



**HAL**  
open science

# Revêtement d'alumine sur poudre de silice par dépôt chimique à partir d'une phase vapeur en lit fluidisé : influence de la température de dépôt

Philippe Rodriguez, Brigitte Caussat, Carine Ablitzer, Xavière Iltis, Méryl Brothier

## ► To cite this version:

Philippe Rodriguez, Brigitte Caussat, Carine Ablitzer, Xavière Iltis, Méryl Brothier. Revêtement d'alumine sur poudre de silice par dépôt chimique à partir d'une phase vapeur en lit fluidisé : influence de la température de dépôt. Science et Technologie des Poudres et Matériaux Frittés STP 2012, Jul 2012, Toulouse, France. pp.0. hal-03617699

**HAL Id: hal-03617699**

**<https://hal.science/hal-03617699>**

Submitted on 23 Mar 2022

**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.



## Open Archive Toulouse Archive Ouverte (OATAO)

OATAO is an open access repository that collects the work of Toulouse researchers and makes it freely available over the web where possible.

This is an author-deposited version published in: <http://oatao.univ-toulouse.fr/>  
Eprints ID: 6235

**To cite this document:**

Rodriguez, Philippe and Caussat, Brigitte and Ablitzer, Carine and Iltis, Xavière and Brothier, Meryl *Revêtement d'alumine sur poudre de silice par dépôt chimique à partir d'une phase vapeur en lit fluidisé : influence de la température de dépôt*. In: Science et Technologie des Poudres et Matériaux Frittés STP 2012, 4-6 Jul 2012, Toulouse, France.

Any correspondence concerning this service should be sent to the repository administrator: [staff-oatao@inp-toulouse.fr](mailto:staff-oatao@inp-toulouse.fr)

REVÊTEMENT D'ALUMINE SUR POUDRE DE SILICE PAR DÉPÔT  
CHIMIQUE À PARTIR D'UNE PHASE VAPEUR EN LIT FLUIDISÉ :  
INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE DE DÉPÔT

Ph. RODRIGUEZ(1), B. CAUSSAT(2), C. ABLITZER(1), X. ILTIS(1), M. BROTHIER(1)

(1) CEA, DEN, DEC, SPUA, LCU, F-13108 St Paul-Lès-Durance Cedex, FRANCE  
e-mail : [carine.ablitzer@cea.fr](mailto:carine.ablitzer@cea.fr)

(2) University of Toulouse, ENSIACET/INPT, LGC, UMR CNRS 5503, 4 allée E. Monso,  
BP 84234, 31432 Toulouse Cedex 4, FRANCE  
e-mail : [brigitte.caussat@ensiacet.fr](mailto:brigitte.caussat@ensiacet.fr)

**Résumé.** Le procédé de CVD (Chemical Vapour Deposition) en lit fluidisé a été utilisé pour revêtir des poudres de silice appartenant au groupe B de Geldart par de l'alumine. Le précurseur utilisé a été de l'acétylacétonate d'aluminium dilué dans de l'argon. L'influence de la température de dépôt a été étudiée dans une gamme peu explorée dans la littérature, entre 400 et 620 °C. Les poudres avant et après dépôt ont été analysées par MEB-FEG, spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier et analyse chimique ICP-AES. Le dépôt s'est révélé continu et d'épaisseur uniforme sur l'ensemble des poudres. Le rendement en masse d'aluminium déposé sur les poudres par rapport à la masse injectée augmente avec la température (entre 42 et 86 %), tout comme l'épaisseur déposée. Celle-ci est inférieure à 300 nm pour les dépôts réalisés à des températures inférieures ou égales à 500 °C et entre 500 et 700 nm à 600°C et 620 °C. Dans tous les cas, du carbone est présent dans les dépôts, provenant d'une décomposition imparfaite du précurseur. La morphologie du dépôt en surface des poudres varie aussi avec la température. Elle est de type 2D lamellaire en dessous de 600 °C et de type 3D nodulaire à 600 et 620 °C.

**Mots Clés.** CVD, lit fluidisé, alumine, acétylacétonate d'aluminium, spectroscopie IRTF, MEB

## 1. INTRODUCTION

La mise au point d'un combustible pour réacteurs de recherche à enrichissement limité en  $^{235}\text{U}$  a conduit au développement d'un combustible métallique pulvérulent dispersé dans une matrice. Sous irradiation, ce type de combustible est le siège d'interactions aux interfaces qui peuvent mener à la ruine de l'élément combustible dans certaines conditions. Parmi les solutions remèdes envisagées à ce jour, on trouve le revêtement des poudres de combustible par une couche barrière. L'alumine est un matériau prometteur pour constituer cette couche barrière.

Le procédé de CVD (Chemical Vapour Deposition) en lit fluidisé est une technologie efficace pour revêtir par des matériaux divers des poudres de façon reproductible et uniforme (1-2), grâce au brassage intense de la poudre par le gaz, et aux excellents transferts thermiques et de matière ainsi engendrés dans le lit. Le dépôt d'alumine sur poudres par CVD en lit fluidisé a été très peu étudié dans la littérature. Les quelques travaux disponibles ont consisté soit à coupler un réacteur à lit fluidisé et une activation plasma (Plasma Enhanced CVD) sous pression réduite (3), soit à effectuer des dépôts par couches atomiques (Atomic Layer Deposition, ALD) en lit fluidisé par injections séquentielles de triméthyl aluminium et de vapeur d'eau (4). Dans le premier cas, la présence d'un plasma et la nécessité d'opérer sous

pression réduite compliquent beaucoup le procédé. Dans le second cas, les dépôts réalisés sont nanométriques, donc trop fins pour assurer l'effet barrière recherché ici.

La présente étude s'est donc orientée vers l'utilisation d'un précurseur de dépôt d'alumine permettant la mise en œuvre du procédé de CVD à pression atmosphérique activé par voie thermique, et assurant des épaisseurs de revêtement d'au moins 500 nm. L'acétylacétonate d'aluminium  $\text{Al}(\text{C}_5\text{O}_2\text{H}_7)_3$  (99 %) a été retenu après l'analyse de nombreux résultats de la littérature obtenus sur substrats plans entre 400 et 1000 °C (5-7).

Une première partie des travaux (8-9) a porté sur la mise en fluidisation et le revêtement par de l'alumine de poudres très denses de tungstène, dont la masse volumique et la distribution granulométrique sont très proches des poudres de combustible. Du fait de la faible disponibilité de ces poudres, une seule température de dépôt, 420 °C, a été étudiée. Cette dernière a conduit à des dépôts trop fins pour l'application visée (< 100 nm).

L'objectif de la présente étude est d'explorer une gamme plus large de températures de dépôt, entre 400 et 620 °C, afin d'accroître l'épaisseur déposée. Une poudre de silice  $\text{SiO}_2$  du groupe B de Geldart a été utilisée pour des raisons de disponibilité. Après avoir présenté l'équipement de CVD en lit fluidisé, les poudres et le précurseur utilisés, les techniques de caractérisation sont décrites. Les résultats obtenus en termes de fluidisation de la poudre de silice, puis de morphologie, d'épaisseur et de composition chimique des dépôts sont ensuite détaillés et discutés.

## 2. INFORMATIONS EXPÉRIMENTALES

Le réacteur de CVD en lit fluidisé est une colonne cylindrique verticale en acier inoxydable de 5 cm de diamètre interne et 1 m de haut. Le distributeur est une plaque poreuse en Inconel<sup>TM</sup>. La chauffe est assurée par un four cylindrique externe muni de deux zones et par deux thermocouples placés sur la paroi externe du réacteur reliés à des régulateurs PID. Les températures du lit fluidisé sont mesurées à différentes hauteurs par des thermocouples placés dans un doigt de gant central. Un capteur de pression différentielle est placé entre la partie basse du réacteur sous le distributeur, et sa partie haute, pour analyser le comportement hydrodynamique du lit. Un système d'acquisition DasyLab® permet d'enregistrer en ligne les températures et pression sur un ordinateur.

Le précurseur du dépôt (acétylacétonate d'aluminium  $\text{Al}(\text{C}_5\text{O}_2\text{H}_7)_3$ ) est disponible sous forme de poudre. Il est donc évaporé en amont du réacteur à partir d'un sublimateur en acier placé dans un bain d'huile thermostaté. Les lignes de gaz situées entre le sublimateur et le réacteur sont équipées de rubans chauffants pour éviter toute condensation des vapeurs de précurseur. Les débits d'argon circulant dans le sublimateur et dans la ligne principale d'alimentation du réacteur sont contrôlés par des débitmètres massiques.

Une colonne cylindrique verticale en verre de mêmes dimensions que le réacteur et équipée du même distributeur a été utilisée pour étudier le comportement hydrodynamique de la poudre de silice.

La poudre de silice  $\text{SiO}_2$  utilisée a été fournie par la société Silmer. Elle a fait l'objet d'un tamisage préalable pour resserrer sa distribution granulométrique et améliorer son aptitude à fluidiser. Après tamisage, d'après des mesures réalisées par granulométrie laser (Malvern Master Sizer 2000), son diamètre médian  $d_{50}$  est de 345 microns avec une distribution granulométrique  $d_{10}/d_{90}$  de 90/620 microns. Sa masse volumique de grain est de 2 300 kg/m<sup>3</sup>. Les grains sont très anguleux et facettés, comme le montre la figure 1. La poudre peut donc être apparentée à une poudre du type B de la classification de Geldart, avec cependant une distribution en taille large et une morphologie facettée défavorable à une mise en fluidisation gaz-solide parfaite.

L'acétylacétonate d'aluminium  $\text{Al}(\text{C}_5\text{O}_2\text{H}_7)_3$  (99%) utilisé dilué dans de l'argon (Air Liquide) provient de chez Strem Chemicals.

La morphologie de surface de la poudre avant/après dépôt a été étudiée par Microscopie Electronique à Balayage à Effet de Champ ou MEB-FEG (JEOL JSM 6700F). L'épaisseur des dépôts a été mesurée par MEB-FEG (Philips XL 30 FEG), après mise en résine et polissage de la poudre pour obtenir des vues en coupe. La composition chimique des dépôts a été analysée par spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (FT-IR Nicolet Nexus) sous réflexion diffuse dans la gamme  $4\,000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ . Pour chaque spectre, le nombre de balayages est de 100 et la résolution de  $4\text{ cm}^{-1}$ . La concentration en aluminium et en carbone de la poudre avant/après dépôt a été mesurée par analyse chimique (ICP-AES Thermo-Fisher iCAP6300).

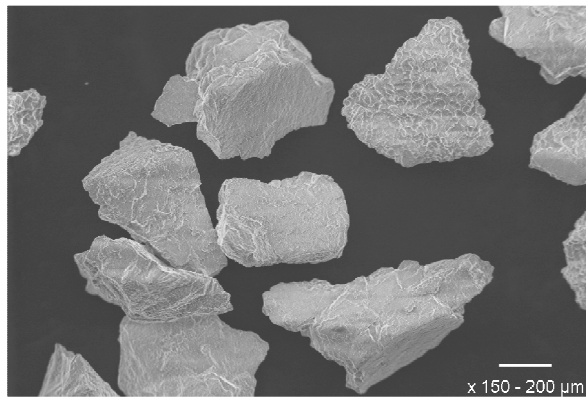


Figure 1 : Image MEB de la poudre de silice brute

Pour chaque expérience, la masse de poudre traitée a été de 250 g, soit un rapport hauteur du lit fixe sur diamètre de réacteur de 2,3. Le rapport de fluidisation  $U/U_{mf}$  a été maintenu égal à 3 pour toutes les températures testées, ce qui a conduit à faire varier le débit d'argon entre 16 slm (standard l/min) à  $400\text{ °C}$  et 12,5 slm à  $620\text{ °C}$ . La durée des dépôts a été fixée à 2 h dans tous les cas.

Le comportement hydrodynamique de la poudre de silice a été étudié classiquement en traçant la perte de charge subie par le gaz à la traversée du lit fluidisé, à débit de gaz croissant et décroissant. Une perte de charge normalisée  $\Delta P^*$  a été calculée en divisant la perte de charge mesurée par la perte de charge théorique (égale au poids du lit divisé par la section de la colonne). L'expansion du lit a été mesurée pour différentes vitesses de gaz.

### 3. RÉSULTATS ET DISCUSSION

#### 3.1 Comportement hydrodynamique et thermique du lit fluidisé

Des expériences de fluidisation à température ambiante ont tout d'abord été menées dans la colonne en verre. La figure 2 présente la courbe de perte de charge normalisée en fonction de la vitesse superficielle d'argon.

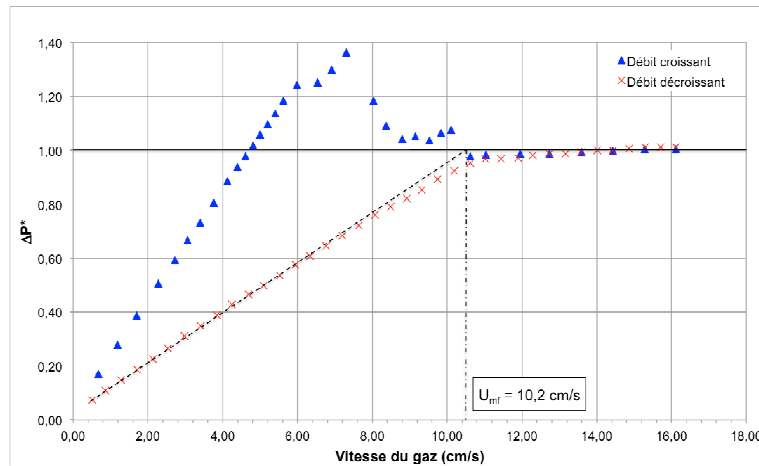


Figure 2 : Courbe de perte de charge normalisée en fonction de la vitesse superficielle d'argon à température ambiante

Un palier de fluidisation est clairement obtenu pour  $\Delta P^*=1$  à débits de gaz croissant et décroissant, prouvant que la mise en fluidisation est atteinte pour cette poudre. À partir de l'intersection des asymptotes des deux parties de la courbe à débit décroissant, la vitesse au minimum de fluidisation  $U_{mf}$  a été déterminée égale à 10,2 cm/s. Cependant, on observe la présence d'une hystérésis entre les courbes à débits croissant et décroissant, ce qui indique une fluidisation imparfaite. Ceci est probablement lié à la distribution en taille assez large de la poudre et à son caractère très anguleux. Le taux d'expansion de la poudre a été mesuré égal à 40 % pour une vitesse gazeuse de  $2 U_{mf}$ , ce qui devrait conduire à de bons transferts de chaleur entre le lit fluidisé et les parois du réacteur.

Des essais de fluidisation ont ensuite été réalisés entre 400 et 620 °C. Ces derniers ont confirmé l'aptitude de cette poudre à fluidiser (très net palier de  $\Delta P^*$  proche de 1 pour tous les essais) et ont montré que les gradients de température dans le lit n'excèdent pas 2 °C pour un rapport de fluidisation  $U/U_{mf}$  de 3. Le comportement hydrodynamique et thermique de ce lit de poudres est donc, a priori, favorable à la réalisation de revêtements uniformes par CVD en lit fluidisé.

### 3.2 Morphologie et épaisseur des dépôts

Des images obtenues par MEB-FEG de la surface de la poudre avant et après dépôt pour les essais à 450 °C, 600 °C et 620 °C sont présentées sur la figure 3. La poudre de  $SiO_2$  non traitée présente une morphologie de surface assez lisse, parsemée de cavités et de protubérances probablement liées à son procédé de fabrication. La différence de morphologie après dépôt est très nette. Les échantillons élaborés entre 400 et 500 °C présentent une morphologie de surface comparable : le dépôt s'est développé de façon bidimensionnelle sous la forme de plaques assez lisses. Pour les essais à 600 °C et surtout 620 °C, le dépôt s'est organisé de façon tridimensionnelle, sous forme de nodules de taille inférieure ou égale à 100 nm, agrégés en choux fleurs. L'origine de cette différence marquée de morphologie peut être liée au fait que l'élévation de température conduit à une hausse de la décomposition du précurseur et donc du flux d'espèces adsorbées sur la surface des poudres. Au-delà d'un certain flux, la diffusion des adatoms sur la surface n'est plus assez rapide pour conserver une croissance bidimensionnelle et des nodules apparaissent.

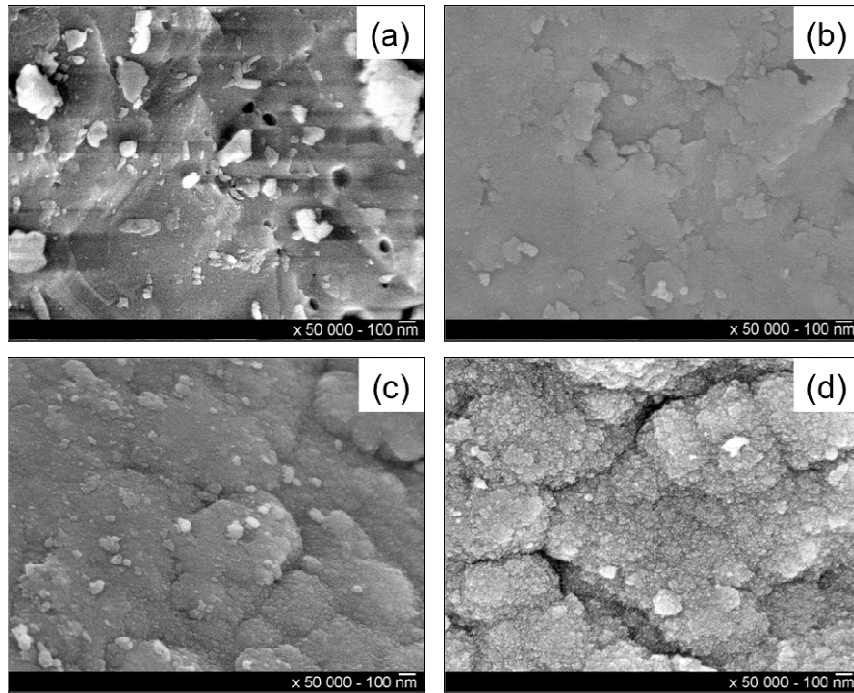


Figure 3 : Images MEB-FEG de la surface des poudres de silice (a) avant dépôt, et après dépôt à (b) 450 °C, (c) 600 °C, (d) 620 °C

La figure 4 correspond à des images obtenues par MEB-FEG des poudres après mise en résine et polissage pour mesurer l'épaisseur des dépôts. Les observations ont été réalisées en mode BSE pour mettre en évidence les contrastes chimiques ; le silicium ayant un numéro atomique plus élevé que l'aluminium et le carbone, les poudres de  $\text{SiO}_2$  paraissent plus claires que le dépôt sur ces images.

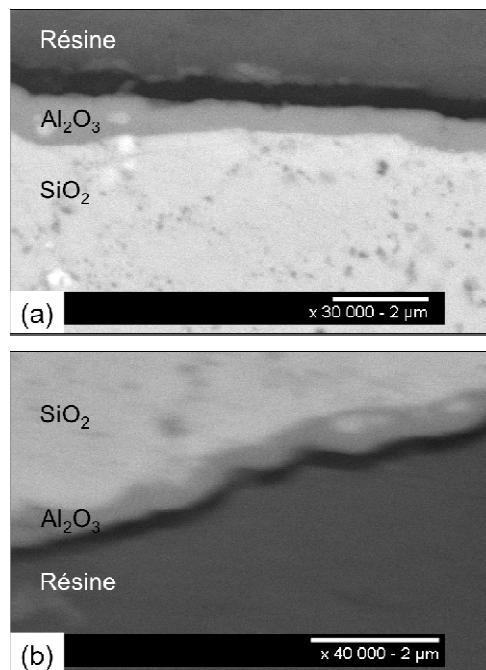


Figure 4 : Images MEB-FEG de l'épaisseur des dépôts réalisés (a) à 600°C et (b) à 620°C sur les poudres mises en résine et polies

Signalons que seuls les dépôts élaborés au-dessus de 500 °C ont pu être ainsi visualisés. Ceci indique que pour les températures inférieures, l'épaisseur déposée ne doit pas excéder 300 nm, correspondant à la limite de détection de cette technique. Pour les essais à 600 et

620 °C, d'après les nombreuses visualisations réalisées, le dépôt apparaît continu et uniforme sur la surface des poudres. Il a une épaisseur comprise entre 500 et 700 nm.

### 3.3 Composition chimique et rendement en aluminium déposé

La poudre de silice initiale est blanche. Après dépôt, la couleur de la poudre devient d'autant plus sombre que la température du dépôt est élevée. De telles teintes ont déjà été rapportées dans la littérature, et seraient dues à la présence de carbone dans les dépôts (6,7).

Le tableau 1 rassemble les résultats d'analyse chimique après dissolution totale des poudres avant et après dépôt. La précision de ces mesures n'excède pas 0,1 % massique ; certains résultats sont donc sous la limite de sensibilité de la méthode d'analyse. Nous avons donc étudié les tendances fournies par ces mesures, et non les valeurs précises. On observe que le pourcentage massique d'aluminium mesuré après dépôt tend à augmenter avec la température, tout comme celui du carbone, probablement du fait de l'augmentation de l'épaisseur déposée. Ces résultats confirment que la couleur des dépôts est bien liée à la présence de carbone. Sa concentration ne semble pas diminuer sensiblement avec la hausse de la température de dépôt, contrairement à des résultats de la littérature (7). Cependant, ces travaux ont exploré une gamme de température bien plus large que la nôtre (500 à 1 100 °C).

Le rapport entre la masse d'aluminium déposé déduite de ces analyses chimiques et celle d'aluminium sublimé mesurée par pesée du sublimateur avant/après dépôt, conduit à un rendement en aluminium déposé. Celui-ci augmente très nettement avec la température, puisqu'il passe de 42 % à 400 °C à 86 % à 620 °C, montrant l'intérêt d'opérer à haute température pour maximiser la conversion du précurseur et donc l'épaisseur des dépôts.

Tableau 1 : Résultats d'analyse chimique des poudres par ICP-AES et estimation d'un rendement en aluminium déposé

| Température dépôt (°C) | C (% mass.) | Al (% mass.) | Masse Al déposée (g) | Masse Al sublimée (g) | Rendement Al déposé (%) |
|------------------------|-------------|--------------|----------------------|-----------------------|-------------------------|
| 400                    | 0,14        | 0,14         | 0,35                 | 0,83                  | 42,2                    |
| 450                    | <0,1        | 0,25         | 0,63                 | 0,87                  | 72,4                    |
| 500                    | 0,27        | 0,21         | 0,53                 | 0,63                  | 84,1                    |
| 600                    | 0,62        | 0,31         | 0,78                 | 0,81                  | 96,3                    |
| 620                    | 0,63        | 0,26         | 0,65                 | 0,75                  | 86,7                    |

Concernant les résultats de spectroscopie IRTF, les spectres des essais réalisés à des températures inférieures ou égales à 500 °C présentent beaucoup plus de bandes de vibration que les spectres des essais à 600 et 620 °C. Seuls sont fournis sur la figure 5 les spectres de l'essai à 400 °C représentatif des résultats des essais entre 400 et 500 °C et de l'essai à 600 °C, proche de celui obtenu pour l'essai à 620 °C. Des bandes de vibration sont communes à l'ensemble des spectres, entre 650 et 700 cm<sup>-1</sup> et entre 810 et 1 000 cm<sup>-1</sup>. Elles correspondent aux vibrations Al-O-Al caractéristiques d'un dépôt d'alumine. Elles sont d'autant mieux définies que la température de dépôt est élevée. La bande à 1 370 cm<sup>-1</sup> est la bande la plus intense sur tous les spectres. Elle est aussi d'intensité croissante avec la température. Elle pourrait être liée à la présence d'acétylacétone C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>, sous-produit de décomposition du précurseur et plus particulièrement de groupements CH<sub>3</sub> aliphatiques dans les dépôts. La bande proche de 1 615-1 620 cm<sup>-1</sup> qui n'existe que sur les spectres des essais à 600 et 620 °C correspond aussi à l'acétylacétone, ce qui indique que pour des températures de 600-620 °C, les sous-produits de décomposition sont également incorporés dans le film d'alumine. D'autres bandes ne sont présentes que sur les spectres des essais réalisés à des températures inférieures ou égales à 500 °C, entre 1 400 et 1 650 cm<sup>-1</sup>. Elles sont caractéristiques des liaisons C=C et C-O probablement liées à la présence de nombreuses impuretés carbonées dans ces dépôts.



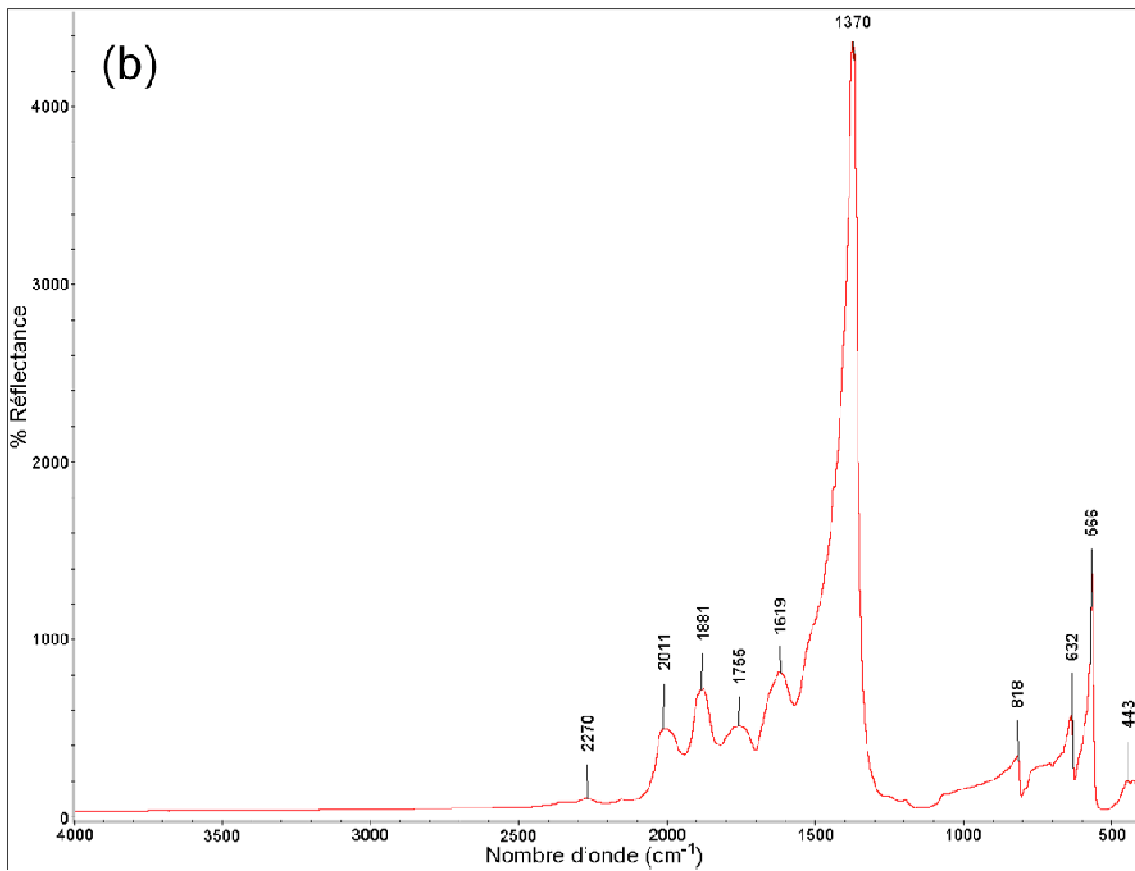
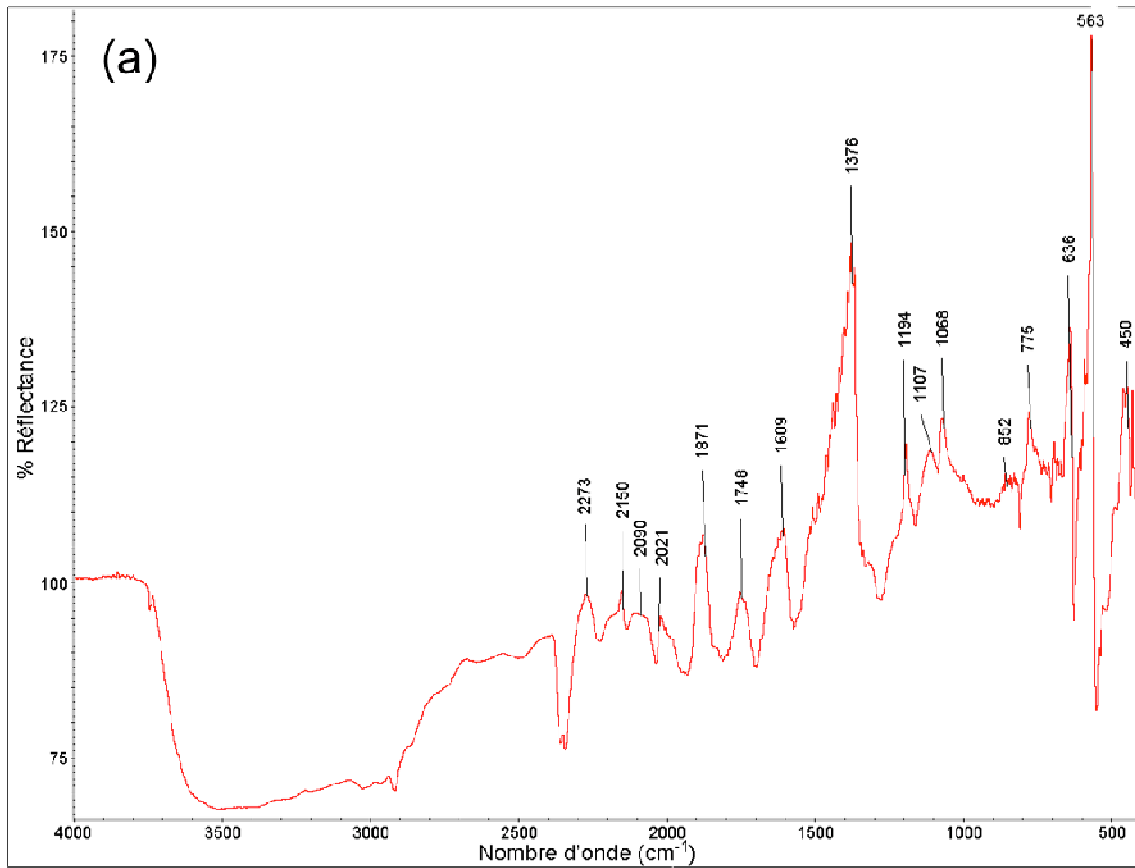


Figure 5 : Spectres IRTF des poudres après dépôt à (a) 400 °C et (b) 600 °C

## 4. CONCLUSION

L'influence de la température de dépôt a été étudiée lors d'expériences de revêtement d'alumine par CVD en lit fluidisé à partir d'acétylacétonate d'aluminium, sur poudres de silice de 345 microns de diamètre médian. La gamme explorée couvre la plage 400-620 °C.

Cette poudre très facettée et de large distribution granulométrique s'est révélée fluidisable avec une vitesse au minimum de fluidisation proche de 10 cm/s à température ambiante et en utilisant l'argon comme gaz vecteur. Pour un rapport de fluidisation  $U/U_{mf}$  de 3, les gradients de température au sein du lit fluidisé n'ont pas dépassé 2 °C, confirmant la pleine mise en fluidisation de cette poudre et assurant des conditions favorables à l'obtention de revêtements uniformes sur l'ensemble de la poudre par CVD.

La température de dépôt a une influence très nette sur la morphologie du revêtement (lamellaire en dessous 600 °C, nodulaire à partir de 600 °C), son épaisseur (300 nm en dessous 600 °C, entre 500 et 700 nm au dessus) et sur le rendement en aluminium déposé par rapport à l'aluminium injecté (croissant avec la température). Par contre, pour toutes les températures étudiées, du carbone est présent dans les dépôts, du fait de la présence de sous-produits dans le revêtement, et probablement d'une décomposition imparfaite du précurseur sur la surface des poudres aux plus basses températures testées.

L'objectif d'accroître l'épaisseur des dépôts en augmentant la température du lit fluidisé a donc été atteint. L'influence de la présence de carbone sur l'effet barrière du revêtement reste à étudier. De nouvelles expériences sont en cours, visant à étudier l'influence de la concentration d'entrée en précurseur et de la durée des dépôts.

## REFERENCES

- (1) CAUSSAT B., VAHLAS C., Chem. Vap. Deposition, 13, 443 (2007).
- (2) CHEN Y., YANG J., MUJUMDAR A., DAVE R., Powder Technol., 189, 466 (2009).
- (3) JOHNSON G.F., SCHILKE P.W., Alumina coated silicon carbide abrasive, US patent 4, 249, 913 (1981).
- (4) KING D.M., SPENCER J.A., LIANG X., HAKIM L.F., WEIMER A.W., Surf. Coat. Technol., 201, 9163 (2007).
- (5) ITO A., TU R., GOTO T., Surf. Coat. Technol., 204, 2170 (2010).
- (6) SINGH M.P., SHIVASHANKAR S.A., Surf. Coat. Technol., 161, 135 (2002) et références citées.
- (7) PFLITSCH C., VIEFHAUS D., BERGMANN U., ATAKAN B., Thin Solid Films, 515, 3653 (2007).
- (8) RODRIGUEZ Ph., CAUSSAT B., ABLITZER C., ILTIS X., BROTHIER M., Récents progrès en Génie des Procédés, 101 (2011).
- (9) RODRIGUEZ Ph., CAUSSAT B., ABLITZER C., ILTIS X., BROTHIER M., J. Nanoscience Nanotechnol., Vol. 11, 8083-8088 (2011).