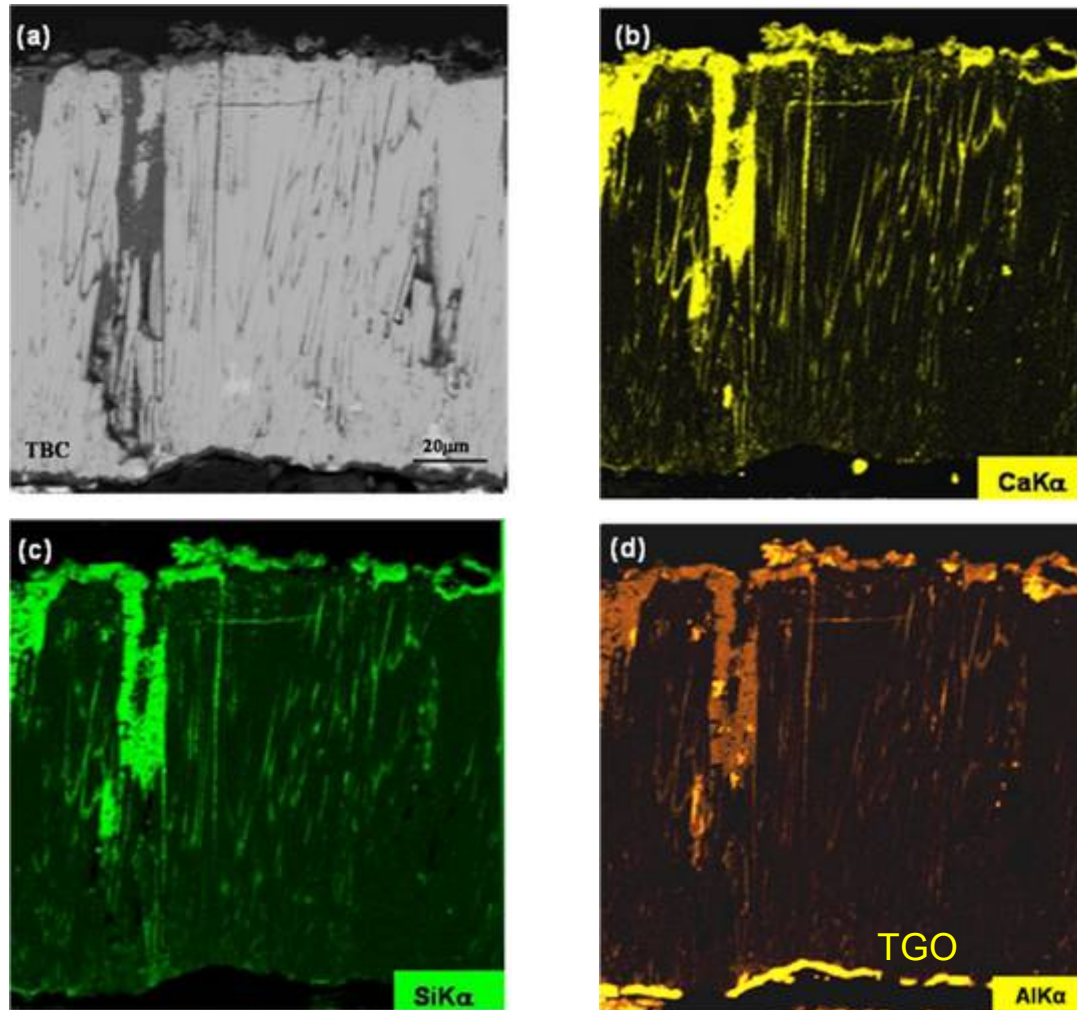
Fusion du mélange de particules  
Faible viscosité

Température SUR Barrière Thermique en ° C au Plein Gaz 2000/0,8 (~PG0/0 cycle K6 `),



Provenance : Snecma

## 1.2 Infiltration du CMAS fondu dans la porosité de la barrière thermique (intrados, zone chaude) : cartographie X, 10KeV

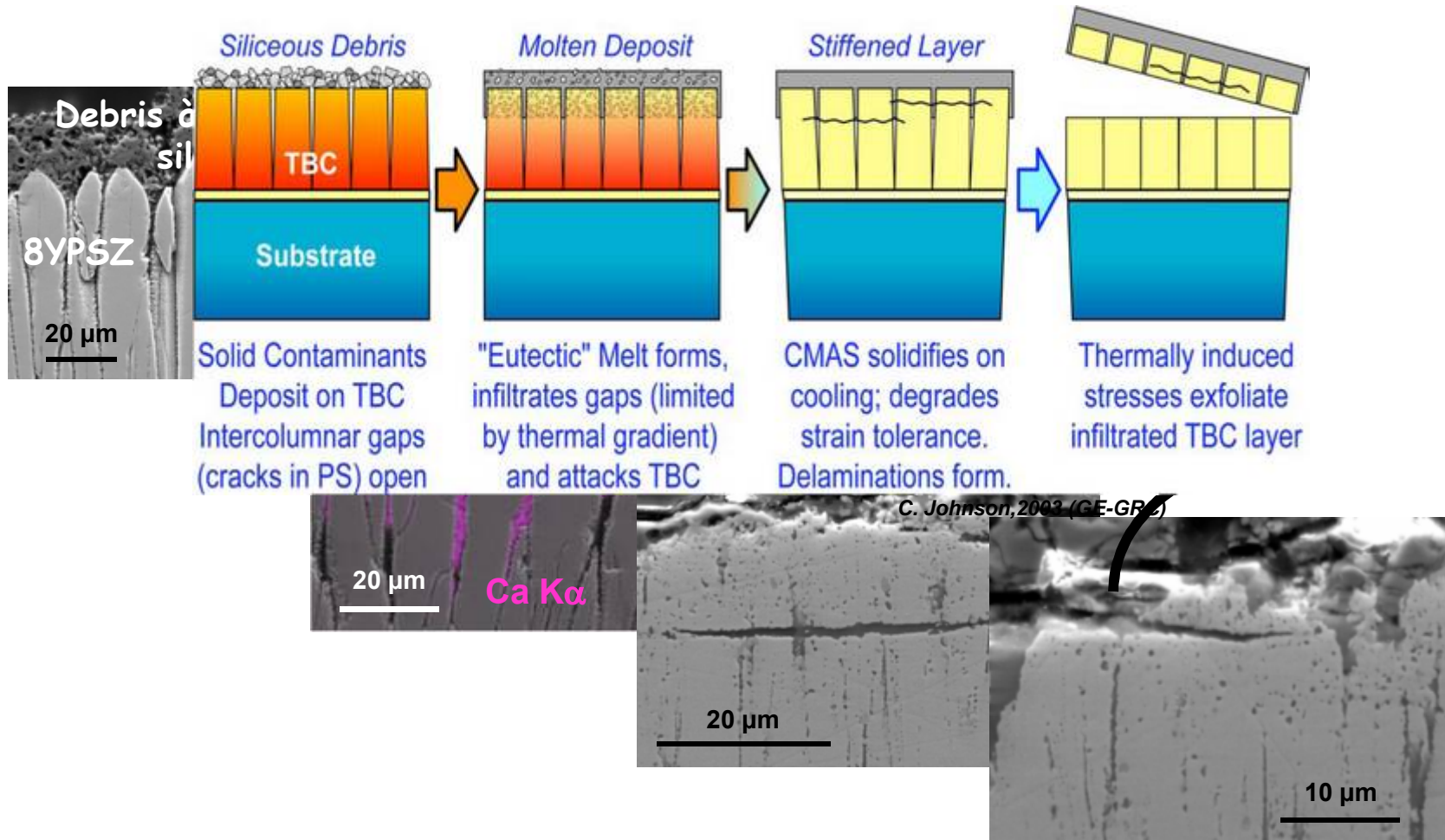


Journées GN-MEBA, SFC, Les Ulis, 6-7 juin 2013

BT complètement infiltrée (espaces intercolonnaires, fissures, porosités)

# Conséquences de l'infiltration du CMAS dans la BT

Journées GN-MEBA, SFC, Les Ulis, 6-7 juin 2013



## 1.3 composition du CMAS : analyse EDS, tension d'accélération : 12KeV

Composition du CMAS (mass%oxyde) (analyse EDS semi-quantitative)	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>
	34.5	13.9	25.7	7.5	10.8	4.5	0.7	2.3

- Teneur importante en Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : aussi observée dans les compositions de CMAS réels publiées (diapo)
- permet d'obtenir des silicates à points de fusion compatibles avec la température en surface de la BT(1200° C)

# Comparaison des différentes compositions de dépôts réels de CMAS

Composition mass% oxyde	Dépôt de CMAS (M.H. Vidal-Setif) (3 aubes de différents modules)	Dépôt de CMAS (Smialek) (moyenne sur 4 échantillons)	Dépôt de CMAS (Borom) (moyenne sur 14 points)	Dépôt de CMAS (Braue) (moyenne)
CaO	20-27	17.7	28.7	33.6
MgO	4,5-9	5.8	6.4	9.9
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12-26	11.6	11.1	10.1
SiO <sub>2</sub>	28-36	43.4	43.7	22.4
TiO <sub>2</sub>	2-5	2.2	-	3
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9-14	11.4	8.3	15.4
NiO	≤1	4.7	1.9	0.8
ZrO <sub>2</sub>	1-4	-	-	0.9
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	≤1	-	-	-
Autres (Na <sub>2</sub> O, K <sub>2</sub> O, SO <sub>3</sub> , P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )		3.2		3.9

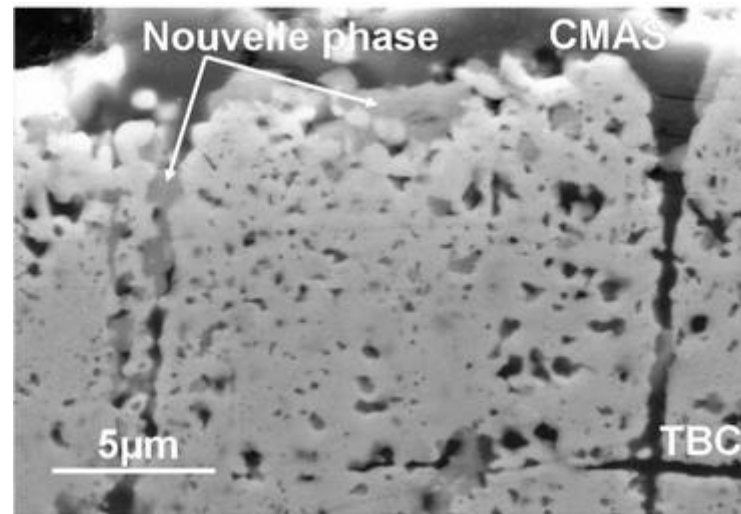
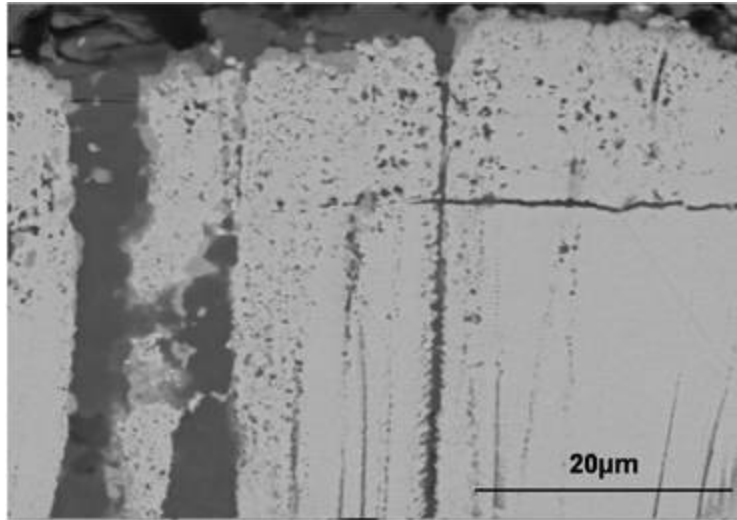
Grande variation de composition due à la différence des environnements rencontrés par les avions

## 1.3 composition du CMAS

Composition du CMAS (mass%oxyde) (analyse EDS semi-quantitative)	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>
	34.5	13.9	25.7	7.5	10.8	4.5	0.7	2.3

- Teneur importante en Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : aussi observée dans les compositions de CMAS réels publiées
  - permet d'obtenir des silicates à points de fusion compatibles avec la température en surface de la BT(1200° C)
- ZrO<sub>2</sub> and Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> présents en faible quantité → dissolution de 8YPSZ dans le CMAS fondu

## 1.4 dégradation des hauts de colonnes par le CMAS



Journées GN-MEBA, SFC, Les Ulis, 6-7 juin 2013

- Porosité initiale intracolonnaire et les barbules disparaissent → larges pores remplis de CMAS
- Nouvelle phase à l'interface CMAS/BT résultant de l'interaction entre CMAS et la BT dissoute : identifiée par DRX +MEB/EDS (Braue\*, silicate de Ca-Zr-Fe)
- Grains céramiques arrondis et denses sont observés en hauts de colonnes.  
analyse EDS semi quantitatives au cœur des colonnes non attaquées et sur grains arrondis :  
Y/Zr passe de 1/8 à 1/15 → Appauvrissement en  $Y_2O_3$

# Identification des produits de réaction CMAS/BT

## Analyse EDS semi-quantitative

Produit de réaction Atom%	%Al	%Si	%Ca	%Ti	%Fe	%Y	%Zr	%O	%Mg
Moyenne sur 8 points	0,9	0,6	<b>6,1</b>	<b>12,5</b>	<b>3,2</b>	2,1	<b>10,8</b>	<b>63,5</b>	0,3

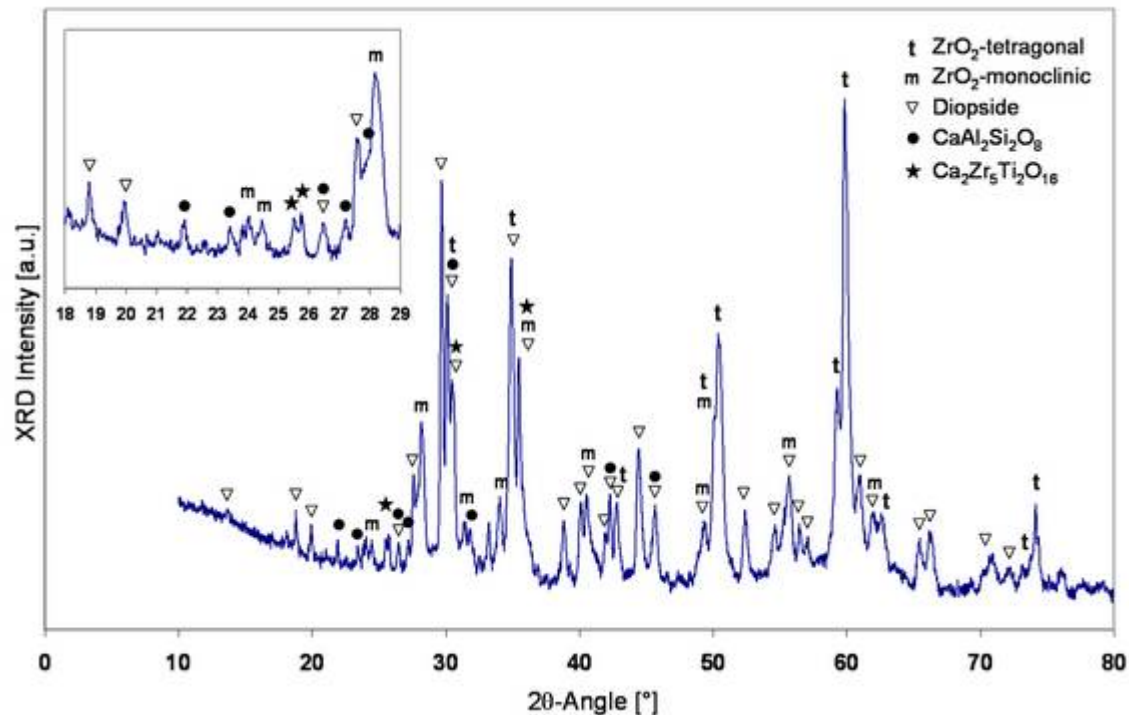
DRX sur morceau de BT:

$\text{Ca}_2\text{Zr}_5\text{Ti}_2\text{O}_{16}$  (calzirtite) ou

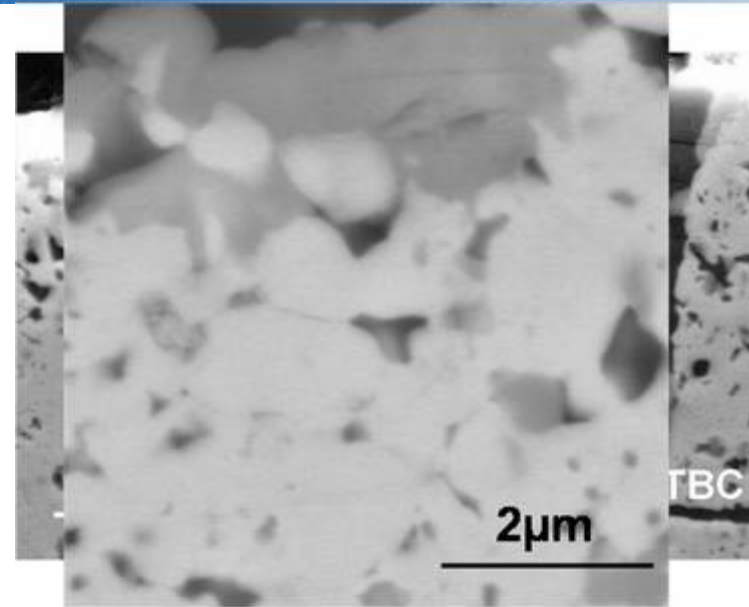
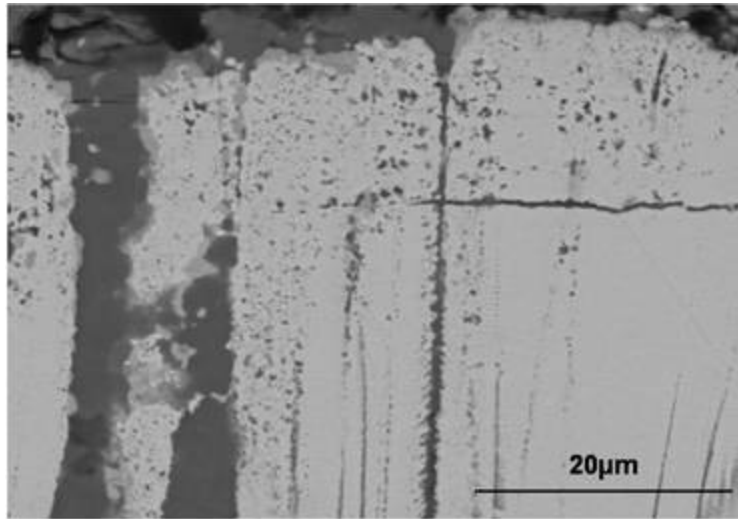
$\text{Ca}_2\text{Zr}_2\text{Ti}_4\text{O}_{14}$  (zirconolite)

CMAS: cristallisé sous forme d'une phase de type diopside contenant du fer  $\text{Al}_{0,6}\text{Ca}_{0,96}\text{Fe}_{0,51}\text{Mg}_{0,44}\text{Si}_{1,4}\text{O}_{6,12}$

Anorthite :  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$



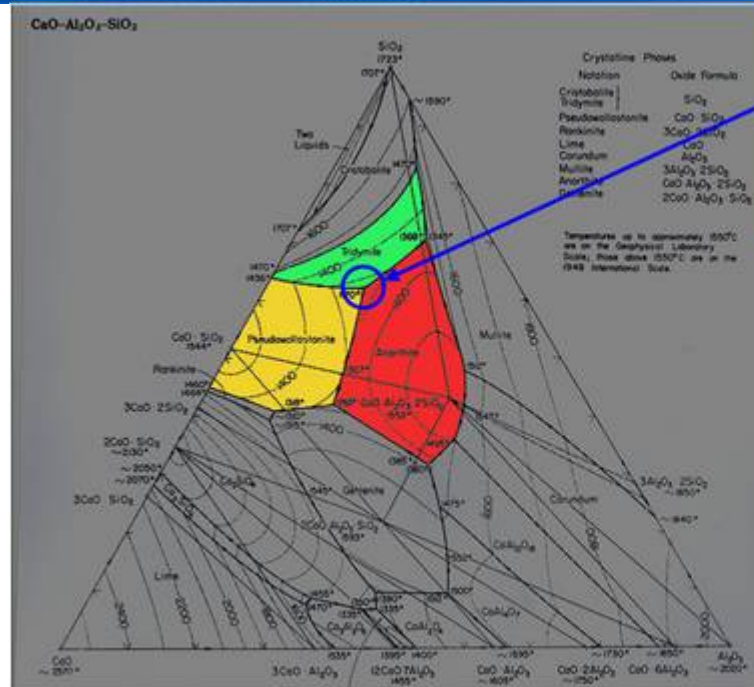
## 1.4 dégradation des hauts de colonnes par le CMAS



Journées GN-MEBA, SFC, Les Ulis, 6-7 juin 2013

- Porosité initiale intracolonnaire et les barbules disparaissent → larges pores remplis de CMAS
- Nouvelle phase à l'interface CMAS/BT résultant de l'interaction entre CMAS et la BT dissoute : identifiée par DRX +MEB/EDS (Braue\*, silicate de Ca-Zr-Fe)
- Grains céramiques arrondis et denses sont observés en hauts de colonnes.  
analyses EDS semi quantitatives au cœur des colonnes non attaquées et sur grains arrondis : Y/Zr passe de 1/8 à 1/15 → Appauvrissement en  $Y_2O_3$

## 2. Essais au laboratoire : CMAS modèle synthétique et TT isotherme



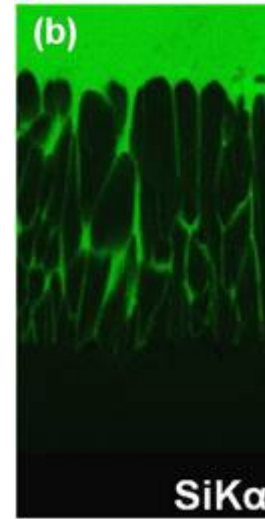
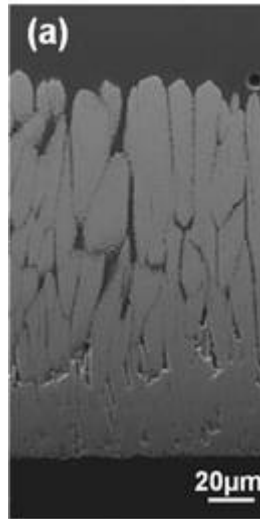
ternary eutectic point  
(1170°C)  
- anorthite  
- pseudowollastonite  
- tridymite

61.5%SiO<sub>2</sub> - 15%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 23.5%CaO (wt%)  
Permet de travailler à 1200° C

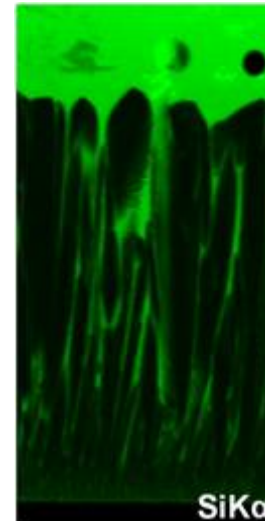
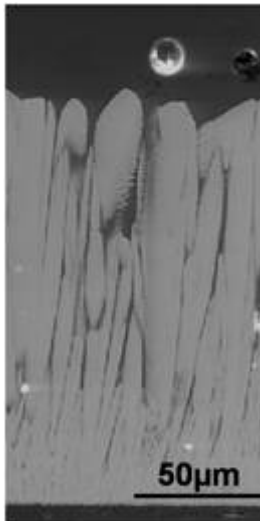
- CMAS élaboré comme un verre à partir de poudres de SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et CaCO<sub>3</sub> (HT: 20h at 1250° C) puis broyé → poudres de CMAS (amorphe)
- Echantillons de BT : dépôts EB-PVD de 8YPSZ (t') sur substrat d'alumine polycristallin
- Les poudres de CMAS (30mg/cm<sup>2</sup>) sont déposées en surface des échantillons + TT 1200° C + trempe air

## 2.1 Infiltration du CMAS modèle dans la BT, cartographie X, 15KeV

Montée en T du four jusqu'à  
1200° C  
(6min à  $T \geq 1170^\circ$  C)



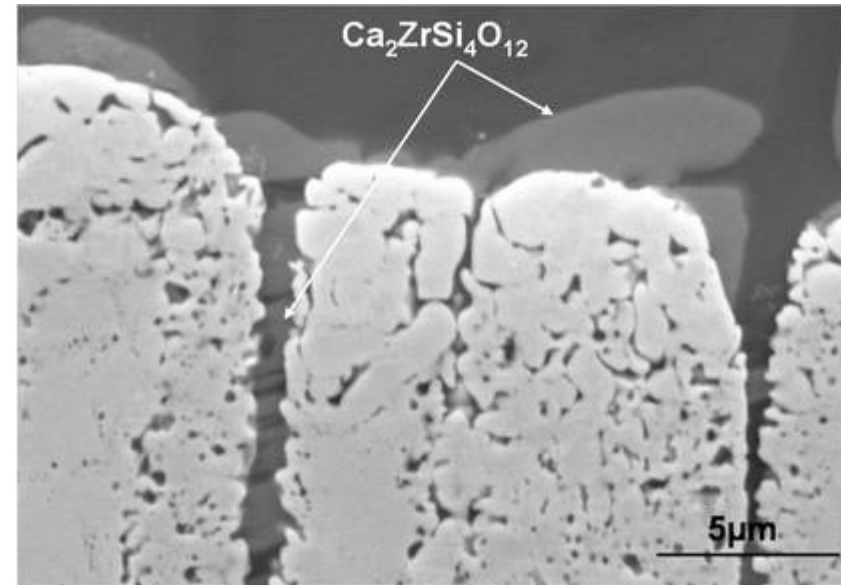
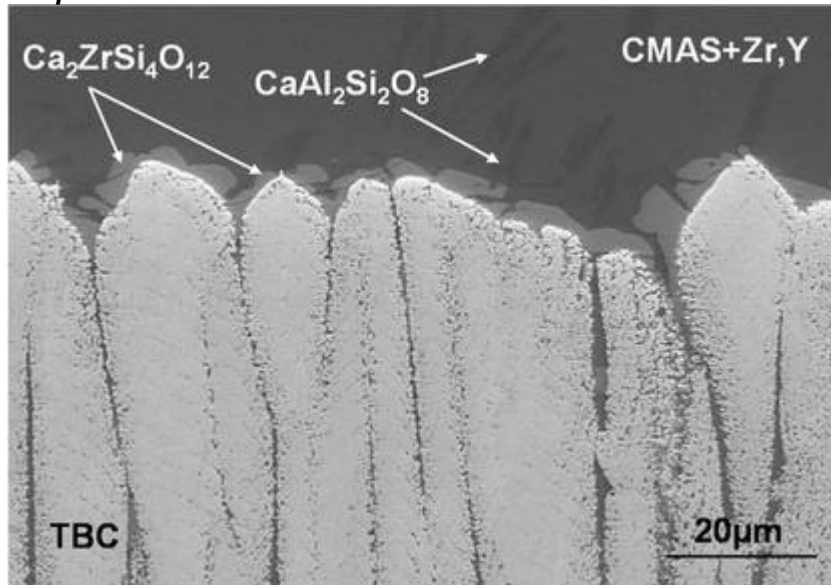
Après 15 min à 1200° C



Infiltration complète des espaces intercolonnaires jusqu'au substrat d'alumine

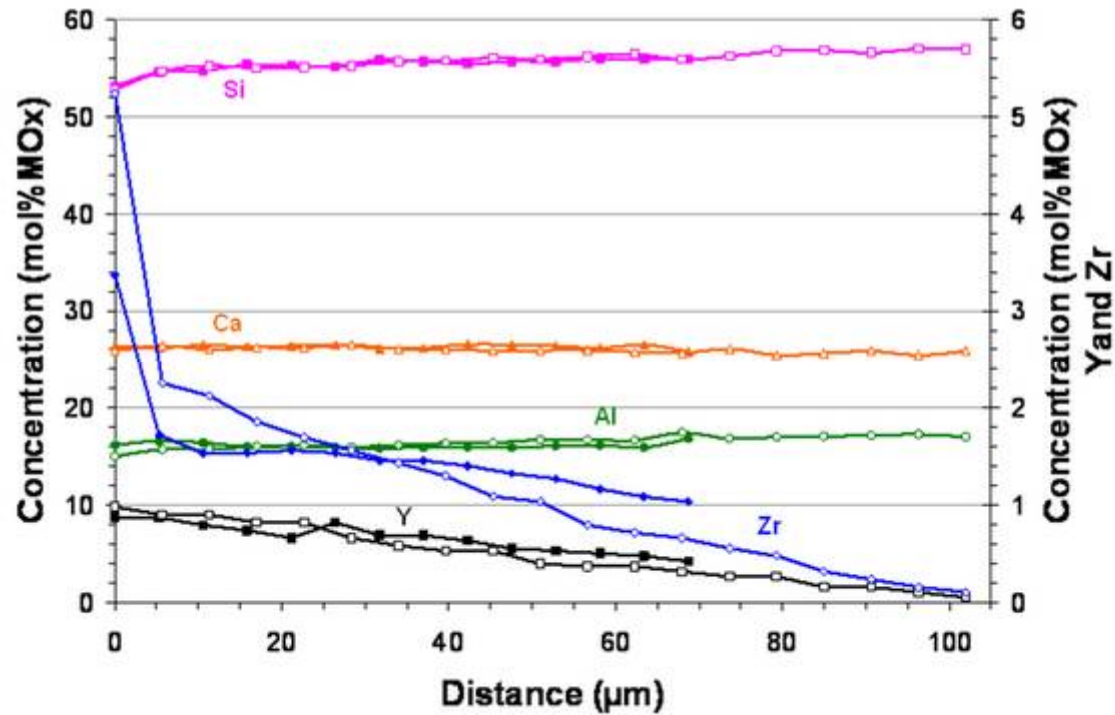
## 2.2 interaction BT/CMAS

Après 4h à 1200° C



- CMAS enrichi avec de faibles quantités de Zr and Y ( $\leq 1$ atom%), près de l'interface BT/CMAS mais aussi plus loin dans le CMAS (voir profil de concentration)
  - Dissolution de la BT dans le CMAS fondu et diffusion des cations Zr<sup>4+</sup> and Y<sup>3+</sup> dans le CMAS
- Attaque en périphérie (hauts de colonnes, barbules) mais aussi intracolonnaire
- Formation de deux nouvelles phases : Ca<sub>2</sub>ZrSi<sub>4</sub>O<sub>12</sub> et CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (anorthite) (DRX et EBSD)
  - Ca<sub>2</sub>ZrSi<sub>4</sub>O<sub>12</sub>

# Profil de concentration (microsonde électronique)

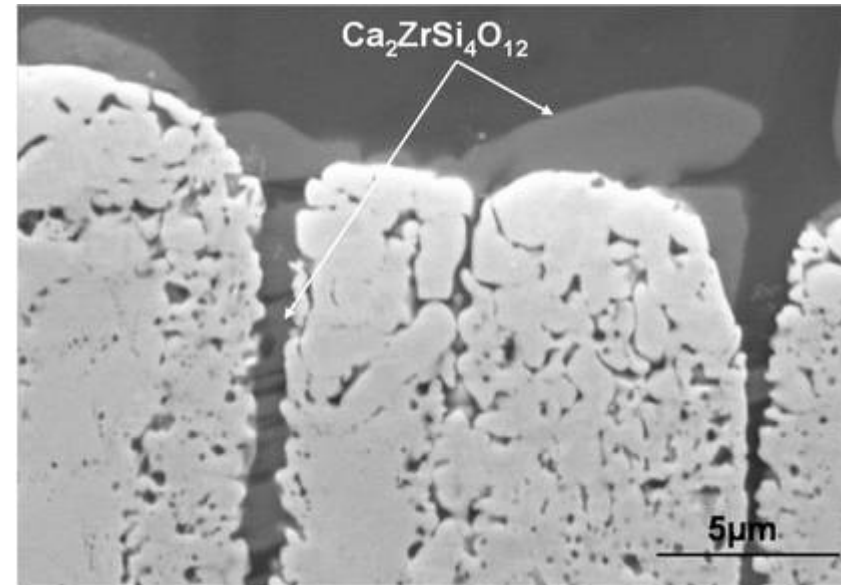
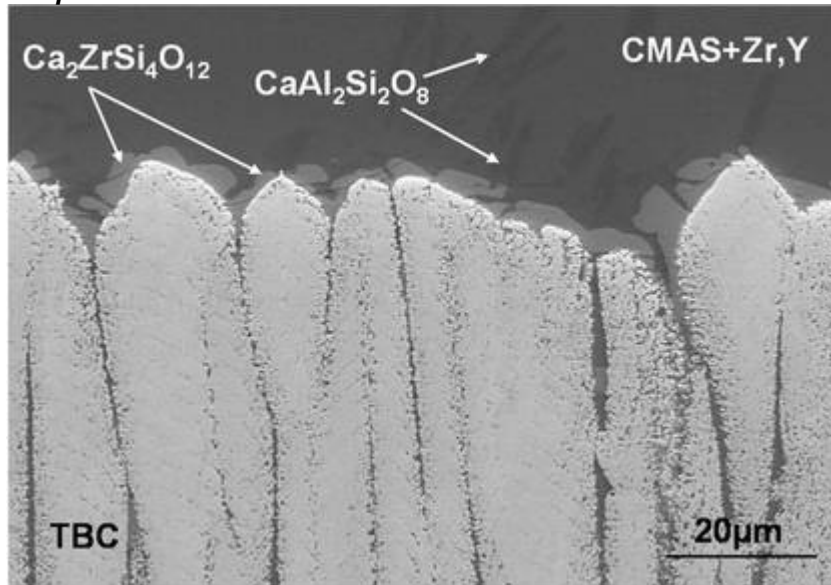


Journées GN-MEBA, SFC, Les Ulis, 6-7 juin 2013

Dissolution de la BT dans le CMAS fondu et diffusion des cations  $\text{Zr}^{4+}$  and  $\text{Y}^{3+}$  dans le CMAS

## 2.2 interaction BT/CMAS

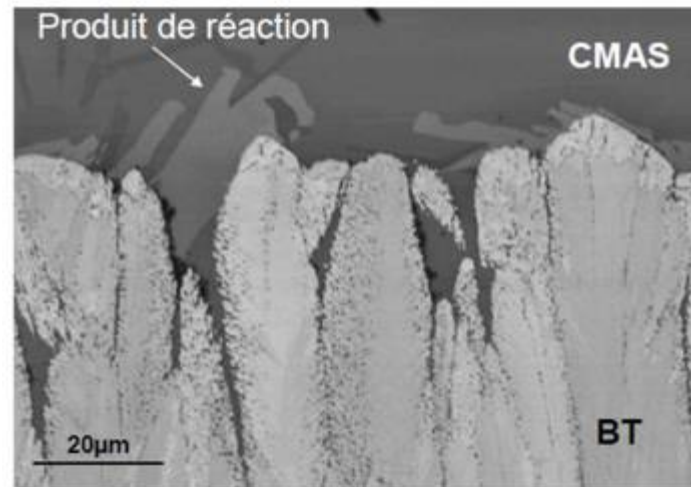
Après 4h à 1200° C



- CMAS enrichi avec de faibles quantités de Zr and Y ( $\leq 1$ atom%), près de l'interface BT/CMAS mais aussi plus loin dans le CMAS (voir profil de concentration)
- Dissolution de la BT dans le CMAS fondu et diffusion des cations Zr<sup>4+</sup> and Y<sup>3+</sup> dans le CMAS
- Attaque en périphérie (hauts de colonnes, barbules) mais aussi intracolonnaire
- Formation de deux nouvelles phases : Ca<sub>2</sub>ZrSi<sub>4</sub>O<sub>12</sub> et CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (anorthite) (analyse EDS semiquantitative, DRX et EBSD) → Ca<sub>2</sub>ZrSi<sub>4</sub>O<sub>12</sub>

# Reconnaissance de la structure de la phase $\text{Ca}_2\text{ZrSi}_4\text{O}_{12}$ par EBSD

Après 4h à 1200° C



## $\text{Ca}_2\text{ZrSi}_4\text{O}_{12}$

monoclinic P21/m  $a=7.40 \text{ \AA}$   $b=13.64 \text{ \AA}$   $c=5.32 \text{ \AA}$   
 $\alpha=90^\circ$   $\beta=108.89^\circ$   $\gamma=90^\circ$

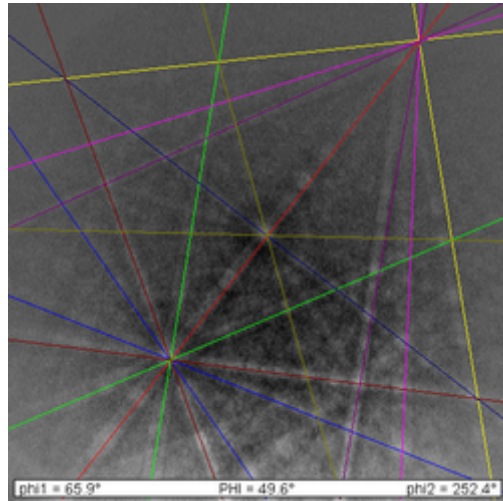
## $\text{Ca}_3\text{ZrSi}_2\text{O}_9$

monoclinic P21/c  $a=7.36 \text{ \AA}$   $b=10.18 \text{ \AA}$   $c=10.45 \text{ \AA}$   
 $\alpha=90^\circ$   $\beta=90.87^\circ$   $\gamma=90^\circ$

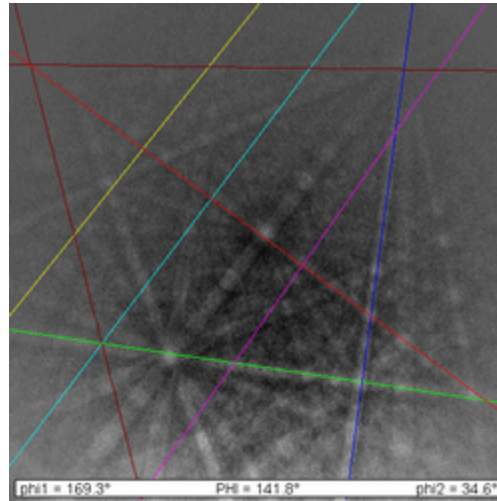
## $\text{CaZrSi}_2\text{O}_7$

monoclinic C2/m  $a=6.87 \text{ \AA}$   $b=8.67 \text{ \AA}$   $c=4.70 \text{ \AA}$   
 $\alpha=90^\circ$   $\beta=101.74^\circ$   $\gamma=90^\circ$

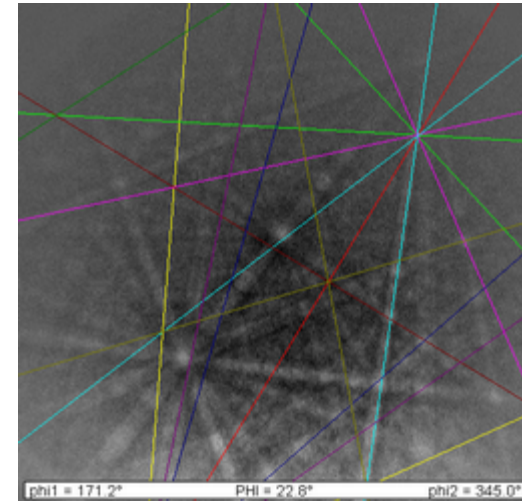
# Reconnaissance de la structure de la phase $\text{Ca}_2\text{ZrSi}_4\text{O}_{12}$ par EBSD



$\text{Ca}_2\text{ZrSi}_4\text{O}_{12}$



$\text{Ca}_3\text{ZrSi}_2\text{O}_9$



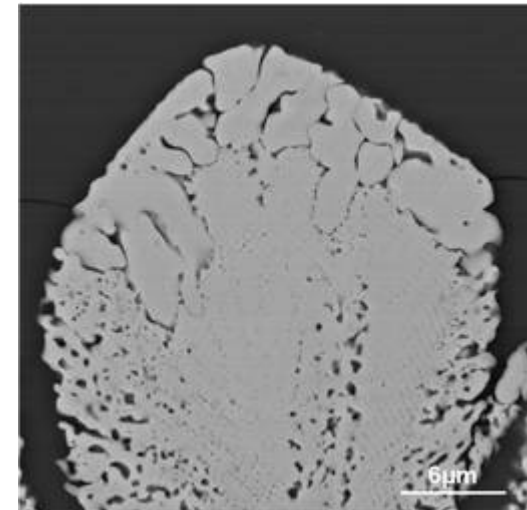
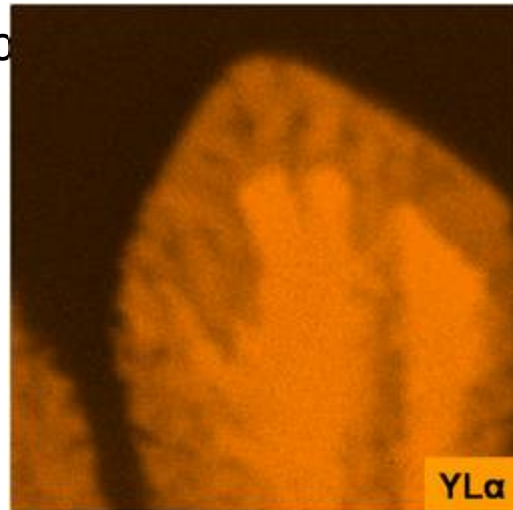
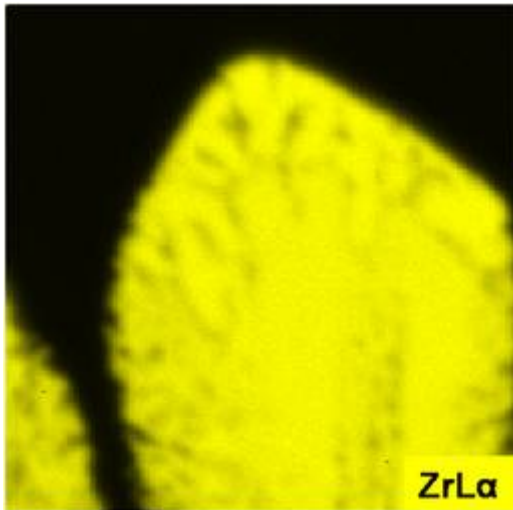
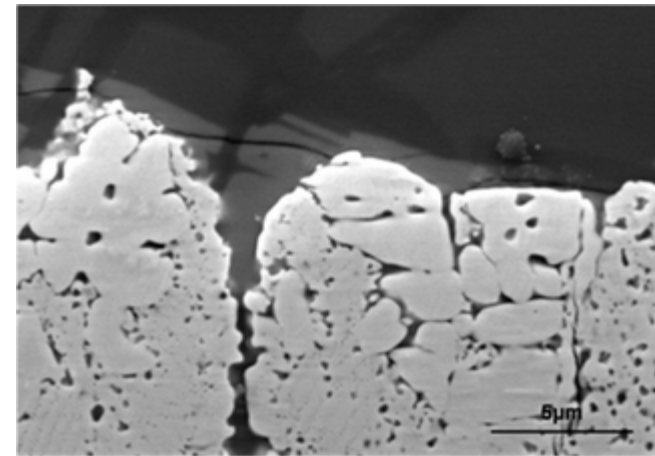
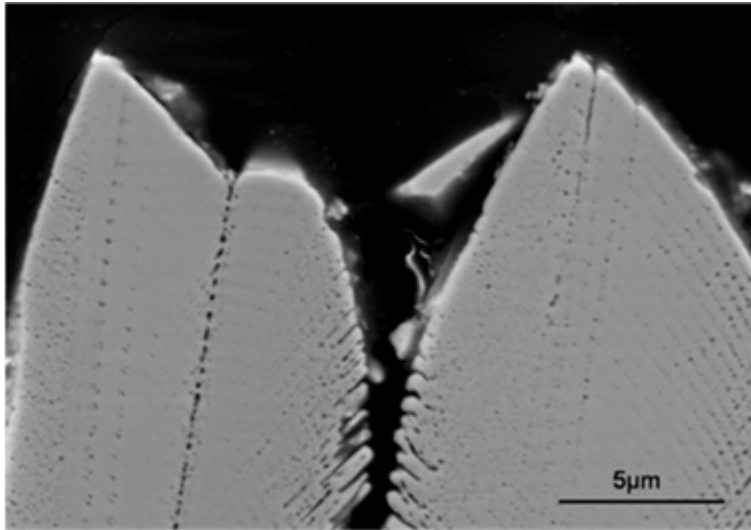
$\text{CaZrSi}_2\text{O}_7$

Journées GN-MEBA, SFC, Les Ulis, 6-7 juin 2013

- cliché de diffraction EBSD de cette phase
- indexation automatique par le logiciel avec plusieurs hypothèses de structure cristallographique
- meilleure indexation avec  $\text{Ca}_2\text{ZrSi}_4\text{O}_{12}$

## 2.3 transformation morphologique de la BT

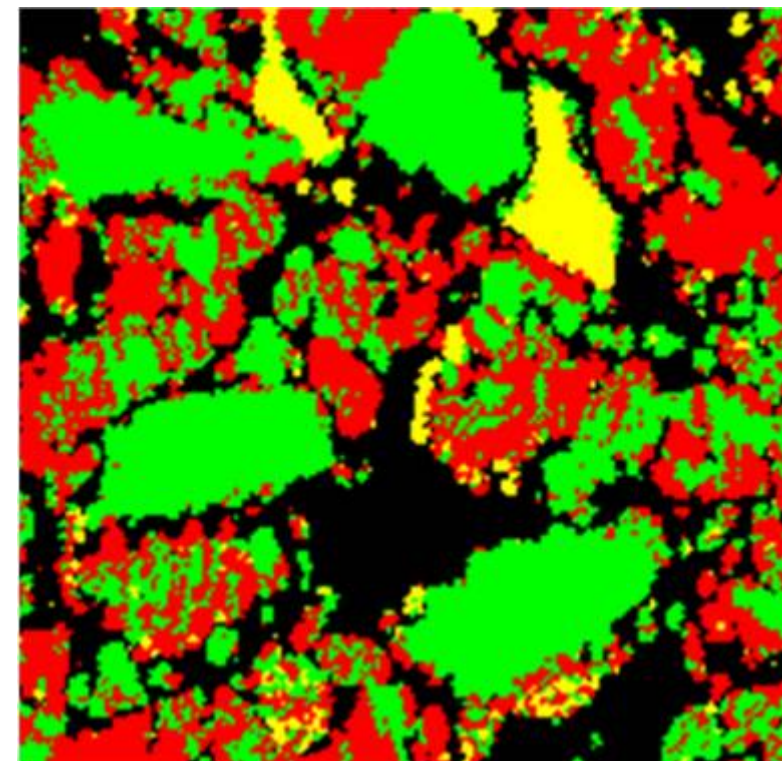
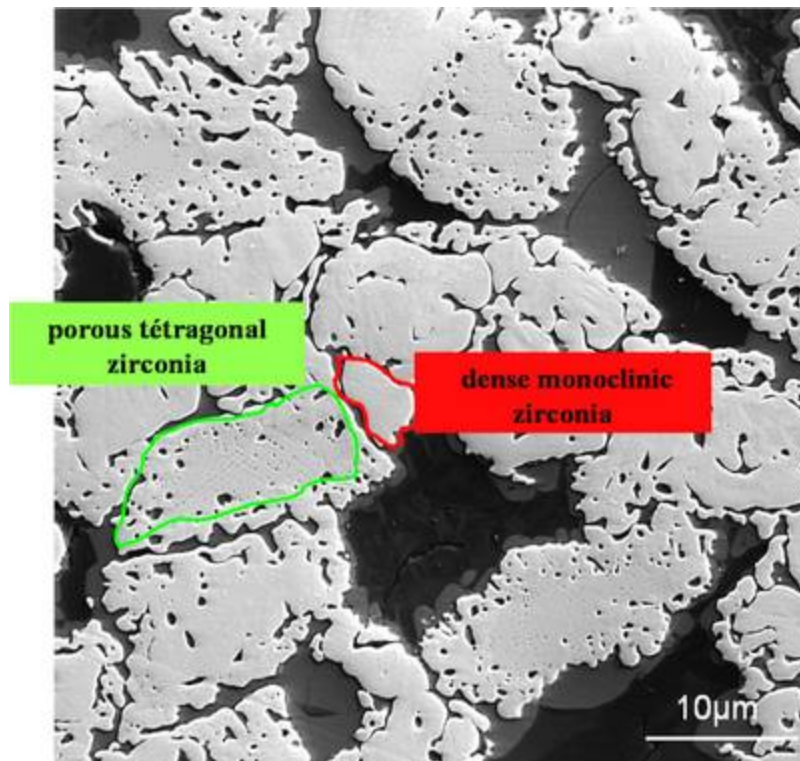
morphologie globulaire dense






globules denses d'YSZ appauvris en yttrine

## 2.4 transformation tetragonale → monoclinique (cartographie de phase EBSD)

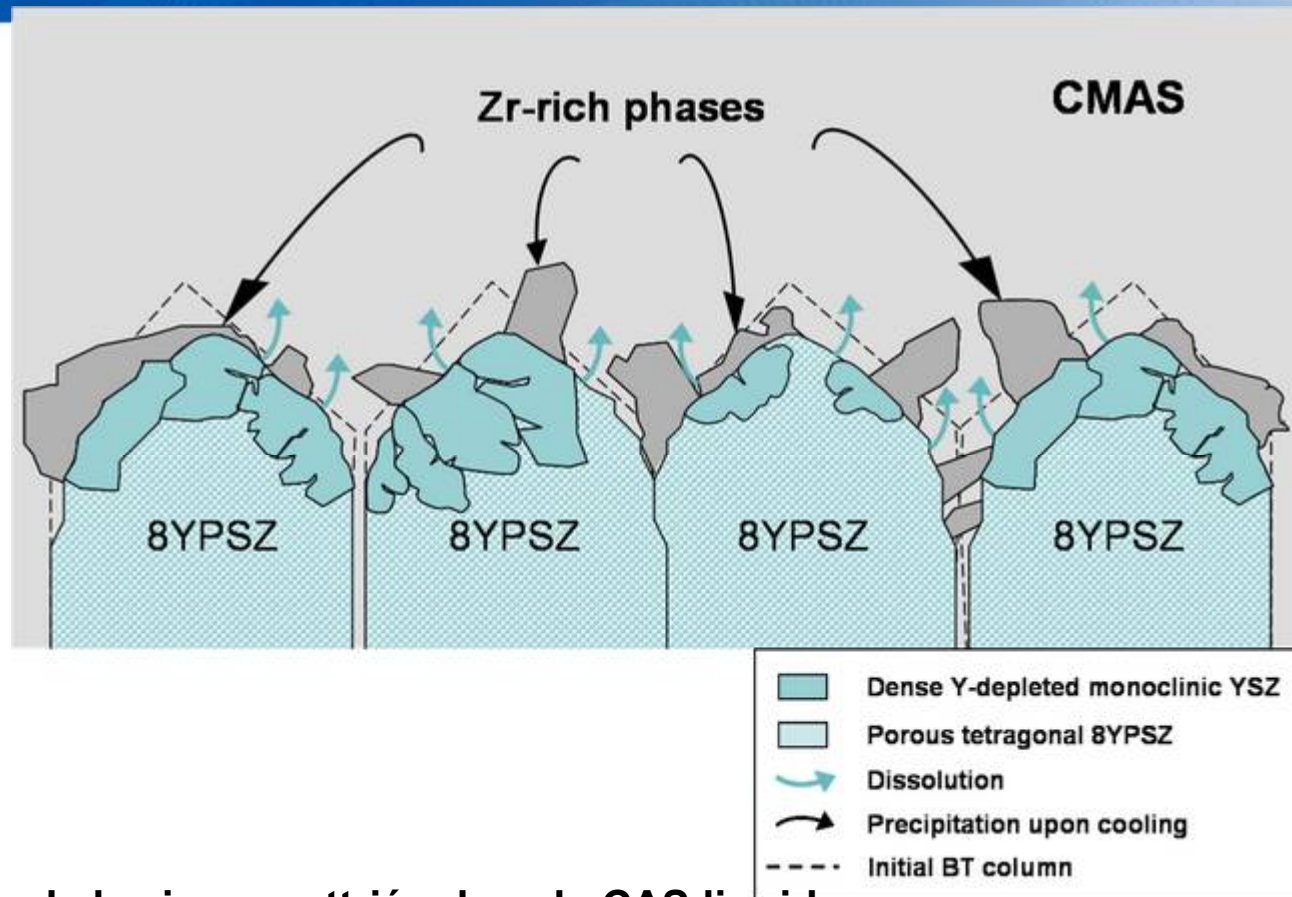
Après 63h à 1200° C



Coupe parallèle à l'interface

	$Ca_2ZrSi_4O_{12}$
	$ZrO_2 + Y_2O_3$ tétragonal
	$ZrO_2 + Y_2O_3$ monoclinic

## 2.5. Mécanisme de réaction



Journées GN-MEBA, SFC, Les Ulis, 6-7 juin 2013

- Dissolution de la zircone yttrée dans le CAS liquide
- Diffusion de  $Zr^{4+}$  et  $Y^{3+}$
- Lorsque la limite de solubilité en Zr est atteinte
  - ⇒ Re-précipitation de YSZ globulaire appauvrie en  $Y_2O_3$  qui, au refroidissement se transforme en YSZ monoclinique
  - ⇒ Dans un deuxième temps, il y a reprécipitation de  $Ca_2ZrSi_4O_{12}$  et  $CaAl_2Si_2O_8$  (anorthite)

# CONCLUSIONS

- Dégradation par les CMAS observée sur des aubes militaires de turbine HP
- « Reproduction » au laboratoire de l'interaction CMAS/BT, avec un CMAS modèle (CAS, point de fusion 1170°C) et en conditions isothermes.
- L'utilisation d'un système modèle permet d'étudier plus facilement l'interaction CMAS/BT et ainsi d'accéder aux mécanismes de réaction
- **Nécessité d'utiliser et coupler différentes techniques**
- **de caractérisation et d'analyse microstructurales**