

# Réalisation d'une barrière de diffusion et d'isolation électrique sur un dépôt céramique élaboré par projection plasma et soumis à un environnement sévéré.

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

<sup>1</sup>Commissariat à l'Energie Atomique Marcoule DEN/DTCD/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 : alexiane.abbadie@cea.fr)

**Résumé** - Cette étude décrit le comportement de revêtements céramiques isolants électriques déposés sur des structures métalliques. Ceux-ci sont placés dans un environnement sévéré soumis à d'importants flux thermiques radiatifs et convectifs, des températures élevées et exposé à des effluents liquides et gazeux corrosifs. Les dépôts céramiques réalisés par projection à la torche plasma d'arc soufflé sont des solutions efficaces pour constituer diverses couches protectrices sur une structure en acier et assurent une bonne cohésion de l'assemblage métal/céramique. En raison de leurs excellentes propriétés physico-chimiques telles la rigidité diélectrique, le comportement réfractaire et l'inertie chimique, les céramiques ont une grande polyvalence permettant leur sollicitation dans des environnements extrêmes. La structure lamellaire de ces revêtements et le différentiel de coefficient de dilatation des deux matériaux mis en jeu entraînent respectivement la création de porosité et de réseaux de microfissures ; l'ensemble donnant lieu à de la porosité traversante interconnectée. La solution envisagée afin de la réduire au maximum est l'imprégnation au phosphate d'aluminium. Elle garantit la pérennité du revêtement dans un environnement agressif et lui assure les propriétés de barrières de diffusion et d'isolation électrique requises. Cet article présente les essais de caractérisations thermiques et électriques de ces dépôts permettant de quantifier les propriétés correspondantes.

## 1. Introduction

Cet article décrit la conception et le comportement de dépôts multicouches isolants électriques déposés sur structures métalliques en acier inoxydable 304L placées dans un environnement sévéré quantifié. En réacteur fermé, l'assemblage final est soumis à d'importants flux thermiques (compris entre 50 et 100 W.cm<sup>-2</sup>), des températures élevées (la température de peau de la structure métallique oscille entre 350 à plus de 400°C en pointe et la température au sein de l'enceinte est de l'ordre de 1200°C) et à des effluents liquides et gazeux corrosifs (vapeurs nitreuses notamment).

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 HV<sub>300kg</sub> 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 entraîne 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 des 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 [4], [5]. Cependant ces procédés requièrent des équipements complexes, onéreux et la plupart d'entre eux ne permettent pas de production à l'échelle industrielle.

Une solution palliative à cette défaillance d'étanchéité est de colmater toute porosité par une imprégnation. La solution retenue est donc une imprégnation au phosphate d'aluminium car elle permet une amélioration des propriétés du dépôt [6], [7].

Le but de cette étude est de qualifier et de quantifier l'évolution de la rigidité diélectrique des dépôts d'alumine imprégnés en fonction des sollicitations thermiques simulés par des tests de vieillissement en four et de chocs thermiques à la flamme oxyacétylénique.

## 2. Protocoles expérimentaux

### 2.1. Descriptif des échantillons

Pour cette étude, les substrats en acier inoxydable 304L sont des pions de 26 mm de diamètre 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 basé sur des études antérieures menées par Bérard et al. [8], [9].

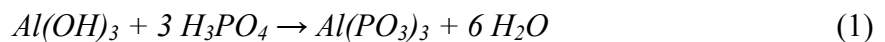
La sous-couche métallique à base nickel et la couche d'alumine ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , Medipure) sont élaborées par projection thermique de type plasma (Sulzer-Metco F4).

## 2.2. Protocole d'imprégnation

Le protocole d'imprégnation est extrait des études antérieures menées par Mäntylä et al [6], [7], et a été adaptée par plusieurs études antérieures [8].

La solution est issue d'une réaction entre un hydroxyde d'aluminium ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) et de l'acide phosphorique ( $\text{H}_3\text{PO}_4$  à 75% en masse). Une optimisation du rendement de la réaction est obtenue pour un ratio molaire des réactifs P/Al équivalent à 3.

La réaction s'initiant à une température de  $40^\circ\text{C}$  est régie par l'équation bilan suivante :



Avant toute imprégnation au badigeon, il convient de laisser reposer la solution durant 48 heures  $\pm$  2 heures après sa fabrication afin de permettre la réticulation du phosphate d'aluminium. Les dépôts imprégnés subissent ensuite un traitement thermique à  $350^\circ\text{C}$  pendant 20 heures.

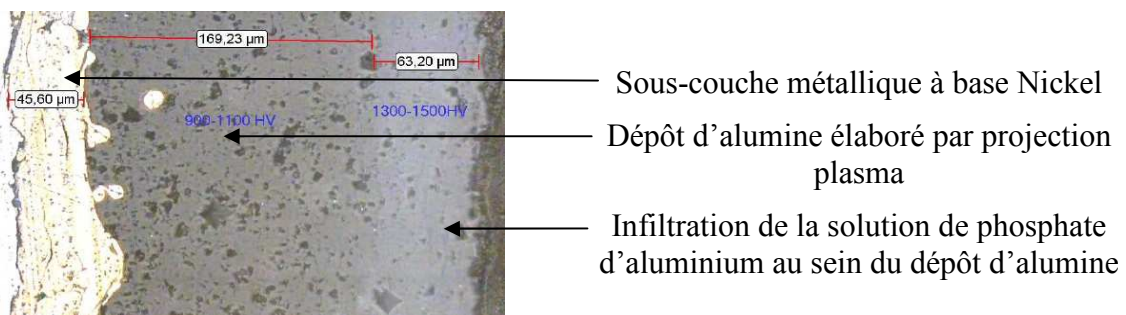


Figure 1 : Dépôt multicouche observé au microscope optique

## 2.3. Protocole d'analyse

### 2.3.1. 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 contrôlé), soit en milieu "humide". Dans ce dernier cas, une goutte de solution de chlorure de potassium à  $73 \text{ g.l}^{-1}$  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.

### 2.3.2. 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 atteignent une température 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.

### 2.3.3. Sollicitations thermiques par tests de chocs thermiques

L'échantillon est placé dans une brique réfractaire de sorte que le dépôt soit au même que la face supérieure de la brique. Il est soumis à une flamme oxyacétylénique et le refroidissement s'effectue par un jet d'air comprimé. Le contrôle de la température du dépôt est assuré par l'insertion d'un thermocouple de type K dans le pion (une entrée de diamètre 1 mm a été percée sur son flanc avec une longueur équivalente au rayon de l'échantillon). Il est relié à une carte d'acquisition qui permet de suivre l'évolution de l'histoire thermique du dépôt en fonction du temps avec une fréquence d'acquisition de 2 secondes.

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

La mesure de résistivité diélectrique des dépôts bruts de projection et imprégnés en milieu sec donne des tensions de claquage supérieures à 2000 V et en milieu humide inférieures à 1000 V avant quelconque sollicitation thermique.

Le tableau 2 présente les résultats de mesures de tension de claquage effectuées en milieu sec puis en milieu humide sur plusieurs échantillons imprégnés avec une solution de phosphate d'aluminium.

Les tests effectués sur ces 8 échantillons ont été réalisés dans les mêmes conditions. Les différences de tension de claquage en milieu sec et en milieu humide sont significatives. De tels résultats ne sont pas surprenants. En effet, les mesures restent très localisées et la densité des microfissures est plus faible que la dimension caractéristique de la goutte de chlorure de potassium.

Numéro de l'échantillon	En milieu sec (en Volts)	En milieu humide (en Volts)
1	> 2000	1385 ± 529
2	> 2000	1958 ± 95
3	> 2000	1708 ± 653
4	> 2000	859 ± 638
5	> 2000	977 ± 546
6	> 2000	1322 ± 765
7	> 2000	969 ± 664
8	> 2000	858 ± 641

Tableau 1 : Tension moyenne de claquage de dépôts d'alumine imprégnés au phosphate d'aluminium

### 3.1. Microstructure des dépôts imprégnés

Le phosphate d'aluminium produit au sein des couches projetées après traitement thermique présente différentes phases cristallines : orthophosphates ( $\text{AlPO}_4$ ), orthophosphates hydratés, métaphosphates ( $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ ). Ces proportions de phases dépendent du ratio molaire P/Al des réactifs de la solution, du temps et de la température de réaction ainsi que de la durée du traitement thermique associé favorisant la formation d'une phase de phosphate d'aluminium au détriment de l'autre [7].

### 3.2. Vieillessement

Les deux séries (400 heures à  $350^\circ\text{C}$  ou 500 heures à  $500^\circ\text{C}$ ) 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  $350^\circ\text{C}$  ou de 500 heures à  $500^\circ\text{C}$ .

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 une hétérogénéité de l'épaisseur du dépôt d'alumine, ii) par la profondeur de l'infiltration de l'imprégnant au sein du revêtement et/ou iii) l'élimination totale de phases hydratées de phosphate d'aluminium durant ce test. A de telles températures, le frittage de microfissures qui n'ont 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.

### 3.3. 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  $850^\circ\text{C}$ . Ainsi, le traitement d'imprégnation diminue considérablement la résistance aux chocs thermiques à  $850^\circ\text{C}$ . 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  $0,5 \text{ MW/m}^2$  et la température maximale du cycle thermique est inférieure à  $650^\circ\text{C}$ .

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

L'imprégnation au phosphate d'aluminium d'un dépôt d'alumine élaboré par projection thermique 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 au revêtement des propriétés physico-chimiques spécifiques lors de fonctionnements nominaux ou dégradés.

Les dépôts d'alumine imprégnés au phosphate d'aluminium vieillissent à des températures de 350 et 500°C pendant des durées respectives de 400 et 500 heures ne subissent aucune variation de leur rigidité diélectrique en milieu sec.

Deux séries d'essais de cyclages thermiques entre 150 et 850°C sous un flux thermique de 0,4 MW/cm<sup>2</sup> et entre 150 et 650°C sous un flux thermique de 0,5 MW/cm<sup>2</sup> ont permis de sévérer les tests en température et en flux de chaleur apporté. Les dépôts imprégnés montrent une faible résistance se traduisant par une délamination quasi-immédiate et/ou l'apparition d'un réseau de fissure et/ou un pelage sur une zone importante. Par ailleurs, des analyses de diffraction par rayons X révèlent la présence de phases hydratées dans les dépôts imprégnés qui désorbent l'eau à ces températures.

La résistance du dépôt d'alumine imprégné au phosphate d'aluminium face aux sollicitations électriques et thermiques dépend directement de sa capacité à accommoder les contraintes résultantes.

## 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, Virginia Polytechnic Institute, USA, 1999.
- [2] A. Kulkarni & al, Studies of the microstructure and properties of dense ceramic coatings produced by high velocity oxygen fuel combustion spraying, *Mater. Sci. Eng. A*, 369 (2004) 124-137.
- [3] E.M. Leivo, T.A. Mäntylä & 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, Aluminum phosphate sealed alumina coating: characterization of microstructure, *Materials Science and Engineering A*, 323 [1-2] (2002) 1-8.
- [7] M. Vippola, T. Mäntylä & al, Thermal analysis of plasma-sprayed oxide coatings sealed with aluminum phosphate, *Journal of the European Ceramic Society*, 22 [12] (2002) 1937-1946.
- [8] 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.
- [9] 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).