

# Caractérisation de dépôts céramique élaborés par plasma imprégnés par une solution de phosphate d'aluminium soumis à un environnement sévéré

Alexiane ABBADIE<sup>1</sup>, Patrice BRUN<sup>1\*</sup>, Jacques LACOMBE<sup>1</sup>, Alain DENOIRJEAN<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Commissariat à l'Energie Atomique Marcoule DEN/DTC/SCDV/LDPV  
BP 17171 – 30207 Bagnols sur Cèze Cedex

<sup>2</sup>Science des Procédés Céramiques et de Traitements de Surface-UMR CNRS 6638

Faculté des sciences et techniques – 123, avenue Albert Thomas – 87060 Limoges Cedex

\*(auteur correspondant : [patrice.brun@cea.fr](mailto:patrice.brun@cea.fr))

**Résumé** -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, avec notamment de hautes températures et des flux thermiques élevés. 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.

## 1. Introduction

Le système est un four pour l'élaboration de matériaux purs à haute température (matériaux tels que les oxydes fondus ou métaux). La fusion de la charge est obtenue par couplage électromagnétique au cœur de la fonte (induction ou torche plasma). De cette fusion résulte des forces de convection au sein du bain conducteur électrique et du rayonnement thermique. Dans ce dispositif, la mise en œuvre de fortes tensions électriques nous contraint à garantir l'isolation électrique entre la fonte et la structure métallique du four et également entre les différents éléments de la structure métallique.

Cet article décrit la conception et le comportement de dépôts multicouches isolants électriques déposés sur les parois métalliques internes du four en acier inoxydable 304L placées dans un environnement sévéré quantifié. En réacteur fermé, les flux thermiques importants aux parois (compris entre 50 et 100 W.cm<sup>-2</sup>), les températures élevées (la température de peau de la structure métallique atteint 400°C et la température au sein de la fonte est de l'ordre de 1200°C) imposent aux parois métalliques du four refroidies des contraintes thermiques et thermomécaniques. De plus, les effluents liquides et gazeux corrosifs (vapeurs nitreuses notamment) au sein de l'enceinte soumettent la structure à des contraintes chimiques.

Les caractéristiques de l'assemblage final doivent donc répondre aux différentes contraintes qui lui sont imposées et garantir l'isolation électrique avec la fonte (supérieure à 2000 V en continu).

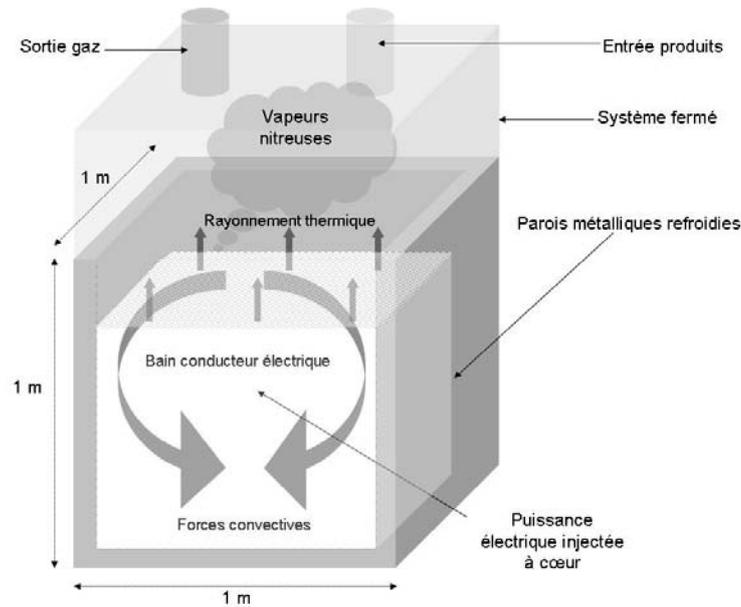


Figure 1 : Schéma du procédé

Le dépôt est constitué d'une sous-couche métallique à base nickel permettant une accommodation des coefficients linéaires de dilatation entre le substrat métallique et la couche diélectrique lors des cycles thermomécaniques ainsi qu'une meilleure cohésion au niveau de l'interface métal/céramique et d'une couche d'alumine élaborées par projection thermique plasma (APS). Ces procédés sont très bien adaptés pour la formation de revêtements sur un substrat métallique de grande superficie (de l'ordre de 5 mètres carré dans les cas étudiés).

Les céramiques, et notamment l'alumine, possèdent d'excellentes propriétés intrinsèques. Sa grande rigidité diélectrique (une tension de claquage de l'ordre de 3000 V sous 50 Hz pour un dépôt de 500  $\mu\text{m}$  élaboré par projection plasma) [1], son inertie chimique vis-à-vis de produits acides, ses propriétés d'isolation thermique (la conductivité thermique apparente de couches élaborées par projection thermique est de l'ordre de  $5 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ) [2], sa bonne tenue mécanique à haute température, sa dureté élevée (de l'ordre de 920  $\text{Hv}_{300\text{kg}}$  pour de l'alumine projetée, cette valeur dépendant du taux de phase dans le dépôt [3]), son excellente résistance à l'usure font de l'alumine un matériau très utilisé dans de nombreuses applications dans les industries de l'aéronautique, de l'électronique, de l'automobile ou du biomédical.

Les principaux inconvénients des revêtements céramiques élaborés par projection thermique sont leur structure orthotropique lamellaire et le coefficient de dilatation très différent des substrats métalliques habituellement considérés ( $\sim 6 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  pour de l'alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\sim 16 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  pour un acier inoxydable 304L à température ambiante). Cette configuration entraînent la formation de porosités et d'un réseau de microfissures ; l'ensemble donnant lieu à une porosité traversante interconnectée. C'est un problème majeur pour les applications nécessitant une barrière de diffusion puisqu'une percolation des effluents liquides et gazeux peut se produire au sein du réseau poreux interconnecté. Il en résulterait une annihilation des propriétés isolantes électriques du revêtement et/ou une corrosion de la sous-couche engendrant de ce fait une délamination du dépôt.

Il existe de multiples post-traitements effectués après projection thermique afin d'obstruer la porosité des couches comme par exemple la vitrification par laser ou faisceau d'électrons. Cependant ces procédés peuvent induire localement des contraintes thermiques importantes au sein du dépôt céramique provoquant des microfissurations lesquelles sont rédhibitoires dans le

cadre de notre application [4], [5]. De plus, ces techniques requièrent des équipements complexes et onéreux, qui ne sont pas simples à adapter aux traitements de surfaces de grandes dimensions.

Un émaillage de la structure métallique du four permettrait d'obtenir un revêtement empêchant toute interaction entre l'environnement du réacteur et les internes métalliques revêtus. Le différentiel de coefficient de dilatation existant entre ce dépôt et le substrat est important. De ce fait, les émaux ne peuvent accommoder correctement les contraintes thermomécaniques élevées de notre procédé. Il en résulte une délamination de l'émail.

Afin de pallier à la défaillance d'étanchéité et de créer une barrière électrique, une solution est de colmater toute porosité par une imprégnation au phosphate d'aluminium afin d'améliorer les propriétés du dépôt [6], [7]. Le but de cette étude est de qualifier et de quantifier l'évolution de propriétés intrinsèques des dépôts d'alumine imprégnés en fonction de tests de caractérisation. Ils permettent de simuler les contraintes engendrées par l'environnement sévère au sein du réacteur. Des mesures de rigidité électrique de chaque échantillon sont effectuées après chaque essai. Elles doivent être supérieures au seuil minimal établi dans le cahier des charges afin de valider l'ensemble du protocole.

## **2. Protocoles expérimentaux**

### **2.1. Descriptif des échantillons**

Pour cette étude, les substrats en acier inoxydable 304L sont des pions, représentatifs des géométries à recouvrir, de 26 mm de diamètre avec un rayon de courbure de 2 mm sur la face supérieure et de 6 mm d'épaisseur ayant préalablement subi un traitement de sablage avec des particules de corindon blanc de 250  $\mu\text{m}$  de diamètre moyen en vue d'obtenir une rugosité moyenne de l'ordre de 3  $\mu\text{m}$ . Pour garantir l'ancrage mécanique du dépôt de céramique, une sous-couche métallique intermédiaire à base nickel (de type Ni-Al 5%) de 100  $\mu\text{m}$  d'épaisseur moyenne est élaborée préalablement par projection à la flamme supersonique.

Pour élaborer les dépôts d'alumine de 200  $\mu\text{m}$  d'épaisseur moyenne par projection plasma, une poudre d'alumine alpha de distribution granulométrie comprise entre 5  $\mu\text{m}$  ( $d_{10}$ ) et 22  $\mu\text{m}$  ( $d_{90}$ ) (Medicoat, France) a été retenue. Ce choix est fondé sur des études antérieures menées par Bérard et al [8].

### **2.2. Protocole d'analyse**

Les trois bancs de caractérisation décrits ci-après permettent de simuler les contraintes thermiques, électriques et chimiques auxquelles est soumis le système lors d'un fonctionnement en mode dégradé.

#### **2.2.1. Caractérisation de la rigidité diélectrique**

La rigidité diélectrique est caractérisée par la mesure de la tension de claquage de la couche projetée au moyen d'un appareillage électrique capable de fournir une tension alternative maximale de 2000 V à une fréquence de 50 Hz. La connexion est assurée au moyen d'une pointe métallique offrant un rayon de courbure à son extrémité de l'ordre 0,2 mm appliquée sous une charge constante à la surface de la couche céramique. La valeur moyenne de la tension de claquage est calculée sur la base de 5 mesures. La tension est augmentée progressivement et l'intensité est relevée par l'intermédiaire d'un micro-ampèremètre.

Ces mesures sont effectuées soit en milieu "sec" (taux hygrométrique du jour), soit en milieu "humide". Dans ce dernier cas, une goutte de solution de chlorure de potassium à 73

g.l<sup>1</sup> est prélevée à l'aide d'une micropipette pour la déposer sur le revêtement sans engendrer de contact avec les parties métalliques non revêtues. La pointe est ensuite placée au niveau de la goutte.

### ***2.2.2. Sollicitations thermiques par tests de vieillissement***

Le vieillissement est réalisé dans un four sous air. Le but de ces essais est de reproduire un procédé où les températures de peau du système sont de 350°C et qui fonctionnent sur de longues durées.

Une première série d'échantillons est soumise à une température de 350°C pendant 400 heures et une seconde série à une température critique de 500°C pendant 500 heures. Pour cette seconde série d'essais, les conditions expérimentales fixées correspondent respectivement à la température maximale atteinte sur la surface interne des parois métalliques et au temps d'un essai longue durée laboratoire. Elles sont comparables à celles fixées lors des essais à l'échelle 1.

### ***2.2.3. Sollicitations thermiques par tests de chocs thermiques***

Ce banc permet d'estimer simultanément la tenue de matériaux solides d'une part en cycles thermiques (différentiel de température donné obtenu par une montée en température rapide suivie d'une trempe avec un jet d'air comprimé) et d'autre part, en flux thermique imposé. Les puissances imposées sont centrées sur 0,5 MW/m<sup>2</sup> et au maximum atteignent 1 MW/m<sup>2</sup>. Ce banc utilise des gaz comburants (air, oxygène) et combustible (propane).

Un pion est placé sur un porte-échantillon. Le contrôle de la température du dépôt est assuré par l'insertion d'un thermocouple de type K dans le pion. L'échantillon est soumis à une flamme oxy-propane ou aéro-propane suivant le flux thermique que l'on souhaite imposer. Lorsque le pion atteint la température de consigne, le bras du porte-échantillon s'enclenche et amène le pion sous le jet d'air de refroidissement. Lorsque la température de consigne est atteinte, le pion est de nouveau amené sous la flamme.

Dans une première série d'essais, les dépôts sont soumis à des cycles thermiques compris entre 850 et 150°C afin de reproduire des phases accidentelles à hautes températures. Puis dans une seconde série d'essais, la température maximale est abaissée de 850 à 650°C.

## **3. Résultats et discussion**

Des tests ont été effectués sur 3 échantillons inox revêtus d'un dépôt alumine projeté par plasma. Ceux-ci ont été réalisés dans des conditions différentes de traitement thermique.

La mesure de rigidité diélectrique des dépôts bruts de projection et imprégnés en milieu sec donne des tensions de claquage égales ou supérieures à 2000 V. Les différences de tension de claquage en milieu sec et en milieu humide sont significatives, comme nous pouvons le voir sur le tableau ci-après.

Le post traitement thermique d'imprégnation à 350°C pendant 20 heures permet d'obtenir un dépôt avec une rigidité diélectrique pratiquement deux fois supérieure à un dépôt imprégné ayant subi un traitement thermique à trois paliers isothermes d'une durée respective de deux heures (paliers à 100, 200 et 300°C). En effet, ces paliers de courtes durées ne permettent pas d'obtenir la cinétique chimique nécessaire à la solution et au dépôt d'alumine pour réagir de façon à s'infiltrer dans les pores du dépôt d'alumine.

Dans de dernier cas, toute ou partie de la porosité interconnectée du dépôt d'alumine est comblée par la solution d'imprégnation puisque nous obtenons une tension de claquage proche de 2000 V, soit proche de celle obtenue en milieu sec.

	En milieu sec (Volts)	En milieu humide (Volts)
Dépôt d'alumine brut de projection	$\geq 2000$	641
Dépôt d'alumine après une imprégnation au phosphate d'aluminium avec un traitement thermique de trois paliers isothermes à 100, 200 et 350°C pendant 2 heures chacun	$\geq 2000$	976
Dépôt d'alumine après une imprégnation au phosphate d'aluminium traité thermiquement avec un palier isotherme à 350°C pendant 20 heures	$\geq 2000$	1708

*Tableau 1 : Tension moyenne de claquage de dépôts d'alumine brut de projection et imprégnés par une solution au phosphate d'aluminium*

### 3.1. Vieillessement

Les deux séries (400 heures à 350°C ou 500 heures à 500°C) d'essais donnent des résultats identiques. Les tensions de claquage, en milieu sec, des dépôts d'alumine imprégnés au phosphate d'aluminium n'ont pas variées après un cycle thermique de 400 heures à 350°C ou de 500 heures à 500°C.

En milieu humide, on observe une amélioration des tensions de claquage puisque celles-ci s'amorcent à partir de 1400 V contre 1000 V avant sollicitations thermiques. Cette augmentation peut s'expliquer i) par la profondeur de l'infiltration de l'imprégnant au sein du revêtement et/ou ii) l'élimination totale de phases hydratées de phosphate d'aluminium durant ce test. A de telles températures, le frittage des microfissures qui n'ont pas été imprégnées par la solution peut être l'explication d'une telle augmentation de la tension de claquage. Cependant, des études complémentaires sont nécessaires afin de qualifier plus précisément ce point.

### 3.2. Chocs thermiques à la flamme oxyacétylénique

Une délamination totale à l'interface sous-couche d'adaptation métallique / dépôt d'alumine imprégné au phosphate d'aluminium est observée après seulement 1 ou 2 cycles thermiques 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 complaisante aux chocs thermiques. De plus, le processus de microfissuration peut être directement stoppé par la porosité présente consécutivement à la diminution du facteur d'intensité de contrainte. Le fait d'obturer cette architecture poreuse par imprégnation ne permet plus l'accommodation des contraintes engendrées par les sollicitations thermiques. De plus, la propagation de microfissures n'est pas freinée.

Pour cette seconde série d'essais, le flux thermique est augmenté de 0,4 à 0,5 MW/m<sup>2</sup> et la température maximale du cycle thermique est inférieure à 650°C.

Quelques échantillons présentent un faciès après choc thermique montrant l'apparition d'un réseau de fissure et/ou un pelage sur une zone importante après 10 cycles thermiques. Les sollicitations thermiques engendrent des contraintes supplémentaires au sein du dépôt

d'alumine imprégné au phosphate d'aluminium. Elles s'ajoutent aux contraintes résiduelles dues à la projection thermique et à l'imprégnation.

Après 10 cycles thermiques il existe donc une altération des propriétés du dépôt imprégné. L'étanchéité de l'assemblage n'est plus garantie puisque la tension de claquage des échantillons est inférieure à 500 V en milieu humide.

#### 4. Conclusion

Cet article décrit les protocoles mis en œuvre pour quantifier l'évolution de la rigidité diélectrique de dépôts d'alumine élaborés par projection thermique et imprégnés par du phosphate d'aluminium, en fonction de sollicitations thermiques et de la distribution granulométrique de la poudre utilisée pour élaborer les dépôts.

L'imprégnation au phosphate d'aluminium d'un dépôt d'alumine est une solution efficace pour renforcer l'isolation électrique des structures métalliques et pour créer une barrière de diffusion à haute température face aux liquides et gaz corrosifs. En effet, ce procédé permet de combler la porosité ouverte interconnectée et évite la percolation de ces effluents au sein du dépôt et une délamination à l'interface alumine / sous-couche métallique. Notre application impose aux revêtements des propriétés physico-chimiques spécifiques lors de fonctionnements nominaux ou dégradés.

Dans le cadre de ces études, trois bancs d'essais permettent de caractériser les propriétés intrinsèques des échantillons introduits. Ainsi les conséquences de chaque contrainte (thermique, électrique et chimique) sur les propriétés du matériau sont identifiées et analysées. Par ailleurs, cette procédure de caractérisation permet également de cumuler les contraintes appliquées au matériau. Le couplage ne s'effectuant pas simultanément, les effets des contraintes sont donc respectivement identifier.

#### Références

- [1] C.W. Mossor, Electrical breakdown of thermal spray alumina ceramic applied to AlSiC base plates used in power modules packaging, Ph.D. thesis, Faculty of Virginia Polytechnic Institute, Virginia, USA, 1999.
- [2] A. Kulkarni & al, Studies of the microstructure of dense ceramic coatings produced by high velocity oxygen fuel combustion spraying, *Mater. Sci. Eng. A*, 369 (2004) 124-137.
- [3] E.M. Leivo & al, Wear and corrosion properties of plasma-sprayed Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coatings sealed by aluminum phosphate, *Journal of Thermal Spray Technology*, 6 (2007) 205-210.
- [4] K.M. Jasim, R.D. Rawlings, D.R.F. West, Characterization of plasma-sprayed layers of fully yttria-stabilized zirconia by laser sealing, *Surf. Coat. Technol.*, 53 (1992) 75-86.
- [5] A. Petitbon, L. Boquet, D. Delsart, Laser surface sealing and strengthening of zirconia coatings, *Surf. Coat. Technol.*, 49 (1991) 57-61.
- [6] M. Vippola, T. Mäntylä & al, E. Olsson, Aluminum phosphate sealed alumina coating: characterization of microstructure, *Materials Science and Engineering A*, 323 [1-2] (2002) 1-8.
- [7] G. Berard, P. Brun, J. Lacombe, G. Montavon, A. Denoirjean, Influence of a Sealing Treatment on the Behavior of Plasma-Sprayed Alumina Coatings, European congress and exhibition on advanced materials and processes, *Journal of Thermal Spray Technology*, 17 (2008) 410-419.
- [8] G. Berard, P. Brun, J. Lacombe, G. Montavon, A. Denoirjean, Réalisation d'une barrière de diffusion sur un dépôt céramique par projection plasma, Congrès Français de Thermique (2007).