

Réalisation d'une barrière de diffusion sur un dépôt céramique par projection plasma

Geoffroy BERARD^{1*}, Patrice BRUN¹, Jacques LACOMBE¹, Ghislain MONTAVON²,
Alain DENOIRJEAN²

¹CEA Marcoule Valrhô, DEN/DTCD/SCDV/LDPV, BP 17171, 30207 Bagnols-sur-Cèze cedex

²SPCTS-UMR CNRS 6638, Faculté des Sciences et Techniques, Université de Limoges, 123 avenue Albert Thomas, 87060 Limoges cedex

* (auteur correspondant : geoffroy.berard@cea.fr)

Résumé - Les dépôts de matériaux céramiques réalisés par projection à la torche à plasma d'arc soufflé sont des solutions efficaces pour constituer divers types de couches protectrices sur une structure en acier en raison de leurs excellentes propriétés physico-chimiques.

Cet article présente la solution envisagée afin de réduire au maximum la porosité traversante liée au dépôt pour à la fois former une barrière de diffusion, assurer l'isolation électrique des revêtements et garantir leur pérennité.

1. Introduction

Les céramiques possèdent d'excellentes propriétés intrinsèques telles que la rigidité diélectrique, le comportement réfractaire et l'inertie chimique. Cette polyvalence permet la sollicitation de ces matériaux dans des environnements extrêmes.

Cette étude porte sur l'isolation électrique de structures métalliques placées dans un environnement sévère caractérisé par des sollicitations thermiques cycliques superposées à une température moyenne de fonctionnement élevée et par des sollicitations chimiques par corrosion. La protection de ces structures est assurée par un dépôt d'alumine élaboré par projection thermique à la torche à plasma d'arc soufflé (projection plasma). Ce choix est justifié par la souplesse de ce procédé permettant une bonne cohésion de "l'assemblage métal/céramique" et par les propriétés intrinsèques de l'alumine capable de supporter les contraintes liées à cet environnement.

Ces revêtements présentent une structure lamellaire caractéristique de leur mode d'élaboration (l'impact, l'écrasement et la solidification de particules fondues et accélérées par le jet de plasma). Les défauts résultant de l'empilement stochastique de ces lamelles forment un réseau interconnecté ouvert à la surface de pores. Les caractéristiques de ce réseau, comme le taux global de pores, les distributions de leur taille et de leur forme, le taux de connectivité du réseau, etc., dépendent des paramètres opératoires d'élaboration des dépôts. Ce réseau est composé de fissures inter- et intra-lamellaires et de pores globulaires et toroïdaux [1]. La connectivité de ce réseau est une caractéristique se révélant très gênante dans le cas considéré ici. Elle permet la diffusion d'éléments corrosifs dans le dépôt qui induit une réaction chimique avec la structure métallique qui conduit à la décohésion du dépôt suite à la croissance de produits de corrosion. Il en résulte la perte de l'isolation électrique, dramatique pour le fonctionnement du système.

Différents moyens, tels que la refusion *in situ* par laser [2], l'électro-dépôt [3] ou l'imprégnation [4] permettent d'obturer la porosité ouverte liée à ce type de dépôt. Le procédé choisi pour notre application est l'imprégnation au phosphate d'aluminium, composé caractérisé par une excellente réactivité chimique avec l'alumine.

Le but de cette étude est de caractériser l'évolution de la rigidité diélectrique par la mesure de la tension de claquage des dépôts d'alumine imprégnés en fonction de sollicitations thermiques (vieillessement et cyclages thermiques) et la distribution granulométrique de la poudre utilisée pour élaborer les dépôts.

2. Protocoles expérimentaux

Les dépôts plasma d'alumine sont construits avec des poudres présentant des distributions granulométriques différentes. Ce paramètre influence en effet l'architecture des dépôts qui influe à son tour sur la complaisance (généralement par microfissuration) aux sollicitations thermiques des dépôts.

Les dépôts bruts de projection et imprégnés ont subi des cycles thermiques à haute température (150°C – 850°C) ou un vieillissement thermique à 350°C pendant 400 heures [5]. Au cours de ces tests, la tension de claquage de dépôts est mesurée pour évaluer son évolution en fonction de la dégradation de la microstructure par contraintes thermiques.

Les dépôts d'alumine non imprégnés ont subi les mêmes caractérisations pour évaluer l'influence de l'imprégnation sur les performances des revêtements.

2.1. Architecture des dépôts

Les revêtements d'alumine, d'une épaisseur moyenne de 200 μm , ont été élaborés sur l'une des faces d'éprouvettes cylindriques ($\phi = 25 \text{ mm}$, $e = 6 \text{ mm}$) en acier inoxydable de type X2 CrNi 19-11 ayant préalablement subi un traitement de sablage avec des particules de corindon blanc de 250 μm de dimension moyenne en vue d'obtenir un rugosité moyenne de l'ordre de 3 μm . Pour garantir l'ancrage mécanique du dépôt de céramique, une sous-couche métallique intermédiaire à base nickel (de type NiAl) est élaborée préalablement par projection à la flamme supersonique.

Des poudres d'alumine α de distributions granulométriques différentes ont été mises en oeuvre pour élaborer les dépôts, Tableau 1.

| Nomenclature | B1 | B2 | B3 | B4 |
|-----------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| Distribution | $d_{10} < 1 \mu\text{m}$ | $d_{10} < 5 \mu\text{m}$ | $d_{10} < 22 \mu\text{m}$ | $d_{10} < 5 \mu\text{m}$ |
| granulométrique | $d_{90} < 10 \mu\text{m}$ | $d_{90} < 45 \mu\text{m}$ | $d_{90} < 45 \mu\text{m}$ | $d_{90} < 22 \mu\text{m}$ |

Tableau 1 : Nomenclature des dépôts d'alumine en fonction de leur granulométrie.

La poudre de type B1 présente une plage granulométrique resserrée et extrêmement fine en regard des standards habituels utilisés en projection plasma (un système d'injection spécifique a été employé pour injecter cette poudre dans le jet de plasma). La poudre de type B2, à l'inverse, présente une distribution granulométrie élargie. Quant aux poudres de type B3 (granulométrie standard en projection plasma) et B4, elles représentent respectivement les fractions haute et basse de la distribution B2.

2.2. Imprégnation au phosphate d'aluminium

La solution d'imprégnation est fabriquée à partir d'hydroxyde d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_3$ et d'acide phosphorique H_3PO_4 en appliquant le protocole de Vippola [4]. Cette solution est appliquée au badigeon sur les dépôts qui subissent alors le traitement thermique afin de former le phosphate d'aluminium. Le rendement de consommation de la solution fabriquée est estimé à $1,5 \text{ l/m}^2$ dans le cas de ce mode opératoire.

2.3. Caractérisation de la rigidité diélectrique

La rigidité diélectrique est caractérisée par la mesure de la tension de claquage au moyen d'un appareillage électrique capable de fournir une tension alternative maximale de 2000 V à une fréquence de 50 Hz. La valeur moyenne de la tension de claquage est calculée sur la base de 5 mesures réalisées avec un taux de montée de 100 V/s.

2.4. Sollicitations thermiques

Les différents revêtements d'alumine ont subi des cycles thermiques sévères entre 850 et 150°C à l'aide d'une flamme oxyacétylénique sous-stoechiométrique et un refroidissement par air comprimé. La température est mesurée au centre du substrat métallique à l'aide d'un thermocouple de type K relié à une interface d'acquisition enregistrant les données toutes les deux secondes.

Des tests de vieillissement en four à moufle à l'atmosphère ont été réalisés à une température de 350°C pendant 400 heures. La caractérisation de la tension de claquage a été effectuée dans ce cas à différents intervalles de temps (50 heures, 150 heures et 400 heures).

2.5. Microstructure

Les phases cristallisées de phosphates d'aluminium sont identifiées par diffraction des rayons X (Philips X'Pert).

3. Résultats et discussion

La tension de claquage de chaque dépôt d'alumine brut de projection et imprégné est supérieure à 2000 V avant sollicitations thermiques.

3.1 Microstructure des revêtements imprégnés

Le phosphate d'aluminium est cristallisé en différents polymorphes : métaphosphate d'aluminium $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ (JCPDS 13-266), cyclohexaphosphate d'aluminium $\text{Al}_2\text{P}_6\text{O}_{18}$ (JCPDS 39-159), berlinite AlPO_4 (JCPDS 10-423) et phosphate hydraté $\text{H}_2\text{AlP}_3\text{O}_{10}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (JCPDS 48-354).

Ces résultats sont conformes aux analyses thermiques de Vippola [5] sur la structure de phase complexe du phosphate d'aluminium et la présence résiduelle de phosphates hydratés. La berlinite AlPO_4 est également une phase problématique car elle est présente une transition de phase berlinite-cristobalite à 778°C [6].

3.2 Vieillissement thermique

Les tensions de claquage des dépôts d'alumine B2, B3 et B4 bruts de projection ou imprégnés n'ont pas varié durant les 400 heures de ce test.

Par contre, les dépôts B1 bruts de projection voient leur tension de claquage moyenne diminuer à 1750 V après 50 heures, à 1850 V après 150 heures et 1600 V après 400 heures. L'augmentation de la tension de claquage de 1750 V à 1850 V s'explique aisément par l'hétérogénéité de l'épaisseur des dépôts qui influe directement sur cette valeur. Le vieillissement thermique à 350°C pendant 400 heures entraîne une diminution de 400 V de la tension de claquage sur le revêtement B1.

3.3 Chocs thermiques

3.3.1 Dépôts d'alumine bruts de projection

Les dépôts d'alumine bruts de projection ont subi des cycles thermiques entre 850°C et 150°C avec une mesure de la tension de claquage tous les cinq cycles. Dès que la tension de claquage enregistre une diminution de plus de 5%, le test est arrêté et le nombre de cycles enregistré, Tableau 2.

| | B1 | B2 | B3 | B4 |
|---------------------------------|------|------|--------|------|
| Nombre de cycles | 25 | 30 | 50 | 50 |
| Tension de claquage moyenne (V) | 1550 | 1800 | > 2000 | 1900 |

Tableau 2 : *Evolution de la tension de claquage des différents dépôts d'alumine en fonction du nombre de cycles thermiques.*

Le dépôt d'alumine B3 enregistre les meilleurs résultats avec aucune diminution de sa tension moyenne de claquage après 50 cycles thermiques correspondant au nombre de cycles nécessaires pour observer une chute de la rigidité diélectrique du dépôt B4.

La tension moyenne de claquage des dépôts B1 chute de plus de 450 V après 25 cycles ce qui confirme les résultats du vieillissement thermique et une microstructure non complaisante aux sollicitations thermiques qui entraîne la perte des propriétés diélectriques. Quant au dépôt B2, les résultats restent inférieurs à ceux enregistrés pour les dépôts B3 et B4.

3.3.2 Dépôts d'alumine imprégnés

Les résultats se sont révélés catastrophiques pour les revêtements imprégnés qui sont délaminés en totalité à l'interface sous-couche / dépôt après 1 ou 2 cycles à 850°C. Ainsi, le traitement d'imprégnation diminue considérablement la résistance aux chocs thermiques à 850°C. Cela, s'explique aisément en raison de la structure des différents dépôts. Les revêtements bruts de projection présentent une microstructure poreuse très complaisante aux chocs thermiques car le processus de microfissuration est directement stoppé par cette porosité. Le fait d'obturer cette architecture poreuse par imprégnation n'annihile plus la propagation des fissures.

Ce phénomène explique la diminution de la résistance aux chocs thermiques des dépôts d'alumine imprégnés mais n'est pas suffisant pour justifier une délamination aussi brutale des

dépôts. D'autres raisons très vraisemblables peuvent être la transition de phase de la berlinite $AlPO_4$ en cristobalite à $778^\circ C$ et, plus probablement encore, la désorption brutale de l'eau renfermée dans les phosphates hydratés.

Pour comparer les tenues respectives des différents revêtements d'alumine, des cycles thermiques ont alors été réalisés entre $650^\circ C$ et $150^\circ C$, Tableau 3. Les résultats sont similaires à ceux obtenus pour les dépôts d'alumine bruts de projection.

| | B1 | B2 | B3 | B4 |
|-------------------------|--|------------------------------------|--------------------------------------|---------------------|
| Nombre de cycles | 5 | 10 | 10 | 10 |
| Tension de claquage (V) | 1300 | > 2000 | > 2000 | > 2000 |
| Remarques | Délamination des trois-quarts du dépôt | Délamination de la moitié du dépôt | Délamination légère du bord du dépôt | Aucune délamination |

Tableau 3 : *Caractérisation des différents dépôts d'alumine imprégnés après des cycles thermiques entre $150^\circ C$ et $650^\circ C$.*

Les dépôts B1 présentent encore une diminution marquée de leur tension moyenne de claquage (chute de plus de 700 V après 5 cycles) et une délamination importante comme pour le dépôt B2. Les dépôts d'alumine B3 et B4 présentent ici encore les meilleurs comportements. La figure 1 présente la variation de la vitesse moyenne de montée en température des échantillons soumis au flux de chaleur de la torche en fonction du nombre de cycles réalisés entre $150^\circ C$ et $650^\circ C$ pour les dépôts d'alumine B3 et B4. La montée en température est plus rapide pour les dépôts B4 ce qui traduit une conductivité thermique plus importante qui engendre une dégradation plus rapide de ce dépôt lors de chocs thermiques. Par contre, en configuration de vieillissement thermique et si l'assemblage "inox/alumine" est refroidi en face arrière, cette caractéristique permettrait une meilleure dissipation de la chaleur selon l'efficacité du refroidissement et donc une plus grande durée de vie en service.

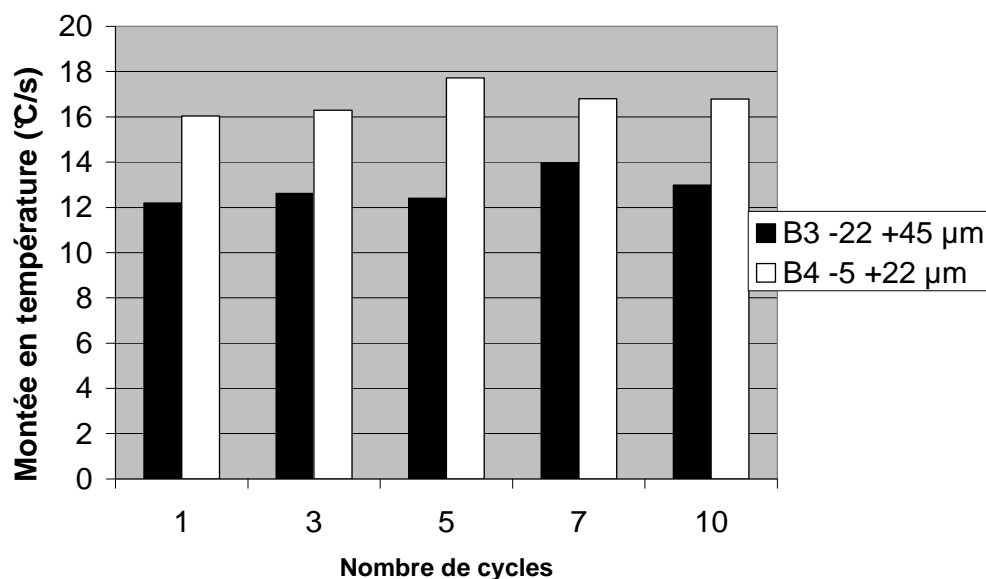


Figure 1 : *Histogramme des vitesses de montée en température pour les dépôts imprégnés d'alumine B3 et B4 en fonction du nombre de cycles thermiques entre $150^\circ C$ et $650^\circ C$*

4. Conclusion

Les revêtements d'alumine projetés par plasma utilisés pour l'isolation électrique de structure inox présentent une porosité ouverte interconnectée dans la totalité de leur volume. Cette particularité permet la diffusion de gaz qui induisent une corrosion sèche du substrat métallique qui engendre à son tour à terme la délamination du dépôt par croissance des produits de corrosion et donc la perte de l'isolation électrique.

Pour éliminer ce processus de corrosion, il est nécessaire de pratiquer un post-traitement capable d'obturer cette porosité ouverte pour former une barrière de diffusion. L'étude est centrée sur l'application du protocole élaboré par Vippola. L'ensemble doit résister à un vieillissement thermique à 350°C imposé par le mode de fonctionnement de notre application. Cette étude se propose de caractériser le procédé d'imprégnation au phosphate d'aluminium vis-à-vis du vieillissement et de contraintes sévères par chocs thermiques pour étudier l'évolution de la tension de claquage. Le spectre de cette étude a été élargi avec la réalisation de dépôts d'alumine à partir de poudres présentant plusieurs distributions granulométriques comprises entre 1 et 45 μm .

Tous les dépôts vieillis à une température de 350°C pendant une durée de 400 heures n'ont subi aucune variation de leur rigidité diélectrique exceptés ceux élaborés avec une distribution granulométrique de +1 -10 μm qui s'avère donc inadapté aux contraintes en service. Des chocs thermiques entre 150°C et 850°C ont permis de sévérer les tests et ont montré une très faible résistance des dépôts imprégnés par rapport aux dépôts bruts de projection se traduisant par leur délamination quasi-immédiate. Ce comportement s'explique par l'obturation de la porosité qui apporte moins de complaisance aux contraintes thermomécaniques aux dépôts qui se dégradent alors plus rapidement. De plus, les analyses par diffraction des rayons X révèlent la présence de phosphates hydratés (en accord avec les analyses thermiques de Vippola) dans les dépôts imprégnés qui désorbent leur eau à ces hautes températures.

Pour comparer l'influence de la distribution granulométrique de la poudre, différents dépôts imprégnés ont été testés suivant des cycles thermiques entre 150°C et 650°C. Ceci a permis de confirmer les faibles propriétés thermiques dans ces conditions des dépôts élaborés avec une distribution granulométrique fine (+1 -10 μm) ou large (+5 -45 μm). Par contre, les dépôts élaborés avec des distributions restreintes +22 -45 μm et +5 -22 μm présentent d'excellentes propriétés pour le mode de fonctionnement considéré car ils conservent la quasi-totalité de leurs propriétés grâce à une microstructure adaptée.

Références

- [1] S. Beauvais, Etude de l'influence de la porosité sur les propriétés électriques de dépôts réalisés par projection plasma, *Thèse de Doctorat*, Ecole des Mines de Paris, (2003).
- [2] G. Antou, Améliorations de revêtements barrières thermiques par un procédé de refusion laser in-situ utilisant un laser à diodes, *Thèse de Doctorat*, Université Louis Pasteur – Strasbourg I, (2004).
- [3] R. Westergard and S. Hogmark, Sealing to improve the wear properties of plasma sprayed alumina by electro-deposited Ni, *Wear*, 256(11-12) (2004), 1153-1162.
- [4] M. Vippola, S. Ahmaniemi, J. Keränen, P. Vuoristo, T. Lepistö, T. Mäntylä and E. Olsson, Aluminum phosphate sealed alumina coating: characterization of microstructure, *Mat. Sci. Eng.*, A323(1-2) (2002), 1-8.
- [5] M. Vippola, J. Vuorinen, P. Vuoristo, T. Lepistö and T. Mäntylä, Thermal analysis of plasma sprayed oxide coatings sealed with aluminum phosphate, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 22 (2002), 1937-1946.
- [6] W. Zhenjie, Y. Danian, An investigation of the phase transformation of AlPO_4 at high pressure and high temperature, *Sci. Geol. Sin.*, 3 (1990), 287-293.