

UNIVERSITE DE LIMOGES
ECOLE DOCTORALE Science-Technologie -Santé
Faculté des Sciences et Techniques

Année : 2003

Thèse n° 56-2003

THESE

Pour obtenir le grade de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LIMOGES

Discipline : Physique
Spécialité : Science des Matériaux Céramiques et Traitements de Surface

Présentée et soutenue publiquement par

Jérôme Fazilleau

le 25 novembre 2003

**Contribution à la compréhension des phénomènes impliqués dans
la réalisation de dépôts finement structurés d'oxydes par
projection de suspensions par plasma**

Thèse dirigée par Jean-François Coudert et Thierry Chartier

Rapporteurs :	G. MONTAVON	Université de Belfort, UTBM, BELFORT
	J. AMOUROUX	Université Pierre et Marie Curie, PARIS
Examineurs :	J-F. COUDERT	Université de Limoges, Faculté des Sciences
	T. CHARTIER	CNRS, ENSCI, LIMOGES
	P. FAUCHAIS	Université de Limoges, Faculté des Sciences
	J-C. LABBE	Université de Limoges, IUT
	L. BIANCHI	CEA Le Ripault, MONTS
	A. FRESLON	CEA Le Ripault, MONTS
	B. PATEYRON	CNRS, Université de Limoges
Invités :	H. AGEORGES	Université de Limoges, Faculté des Sciences
	K. WITTMANN-TENEZE	CEA Le Ripault, MONTS

Remerciements

Je tiens à remercier tout d'abord le professeur Pierre Fauchais, pour m'avoir accueilli dans son équipe et pour avoir suivi mes travaux de très près durant ces trois années.

Pour leur encadrement, je remercie Messieurs Jean-François Coudert et Thierry Chartier. Leurs présences et leurs conseils m'ont permis de progresser dans ma démarche scientifique.

Je remercie tous les gens du Laboratoire de Projection Thermique du CEA Le Ripault où j'ai eu l'occasion de me rendre, particulièrement Alain Freslon, Luc Bianchi et Karine Wittmann-Ténèze qui ont accepté d'assister à ma soutenance.

J'exprime ma sincère reconnaissance à Madame Hélène Ageorges ainsi qu'à Messieurs Jean-Claude Labbe et Bernard Pateyron pour m'avoir fait l'honneur de faire partie de mon jury et plus particulièrement à Messieurs Ghislain Montavon et Jacques Amouroux pour avoir accepté d'être les rapporteurs de ce manuscrit.

Ce travail n'aurait pas pu se faire sans l'apport et de Pierre et de Gilles de l'atelier, qu'ils soient remerciés pour le temps qu'ils y ont consacré.

Je tiens à saluer tous les doctorants qui m'ont accompagné au cours de cette longue aventure, notamment Karine et Cédric, bien sûr, avec qui la vie au laboratoire était des plus agréables, ceux que j'ai pu encadrer au cours de leur DEA: Christophe, Mathieu et Julie sans oublier les petits Mexicains, Ricardo et Carmen, qui ont su mettre du soleil à toutes nos journées, et je n'oublie pas aussi David, Seb, Gwen, Nuno, Aurélien...

Enfin j'aurais une pensée pour ma famille dont le soutien tout au long de ces trois années a été précieux.

Table des matières

INTRODUCTION GENERALE	1
I. CONTEXTE DU SUJET DE THESE.....	3
I.1. INTRODUCTION	3
I.2. PILES A COMBUSTIBLE A OXYDE SOLIDE (SOFCs).....	4
I.3. REALISATION DE SOFCs PAR PROJECTION PLASMA	6
I.4. PROCEDES D'ELABORATION DE COUCHES MINCES OU DE DEPOTS NANOSTRUCTURES PAR PROJECTION THERMIQUE.....	10
<i>I.4.1. Dépôts en partant d'une phase gazeuse.....</i>	<i>10</i>
<i>I.4.2. Dépôts à partir de particules solides</i>	<i>11</i>
<i>I.4.3. Dépôts à partir de précurseurs liquides.....</i>	<i>14</i>
I.5. PROJECTION DE SUSPENSIONS	16
I.6. LA ZIRCONNE	19
I.7. LES SUSPENSIONS	21
<i>I.7.1. Interface oxyde-solution.....</i>	<i>21</i>
I.7.1.1. Cas de l'eau pure	21
I.7.1.2. Cas où des ions (ex : Na ⁺ , Cl ⁻) sont présents en solution aqueuse	22
I.7.1.3. Modèle de la triple couche	23
<i>I.7.2. Stabilité des suspensions colloïdales.....</i>	<i>24</i>
I.7.2.1. Forces de Van der Waals	24
I.7.2.2. Forces électrostatiques.....	25
I.7.2.3. Energie potentielle totale.....	25
I.7.2.4. La stabilisation stérique.....	27
I.8. LES TORCHES DE PROJECTION	28
<i>I.8.1. Principe de fonctionnement d'une torche à plasma d'arc soufflé.....</i>	<i>28</i>
<i>I.8.2. Description de l'arc électrique créé et formation du jet plasma.....</i>	<i>28</i>
I.8.2.1. Fluctuations du jet de plasma	31
I.8.2.2. Les modes d'accrochages de l'arc	32
<i>I.8.3. Caractérisation du fonctionnement de la torche.....</i>	<i>34</i>
<i>I.8.4. Entraînement d'air dans un jet de plasma</i>	<i>37</i>
I.9. LES DEPOTS CLASSIQUES	38
I.10. CONCLUSION	40
II. DISPOSITIF EXPERIMENTAL.....	41
II.1. INTRODUCTION	41
II.2. LES TORCHES PLASMA	41
<i>II.2.1. Description des torches utilisées.....</i>	<i>41</i>
<i>II.2.2. Caractérisation des torches.....</i>	<i>43</i>

II.2.2.1.	Description des grandeurs statiques mesurées.....	43
II.2.2.2.	Acquisition des données.....	44
II.2.2.3.	Résultats.....	46
II.3.	LA SUSPENSION DE ZIRCONÉ.....	62
II.3.1.	<i>La poudre</i>	63
II.3.2.	<i>Choix du solvant</i>	63
II.3.3.	<i>La réalisation de suspensions</i>	65
II.3.4.	<i>Granulométrie de la suspension de zirconé</i>	70
II.4.	LE SYSTÈME D'INJECTION.....	72
II.4.1.	<i>Description générale</i>	72
II.4.2.	<i>Principe de fonctionnement</i>	74
II.4.3.	<i>Caractérisation de l'injecteur</i>	74
II.5.	MOYENS DE CARACTÉRISATION DU PROCÉDE.....	76
II.5.1.	<i>Dispositif de collecte des particules en vol</i>	76
II.5.2.	<i>Moyens de caractérisations</i>	82
II.5.2.1.	Microscopies interférométrique et à force atomique.....	83
II.5.2.2.	Diffraction des rayons X.....	84
II.5.2.3.	L'analyse d'images.....	85
II.6.	CONCLUSION.....	85
III.	INTERACTION JET DE PLASMA D'ARC ET SUSPENSION.....	87
III.1.	SCHEMA GLOBAL.....	87
III.2.	CARACTÉRISTIQUES DU JET DE PLASMA.....	88
III.3.	INJECTION DE LA SUSPENSION DANS LE JET DE PLASMA.....	93
III.3.1.	<i>Pénétration du jet de suspension dans le jet de plasma</i>	93
III.3.2.	<i>Fragmentation d'un liquide injecté dans un jet gazeux</i>	95
III.3.3.	<i>Vaporisation du liquide</i>	100
III.3.4.	<i>Fusion et accélération des particules</i>	102
III.3.4.1.	Transfert de quantité de mouvement.....	102
III.3.4.2.	Transfert de chaleur.....	113
III.4.	CONCLUSION.....	120
IV.	MISE AU POINT DE LA PROJECTION DE DÉPÔTS FINEMENT STRUCTURÉS.....	121
IV.1.	SCHEMA GLOBAL.....	121
IV.2.	ÉCRASEMENT DES PARTICULES INDIVIDUELLES.....	121
IV.2.1.	<i>Étude de l'influence des paramètres du procédé sur l'étalement des particules</i>	121
IV.2.1.1.	Influence de la distance de collecte des particules.....	121
IV.2.1.2.	Influence de la charge de la suspension.....	123
IV.2.1.3.	Influence de la composition du gaz plasmagène (Ar-H ₂ ou Ar-H ₂ -He).....	124
IV.2.1.4.	Influence du diamètre de tuyère.....	126
IV.2.2.	<i>Résultats de l'analyse des particules collectées</i>	127
IV.2.2.1.	Analyse d'image des particules collectées.....	127

IV.2.2.2.	Estimation de l'épaisseur des lamelles collectées.....	128
IV.2.2.3.	Structure cristalline observée.....	131
IV.2.2.4.	Taille critique de lamelles	132
IV.2.3.	<i>Influence de la température du substrat et de sa rugosité</i>	133
IV.2.3.1.	Etude du chauffage du substrat.....	133
IV.3.	EMPILEMENT DES LAMELLES ET CONSTRUCTION DU DEPOT	141
IV.3.1.	<i>Injection interne</i>	141
IV.3.2.	<i>Injection externe</i>	143
IV.3.3.	<i>Comparaison de structure dépôt classique/ dépôt obtenu par injection de suspension</i>	144
IV.3.4.	<i>Vitesse de déposition</i>	145
IV.4.	CONCLUSION	145
CONCLUSION GENERALE		147
BIBLIOGRAPHIE.....		153
ANNEXES		159

Introduction générale

La projection thermique permet de déposer métaux et céramiques sur des pièces qui peuvent être de grande taille et de géométrie complexe. Les techniques les plus utilisées actuellement sont la projection plasma (principalement plasma d'arc soufflé à courant continu D.C mais aussi plasma inductif R.F), l'arc fil, la combustion flamme ou le High Velocity Oxy Fuel flame (HVOF), ...

Ces techniques sont de plus en plus explorées pour voir si elles peuvent convenir à la réalisation de dépôts nanostructurés. On utilise par exemple des particules nanométriques agglomérées pour former des particules « classiques » de projection de diamètre 20 à 60 μm . On s'arrange pour ne les fondre qu'en périphérie et obtenir ainsi un dépôt nanométrique au sein d'un « ciment » fondu. Les propriétés thermophysiques présentent alors des distributions bimodales. Cependant comme pour les différentes techniques de projection, les dépôts obtenus ont des épaisseurs de quelques centaines de microns.

Le but de cette thèse a été de réaliser des dépôts de quelques dizaines de microns avec une structure plus fine qu'en projection classique et pas de distribution bimodale des propriétés. Des techniques de dépôts de couches minces existent déjà et elles permettent d'obtenir des couches de quelques microns d'épaisseur mais elles restent très coûteuses car elles nécessitent des vides poussés, des précurseurs organométalliques et la vitesse de croissance des dépôts est faible ($\sim \mu\text{m/h}$).

Le procédé nouveau utilisé dans cette étude consiste à utiliser une torche de projection à plasma d'arc classique, à la pression atmosphérique, et d'y injecter des particules nettement plus fines ($\sim 1\mu\text{m}$ et moins). Un des problèmes à résoudre est alors celui de la pénétration de ces particules dans le cœur du jet de plasma. En projection classique, les particules de taille 10-100 μm sont convoyées à l'aide d'un gaz porteur, qui leur confère une quantité de mouvement équivalente à celle du plasma. Mais plusieurs problèmes apparaissent lorsque la taille de particules diminue : le débit de gaz porteur nécessaire augmente et perturbe de plus en plus le jet de plasma, l'angle de dispersion des particules en sortie d'injecteur augmente. Une alternative séduisante est alors d'utiliser un liquide porteur, qui va pénétrer au cœur du jet et y emmener les particules fines. Les gouttes liquides vont se fragmenter et se vaporiser laissant des agglomérats de particules solides qui sont accélérés, fondus avant de s'écraser sur la substrat pour former le dépôt.

Le matériau étudié est la zircone complètement stabilisée (8% en mole d'yttrine). En effet réaliser des couches finement structurées de quelques dizaines de microns d'épaisseur de ce matériau présente un grand intérêt pour des applications comme les électrolytes de piles à combustible à oxyde solide ou les barrières thermiques.

Le premier chapitre est consacré au contexte général de l'étude. Les procédés existants permettant de réaliser des matériaux finement structurés ou de faible épaisseur sont présentés. Le fonctionnement des piles à combustible à oxyde solide, puis les caractéristiques physico-chimiques de la zircone, sont rappelés brièvement. Enfin les processus mis en jeu dans l'obtention de suspensions stables et le fonctionnement de la torche à plasma d'arc soufflé sont expliqués.

Dans le deuxième chapitre les montages expérimentaux sont décrits, avec les caractérisations des torches utilisées et des suspensions réalisées. Les moyens expérimentaux qui ont servi au cours de cette étude y sont également présentés.

L'interaction entre le jet de plasma d'arc et la suspension est l'objet du troisième chapitre. Des modèles simples sont utilisés pour tenter de mieux comprendre comment un jet de liquide se fragmente et se vaporise dans un plasma. Des calculs de temps d'accélération et de fusion puis de refroidissement de particules de taille comprise entre 0,1 et 5 μm vont permettre d'avoir des ordres de grandeur expliquant les résultats expérimentaux du chapitre IV.

L'influence des paramètres expérimentaux sur l'écrasement des particules sur un substrat est exposée dans le quatrième chapitre. Une mesure des degrés d'étalement est faite. Des conditions expérimentales permettant l'obtention de particules à la fois fondues et avec une vitesse d'impact suffisante ont été déterminées et des exemples de dépôts obtenus sont montrés.

Enfin une conclusion présente un bilan de cette étude préliminaire de la formation de dépôts finement structurés à partir de la projection de suspensions de zircone stabilisée par plasma d'arc et propose quelques perspectives.

I. Contexte du sujet de thèse

I.1. Introduction

Cette thèse est une contribution à l'étude d'un procédé de projection plasma nouveau dont le but est d'élaborer des couches « minces » (par rapport à ce qui se fait habituellement en projection plasma classique). L'épaisseur des dépôts obtenus par ce procédé peut ainsi varier entre quelques microns et une centaine de microns contre une centaine de microns à quelques millimètres pour la projection classique. La voie choisie pour arriver à obtenir des épaisseurs aussi faibles a été d'utiliser des poudres bien plus fines que d'habitude : la projection classique utilise des poudres dont la granulométrie est comprise entre 10 et 100 μm alors que dans notre procédé la granulométrie est comprise entre quelques dizaines de nanomètres à quelques microns, avec une taille moyenne des particules inférieure au micron. Cette réduction drastique de la taille des particules injectées implique des changements quant à l'injection de cette poudre dans le jet de plasma. En projection classique, un gaz porteur (souvent de l'argon) permet de conférer suffisamment de quantité de mouvement à des particules d'une taille de quelques dizaines de microns pour pénétrer le jet de plasma mais il en va tout autrement pour des particules de taille inférieure au micron à cause de leur faible masse. L'utilisation d'un liquide porteur qui lui aura assez de quantité de mouvement pour pénétrer le jet de plasma est la solution retenue pour permettre aux particules d'entrer à l'intérieur du jet, ce liquide étant rapidement vaporisé.

Utiliser des poudres très fines donne un intérêt supplémentaire aux dépôts obtenus puisque ceux-ci présentent alors une structure plus fine que d'habitude voire une nanostructure si la taille des grains est inférieure à 100nm. De tels matériaux nanostructurés sont susceptibles de présenter des caractéristiques physiques (mécaniques, optiques, électroniques) améliorées par rapport aux mêmes matériaux avec des tailles de grains plus importantes, ce qui explique l'engouement qu'ils suscitent actuellement dans le monde scientifique et industriel.

Il en est de même pour les piles à combustible qui seront sans doute une des sources d'énergie du futur et notamment les piles à combustible à oxyde solide ou SOFCs (Solid Oxide Fuel Cells) qui utilisent un électrolyte solide, le plus souvent une zircone stabilisée. La

réalisation d'un électrolyte peu épais, mais néanmoins dense et mécaniquement résistant, présente un grand intérêt pour mettre au point des piles plus performantes.

Le principe de fonctionnement de ces piles sera tout d'abord décrit dans un premier temps, puis dans un deuxième paragraphe les procédés de projection plasma existants qui permettent déjà de réaliser des SOFCs seront détaillés. Les problèmes de ces procédés sont souvent les épaisseurs élevées déposées et la tenue aux chocs thermiques peu satisfaisante des électrolytes, la réalisation de couches plus minces et finement structurées serait donc profitable. Dans une troisième partie les différentes méthodes de réalisation de dépôts nanostructurés seront présentées et notamment le procédé mis au point au laboratoire SPCTS de Limoges par Wittmann-Ténèze et al., qui est celui qui sera retenu pour la réalisation de nos dépôts. Le quatrième paragraphe sera consacré au matériau retenu pour notre étude : l'oxyde de zirconium ou zircone. Les caractéristiques générales des suspensions céramiques feront l'objet d'une cinquième partie. Le principe de fonctionnement des torches plasma d'arc soufflé sera expliqué dans un sixième paragraphe puis la septième et dernière partie de cette étude bibliographique présentera les dépôts obtenus en projection classique en soulignant l'importance des paramètres de projection en particulier celle de l'injection des particules.

I.2. Piles à combustible à oxyde solide (SOFCs)

Historiquement, le principe de la première pile à combustible a été décrit par William Grove en 1839. Sa pile à combustible fonctionnait à température ambiante et utilisait comme électrolyte de l'acide sulfurique dilué.

Les piles à combustible permettent de convertir directement l'énergie chimique de combustibles gazeux en énergie électrique. Elles se composent d'une cathode, d'un électrolyte, d'une anode et d'un circuit électrique extérieur (Figure I-1). Les avantages de ce type de pile sont très nombreux par rapport aux moyens classiques de production d'électricité. Le rendement d'une pile à combustible est élevé (jusqu'à 80% pour les SOFCs), son fonctionnement est peu bruyant et les rejets dans l'atmosphère sont composés de vapeur d'eau et/ou de dioxyde de carbone selon le combustible utilisé (uniquement H₂O si H₂ est utilisé en combustible). Les SOFCs sont des piles à combustibles qui utilisent comme électrolyte un conducteur en ions oxyde, l'oxygène est réduit à la cathode pour produire des ions oxydes. Ces ions migrent à travers l'électrolyte solide et réagissent avec le combustible (H₂, CO,

CH₄...) pour former H₂O et/ou CO₂. Ces piles doivent fonctionner à haute température (800-1000°C) pour permettre une bonne conductivité ionique de l'électrolyte [1].

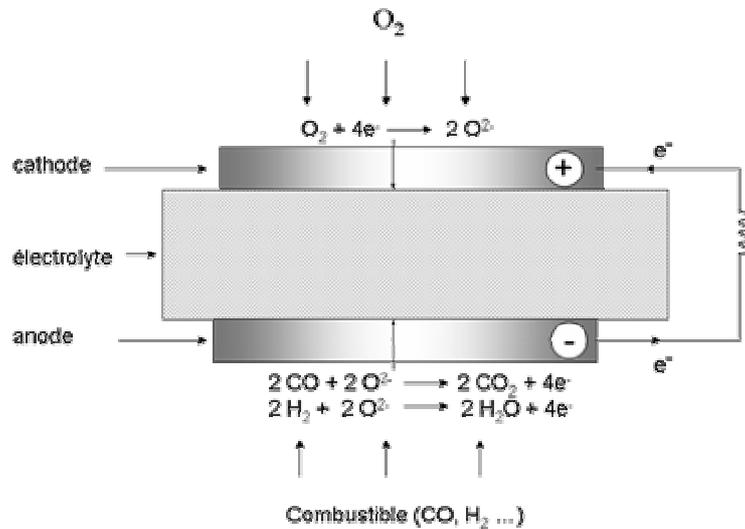


Figure I-1 : Schéma de pile à combustible à oxyde solide (SOFC)

Etant donné ces températures, le choix des matériaux est limité. L'électrolyte doit conduire les ions oxydes de la cathode à l'anode et être imperméable aux gaz, classiquement il consiste en une zircone dopée, le plus souvent à l'yttrine. L'anode doit avoir une bonne conductivité électronique et une grande activité pour oxyder électrochimiquement le combustible, elle consiste le plus souvent en un mélange nickel/zircone yttrée. La cathode doit elle aussi posséder une bonne conductivité électronique et une grande activité pour réduire l'oxygène, les matériaux les plus utilisés sont des pérovskites de formule générale ABO₃ (typiquement La_{1-x} Sr_x MnO₃).

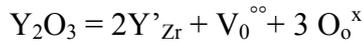
La tension en circuit ouvert E_0 de la pile peut être calculée à partir de la variation d'énergie libre de la réaction électrochimique ou à partir de la pression partielle en oxygène à la cathode $P_o(c)$ et à l'anode $P_o(a)$:

$$E_0 = -\Delta G/nF = (RT/nF) \ln P_o(c)/P_o(a)$$

où R est la constante des gaz parfaits (8.314 J/mol.K), T la température en K, F la constante de Faraday (96 485 C/mol) et n l'équivalent en électrons (=4) pour l'oxygène. La f.e.m à 1000°C est d'environ 1V pour une pile travaillant avec de l'hydrogène et de l'air. La tension de la pile diminue lorsqu'un courant passe à cause de la polarisation des électrodes.

La conductivité d'un électrolyte dépend de la température de travail de la SOFC et du dopant utilisé pour stabiliser la zircone. La zircone yttrée, classiquement utilisée comme matériau dans bon nombre de SOFCs, présente une conductivité électrique de 14 S/m à

1000°C. Le dopage de ZrO_2 avec Y_2O_3 se traduit par le remplacement d'ions Zr^{4+} par des ions Y^{3+} et la création de défauts dans le réseau cristallin en l'occurrence des lacunes en ions oxygène pour assurer l'électroneutralité. Ainsi la réaction de création de défauts induite par le dopage de la zirconite par l'yttrine s'écrit en notation de Kroger et Vink :



où Y'_{Zr} représente un ion Y^{3+} occupant un site d'un ion Zr^{4+} (charge -1), $V_o^{\circ\circ}$ représente une lacune d'oxygène (charge +2) et O_o^x est un ion O^{2-} sur un site d'ion O^{2-} (charge 0).

La conductivité électrique σ peut s'exprimer par l'équation suivante :

$$\sigma = 2 e \mu [V_o^{\circ\circ}]$$

où μ est la mobilité des lacunes d'oxygène, $[V_o^{\circ\circ}]$ la concentration en lacunes d'oxygène et e est la charge de l'électron.

La conductivité d'une zirconite dopée par un ion trivalent dépend de la concentration en dopant et du rayon ionique du dopant. L'épaisseur de l'électrolyte pour un dopant donné va déterminer sa résistance électrique. Ainsi, pour une température de travail de 700°C, l'épaisseur de l'électrolyte doit être inférieure à 50µm dans le cas du système ZrO_2 - Y_2O_3 pour limiter à 0.1 V environ la perte de tension due à la résistance électrique de l'électrolyte.

Mais l'électrolyte ne doit pas seulement être un bon conducteur ionique, il doit aussi avoir une faible conductivité électronique (pour éviter un court-circuit), être stable sous atmosphère oxydante et réductrice, avoir de bonnes propriétés mécaniques et thermiques aux températures de travail, être résistant aux chocs thermiques. Enfin il faut pouvoir réaliser facilement des couches denses avec le matériau choisi, l'électrolyte devant être imperméable aux gaz.

I.3. Réalisation de SOFCs par projection plasma

Les composants des SOFCs sont souvent réalisés par une série de procédés à base de frittage de poudres qui sont coûteux et longs, nécessitant plusieurs phases de montée et descente en température. Les technologies plasma ont un potentiel intéressant pour diminuer les coûts de production de telles piles à combustible, des procédés déjà mis au point sont décrits ci-dessous [2].

Dans le domaine de la réalisation de SOFC par projection plasma, certains centres de recherche sont connus pour leurs travaux, comme par exemple le centre de recherche

aérospatial allemand, DLR. Henne et al. ont mis au point un procédé pour déposer les différents éléments de la pile par projection plasma d'arc soufflé. Ce procédé est basé sur une géométrie plane des électrodes, qui sont déposées par projection plasma à pression réduite (LPPS) sur un substrat métallique poreux qui apporte la résistance mécanique à l'ensemble. L'intérêt d'avoir un substrat qui supporte l'ensemble de la pile est de pouvoir réduire de façon significative l'épaisseur de l'électrolyte. L'épaisseur totale d'un élément de la pile est de 100-120 μm où l'épaisseur de l'électrolyte est de 30 μm et celle des électrodes 30 à 50 μm . La projection a lieu dans une chambre où la pression réduite permet d'obtenir, en utilisant des tuyères de Laval, des jets de plasma supersoniques (2000-3000 m/s) et des vitesses de particules jusqu'à 800 m/s, menant à l'obtention de dépôts denses relativement fins. Les poudres utilisées sont un peu plus fines qu'en projection classique (Tableau I-1), les électrolytes déposés sont des zircons dopés soit à l'yttrine soit à la scandine.

poudre	NiO	ZrO ₂ - 7mol% Y ₂ O ₃	ZrO ₂ - 10mol%Sc ₂ O ₃	(La _{0.8} Sr _{0.2}) _{0.98} MnO ₃
granulométrie	10-25 μm	5-25 μm	2-35 μm	20-40 μm

Tableau I-1 : Poudres utilisées pour la projection des éléments de SOFCs

Les plasmas RF (à couplage inductif) ont aussi des atouts à faire valoir dans la réalisation des éléments de piles à combustible. L'absence d'électrodes offre une grande flexibilité pour le choix des gaz plasmagènes et les précurseurs qu'ils soient solides, liquides ou gazeux peuvent être injectés axialement. Ces torches sont caractérisées par un grand volume de plasma, et la faible vitesse du jet permet aux particules d'avoir un temps de séjour plus long. Une torche classique de type PL50 (diamètre 50mm) permet de déposer les électrodes poreuses, que ce soit par injection de poudres ou de suspensions. L'utilisation de torches de plus faible diamètre comme la PL35 (diamètre 35 mm) avec l'ajout d'une tuyère supersonique (pression en amont ~ 80 kPa et pression en aval ~ 10 kPa) permet d'obtenir une densité d'énergie plus élevée à l'endroit où sont injectées les poudres, c'est-à-dire la zone de la spire en amont de la tuyère, et une vitesse du jet plasma en sortie de torche largement supersonique (Mach 1.5-3) (Figure I-2). Ceci résulte en une meilleure fusion des particules dans un premier temps avant qu'elles ne soient accélérées dans la tuyère supersonique jusqu'à des vitesses de 600 à 700 m/s pour des poudres de zircone yttrée de 5 à 20 μm de diamètre. Des dépôts denses sont alors obtenus pour la réalisation des électrolytes.

Par contre pour réaliser des dépôts poreux comme ceux de pérovskite [3], des poudres de MnO_2 , de diamètre inférieur à $50 \mu m$, sont mises en suspension dans une solution d'éthanol saturée en $LaCl_3$ avec un rapport molaire de 1 : 1 pour La et Mn et projetées avec la torche PL50 sans tuyère supersonique. L'installation utilisée pour cette projection de pérovskite est présentée sur la Figure I-3.

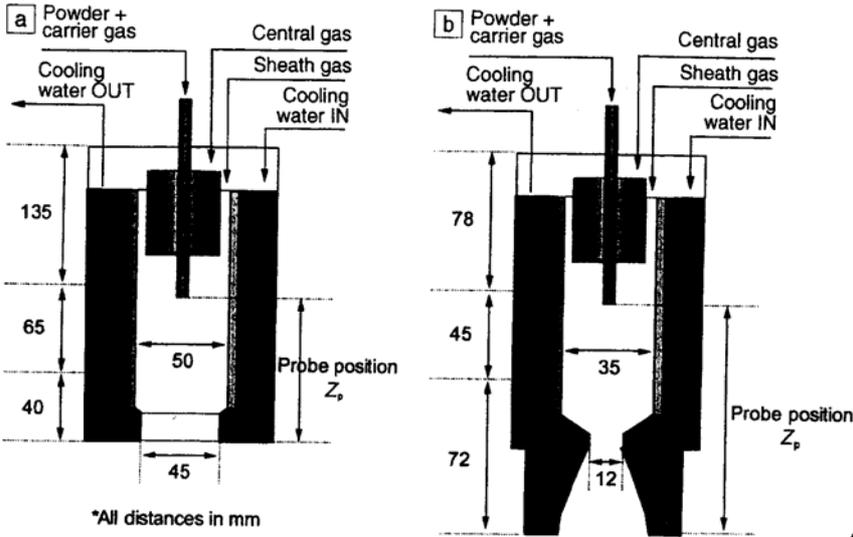


Figure I-2 : Torche PL50 ou PL35 avec tuyère de Laval

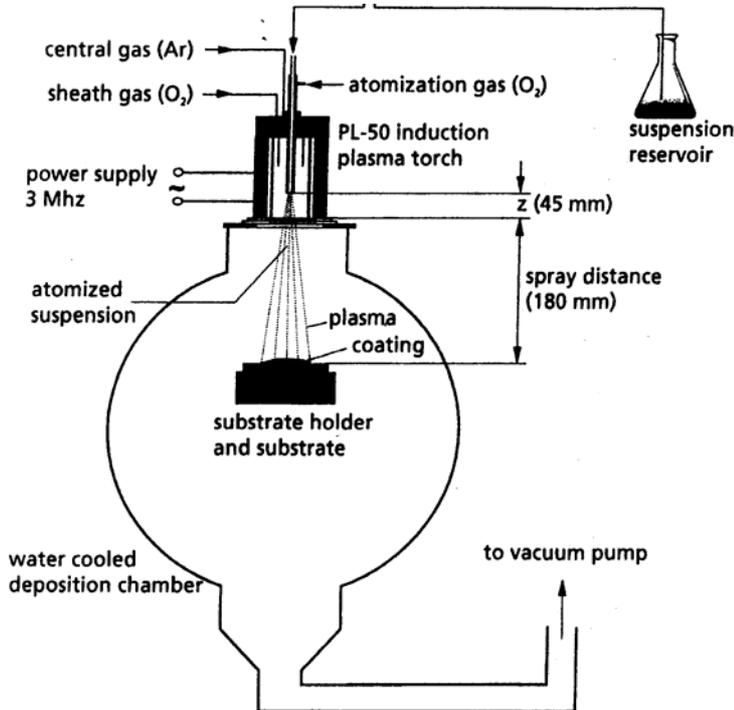


Figure I-3 : Schéma expérimental du SPS (Suspension Plasma Spraying)

Un moyen pour pouvoir réaliser une injection axiale de précurseurs avec des torches plasma d.c. est le montage TTPS (Triple-Torch Plasma Spraying) où trois torches combinent leurs jets pour former une région de plasma étendue dans laquelle les réactifs sont injectés (Figure I-4). La réalisation d'électrolytes denses nécessite de travailler à pression réduite, une poudre fine de YSZ est injectée à une pression de 13 kPa pour produire des dépôts d'une épaisseur de 50 μm avec une porosité inférieure à 0.5%. L'anode est déposée à pression atmosphérique avec des poudres de YSZ et de NiO. Pour éviter les contraintes entre l'anode et l'électrolyte en cours de fonctionnement, un gradient de composition est réalisé lors de l'élaboration de l'anode. Un mécanisme de TPCVD (Thermal Plasma Chemical Vapor Deposition) a été utilisé pour déposer la cathode, un mélange de précurseurs liquides peu coûteux est injecté par atomisation pour d'obtenir une pérovskite LaSrMnO_3 . Les trois couches de la pile peuvent être déposées successivement par ce procédé.

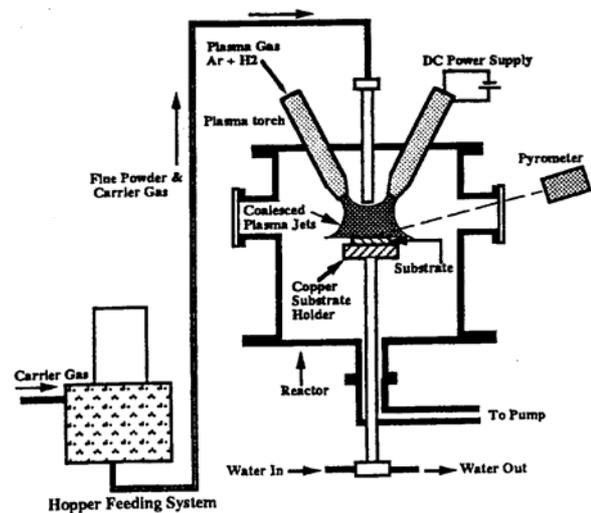


Figure I-4 : Montage expérimental du TTPS

Un autre procédé a été utilisé pour réaliser des SOFCs, il consiste à superposer un jet de plasma d.c. à un plasma R.F. C'est le HYPS (Hybrid Plasma Spraying), il permet d'avoir un volume important de plasma tout en autorisant des vitesses de particules plus élevées (60 m/s à pression atmosphérique), cette technologie a permis de déposer des électrolytes YSZ denses, ainsi que l'anode et la cathode.

I.4. Procédés d'élaboration de couches minces ou de dépôts nanostructurés par projection thermique

Les matériaux nanostructurés sont des matériaux où la taille de grains est comprise entre 1 et 100 nm dans au moins une dimension. Cette finesse au niveau de la microstructure devrait permettre d'obtenir des propriétés améliorées par rapport aux matériaux de taille de grains micrométrique. Cette caractéristique est liée au nombre croissant d'atomes présents aux joints de grains plutôt que dans la maille cristalline.

Les techniques habituelles d'élaboration de couches minces (CVD, PVD...) permettent déjà de réaliser des couches nanostructurées d'épaisseur inférieure au micron et de bonne qualité mais la vitesse de dépôt est faible ($\sim 1 \mu\text{m/h}$), la PECVD permet d'obtenir des vitesses de déposition un peu plus élevées ($\sim 10 \mu\text{m/h}$) [4]. Mais ce qui est acceptable pour l'obtention de couches minces épitaxiées ne l'est plus, d'un point de vue économique pour la réalisation de dépôts plus épais qui nécessitent à la fois des vitesses de déposition plus élevées et des précurseurs moins coûteux. Les procédés de projection plasma permettent alors de bénéficier de densités d'énergie élevées et offrent la possibilité d'utiliser des débits importants de précurseurs (dans un rapport de plusieurs ordres de grandeur par rapport aux techniques à partir de la phase gazeuse) et une grande variété de ces précurseurs.

I.4.1. Dépôts en partant d'une phase gazeuse

Les couches minces peuvent être réalisées à partir de précurseurs gazeux selon un processus complexe englobant dissociation et recombinaison moléculaire en vol ; il s'agit dans ce cas de techniques réactives. Des gaz réactifs peuvent être injectés dans des chambres adaptées selon la technique de fabrication de dépôts sélectionnée : dépôt chimique en phase vapeur (CVD) [5], dépôt chimique en phase vapeur par plasma thermique (TPCVD) [6], dépôt de particules par plasma hypersonique (HPPD) [7], [8].

Au laboratoire High Temperature and Plasma (University of Minnesota) la technique de déposition par jet plasma supersonique a été utilisée de deux façons différentes pour produire des dépôts nanostructurés. Dans un cas, les réactifs sont injectés dans la partie divergente de la tuyère supersonique et des dépôts (Si, C, SiC, B₄C) sont obtenus par un procédé de déposition en phase vapeur, mettant en jeu des réactions chimiques avec des cinétiques de

dissociation et de recombinaison. Le substrat doit être maintenu à une température supérieure à 500 °C dans une chambre où la pression est de 260 Pa et le fait de le polariser peut augmenter le taux de déposition de quelques microns par heure à quelques dizaines de microns par heure (Figure I-5). Dans l'autre cas, les réactifs sont injectés après formation du plasma, le mélange réactif est alors accéléré à des vitesses supersoniques dans une tuyère convergente-divergente par la différence de pression entre l'amont (80 kPa) et la chambre en aval (330 Pa). Lors de l'accélération, le mélange se refroidit et subit une trempe qui contrôle la nucléation à partir de la phase vapeur. Les nanoparticules obtenues sont projetées sur le substrat à des vitesses de quelques km/s permettant, par impact, d'obtenir la densification des particules déjà déposées (SiC, TiC) (Figure I-6). Ce dernier procédé permet d'obtenir des vitesses de déposition de quelques dizaines de microns par minute sur des substrats sous forme de disques de 20 mm de diamètre.

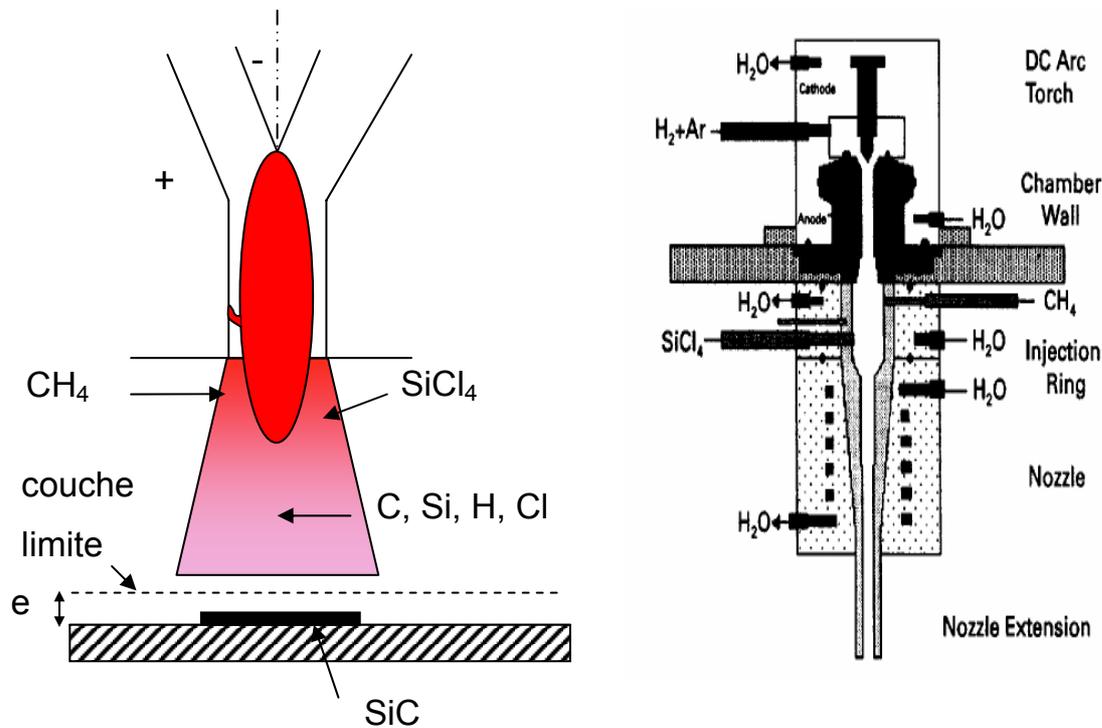


Figure I-5 : Supersonic Plasma Jet CVD [6]

Figure I-6 : Hypersonic Plasma Particle Deposition (HPPD) [7]

I.4.2. Dépôts à partir de particules solides

Une solution beaucoup utilisée pour produire des dépôts nanostructurés par projection thermique est d'injecter des nanoparticules agglomérées sous la forme de particules de taille projetable (10-100µm). Le principe consiste alors à ne fondre que la couche externe des

particules [9] ou d'utiliser des agglomérats de matériaux avec des températures de fusion différentes (ex : WC-Co, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$) [10], [11]. Les dépôts obtenus présentent des régions contenant des nanoparticules infondues, les particules fondues servant de « liant » (Figure I-7). Les propriétés mécaniques de tels dépôts ont une distribution bimodale, les courbes de Weibull présentant deux pentes différentes [12]. Des vitesses élevées d'impact (supérieures à 300 m/s), obtenues généralement par HVOF (High Velocity Oxy Fuel) sont nécessaires pour que les dépôts aient les propriétés voulues.

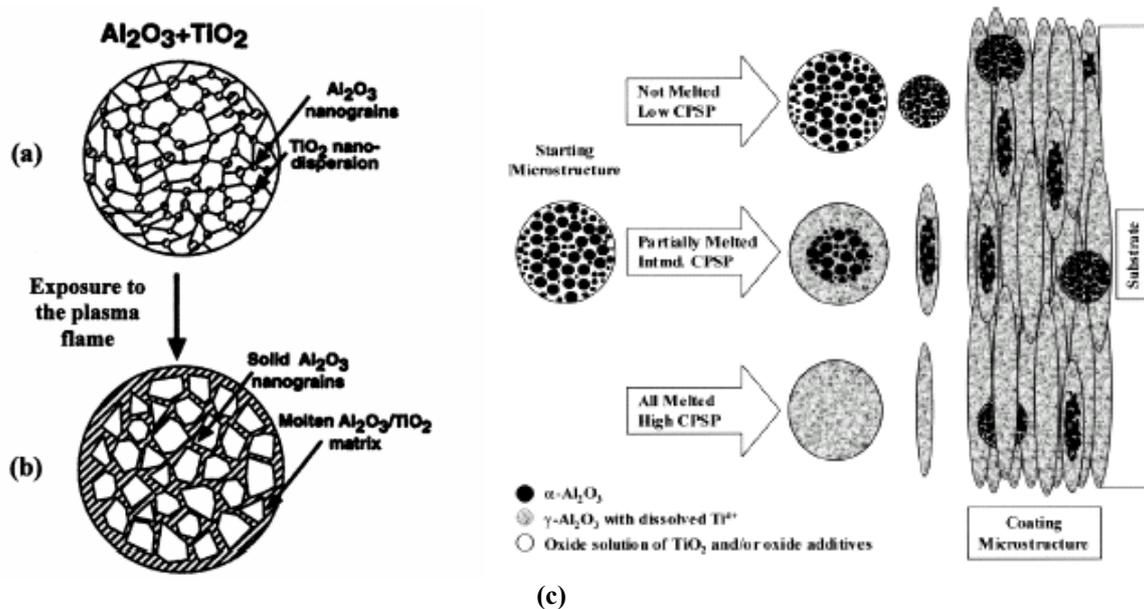


Figure I-7 : Schéma de a) un granule $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$, b) le granule partiellement fondu où des nanograins solides de Al_2O_3 existent dans TiO_2 liquide et c) le dépôt obtenu [10], [11].

Une technique récente, le cold spray [13], [14] utilise des agglomérats de nanoparticules de WC-Co afin de réaliser des dépôts à partir de 10 μm d'épaisseur [15]. Les particules sont accélérées à des vitesses comprises entre 600 et 1000 m/s dans un jet de gaz comprimé supersonique. Le gaz doit être préchauffé jusqu'à 600°C mais se refroidit rapidement lors de sa détente dans la tuyère. La grande énergie cinétique des particules leur permet de s'étaler sur le substrat par déformation plastique puis de densifier les couches déjà déposées par impact. L'avantage du procédé est d'éviter l'étape de fusion, ce qui permet de conserver la taille des nanoparticules initiales et d'éviter les phénomènes de décarburisation. Les dépôts obtenus sont denses, sans porosité, peu ou pas oxydés et adhèrent parfaitement au substrat.

Le LPPS (Low Pressure Plasma Spraying) est une technique de projection plasma à une pression de quelques dixièmes d'atmosphère. Jiansirisomboon et al. [16] ont déposé par cette

méthode un nanocomposite Al_2O_3 -SiC. La poudre a été préparée par voie sol-gel à partir d'un nitrate hydraté d'aluminium et d'une poudre de nanoparticules de SiC (20-200nm). Pour obtenir des particules de taille projetable, la poudre a été frittée puis broyée et tamisée. Deux granulométries différentes ont été utilisées, une où les particules ont une taille inférieure à 45 μm et l'autre où la taille est comprise dans l'intervalle 45-63 μm . Dans le dépôt, les particules initiales de SiC ont bien été préservées, leur température de fusion étant plus élevée que celles de l'alumine.

La société Nanosteel a obtenu des verres métalliques par projection thermique [17]. Ils ont utilisé un alliage à base d'acier (S.H.S. Super Hard Steel) dont la composition a été optimisée pour que le taux critique de refroidissement soit faible et qu'après projection un verre métallique amorphe soit obtenu (Figure I-8). Ce verre présente une très faible densité de défauts tel que des petites fissures ou des trous et a déjà des propriétés de dureté exceptionnelles. Mais la possibilité de traiter thermiquement ce verre pour provoquer la cristallisation permet d'obtenir un acier avec des cristaux de taille 2 à 75 nm et des propriétés encore plus intéressantes en dureté et résilience (jusqu'à 16 GPa de dureté, approchant celle des meilleurs cermets WC-Co !).

<u>Material</u>	<u>Chemistry</u>
Iron	Balance
Chromium	<20%
Molybdenum	<5%
Tungsten	<10%
Carbon	<2%
Manganese	<5%
Silicon	<2%
Boron	<5%



COMPOSITION

APPEARANCE- HVQF AT 100X

Figure I-8 : Composition et aspect des dépôts obtenus par Nanosteel

I.4.3. Dépôts à partir de précurseurs liquides

L'injection de précurseurs liquides dans des flammes puis des jets plasma a d'abord été envisagée comme un moyen simple et peu coûteux de produire des particules nanométriques. Boër et al. [18] ont produit des poudres de tailles comprises entre 15 et 70 nm par pyrolyse d'aérosols. Des solutions liquides de précurseurs (alcoxydes, acétates... dans l'acide acétique ou des alcools) sont ainsi injectées dans une flamme O_2/H_2 . Les poudres sont collectées par des filtres électrostatiques. Les céramiques obtenues sont diverses (TiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 , $Y_2O_3-ZrO_2$, des spinelles comme $NiMn_2O_4$, des pérovskites comme $LaSrMnCoO_3$).

Karthikeyan et al [19], [20] ont aussi utilisé des sels de précurseurs (isopropoxide, butoxide, acétates, oxalates et nitrates) dissous dans des solvants organiques (isopropanol, butanol) et aussi des solutions aqueuses, les solutions étant atomisées avant d'être injectées dans une flamme ou dans un jet plasma (Figure I-9). Les particules céramiques ainsi produites (Al_2O_3 , Mn_2O_3 , ZrO_2 , $Y_2O_3-ZrO_2$) ont une taille comprise entre 1 et 150 nm. Le taux de déposition est d'environ 20 mg/min. Dans ce procédé, des gouttes liquides de taille micrométrique composent le jet d'atomisation qui est injecté dans la flamme, le solvant est évaporé puis il y a condensation du précurseur, une réaction de synthèse suivi d'une nucléation croissance des grains (Figure I-10) et les nano particules sont fondues, accélérées puis collectées sous forme d'un dépôt sur un substrat. Les dépôts nanostructurés ainsi obtenus sont poudreux, avec une faible cohésion, si des précurseurs organométalliques sont utilisés et les solutions aqueuses donnent des dépôts denses et adhérents d'hydroxydes qui nécessitent un traitement thermique pour obtenir des dépôts d'oxydes.

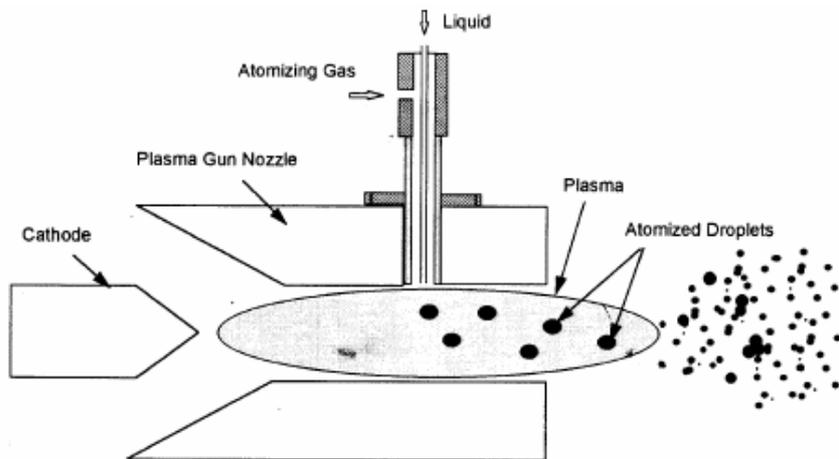


Figure I-9: Injection de précurseurs liquides dans un plasma d'arc soufflé (Karthikyeen et al 97) [19]

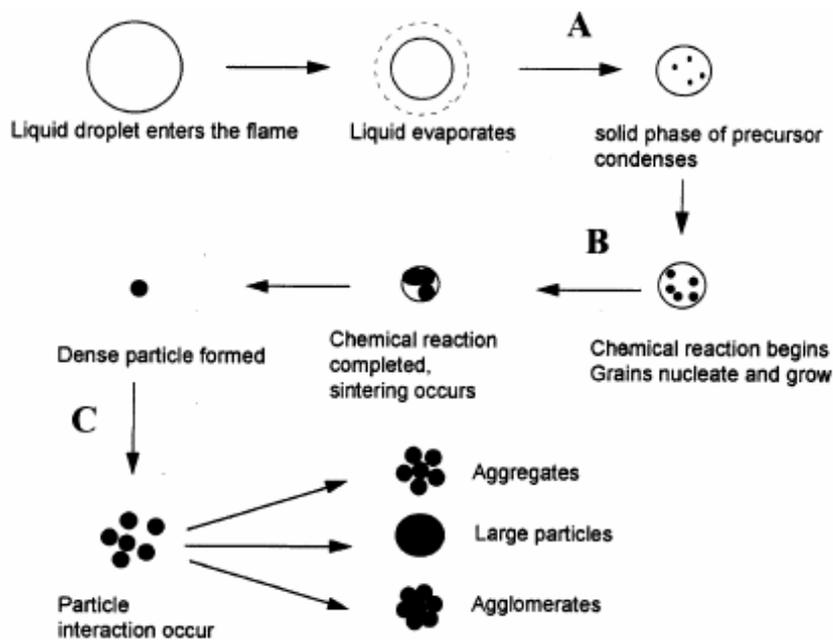


Figure I-10 : Schéma de synthèse de particules par injection d'une solution de précurseurs dans un jet de plasma [19]

Kolman et al. [21] ont utilisé un procédé de TPCVD (Thermal Plasma Chemical Vapor Deposition) où un liquide est injecté dans un plasma d.c ou R.F. et où il réagit pour finalement permettre l'obtention de dépôts (diamant surtout). Les précurseurs sont décomposés dans le plasma, des radicaux se forment (comme C, CH) et la couche limite proche du substrat, très fine (quelques dixièmes de millimètres à quelques millimètres, proportionnelle à $v^{-0.5}$ où v est la vitesse du jet plasma), permet d'obtenir des gradients de

température et de concentration élevés et donc un taux de déposition élevé par rapport à la CVD classique.

I.5. Projection de suspensions

Une possibilité pour injecter des particules solides de faible diamètre est de les mettre en suspension dans un liquide. Celui-ci peut ensuite être injecté dans un plasma à l'aide d'un nébuliseur adapté. Le procédé Suspension Plasma Spraying (SPS) a fait l'objet d'un brevet (Boulos, Gitzhofer) [22]. Il consiste à injecter, par atomisation avec un gaz donné, des suspensions céramiques dans un plasma de type radio-fréquence. Ce type de torche plasma à couplage inductif est dépourvu d'électrodes et permet l'injection axiale des matières premières (gaz, liquide, poudre) tout comme la possibilité de travailler en atmosphère oxydante. Les températures du jet de plasma obtenu sont comprises entre 5000 et 10000K et les vitesses du jet sont classiquement 20 à 30 fois plus faibles que celles obtenues avec un plasma d'arc soufflé étant donné les grands diamètres de tuyères utilisés (35 à 50 mm contre 6 à 8 mm en projection d.c.). Des torches comme la PL50 (diamètre interne 50 mm) permettent d'obtenir des dépôts poreux, et des torches de plus petit diamètre, comme la PL35 (diamètre interne 35mm) équipée d'une tuyère de Laval supersonique, des dépôts très denses .

Le plasma est généré par une torche radio-fréquence PL 50 (Tekna Plasma Syst. Inc.) qui fonctionne à une fréquence de 3 MHz. La suspension est amenée jusqu'à l'injecteur pneumatique à l'aide d'une pompe péristaltique. La buse d'injection envoie directement le jet atomisé au cœur du plasma inductif. Avec ce montage expérimental et des conditions opératoires voisines, des dépôts d'hydroxyapatite [23] et des éléments de piles à combustible (SOFC) [24] ont également été réalisés (Figure I-3).

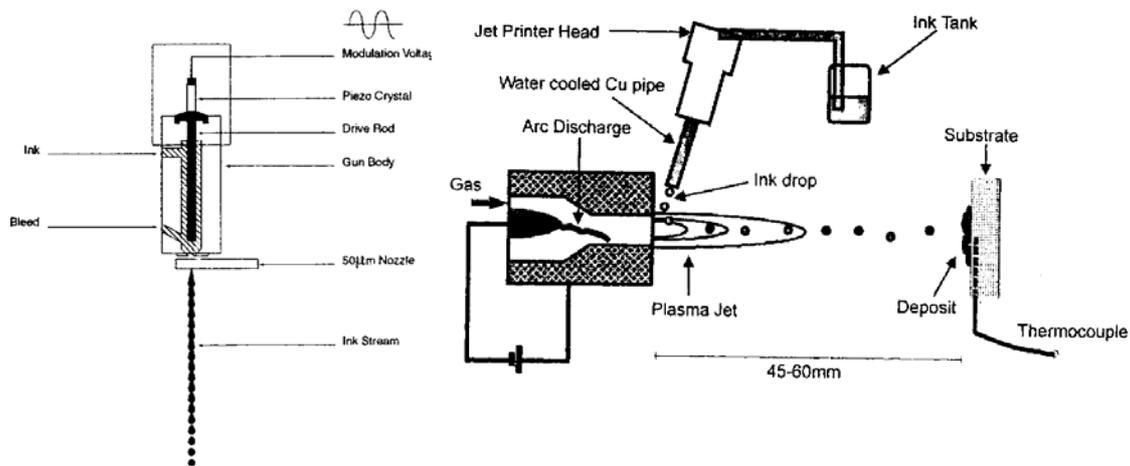


Schéma de la tête d'injection Configuration expérimentale
 Figure I-11 : Description du montage expérimental de Kuroda, Blazdell

Une méthode pour injecter des suspensions dans un jet de plasma d'arc soufflé a été étudiée par Blazdell et Kuroda [25], elle consiste à utiliser une imprimante à jet d'encre continu (Figure I-11). L'encre céramique (une suspension contenant des particules submicroniques et un dispersant) sous l'effet d'une pression appliquée (jusqu'à 0,5 MPa) passe par un trou de 50 µm de diamètre, un piézoélectrique superpose une onde de pression qui va provoquer la fragmentation du jet de liquide en gouttelettes individuelles de taille 100 µm. Suivant le gaz plasmagène utilisé et l'intensité du courant d'arc, ils ont observé le traitement de ces gouttes par le jet de plasma. Avec l'argon, des intensités supérieures à 1000A ont permis de recueillir majoritairement des lamelles sur un substrat en acier inox poli, l'ajout d'hydrogène (Ar/H₂ 45/10 l/min) leur a permis d'obtenir ce résultat, à une intensité de courant d'arc de 600A, plus efficacement. La majorité des lamelles collectées étaient de taille inférieure à 5 µm.

Un procédé a été récemment mis au point au laboratoire SPCTS [26] qui consiste à injecter de façon mécanique une suspension céramique dans un plasma d'arc soufflé à pression atmosphérique (Figure I-12). L'avantage du procédé est qu'il nécessite peu de modifications sur des installations industrielles existantes. Des études préliminaires, notamment par spectroscopie d'émission, sur la pénétration d'un jet d'eau dans un jet de plasma d'arc soufflé ont mis en évidence la rapidité du traitement thermique du liquide injecté par le jet de plasma et la chute de température du plasma relativement faible (~1000K). Une poudre d'alumine de taille moyenne 300 nm a ensuite été choisie pour l'étude du procédé. Une suspension de charge massique 20% a été réalisée puis injectée dans le jet de plasma, la collecte de particules en vol (Figure I-13) a permis de mieux de comprendre le mécanisme

global de traitement de la suspension par le jet plasma et de déterminer les paramètres influant le plus sur le traitement dynamique et thermique des particules par le jet de plasma. Après avoir déterminé de bonnes conditions expérimentales en laboratoire, des dépôts de 20 μm d'épaisseur ont été réalisés sur une installation du CEA Le Ripault (Figure I-14). Ce procédé est prometteur pour la réalisation d'électrolytes minces de SOFCs.

Le but de cette thèse sera donc de déterminer des conditions d'élaboration de couches denses de zircone yttrée, de quelques dizaines de microns d'épaisseurs, en partant du montage expérimental mis au point par Wittmann-Ténèze et al [26]. Le prochain paragraphe sera consacré aux caractéristiques de la zircone.

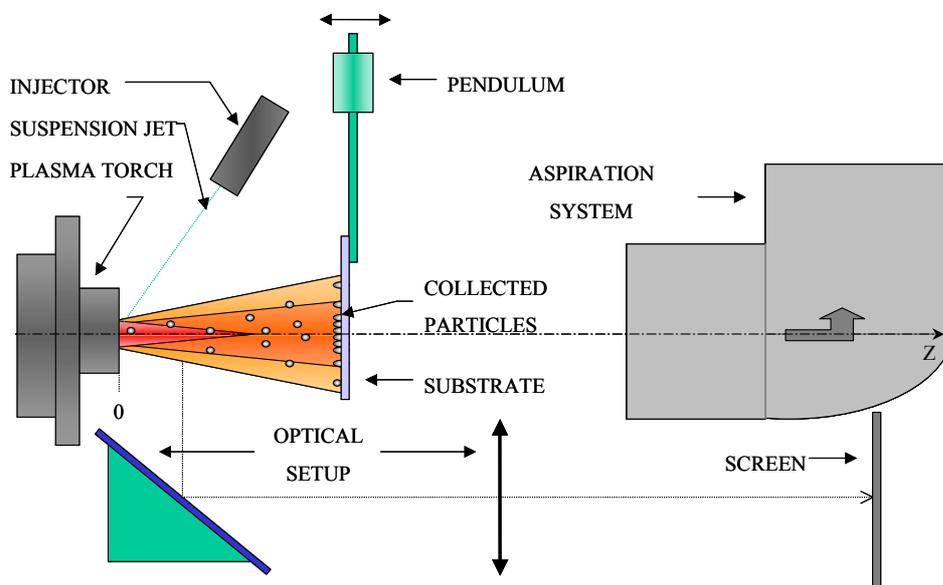


Figure I-12 : Montage expérimental de l'injection de suspensions [26]

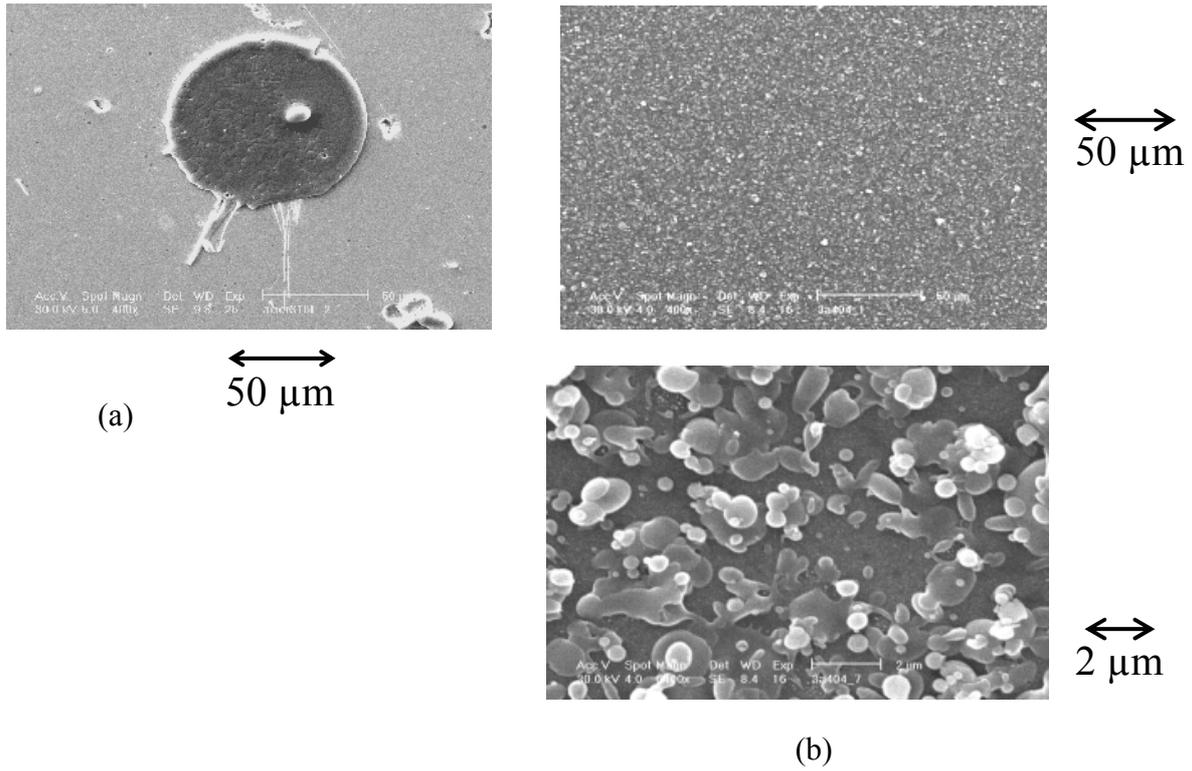
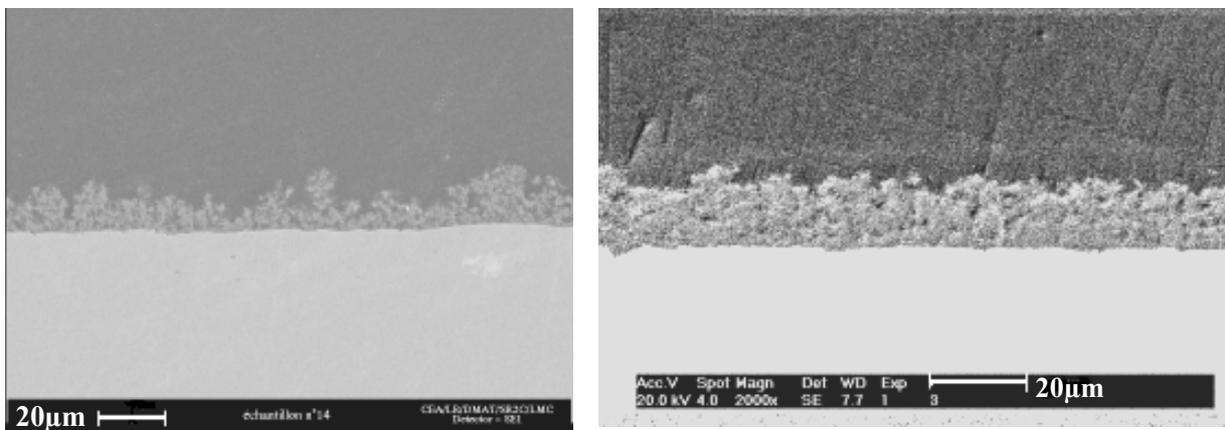


Figure I-13 : Comparaison entre lamelles d'alumine obtenues par projection classique (a) et par injection de suspension (b) [26]



Ar/H₂ 45/10 NL/min

Ar/H₂/He 40/10/50 NL/min

I=500A

I=500A

Figure I-14 : Dépôts d'alumine réalisés avec le procédé Wittmann-Ténèze et al. [26]

I.6. La zircone

La zircone pure ZrO_2 se présente sous trois formes cristallographiques : monoclinique (m) depuis les basses températures jusqu'à environ 1170°C, tétragonale (t) entre 1170°C et

2370°C, puis cubique (c) jusqu'au point de fusion vers 2710°C. La zircone cubique a la structure fluorine (CaF_2), soit cubique faces centrées (Figure I-15a).

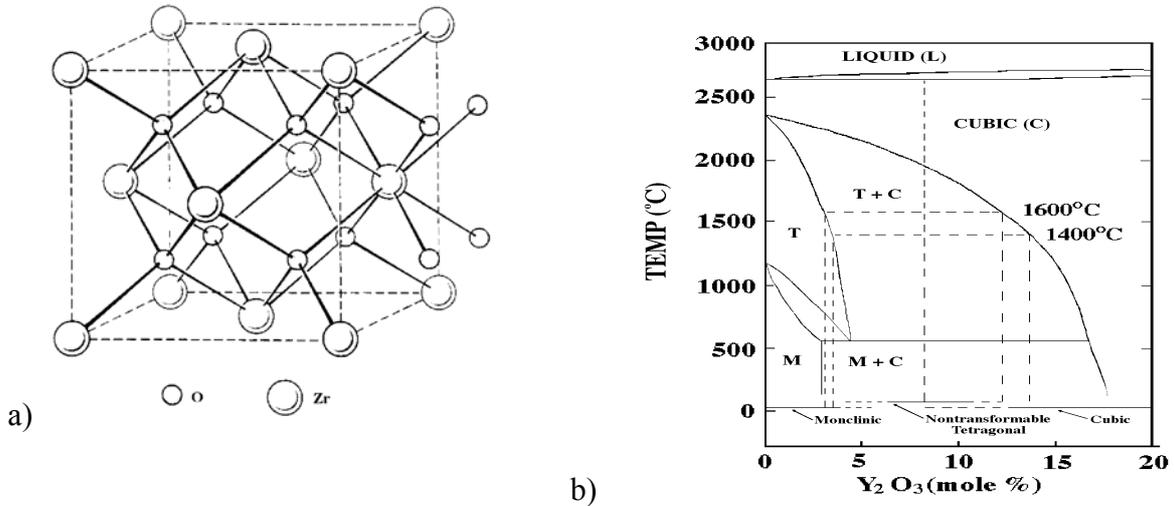


Figure I-15 : Structure cubique de la zircone (a) et diagramme de phase $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ (b)

La zircone peut être produite à partir de la baddeleyite (8-90% de ZrO_2) ou du silicate de zirconium (ou zircon) ZrSiO_4 . Une impureté toujours présente est l'hafnium (2% en moyenne). La variété monoclinique est moins dense que la variété tétragonale et ainsi le passage $t \leftrightarrow m$ s'accompagne d'une forte variation de volume (3 à 5%), cette anomalie dilatométrique provoque un effritement du matériau au cours de la transition et rend donc impossible la fabrication de pièces mécaniques à base de zircone pure. La transformation $t \leftrightarrow m$ est de nature martensitique et l'intervention d'un terme d'énergie de surface permet d'expliquer que, pour des tailles de grain très petites ou sous contrainte mécanique, on puisse maintenir à température ambiante la phase tétragonale. Il y a heureusement la possibilité de stabiliser la phase cubique par création de solutions solides de substitution où l'ion Zr^{4+} est remplacé par des cations de valence inférieure (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Y^{3+} , ...) (Figure I-15b). L'équilibre des charges est respecté par la présence de lacunes anioniques, d'où une sous stoechiométrie en oxygène. Dans le cas d'une stabilisation par l'yttrine (Y_2O_3), on obtient la formule : $\text{Zr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{2-x/2}$. Il est aussi possible d'utiliser des cations de même valence (Ce^{4+} , Ge^{4+}) ou de valence supérieure (Ta^{5+} , Nb^{5+}).

Si la zircone stabilisée ne présente plus de transition destructive, elle possède en revanche un coefficient de dilatation plus élevé que la zircone pure. La zircone partiellement stabilisée (PSZ) a l'avantage d'avoir un coefficient de dilatation plus faible et possède des mécanismes de renforcements, dû au changement de phase tétragonale-monoclinique, ce qui fait qu'elle

est utilisée pour des applications thermomécaniques. Suivant la teneur en dopant, la PSZ peut présenter un système multiphasé (mélange des phases cubiques, tétraogonales et monocliniques). La présence d'interfaces internes, de microfissures diffuses et de mises en compression locales perturbe la propagation des fissures et augmente l'énergie mécanique nécessaire à la progression de ces dernières. Une autre variété de la zircone partiellement stabilisée est la TZP (Tetragonal Zirconia Polycrystal) constituée d'une phase tétraogonale avec des grains très fins. Dans le cas de la projection plasma, la trempe que subissent les particules permet souvent de n'obtenir qu'une phase tétraogonale pour les PSZ.

La zircone yttrée cubique est utilisée pour sa faible conductivité thermique ($2-3 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) et son coefficient de dilatation élevé ($10.10^{-6} \text{ K}^{-1}$) en tant que barrière thermique et pour sa bonne conductivité ionique en tant que sonde à oxygène et électrolyte des piles à combustible à oxyde solide.

I.7. Les suspensions

Une suspension est constituée de particules solides dispersées dans un liquide, elle est dite colloïdale si la taille des particules est comprise entre 10 et 1000 nm. La poudre doit être désagglomérée puis dispersée afin d'obtenir un système où les forces répulsives entre particules sont dominantes. Il existe plusieurs méthodes pour stabiliser des particules céramiques colloïdales dans un liquide [27]. La connaissance des interfaces solide/liquide est nécessaire pour bien appréhender ces mécanismes de dispersion.

I.7.1. Interface oxyde-solution

I.7.1.1. Cas de l'eau pure

En milieu aqueux, pour compléter la coordinence des cations présents à la surface des particules d'oxydes, des molécules d'eau se chimisorbent à la surface et se dissocient pour former des groupes hydroxyles (Figure I-16). Ces groupements hydroxyles ont un caractère amphotère et peuvent s'ioniser dans l'eau. La charge de surface des particules qui résulte de ces équilibres va dépendre du pH. La valeur où la charge nette des particules d'oxyde vaut zéro est appelée PCN (point de charge nulle).

Cette valeur va dépendre de la nature de la poudre, car l'acidité de surface dépend de la polarisation du groupe OH par le cation M de l'oxyde. Ainsi plus le cation est petit et chargé plus le transfert électronique $M \leftarrow O$ est important et l'acidité de surface forte et le PCN bas.

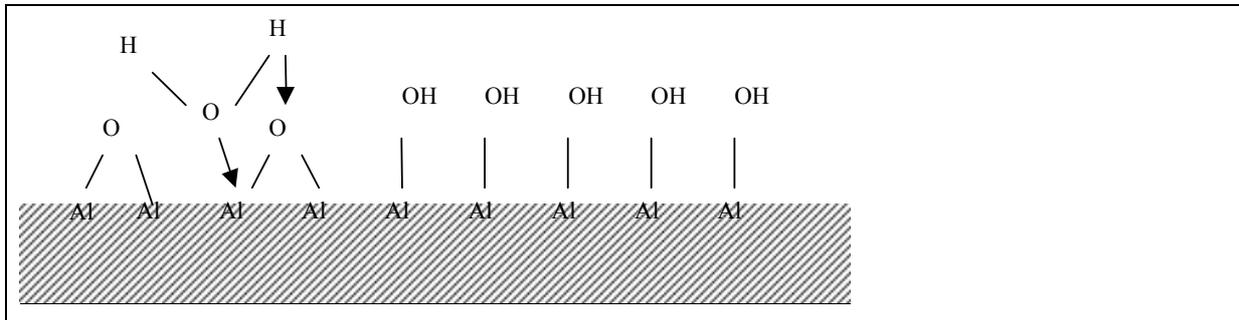
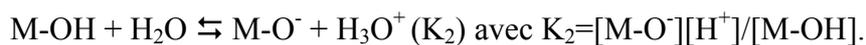


Figure I-16 : Schéma de la chimisorption de l'eau sur la surface de l'alumine

Les réactions d'ionisation suivantes ont lieu à la surface :



Où M représente un cation céramique

Le PCN peut être défini par :

$$pH_{(PCN)} = 1/2 (pK_1 + pK_2)$$

Suivant le pH, la surface sera chargée positivement ($pH < pH_{(PCN)}$) ou négativement ($pH > pH_{(PCN)}$). La charge de surface est située dans un plan 0 et on peut définir une densité surfacique de charges σ_0 .

1.7.1.2. Cas où des ions (ex : Na^+ , Cl^-) sont présents en solution aqueuse

Lorsqu'elles sont en contact avec une solution, les particules acquièrent une charge électrique à leur surface et la distribution des ions dans le milieu s'en trouve modifiée. Les forces coulombiennes font que les ions de même charge sont repoussés tandis que les ions de charge opposée sont attirés vers la surface pour assurer l'électroneutralité. L'agitation thermique tend, quant à elle, à distribuer ces charges dans l'espace disponible et perturbe la répartition des charges établie par les forces électrostatiques. Les deux effets combinés conduisent à la formation de double-couches électriques qui vont jouer un rôle important dans les propriétés du système telles que la stabilité des dispersions, la rhéologie et l'état d'agglomération.

I.7.1.3. Modèle de la triple couche

C'est un des modèles les plus complets utilisé pour décrire les réactions chimiques de surface des oxydes en milieu aqueux. L'adsorption est supposée avoir lieu sur des sites spécifiques de la surface, tous les sites sont considérés comme équivalents du point de vue énergétique. Les sites de surface peuvent interagir avec les composés en solution comme les ions des électrolytes ou des molécules organiques. Dans ce modèle, trois plans électrostatiques sont définis, ils délimitent deux couches qui peuvent être assimilées à des condensateurs et qui possèdent chacune leur propre capacité électrostatique (Figure I-17, Figure I-18). La couche de Stern (couche structurée) est divisée en deux couches, les ions H^+ et OH^- contribuent à la charge σ_0 et déterminent le potentiel Ψ_0 . Les ions de l'électrolyte, qui se lient par paires avec les groupements de surface de charges opposées, sont localisés au plan interne de Helmholtz (IHP). Ces ions contribuent à la charge σ_β et déterminent le potentiel Ψ_β . Le potentiel mesuré au plan d, Ψ_d , est assimilé au potentiel électrocinétique Zêta ζ . Le potentiel décroît ensuite exponentiellement avec la distance dans la couche diffuse, la portée de l'interaction électrostatique est donnée par la longueur de Debye :

$$\kappa^{-1} = \left(\frac{\varepsilon \varepsilon_0 k T}{2 e^2 N_A I} \right)^{1/2} \quad \text{où } I \text{ est la force ionique } I = \frac{1}{2} \sum Z_i^2 C_{0i}$$

Avec : ε constante diélectrique du milieu, k constante de Boltzmann, T température absolue, e charge de l'électron, N_A nombre d'Avogadro, Z_i charge de l'espèce i , C_{0i} concentration de l'espèce i .

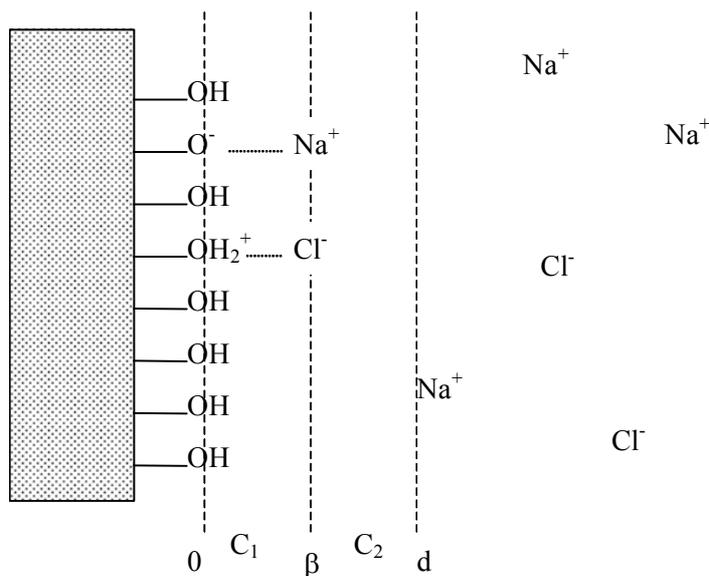


Figure I-17 : Schéma du modèle de la triple couche.

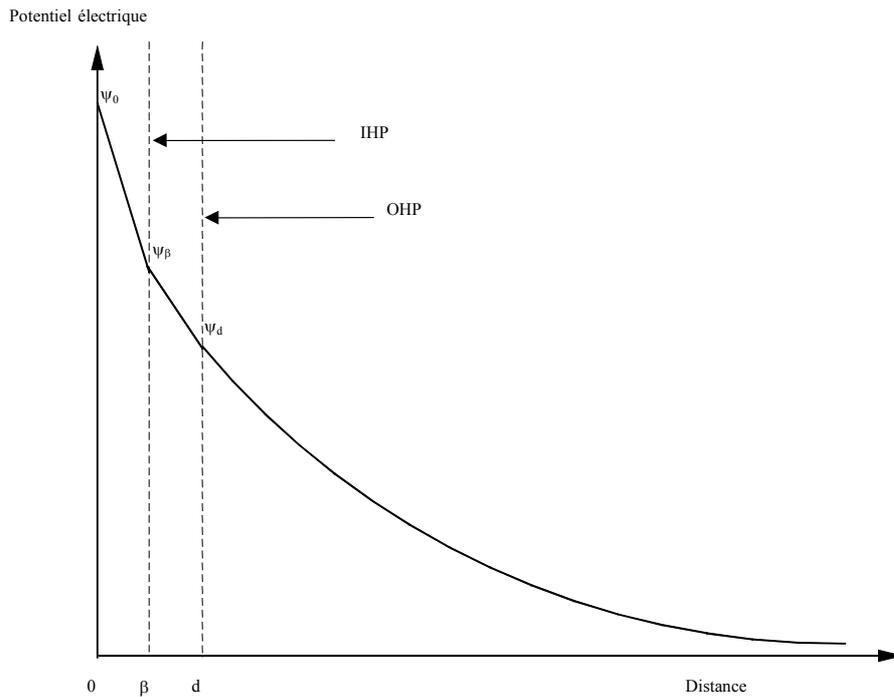


Figure I-18 : Décroissance du potentiel dans le modèle de la triple couche.

I.7.2. Stabilité des suspensions colloïdales

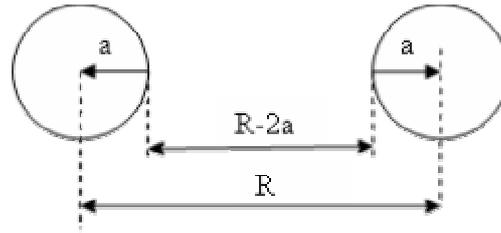
Une suspension dite stable correspond à des particules bien dispersées dans une solution. Si les particules s'agglomèrent, celle-ci devient instable, la viscosité de la suspension va alors augmenter. Le problème est d'ordre cinétique, les particules étant soumises à différentes forces comme le mouvement brownien, les forces répulsives qui résultent de l'interaction des double-couches et les forces de Van der Waals. Si deux particules peuvent s'approcher suffisamment, elles peuvent établir une association permanente. La théorie DLVO (Derjaguin, Landau, Verwey, Overbeek) permet de traiter ce problème.

I.7.2.1. Forces de Van der Waals

Elles résultent des interactions dipolaires au niveau moléculaire. L'énergie potentielle d'interaction entre deux particules varie en $1/r^2$ où r est la distance entre particules, elle est toujours négative puisque les forces de Van der Waals sont des forces d'attractions.

Si on considère deux sphères de rayon a , dont les surfaces sont distantes de $R-2a$, l'énergie potentielle d'interaction s'écrit :

$$V_A = -\frac{A}{6} \left[\frac{2a^2}{R^2 - 4a^2} + \frac{2a^2}{R^2} + \ln \frac{R^2 - 4a^2}{R^2} \right]$$



A est la constante de Hamaker qui dépend de la nature des particules et du solvant. Si on considère des particules (1) dans un solvant (2), en première approximation on peut écrire :

$A = (\sqrt{A_1} - \sqrt{A_2})^2$. Les valeurs pour A sont de l'ordre de quelques kT ($3,5$ à $8 \cdot 10^{-20}$ J pour les oxydes, $3,7 \cdot 10^{-20}$ J pour l'eau).

Pour des distances faibles $(R-2a)/a \ll 1$, l'expression se réduit à :

$$V_A = -\frac{Aa}{12(R-2a)}$$

En première approximation, l'énergie potentielle d'interaction ne dépend que de la nature du matériau et du solvant utilisé (A), de la taille des particules et de leur distance

I.7.2.2. Forces électrostatiques

Ces forces résultent de l'interaction des double-couches électriques. Pour des particules identiques, elles sont répulsives. Quand deux particules s'approchent l'une de l'autre, les parties diffuses des double-couches vont se repousser, si elles sont trop comprimées, les couches de Stern vont aussi interagir. Le calcul de l'énergie potentielle d'interaction V_R est souvent complexe mais si le recouvrement des couches est faible, une expression approchée est donnée par :

$$V_R = 2\pi\epsilon\epsilon_0 a \psi_d^2 \exp(-\kappa(R-2a))$$

Les paramètres influençant le plus V_R sont le potentiel sur le plan externe de Helmholtz, la concentration et la nature de l'électrolyte à travers κ ainsi que la constante diélectrique de la solution.

I.7.2.3. Energie potentielle totale

L'énergie potentielle totale V_T correspond à la somme des potentiels attractifs et répulsifs,

$$V_T = V_A + V_R$$

Elle présente en général un maximum et deux minima. Si le maximum est assez élevé ($>10 kT$) les collisions ne peuvent pas fournir une énergie suffisante pour vaincre cette barrière de potentiel et la suspension est stable. Le second minimum peut correspondre à une coagulation faible et réversible ($<kT$) (Figure I-19)

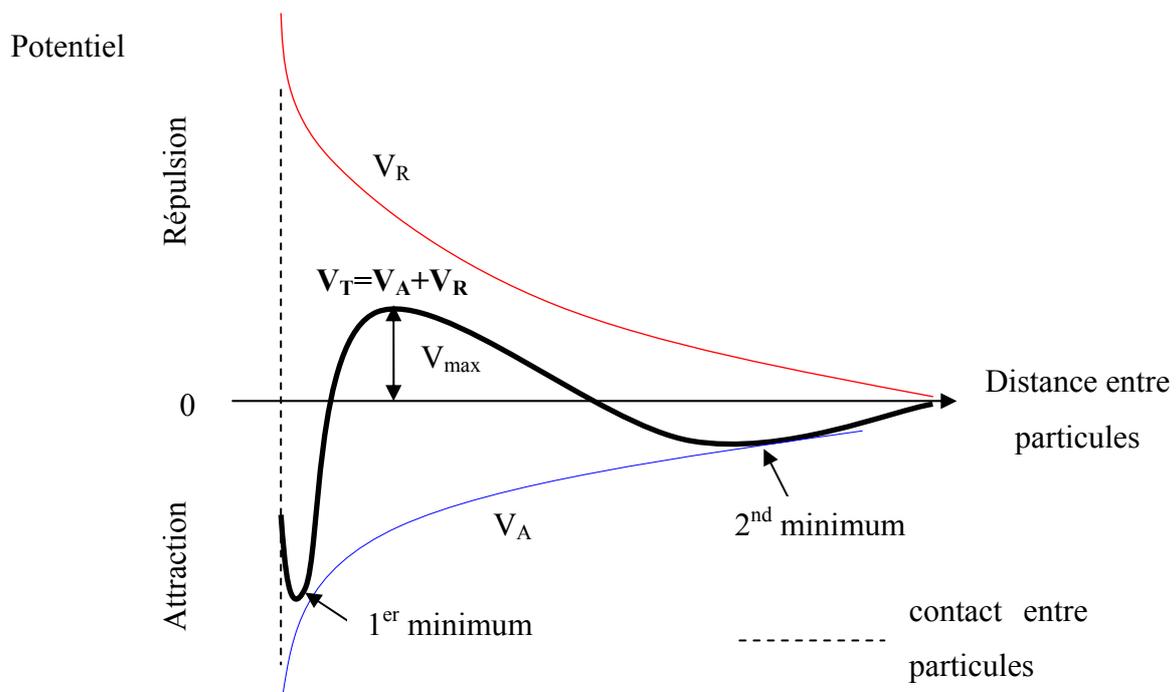


Figure I-19 : Evolution de l'énergie potentielle en fonction de la distance interparticules selon la théorie DLVO

Ainsi l'expression du potentiel répulsif donné par la théorie DLVO indique, en l'absence d'agitation mécanique et à température constante, que la stabilisation électrostatique dépend principalement des facteurs suivants :

- la concentration en électrolyte et sa charge. Si la concentration C ou la charge Z augmente, la longueur de Debye κ^{-1} va diminuer ($\kappa \propto Z\sqrt{C}$) et ainsi provoquer une diminution de V_R .
- la constante diélectrique du milieu. Plus celle-ci est élevée plus le potentiel répulsif sera élevé.
- la valeur du potentiel électrique sur le plan externe de Helmholtz (ψ_d). Une valeur élevée va permettre un fort potentiel répulsif. ψ_d dépend surtout de ψ_0 , du pH du milieu, de la concentration et de la charge des ions adsorbés en surface. ψ_d est assimilé au potentiel électrocinétique ζ , qui peut être mesuré par des techniques d'électrophorèse. Une valeur

absolue de ζ élevée (>30 mV) est un gage de l'efficacité de la stabilisation électrostatique d'une suspension.

I.7.2.4. La stabilisation stérique

La théorie DLVO ne prend pas en compte l'adsorption de polymères non ioniques à la surface des particules, or celle-ci peut entraîner une modification de la valeur du potentiel zêta ainsi qu'une différence entre cette valeur et l'état de dispersion. Il est possible d'obtenir une suspension stable présentant une valeur de potentiel zêta faible (<20 mV). C'est l'interaction entre les chaînes polymériques adsorbées à la surface des particules qui évite leur rapprochement dans la zone d'interaction de Van der Waals.

Si on considère un dispersant à longue chaîne moléculaire dans un solvant de polarité intermédiaire, le mécanisme de dispersion peut être mixte : électrostatique et stérique, on parlera alors d'un mécanisme électrostérique. Le potentiel zêta qui peut être mesuré ne reflètera pas l'état de dispersion dans ce cas. L'expression de l'énergie potentielle totale V_T devient $V_T = V_A + V_R + V_{RS}$ où V_{RS} représente le potentiel d'interaction stérique. L'énergie potentielle totale représentée Figure I-20 ne présente plus que le second minimum. Ainsi une contribution stérique évite que les particules entrent en contact tandis que la barrière de potentiel, due à la double couche, est efficace à des distances plus élevées.

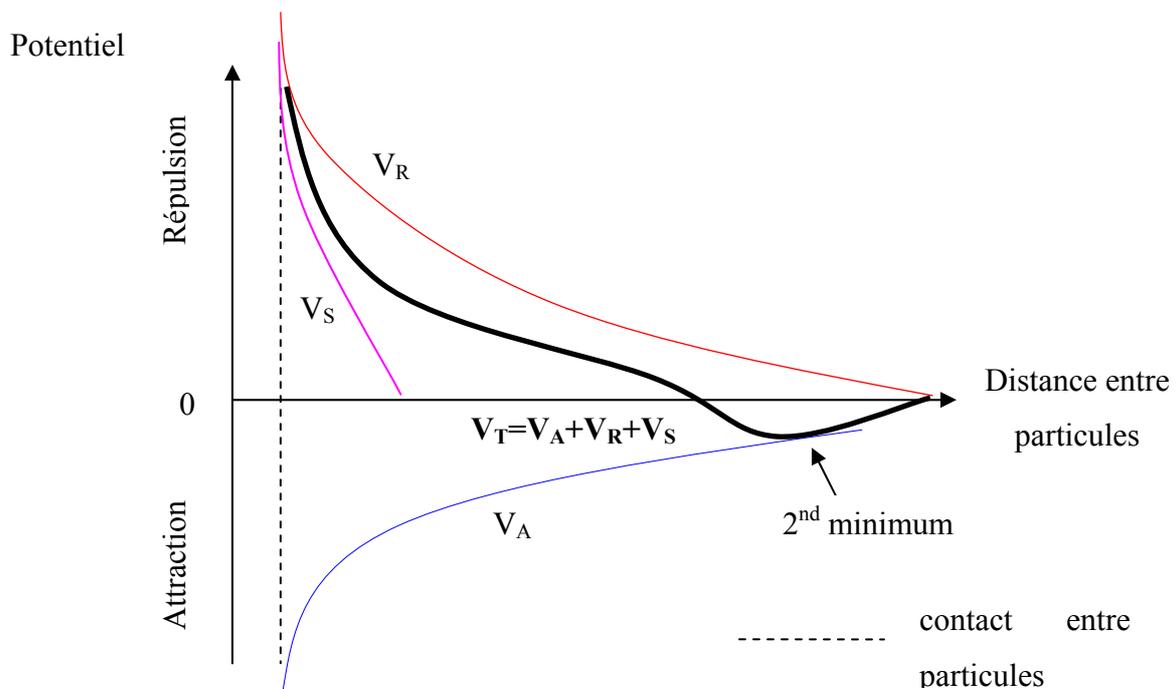


Figure I-20 : Evolution de l'énergie potentielle en fonction de la distance interparticulaire

I.8. Les torches de projection

I.8.1. Principe de fonctionnement d'une torche à plasma d'arc soufflé

Le principe de fonctionnement de la torche est le suivant : un arc électrique éclate entre une cathode et une anode, qui sert à la fois de tuyère, les gaz plasmagènes injectés en amont sont chauffés par effet Joule et partiellement ionisés et créent ainsi un plasma qui suit le sens de l'écoulement. Ce plasma présente, selon les conditions expérimentales, des températures supérieures à 10000K, une densité faible (~30 fois moins que celle des gaz injectés) et des vitesses subsoniques pouvant dépasser 2000 m/s en sortie de tuyère.

Afin de mieux appréhender l'influence des paramètres de conception et de fonctionnement de la torche sur le traitement thermique et dynamique de particules, il importe de comprendre globalement les caractéristiques de fonctionnement d'une torche à plasma.

Nous allons décrire le schéma de principe d'une torche à plasma ainsi que son mode de fonctionnement. Nous insisterons particulièrement sur les fluctuations du jet de plasma qui sont inévitables avec ce type de torche et qui font que les particules en vol ne reçoivent pas un traitement homogène. La composition du plasma va jouer un rôle prépondérant sur les mécanismes de transferts de chaleur et de quantité de mouvement. Dans le cas de l'injection d'une suspension céramique, il faut que le plasma possède suffisamment d'enthalpie pour évaporer le liquide et ensuite fondre les particules céramiques. De plus, comme les particules sont de très petites tailles, il faut que le plasma soit assez visqueux et rapide pour les entraîner. Les propriétés thermodynamiques et de transport des gaz plasmagènes Ar, H₂, He et de leurs mélanges qui permettent de satisfaire ces conditions seront étudiées en particulier.

I.8.2. Description de l'arc électrique créé et formation du jet plasma

Les torches de projection les plus classiques sont constituées d'une cathode à extrémité conique en tungstène thorié (2 % de thorine en masse) et d'une anode cylindrique en cuivre électrolytique, éventuellement avec un insert en tungstène. Afin d'évacuer la grande quantité de chaleur (environ 50% de la puissance dissipée) fournie par l'arc à la surface des électrodes

(essentiellement à l'anode), celles-ci sont refroidies par une circulation d'eau sous pression ($\sim 0.1-0.2$ MPa).

On fait démarrer la torche en faisant claquer une décharge électrique haute tension (5-10 kV) et haute fréquence (quelques MHz) entre la pointe de la cathode et l'anode. L'arc électrique se maintient ensuite en continu, sous faible tension et fort courant, et selon le développement représenté sur la Figure I-21 [28].

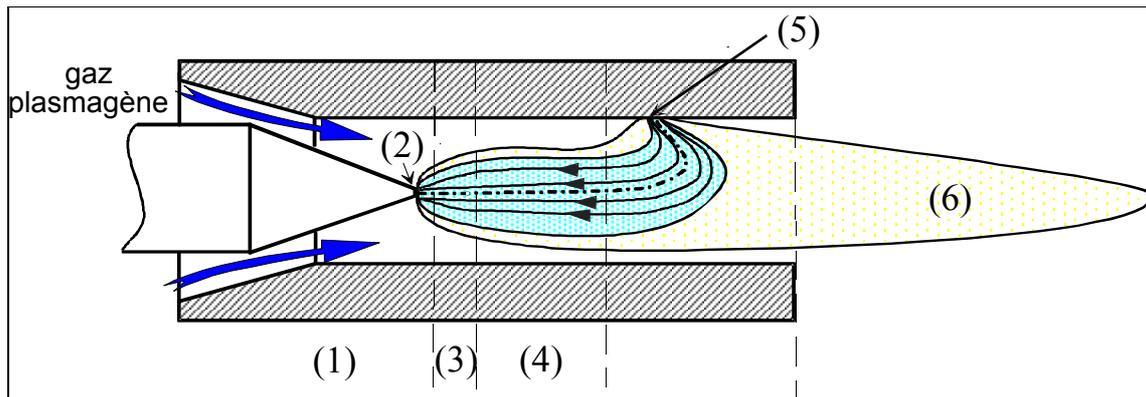


Figure I-21 : Coupe d'une torche à plasma en fonctionnement

Dans la tuyère, la colonne d'arc est délimitée par une enveloppe isotherme ($T > 7000$ K) à l'intérieur de laquelle la conductivité électrique des gaz est suffisamment élevée pour permettre le passage du courant. La température minimum nécessaire pour que le courant passe dépend de la nature du gaz plasmagène utilisé (Figure I-22). Des plasmas Ar/H₂ ou Ar/He (50%-50%) ont une conductivité électrique proche de celle de l'argon pur tandis que pour un plasma He pur, la température doit être plus élevée pour conduire à la même conductivité électrique.

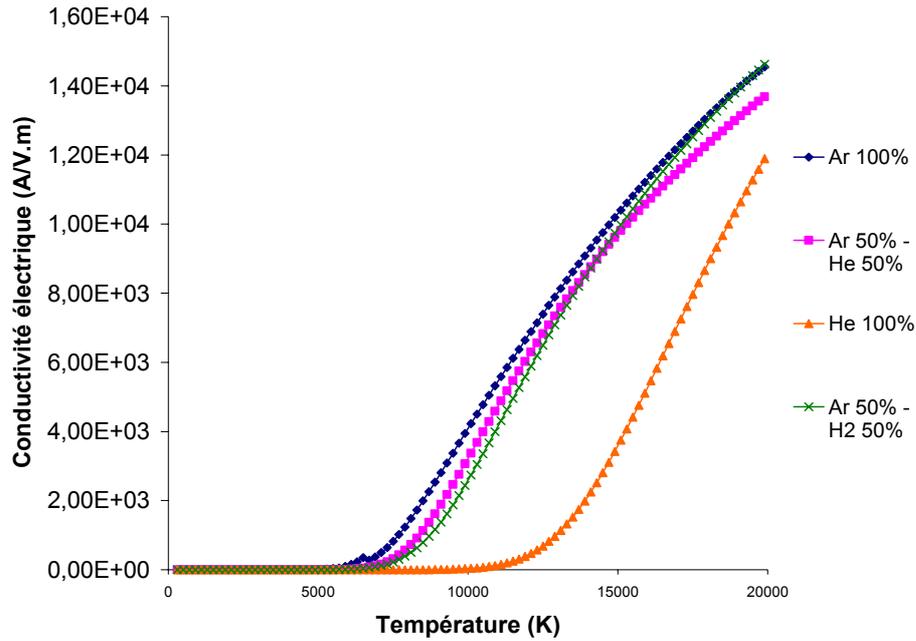


Figure I-22 : Conductivité électrique de Ar, Ar-H₂, Ar-He et He à 10⁵ Pa. [29]

Si on se réfère à la figure 21, on peut distinguer différentes zones de l'arc [28] :

La zone (1) correspond à l'injection du gaz plasmagène froid. Le mode d'injection de ce gaz conditionne son écoulement au voisinage de la pointe de la cathode et influe fortement sur les propriétés et le comportement de l'arc [30].

La zone (2) est la tache cathodique, située à la pointe de la cathode, d'une surface de l'ordre de quelques dixièmes de mm², qui est le lieu d'émission des électrons nécessaires au fonctionnement de l'arc électrique. La densité de courant peut être calculée dans une première approximation par la loi de Richardson-Dushman qui s'écrit [31], [32] :

$$j = A \cdot T^2 \cdot e^{-\frac{e \cdot \Phi}{k \cdot T}}$$

avec A constante qui dépend du matériau utilisé (A/m².K²),

j : densité de courant en A / m²,

e = 1,6.10⁻¹⁹ C : charge de l'électron,

Φ : potentiel d'extraction du matériau,

T : température en K,

k = 1,38.10⁻²³ J/K : constante de Boltzmann.

Pour disposer de densités de courant élevées, il faut avoir une température T élevée, ce qui implique d'utiliser un matériau réfractaire comme le tungstène. Les températures atteintes dépassent 3800K, cette zone est donc en fusion. Etant donné que le tungstène a un potentiel d'extraction de 4,5 eV, il est couramment dopé avec de la thorine (2wt% ThO_2) afin de diminuer ce potentiel d'extraction à 2,5 eV ce qui a pour conséquence, à une densité de courant donnée, de réduire la température de quelques centaines de K et de limiter la taille de la zone en fusion permettant ainsi une érosion moins importante.

La zone (3) est la zone de développement de la colonne d'arc caractérisée par un écoulement laminaire (des turbulences pouvant apparaître au voisinage de la pointe de la cathode). L'expansion de la colonne d'arc dépend du mode d'injection du gaz plasmagène et de la géométrie de la cathode. L'épaisseur de la couche de gaz froid est importante à cet endroit de la tuyère et dépend de l'injection du gaz plasmagène en (1).

La zone (4) est la colonne d'arc développée. La turbulence se développe et favorise le mélange entre le gaz froid et le plasma, elle crée des perturbations qui déstabilisent la colonne et permettent un accrochage ponctuel en (5).

La zone (5) est la zone d'accrochage anodique qui permet de boucler le circuit électrique. Etant donné que le plasma doit traverser une couche de gaz froid, il se resserre et la jonction entre l'arc et la tuyère consiste en une boucle constrictée.

La zone (6) est l'écoulement du plasma en extinction qui va former le jet en sortie de tuyère. C'est dans cette partie que s'effectue l'injection de la suspension. Le plasma qui est à la fois un milieu de température et de vitesse élevée et de densité faible pénètre dans un milieu bien plus dense, à température ambiante et sans vitesse. L'air entourant le jet plasma va s'engouffrer dans celui-ci à la suite de la coalescence de vortex.

I.8.2.1. Fluctuations du jet de plasma

Comme nous l'avons dit précédemment, la liaison de l'arc avec l'anode consiste en une boucle de plasma, celle-ci est soumise d'une part à une force de traînée due à l'écoulement dans la couche limite froide entourant le plasma et d'autre part à des forces de Lorentz

en $\vec{j} \wedge \vec{B}$ (\vec{j} densité de courant, \vec{B} champ magnétique). Ces forces ont tendance à allonger l'arc et ainsi à augmenter la tension d'arc jusqu'à ce que la tension de claquage de la couche de gaz froid soit atteinte, l'arc se réamorçant alors en un autre point de la tuyère. L'endroit où la liaison se fait à l'anode est appelé tache anodique. Etant donnée la faible taille de cette zone, il se produit un échauffement intense conduisant localement à la fusion voire à l'évaporation du matériau constituant l'anode (souvent du cuivre). Le flux de chaleur à l'anode peut dépasser 10^9 W/m^2 et même un refroidissement d'eau sous pression ne peut évacuer un tel flux, donc seul un régime où la tache anodique se déplace continuellement peut permettre une tenue thermique de la tuyère.

I.8.2.2. Les modes d'accrochages de l'arc

Avec une telle configuration cathode-anode en projection thermique, il n'est pas possible d'observer l'accrochage de l'arc aux électrodes mais des expériences, réalisées notamment par Wutzke et al [33] sur une anode plane, ont montré qu'il existe différents modes de comportement de l'arc :

- le mode stable correspond à une colonne d'arc stationnaire. La tache anodique est fixe et la tension constante avec le temps mais ce mode est fatal en quelques minutes pour la tuyère.
- le mode oscillant correspond à un accrochage où un pied d'arc naît pendant que l'autre s'éteint progressivement et se traduit par des oscillations presque sinusoïdales de la tension d'arc. Ce mode (takeover mode, selon la terminologie de Wutzke) est essentiellement observé avec l'argon ou les mélanges Ar/He.
- le mode fluctuant ou de réamorçage (restrike en anglais) est caractérisé par un mouvement du point d'attachement de l'arc sur l'anode. La longueur de l'arc augmente jusqu'à ce qu'un court-circuit apparaisse et l'arc se réamorce alors en un autre point (Figure I-23). Le réamorçage de l'arc se traduit par des variations importantes de la tension d'arc. La tension présente des variations en dents de scie (Figure I-24). Ce mode de fonctionnement est généralement observé pour des mélanges de gaz plasmagènes contenant des gaz diatomiques, ce qui est le cas de la majorité de nos expériences et qui a beaucoup été étudié au laboratoire. Des modes intermédiaires entre le « restrike » et le « takeover » ont été mis en évidence, notamment lors de l'utilisation de mélanges ternaires [34].

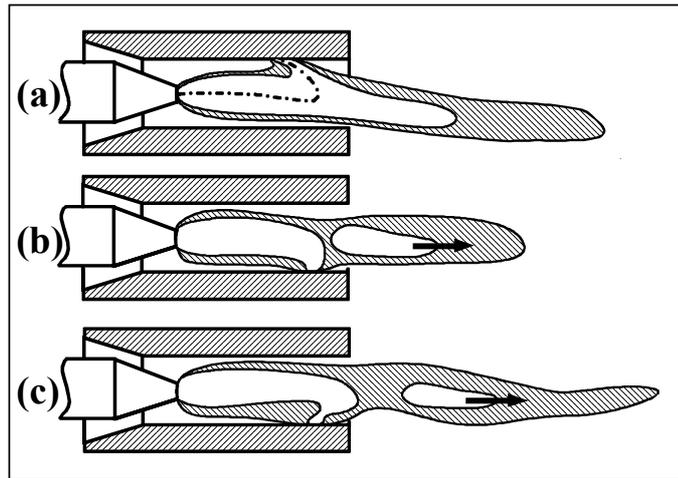


Figure I-23 : Schéma descriptif de la formation du plasma [28]

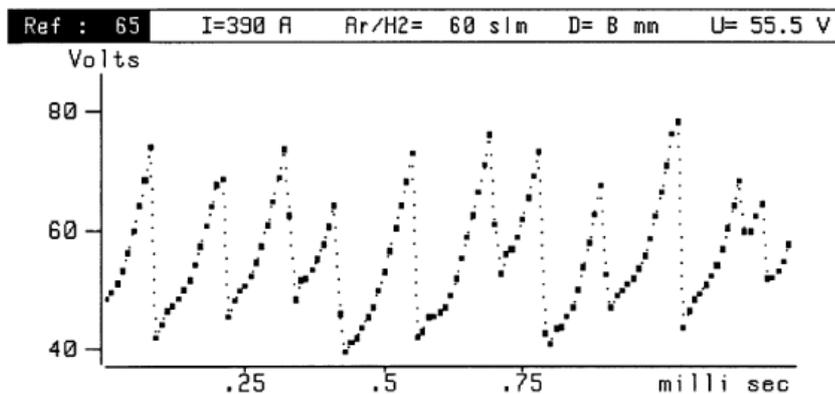


Figure I-24 : Evolution de la tension d'arc pour un plasma d'arc soufflé Ar/H₂ [28]

Ces phénomènes transitoires influent fortement sur le traitement des particules : pour des gaz diatomiques comme Ar/H₂ ou N₂, les fluctuations périodiques de la tension d'arc de plus de 30 % autour de la valeur moyenne [35] induisent des variations de puissance. Cette modification continue de la puissance dissipée dans le jet provoque des variations temporelles et spatiales des distributions de température et de vitesse du jet. Ainsi, la présence des fluctuations entraîne, d'une part, un refroidissement et un raccourcissement du jet plasma [36] en favorisant son mélange avec le gaz ambiant et, d'autre part, un traitement thermique inhomogène des particules qui sont soumises aux bouffées successives formant le jet [37].

I.8.3. Caractérisation du fonctionnement de la torche

Le fonctionnement de la torche dépend de nombreux paramètres expérimentaux, sa configuration globale qui inclut le type d'injection des gaz, le positionnement relatif des électrodes, le mode de refroidissement et le diamètre de la tuyère est un des facteurs primordiaux qui doit être adapté à l'application visée. Pour une configuration de torche fixée, les paramètres sur lesquels l'utilisateur peut jouer sont la nature et le débit-masse des gaz plasmagènes ainsi que l'intensité du courant d'arc. A ces paramètres d'entrée vont correspondre des paramètres de sortie (Figure I-25). Les caractéristiques liées à l'arc lui-même (tension, courant, débit d'eau de refroidissement, élévation de température de l'eau) sont mesurées facilement, cependant seules des mesures locales, plus sophistiquées, sur le jet de plasma permettent de déterminer les profils de température et de vitesse ou les concentrations en espèces (spectroscopie d'émission, méthodes laser, propagation lumineuse des fluctuations de l'arc, sondes...) [38].

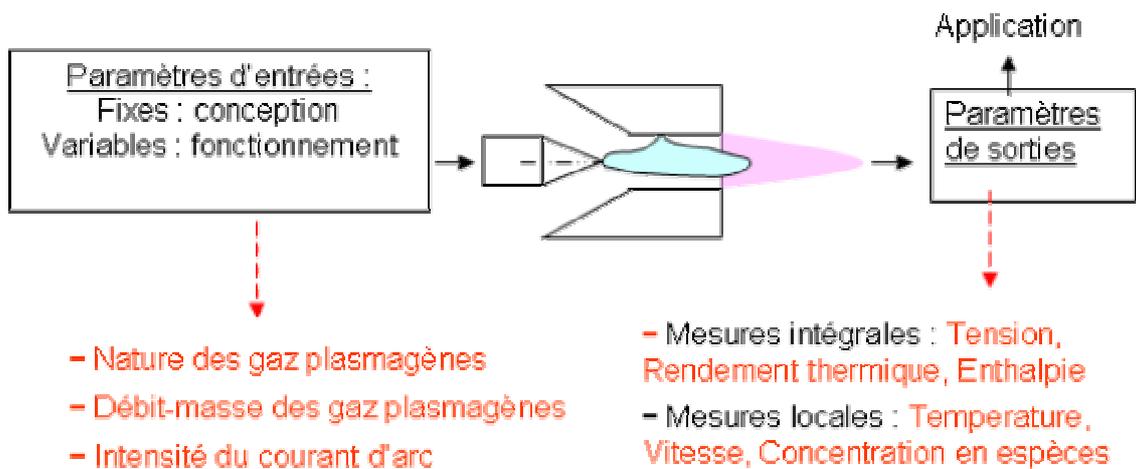


Figure I-25 : Caractérisation de la torche plasma d'arc soufflé

La tension d'arc mesurée

La tension aux bornes d'un arc de longueur l est donnée par l'équation suivante :

$$U = U_a + U_c + \int_0^l E(z) \cdot dz$$

où U_a et U_c sont les chutes de potentiel à l'anode et à la cathode,

$E(z)$ est le champ électrique dans la colonne à la distance z de la cathode.

L'évolution du potentiel électrique peut être représentée schématiquement sur la Figure I-26 en fonction d'une abscisse z prise sur une ligne de courant :

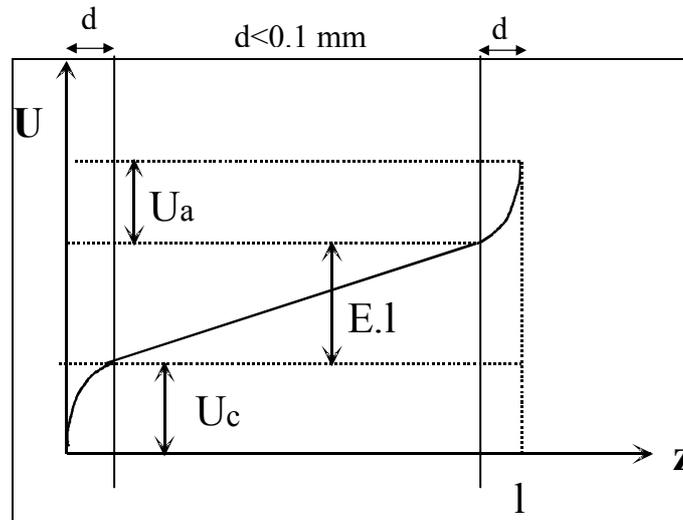


Figure I-26 : Tension d'arc selon une ligne de courant

L'intégrale $\int_0^1 E(z) \cdot dz$ est la tension « utile » reliée à l'énergie dissipée dans la colonne et convertie en enthalpie lors de sa redistribution sur les différents degrés de liberté.

Les chutes de potentiel à la cathode et à l'anode sont en partie responsables des pertes thermiques aux électrodes ($U_a \approx 10 V$ et $U_c \approx 5 V$).

Le champ électrique dans la colonne dépend notamment du diamètre de l'arc, lui-même résultant de la stabilisation thermique où entrent en jeu le diamètre de la tuyère et les caractéristiques thermophysiques des gaz plasmagènes.

Le rendement thermique et l'enthalpie

Dans une torche à plasma, les pertes thermiques évacuées aux électrodes, Q_{eau} , peuvent se mettre sous la forme :

$$Q_{eau} = (U_a + U_c) I + P_{C/R} + P_a + P_c$$

où I est l'intensité du courant d'arc (A),

U_a et U_c sont les chutes de potentiel à l'anode et à la cathode (V),

$P_{C/R}$ les pertes par conduction-convection et par rayonnement (W),

P_a représente les pertes thermiques à l'anode, P_c les pertes à la cathode.

Le bilan énergétique de la torche permet de définir une enthalpie massique moyenne, \bar{h} , telle que :

$$\bar{h} = \frac{P - Q_{eau}}{\dot{m}_p} = \frac{R_{th} \cdot U \cdot I}{\dot{m}_p}$$

où P est la puissance électrique dissipée (W),

R_{th} est le rendement thermique (%),

\dot{m}_p , le débit massique du gaz plasmagène (kg/s).

Le rendement thermique représente le pourcentage de la puissance électrique dissipée vraiment utilisé pour chauffer les gaz plasmagènes et l'enthalpie massique moyenne du plasma peut en être déduite. Celle-ci est une fonction de la température et elle varie suivant la composition chimique du gaz plasmagène, on peut ainsi établir une correspondance entre les paramètres opératoires et la température. La Figure I-27 donne l'exemple de l'évolution, avec la température, de l'enthalpie massique de trois gaz purs Ar, He, H₂ et de mélanges Ar-H₂ et Ar-He à la pression atmosphérique.

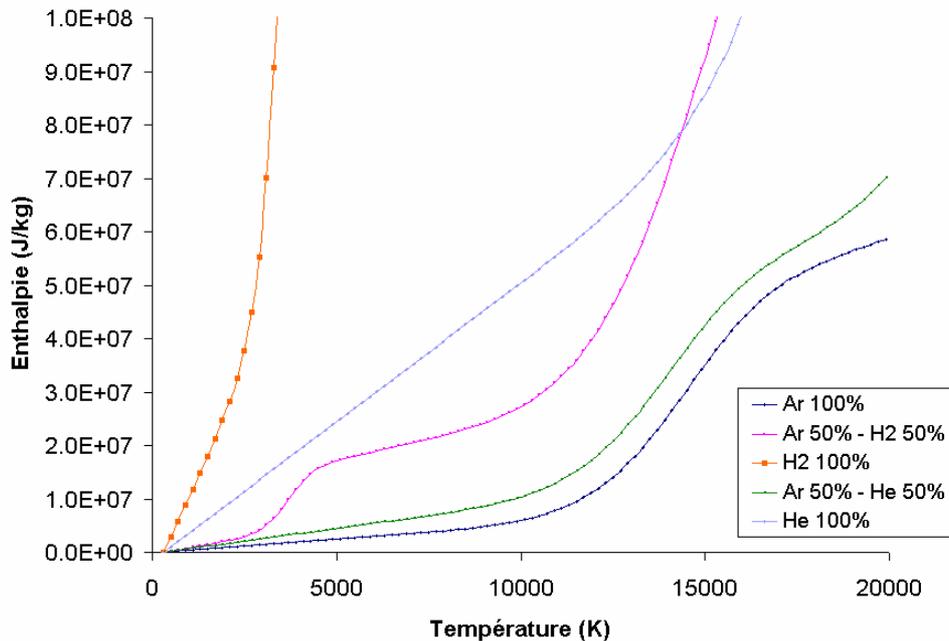


Figure I-27 : Variation de l'enthalpie massique (J/kg) pour Ar, He et H₂ purs et les mélanges Ar-H₂ et Ar-He, à 10⁵ Pa, avec la température [29]

Nous pouvons noter la forte variation de l'enthalpie massique avec la température lors de la dissociation de H₂ à 3500 K puis l'accroissement important qui survient lors de l'ionisation à partir de 10000 K (environ 2,5 % en mole d'électrons pour l'hydrogène et l'argon).

Pour une température supérieure à 8000K, une forte augmentation de l'enthalpie d'un plasma Ar, Ar/H₂ ou He entraîne une élévation beaucoup plus modeste de la température (Figure I-27). Ceci signifie donc qu'une forte augmentation de la puissance dissipée dans le gaz à débit massique constant (par exemple, lors du passage de l'argon pur à un mélange Ar/H₂) ne se traduira pas par une forte augmentation de température (moins de 2000 K environ lorsque l'enthalpie du gaz est triplée) mais par un fort accroissement de la vitesse de l'écoulement.

I.8.4. Entraînement d'air dans un jet de plasma

Lorsqu'une torche à plasma fonctionne à l'air libre, de l'air est entraîné dans le plasma [39], [40]. Ce phénomène est dû, d'une part, aux fluctuations du pied d'arc qui donnent au jet de plasma un effet « piston » (allongement et raccourcissement du jet), particulièrement important dans le cas d'un mélange contenant un gaz diatomique, et, d'autre part, aux tourbillons de grande amplitude [41] qui apparaissent à la frontière du jet et qui entraînent des bulles d'air au cœur du plasma (processus d'engouffrement) (Figure I-28).

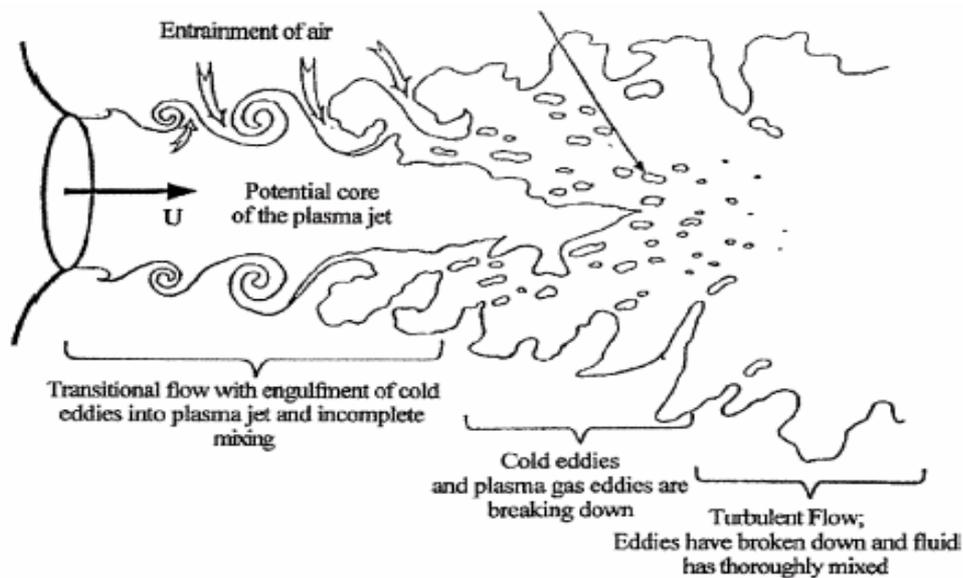


Figure I-28 : Entraînement de l'air dans le plasma [39]

I.9. Les dépôts classiques

La projection plasma d'arc soufflé, largement utilisée dans l'industrie, est un procédé de traitement de surfaces qui permet de déposer tout type de matériaux (si le point de fusion est séparé d'au moins 300K de son point de décomposition ou de vaporisation) sur tout type de substrats. Classiquement, le matériau d'apport (précurseur solide) est injecté dans le jet de plasma à l'aide d'un gaz porteur sous forme de particules ayant une taille comprise entre 10 et 100 μm , dans l'écoulement plasma. Les particules sont alors fondues et accélérées en vol jusqu'à un substrat où elles s'écrasent. Le dépôt ainsi obtenu est dit épais avec une épaisseur comprise entre une centaine de micromètres et quelques millimètres. Ce dépôt a une structure lamellaire donc anisotrope (Figure I-29) qui conditionne ses propriétés thermomécaniques.

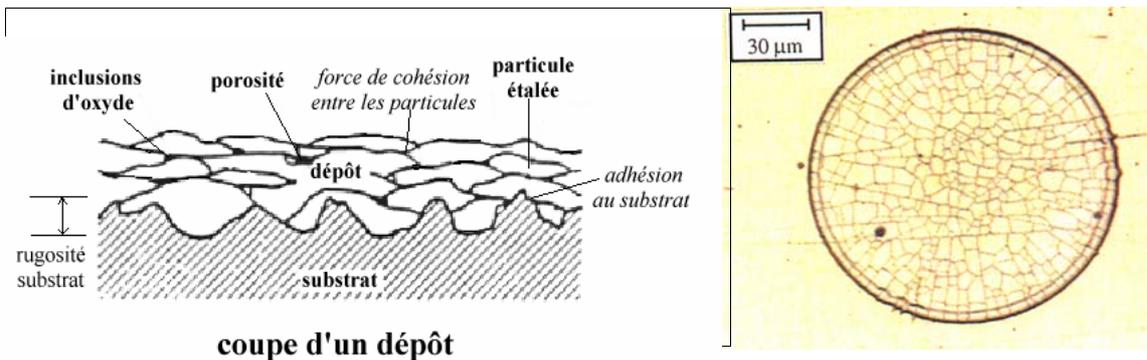


Figure I-29 : Coupe d'un dépôt

Figure I-30 : Particule étalée de zircone

La structure des dépôts dépend des paramètres des particules à l'impact (vitesse, température, taille) ainsi que des paramètres liés au substrat (nature, rugosité, température, chimie de surface...), mais elle garde toujours le même aspect : dépôts épais constitués d'empilement de lamelles. Celles-ci ont des épaisseurs comprises entre 1 et 3 μm et des diamètres variant entre 50 et 100 μm . Les particules déposées sur des substrats lisses ($R_a < 0,05 \mu\text{m}$) présentent généralement un réseau de microfissures dû à la relaxation des contraintes de trempage lors du refroidissement brutal de la particule liquide jusqu'à la température du substrat (Figure I-30).

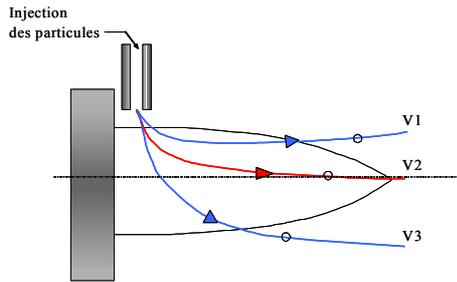


Figure I-31 : Représentation schématique de l'injection des particules ($V1 < V2 < V3$)

Cependant cette technique est limitée par la taille des particules que l'on peut injecter à l'aide d'un gaz porteur (10-100 μm) sans trop perturber le jet de plasma. En effet plus la taille des particules que l'on veut injecter est petite, plus la quantité de mouvement qu'il faut leur apporter doit être importante pour qu'elles puissent pénétrer dans la région centrale du jet de plasma (Figure I-31). Cependant cette quantité de mouvement est apportée par le gaz porteur qui, au delà d'un certain débit, va fortement déformer le plasma. En pratique, les particules de taille inférieure à 10 μm ne peuvent pas être injectées par le biais d'un gaz porteur. De plus, pour des particules de taille inférieure à 20 μm , les collisions avec la paroi de l'injecteur sont responsables d'une divergence importante du jet et certaines passent en dehors du centre du jet de plasma (Figure I-32) et peuvent être responsables de défauts dans le dépôt [42].

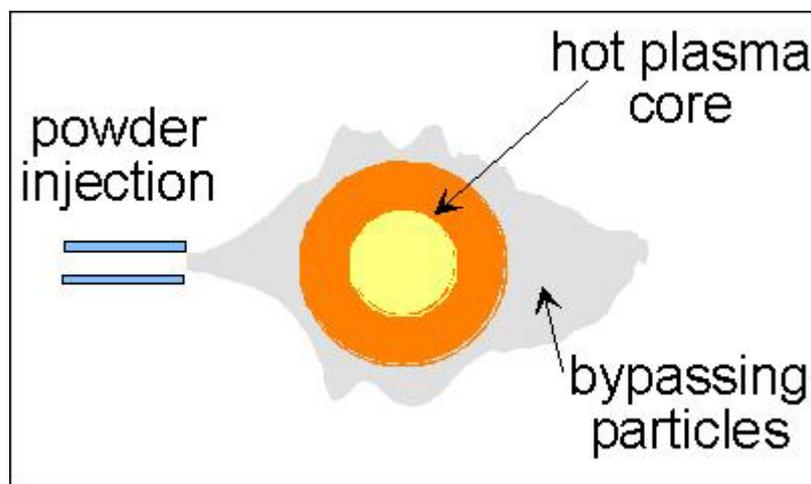


Figure I-32 : Schéma des particules qui passent en périphérie du jet plasma.

Des nanoparticules agglomérées sous forme de particules de taille projetable peuvent être utilisées mais dans ce cas il ne faut pas fondre entièrement les agglomérats pour conserver

l'aspect nanostructuré. Les dépôts réalisés ne sont pas inférieurs à 10 μm d'épaisseur et difficilement denses.

La projection plasma classique ne permet donc pas facilement la réalisation de dépôts finement structurés sur des épaisseurs comprises entre 5 et 50 μm , or de telles couches sont requises par de nouvelles applications, par exemple la réalisation d'électrolytes denses de faible épaisseur, et sont amenées à voir leur intérêt croître dans de nombreux domaines.

I.10. Conclusion

Ce chapitre a permis de montrer que la projection plasma est un procédé prometteur à la fois pour la réalisation d'éléments de piles à combustible et pour la fabrication de nanomatériaux.

Une possibilité pour améliorer les performances des piles est de réduire l'épaisseur de l'électrolyte. La zircone yttrée étant le matériau qui compose actuellement les électrolytes des SOFCs, la réalisation d'une suspension contenant des particules submicroniques de ce matériau, en vue de son injection dans un plasma d'arc soufflé, semble être un moyen intéressant de déposer des couches relativement denses de quelques dizaines de microns d'épaisseur et finement structurées. Avant de pouvoir réussir à trouver le moyen d'injection adapté et des conditions expérimentales satisfaisantes, il fallait bien connaître le fonctionnement des torches plasmas utilisées et les problèmes liés à l'injection de particules de faible taille en projection classique. Le prochain chapitre sera consacré à la description des moyens expérimentaux utilisés pour étudier l'injection d'une suspension de zircone yttrée dans un jet de plasma d.c.

II. Dispositif expérimental

II.1. Introduction

Le but de notre procédé est de déposer des couches finement structurées de quelques microns à quelques dizaines de microns d'épaisseur. La projection par plasma d'arc soufflé de particules submicroniques ou nanométriques nous a paru un choix judicieux et novateur pour réaliser de tels dépôts. Les jets de plasmas, produits par les torches retenues, doivent être adaptés au procédé, et pour cela les choix réalisés tant au niveau de la conception de la torche que des paramètres de fonctionnement seront présentés dans une première partie. Ensuite, dans une deuxième partie, le choix des poudres ainsi que les propriétés des suspensions réalisées en vue de l'injection dans le jet plasma seront discutés. Un problème crucial du procédé est le moyen d'injecter la suspension dans le jet plasma, le but de l'injection étant d'amener les particules céramiques, de taille essentiellement submicronique, au cœur du jet. La troisième partie sera donc consacrée à la description du système d'injection. Enfin, une quatrième partie aura pour objet les moyens de caractérisation du procédé, notamment le système de pendule qui permet de collecter des particules sur un substrat afin de constater leur état après leur passage dans le jet plasma.

II.2. Les torches plasma

Deux types de torche ont été utilisés au cours de l'étude, l'une a été construite au laboratoire de Limoges et l'autre est une torche du commerce, la PTF4 de Plasma Technik. Les deux sont décrites puis ensuite caractérisées.

II.2.1. Description des torches utilisées

Les premiers essais ont été réalisés avec des torches à plasma fabriquées au laboratoire. Elles ont servi à l'étude de différents paramètres du procédé afin de déterminer des conditions de projection adaptées à la réalisation de dépôts denses. Les diamètres utilisés (d) sont plus petits qu'en projection classique dans le but d'avoir des vitesses de jet plasma (v) plus élevées ($v \sim 1/d^2$). Deux types d'anodes en cuivre électrolytique ont été utilisés (Figure II-1) :

-Une anode classique de diamètre interne 5 ou 6 mm (Figure II-1a)

-Une anode plus longue de 22 ou 33 mm que la précédente (Figure II-1b), avec un diamètre interne de 5 ou 6 mm, permettant de retarder l'expansion du jet et son mélange avec l'air ambiant. Ceci a pour conséquence d'augmenter la vitesse du plasma au niveau de l'injection, par rapport à un injecteur externe disposé à la sortie d'une tuyère plus courte où le plasma est en expansion, et d'augmenter le temps de séjour des particules dans le plasma et donc de favoriser leur traitement dynamique et thermique. Un autre intérêt de la tuyère prolongée est de pouvoir fixer l'injecteur de suspension de façon précise afin que le jet de liquide croise l'axe du canal.

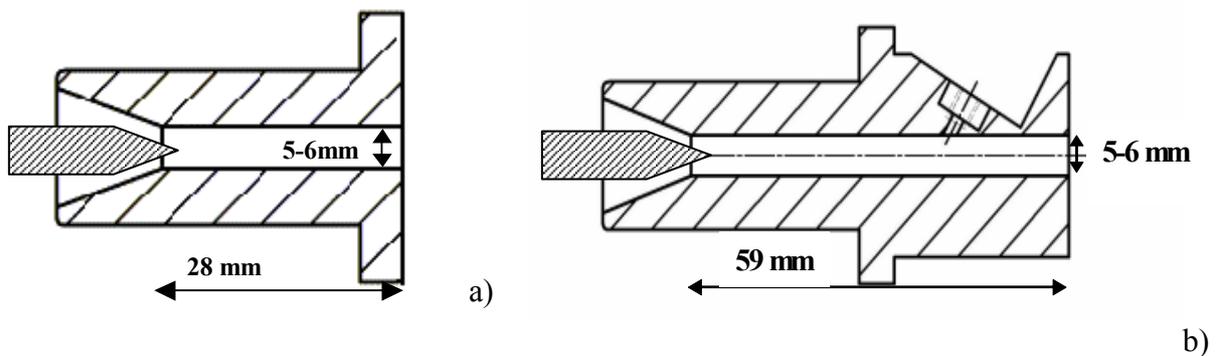


Figure II-1 : Tuyère laboratoire a) classique et b) prolongée

La torche PTF4 de Plasma Technik a été utilisée dans un second temps pour étudier la construction du dépôt dans des conditions industrielles. Elle se distingue des torches laboratoires par sa géométrie externe et le chemisage en tungstène de sa tuyère (Figure II-2), dont le diamètre interne est de 5 ou 6mm.

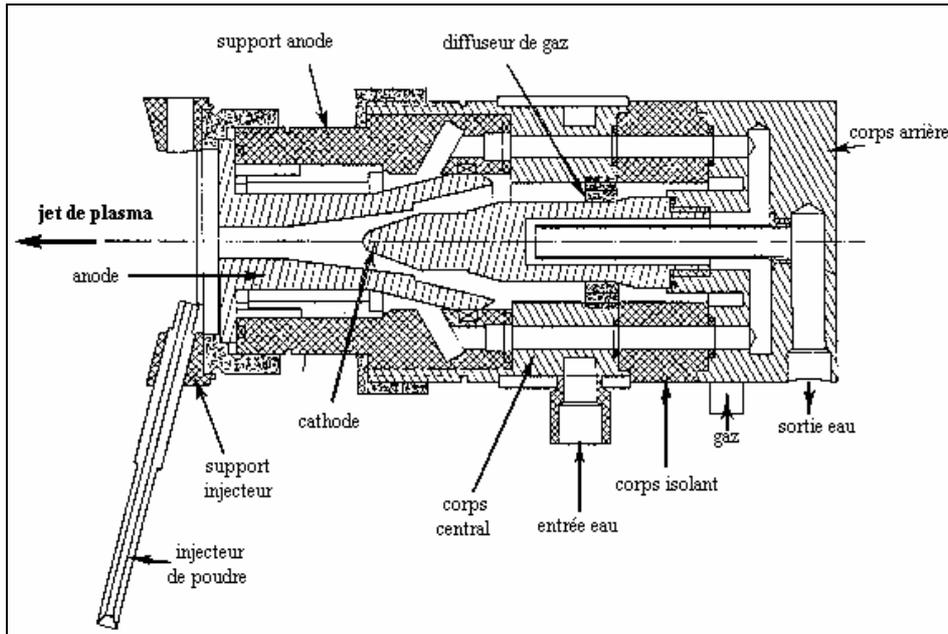


Figure II-2 : Torche PTF4 de Plasma Technik

Dans tous les cas, le refroidissement des électrodes est obtenu par circulation d'eau, grâce à une pompe qui permet de délivrer une pression à 1,6 MPa, avec un débit moyen de 16,8 l/min pour les torches laboratoire et de 17,7 l/min pour la torche PTF4 .

L'alimentation électrique de la torche est assurée par l'intermédiaire d'une source SNMI de type P130 dont la tension à vide est de 180 V. Cette source délivre un courant pouvant atteindre 1000 A, sous une tension maximale de 100 V en charge.

Les débits des gaz plasmagènes sont mesurés et régulés par un débitmètre massique Alphagaz CRDM 280/2216. Un mélangeur est placé en aval du débitmètre et le mélange plasmagène est dirigé vers la torche. L'arrivée des gaz dans la tuyère se fait pour la torche « laboratoire », par l'intermédiaire d'une bague percée de 12 trous de diamètre 0,8 mm avec une injection purement axiale. Pour la torche PTF4, la bague est percée de 16 trous de diamètre 1 mm et inclinés de 45° avec une injection en vortex.

II.2.2. Caractérisation des torches

II.2.2.1. Description des grandeurs statiques mesurées

Les grandeurs statiques qui permettent de caractériser une torche à plasma sont les suivantes :

- La tension d'arc moyenne, V .
- L'intensité du courant d'arc, I .
- Les pertes thermiques aux électrodes, P_{th} , mesurées par un bilan sur l'eau de refroidissement et déterminées à partir de la relation suivante :

$$P_{th} = \dot{m}_{eau} \cdot c_p \cdot \Delta T_{arc} \quad (J)$$

où \dot{m}_{eau} est le débit massique de l'eau (kg/s),

c_p est la chaleur massique de l'eau (J/K.kg), $c_p = 4180$ J/K.kg

ΔT_{arc} est la différence de température de l'eau entre l'entrée et la sortie du circuit de refroidissement due à l'arc électrique (K).

- Le rendement thermique de la torche est calculé à partir des trois grandeurs précédentes :

$$R_{th} = 1 - \frac{P_{th}}{V \cdot I}$$

L'enthalpie massique moyenne du jet de plasma, \bar{h} , est déduite du rendement thermique et des grandeurs mesurées :

$$\bar{h} = \frac{R_{th} \cdot V \cdot I}{\dot{m}_g}$$

\dot{m}_g étant le débit massique de gaz (kg/s)

II.2.2.2. Acquisition des données

L'acquisition des données se fait par le biais d'un multimètre *KEITHLEY 2000* relié à un ordinateur PC. Les signaux sont lus sur différents canaux, le temps d'acquisition d'un signal est normalement une période secteur soit 20ms. Les mesures et les calculs sont effectués à partir d'un programme *Test-Point* réalisé au laboratoire (Figure II-3). L'exécution du programme dure environ 45s au cours desquelles 6 boucles sont effectuées, chaque boucle permet de mesurer quatre grandeurs caractéristiques du fonctionnement de la torche, moyennées à chaque fois sur 30 acquisitions. Le graphique de l'évolution de l'intensité de courant et de la tension moyenne est construit au fur et à mesure (un point par boucle).

Les différentes grandeurs mesurées et les calculs effectués sont présentés ci-dessous :

- La tension d'arc est mesurée directement en parallèle aux bornes de la torche. Pour ne pas saturer le multimètre et protéger les circuits de mesure, un pont diviseur de tension calibré permet de réduire sa valeur 22,5 fois.
- L'intensité du courant d'arc est déterminée à partir de la mesure de la tension aux bornes d'un shunt.
- La différence de température de l'eau entre l'entrée et la sortie du circuit de refroidissement est mesurée par deux thermocouples de type J (fer-constantan).
- Le débit d'eau de refroidissement est mesuré à partir d'une tension délivrée aux bornes du débitmètre massique.

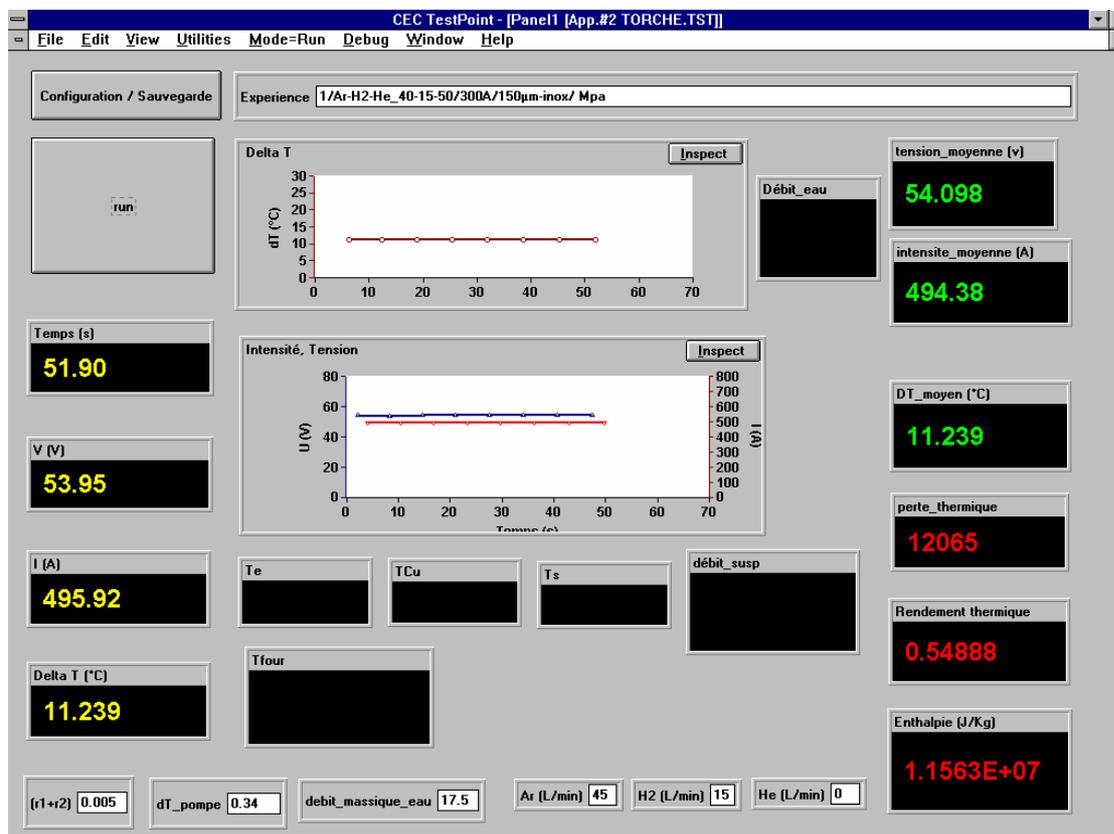


Figure II-3 : Programme d'acquisition des paramètres de fonctionnement de la torche

Les relations entre les tensions mesurées sur les canaux du *KEITHLEY 2000* et les grandeurs affichées sur le programme *Testpoint*, souvent obtenues après étalonnages, sont les suivantes (Tableau II-1) :

Grandeur affichée	V (V)	I (A)	ΔT (K)	Débit eau D (L/min)
Calcul effectué pour obtenir la grandeur affichée	$V=22.5*v_1$	$I= 10000*v_2$	$\Delta T= v_3 /52.10^{-6}$	$D= 1,25*v_4 -5$ $(\dot{m}_{eau} = D/60)$

Tableau II-1 : Relations entre tension mesurée v_i (V) sur chaque canal et grandeur recherchée

A la fin du cycle d'acquisition, sont affichées les valeurs de tension moyenne, d'intensité de courant moyenne et le ΔT moyen. Les pertes thermiques sont alors calculées. Le ΔT_{arc} est obtenu après correction du ΔT moyen mesuré pour tenir compte des échauffements par frottements à l'intérieur de la torche et par effet Joule lors du passage du courant dans la tresse noyée : $\Delta T_{arc} = \Delta T - \Delta T_{frottements} - \Delta T_{Joule}$

Avec : $\Delta T_{frottements} = 0.34 \text{ K}$,

$$\Delta T_{Joule} = \frac{R I^2}{\dot{m}_{eau} \cdot c_p} \quad (\text{où } R=5.10^{-3} \Omega)$$

Le rendement thermique en est déduit et l'enthalpie massique moyenne peut être enfin calculée, \dot{m}_g est calculée à partir des débits de gaz plasmagènes (Ar, H₂, He) entrés en NL/min par l'utilisateur avant le lancement de l'acquisition.

La précision des mesures est d'environ 1% pour ΔT , mesuré par thermocouples. Le débit d'eau D tout comme le débit des gaz plasmagènes est connu à 0,1L/min près, l'incertitude est de 0,1A pour le courant d'arc I. Les mesures de tension moyenne obtenues au cours d'une expérience sont reproductibles avec une erreur de 1V, à cause des fluctuations de l'arc et de l'usure.

II.2.2.3. Résultats

Les résultats concernant les grandeurs caractéristiques de l'arc ont été obtenus suivant des configurations de torche, des mélanges plasmagènes et des diamètres de tuyère différents. Les tuyères caractérisées sont des tuyères ayant fonctionné une dizaine d'heures, il existe donc une érosion certaine de l'anode. Pour des tuyères neuves, il n'existe pas de point d'accrochage préférentiel pour l'arc et les tensions moyennes obtenues peuvent être jusqu'à 10 V plus élevées que celles présentées. Ainsi pour la torche PTF4 de 6mm de diamètre

interne, la tension moyenne mesurée est passée de 72V à la première utilisation à 59 V, au fur et à mesure qu'elle s'est érodée. Il faut aussi noter que la tension moyenne diminue légèrement avec le temps au cours d'expériences longues (~1V toutes les dix minutes).

Les valeurs de la tension moyenne, des pertes thermiques, du rendement thermique et de l'enthalpie sont représentées en fonction de l'intensité du courant d'arc pour différentes tuyères et débits de gaz plasmagènes.

a) La tension moyenne

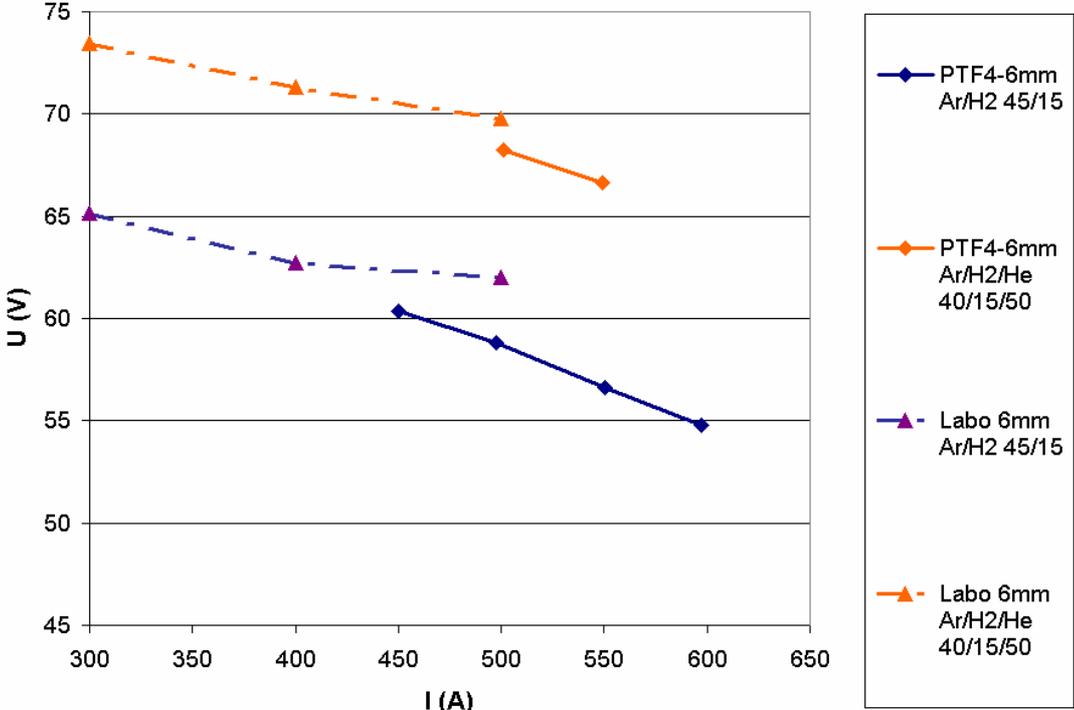


Figure II-4 : Comparaison des torches laboratoires et PTF4.

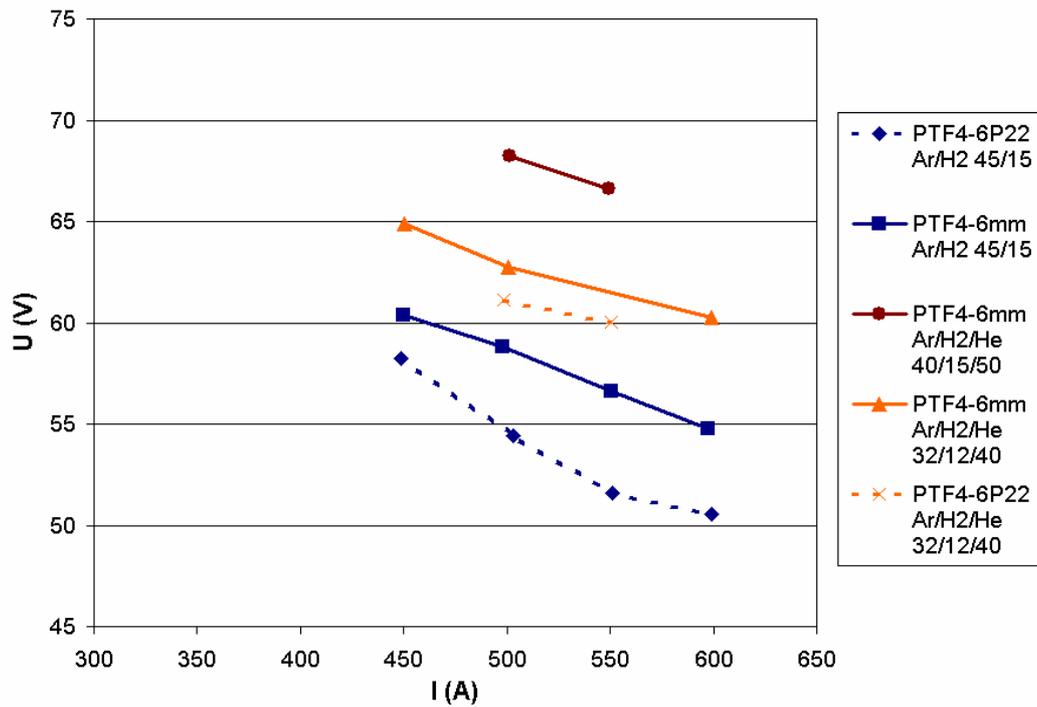


Figure II-5 : Comparaison des torches PTF4 avec et sans prolongateur.

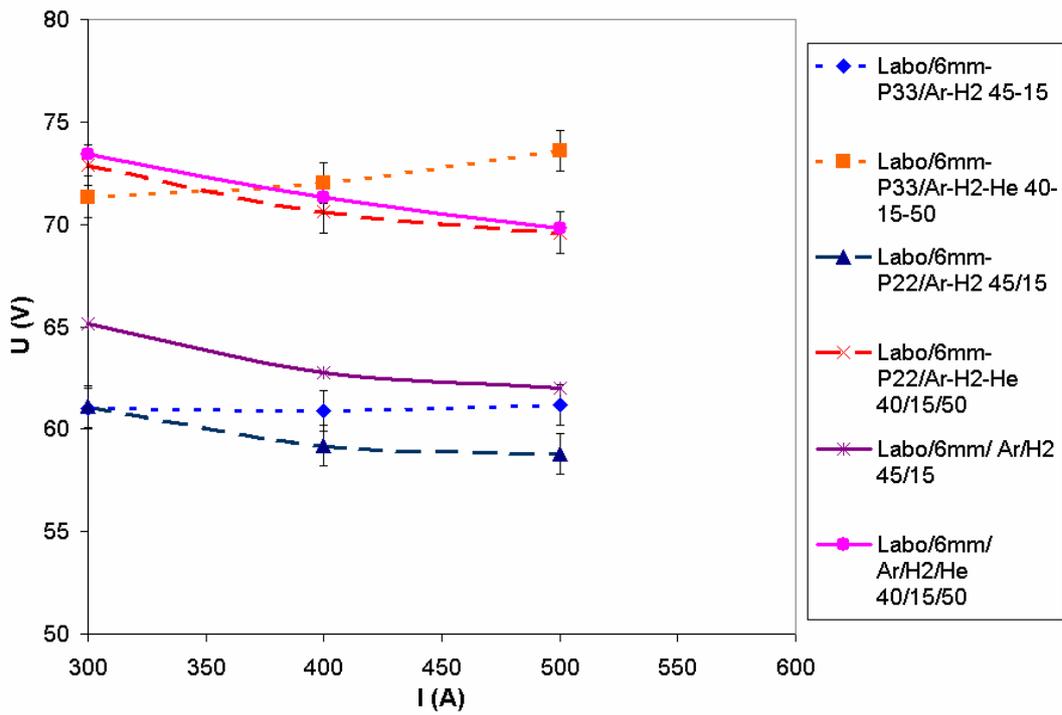


Figure II-6 : Comparaison des torches laboratoires avec et sans prolongateur.

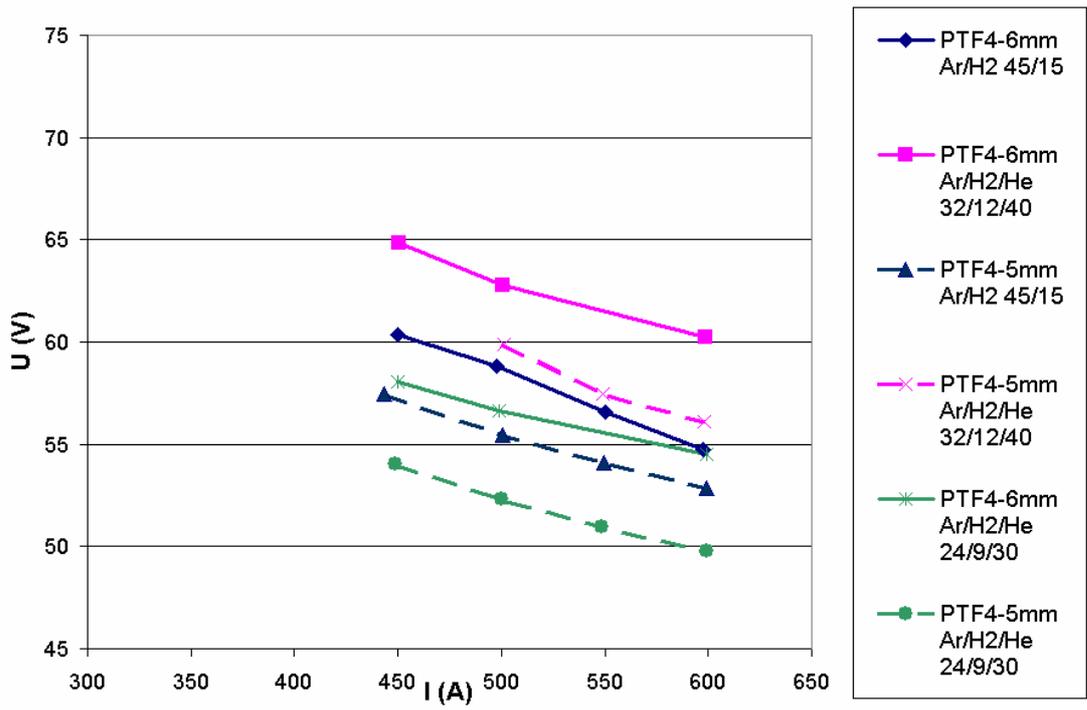


Figure II-7 : Comparaison entre les torches PTF4 de différents diamètres.

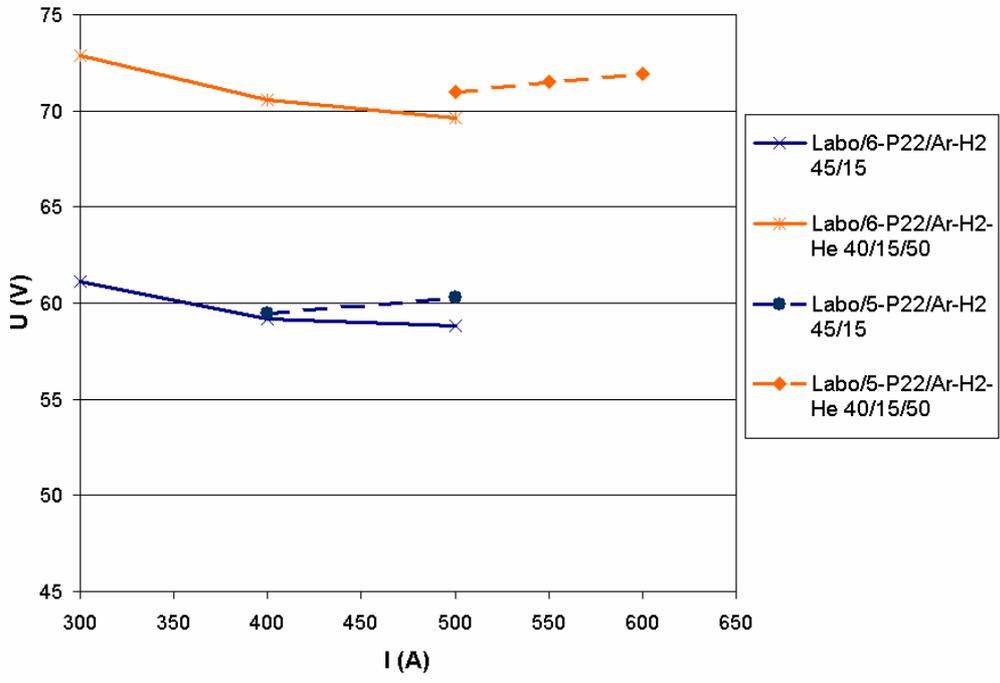


Figure II-8 : Comparaison entre deux torches laboratoire prolongées de diamètres différents.

La légende indique d'abord le type de torche : Labo ou PTF4 / ensuite le diamètre interne 6 ou 5 mm/ P indique la présence d'un prolongateur suivi de sa longueur en mm puis est indiqué le mélange plasmagène Ar-H₂ 45/15 NL/min ou Ar-H₂-He 24/9/30, 32/12/40 ou 40/15/50 NL/min.

Nous avons successivement représenté :

- Sur la Figure II-4 une comparaison entre la torche laboratoire classique et la torche PTF4 pour un même diamètre interne de la tuyère anode, 6mm.
- Sur la Figure II-5 une comparaison entre la torche PTF4 de 6mm classique et la même torche pourvue d'un prolongateur droit de 22mm.
- Sur la Figure II-6 une comparaison entre la torche laboratoire classique et les torches laboratoires équipées de prolongateurs 22 et 33 mm.
- Sur la Figure II-7 une comparaison entre les torches PTF4 de diamètre interne 5 et 6 mm.
- Sur la Figure II-8 une comparaison entre deux tuyères labo prolongées et de diamètres différents.

D'une manière générale, la tension d'arc moyenne diminue légèrement lorsque l'intensité du courant croît entre 300 et 600 A. Seule la torche laboratoire équipée d'un tuyère prolongée présente une caractéristique à peine croissante.

La tension mesurée peut être calculée par la formule approchée suivante :

$$V = V_A + V_C + \bar{E}.l$$

Les chutes anodiques V_A et cathodiques V_C peuvent être considérées comme constantes, il reste à évaluer le produit $\bar{E}.l$. La longueur l dépend de la dynamique de l'arc, notamment du phénomène de claquage-réamorçage. Le champ électrique moyen \bar{E} dépend des paramètres expérimentaux (diamètre interne de tuyère, intensité du courant d'arc...). La difficulté vient du fait que souvent un paramètre expérimental va avoir un effet sur \bar{E} et sur l .

Il existe ainsi deux effets antagonistes qui se produisent simultanément dans nos torches de type projection lorsque le courant est augmenté :

D'une part, l'augmentation d'intensité du courant I provoque une augmentation du rayon électrique R de l'arc ($I \approx \pi.R^2.j$) et le champ électrique E ($j = \sigma E$) par conséquent augmente légèrement. D'autre part, lorsque I augmente, l'arc a tendance à s'accrocher plus en amont (le rayon de l'arc augmentant, la couche limite froide est plus rapidement chauffée) et sa longueur l diminue [43].

Pour les torches laboratoires et PTF4 dépourvues de prolongateur, une légère décroissance de la tension avec l'augmentation de l'intensité du courant d'arc est observée (Figure II-4), montrant que c'est finalement la diminution de la longueur d'arc qui l'emporte sur

l'accroissement du champ électrique. Toutes choses étant égales par ailleurs, la tension est légèrement plus élevée avec une injection axiale qu'avec une injection en vortex comme l'avait montré Roumilhac [44] (le pied d'arc est poussé un peu plus en aval en injection axiale).

Par ailleurs plus la tuyère est prolongée au-delà de la zone d'accrochage de l'arc plus la perte de charge de l'écoulement augmente, avec bien sûr la pression en amont, et moins le pied d'arc est poussé vers l'aval. En effet, à priori, l'augmentation de pression joue peu sur l'énergie dissipée dans l'arc : la conductivité électrique est légèrement diminuée, les pertes radiatives sont accrues et l'arc est un peu constricté. Finalement, l'énergie dissipée par unité de longueur σE^2 ne change pas. On constate en comparant la torche PTF4 sans prolongateur et celle avec un prolongateur de 22mm pour le mélange binaire que la tension est plus faible dans le second cas (Figure II-5). Pour les torches laboratoires, la tendance est un peu moins claire (Figure II-6), la torche prolongée de 33mm présente une augmentation de tension avec I et des tensions souvent supérieures aux torches prolongées de 22mm alors que celles-ci ont une tension qui décroît avec I et des tensions inférieures aux torches sans prolongateurs. Une explication impliquerait des études plus poussées tant expérimentalement qu'en modélisation.

Par contre, la tension dépend fortement de la nature et du débit des gaz plasmagènes utilisés dans la torche. Elle est plus faible dans le cas d'un mélange Ar/H₂ (45/15 NL/min) par rapport à un mélange Ar/H₂/He (40/15/50 NL/min). Ce n'est pas tellement la nature du mélange (comme dans le cas de Ar/H₂ par rapport à Ar) qui intervient, car dans ce cas la faible conductivité thermique de Ar ne conduit qu'à des tensions proches de 20V là où la conductivité thermique plus élevée d'un mélange Ar/H₂ 45/15 NL/min permet d'obtenir des tensions proches de 60V pour un même débit massique (1.27 g.s⁻¹). Les conductivités thermiques des mélanges binaires et ternaires sont proches (Figure II-9).

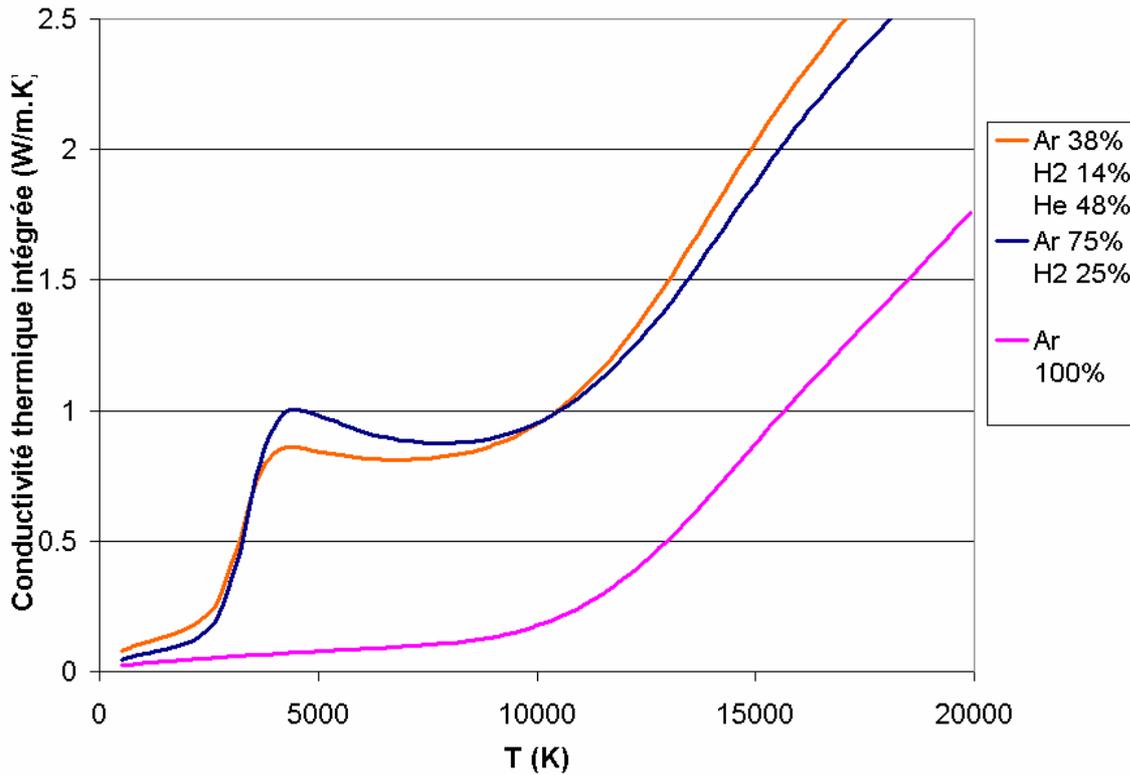


Figure II-9 : Conductivité thermique intégrée des mélanges binaires et ternaires.

Il s'agit plutôt de l'augmentation du débit volumique de 75% (105 L/min contre 60 L/min, le débit massique étant le même par ailleurs pour les deux mélanges soit $1,27 \text{ g.s}^{-1}$) qui permet à une quantité de gaz froid plus importante de passer en périphérie de l'arc et qui induit sa striction. Le rayon électrique diminuant, il s'en suit une augmentation du champ électrique, éventuellement de la longueur de l'arc, et donc de la tension. Cette tendance est bien observée avec le mélange ternaire Ar/H₂/He lorsque le débit augmente, ainsi avec un débit de 40/15/50 NL/min (105 NL/min) la tension moyenne est 5V plus élevée qu'avec un débit 32/12/40 NL/min (84 NL/min) et 10V plus élevée qu'avec un débit 24/9/30 NL/min (63 NL/min). Notons au passage que l'explication est probablement encore moins simple. En effet les phénomènes diffusionnels devraient être considérés et ils deviennent très complexes. Par exemple, Murphy a montré que dans un mélange Ar-H₂ l'hydrogène diffusait vers l'extérieur de l'arc, du fait de sa faible masse (ce qui explique la brutale augmentation de tension avec quelques % en volume de H₂), alors que dans un mélange Ar-He c'est He qui diffuse vers le centre de l'arc du fait de son énergie d'ionisation élevée. Cependant aucun calcul n'a été fait pour des mélanges ternaires.

La valeur du diamètre interne de la tuyère a une influence plus modérée sur la tension d'arc. Pour les diamètres de torches considérés, la diminution du diamètre interne de l'anode a plutôt pour effet de diminuer la tension d'arc pour la torche PTF4 et de l'augmenter pour les torches laboP22, toutes les autres conditions étant les mêmes par ailleurs. Cela peut s'expliquer par le fait que, dans une tuyère de plus faible diamètre, la colonne d'arc est plus fortement constrictée. Le rayon électrique étant plus faible, il devrait conduire à des tensions plus fortes mais les arcs sont aussi plus courts donc on peut trouver soit une augmentation soit une diminution de la tension d'arc avec l'augmentation du courant. Pour expliquer les différences observées entre les torches laboratoires et PTF4 il faut aussi prendre en compte que l'injection des gaz diffère (axiale ou vortex). La géométrie de la torche a aussi son importance. On voit, en comparant les Figure II-1 et Figure II-2, que l'arc dans la torche labo est confiné sur toute sa longueur par le canal cylindrique (la pointe de cathode est engagée dans le canal) alors que pour la torche PTF4, une partie de l'arc est située dans la partie tronconique de la tuyère, partie où le confinement est faible et ne dépend pas du diamètre du canal cylindrique. Le comportement de l'arc dans la torche PTF4 se rapproche davantage de celui d'un arc libre.

A noter également que la pression dans le canal augmente considérablement lorsque le diamètre diminue ou/et lorsque la longueur du canal augmente, sachant que dans tous les cas, la sortie du gaz se fait à la pression atmosphérique. La pression augmentant, la tension en présence de prolongateur est plus faible que dans les cas de tuyères plus courtes.

b) Les pertes thermiques

Les pertes thermiques augmentent linéairement avec l'intensité du courant d'arc. On remarque que les pertes thermiques sont plus importantes dans le cas de la torche PTF4 par rapport à la torche laboratoire malgré des tensions légèrement plus faibles (Figure II-10). Lorsque les torches sont pourvues de prolongateur, les pertes augmentent et ce d'autant plus que le prolongateur est long (Figure II-11, Figure II-12), ceci est dû à l'augmentation des pertes par convection.

La réduction de diamètre interne de la tuyère de 6 à 5mm n'a pas une grande influence sur les pertes thermiques, que ce soit pour la torche PTF4 (Figure II-13) ou pour la torche laboratoire prolongée de 22mm (Figure II-14), pour un mélange plasmagène donné. Ceci est dû au fait

qu'une diminution du diamètre augmente le gradient de température (la température à cœur restant à peu près inchangée) donc la densité de flux thermique. Cet effet est compensé dans le même rapport par une diminution de la surface d'échange.

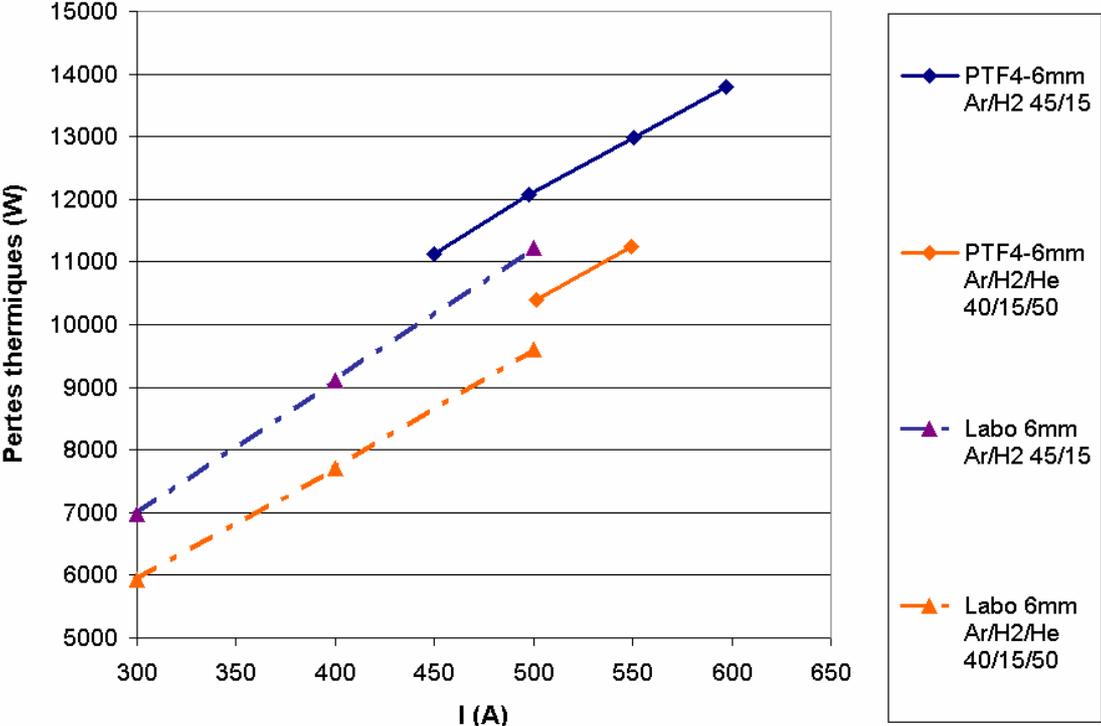


Figure II-10 : Comparaison torche labo- torche PTF4

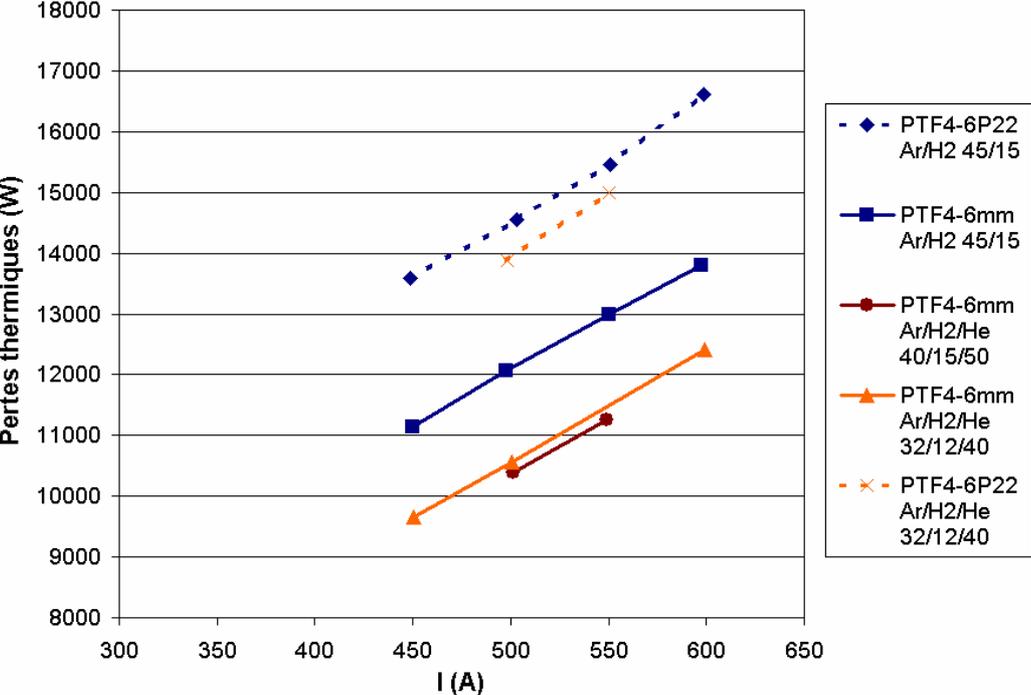


Figure II-11 : Comparaison des torches PTF4 avec et sans prolongateur

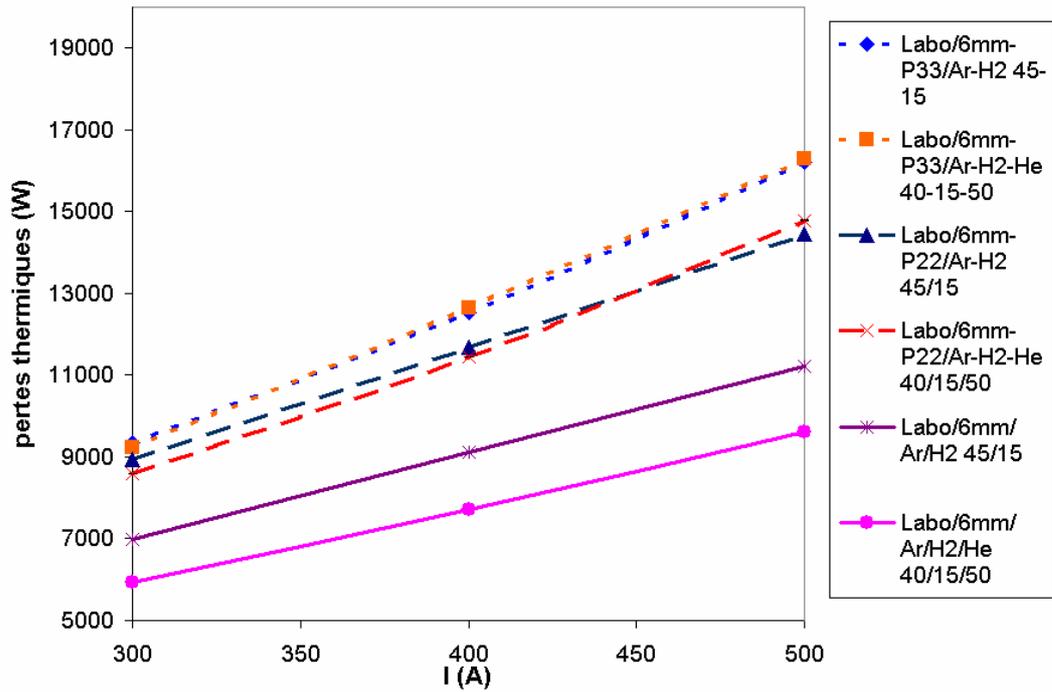


Figure II-12 : Comparaison des torches laboratoires avec et sans prolongateur.

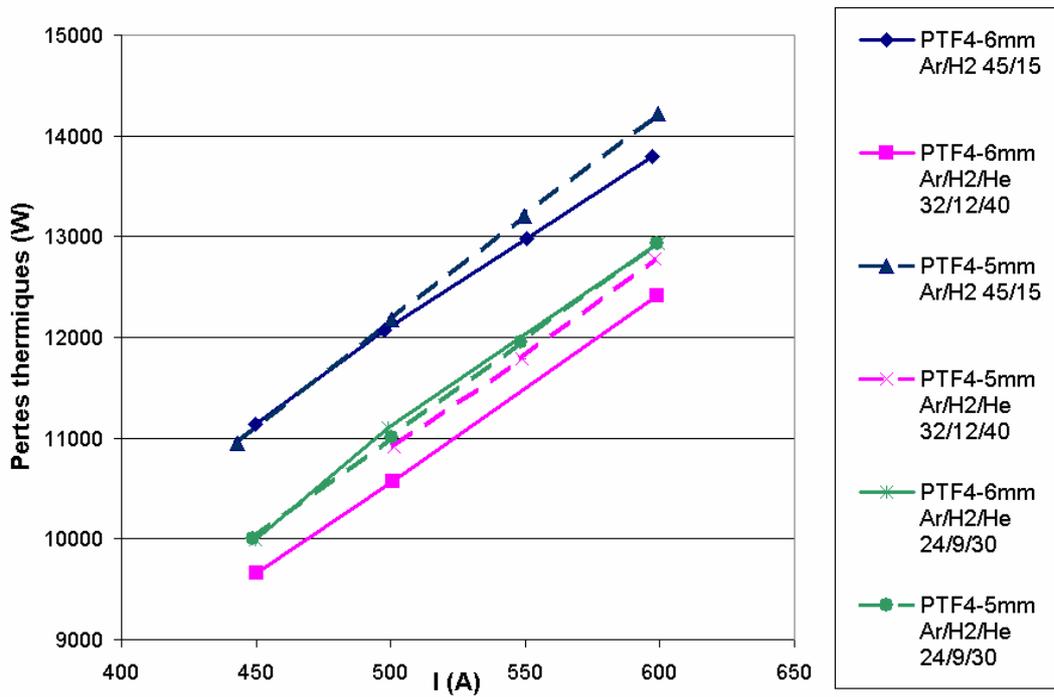


Figure II-13 : Comparaison entre les torches PTF4 de différents diamètres.

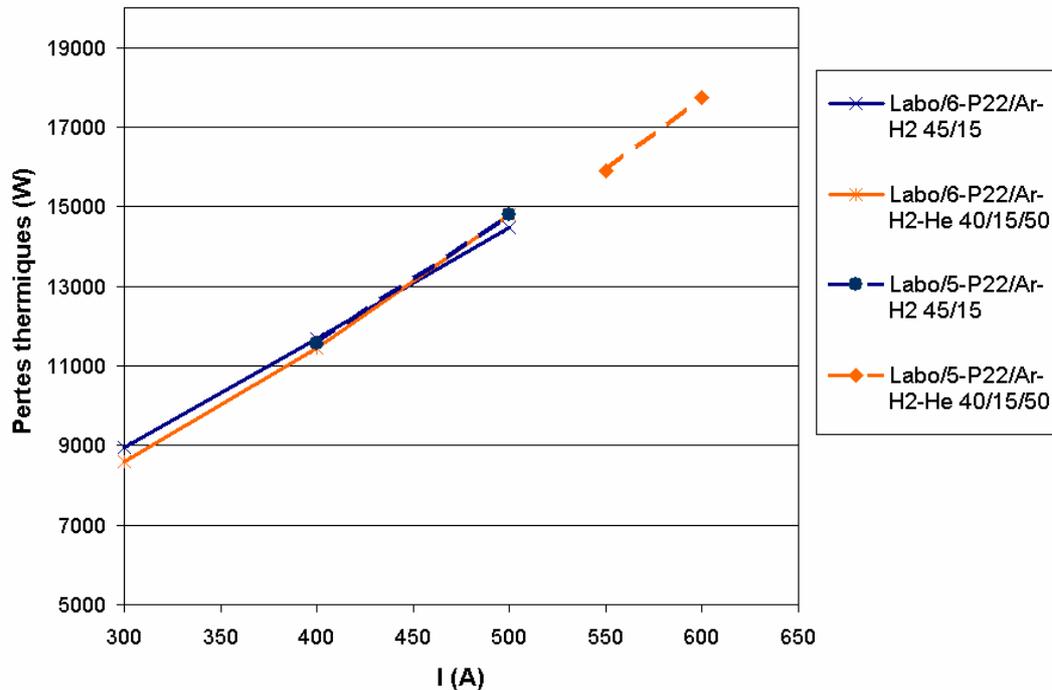


Figure II-14 : Comparaison entre deux torches laboratoire prolongées de diamètres différents.

Entre les différents mélanges, les pertes thermiques peuvent varier considérablement. Pour les torches sans prolongateur, elles diminuent lorsque le débit de gaz plasmagène augmente, ainsi elles sont moins importantes lorsqu'on passe de 24/9/30 NL/min à 32/12/40 NL/min puis à 40/15/50 NL/min. Du fait du débit volumique plus important, la couche de gaz froid a une épaisseur plus importante autour de la colonne d'arc et il y a une diminution des échanges thermiques entre le plasma et les parois de l'anode.

Les pertes sont toujours plus importantes avec un mélange binaire Ar/H₂ 45/15 L/min qu'avec un mélange ternaire, même avec Ar/H₂/He 24/9/30 NL/min (Figure II-13). Lorsque les torches sont munies de prolongateur, les différences entre l'utilisation des différents mélanges s'estompent (Figure II-14) et les pertes sont sensiblement les mêmes.

c) Le rendement thermique

Etant donné que les pertes thermiques augmentent linéairement avec l'intensité du courant d'arc, le rendement thermique, de par sa définition, varie faiblement avec l'intensité du courant d'arc. En effet, il est défini par la formule :

$$R_{th} = 1 - \frac{\text{pertes thermiques}}{\text{tension} \times \text{Intensité}}$$

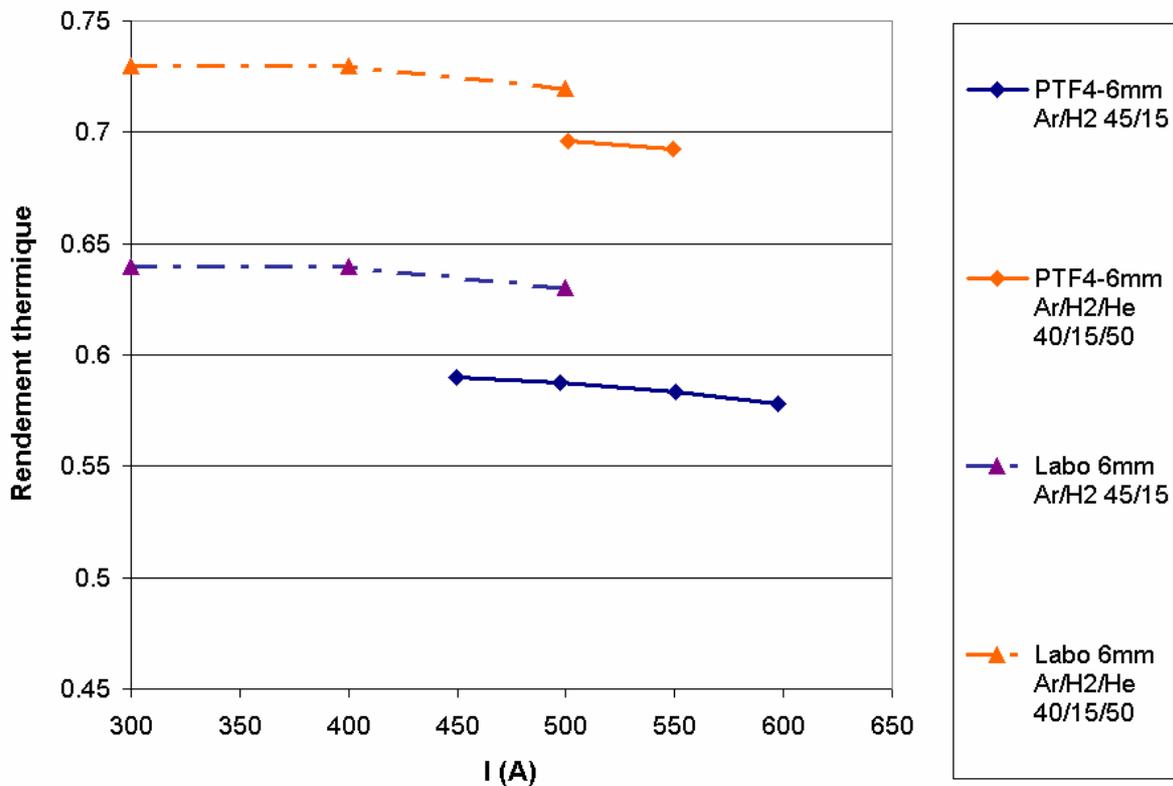


Figure II-15 : Comparaison des torches laboratoires et PTF4.

Les tendances observées avec la tension d'arc et les pertes thermiques se retrouvent lorsqu'on considère le rendement thermique. Ainsi les torches laboratoires ont un rendement un peu plus élevé (tension plus élevée et pertes moins importantes) que les torches PTF4 (Figure II-15). La présence de prolongateur fait chuter le rendement thermique que ce soit pour les torches PTF4 ou laboratoire. Comme la tension reste à peu près la même qu'il y ait ou non un prolongateur, l'augmentation des pertes thermiques entraîne une diminution du rendement thermique dans le cas d'une tuyère prolongée (~10%). Cependant, il est important de noter que l'intérêt du prolongateur est de permettre au plasma d'éviter le refroidissement par mélange avec l'air ambiant, qui le refroidit plus vite que les pertes par conduction dans le prolongateur.

La diminution du diamètre interne de torche de 6 à 5 mm conduit à des tensions légèrement moins élevées pour la torche PTF4. Comme les pertes thermiques sont sensiblement les mêmes, les rendements sont un peu plus élevés pour les torches de diamètre

interne 6mm. Pour les torches laboratoires prolongées de 22 mm les rendements sont sensiblement les mêmes pour les diamètres internes de 5 et 6 mm.

Le choix du mélange plasmagène (Ar/H₂ 45/15 NL/min ou Ar/H₂/He 24/9/30, 32/12/40, 40/15/50 NL/min) a une influence sur le rendement thermique qui peut être expliquée de la même façon que son influence sur la tension d'arc et sur les pertes. Cela se traduit par une augmentation du rendement thermique pour les débits de gaz élevé, ainsi les meilleurs rendements sont obtenus pour le mélange ternaire Ar/H₂/He 40/15/50 NL/min. Viennent ensuite les mélanges ternaires 32/12/40 NL/min et 24/9/30 NL/min devant le mélange binaire Ar/H₂ 45/15 NL/min. Le rendement thermique est environ 10% plus élevé avec un mélange Ar/H₂/He 40/15/50 (~70%) NL/min comparé à un mélange Ar/H₂ 45/15 NL/min (~60%) pour une torche PTF4 de diamètre interne 6 mm.

d) L'enthalpie massique

Une partie de l'énergie électrique fournie par la source de courant se retrouve distribuée sur les degrés de liberté du gaz plasmagène. Dans l'hypothèse où cette distribution est conforme à celle d'un état d'équilibre thermodynamique local, le plasma peut être décrit en terme de température, ou de grandeurs s'y rapportant. En négligeant l'énergie cinétique du gaz (3 à 5%), le bilan d'énergie de la torche permet de définir l'enthalpie massique de l'écoulement, selon la relation :

$$\bar{h} = \frac{R_{th} \cdot V \cdot I}{\dot{m}_g}$$

La variation de l'enthalpie massique avec l'intensité du courant d'arc découle des tendances décrites précédemment. Ce qui nous intéresse pour le traitement de la suspension céramique par le jet de plasma, c'est une enthalpie la plus forte possible pour que le plasma puisse évaporer tout le solvant de la suspension et avoir encore suffisamment d'énergie pour fondre les particules céramiques. De plus, pour les compositions de plasma considérées et les températures atteintes, une augmentation d'enthalpie se traduit par une faible croissance de la température du plasma et un fort accroissement de la vitesse du jet de plasma. Une plus grande vitesse favorise l'étape de fragmentation de la suspension par le jet de plasma.

On voit que, pour un débit massique de gaz plasmagène donné, et étant donné que les tensions et les rendement thermiques varient peu avec l'intensité du courant d'arc I, l'enthalpie massique est en bonne approximation une fonction linéaire de I.

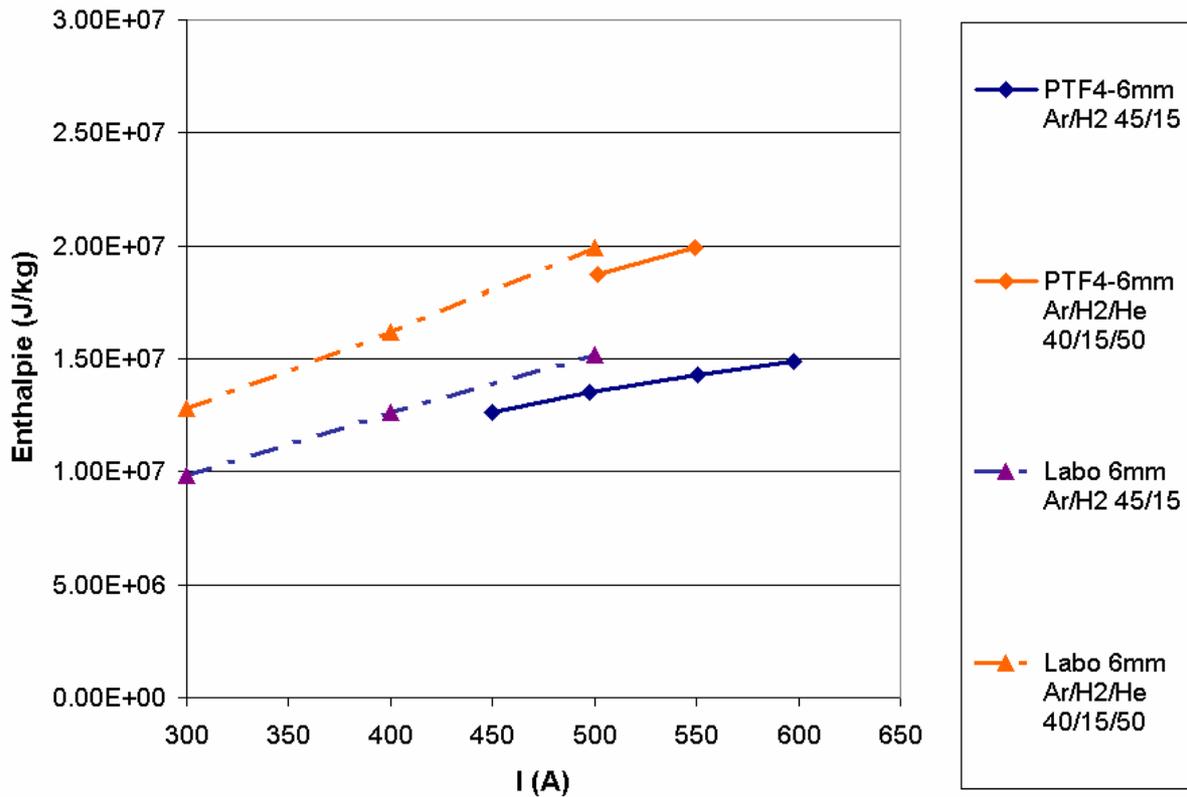


Figure II-16 : Comparaison des torches laboratoires et PTF4.

D'après la Figure II-16, la torche laboratoire de diamètre interne 6mm offre une enthalpie massique légèrement supérieure à la torche PTF4 de même diamètre. L'utilisation de prolongateurs diminue l'enthalpie disponible étant donné les pertes thermiques plus importantes et donc le rendement thermique plus faible (Figure II-17, Figure II-18). La réduction de diamètre interne de 6 à 5mm entraîne une légère baisse de l'enthalpie massique pour les torches PTF4 (Figure II-19) alors que pour les torches labo prolongées de 22mm on observe plutôt l'effet inverse (Figure II-20). L'influence de la nature et du débit du gaz plasmagène est importante, du fait de leur faible débit massique, les compositions Ar/H₂/He 24/9/30 NL/min (0.76g.s⁻¹) offrent la plus grande enthalpie suivie par les compositions ternaires 32/12/40 NL/min (1.02g.s⁻¹) et 40/15/50 NL/min (1.27g.s⁻¹). Le mélange binaire Ar/H₂ 45/15 NL/min (1.27g.s⁻¹) présente une enthalpie moins élevée que les compositions ternaires mais celle-ci reste relativement élevée et les plasmas correspondant doivent déjà pouvoir permettre d'accélérer et de fondre correctement les particules céramiques contenues dans nos suspensions.

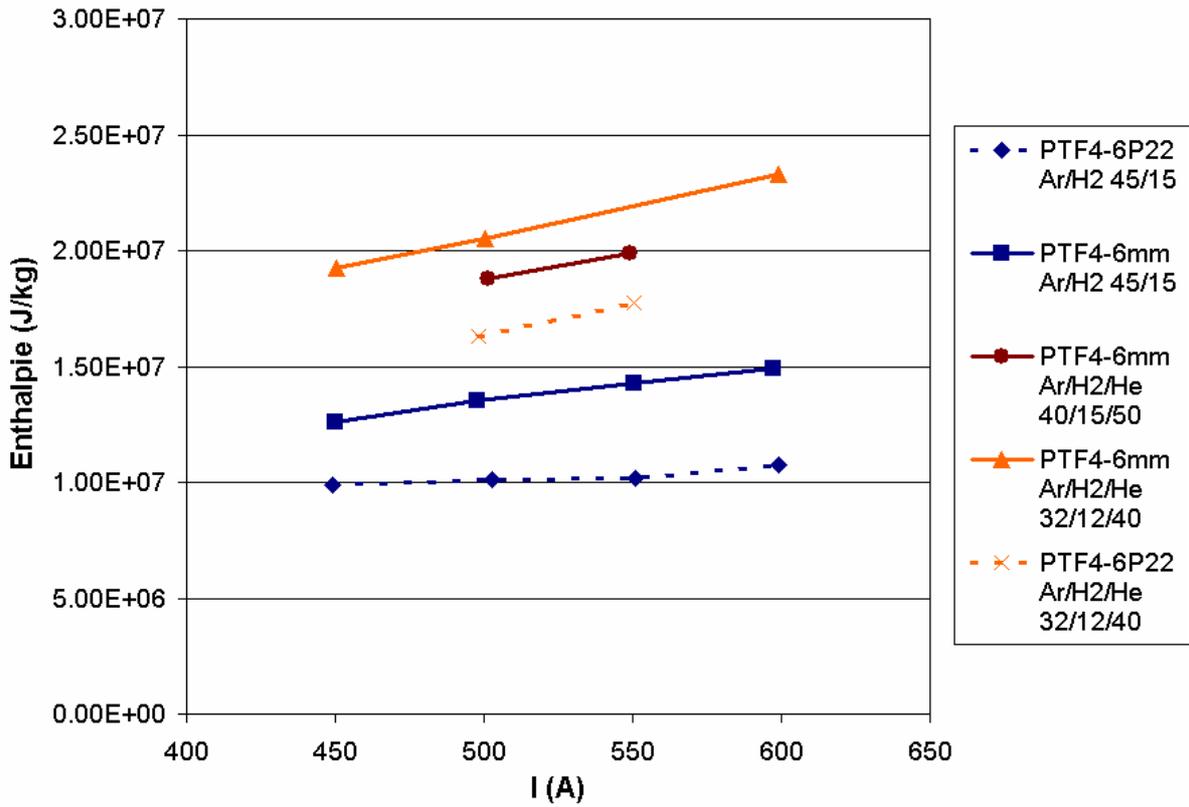


Figure II-17 : Comparaison des torches PTF4 avec et sans prolongateur.

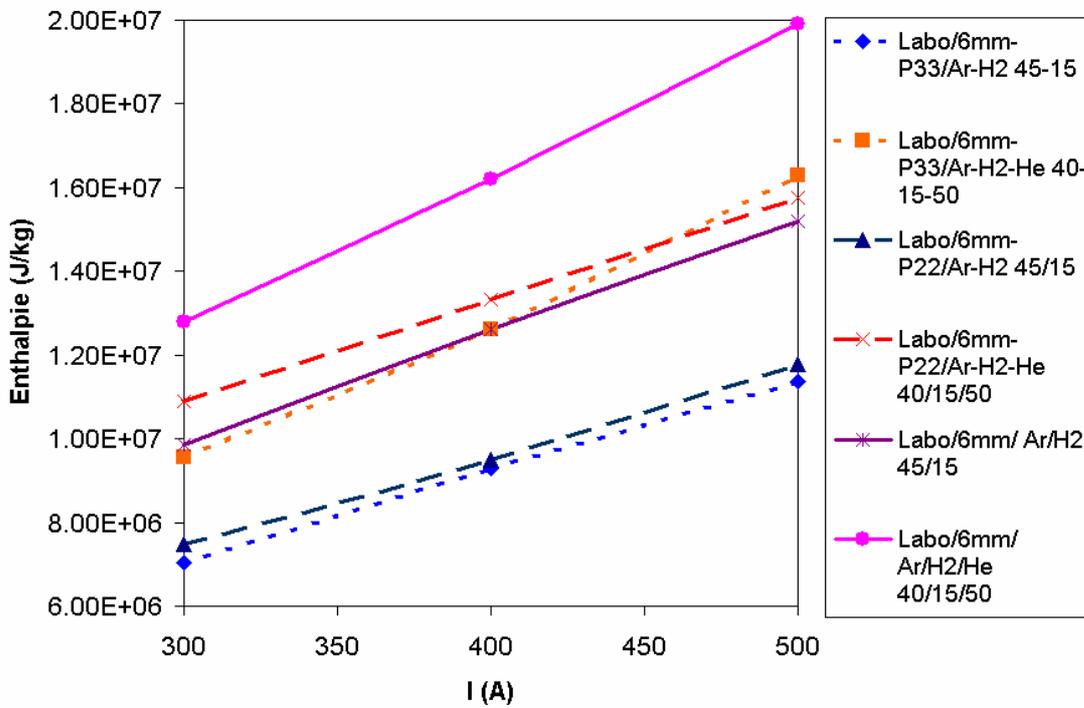


Figure II-18 : Comparaison des torches laboratoires avec et sans prolongateur.

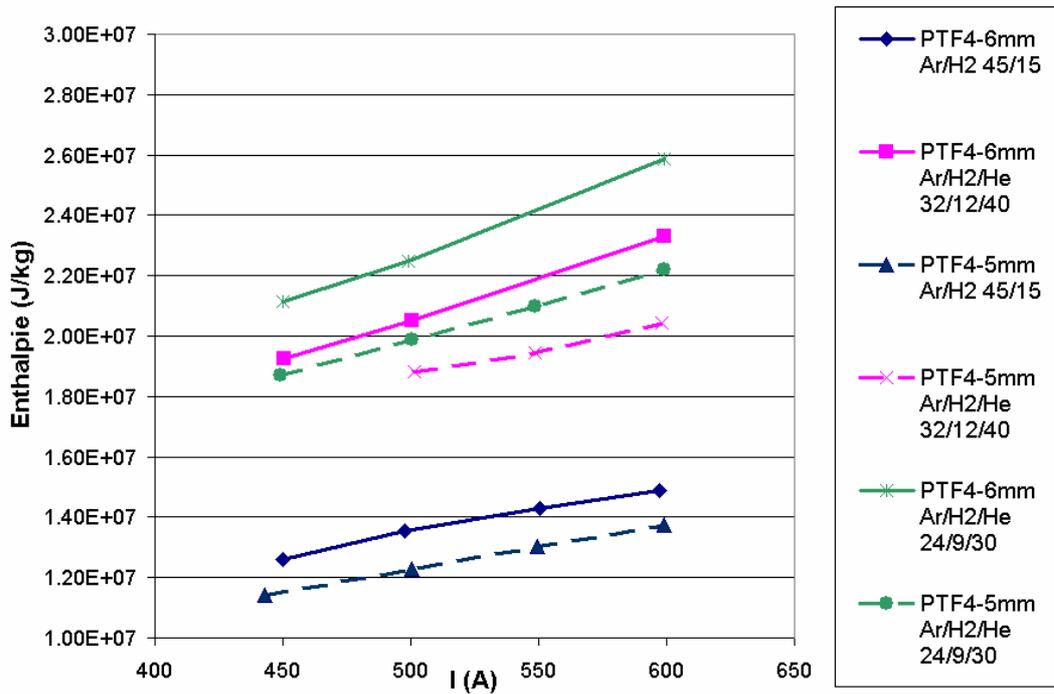


Figure II-19 : Comparaison entre les torches PTF4 de différents diamètres.

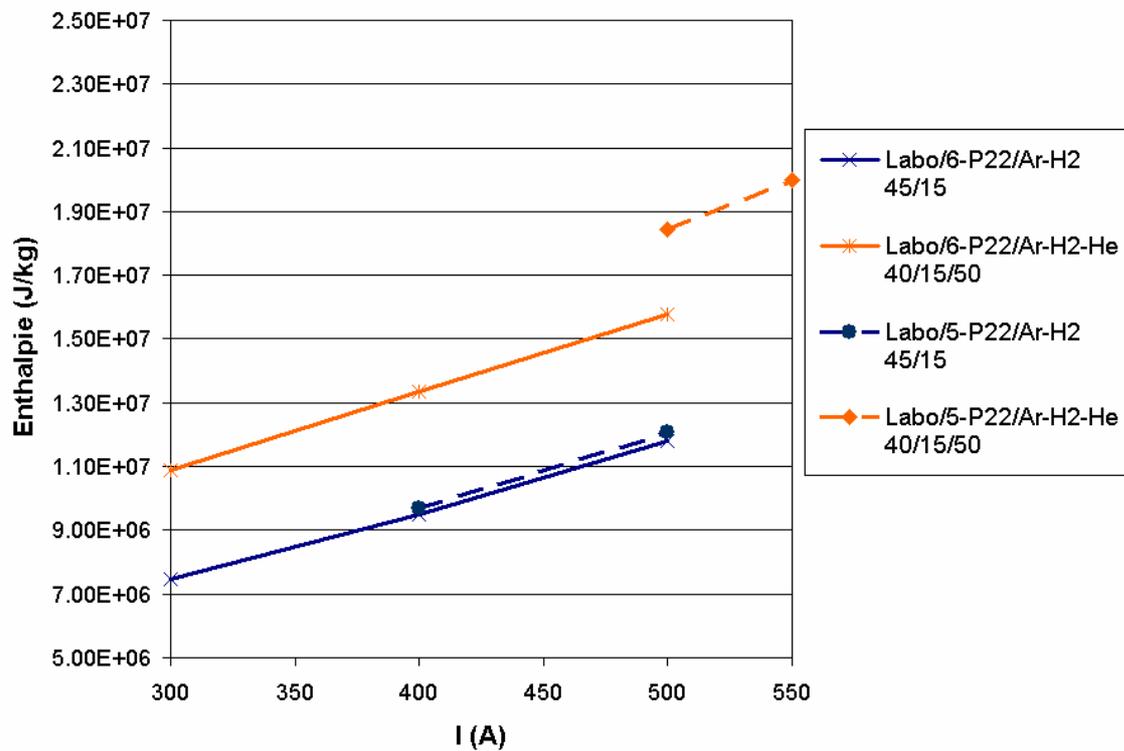


Figure II-20: Comparaison entre deux torches laboratoire prolongées de diamètres différents.

On peut noter que, même si l'enthalpie est plus faible lorsque la tuyère se termine par un prolongateur, son utilisation reste intéressante. En effet, en retardant l'entraînement de

l'air, le jet de plasma va avoir une enthalpie disponible plus importante sur les premiers millimètres les plus importants, ceux qui suivent le point d'injection du liquide et aussi une vitesse plus élevée car on évite l'expansion du jet comme en injection externe.

d) Conclusion

La connaissance des caractéristiques de fonctionnement de la torche en fonction de l'intensité du courant d'arc, de la nature des gaz plasmagènes, du diamètre interne de l'anode et de la présence ou non d'un prolongateur va nous permettre d'adapter les paramètres de projection pour permettre un traitement optimal de la suspension par le jet de plasma. L'évaporation du solvant de la suspension va consommer une partie de l'enthalpie du plasma et pour que les particules soient ensuite chauffées et fondues, il est nécessaire que l'enthalpie restante soit suffisante. L'utilisation d'un plasma contenant de l'hydrogène favorisera le transfert thermique et la présence de l'hélium, du fait de sa viscosité, permettra d'augmenter le transfert de quantité de mouvement. De plus, pour éviter un refroidissement axial trop rapide, l'utilisation d'un prolongateur semble être bien adaptée. Enfin, on pourra ajuster la vitesse du jet de plasma, en sélectionnant un diamètre interne de tuyère et en faisant varier l'intensité du courant.

II.3. La suspension de zircon

Afin de pouvoir injecter nos particules de taille essentiellement submicronique, nous allons réaliser une suspension. En effet, l'utilisation d'un gaz porteur n'est plus adaptée pour des particules de taille inférieure à 10 μm . Le débit de gaz nécessaire à l'apport de la bonne quantité de mouvement est alors tel que le jet de plasma est fortement perturbé et de plus la divergence du jet de poudre augmente lorsque le diamètre de particule diminue. Utiliser un liquide porteur permet de résoudre ces deux problèmes.

Préparer une suspension céramique consiste à disperser une poudre de façon la plus uniforme possible dans un liquide et à la conserver ainsi le plus longtemps possible. Le moyen choisi pour stabiliser les particules vis-à-vis de l'agglomération et de la sédimentation est l'adsorption d'une molécule à leur surface pour favoriser la répulsion plutôt que l'attraction entre celles-ci. Une première partie sera consacrée au choix de la poudre, la

deuxième au solvant choisi et enfin la troisième à la réalisation à proprement parler de la suspension avec l'étude de l'ajout du dispersant.

II.3.1. La poudre

La poudre de zircone yttrée est la TZ-8Y de *Tosoh Corporation*, elle contient 8% mol de Y_2O_3 . Elle possède les propriétés suivantes d'après le fabricant :

Y_2O_3 (wt%)	13.54
Al_2O_3 (wt%)	Max. 0.005
SiO_2 (wt%)	Max. 0.002
Fe_2O_3 (wt%)	0.005
Na_2O (wt%)	0.072
Perte au feu (wt%)	0.71
Surface spécifique (m^2/g)	13.0
Taille de cristallites (nm)	25

Tableau II-2 : Données du fabricant sur la poudre Tosoh TZ-8Y

D'autres analyses effectuées par spectrométrie de fluorescence X [45] montrent que la poudre contient environ 1,7% massique de HfO_2 et que le contenu ($ZrO_2+HfO_2+Y_2O_3$) atteint 99,8%. Une analyse par rayons X effectuée sur la poudre a montré que la structure cristalline de la zircone est cubique, une analyse de Williamson-Hall sur le spectre obtenu a donné une taille moyenne de cristallites proche de 50 nm et un taux de microdéformation de 3%.

II.3.2. Choix du solvant

Cette poudre a été mise en suspension dans l'éthanol car Wittmann-Ténèze [26] a montré, avec une suspension d'alumine, que ce solvant, plus facile à vaporiser que l'eau (Tableau II-3), permet d'obtenir essentiellement des particules fondues alors qu'avec l'eau de nombreux infondus sont observés. Le but étant à terme d'obtenir des dépôts denses, on cherche à obtenir un empilement de particules fondues et donc à limiter la présence de particules infondues qui sont une cause de porosité. Notons cependant que la difficulté à fondre la zircone, caractérisée par le coefficient de difficulté de fusion exprimé par

$$DMF = \frac{\Delta H_f}{\sqrt{\rho}} = \frac{mC_p\Delta T + mL_f}{\sqrt{\rho}}, \text{ (avec : } \Delta H_f \text{ variation d'enthalpie nécessaire à la fusion, } \rho$$

masse volumique, m masse, C_p chaleur spécifique, L_f chaleur latente de fusion, pour le matériau constituant la particule), est moindre comparée à celle de l'alumine ($DMF_{ZrO_2}=135$ et $DMF_{Al_2O_3}=227$) malgré une température de fusion plus élevée (3000K contre 2300K). Dans cette formule, $\sqrt{\rho}$ est proportionnelle au temps de séjour de la particule dans le plasma.

	Eau H₂O	Ethanol C₂H₅OH
Masse molaire M (kg/mol)	18.10 ⁻³	46.10 ⁻³
Masse volumique (kg/m³)	1000	800
Température d'évaporation T_e (K)	373	351,3
Tension de surface σ (J/m²) à 293 K à T _e	72,75.10 ⁻³ 58,91.10 ⁻³	21,98.10 ⁻³
Viscosité η (Pa.s) à 293 K à T _e	10 ⁻³ 0,28.10 ⁻³	1,06.10 ⁻³ 0,48.10 ⁻³
Enthalpie de vaporisation $\Delta_{vap}H$ en J/kg à T _e	2,26.10 ⁶	0,84.10 ⁶
Chaleur spécifique c_p (J/kg.K) à 293 K	4,18.10 ³	2,44.10 ³
Chaleur latente de vaporisation L_v (J/kg)	2,3.10 ⁶	8,7.10 ⁵

Tableau II-3 : Quelques propriétés de l'eau et de l'éthanol

Une comparaison avec l'eau montre que l'énergie à fournir pour évaporer de l'eau est 2,6 fois plus grande que pour évaporer de l'éthanol, soit 2,6.10⁶ J/kg pour l'eau et 1,0.10⁶ J/kg pour l'éthanol (Tableau II-4).

	eau	éthanol
Chaleur latente de vaporisation L_v (J/kg)	$2,3.10^6$	$0,9.10^6$
$c_p.(T_s-T_g)$ (J/kg)	$0,3.10^6$	$0,1.10^6$
$L_v+ c_p.(T_s-T_g)$ (J/kg)	$2,6.10^6$	$1,0.10^6$

Avec T_s : Température d'évaporation, T_g : Température initiale de la goutte

Tableau II-4 : Energie nécessaire à la vaporisation de l'eau et de l'éthanol

De plus l'enthalpie de combustion de l'éthanol permet d'apporter une quantité de chaleur non négligeable pour compenser l'énergie perdue à le chauffer et à le vaporiser. Döring et al. [46] ont observé une augmentation de température et de vitesse lors de l'injection d'éthanol dans un jet de plasma Ar-H₂, qu'ils ont expliqué par l'énergie introduite par la combustion. L'enthalpie de combustion de l'éthanol est de $29,8.10^3$ kJ/kg, contre 840 kJ/kg pour son enthalpie de vaporisation.

II.3.3. La réalisation de suspensions

Pour assurer une injection reproductible, sans colmatage et permettant un bon rendement de dépôt, il faut que la suspension possède les propriétés suivantes :

- Une teneur en poudre importante pour permettre une vitesse de déposition élevée,
- Une viscosité aussi faible que possible pour avoir un débit élevé et limiter la pression d'injection à appliquer,
- Une bonne homogénéité et stabilité dans le temps pour assurer une parfaite reproductibilité des expériences.

Seul l'utilisation d'un moyen de stabilisation de la poudre en suspension peut permettre d'obtenir les propriétés recherchées.

Un dispersant qui permet de stabiliser efficacement beaucoup de poudres céramiques dans de le solvant choisi, l'éthanol, est l'ester phosphorique Beycostat C213 [47] composé à 50 % d'un monoester et à 50 % d'un diester (Figure II-21). Il agit par une combinaison de répulsion électrostatique et stérique, les chaînes moléculaires viennent s'adsorber à la surface des particules, développant une charge de surface (répulsion électrostatique) et s'étendant dans le solvant peu polaire (répulsion stérique).

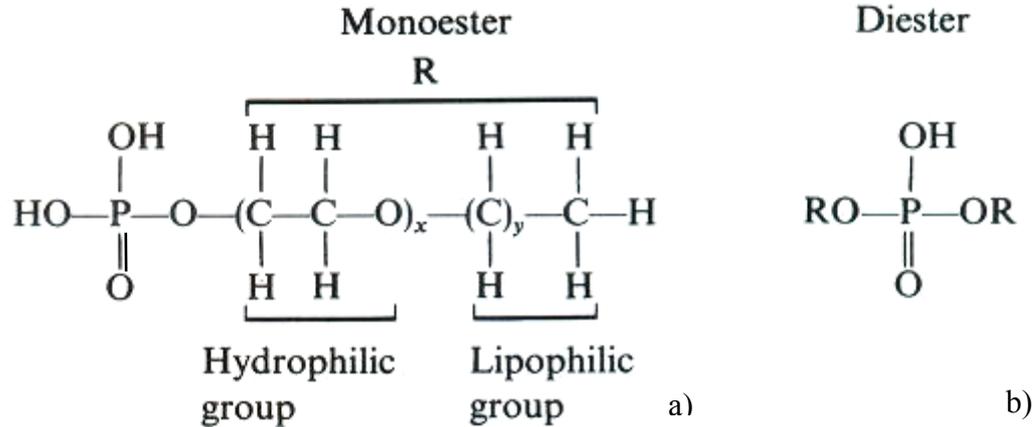


Figure II-21 : structure chimique d'un ester phosphorique (a) monoester ; (b) diester

La réalisation de nos suspensions passe par plusieurs étapes :

- Tout d'abord, un mélange dispersant- solvant est effectué dans un bécher à l'aide d'un agitateur magnétique. Le dispersant, qui a la forme d'un liquide très visqueux, est introduit en premier puis le solvant est ajouté progressivement, l'agitation dure jusqu'à dissolution complète du dispersant.
- La poudre est ensuite ajoutée au mélange dispersant- solvant, jusqu'à ce que la masse nécessaire pour avoir la charge massique de suspension désirée soit atteinte. La charge massique correspond à : $\frac{m_{\text{poudre}}}{m_{\text{poudre}} + m_{\text{solvant}}}$ où m_{poudre} correspond à la masse de poudre et m_{solvant} à la masse de solvant.
- Les particules sont à ce stade majoritairement dans un état aggloméré et la poudre sédimente en quelques heures. La dernière étape consiste à casser en grande partie ces agglomérats pour obtenir essentiellement des particules submicroniques en suspension. L'utilisation d'une sonde ultrasonore plongée dans le bécher pendant 2 à 3 minutes permet d'obtenir une suspension stable et homogène de particules élémentaires de zircone.

Nous avons choisi de réaliser des suspensions avec une charge massique de 27 % en zircone yttrée dans un premier temps afin de conserver un pourcentage volumique proche des suspensions d'alumine de Wittmann-Ténèze (~5 vol%). Ensuite, nous avons étudié l'évolution de la viscosité de la suspension de zircone pour différentes concentrations de

dispersant, exprimées en pourcentage massique de la masse de poudre utilisée. Les rhéogrammes de chaque échantillon ont été tracés avec le rhéomètre à contrainte imposée de marque Carrimed modèle CSL100 en configuration cône-plan (Figure II-22).

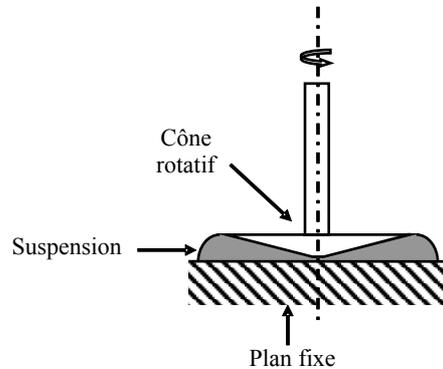


Figure II-22 : Configuration du rhéomètre à contrainte imposée

L'équation rhéologique d'état d'un fluide relie la déformation γ à la contrainte de cisaillement τ (Pa). Le rhéogramme généralement utilisé pour représenter cette équation d'état est :

où $\tau = f(\dot{\gamma})$
 où $\dot{\gamma} = d\gamma/dt$ est la vitesse de déformation ou gradient de vitesse de cisaillement (s^{-1}).

La viscosité, dynamique ou apparente, (η) est le rapport de la contrainte de cisaillement (τ) sur le gradient de vitesse de cisaillement ($\dot{\gamma}$), son unité est le Pa.s. La viscosité représente la résistance à l'écoulement d'un fluide.

Pour des concentrations en dispersant proches des valeurs optimales (entre 0,3 et 3%), la suspension de zircone a un comportement rhéofluidifiant. Cela signifie que plus la contrainte appliquée au fluide est élevée, plus sa viscosité est faible. Les suspensions sans dispersant ou avec un excès de dispersant présentent dans leur diagramme montée/descente en contrainte une hystérèse. Elles ont globalement un comportement thixotrope. Le comportement est proche de celui d'un fluide rhéofluidifiant mais la viscosité dépend aussi du temps laissé pour atteindre l'équilibre, c'est-à-dire que l'histoire du fluide a une importance. Les résultats obtenus sont présentés ci-dessous :

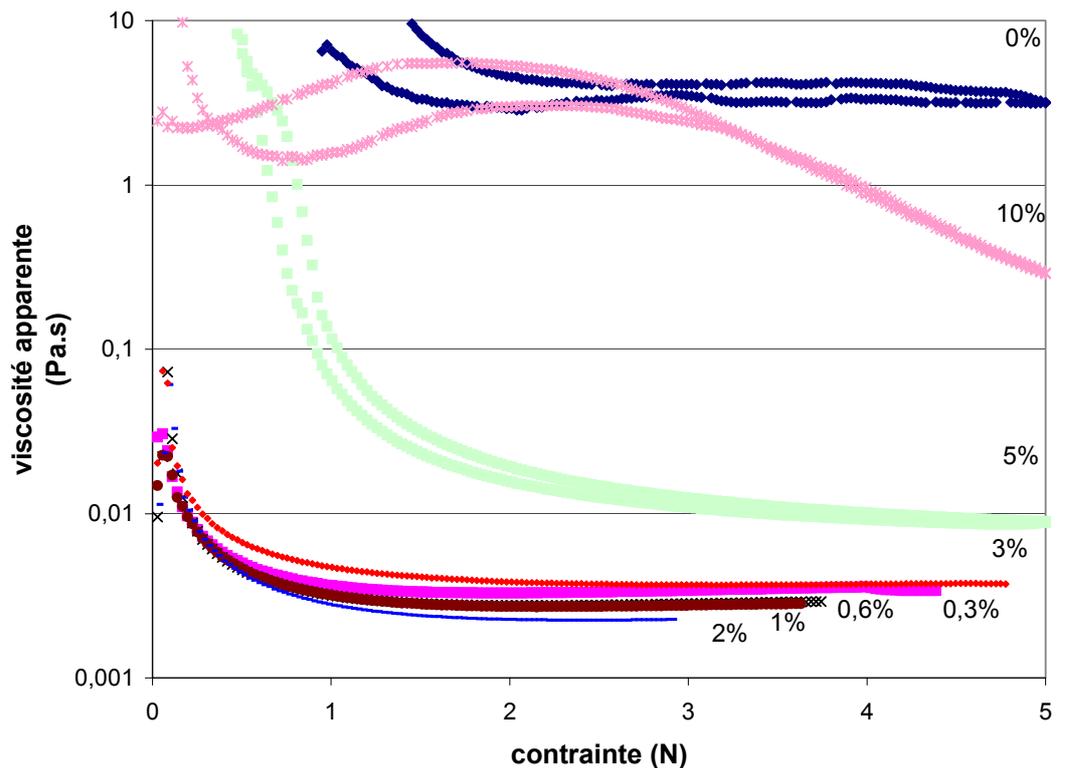


Figure II-23 : Diagramme viscosité apparente-contrainte pour différents % en masse de dispersant

La viscosité de la suspension diminue lorsque la quantité de dispersant augmente jusqu'à un certain pourcentage de dispersant. Au-delà, la viscosité de la suspension augmente à nouveau. Cela est dû au fait que les molécules supplémentaires d'ester ne s'adsorbent plus sur les particules de zircon et compriment la double couche. La Figure II-24 montre que la viscosité de la suspension passe par un minimum pour 2% en masse d'ester, c'est donc avec cette quantité que nous avons choisi de préparer nos suspensions qui seront injectées dans le jet de plasma.

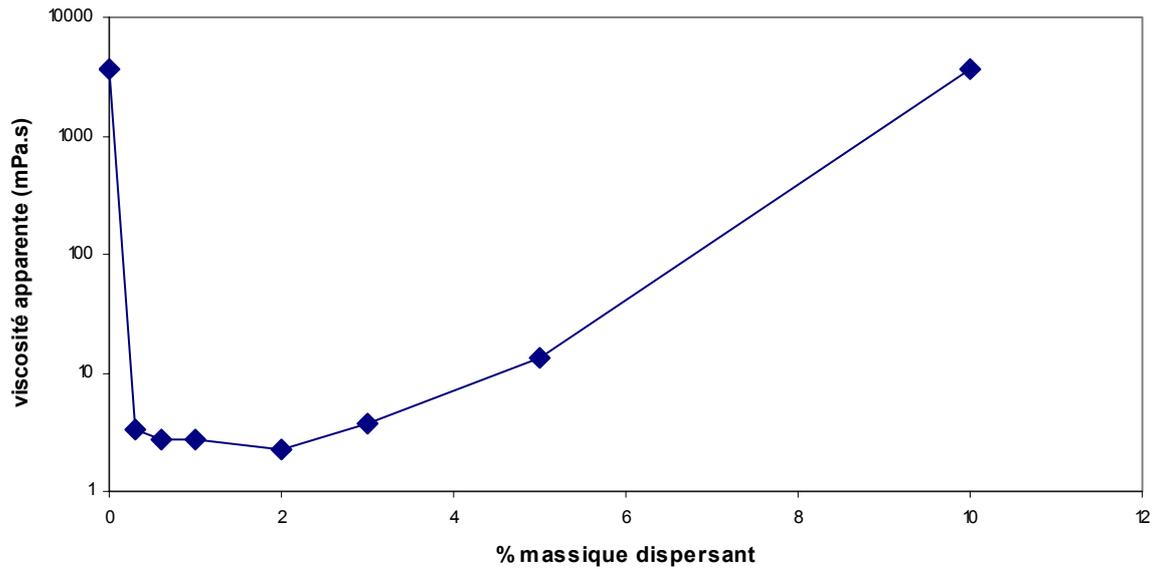


Figure II-24 : Viscosité apparente des suspensions de zircone en fonction du pourcentage massique de dispersant pour une contrainte imposée de 2,5 N.

Pour étudier la stabilité des suspensions précédemment préparées, nous les avons mises dans des tubes à essai et les avons laissées sédimenter. Un front de sédimentation apparaît au bout de quelques jours, il peut être distingué par la présence d'un surnageant clair en haut du tube à essai, un culot de sédimentation est présent au fond du tube. Vu la faible granulométrie de la poudre en suspension, le temps de sédimentation totale est très long, environ 3 mois pour les suspensions les plus stables. La vitesse de déposition est plus rapide pour les suspensions sans dispersant ou avec un excès de dispersant. Les suspensions avec un pourcentage de dispersant de 2% en masse présentent la vitesse de descente du front de sédimentation la plus lente (Figure II-25). Le volume sédimentaire résiduel est aussi le plus faible dans ce cas traduisant un arrangement plus compact des particules élémentaires. Les essais de sédimentation viennent confirmer les résultats obtenus avec les mesures de viscosité.



Figure II-25 : Sédimentation des suspensions dans des tubes à essai après un mois (dans l'ordre : suspensions avec 0%, 0,3%, 0,6%, 1%, 2%, 3%, 5% et 10% en masse de dispersant).

II.3.4. Granulométrie de la suspension de zircone

Une fois la masse optimale de dispersant déterminée, une granulométrie laser a été réalisée sur la poudre (en voie aqueuse) et sur la suspension (dans l'éthanol) pour constater l'efficacité du traitement et connaître la taille de nos particules en suspension. Le granulomètre utilisé est le CILAS 1064, il a une gamme de mesure qui va de 0,04 μm à 500 μm .

La granulométrie laser est une technique de mesure qui consiste à analyser la taille des particules en utilisant le principe de diffraction et de diffusion d'un faisceau laser. Deux théories sont utilisées selon la taille de la particule : la théorie de Fraunhofer (diffraction) pour les particules de taille supérieure à la longueur d'onde utilisée pour le laser (>500 nm) et celle de Mie (diffraction-diffusion) pour les plus petites.

Les résultats sont présentés sur la Figure II-26:

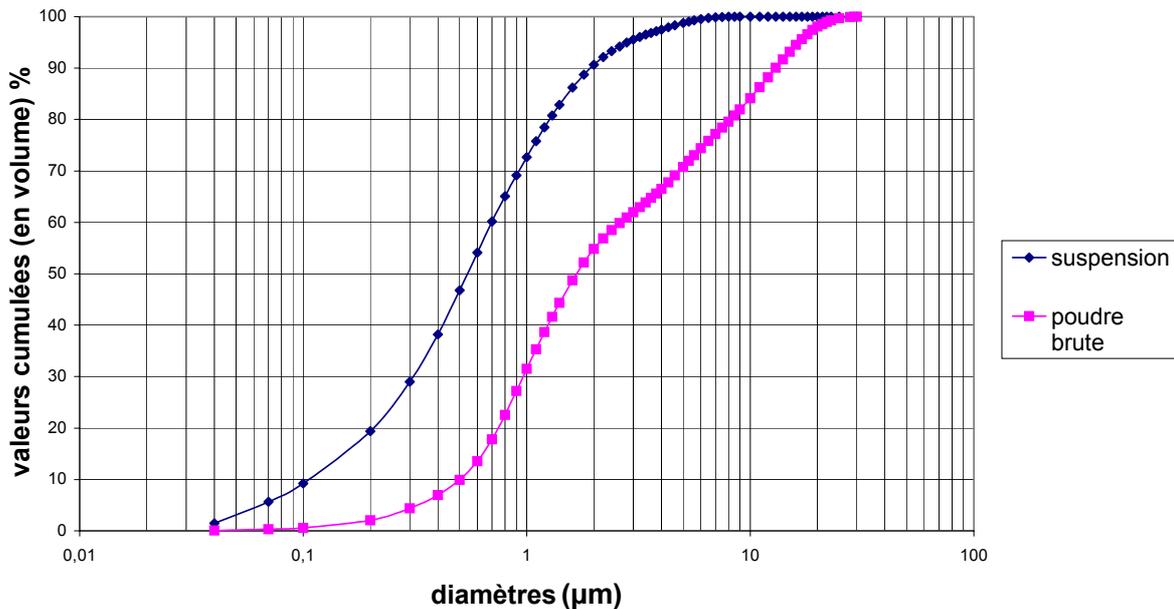


Figure II-26 : Répartition granulométrique de la poudre d'origine et en suspension

Le diamètre médian des particules (noté d_{50}) est la taille pour laquelle 50 % de la population de particules a une taille inférieure à d_{50} . Dans le cas de la poudre d'origine, le d_{50} vaut 1,67 μm et dans la suspension il est de 0,54 μm . Si on regarde l'étendue de la distribution en taille, en considérant l'intervalle d_{10} - d_{90} (particules dont la taille est comprise entre 10 et 90% de la distribution en valeurs cumulées), on obtient 0,50-12,97 μm pour la poudre d'origine et 0,11-1,93 μm pour la suspension. On constate que l'effet cumulé de la présence d'un dispersant et de l'action de la sonde ultrasonore a permis de réduire considérablement la taille des agglomérats en suspension, ramenant la majorité des particules (73% contre 31% avant) à une taille inférieure au micron et éliminant les particules de taille supérieure à 5 microns (1% contre 30% avant).

La suspension à injecter étant déterminée, nous allons caractériser le système d'injection. Son fonctionnement et ses caractéristiques ont été étudiés avant de l'utiliser.

II.4. Le système d'injection

Wittmann-Ténèze [26] a montré que l'injection mécanique est très supérieure à l'injection pneumatique (atomisation) pour faire pénétrer un jet de liquide dans un plasma d'arc soufflé (Figure II-27).

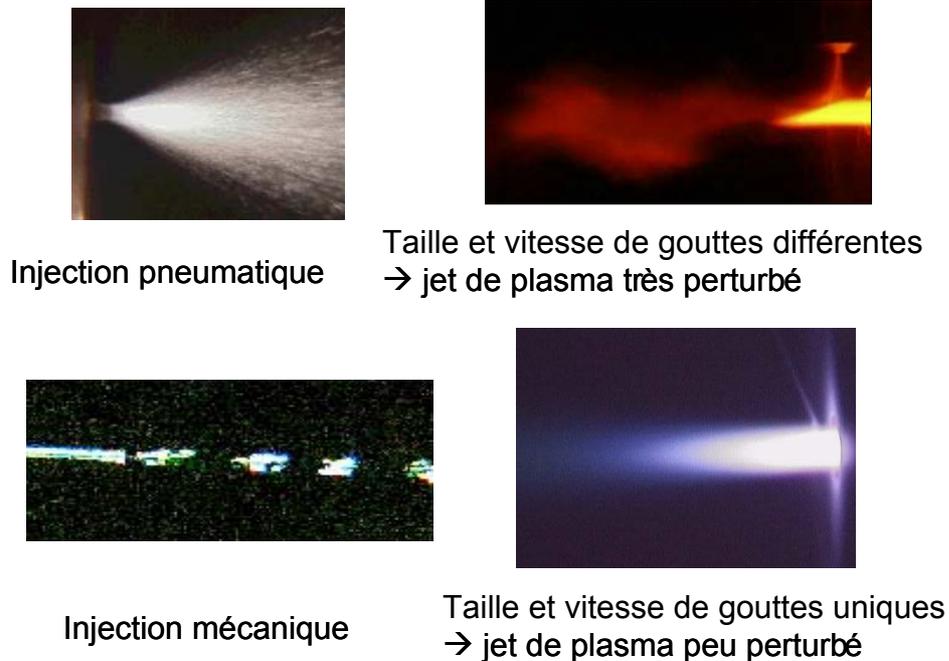


Figure II-27 : Différence entre injection mécanique et injection pneumatique

L'injection mécanique permet en effet d'obtenir une taille et une vitesse de gouttes unique à l'inverse de l'injection pneumatique, ce qui permet de mieux contrôler l'injection. Notre choix s'est donc porté sur ce type d'injection, tout en améliorant le dispositif existant.

II.4.1. Description générale

Le système d'injection dans sa globalité est composé de trois parties :

- Des réservoirs en acier inox, pressurisé par air comprimé, avec une pression réglable jusqu'à 0,7 MPa. Le montage actuel comprend trois réservoirs qui peuvent contenir des suspensions céramiques différentes et un quatrième qui contient le solvant, qui permet de commencer et de terminer le cycle d'injection par un nettoyage des tuyaux, ceci pour

éviter un colmatage de l'injecteur à cause du séchage de la suspension. Les quatre réservoirs sont reliés en sortie à un mélangeur.

- Un tube qui peut être en inox ou en plastique souple, qui relie le mélangeur à l'injecteur.
- L'injecteur à proprement parler qui diffère selon le type d'injection effectué :
 - un tube en inox qui vient se fixer sur l'extension de la tuyère par deux vis dans le cas d'une injection interne et qui amène alors la suspension au niveau d'une pastille. Celle-ci, d'épaisseur 0,5 mm, est perforée en son centre par un laser YAG et présente un trou en forme de cône tronqué d'un diamètre terminal de 150 μm (diamètre d'entrée $\sim 220 \mu\text{m}$).
 - un tube en inox, qui vient se visser sur une bague fixée sur l'extrémité de l'anode et qui permet au jet de suspension de viser le centre de la sortie de tuyère, dans le cas d'une injection externe. Il est muni en son centre d'un trou de 150 μm créé par électroérosion. Le trou électroérodé est cylindrique et de profondeur 0,5mm.

A noter que dans tous les cas l'injection se fait à contre-courant et que les caractéristiques de débit-pression des deux injecteurs sont les mêmes pour un même diamètre de trou.

Le dispositif d'injection est présenté sur la figure suivante :

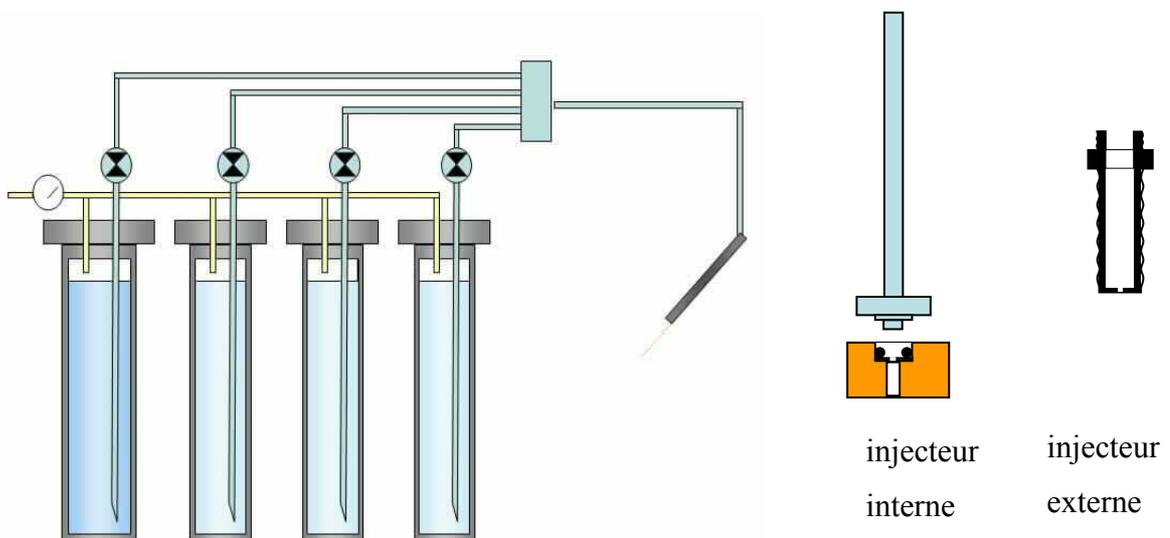


Figure II-28 : Schéma du système d'injection (a) et des injecteurs (b)

II.4.2. Principe de fonctionnement

Le système d'injection de Wittmann-Ténèze consistait à l'origine en deux réservoirs munis chacun d'une vanne quart de tour, ce qui permettait pour l'injection de basculer soit sur le réservoir de suspension soit celui de solvant. Le dispositif actuel contient quatre réservoirs et est dépourvu de vannes manuelles puisque l'ouverture d'un ou plusieurs réservoirs se commande maintenant directement sur le pupitre de commande par l'intermédiaire de quatre électrovannes. La mise sous pression des réservoirs se fait elle aussi au niveau du pupitre de commande grâce à une électrovanne tout comme la purge du système.

Les réservoirs sont reliés au réseau d'air comprimé, ils sont tous mis sous pression simultanément. Un manomètre permet d'ajuster la pression délivrée. Lorsque la vanne correspondant à un réservoir est ouverte, sous l'action de la pression le liquide monte à l'intérieur du plongeur et traverse les tuyaux jusqu'à atteindre le mélangeur puis l'injecteur et finalement le liquide sort sous la forme d'un jet fin de 300 μm diamètre.

II.4.3. Caractérisation de l'injecteur

L'injecteur interne, percé par laser, a déjà été caractérisé par Wittmann-Ténèze [26], il présente une variation linéaire du débit volumique en fonction de la racine carrée de la pression d'injection.

Ainsi pour une injection d'eau, le tableau et le graphique suivants sont obtenus :

Pression du réservoir (MPa)	Débit volumique (ml/min)
0,1	13,1
0,2	16,2
0,3	19,4
0,4	22,3
0,5	24,3
0,6	26,1
0,7	28,2
0,8	29,8

Tableau II-5 : débit volumique d'eau en sortie de l'injecteur en fonction de la pression

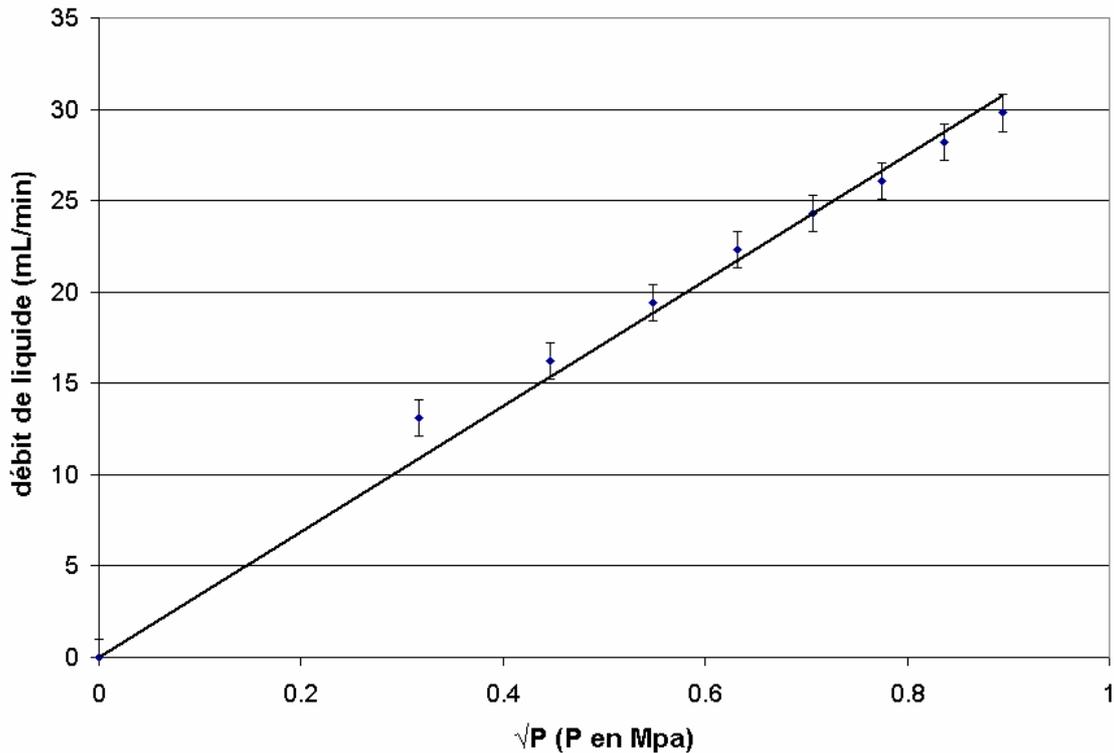


Figure II-29 : Débit volumique d'eau en fonction de la racine carrée de la pression d'injection

La pression d'injection la mieux adaptée pour que le jet de liquide pénètre au cœur du jet de plasma était de 0.4 MPa soit un débit d'environ 22 mL/min, correspondant à une vitesse moyenne en sortie d'injecteur de 20 (± 1) m/s. Cette vitesse calculée est en accord avec celle mesurée à l'aide d'une caméra CCD [26]. Les suspensions de zircone réalisées avec l'éthanol comme solvant ont une densité et une viscosité proches celles de l'eau, et la courbe du débit volumique en fonction de la pression d'injection est confondue avec celle de l'eau. La pression d'injection de référence pour nos futures expériences a été 0,4 MPa, soit un débit de 22(± 1) mL de suspension.

Nos réservoirs sont équipés de tubes transparents en PVC, qui permettent en cours d'expérience de suivre l'évolution du débit moyen qui est une fonction linéaire de la descente du front du liquide au cours du temps (Figure II-30). Ainsi pour un volume de 100(± 1) cm³ injecté, la descente du liquide est de 5,9 ($\pm 0,1$) cm, ce qui donne la relation :

$$\Delta V = 16,95 (\pm 0,3) \cdot \Delta h \text{ soit } Q_v \approx 17 \frac{\Delta h}{\Delta t} \text{ avec } Q_v \text{ en cm}^3/\text{min}, \Delta V \text{ en cm}^3, \Delta h \text{ en cm}, \Delta t \text{ en min.}$$

Pour avoir une précision d'au moins 5% sur la mesure de Δh , connue à 1mm près, on doit avoir $\Delta h \geq 2$ cm, ce qui en pratique, étant donné que les débits sont proches de 20 mL/min, demande un temps supérieur à la minute. Nous estimerons donc notre débit moyen en

mL/min, sur des temps d'au moins deux minutes. Sachant que la contenance actuelle d'un réservoir de suspension est d'environ 630 mL, le vider complètement demande environ 30 min. Ce dispositif ne permet malheureusement pas d'avoir accès au débit instantané, cette mesure serait pourtant intéressante pour pouvoir contrôler les instabilités éventuelles de l'injection.

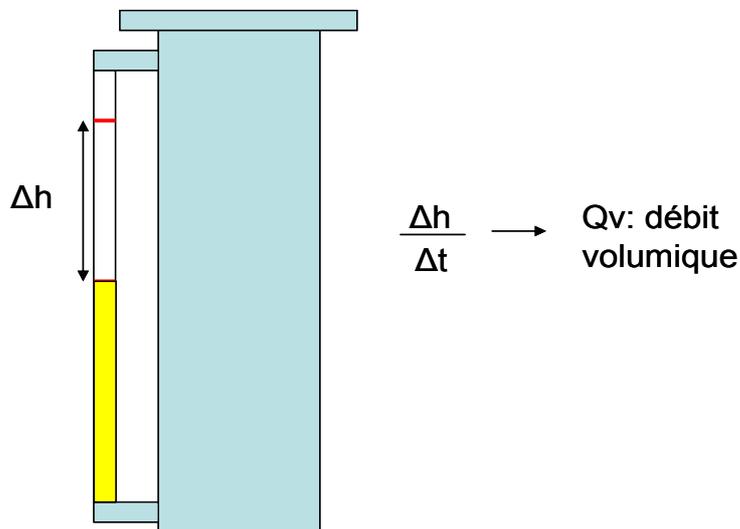


Figure II-30 : Exemple de mesure de débit grâce aux tubes des réservoirs

Chaque élément du système d'injection étant décrit, nous nous intéresserons, dans le paragraphe suivant, aux moyens de caractérisation de notre procédé, notamment le système de collecte des particules en vol qui permet de mieux comprendre les différents mécanismes physiques qui interviennent lors du traitement de la suspension par le plasma.

II.5. Moyens de caractérisation du procédé

II.5.1. Dispositif de collecte des particules en vol

Avant de pouvoir réaliser des dépôts avec notre procédé, il est important d'observer et de comprendre l'interaction entre la suspension et le jet de plasma, afin de pouvoir déterminer des conditions optimales de projection. Pour cela, le dispositif expérimental comprend un système basé sur un pendule qui permet de collecter des particules en vol, à des distances précises de la sortie de tuyère (Figure II-31).

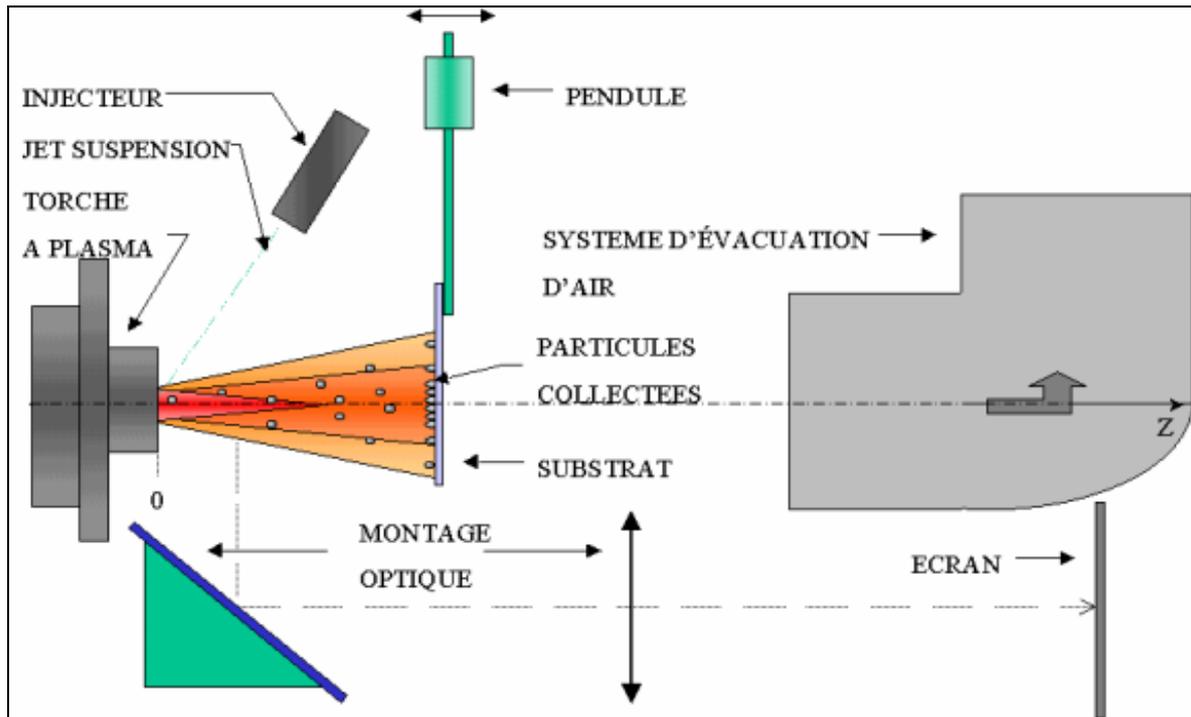


Figure II-31 : Montage expérimental de collecte de particules

Le pendule oscille dans un plan perpendiculaire à l'axe de la torche. Cette dernière peut être déplacée à l'aide d'un moteur parallèlement à son axe, afin de faire varier la distance de collecte. Le corps du pendule est constitué d'une tige en aluminium munie d'une glissière permettant le positionnement d'une masselotte en inox que l'on peut déplacer le long de la tige. En réglant la masse et la position de la masselotte, on peut ajuster le centre d'inertie du pendule pesant et donc jouer sur la vitesse de passage du substrat devant la torche. Un substrat est placé à l'extrémité du pendule (Figure II-32). Ce sont surtout des plaquettes de verre qui ont été utilisées en tant que substrat, mais certaines études, plus orientées sur la construction des dépôts, ont nécessité des substrats en acier inox.

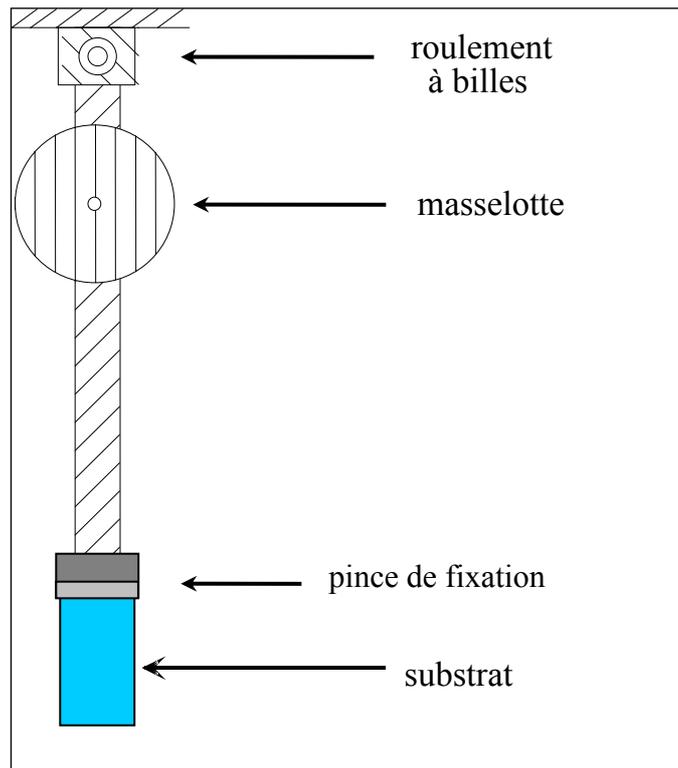


Figure II-32 : schéma du pendule utilisé pour la collecte des particules

Physique du pendule

Le pendule est constitué d'un bras où on a fixé une masselotte de masse m en un point M situé à une distance l du point de rotation O ($OM=l$). Le point P correspond au centre de la zone exposée au plasma sur la plaquette, qui est fixée au pendule ($OP=R$). L'angle initial que fait le bras avec la verticale est θ_0 (Figure II-33).

On considère que le mouvement du pendule se fait sans frottement, et que le centre d'inertie du bras se situe en M , la masse du bras étant négligée devant m .

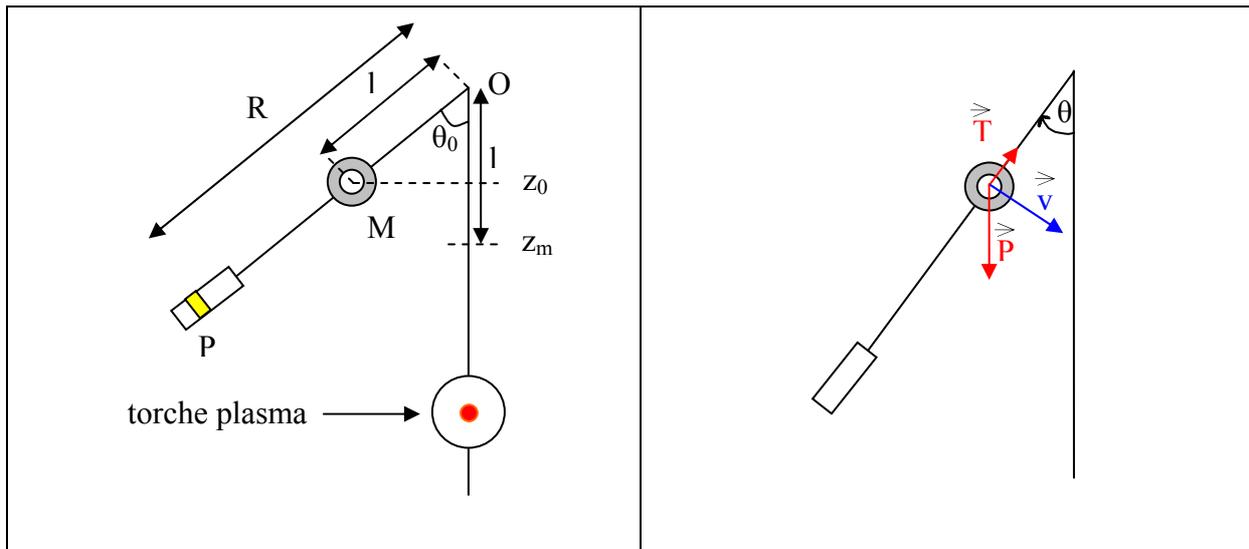


Figure II-33 : Etude du mouvement du pendule

La conservation de l'énergie mécanique s'écrit pour le point M :

$E_m = E_p + E_c = mgz + 1/2mv^2 = \text{Cte}$ avec E_m , énergie mécanique (J), E_p , énergie potentielle (J), E_c énergie cinétique (J).

D'où:

$mgz_0 = mgz_m + 1/2mv_m^2$ avec z_0 , altitude initiale pour $\theta = \theta_0$, z_m et v_m , altitude et vitesse pour $\theta = 0$.

$$v_m^2 = 2g(z_0 - z_m) = 2g(l - l \cos \theta_0) = 2gl(1 - \cos \theta_0)$$

$$v_m = \sqrt{2gl(1 - \cos \theta_0)}$$

Dans notre montage expérimental on a : $l = 15 \text{ cm}$ et $\theta_0 = 50^\circ$, on prendra $g = 9.8 \text{ m.s}^{-2}$

d'où: $v_m = 1,025 \text{ m.s}^{-1}$, ce qui donne au niveau de la plaquette en P (avec $R = 50 \text{ cm}$) :

$$v_P = R/l v_m = 3,42 \text{ m.s}^{-1}$$

La relation fondamentale de la dynamique appliquée au point M nous donne la relation suivante :

$$\vec{P} + \vec{T} = m\vec{\gamma} \quad \text{Avec : } P \text{ poids de la masselotte, } T \text{ tension exercée par le bras, } \gamma \text{ accélération du point M}$$

Pour s'affranchir de la force de tension qu'on ne connaît pas, on peut projeter la relation dans la base de Frénet et ne considérer que l'accélération tangentielle. On obtient ainsi l'expression :

$$m l \ddot{\theta} = -mg \sin\theta$$

Soit :

$$\ddot{\theta} = -\frac{g}{l} \sin\theta$$

Cette équation différentielle en θ peut se résoudre si on se place aux petits angles en assimilant $\sin\theta$ à θ , l'expression de θ est alors : $\theta = \theta_0 \cos(\omega t)$ où $\omega = \sqrt{\frac{g}{l}}$ et le temps nécessaire pour atteindre $\theta=0$ est $T/4$ avec $T=2\pi/\omega$ soit 194 ms avec $l=15\text{cm}$. La vitesse radiale est alors en valeur absolue : $|\dot{\theta}| = \omega\theta_0 \sin(\omega t)$. Comme dans notre montage expérimental, $R=50\text{ cm}$, la vitesse à $\theta=0$ en P avec cette approximation serait de $v_p = R |\dot{\theta}| = 3,53\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. A noter que dans cette approximation le temps que met le pendule pour atteindre $\theta=0$ ne dépend pas de θ_0 , ce qui pour des grands angles devient évidemment absurde ($\sin\theta \neq \theta$).

Etant donné que notre angle de départ est 50° , il est intéressant d'estimer de manière un peu plus précise l'évolution de θ en fonction du temps, ce qui peut se faire en calculant par étapes : $\theta^\circ(t + dt) = \theta^\circ(t) + \ddot{\theta}^\circ(t) dt$.

On peut facilement faire le calcul sous Excel et tracer l'évolution de θ et $\dot{\theta}$ en fonction du temps. Le graphique obtenu en prenant $dt=1\text{ ms}$ est représenté Figure II-34.

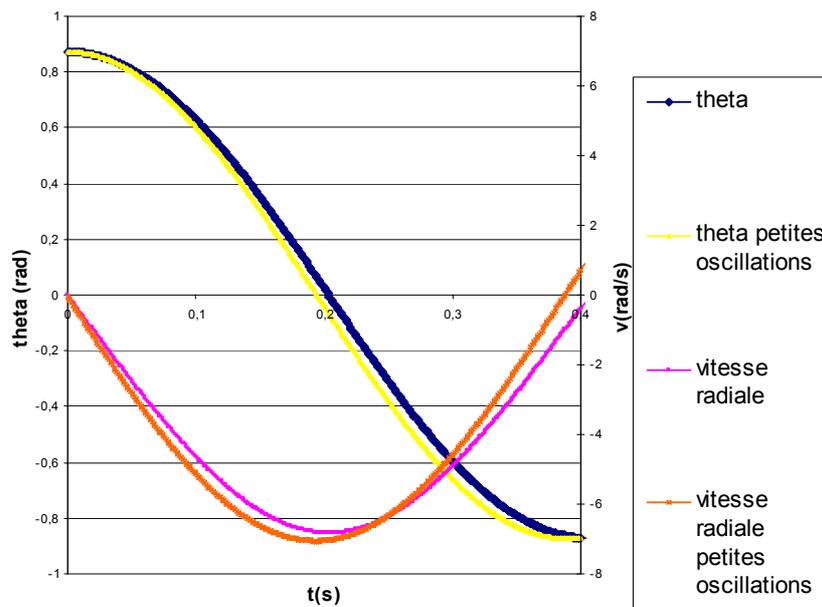


Figure II-34 : Comparaison modèle petits angles et calcul pas à pas pour θ et $\dot{\theta}$

Le temps nécessaire pour que le pendule passe devant le jet de plasma est de 204 ms et la vitesse du pendule en $\theta=0$ est de 3,42 m/s, on retrouve la valeur calculée avec la conservation de l'énergie mécanique au début.

On constate que pour faire varier la vitesse du pendule, on peut jouer soit sur l'angle θ_0 , soit sur la position de la masselotte (donc sur l).

Pour nos expériences de collecte de particules, les valeurs de $\theta_0=50^\circ$, $l=15$ cm et $R=50$ cm ont été fixées. La vitesse de passage du pendule devant la torche est donc $v=3,4$ m/s. Le temps d'interception moyen pour une plaquette de largeur $l'=2,5$ cm est de 7,3 ms (l'/v). Le temps d'éclairement, temps pendant lequel une zone donnée de la plaquette est soumise au flux de la torche, dépend du diamètre du jet d à la distance de collecte, pour $d=1$ cm on a un temps d'éclairement de 3,4 ms (d/v). Avec les valeurs choisies, le temps écoulé entre la première et la dernière particule collectée correspond à $(l'+d)/v$ soit 10,7 ms et le temps où le plasma a complètement été occulté par la plaquette correspond à $(l'-d)/v$ soit 3,9 ms (Figure II-35, Figure II-36).

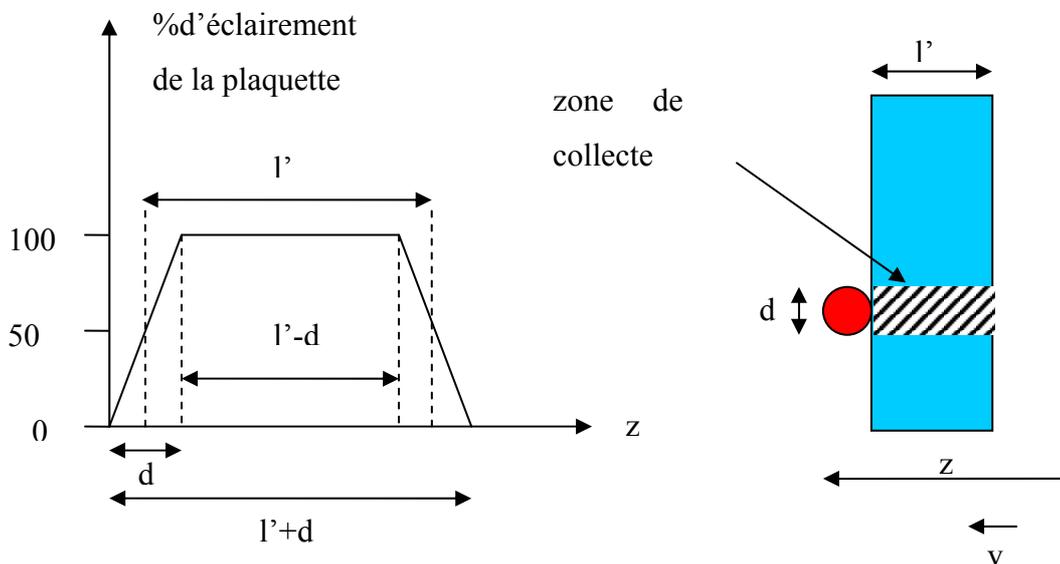


Figure II-35 : Exposition de la plaquette au jet de plasma selon sa largeur

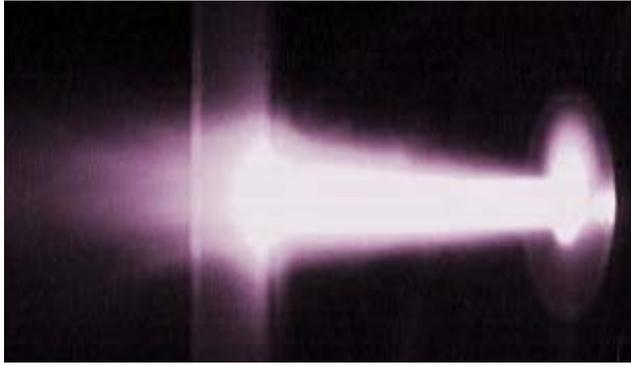


Figure II-36 : Passage d'une plaquette de verre devant le jet de plasma en vue de collecter des particules.

II.5.2. Moyens de caractérisations

Une fois qu'elles ont été exposées au jet de plasma alors que la suspension était injectée, les plaquettes présentent une trace blanche visible, un cordon, composé de particules qui sont venues s'écraser dessus. Pour caractériser nos échantillons, plusieurs moyens d'investigations ont été utilisés, qui seront décrits par la suite.

Après découpage de petits échantillons de taille maximum 1cm sur 1cm, plusieurs analyses sont possibles. Dans un premier temps, le moyen le plus utilisé a été le Microscope Electronique à Balayage (MEB) pour observer si les particules injectées étaient bien fondues donc bien étalées. Pour des cordons plus épais, le MEB permet d'estimer l'épaisseur de ce cordon en regardant une coupe de l'échantillon et donc de calculer une vitesse de déposition. De plus, des analyses par émission de rayons X comme la spectrométrie par dispersion d'énergie (EDS) peuvent être réalisées lors d'une observation MEB pour évaluer la composition d'un échantillon. Des observations par microscopie interférométrique ou microscopie à force atomique peuvent permettre d'avoir une représentation 3D de nos particules étalées et d'avoir une mesure de leur étalement voire d'estimer la taille des cristallites dans le cas de l'AFM. La diffraction des rayons X permet d'avoir la structure cristalline d'un échantillon mais celui-ci doit faire plusieurs dizaines de microns d'épaisseur pour être sûr de n'observer que le dépôt et non pas le substrat. L'analyse d'image réalisée sur des plaquettes collectées à grande distance, présentant des particules qui ont fondu puis se sont resolidifiées, permet d'estimer la population de particules qui s'écrasent effectivement sur un substrat.

Le microscope utilisé pour nos observations MEB est le Philips XL30 équipé d'un filament de tungstène. Les échantillons sont métallisés à l'or pour l'observation et au carbone pour les analyses (Annexe1).

II.5.2.1. Microscopies interférométrique et à force atomique

La microscopie interférométrique permet d'obtenir une cartographie 3D d'un échantillon avec une résolution verticale jusqu'à 1 nm voire moins. La résolution spatiale est le plus souvent limitée à quelques centaines de microns (lumière visible). Les franges d'interférences résultant de la combinaison des faisceaux réfléchis sur le miroir interne de l'interféromètre (de type Mirau, Michelson ou Linnik) et sur la surface de l'échantillon sont enregistrées par une caméra CCD et numérisées. Des interférogrammes sont enregistrés à intervalles réguliers lors du déplacement vertical de l'échantillon et le signal pour chaque pixel en fonction de z est analysé pour déterminer le maximum de l'enveloppe correspondant à la frange centrale. Différentes techniques de traitement du signal permettent alors d'obtenir des profils 3D de géométries qui peuvent être complexes étant donné que le traitement est indépendant pour chaque pixel. L'appareil utilisé expérimentalement est le Microsurf 3D de Fogale Nanotech.

La technique de microscopie à force atomique (Atomic Force Microscopy ou AFM) donne accès à la topographie de la surface des particules étalées. Le microscope est en fait constitué d'une pointe dont l'extrémité est composée de seulement quelques atomes, celle-ci est fixée sur un microlevier (cantilever). En fonctionnement, le microlevier est fixe et l'échantillon, situé à une distance très faible de la pointe (1nm), est déplacé sous celle-ci selon les trois axes, au moyen d'un ensemble de translateurs piézoélectriques. La déflexion d'un signal laser, focalisé sur la partie supérieure du microlevier, associé à un système électronique d'asservissement, permet de garder la distance entre la pointe et la surface constante, et de reconstituer une image tridimensionnelle de la surface de l'échantillon. Le schéma de principe de fonctionnement est présenté sur la figure suivante :

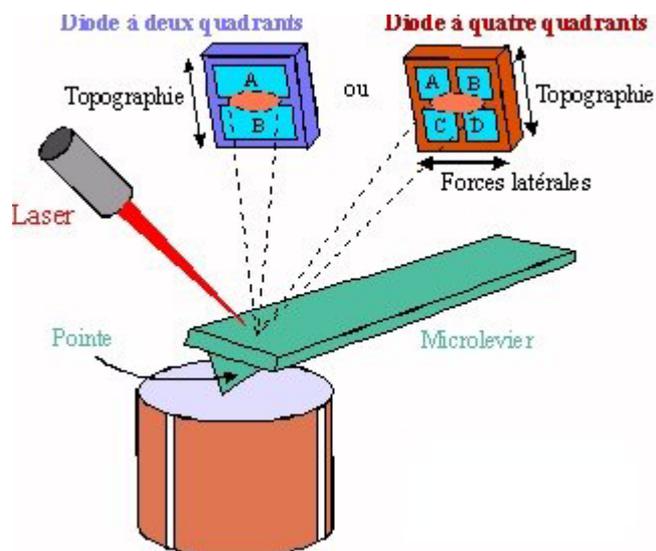


Figure II-37 : schéma de principe du microscope à force atomique (imfc.univ-fcomte.fr/lopmd/ocp/commun/afm.htm)

Le microscope utilisé pour faire des images AFM est le Nanoscope II de Digital Instruments. Sa résolution horizontale est de 0,2 nm pour un champ de mesure maximum de $130 \mu\text{m}^2$ et sa résolution verticale de 0,01 nm avec un débattement maximum de 7,5 μm .

II.5.2.2. Diffraction des rayons X

Les diagrammes (Annexe 2) ont été réalisés à l'ENSCI avec un montage Debye-Scherrer équipé d'un détecteur à gaz CPS120.

Identification de phase

L'identification de la phase, ou des phases cristallines présentes dans le matériau étudié, se fait par comparaison des couples (d_i, I_i) , formés par les distances interréticulaires et les intensités relatives obtenues pour chaque raie à partir du diagramme expérimental, avec un fichier qui contient cette liste pour chaque phase répertoriée.

Taille de grains et distorsions de réseaux.

La largeur, et plus généralement le profil, des raies de diffraction résultent de la convolution de trois fonctions : la largeur spectrale, la fonction d'appareil et la fonction correspondant à la diffraction pour un échantillon parfait. Les raies de diffraction obtenues sur un échantillon

réel sont différentes. Il existe deux causes de déformation des raies qui conduisent toutes les deux à l'augmentation de leur largeur à mi-hauteur : la taille des grains et la distorsion du réseau cristallin. Soit β la largeur de la raie due à la taille et aux microcontraintes, on a, si le profil est lorentzien pour les deux effets :

$\beta = \Delta(2\theta)_T + \Delta(2\theta)_D$ avec $\Delta(2\theta)_T$ et $\Delta(2\theta)_D$ respectivement l'élargissement dû à la taille de grains et celui dû à la distorsion du réseau.

Cette largeur β s'obtient à partir de la largeur de raie expérimentale étant donné que la largeur spectrale et celle due à l'appareil sont connues. On montre les relations suivantes :

$$\Delta(2\theta)_T = \frac{k\lambda}{L \cos \theta} \quad \text{et} \quad \Delta(2\theta)_D = -2 \frac{\Delta d}{d} \tan \theta, \quad L \text{ étant la dimension des grains et } \frac{\Delta d}{d} \text{ la}$$

distorsion du réseau. Le tracé de $\beta \frac{\cos \theta}{\lambda}$ en fonction de $\frac{\sin \theta}{\lambda}$ permet de déterminer L et

$\frac{\Delta d}{d}$, ce tracé est connu sous le nom de tracé de Williamson et Hall.

II.5.2.3.L'analyse d'images

A partir d'une photographie MEB de particules collectées sur un scotch carbone à une grande distance de la sortie de tuyère (ayant fondues en vol puis s'étant resolidifiées), l'analyse d'image avec le logiciel Inspector de Matrox a permis d'obtenir la distribution en taille des particules recueillies. Les étapes nécessaires avant de pouvoir déterminer la taille des particules sont les suivantes :

- correction de luminosité/contraste de la photographie,
- création d'une image binaire par une opération de seuillage,
- comptage des objets blancs (particules) sur l'image binaire et détermination du nombre de pixels les composant,
- calcul du diamètre équivalent des particules à partir de l'aire (nombre de pixels) des objets comptés.

II.6. Conclusion

Tout d'abord, nous avons présenté les deux torches à plasma ainsi que leurs caractéristiques afin d'ajuster, ensuite, les conditions de fonctionnement de la torche selon les

propriétés du plasma désirées pour les différents essais de projection. Puis nous avons donné la composition de la suspension de zircone qui a été préparée pour être ensuite injectée dans le jet de plasma. Nous avons décrit le système d'injection qui a été fabriqué au laboratoire en vue d'injecter la suspension puis les moyens d'investigation de nos échantillons. Enfin, nous avons présenté les moyens expérimentaux qui ont été utilisés pour collecter des particules en vol et caractériser notre procédé. Ces dispositifs vont nous permettre d'étudier l'interaction entre le jet de suspension et le jet de plasma en vue d'avoir des particules les mieux fondues et les plus rapides possibles, cette étude sera l'objet du prochain chapitre.

III. Interaction jet de plasma d'arc et suspension

III.1. Schéma global

Le jet de plasma issu de la torche va transmettre à la fois de l'énergie thermique et de l'énergie cinétique aux produits qui sont injectés dedans. Dans les procédés de projection thermique classiques, l'injection de poudres par un gaz porteur est la plus répandue. Par contre, comme nous allons le démontrer, l'injection de particules par voie liquide va faire intervenir des étapes supplémentaires avant de considérer l'interaction classique gaz - particules solides. Ces différentes étapes sont :

- La pénétration du jet de suspension au cœur du plasma (1),
- La fragmentation du jet de suspension en gouttelettes par le jet de plasma et l'accélération de celles-ci (2),
- L'évaporation du solvant des gouttelettes (3).
- La fusion et la fin de l'accélération des poudres (4).

Elles sont résumées dans la Figure III-1 :

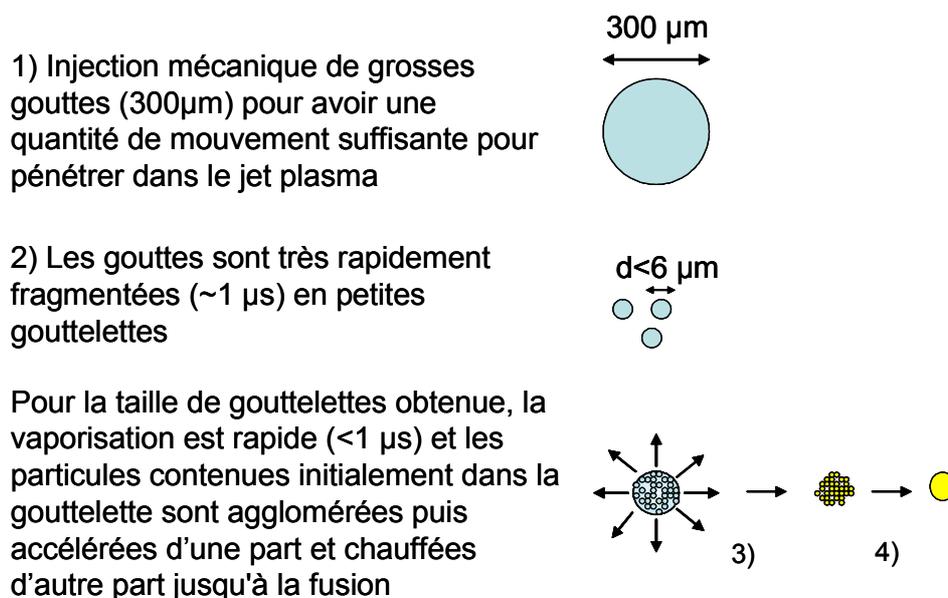


Figure III-1 : Schéma global du traitement de la suspension par le jet de plasma

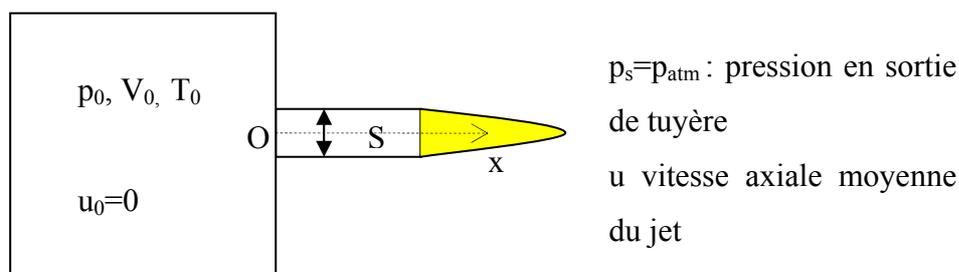
Etant donné l'existence de distributions en vitesse, enthalpie et température dans le jet de plasma, seules des modélisations 3D transitoire seraient à même d'estimer les trajectoires et évolution en température des particules [42]. De plus, dans notre cas, le problème est encore plus complexe étant donné que les particules sont contenues dans un solvant qu'il faut fragmenter et évaporer avant. On se limitera donc à l'utilisation de modèles simples pour le jet de plasma et les interactions plasma-particules, afin de déterminer des distances ou des temps caractéristiques.

III.2. Caractéristiques du jet de plasma

On cherche ici à relier la vitesse axiale moyenne, u , de l'écoulement en sortie de tuyère, aux conditions expérimentales définies par l'intensité du courant d'arc, la tension, le rendement thermique de la torche, le débit massique de gaz plasmagène, le diamètre de tuyère...

On admet que le jet de plasma en sortie de tuyère est identique à celui qui serait produit de manière isentropique à partir de conditions de réservoir qui restent à déterminer.

Écoulement compressible adiabatique du plasma dans une tuyère



On part des conditions de réservoir $p_0, h_0, T_0...$

où h_0 est l'enthalpie massique «de réservoir» que l'on assimile à celle qui est délivrée par la torche au gaz plasmagène, après que l'on ait extrait les pertes thermiques aux électrodes :

$$h_0 = \eta \cdot \frac{V I}{q_m} \quad (\text{J/kg})$$

où q_m est le débit massique du gaz plasmagène (kg/s),

V , I la tension d'arc moyenne (V) et l'intensité du courant d'arc (A),
 η le rendement de la torche (-).

Par ailleurs on définit une chaleur massique « équivalente » de sorte que :

$$h_0 = c_p \cdot T_0 \text{ et } h(T) = c_p \cdot T$$

T_0 est donc la température de réservoir, T la température dans l'écoulement.

En utilisant la relation des gaz parfaits, on a de plus :

$$c_p = \frac{\gamma}{\gamma - 1} \frac{R}{M} = \frac{\gamma}{\gamma - 1} r \text{ avec } r = \frac{R}{M}$$

M est la masse molaire du mélange plasmagène, γ est le coefficient de l'adiabatique de Poisson.

Remarques : γ et M dépendent des conditions de T et p par l'intermédiaire des phénomènes de dissociation et d'ionisation. $M = \sum x_i \cdot M_i$ où x_i est la fraction molaire de l'espèce i , M_i est sa masse molaire. Dans un mélange Ar-H₂, les espèces majoritaires dans l'intervalle 4000-12000 K sont Ar et H. Dans cet intervalle, la masse molaire est pratiquement constante et égale à 24.4g/mol pour un mélange Ar-H₂ (75%-25%) (Figure III-2).

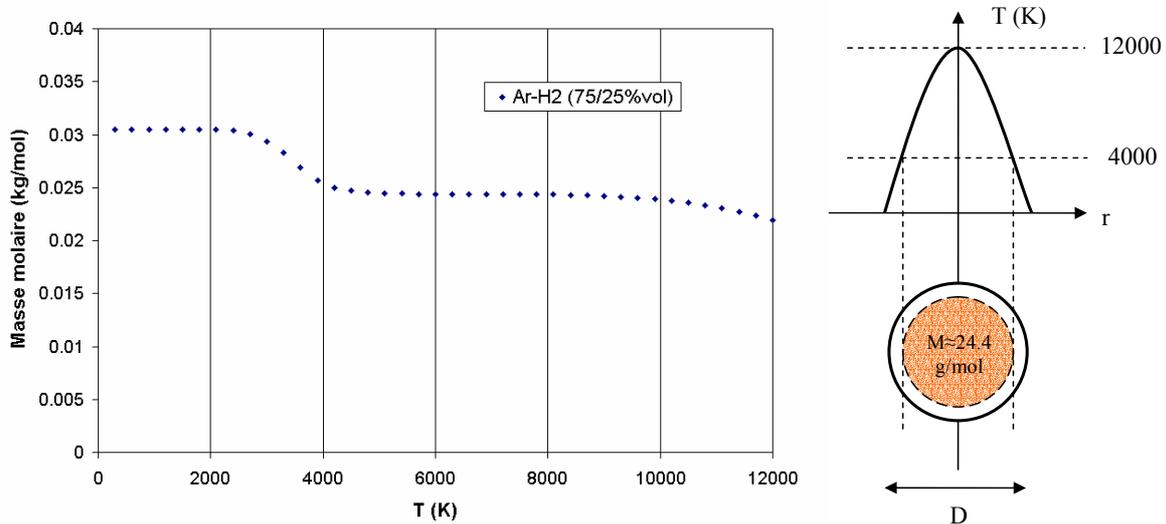


Figure III-2 : Evolution de la masse molaire d'un plasma Ar-H₂ (75%-25%) avec la température.

Le coefficient isentropique γ varie peu sur un grand intervalle de degré d'ionisation [48] (Figure III-3). Burm et al. recommandent, pour les plasmas usuels, la valeur de 1,16 dès que le degré d'ionisation est supérieur à 5% environ. ADEP [29] donne un γ proche de 1,3 sur

l'intervalle 9000-12000K. Compte tenu des conditions expérimentales et de la précision que l'on vise dans nos estimations, γ a été pris égal à 1,2.

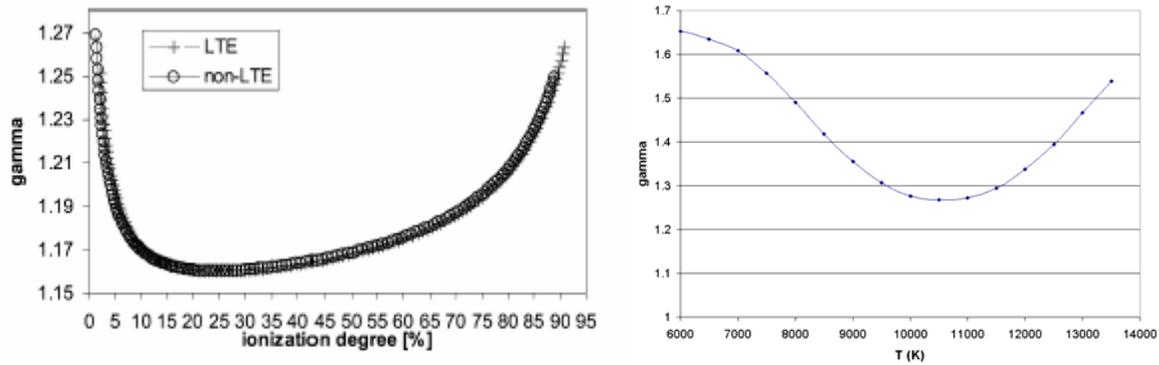


Figure III-3 : Evolution du coefficient γ en fonction du degré d'ionisation [48] et calcul du γ en fonction de T pour Ar-H₂ (75%-25%vol) selon ADEP [29].

De ce qui précède, on peut conclure que c_p est quasi constant sur l'intervalle de température qui nous intéresse (9000-12000K).

La masse volumique du plasma, assimilé à un gaz parfait, est :

$$\rho = \frac{pM}{RT} = \frac{p}{rT}$$

où M est la masse molaire (kg/mol) et R la constante des gaz parfaits (8,32 J/K.mol).

Si on considère un écoulement isentropique, on a :

$$pV^\gamma = \text{cte, soit, avec } V = \frac{m}{\rho},$$

$$p \rho^{-\gamma} = \text{cte,}$$

Cette constante étant évaluée à partir des conditions de réservoir, on a finalement :

$$p \rho^{-\gamma} = p_0 \rho_0^{-\gamma} \text{ ou } \frac{p}{p_0} = \left(\frac{\rho}{\rho_0} \right)^\gamma$$

On peut exprimer l'enthalpie massique par :

$$h = c_p T = \frac{\gamma}{\gamma-1} rT = \frac{\gamma}{\gamma-1} \frac{p}{\rho}$$

Les conditions de réservoir sont définies par $u_0=0$, et d'après la relation de Barré de St-Venant, on obtient l'égalité suivante :

$$\frac{1}{2} u^2 + h = h_0$$

On fait l'hypothèse de l'existence d'une similitude parfaite entre le profil de vitesse et le profil de température : $u(r)=u_{\max}.f(r)$ et $T(r)=T_{\max}.f(r)$

$$\text{Alors } \rho(r).u(r) = \frac{\rho M}{T(r).R} \frac{u_{\max}}{T_{\max}} T(r) \rightarrow \rho.u=Cte$$

L'équation de conservation de la masse donne pour une section S de la tuyère, et pour $\rho.u=Cte$, $q_m = \rho u S$ (kg/s), ou en définissant $j = \rho u$ ($kg.m^{-2}.s^{-2}$) comme densité de courant de masse :

$$\boxed{j = \rho u = \frac{q_m}{S}}$$

On cherche maintenant à évaluer la vitesse moyenne, u , seulement en sortie de tuyère, où la section est S et où la pression p est égale à la pression atmosphérique.

Bien entendu, l'écoulement réel n'est pas isentropique du fait des frottements (viscosité du plasma) et des pertes thermiques au parois. Par ailleurs, l'arc est le siège de l'effet Joule qui est un processus irréversible. Ces processus affectent uniquement les conditions qui règnent à l'intérieur de la tuyère. On admet cependant que l'écoulement réel en sortie de tuyère est identique à celui qu'on obtiendrait dans le cas isentropique, mais avec des conditions de réservoirs différentes.

Pour un écoulement isentropique, la température d'arrêt T_a et la pression d'arrêt p_a sont identiques aux conditions de réservoir correspondante soit :

$$p_a=p_0 \text{ et } T_a=T_0$$

Dans notre cas on aura simplement :

$$p_a < p_0 \text{ et } T_a < T_0 \text{ ou } h_a < h_0.$$

Soit p_s et ρ_s la pression et la masse volumique du plasma en sortie de tuyère, on a :

$$\frac{1}{2} u^2 + \frac{\gamma}{\gamma-1} \frac{p_s}{\rho_s} = h_0 \text{ et } \frac{1}{\rho_s} = \frac{S}{q_m} u \text{ soit :}$$

$$\frac{1}{2} u^2 + \frac{\gamma}{\gamma-1} \frac{p_s S}{q_m} u = h_0$$

On introduit une vitesse caractéristique $v^* = \left(\frac{\gamma}{\gamma-1} \right) \frac{p_s S}{q_m}$, de sorte qu'on obtienne

l'équation : $u^2 + 2 v^* u - 2 h_0 = 0$, dont la solution physique est :

$$u = -v^* + \sqrt{v^{*2} + 2h_0} \text{ ou encore } \boxed{u = v^* \left(\sqrt{1 + \frac{2h_0}{v^{*2}}} - 1 \right)}$$

Pour une valeur de $\gamma \sim 1,2$, $q_m \sim 1,36 \cdot 10^{-3}$ kg/s (45/15 NL/min Ar-H₂), $D=7$ mm, $p_s=10^5$ Pa on a :

$v^* = 17 \cdot 10^3$ m/s (notons que cette vitesse n'a pas de signification physique précise), d'où :

Pour un plasma Ar/H₂ 45/15 NL/min et $I=500$ A, on a $V \sim 60$ V et $\eta \sim 60\%$

$$h_0 = \eta \cdot \frac{V I}{q_m} = 0,6 \times \frac{60 \times 500}{1,36 \cdot 10^{-3}} \approx 1,32 \cdot 10^7 \text{ J.kg}^{-1}$$

$$\frac{2h_0}{v^{*2}} \approx 0,09 \ll 1 \text{ d'où : } \sqrt{1 + \frac{2h_0}{v^{*2}}} \approx 1 + \frac{h_0}{v^{*2}}$$

Cette approximation permet d'écrire : $u \approx v^* \left(1 + \frac{h_0}{v^{*2}} - 1 \right)$ soit $u \approx \frac{h_0}{v^*}$

$$\text{Alors : } u \approx \eta \frac{V I}{q_m} \left(\frac{\gamma - 1}{\gamma} \right) \frac{q_m}{p_s S}, \quad \boxed{u \approx \eta \frac{V I}{p_s S} \left(\frac{\gamma - 1}{\gamma} \right)}$$

En première approximation u ne dépend pas du débit. Cependant, le rendement η ainsi que la tension augmentent légèrement avec q_m , et lorsque I augmente, η et V diminuent de sorte que :

$u \sim I^\alpha$ avec $\alpha < 1$ et $u \sim q_m^\beta$ avec $\beta \ll 1$ et $u \sim D^{-2}$ (D diamètre interne de tuyère).

Ces tendances sont vérifiées expérimentalement.

Avec ce modèle on peut calculer la vitesse u pour différentes conditions expérimentales (Tableau III-1) mais où certaines valeurs sont fixées: $\gamma=1,2$, $I=500$ A, $p_s=1.013 \cdot 10^5$ Pa.

Valeurs mesurées				Calcul
Gaz plasmagène Ar/H ₂ /He (NL/min)	d (m) diamètre de tuyère	V (V)	η (-) rendement thermique	u (m/s)
45/15	6.00E-03	59	0.59	1013
45/15	5.00E-03	55	0.56	1290
40//15/50	6.00E-03	68	0.7	1385
32/12/40	6.00E-03	63	0.66	1210
32/12/40	5.00E-03	60	0.64	1609
24/9/30	6.00E-03	57	0.61	1012
24/9/30	5.00E-03	52	0.58	1264

Tableau III-1 : calcul de vitesse d'écoulement pour différentes conditions expérimentales.

Une comparaison entre vitesses maximales mesurées expérimentalement sur l'axe et en sortie de tuyère et vitesses moyennes calculées pour des conditions expérimentales équivalentes

(Ar-H₂ (75%-25% vol), q_m de 0,73 à 1,82 g.s⁻¹ , D de 6 à 10 mm, I de 200 à 630 A) montre une bonne adéquation entre les deux puisque le rapport moyen est proche de 2, rapport théorique entre vitesse maximale et vitesse moyenne dans le cas d'un profil parabolique (Figure III-4).

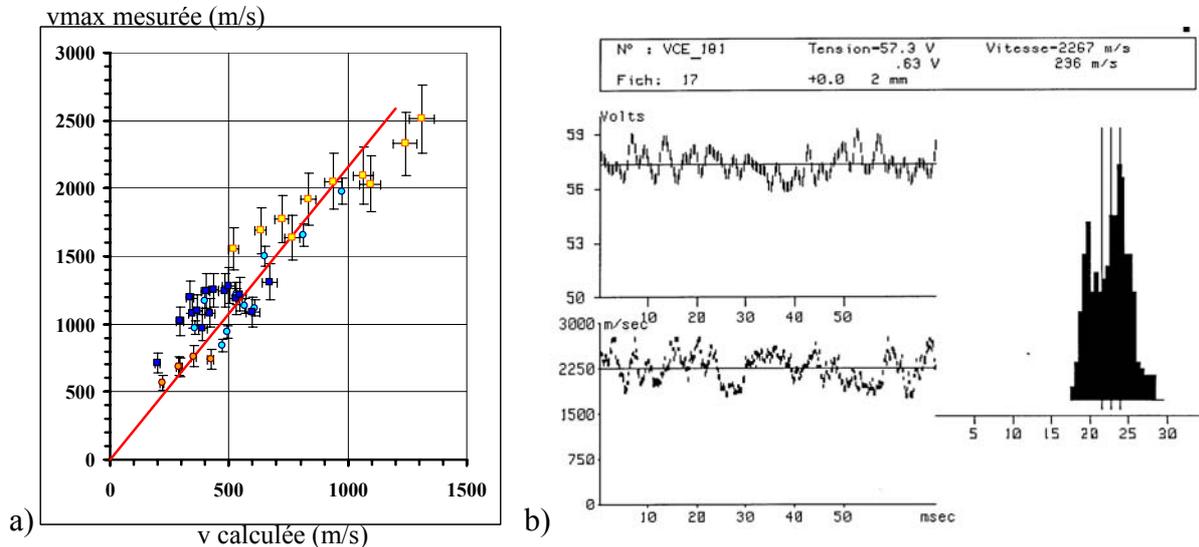


Figure III-4 : Vitesse maximale mesurée expérimentalement en fonction de la vitesse moyenne calculée a) et exemple de mesure expérimentale b).

III.3. Injection de la suspension dans le jet de plasma

III.3.1. Pénétration du jet de suspension dans le jet de plasma

La condition d'interaction optimale entre deux jets concourants est que leurs densités de flux de quantité de mouvement respectives soient égales.

Ainsi, la condition de « bonne » pénétration de la suspension dans le jet de plasma s'écrit :

$$(\rho v^2)_{\text{plasma}} = (\rho v^2)_{\text{suspension}}$$

où ρ est la masse volumique (kg/m³), et v est la vitesse en m/s.

On a, d'après ce qui précède : $(\rho v^2)_{\text{plasma}} = (\rho u) \cdot u = (q_m/S) \cdot u$

Dans le cas d'une « bonne » pénétration, c'est le jet de plasma dans son ensemble qui participe à l'interaction. Il est légitime de considérer un u moyen et un (ρu) moyen.

ρ dépend beaucoup de la température et, pour le calcul, la température à considérer correspond à l'enthalpie moyenne calculée à l'équilibre d'après les mesures des caractéristiques statiques de la torche (Figure III-5).

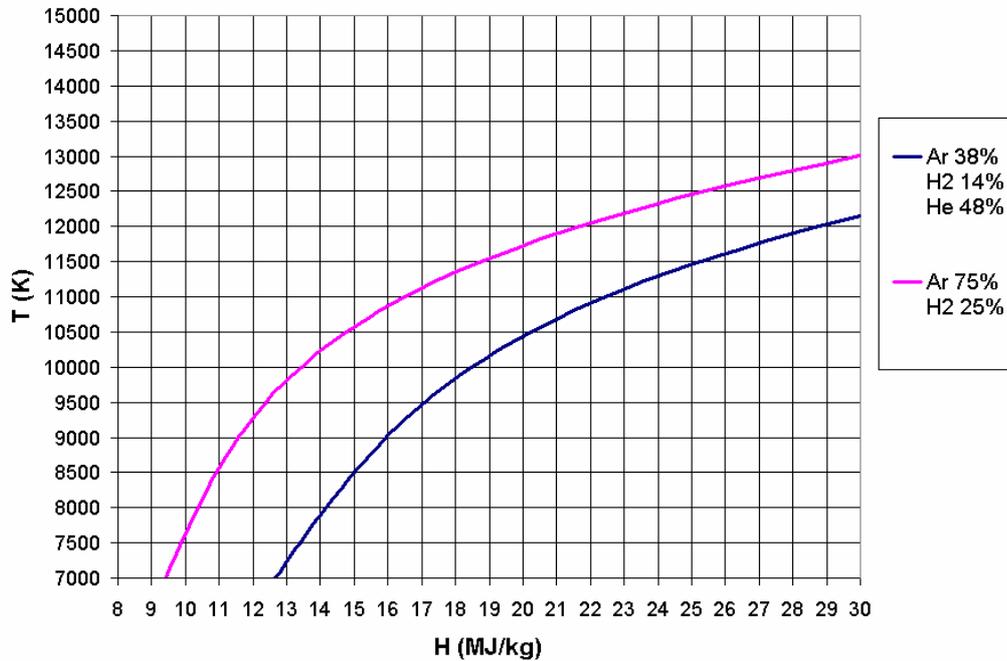


Figure III-5 : Détermination de la température moyenne en fonction de l'enthalpie massique.

Pour différentes conditions expérimentales (nature et débit de gaz plasmagène, diamètre interne de tuyère), la température moyenne peut être déduite des mesures d'enthalpies massiques (voir Chapitre II), l'intensité de courant d'arc étant fixée à 500A. Ensuite la masse volumique du plasma peut être calculée pour la température déterminée (ADEP [29]) et les vitesses du jet de plasma sont estimées à partir du modèle décrit précédemment (Tableau III-1).

Valeurs	mesurées		calculées			
	d (mm)	H (MJ/kg)	T (K)	ρ (kg/m ³)	v (m/s)	$\rho \cdot v^2$ (kg/m.s ²)
ArH2 45/15	6	1.35E+07	10000	2.97E-02	1013	3.05E+04
ArH2 45/15	5	1.23E+07	9500	3.13E-02	1290	5.21E+04
Ar/H2/He 40/15/50	6	1.88E+07	10000	1.85E-02	1385	3.55E+04
Ar/H2/He 32/12/40	6	2.05E+07	10600	1.75E-02	1210	2.56E+04
Ar/H2/He 32/12/40	5	1.88E+07	10000	1.85E-02	1609	4.79E+04
Ar/H2/He 24/9/30	6	2.25E+07	11000	1.69E-02	1012	1.73E+04

Tableau III-2 : Calcul de densité de quantité de mouvement pour différentes conditions expérimentales.

Les valeurs trouvées pour la densité de quantité de mouvement du jet de plasma n'excèdent pas $5.10^4 \text{ kg.m}^{-1}.\text{s}^{-2}$ (Tableau III-2).

Le jet de suspension injecté a les caractéristiques suivantes : $\rho \approx 1000 \text{ kg.m}^{-3}$ et $v \approx 20 \text{ m/s}$, ce qui donne un produit ρv^2 proche de $4.10^5 \text{ kg.m}^{-1}.\text{s}^{-2}$. On peut aussi remarquer que $(\rho v^2)_{\text{suspension}}$ est de l'ordre de la pression dans les réservoirs de suspension ($4.10^5 \text{ kg.m}^{-1}.\text{s}^{-2} = 0,4 \text{ MPa}$)! Donc, si l'on avait des particules solides, pour que l'interaction soit bonne il faudrait que :

$$(\rho v^2)_{\text{plasma}} \approx P_{\text{réservoir suspension}}$$

Or la densité de quantité de mouvement du jet de suspension est plus élevée que celle calculée pour les jets de plasma lors d'une injection correspondant pourtant à une bonne pénétration apparente des particules. Cette valeur plus élevée souligne l'importance des phénomènes de fragmentation puis de vaporisation, qui font qu'on ne peut considérer une goutte de suspension comme une sphère solide, en particulier dès qu'elle a pénétré dans le plasma.

III.3.2. Fragmentation d'un liquide injecté dans un jet gazeux

Lorsqu'une goutte de liquide de quelques centaines de microns pénètre dans le jet de plasma, elle est très rapidement détruite en une multitude de gouttelettes (destruction secondaire) ; le plasma, du fait de la vitesse élevée de son écoulement, a alors un rôle de nébuliseur. Malheureusement on ne peut pas observer la fragmentation dans le jet de plasma du fait de sa grande luminosité mais on peut imaginer observer une fragmentation « équivalente » (même nombre de Weber) avec de l'air par exemple. De tels processus de fragmentation de gouttes sont beaucoup étudiés pour l'injection de carburant dans les moteurs, parfois avec des tailles de gouttes et des vitesses d'injection proche des nôtres.

Ainsi Hwang et al. [50] ont étudié le processus de fragmentation d'une goutte de fuel par un jet d'air. La taille des gouttes était de $189 \mu\text{m}$ et leur vitesse de 16 m/s , la vitesse du jet d'air allait de 70 à 200 m/s et sa température de l'ambiante à 450K . Les densités de quantité de mouvement dans cette étude sont proches des nôtres aussi bien pour les gouttes liquides que pour le jet gazeux.

Suivant la vitesse relative entre le gaz et la goutte, différents modes de désintégration existent appelés mode sac, mode cisaillement ou mode catastrophique (Figure III-6). Lorsque la vitesse relative entre la goutte et le gaz est augmentée, la goutte se déforme en partant de sa

forme sphérique d'origine et devient aplatie, en forme de disque, dans la direction perpendiculaire à l'écoulement du gaz. La vitesse du gaz est maximale à l'équateur de la goutte et nulle aux pôles (point d'arrêt), la pression est plus élevée aux pôles ce qui cause l'étalement de la goutte. Si la pression dépasse celle exercée par la tension de surface à l'équateur de la goutte il y aura désintégration de la goutte. Ainsi si le nombre de Weber $We = \rho_G U^2 d / \sigma_L$ dépasse une valeur critique, la destruction aura lieu. Plus le nombre de Weber est élevée et plus la destruction est violente (on passe du mode sac au mode cisaillement puis catastrophique). Des modèles de désintégration existent comme le TAB (Taylor Analogy Breakup) qui est basé sur l'analogie faite par Taylor entre une goutte oscillant et se déformant et un système masse-ressort. Dans ce modèle quand la valeur de Weber dépasse la valeur critique de 12, il y a destruction de la goutte et le temps de destruction peut être estimé. Hwang et al. ont utilisé une version améliorée de ce modèle appelée DDB (Dynamic Drop Breakup), ils prennent notamment en compte les effets de la distorsion de la goutte sur le coefficient de traînée (celui-ci est 3,6 fois plus élevé dans le cas d'un disque par rapport à une sphère à Re élevé).

Des photographies à fort grossissement ont montré que des processus de croissances d'ondes sont impliqués dans la désintégration de gouttes dans le mode catastrophique qui correspond aux hauts We. Ces ondes peuvent provenir des instabilités de Rayleigh-Taylor (R-T) ou de Kelvin-Helmholtz (K-H). Les instabilités de Rayleigh-Taylor existent lorsque une interface gaz-liquide est accélérée vers le gaz de faible densité tandis que les celles de Kelvin-Helmholtz sont générées lorsqu'il existe une grande vitesse relative à l'interface entre le liquide et le flux gazeux. L'analyse des photos montre que le mécanisme de désintégration dans le cas du régime catastrophique suit plusieurs étapes caractéristiques :

D'abord la force aérodynamique qui s'exerce sur la goutte étale cette goutte sous la forme d'une feuille liquide. La feuille qui accélère dans le jet de gaz se casse en plusieurs fragments sous l'effet des instabilités R-T puis les ondes K-H prennent naissance sur les fragments restants qui sont étirés pour produire des ligaments qui se fragmentent en gouttelettes de taille micronique. Lorsque le jet d'air est porté à plus haute température (jusqu'à 450K), le mécanisme semble être le même mais les filaments décroissent au fur et à mesure que la température du gaz augmente, du fait de la vaporisation du liquide et de la décroissance de la tension de surface. La taille ultime de goutte produite par la désintégration a été estimée d'après le temps de vie des ligaments ($\sim 25 \mu s$), cette taille est proche de $1 \mu m$ ce qui concorde

avec des mesures faites par analyse de phase Doppler sous des conditions analogues sans vaporisation.

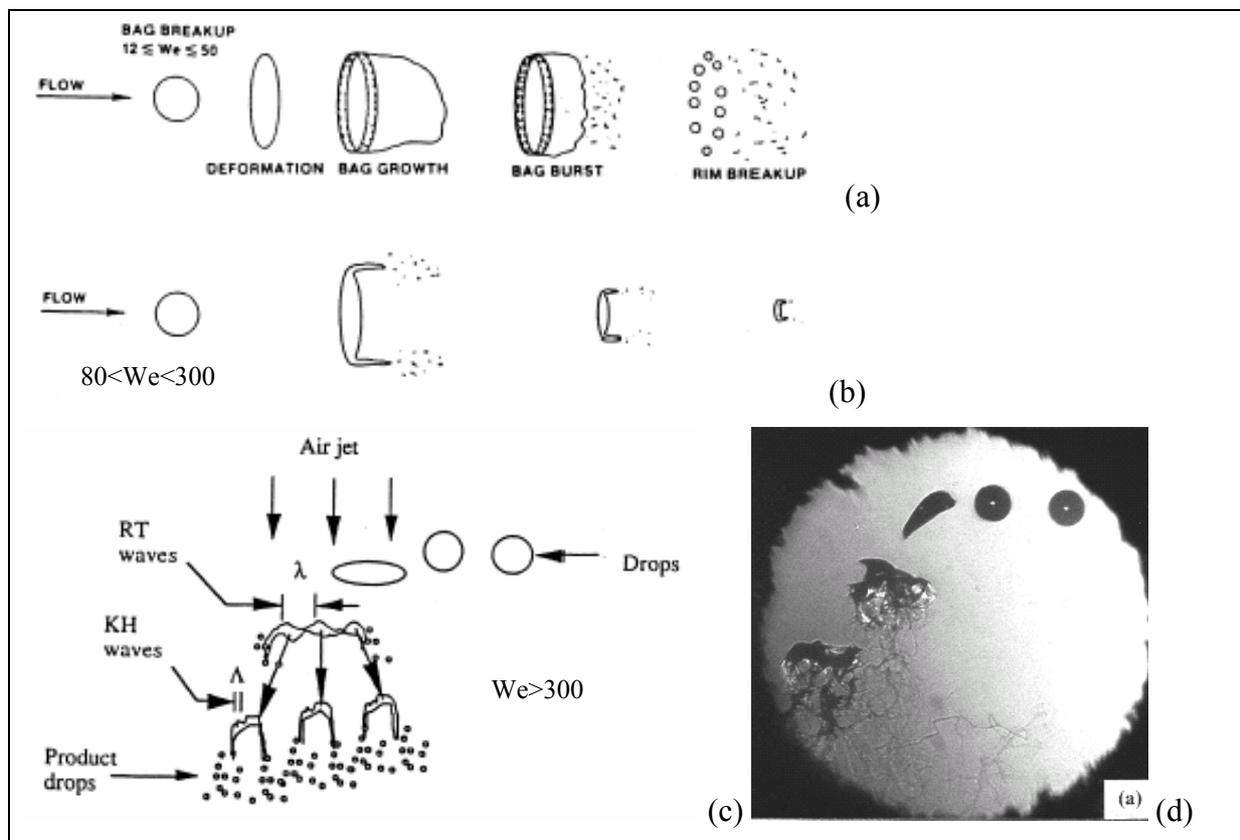


Figure III-6 : mécanismes de désintégration d'une goutte liquide entrant dans un jet de gaz rapide (a) mode sac, (b) mode cisaillement, (c) mode catastrophique (d) image expérimentale cas (b)

Calcul simple de temps de fragmentation et de la taille finale de goutte après fragmentation

On considère une goutte de liquide (diamètre D , tension de surface σ_L , masse volumique ρ , vitesse v_L) plongée dans un écoulement plasma (vitesse v_g , masse volumique ρ_g) (Figure III-7).

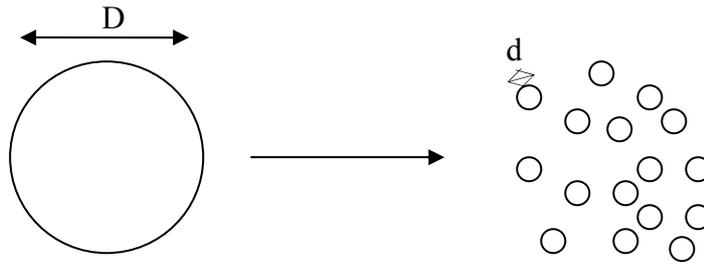


Figure III-7 : destruction d'une goutte de diamètre D en n gouttelettes de diamètre d

La vitesse relative entre la goutte et le jet de plasma $U=v_g-v_L$ peut être assimilée à la vitesse du jet de plasma qui est environ deux ordres de grandeur plus élevée que la vitesse de la goutte. On ne considère pas dans ce cas l'aspect thermique du jet de plasma. La goutte est principalement soumise à la force aérodynamique du jet de plasma qui tend à la désintégrer en plus fines gouttelettes, les forces de tension de surface s'opposent à cette force aérodynamique.

La force aérodynamique est : $F_p = \frac{\pi}{8} * C_D * D^2 \rho_g U^2$, où C_D est le coefficient de traînée

(III.3.4.1) et les forces de tension de surface sont : $F_G = \pi * D * \sigma_L$.

Le coefficient de traînée est fonction du nombre de Reynolds : $Re = \frac{\rho_g v D}{\mu_g}$

Avec $D=300 \mu\text{m}$, $v=1000 \text{ m/s}$, $\rho_g=3,0 \cdot 10^{-2} \text{ kg.m}^{-3}$, $\mu_g=2.4 \cdot 10^{-4} \text{ kg/m.s}$ (plasma Ar/H₂ 10000K), on obtient : $Re \sim 37$. Si on utilise la relation empirique suivante [51]:

$C_D = \frac{24}{Re} + \frac{6}{1 + Re^{0.5}} + 0.4$, le coefficient de traînée est alors : $C_D=1.9$.

Pour la goutte initiale, on a : $F_p \gg F_G$, la fragmentation a lieu jusqu'à ce que soit atteinte une taille finale pour les gouttelettes ainsi produites, pour laquelle les forces de tension de surface sont égales aux forces aérodynamiques. L'égalité entre les deux forces permet de calculer un diamètre minimum des gouttelettes résultant de la fragmentation, avant que celles-ci ne soient vaporisées. Le diamètre D_{\min} est donné par l'expression :

$$D_{\min} = \frac{8\sigma_L}{C_D \rho_p U^2}$$

Ce qui donne, en considérant une goutte d'éthanol dans un plasma Ar-H₂ 45/15 NL/min, avec : $\sigma_L=22 \cdot 10^{-3} \text{ N/m}$, $C_D=1.9$, $U=1000 \text{ m/s}$, $\rho_p=3,0 \cdot 10^{-2} \text{ kg.m}^{-3} \rightarrow D_{\min}= 3,1 \mu\text{m}$.

Calcul de D_{\min} (μm)	U (m/s)		
	500	1000	2000
Eau $\sigma_L=72.10^{-3}$ N/m	40,4	10,1	2,5
Ethanol $\sigma_L=22.10^{-3}$ N/m	12,4	3,1	0,8

Tableau III-3 : Calcul en microns de la taille finale D_{\min} de goutte pour différentes vitesses de jet de plasma.

Calcul du temps de fragmentation

Considérons que la goutte de suspension de rayon R se fragmente en n gouttelettes de rayon r. La variation d'énergie de surface, pour un liquide de tension de surface σ lors de l'étape de

fragmentation est : $\Delta E_s = \sigma \Delta S = \sigma 4\pi (nr^2 - R^2) = \sigma 4\pi R^2 \left(\frac{R}{r} - 1 \right)$

La force de traînée s'exerçant sur la goutte est : $F_D = \frac{1}{2} C_D \pi R^2 \rho_p U^2$

avec : U vitesse relative (m/s), ρ_p masse volumique du plasma (kg/m^3)

Le travail correspondant à cette force est : $W_F = F_D \cdot U \cdot \tau$ où τ est le temps de destruction de la goutte.

Le travail de la force de traînée étant égal à la variation d'énergie de surface, on peut calculer

$$\tau : \tau = \frac{\Delta E_s}{F_D U} \text{ soit } \tau = \frac{8 \sigma \left(\frac{R}{r} - 1 \right)}{C_D \rho_p U^3}$$

L'estimation de ce temps de destruction pour une goutte d'éthanol de 300 μm de diamètre entrant dans un jet de plasma Ar/H₂ à 10000 K de vitesse 1000 m/s est :

$\tau \approx 3.10^{-7}$ s. Le temps trouvé est inférieur à la microseconde.

Calcul du temps de fragmentation τ (μs)	U (m/s)		
	500	1000	2000
Eau $\sigma=72.10^{-3}$ N/m	0,52	0,29	0,15
Ethanol $\sigma=22.10^{-3}$ N/m	0,57	0,30	0,14

Tableau III-4 : Calcul en μs du temps de fragmentation de goutte pour différentes vitesses de jet de plasma.

On voit que le temps de fragmentation dépend peu de σ , en effet pour $R \gg r$, on

$$a : \tau \approx \frac{8 \sigma \frac{R}{r}}{C_D \rho_p U^3}, \text{ pour le calcul } r \text{ est pris égal à } D_{\min}/2 \text{ ce qui conduit à } \tau \approx 2 \frac{R}{U}$$

III.3.3. Vaporisation du liquide

Etant donné la température du jet de plasma proche de 10000K, une goutte de liquide qui pénètre dedans va être rapidement vaporisée. On peut faire une analyse simple du problème en considérant l'égalité du flux de chaleur transmis par le plasma à la goutte et du flux reçu par la goutte pendant un temps dt .

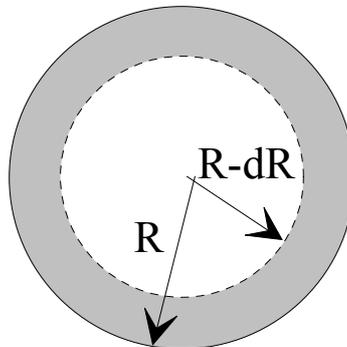


Figure III-8 : goutte de liquide de rayon $R(t)$ qui voit son rayon se réduire à $R(t+dt) = R - dR$ après un temps d'exposition dt au plasma

Le flux de chaleur, ϕ_1 , transmis par convection du plasma vers la goutte peut être mis sous la forme :

$$\phi_1 = 4\pi R^2 h(T_\infty - T_s)$$

où h est le coefficient de convection ($W/m^2.K$) : $h = \frac{\kappa \cdot Nu}{2R}$ où κ étant la

conductivité thermique du plasma ($W/m.K$) et Nu , le nombre de Nusselt,

T_∞ est la température du plasma (K),

T_s est la température de surface du liquide, assimilée à sa température de vaporisation (K).

On appelle ϕ_2 , le flux de chaleur absorbé par la goutte pendant le temps dt et par le volume de la goutte compris entre $R - dR$ et R :

$$\phi_2 = -\left(H_v + c_{p,l}(T_s - T_g)\right) \cdot \frac{dm_g}{dt} = -\left(H_v + c_{p,l}(T_s - T_g)\right) \cdot \rho_g \cdot \frac{dV_g}{dt}$$

où :

- $c_{p,l}$ est la chaleur spécifique du liquide (J/kg.K),
- H_v est la chaleur latente de vaporisation (J/kg),
- m_g est la masse de la goutte (kg),
- T_g est la température de la goutte injectée (température ambiante)
- ρ_g est la masse volumique de la goutte (kg/m³),

$$V_g \text{ est le volume de la goutte (m}^3\text{) : } V_g = \frac{4}{3} \pi R^3 \Rightarrow \frac{dV_g}{dt} = 4\pi R^2 \frac{dR}{dt}$$

L'égalité entre les deux flux de chaleur permet d'obtenir l'équation :

$$-4\pi \cdot R^2 \cdot h \cdot (T_\infty - T_s) = -\left(H_v + c_{p,l}(T_s - T_g)\right) \cdot \rho_g \cdot 4\pi \cdot R^2 \frac{dR}{dt}$$

Si on suppose que, pendant le temps de vaporisation τ_v , la goutte passe de son rayon initial R_0 à un rayon nul, on en déduit directement la valeur du temps de vaporisation :

$$\tau_e = \frac{\left[H_v + c_{p,l}(T_s - T_g)\right] \cdot 2R^2 \cdot \rho_g}{(T_\infty - T_s) \cdot \kappa \cdot Nu}$$

avec Nu, le nombre de Nusselt, qui s'écrit : $Nu = 2 + 0,6 \cdot Pr^{1/3} \cdot Re^{1/2}$ ($Re < 200$)

Si on fait le calcul du temps de vaporisation pour une goutte d'éthanol de 300 μ m de diamètre placée dans un plasma Ar/H₂ 45/15 NL/min à 10000K, on trouve : $\tau_v \approx 0,5$ ms. Pour une goutte d'eau de 300 μ m de diamètre, le temps de vaporisation est $\tau_v \approx 1,5$ ms.

Ainsi la fragmentation est un phénomène beaucoup plus rapide (près de 3 ordres de grandeur) que la vaporisation (Figure III-9), ce qui fait que dans un modèle simple, la vaporisation est supposée négligeable pour les gouttes de suspension de 300 μ m de diamètre et n'arrive qu'après l'étape de fragmentation, le temps de vaporisation est alors inférieur à la microseconde (Tableau III-5).

Calcul de temps de vaporisation τ_v (μs)	R (μm)		
	2,5	1,5	0,5
Eau	0,43	0,15	0,02
Ethanol	0,13	0,047	0,005

Tableau III-5 : Calcul de temps de vaporisation pour différents diamètres de gouttes.

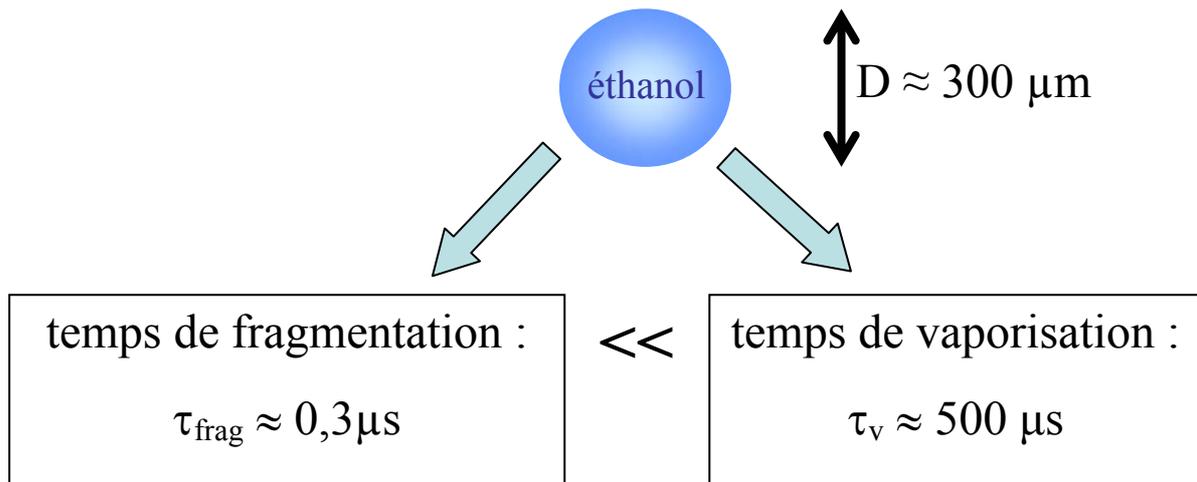


Figure III-9 : Comparaison des temps de fragmentation et de vaporisation pour une goutte d'éthanol de 300 μm de diamètre.

III.3.4. Fusion et accélération des particules

Les échanges de chaleur et de quantité de mouvement entre le jet de plasma et les particules dépendent essentiellement du temps de séjour des particules dans le jet et de la nature des gaz plasmagènes.

III.3.4.1. Transfert de quantité de mouvement

La force qui s'exerce sur une particule plongée dans un fluide est la force de traînée. Un nombre adimensionnel, le coefficient de traînée C_D , permet de caractériser l'entraînement des particules. Il est défini ainsi :

$$C_D = \frac{F}{F_{ref}} = \frac{F / A_p}{1/2 \rho u_R^2} \text{ avec :}$$

F : force exercée par le fluide sur la particule

A_p : section des particules

ρ : masse volumique du fluide

u_R : vitesse relative entre le fluide et les particules

Ce coefficient de traînée est relié au nombre de Reynolds, Re, par des relations empiriques, le plus souvent fondées sur l'analyse dimensionnelle d'un très grand nombre d'expériences effectuées dans des conditions variées. Pour les faibles valeurs de Re ($Re < 0,2$) on a la relation établie rigoureusement par Stokes pour une sphère dans un écoulement laminaire : $C_D = 24/Re$. Ce coefficient de traînée calculé doit être modifié lorsqu'on se retrouve en présence d'un plasma, deux effets importants sont à prendre en compte :

- les gradients de température importants dans la couche limite
- les effets de non-continuité pour les petites particules

Pour prendre en compte les effets dus aux gradients de température importants, des corrections ont été proposées [52], comme celle de Lewis et Gauvin : $C_D = C_{DF} \left(\frac{v_F}{v_\infty} \right)^{0,15}$.

Lee et Pfender ont proposé un autre facteur de correction : $C_D = C_{DF} \left(\frac{\rho_\infty \mu_\infty}{\rho_s \mu_s} \right)^{-0,45}$

où : ρ_F et v_F sont la masse volumique et la viscosité cinématique du gaz à la température de film T_F définie par la relation : $T_F = (T_\infty + T_s)/2$ avec T_∞ température du plasma et T_s température de surface de la particule. ρ_∞ et v_∞ sont la masse volumique (kg/m^3) et la viscosité cinématique (m^2/s) du gaz à la température T_∞ du plasma, ρ_s et v_s sont la masse volumique (kg/m^3) et la viscosité cinématique (m^2/s) du gaz à la température T_s à la surface de la particule. C_{DF} est le coefficient de traînée calculé à la température T_F .

Les effets de non-continuité sont souvent importants pour les particules de diamètre inférieur à $10\mu\text{m}$ à la pression atmosphérique, le paramètre à prendre en compte est le nombre de Knudsen défini par :

$$Kn = \frac{\lambda}{d_p}$$

avec λ libre parcours moyen des molécules de gaz et d_p le diamètre des particules

Suivant sa valeur on se situe dans différents régimes :

$Kn < 10^{-2}$: régime continu

$10^{-2} < Kn < 1$: régime de glissement

$Kn > 1$: écoulement raréfié

Lorsque le libre parcours moyen des molécules de gaz cesse d'être négligeable devant la taille des particules, ce qui est le cas quand on diminue le diamètre de la particule injectée, le milieu ne peut plus être considéré comme continu et le coefficient de traînée diminue rapidement.

Le transfert de quantité de mouvement est donc moins efficace à priori lorsqu'on diminue la taille de la particule.

Chen et Pfender [53] ont utilisé une approche avec un saut de potentiel thermique, pour une particule immergée dans un plasma et chauffée uniquement par conduction, afin de prendre en compte l'effet Knudsen. Le saut de potentiel thermique à la surface de la particule peut être exprimé ainsi :

$$S_g - S_s = z \left(\frac{dS}{dr} \right)_g \quad \text{où : } S_g \text{ et } S_s \text{ sont les valeurs du potentiel de conduction thermique}$$

correspondant à la température de saut (ou de non continuité) et à la température à la surface de la particule. z est la distance de saut du potentiel de conduction thermique à la surface de la particule, due à l'effet Knudsen. Le potentiel de conduction thermique S est défini par :

$$S = \int_{300}^T k dT . \text{ Le terme } (dS/dr)_g \text{ est le flux de chaleur spécifique à la surface de la particule en}$$

prenant en compte l'effet Knudsen.

Le libre parcours moyen λ , pour les températures comprises entre la température de la surface de la particule T_s et la température de non-continuité T_g , est exprimé ainsi [53]:

$$\lambda = \frac{2 \bar{k}}{\rho_s \bar{v}_s \bar{c}_p} Pr_s$$

avec :

\bar{k} et \bar{c}_p valeurs moyennes de la conductivité thermique et de la chaleur spécifique entre T_s et T_g , ρ_s et \bar{v}_s masse volumique du gaz et vitesse d'agitation thermique à la température T_s et Pr_s nombre de Prandtl calculé à T_s .

\bar{k} et \bar{c}_p peuvent être calculés ainsi :

$$\bar{k} = \int_{T_s}^{T_g} \frac{k dT}{T_g - T_s} = \frac{S_g - S_s}{T_g - T_s} \text{ et } \bar{c}_p = \int_{T_s}^{T_g} \frac{c_p dT}{T_g - T_s} = \frac{h_g - h_s}{T_g - T_s}$$

où S est le potentiel de conduction thermique et h l'enthalpie massique correspondant au gaz plasmagène considéré.

La vitesse d'agitation thermique moyenne (vitesse la plus probable) est donnée par la

relation : $v_s = \left(\frac{8 RT_s}{M\pi} \right)^{1/2}$ où R est la constante des gaz parfaits et M la masse molaire du gaz plasmagène.

Le nombre de Prandtl Pr_s est défini par : $Pr_s = \frac{\mu_s c_{p_s}}{k_s}$ où μ est la viscosité du gaz, c_p la chaleur spécifique et k la conductivité thermique du gaz à la température de surface.

La distance de saut du potentiel de conduction thermique à la surface de la particule, due à la présence de l'effet Knudsen, peut être calculée par la formule suivante :

$z = \left(\frac{2-a}{a} \right) \left(\frac{\gamma}{1+\gamma} \right) \frac{2}{Pr_s} \lambda$ où a est un coefficient d'accommodation thermique ($a=0,8$), γ le coefficient adiabatique (c_p/c_v).

Dans le cas où le transfert de chaleur se fait uniquement par conduction, le rapport entre les

flux de chaleur reçus par une particule avec et sans effet Knudsen $\frac{q_0}{q_{0c}}$ s'exprime par :

$$\frac{q_0}{q_{0c}} = \frac{1}{1 + (2z/d_p)} \text{ avec } q_{0c} = \frac{S_\infty - S_s}{r_s}$$

Le coefficient de traînée peut être corrigé pour prendre en compte l'effet de raréfaction:

$$C_D = C_{Dc} \left(\frac{q_0}{q_{0c}} \right)^{0,45} = C_{Dc} \left(\frac{1}{1 + 2z/d_p} \right)^{0,45}$$

Application numérique :

Chen et Pfender ont constaté que la température de non-continuité T_g différait de plus en plus de la température de surface T_s , lorsque la taille de particule diminuait, pour se rapprocher de la température T_∞ du plasma environnant. Pour nos calculs nous avons considéré un plasma Ar-H₂ 45-15 NL/min à 10000K. Les températures de surface considérées sont 1000, 2000 et 3000K. Les températures T_g considérées sont 8000 et 10000K (cas limite $T_g=T_\infty$).

Les valeurs utilisées pour calculer le libre parcours moyen λ , obtenues à partir des propriétés du gaz plasmagène sont les suivantes (Tableau III-6):

T_g (K)	8000			10000		
T_s (K)	1000	2000	3000	1000	2000	3000
\bar{k} (W/m.K)	0,95	1,1	1,17	1,02	1,13	1,19
\bar{c}_p (J/kg.K)	1400	1500	1500	1420	1500	1510
ρ_s (kg/m ³)	0,380	0,188	0,119	0,380	0,188	0,119
\bar{v}_s (m/s)	263	372	465	263	372	465
Pr_s	0,38	0,34	0,14	0,38	0,34	0,14

Tableau III-6 : données pour le calcul de λ

Les calculs de v_s , Pr_s et de z ont été faits à partir des données suivantes (Tableau III-7) :

T_s (K)	1000	2000	3000
μ_s (kg/m.s)	5.10^{-5}	8.10^{-5}	11.10^{-5}
k_s (W/m.K)	0,1	0,2	1,8
γ	1,56	1,48	1,26
M (kg/mol)	$30,5.10^{-2}$	$30,5.10^{-2}$	$29,4.10^{-2}$
c_p (J/kg.K)	760	840	2270

Tableau III-7 : données utilisées pour le calcul de v_s , Pr_s et de z

Les valeurs trouvées pour λ et z sont les suivantes (Tableau III-8):

T_g (K)	8000			10000		
T_s (K)	1000	2000	3000	1000	2000	3000
λ (μm)	5,16	7,20	3,95	5,46	7,36	3,99
z (μm)	24,8	37,9	47,2	26,3	38,7	47,7

Tableau III-8 : Résultats des calculs pour λ et z

Le calcul du coefficient de traînée prenant en compte les effets de gradients de température et de non-continuité peut se faire en l'exprimant ainsi :

$$C_D = C_{DF} \cdot f_{CD1} \cdot f_{CD2}$$

$$\text{où } f_{CD1} = \left(\frac{\rho_\infty \mu_\infty}{\rho_s \mu_s} \right)^{-0,45} \quad \text{et } f_{CD2} = \left(1 + \frac{2z}{d_p} \right)^{-0,45}$$

Les résultats obtenus pour le calcul de ces facteurs de correction sont présentés dans les tableaux ci-dessous (Tableau III-9, Tableau III-10) :

T_s (K)	1000	2000	3000
f_{CD1}	1,57	1,41	1,60

Tableau III-9 : calcul du facteur de correction f_{CD1} dû aux gradients de température.

Pour le calcul de f_{CD2} , on a considéré uniquement le cas limite $T_g=10000\text{K}$, étant donné que les résultats obtenus pour z sont proches de ceux obtenus avec $T_g=8000\text{K}$.

T _s (K)	dp (μm)	5	1	0,1
1000		0,33	0,17	0,060
2000		0,28	0,14	0,050
3000		0,26	0,13	0,046

Tableau III-10 : Calcul du facteur de correction f_{CD2} dû aux effets de non-continuité.

On peut constater que la correction est d'autant plus importante que la particule est petite

Pour le calcul des coefficients de traînée on considérera un plasma Ar-H₂ 45/15 NL/min de vitesse 1000m/s, la vitesse de la particule est supposée négligeable devant celle du plasma.

Le coefficient de traînée C_{DF} , estimé à la température moyenne dans la couche limite, est

calculé par la formule : $C_{DF} = \frac{24}{Re_F} + \frac{6}{1 + \sqrt{Re_F}} + 0,4$ (Tableau III-11)

Ts (K)	1000			2000			3000		
dp (μm)	5	1	0,1	5	1	0,1	5	1	0,1
Re _F	1,64	0,33	0,033	1,42	0,28	0,028	1,25	0,25	0,025
C _{DF}	17,7	76,9	733	20,0	90,0	863	22,4	100,4	966

Tableau III-11 : calcul de C_{DF} pour différentes tailles de particules et différentes températures de surface.

Le calcul du coefficient de traînée corrigé des effets de non-continuité et de gradients de température peut maintenant être fait :

Ts (K)	1000			2000			3000		
dp (μm)	5	1	0,1	5	1	0,1	5	1	0,1
C _{DF}	17,7	76,9	733	20,0	90,0	863	22,4	100,4	966
f _{CD1}	1,57	1,57	1,57	1,41	1,41	1,41	1,60	1,60	1,60
f _{CD2}	0,33	0,17	0,060	0,28	0,14	0,050	0,26	0,13	0,046
C _D	9,17	20,5	69,0	7,90	17,8	60,8	9,32	20,9	71,1

Tableau III-12 : Calcul du coefficient de traînée corrigé

On voit que l'effet de Knudsen a un effet important sur le coefficient de traînée, et ce d'autant plus que la taille de particule est faible, mais celui-ci augmente tout de même de façon importante quand la taille de particule diminue.

Maintenant si on considère le cas le plus simple à une dimension où une particule est accélérée par un gaz de vitesse v_g et où le nombre de Reynolds est faible ($C_D=24/Re$), on obtient pour expression de la force de traînée après simplification :

$$F = \frac{1}{2} \rho_g u_r^2 C_D \frac{\pi d_p^2}{4} = 3\pi \mu_g d_p u_r$$

Si on néglige la force de pesanteur (ce qui est souvent justifié vu le temps de séjour d'une particule dans le jet de plasma et d'autant plus si l'on s'intéresse aux particules de faible diamètre), l'équation du mouvement se ramène à :

$$F = m \frac{dv_p}{dt} \text{ d'où : } \frac{dv_p}{dt} = \frac{18 \mu_g}{\rho_p d_p^2} (v_g - v_p)$$

Ainsi l'accélération de la particule est proportionnelle à $1/d_p^2$ et sera donc d'autant plus rapide que la particule est petite.

Si on pose $\tau = \frac{\rho_p d_p^2}{18 \mu_g}$, où τ est le temps caractéristique de transfert dynamique, on obtient

$$\text{l'équation différentielle } \frac{dv_p}{dt} + \frac{1}{\tau} v_p = \frac{1}{\tau} v_g$$

La particule a une vitesse initiale prise égale à 0. L'expression de la vitesse en fonction du

$$\text{temps est alors : } v_p(t) = v_g \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}} \right).$$

Lorsqu'on est en présence d'un plasma, le coefficient de traînée corrigé est alors :

$$C_D = \alpha \cdot C_{DF} = \frac{24 \cdot \alpha \cdot \mu_F}{\rho_F \cdot u_r \cdot d_p} \text{ où } \alpha \text{ correspond au produit } f_{CD1} \cdot f_{CD2}$$

$$\text{L'accélération de la particule est dans ce cas : } \frac{dv_p}{dt} = \frac{18 \cdot \alpha \cdot \rho_g \cdot \mu_F}{\rho_p \cdot \rho_F \cdot d_p^2} (v_g - v_p)$$

On peut définir un nouveau temps caractéristique de transfert dynamique τ' : $\tau' = \frac{\rho_p \cdot \rho_F \cdot d_p^2}{18 \cdot \alpha \cdot \mu_F \cdot \rho_g}$,

qu'on peut calculer (Tableau III-13), toujours en considérant un plasma Ar-H₂ (75%-25%vol) à 10000K, de vitesse 1000 m/s. La température de film considérée dans le calcul est :

$T_F = 5000K$. On prendra un α moyen pour chaque taille de particule, estimé d'après les résultats du Tableau III-12.

Pour les calculs, on prendra : $\rho_p=5700\text{kg/m}^3$, $\rho_g=3.10^{-2} \text{ kg/m}^3$, $\mu_F=1,5.10^{-4} \text{ kg/m.s}$, $\mu_g=2.4.10^{-4} \text{ kg/m.s}$, $\rho_F=6.10^{-2} \text{ kg/m}^3$.

d_p (μm)	5	1	0,1
α	0,45	0,20	0,07
τ (s)	33.10^{-6}	$1,3.10^{-6}$	14.10^{-9}
τ' (s)	$2,35.10^{-4}$	$2,1.10^{-5}$	$6,0.10^{-7}$

Tableau III-13 : calcul de temps caractéristiques de transfert dynamique, non corrigé et corrigé.

On voit que les corrections sont importantes et qu'elles permettent de mieux estimer ce temps caractéristique, il y a un ordre de grandeur de différence entre la valeur corrigée et la valeur brute.

Si on reconsidère maintenant le schéma global présenté Figure III-1, en essayant de relier toutes les étapes du traitement de la suspension à la distance parcourue par la suspension dans le jet de plasma depuis la sortie de tuyère, on peut proposer un modèle simple comme celui présenté ci-dessous (Figure III-10) :

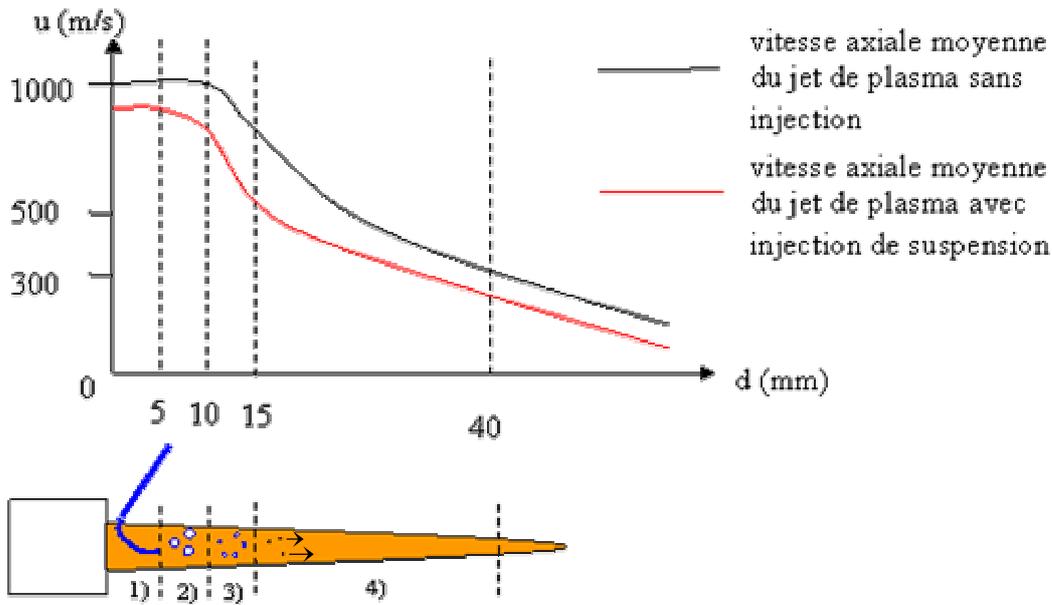


Figure III-10 : Evolution de la vitesse du jet de plasma lors des différentes étapes du traitement de la suspension.

La première étape 1) correspond à la pénétration du jet de liquide dans le jet de plasma, le jet de suspension est dévié lorsqu'il approche du jet de plasma et on peut considérer que ce n'est qu'à 5mm de la sortie de tuyère que l'étape de fragmentation 2) commence. Wittmann-Ténèze [26] a en effet montré qu'à 5mm de la sortie de tuyère, la distribution en température présente un creux sur l'axe et que la symétrie n'est rétablie qu'à 15mm de la sortie de tuyère. On considérera que la fragmentation se fait complètement entre 5 et 10mm de la sortie de tuyère et que l'étape 3) de vaporisation du solvant a lieu entre 10 et 15mm de la sortie de tuyère. A partir de 15mm de la sortie de tuyère les particules de céramique, de taille comprise entre 100 nm et 5 μ m, sont accélérées et chauffées.

Du fait de l'injection de la suspension, le jet de plasma est refroidi (d'environ 1300K à 15mm de la sortie de tuyère avec une injection d'eau à 20 mL/min), son enthalpie diminue et donc sa vitesse axiale moyenne en fait de même, d'après notre calcul au chapitre III.2. On a ainsi considéré que la vitesse axiale moyenne du jet de plasma était de 500m/s à 15 mm de la sortie de tuyère et qu'à 40mm la vitesse n'était plus que de 300m/s. Les courbes de vitesse de particules de 5, 1 et 0,1 μ m ont été tracées en prenant en compte la modification du coefficient de traînée dû à l'effet Knudsen et aux gradients de température (Figure III-11, Figure III-12).

La méthode du calcul de la vitesse est basée sur l'intégration de l'équation du mouvement par un algorithme à pas liés : on calcule dv_p/dt à $t_0=0s$ avec $v_g=v_g(t_0)$ et $v_p(t_0)=0$. La vitesse à $t_1=t_0+\delta$ (δ pas de l'algorithme, pris égal à $10^{-8}s$) est : $v_p(t_1)=dv_p/dt(t_0)*\delta$. La distance parcourue durant δ , $l(t_1)$, est calculée. La vitesse du plasma $v_g(t_1)$ est recalculée, connaissant $l(t_1)$ et l'évolution $v_g=f(l)$. La nouvelle accélération à t_1 , $dv_p/dt(t_1)$, est calculée en fonction de $v_g(t_1)-v_p(t_1)$ et ainsi de suite.

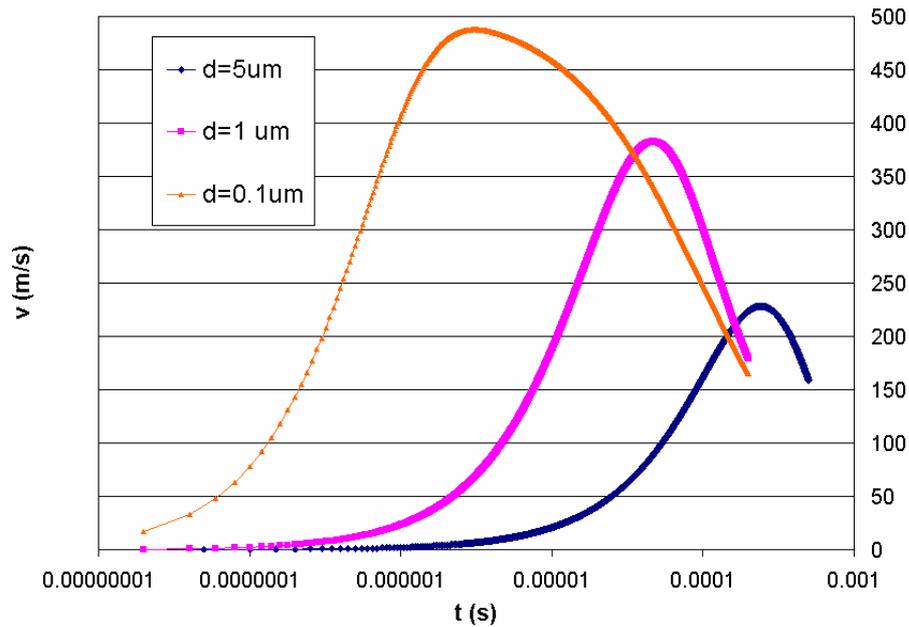


Figure III-11 : Evolution de la vitesse de particules de différentes tailles en fonction du temps

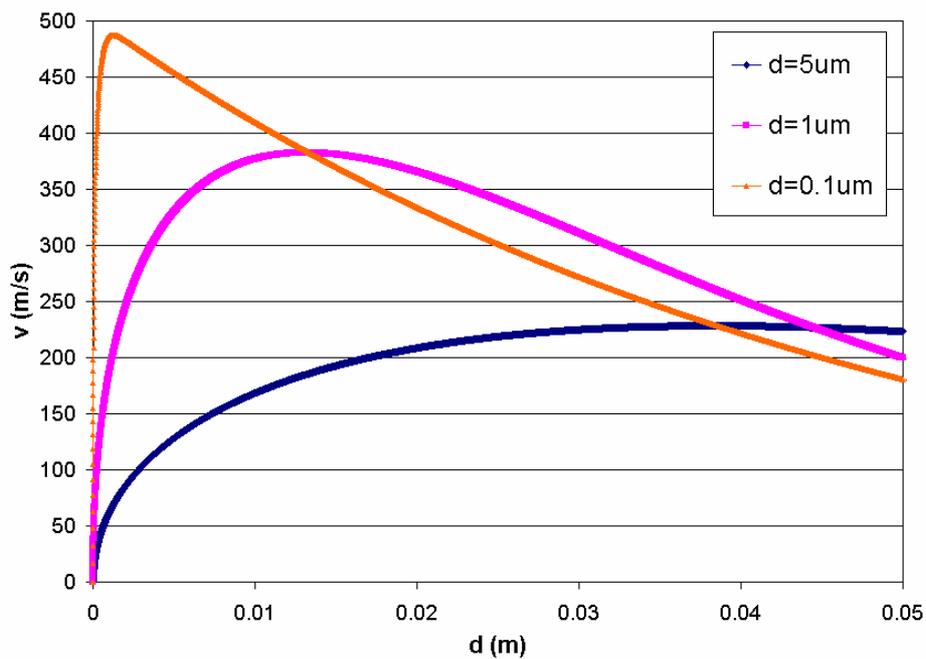


Figure III-12 : Evolution de la vitesse des particules en fonction de la distance parcourue.

Les particules de diamètre 0,1 μm suivent très rapidement la vitesse du jet de plasma, elles atteignent le maximum de leur vitesse (490 m/s) en 3 μs et elles ont alors parcouru 1mm. Des particules de 1 μm de diamètre vont mettre plus de temps à accélérer, elles atteignent leur vitesse maximale (380 m/s) en 50 μs et elles ont parcouru 14 mm. Des particules de 5 μm diamètre n'atteignent leur vitesse maximale qu'au bout de 250 μs (230 m/s) et elles ont parcouru 30mm. Etant donné que dans notre procédé la distance optimale de projection est proche de 5cm, on peut en déduire, à l'aide de ce modèle très simple, que la vitesse moyenne de nos particules est à peu près égale à la vitesse moyenne axiale du jet de plasma. Une vitesse moyenne de 250m/s est proposée comme vitesse d'impact des particules de taille 100nm-5 μm pour la caractéristique donnée de vitesse du jet de plasma.

III.3.4.2. Transfert de chaleur

Le transfert thermique plasma-particule est complexe et le mécanisme principal de chauffage généralement admis est la conduction à travers la couche limite qui entoure la particule. La convection représente 10 à 20% du transfert de chaleur et le rayonnement peut être négligé pour des températures inférieures à 12000K, ce qui est généralement le cas en projection [55].

L'expression du flux thermique convectif entre plasma et particule peut donc s'écrire :

$$\Phi = h S_p (T_\infty - T_s) \text{ avec :}$$

h coefficient de transfert thermique ($\text{W}/\text{m}^2 \cdot \text{K}$) T_∞ température du plasma (K)

S_p surface de la particule exposée (πd_p^2) (m^2) T_s température de surface de la particule (K)

Le nombre de Nusselt, Nu, est relié au coefficient de transfert thermique h par :

$$\text{Nu} = h d_p / \kappa \text{ avec:}$$

d_p diamètre de la particule (m)

κ conductivité thermique du plasma ($\text{W}/\text{m} \cdot \text{K}$)

Le nombre de Nusselt peut être calculé en fonction des nombres de Reynolds et de Prandtl :

$$\text{Si } \text{Re} < 200 : \text{Nu} = 2 + 0,6 \text{Re}^{1/2} \text{Pr}^{1/3} \text{ (corrélation de Ranz-Marshall)}$$

$$\text{avec : } Re = \frac{\rho u_R d_p}{\mu} \text{ et } Pr = \frac{\mu c_p}{\kappa}$$

ρ masse volumique de la particule (kg/m³) u_R vitesse relative plasma-particule (m/s)

c_p capacité calorifique de la particule (J/kg.K) μ viscosité du plasma (Pa.s)

De même que pour le transfert de quantité de mouvement, des corrections sont à apporter lorsqu'on est en présence d'un plasma. Etant donné les forts gradients thermiques dans la couche limite, Bourdin et al. [56] ont montré qu'il était judicieux d'utiliser une conductivité thermique moyenne intégrée $\bar{\kappa}$ (W/m.K) avec :

$$\bar{\kappa} = \frac{1}{T_\infty - T_s} \int_{T_s}^{T_\infty} \kappa(T) dT$$

Pour savoir si un phénomène de conduction interne a lieu dans les particules, ce qui est le cas des matériaux à faible conductivité thermique, il faut calculer le nombre de Biot, Bi, défini par :

$$Bi = \frac{\bar{\kappa}}{\kappa_p} \quad \text{où } \kappa_p \text{ est la conductivité thermique du matériau (pour la zircone } \kappa_p \approx 2-3 \text{ W/m.K)}$$

$\bar{\kappa}$ est la conductivité thermique moyenne intégrée du gaz plasma

Si $Bi > 0,01$ le phénomène de conduction interne a lieu et le chauffage de la particule n'est plus uniforme, ceci peut amener à obtenir des particules où le noyau est encore solide tandis qu'en surface une couche vaporisée apparaît.

Afin de prendre en compte les effets de gradients de température et de non-continuité, les facteurs correctifs f_{h1} et f_{h2} correspondant à ces effets sont introduits et le Nu est calculé ainsi :

$$Nu = Nu_f \cdot f_{h1} \cdot f_{h2}$$

$$\text{avec : } f_{h1} = \left(\frac{\rho_\infty \mu_\infty}{\rho_s \mu_s} \right)^{0,6} \left(\frac{c_{p\infty}}{c_{ps}} \right)^{0,38} \quad \text{et } f_{h2} = \left(1 + \frac{2z}{d_p} \right)^{-1} \text{ et } Nu_f \text{ est calculé par la relation de}$$

Ranz-Marshall à la température T_f avec $T_f = (T_\infty + T_s)/2$.

Ts (K)	1000			2000			3000		
dp (µm)	5	1	0,1	5	1	0,1	5	1	0,1
Re _F	1,64	0,33	0,033	1,42	0,28	0,028	1,25	0,25	0,025
Pr _F	0,24	0,24	0,24	0,25	0,25	0,25	0,24	0,24	0,24
Nu _f	2,47	2,21	2,07	2,44	2,20	2,06	2,42	2,19	2,06

Tableau III-14 : Calcul de Nu_f

Ts (K)	1000			2000			3000		
dp (µm)	5	1	0,1	5	1	0,1	5	1	0,1
Nu _f	2,47	2,21	2,07	2,44	2,20	2,06	2,42	2,19	2,06
f _{h1}	0,86	0,86	0,86	0,96	0,96	0,96	0,68	0,68	0,68
f _{h2}	0,087	0,019	0,0019	0,061	0,013	0,0013	0,050	0,010	0,0011
Nu	0,185	0,036	0,0034	0,143	0,027	0,0026	0,083	0,015	0,0015
h (W/m ² .K)	23000	22300	21100	18000	17000	16400	11300	10200	10200

Tableau III-15 : Calcul de Nu et de h

Si on considère un modèle simple où la particule a une conductivité thermique infinie ($Bi \ll 0,01$) et donc une température uniforme T_p , où le chauffage se fait uniquement par conduction-convection et où les pertes par rayonnement sont négligées, on obtient la relation :

$$m_p c_p \frac{dT_p}{dt} = h S_p (T_\infty - T_p) \text{ soit } \frac{dT_p}{dt} = \frac{h S_p}{m_p c_p} (T_\infty - T_p) = \frac{6 h}{\rho_p c_p d_p} (T_\infty - T_p)$$

On introduit $\tau_{th} = \frac{\rho_p c_p d_p}{6 h}$, temps caractéristique du transfert thermique, et l'équation

devient : $\tau_{th} \frac{dT_p}{dt} + T_p = T_\infty$. On a pour condition initiale $T_p(t=0) = T_0$ avec $T_0 = 300K$.

La solution est : $T_p(t) = T_0 + (T_\infty - T_0)(1 - e^{-t/\tau_{th}})$

Les temps nécessaires pour atteindre la fusion, t_f , et pour que la particule soit entièrement fondue, t_F , peuvent être calculés. On prendra un h moyen, $h = 20000 \text{ W/m}^2.K$ et un c_p moyen pour la zircone $c_p = 800 \text{ J/kg.K}$ sur l'intervalle 300-3000K. La température de fusion est

$T_f=3000K$ et la chaleur latente de fusion de la zircone, L_f , est égale à 7.10^5 J.kg^{-1} . On a :

$$t_f = \tau_{th} \cdot \ln\left(\frac{T_\infty - T_0}{T_\infty - T_f}\right) \text{ et } t_F = t_f + \frac{m_p L_f}{h S_p (T_\infty - T_f)} = t_f + \frac{\rho_p d_p L_f}{6 h (T_\infty - T_f)}$$

d_p (μm)	5	1	0,1
τ_{th} (s)	$1,9.10^{-4}$	$3,8.10^{-5}$	$3,8.10^{-6}$
t_f (s)	$6,2.10^{-5}$	$1,2.10^{-5}$	$1,2.10^{-5}$
t_F (s)	$1,1.10^{-4}$	$2,2.10^{-5}$	$2,2.10^{-6}$

Tableau III-16 : calcul du temps de fusion pour différents diamètres de particules.

Si on compare les temps nécessaires pour obtenir une fusion complète avec les distances parcourues par les particules durant ces temps (Figure III-11, Figure III-12), on constate que des particules de 100 nm de diamètre sont complètement fondues après avoir parcouru 0,8 mm tandis que des particules de $1\mu\text{m}$ de diamètre doivent parcourir 4,1mm et que la distance nécessaire pour des particules de $5\mu\text{m}$ de diamètre est de 10,7 mm.

Nous supposons ici que nos particules ne s'évaporent pas et nous négligeons donc les corrections dues à la vaporisation.

Si il y a une couche de vapeur qui entoure la particule, la quantité de chaleur effectivement transmise à la particule sera plus faible. Des corrections existent pour prendre en compte ces phénomènes d'évaporation, qui sont rencontrés en particulier pour des particules métalliques.

Chen et Pfender ont proposé une expression pour la quantité de chaleur reçue par une particule prenant en compte la réduction du flux de chaleur du à l'absorption d'une partie de celui-ci par la vapeur environnante:

$$Q = 2 \pi d_p L_v \int_{T_s}^{T_\infty} \frac{\kappa_g \cdot dT}{h - h_s + L_v} \text{ où } L_v \text{ est la chaleur latente de vaporisation du matériau (J/kg)}$$

Cette correction devrait être prise en compte dans le cas où on suppose que nos particules ne sont plus isothermes (prise en compte du nombre de Biot) car on peut très bien atteindre la température de vaporisation en surface alors que le cœur de la particule est solide, mais pour une estimation approximative du temps de fusion, l'hypothèse d'une conductivité thermique infinie reste acceptable [52].

Si on considère maintenant que les particules sont plongées dans un mélange plasmagène à $T_\infty=2000\text{K}$ (le plasma se refroidissant à distance importante de la sortie de tuyère), le temps pour passer de la fusion complète à la solidification complète, t_r , est donné par :

$$t_r = \frac{m_p L_f}{h S_p (T_f - T_\infty)} = \frac{\rho_p d_p L_f}{6 h (T_f - T_\infty)} . \text{ Où : } h = \frac{\bar{\kappa}}{d_p} Nu = \frac{\bar{\kappa}}{d_p} Nu_f \cdot f_{h1} \cdot f_{h2} .$$

A $T=2000\text{K}$, $\bar{\kappa}=0.8 \text{ W/m.K}$, $Nu_f \approx 2$, $f_{h1}=0,9$, $f_{h2} = \left(1 + \frac{2 \cdot 65}{d_p}\right)^{-1}$ avec d_p en μm et finalement $h \approx 1.10^4 \text{ W/m}^2.\text{K}$.

Pour une particule de $1\mu\text{m}$ de diamètre on a ainsi : $t_r \approx 6,6.10^{-5} \text{ s}$. Si on suppose que la particule va alors à 100m/s , elle doit parcourir $6,6 \text{ mm}$ pour passer de l'état liquide à l'état solide. Pour une particule de $0,1 \mu\text{m}$, $t_r=6,6.10^{-6} \text{ s}$, elle se resolidifie sur une distance de $0,66 \text{ mm}$ à une vitesse de 100 m/s . Une particule de $5 \mu\text{m}$ ($t_r=3,3.10^{-4} \text{ s}$) peut parcourir $3,3\text{cm}$ à 100 m/s avant de se resolidifier complètement.

On constate que l'inertie thermique de particules d'une taille proche de $0,1\mu\text{m}$ est faible et que dès que le plasma en extinction aura une température inférieure à la température de fusion des particules elles vont très vite se resolidifier sur une distance de quelques mm. Les particules de taille proche de $1\mu\text{m}$ peuvent parcourir, à la même vitesse, une distance dix fois plus grande avant de redevenir solide.

De même que pour le transfert de quantité de mouvement (cf III.3.4.1), il est possible à l'aide d'un algorithme pas à pas d'intégrer l'équation différentielle du chauffage d'une particule en prenant en compte les pertes par rayonnement :

$$\frac{dT_p}{dt} = \frac{6}{\rho_p d_p c_{p_p}} \left[h (T - T_p) - \varepsilon \sigma_s (T_p^4 - T_a^4) \right]$$

Ainsi l'évolution de la température de particules de diamètre $5, 1$ et $0.1 \mu\text{m}$ en diamètre a pu être tracée en fonction du temps et en fonction de la distance parcourue par la particule (Figure III-14, Figure III-15).

Cette méthode permet de prendre en compte l'évolution de plusieurs paramètres :

- La température du plasma T avec la distance z , en considérant les résultats de la partie III.3.4.1 qui ont permis de connaître la distance parcourue par une particule en fonction du temps.
- Le coefficient de transfert thermique, h , où sont pris en compte l'effet Knudsen et les gradients de température.
- La chaleur massique de la particule, c_{pp} .

La perte d'enthalpie induite par l'injection de suspension dans le plasma est prise en compte pour le calcul. T_{ax} est la température du plasma sans injection, T_{moy} est la température corrigée et prise en compte (Figure III-13).

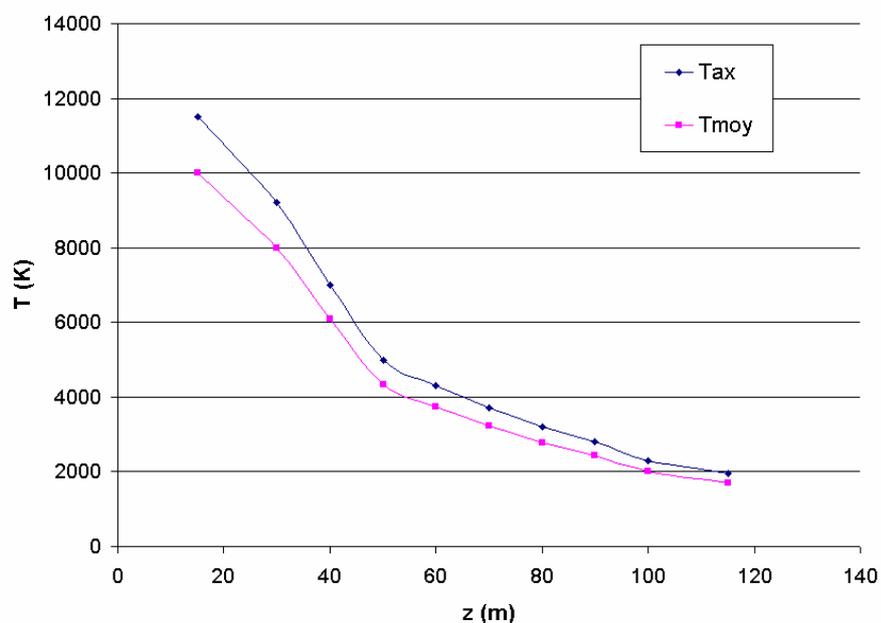


Figure III-13 Evolution de la température du plasma considéré dans le calcul.

Si une comparaison est faite entre les distances nécessaire pour fondre complètement les particules de différents diamètres (Figure III-15), il peut être observé que les particules de diamètre 100 nm sont fondues après avoir parcouru 1,2 mm tandis que des particules de diamètre 1 μm doivent parcourir 5,4 mm, les particules de 5 μm de diamètre devant parcourir 24 mm. Les distances correspondant aux températures maximales ($>4000\text{K}$) sont comprises entre 1,5 et 4,5 cm pour des particules de 1 μm de diamètre soit une distance en sortie de tuyère de 3-6 cm.

Les très petites particules (100nm) sont vaporisées dans les zones les plus chaudes du jet de plasma et se resolidifient très vite lorsque la température décroît. Après un trajet de 6.5cm (8cm de la sortie de tuyère) elles sont complètement à l'état solide.

Il est aussi observé que des particules de 1 μm de diamètre commence à se resolidifier après avoir parcouru 6,5cm soit une distance de 8cm de la sortie de tuyère. Les particules de 5 μm de diamètre atteignent leur température maximale après un trajet de 4-6cm correspondant à 5,5-7,5cm de la sortie de tuyère.

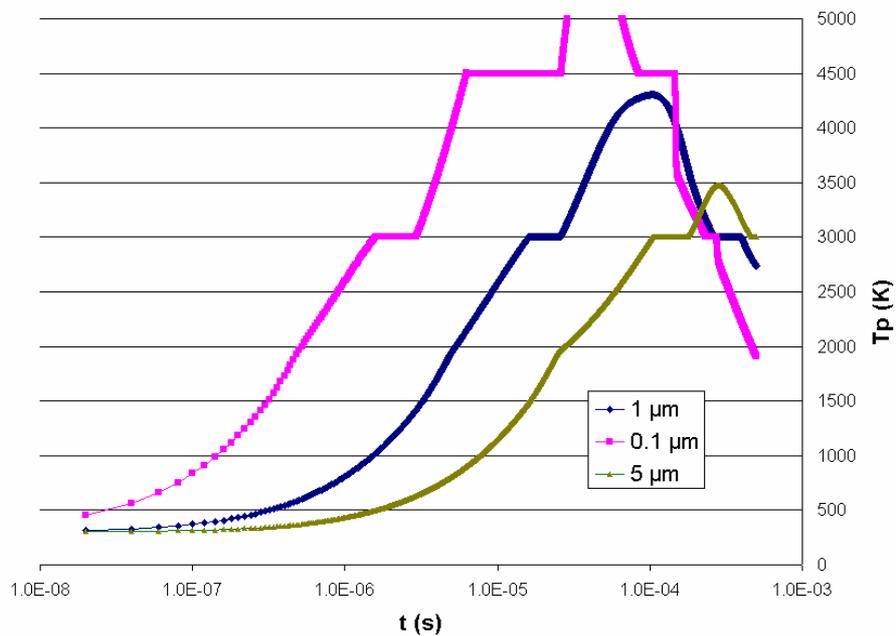


Figure III-14 Evolution de la température des particules en fonction du temps.

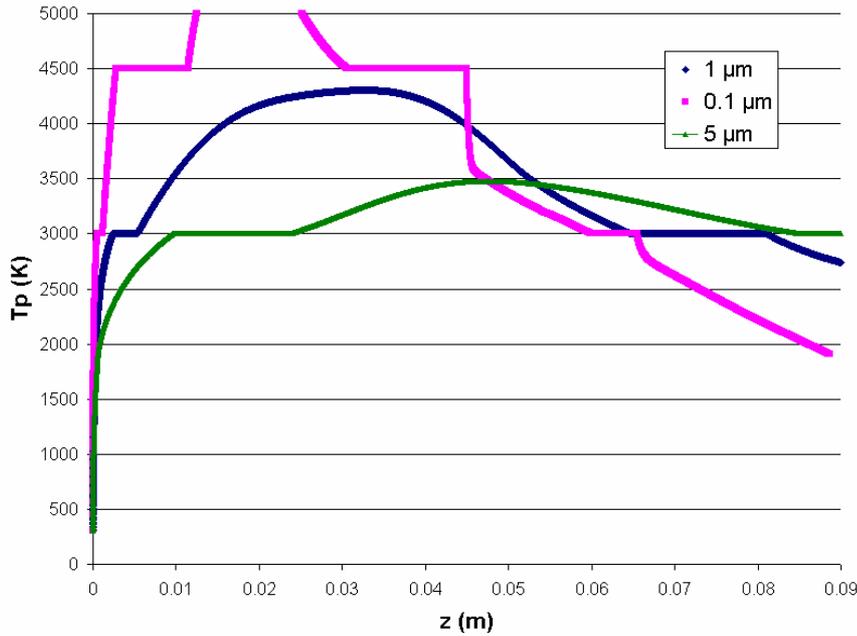


Figure III-15 Evolution de la température des particules en fonction de la distance parcourue

III.4. Conclusion

Ce chapitre a été consacré à la présentation de modèles simples :

Tout d'abord la vitesse moyenne d'un jet de plasma a pu être calculée à partir des paramètres expérimentaux de la torche comme la tension, l'intensité du courant d'arc, le rendement thermique...

Ensuite les différentes étapes du traitement du jet de suspension par le jet de plasma ont été envisagées et les calculs montrent que vraisemblablement les gouttes de suspension sont fragmentées, avant qu'elles puissent être vaporisées, en un temps de l'ordre de la microseconde et alors la vaporisation est très rapide, elle aussi de l'ordre de la microseconde.

Enfin l'interaction entre le jet de plasma et des particules, de taille comprise entre 100nm et 5 μm, a été envisagée à l'aide d'un modèle prenant en compte des corrections dû aux gradients de température et à l'effet de raréfaction (effet Knudsen). L'étude des transferts de quantité de mouvement et thermiques nous a permis d'obtenir des estimations intéressantes (évolution de la vitesse des particules et temps de fusion pour une taille donnée) qui seront utiles pour expliquer les résultats expérimentaux du Chapitre IV.

IV. Mise au point de la projection de dépôts finement structurés

IV.1. Schéma global

La particule doit arriver fondue sur le substrat, avec une grande vitesse d'impact pour favoriser son étalement. Les paramètres de la torche plasma tel que l'intensité du courant d'arc, la nature et le débit du gaz plasmagène et le diamètre de la tuyère ainsi que la distance de projection sont des paramètres importants à optimiser dans le but d'obtenir des dépôts denses. Le traitement du substrat a aussi son importance, sa rugosité, adaptée à la taille des lamelles, et sa température sont des paramètres clés en projection classique.

IV.2. Ecrasement des particules individuelles

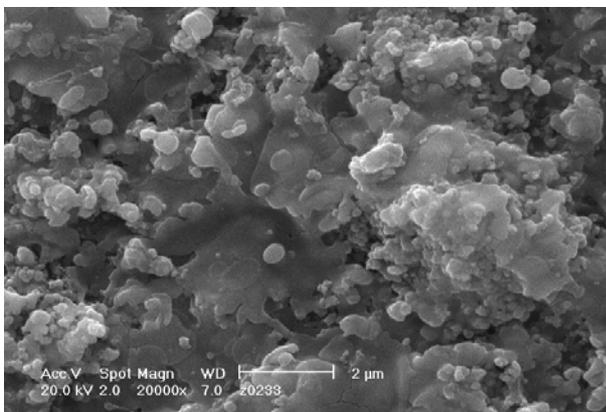
IV.2.1. Etude de l'influence des paramètres du procédé sur l'étalement des particules

IV.2.1.1. Influence de la distance de collecte des particules

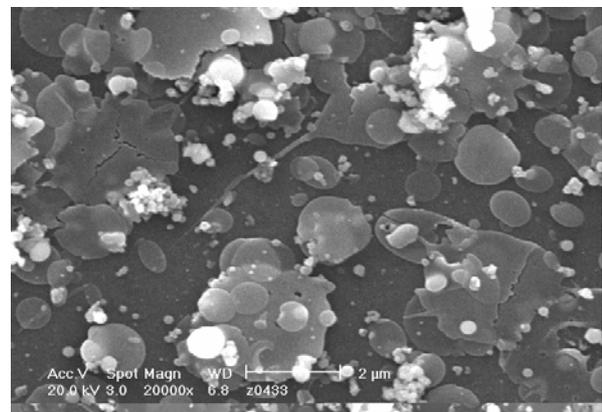
Les premières expériences ont été réalisées avec des suspensions de zircone de concentration massique 27 %. Les particules sont collectées sur des substrats lisses en verre ($R_a \sim 0,02 \mu\text{m}$), non préchauffés, avec une vitesse de pendule de 3,4 m/s. Les premiers résultats obtenus à une intensité de 300 A avec un mélange Ar/H₂ (45/15 NL/min) sont montrés Figure IV-1. A une courte distance (2cm) de nombreuses particules sont récoltées formant un empilement de lamelles mais on observe un mélange de particules fondues et infondues (sous forme d'agglomérats). Lorsque la distance de collecte augmente, moins de particules sont collectées mais le ratio particules fondues/infondues augmente jusqu'à une distance (4-6 cm) où les particules impactantes commencent à avoir une température et une vitesse plus faibles. Au-delà de cette distance, la densité de particules continue à diminuer, et

les particules collectées s'étalent de moins en moins. Loin de la sortie de tuyère (10cm), seules des particules sphéroïdisées sont collectées. Elles correspondent grosso-modo à celles qui ce sont écrasées à 6cm.

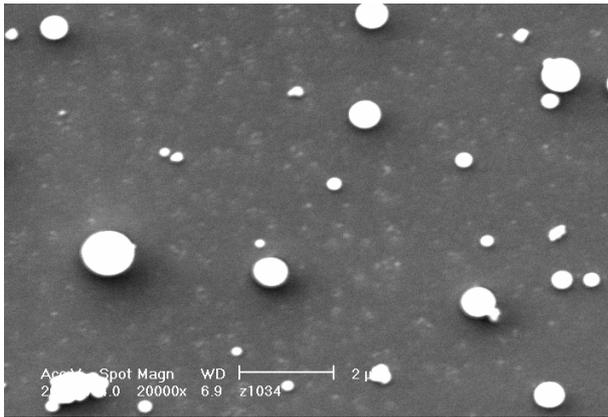
Il faut noter qu'en projection classique les distances courantes pour former les dépôts sont proches de 10 cm de la sortie de tuyère, les particules de zircone ($\sim 30 \mu\text{m}$) étant alors bien fondues, ce qui confirme nos calculs montrant que de petites particules ($< 1 \mu\text{m}$) comparée à la taille de celles habituellement projetées (10-100 μm) ont une inertie thermique bien plus faible. Les calculs du chapitre III indiquaient qu'il fallait que des particules de diamètre $1 \mu\text{m}$ parcourent environ 2cm pour être entièrement fondues, ce qui expliquerait les infondus présents à 2cm de la sortie de tuyère. L'obtention de particules en grande majorité fondues, nécessaire pour obtenir des dépôts denses, ne peut se faire qu'à des distances comprises entre 4 et 6 cm de la sortie de tuyère. Ainsi pour les études ultérieures, seules les distances de 4, 5 et 6 cm par rapport à la sortie de tuyère seront utilisées. Cependant, à ces distances il sera difficile d'éviter la présence de particules de $0,1 \mu\text{m}$ solidifiées et « collant » seulement au substrat ou aux couches déjà déposées.



Particules collectées proche de la sortie de tuyère
(2 cm)



Particules collectées à une distance
intermédiaire (6 cm)



Particules collectées loin de la sortie de tuyère (10 cm)

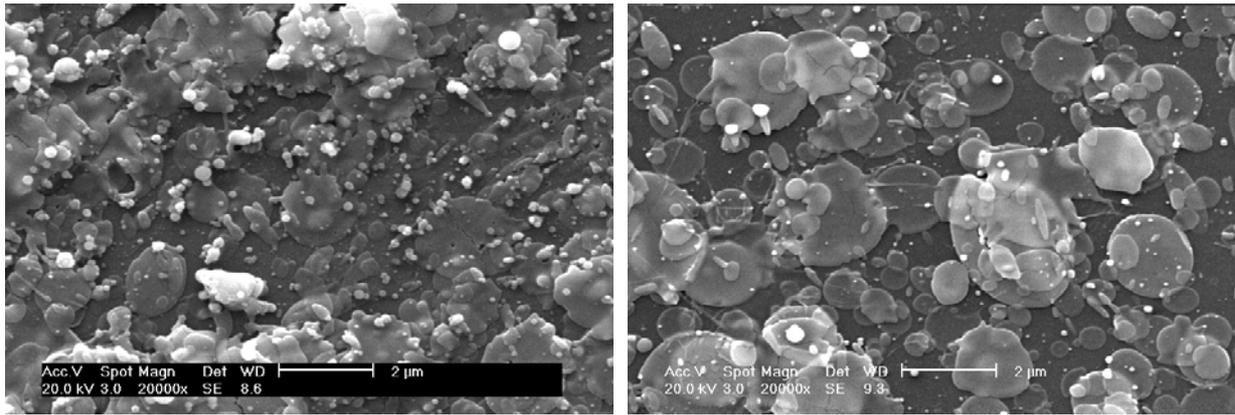
Figure IV-1 : Influence de la distance de collecte des particules.

IV.2.1.2. Influence de la charge de la suspension

Toujours sur des substrats non préchauffés, une comparaison a été faite entre une suspension à 27% massique (~5 vol%) et une suspension à 7% massique (~1 vol%) dans le but de confirmer une idée simple qui considère que diminuer la charge de la suspension permet de mieux traiter les particules, sur le plan thermique et dynamique, étant donné qu'elles sont moins nombreuses à se partager l'enthalpie du plasma. Un calcul montre que l'enthalpie disponible augmente légèrement (Tableau IV-1). La Figure IV-2 montre des particules collectées à une même distance (4cm) avec un plasma Ar/H₂ 45/15 NL/min et à une intensité de courant d'arc de 500A.

% massique de la suspension de zircone	Enthalpie nécessaire pour chauffer et vaporiser l'éthanol (MJ/kg)	Enthalpie nécessaire pour chauffer et fondre la zircone (MJ/kg)	Somme des deux enthalpies (MJ/kg)
7%	0.94	0.16	1.1
27%	0.74	0.62	1.36

Tableau IV-1 : Comparaison de l'enthalpie nécessaire pour deux charges de suspension



Suspension 27% massique

Suspension 7% massique

Figure IV-2 : Influence de la charge de la suspension sur les particules collectées à 4cm.

Comme attendu, la comparaison sur l'étalement qualitatif des particules, au vu des photos MEB, est clairement en faveur de la suspension allégée. Les raisons qu'on peut trouver sont bien sûr une enthalpie disponible plus importante mais aussi un meilleur transfert thermique plasma-particules car ces dernières sont nettement moins nombreuses. Les particules doivent ainsi pouvoir atteindre une température plus élevée et donc posséder une plus faible viscosité à l'impact ce qui favorise leur étalement lorsqu'elles arrivent en contact avec le substrat. Il reste cependant toujours des petites particules sphériques, qui sont arrivées dans un état plastique.

IV.2.1.3. Influence de la composition du gaz plasmagène (Ar-H₂ ou Ar-H₂-He)

Les premiers résultats nous ont permis de trouver une distance de collecte optimale où un maximum de particules sont fondues et s'étaient bien. Une baisse légère de la charge de la suspension diminue le nombre de particules collectées mais favorise leur étalement, ce qui, dans l'optique de réaliser des dépôts relativement minces et les plus denses possible, est un critère important. Les expérimentations suivantes ont donc toutes été réalisées avec la suspension allégée à 7% en masse. D'autres paramètres sont importants : pour pouvoir chauffer et accélérer nos particules il faut avoir un plasma qui possède les propriétés adéquates, celles-ci sont déterminées notamment par sa composition.

Deux compositions ont été testées : Ar/H₂ (45/15 NL/min) and Ar/H₂/He (40/15/50 NL/min) (le dépôt massique est alors le même). Les résultats, obtenus avec une intensité de courant d'arc de 500A, montrent deux changements notables (Figure IV-3): une taille

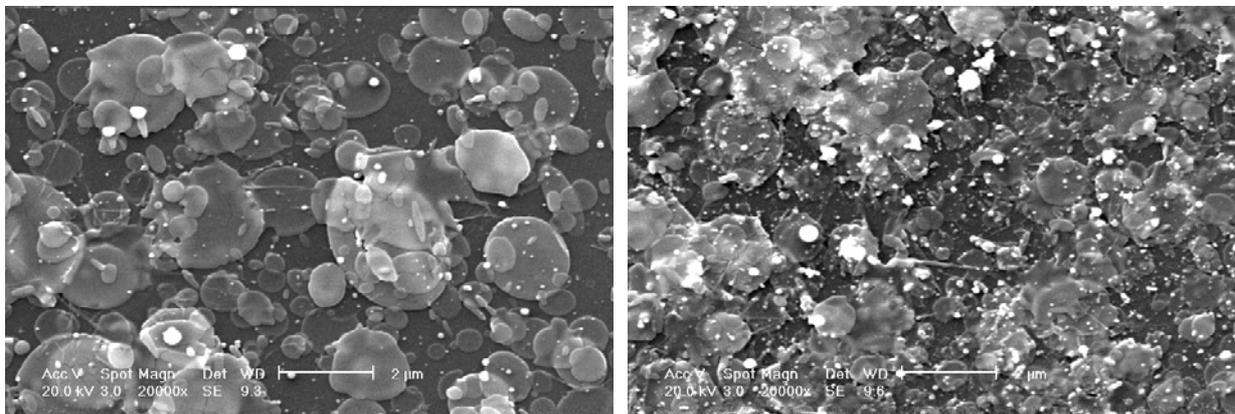
légèrement réduite des lamelles et aussi, pour une taille de lamelles donnée, une augmentation du « splashing » (particules déchiquetées) sur des substrats non préchauffés, cela pourrait être expliqué par plusieurs effets :

- la plus haute viscosité du plasma contenant de l'hélium aux températures de travail, impliquant un meilleur entraînement des particules et donc une plus grande vitesse d'impact.

- une vitesse accrue du jet de plasma étant donné que le débit volumique total est augmenté ce qui résulte dans une meilleure fragmentation des gouttes de suspension injectées

- une enthalpie massique plus importante

Les deux conditions de travail sont présentées dans le Tableau IV-2.



Ar/H₂ 45/15 l/min

Ar/H₂/He 40/15/50 l/min

Figure IV-3 : Particules collectées à 4cm pour deux compositions de gaz plasmagènes différentes.

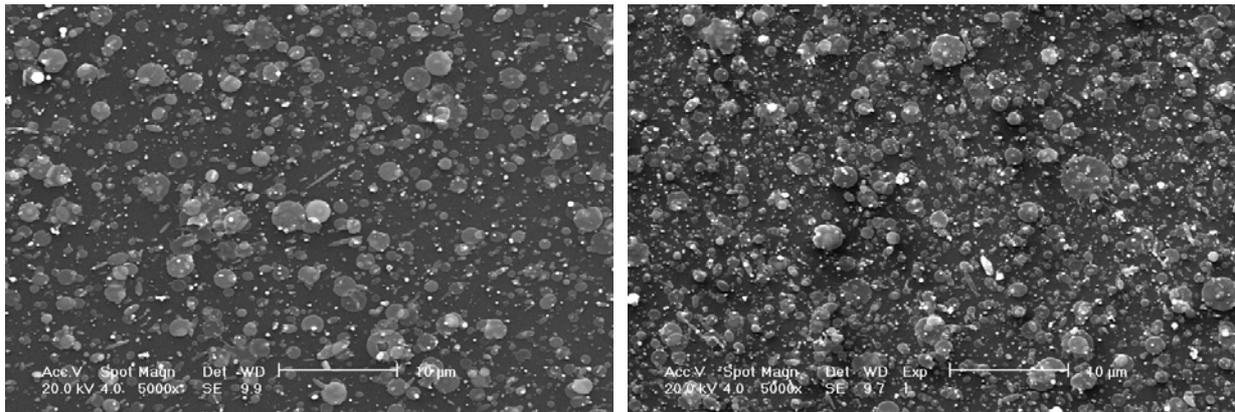
Composition du gaz plasmagène	Intensité du courant d'arc (A)	Tension d'arc (V)	Enthalpie massique (MJ/kg)
Ar/H ₂ (45/15 l/min)	500	61	12.6
Ar/H ₂ /He (40/15/50 l/min)	500	72	17.1

Tableau IV-2 : Comparaison de deux conditions de travail

IV.2.1.4. Influence du diamètre de tuyère

La réduction du diamètre interne, d , de tuyère permet notamment d'augmenter la vitesse du jet de plasma ($v \sim 1/d^2$). Une comparaison a été faite entre la tuyère de diamètre interne 6 mm et une tuyère de 5 mm avec une intensité de courant d'arc de 500A et un mélange plasmagène Ar/H₂ (45/15 NL/min). Le principal effet est une légère réduction de la taille des lamelles combiné avec une densité de particules un peu plus élevée (Figure IV-4). Une comparaison a été effectuée entre les deux mélanges plasmagènes Ar/H₂ et Ar/H₂/He (Figure IV-5).

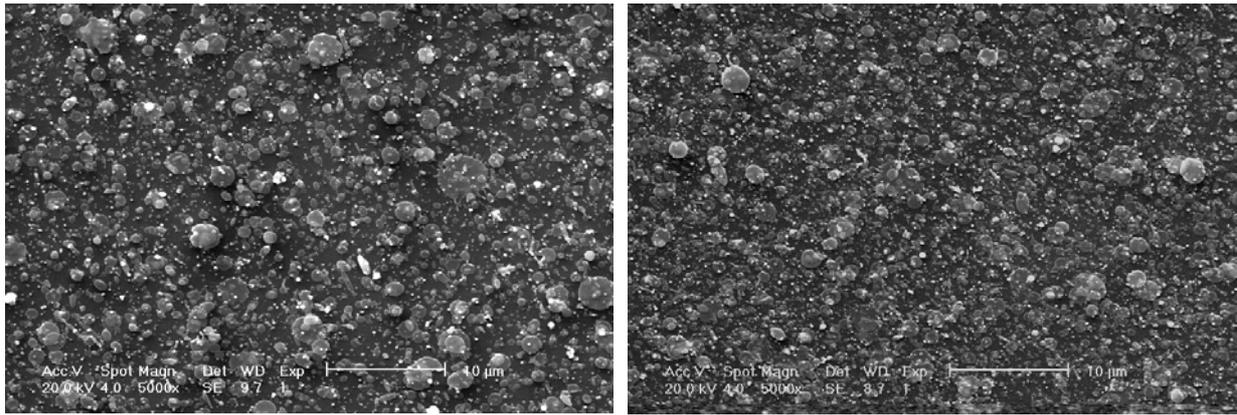
De même, une légère diminution de la taille de lamelles est observée. La réduction du diamètre interne de tuyère de 6 à 5 mm et l'utilisation d'un gaz plasmagène Ar/H₂/He devrait pouvoir permettre l'obtention de dépôts relativement denses à des distances plus élevées de la sortie de tuyère, la vitesse et la température des particules devant être plus élevées dans ce cas.



Tuyère de diamètre interne Ø6mm

Tuyère de diamètre interne Ø5mm

Figure IV-4 : Influence du diamètre de tuyère sur les particules collectées (4cm)



Ar/H₂ 45/15 l/min

Ar/H₂/He 40/15/50 l/min

Figure IV-5 : Influence de la composition de gaz plasmagène sur les particules collectées (4cm) avec une tuyère de diamètre interne 5 mm

IV.2.2. Résultats de l'analyse des particules collectées

IV.2.2.1. Analyse d'image des particules collectées

Lorsque la collecte de particules s'effectue à une distance élevée du point d'injection (>10 cm), comme nos calculs l'ont prédit, seules des particules sphéroïdisées sont observées sur la substrat. Ce sont des particules qui ont été fondues dans le jet de plasma puis qui se sont refroidies du fait de leur faible inertie thermique, celles-ci sont principalement dans un état plastique et leur vitesse d'impact est trop faible pour permettre leur étalement. Une analyse d'images a été réalisée sur une photo MEB des particules collectées à 10 cm de la sortie de tuyère sur un substrat en verre poli. Le mélange plasmagène utilisé était Ar-H₂ 45/15 L/min et l'intensité de courant d'arc était de 500A (Figure IV-6, Figure IV-7). Des particules de taille inférieure à 100 nm jusqu'à une taille de 2µm sont observées. 65% des particules ont une taille inférieure à 200 nm mais elles représentent seulement 5% de la masse collectée. Les particules avec une taille au-dessus de 500 nm ne sont que 5% en nombre mais elles représentent 60% de la masse collectée sur cet échantillon.

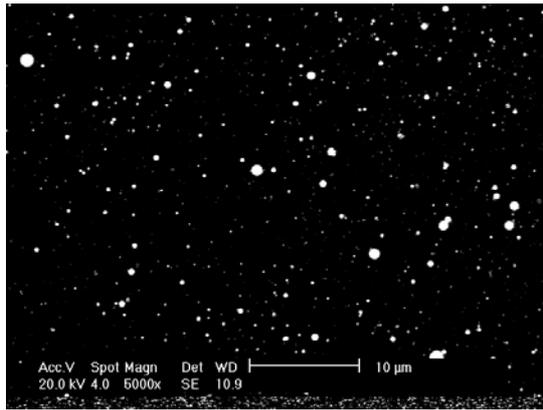


Figure IV-6 : collecte de particules loin du point d'injection 10 μm \longleftrightarrow

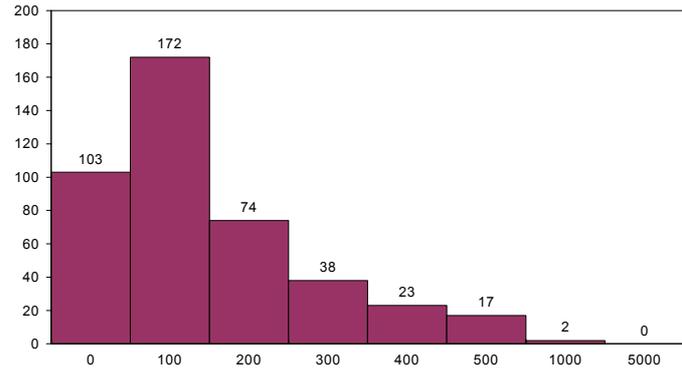


Figure IV-7 : nombre de particules collectées en fonction de leur taille

IV.2.2.2. Estimation de l'épaisseur des lamelles collectées

A partir de la collecte de particules étalées sur des plaquettes de verre, réalisée dans de bonnes conditions de tir précisées ci-dessous (dans lesquelles des dépôts relativement denses peuvent être obtenus), une observation des échantillons avec un microscope interférométrique (IM) et un microscope à force atomique (AFM) permet d'obtenir une représentation en 3 dimensions (3D) des lamelles et de mesurer leur diamètres et leur épaisseurs. Les conditions expérimentales utilisées pour cette étude étaient une torche PTF4 de diamètre interne 6mm, un plasma Ar/H₂ 45/15 NL/min et une intensité de courant d'arc de 500 A. La distance de collecte était soit 4cm, 5cm ou 6cm de la sortie de tuyère.

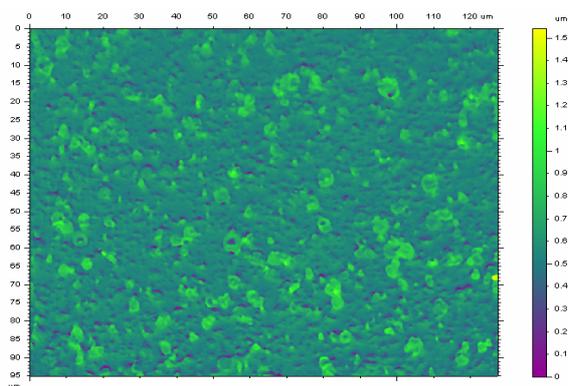


Figure IV-8 : carte d'une zone de 127.7*95.3 μm obtenue avec le microscope interférométrique

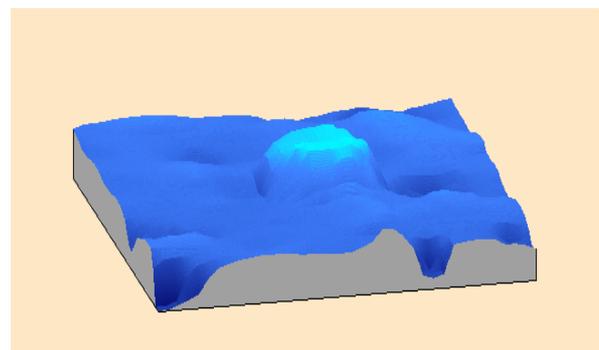


Figure IV-9 : représentation 3D d'un splat de zircone yttrée ($D=2\mu\text{m}$, $h=300\text{nm}$) obtenu avec le microscope interférométrique.

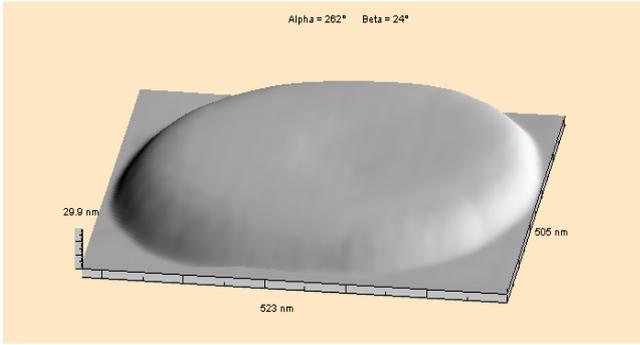


Figure IV-10 : représentation 3D d'un splat YSZ avec l'AFM (D=0.5 μm, h=30 nm)

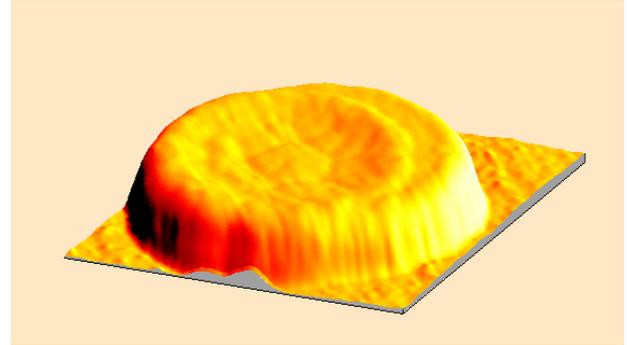


Figure IV-11 : représentation 3D d'un splat YSZ avec l'AFM (D=0.8 μm, h=60 nm)

Avec le microscope interférométrique, seules les lamelles les plus grosses (diamètre supérieur à 1 μm) peuvent être observées précisément (Figure IV-8, Figure IV-9), tandis que le microscope à force atomique permet d'observer de plus petites lamelles (les plus petites observées ont un diamètre de 100 nm) avec plus de détails (Figure IV-10, Figure IV-11).

La plupart des lamelles observées ont une forme plus ou moins cylindrique. Des profils (Figure IV-12) ont été pris au milieu des lamelles de forme la plus régulière et alors leur diamètre moyen D et leur épaisseur moyenne h ont été mesurés.

Lorsqu'on considère les lamelles comme des cylindres parfaits, le diamètre initial des particules sphériques avant impact peut être calculé à partir de la formule :

$$d = \sqrt[3]{1.5 * D^2 * h} \text{ et le degré d'étalement } \xi = \frac{D}{d} \text{ peut en être déduit.}$$

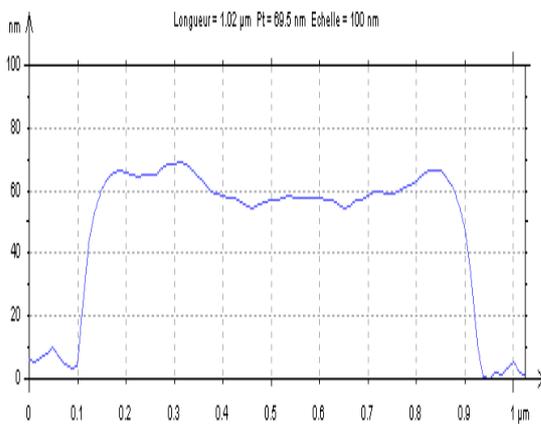


Figure IV-12 : Exemple de profil pris à partir du splat représenté Figure IV-11

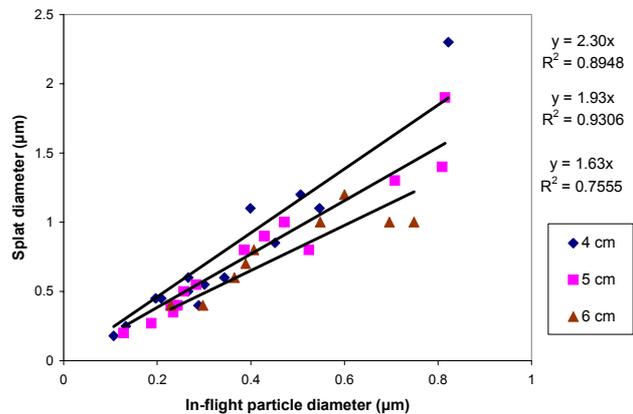


Figure IV-13 : Estimation du degré d'étalement pour différentes distances de la sortie de tuyère.

Avec le microscope interférométrique, les diamètres de lamelles considérés sont dans la gamme 1,8-4,6 μm avec leur épaisseur variant de 0,17 μm à 0,35 μm tandis qu'avec le microscope à force atomique les diamètres des lamelles sont dans la gamme 0,2-1,9 μm avec leur épaisseur entre 25 nm et 280 nm. Le degré d'étalement correspondant à toutes les lamelles étudiées est compris entre 1,3 et 2,8. Comme on pouvait s'y attendre, la valeur moyenne de ξ diminue lorsque la distance de collecte à partir de la sortie de tuyère augmente (Figure IV-13). A 4cm, une valeur moyenne de 2,30 est obtenue pour ξ tandis qu'elle est seulement de 1,93 à 5cm et de 1,63 à 6cm.

Les valeurs de ξ ainsi obtenues avec notre procédé pour des particules de zircone (~ 2) sont plus faibles que celles obtenues pour de plus grosses particules (22-45 μm) utilisées en projection classique (~ 5) [58]. De telles valeurs peuvent être expliquées par des valeurs plus faibles des nombres de Reynolds et de Weber à l'impact.

Les nombres de Reynolds et de Weber sont définis ainsi : $Re = \frac{\rho v d}{\mu}$ et $We = \frac{\rho v^2 d}{\sigma}$

avec ρ masse volumique de la particule considérée, v vitesse de la particule, d diamètre de la particule, μ viscosité de la particule et σ tension de surface de la particule.

La formule de Madejski [57] fait intervenir ces nombres, considérés juste avant à l'impact, en corrélation avec le degré d'étalement: $\frac{3\xi^2}{We} + \frac{1}{Re} \left(\frac{\xi}{1.2941} \right)^5 = 1$. La valeur moyenne du degré

d'étalement est $\xi=2$. Si on considère une particule où $\xi=2$, on obtient l'équation $\frac{12}{We} + \frac{8.8}{Re} = 1$.

Si on néglige le terme d'énergie de surface à l'impact, comme c'est habituellement le cas en projection classique (nombre de Weber élevé), on obtient $Re=8.8$. L'équation complète (équation du second degré en v) est obtenue après développement de tous les termes et

simplification : $\frac{\rho d^2}{\mu \sigma} v^2 - 8.8 \frac{d}{\sigma} v - 12 \frac{d}{\mu} = 0$. La solution positive de cette équation est la

solution physique : $v_p = \frac{1}{\rho d} \left(4.4 \mu + \sqrt{19.36 \mu^2 + 12 \sigma \rho d} \right)$

La résolution mène, pour une particule de 1 μm de diamètre à une température de 3200 K, (en prenant $\rho=5700 \text{ kg.m}^{-3}$, $\mu=0,034 \text{ Pa.s}$, $\sigma =0,5 \text{ N.m}^{-1}$) à une vitesse d'impact v_p de 68 m/s ($Re=11,4$, $We=52,7$) pour une particule de 1 μm de diamètre tandis que pour une particule de 500 nm on obtient $v_p=122 \text{ m/s}$ ($Re=10,2$, $We= 84,8$). Une valeur de $Re \sim 10$ est obtenue pour notre taille de particules. Durant l'étalement We diminue très vite et les forces

liées à la tension de surface jouent un rôle important sur l'étalement de la particule spécialement à sa fin. Ce calcul très simplifié ne donne donc qu'une indication sur la vitesse des particules, mais les vitesses ainsi obtenues sont plus faibles que celles obtenues au chapitre III qui étaient estimées à 250 m/s. Une explication possible pour cette différence est que, étant donné la faible taille des particules, la solidification intervient au cours du processus d'étalement encore plus vite que pour des particules de grande taille et ainsi diminue le degré d'étalement qui serait obtenu sans solidification (pour une particule de 1 μm de diamètre à 3200K et de vitesse 250m/s on devrait obtenir $Re \sim 40$ et $\xi \approx 2,7$). De plus, l'inertie thermique des particules est faible et dès que la distance augmente après 4 cm, comme montré par les lamelles collectées, leur refroidissement est important et de plus leur vitesse diminue d'où une diminution de ξ .

Avec une valeur moyenne de $\xi=2$, les épaisseurs prédites par les formules (1) et (2): $h = \frac{d_p}{1.5\xi^2}$ sont $h=80$ nm pour $d_p= 500$ nm et $h=30$ nm pour $d_p= 200$ nm ce qui est en bon agrément avec les résultats expérimentaux.

IV.2.2.3. Structure cristalline observée

Les images obtenues à l'AFM montrent que les lamelles ont une microstructure similaire à celles des lamelles obtenues en projection classique (Figure IV-14), avec des micro-colonnes croissant perpendiculairement au substrat et dont la taille est comprise entre 20 et 100 nm pour une lamelle de 1 μm de diamètre. Néanmoins la distribution de taille n'est pas aussi régulière qu'en projection classique ce qui montre que le refroidissement n'est pas aussi uniforme sur toute la surface de la lamelle. Ceci est probablement dû à la pression d'impact beaucoup plus faible et aux effets de tension superficielle importants en fin d'étalement. En projection classique, la taille moyenne des colonnes est comprise entre 100 et 400 nm et dépend du taux de refroidissement de la lamelle.

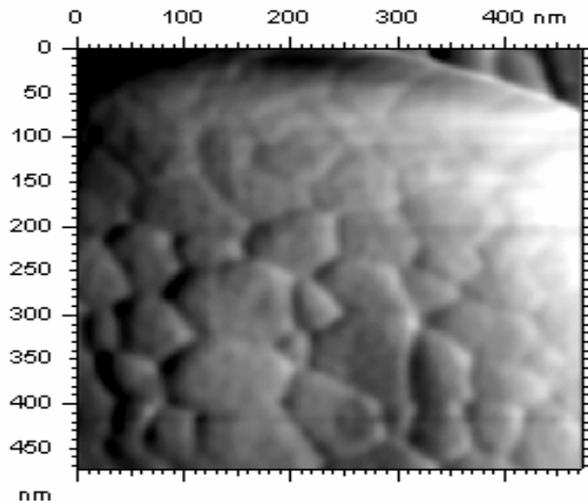


Figure IV-14 : vue de dessus d'une lamelle (diamètre 1 μm) montrant une structure colonnaire.

Des analyses par diffraction des rayons X faites sur des dépôts montrent que notre zircon stabilisé à 13% en masse d'yttrine cristallise sous la forme cubique (Figure IV-15) et donc que la structure cristalline initiale de la poudre est conservée.

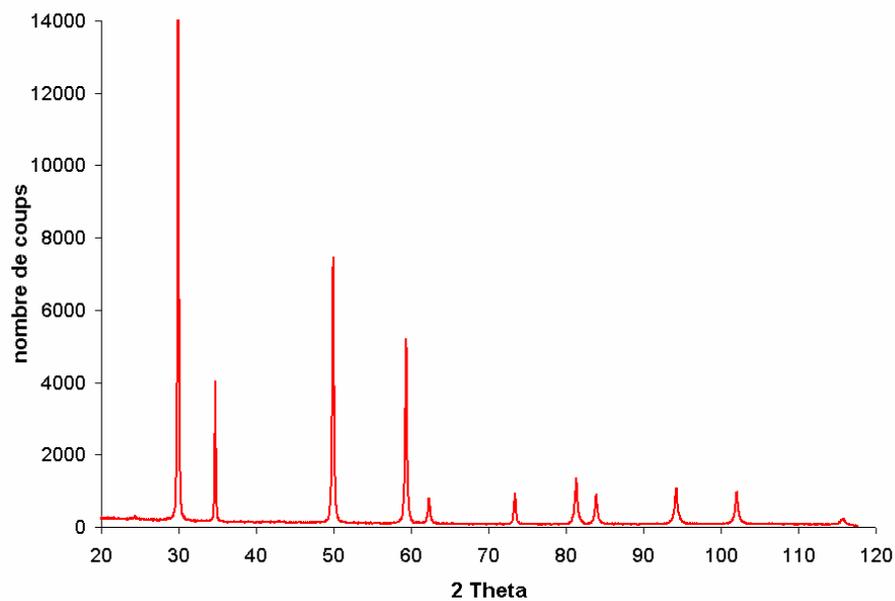


Figure IV-15 : Diagramme de diffraction des rayons X sur un dépôt de zircon

IV.2.2.4. Taille critique de lamelles

Le refroidissement brutal des particules lors de leur solidification sur le substrat crée des contraintes de trempe. L'intensité de ces contraintes étant en général supérieure à la limite élastique du matériau (de l'ordre de 100MPa en tension), des mécanismes de relaxation

rentrent alors en jeu pour les accommoder. Le principal mécanisme pour les céramiques est la microfissuration. Nous avons pu observer qu'il existe une taille critique pour les lamelles de zirconium en dessous de laquelle elles ne sont plus microfissurées comme en projection classique (Figure IV-16). Cette taille est proche de $5\mu\text{m}$.

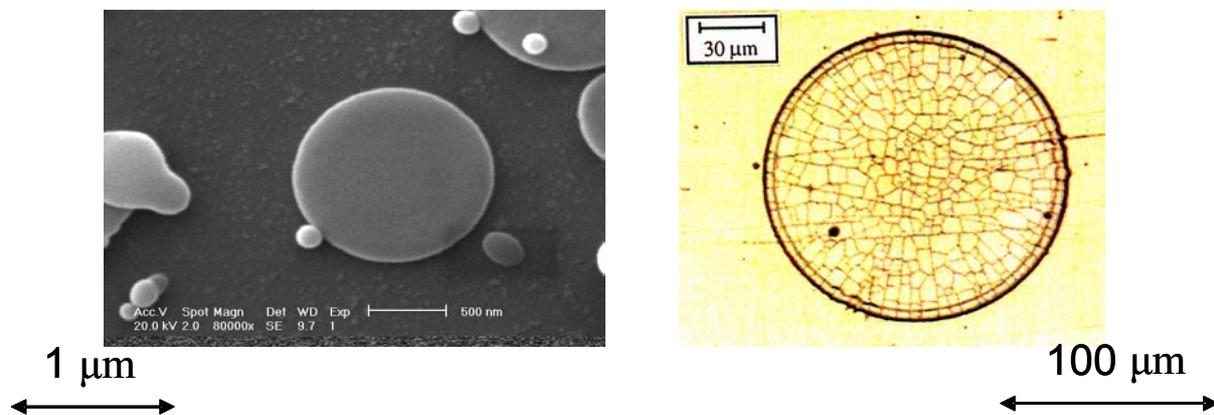


Figure IV-16 : Comparaison de lamelles de zirconium yttrifié de tailles différentes

IV.2.3. Influence de la température du substrat et de sa rugosité

IV.2.3.1. Etude du chauffage du substrat

a) Présentation du système de chauffage

Le système permettant de préchauffer les substrats est un four composé de deux blocs de cuivre, chacun équipé d'un crayon chauffant de puissance maximale 250 W. L'ensemble est calorifugé avec de la laine de verre. Le substrat, fixé au pendule, est introduit entre les deux blocs de cuivre pour être chauffé et il est relâché lorsqu'il a atteint la température souhaitée (Figure IV-17).

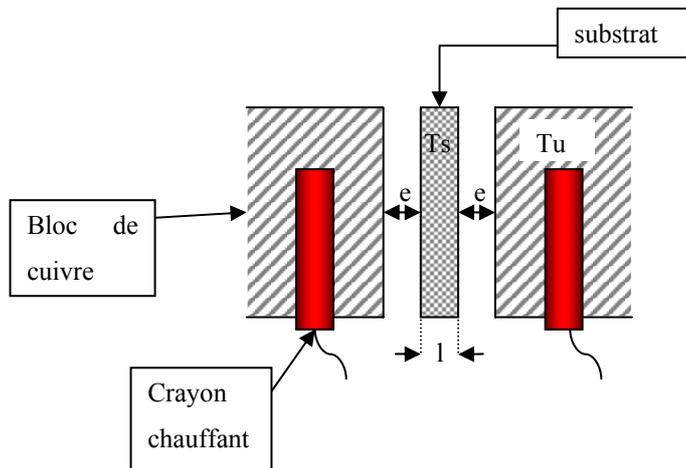


Figure IV-17 : Schéma du four

La température des blocs de cuivre est contrôlée par un thermocouple de type K, celle-ci est mesurée grâce au multimètre KEITHLEY 2000 et directement affichée dans le programme *Test Point* par conversion de la f.e.m délivrée par le thermocouple. Le four est maintenu à une température donnée et ensuite les substrats sont chauffés à la température voulue en étant laissés dans le four le temps nécessaire. Il a donc fallu déterminer la courbe de montée en température du substrat en fonction du temps, une fois celui-ci introduit dans le four.

b) Calcul de la montée en température du substrat

Le bilan thermique s'écrit :

$$mC_p \frac{\partial T_s}{\partial t} = 2Sh_c(T_u - T_s) + 2S\varepsilon\sigma(T_u^4 - T_s^4), \text{ avec :}$$

m : masse de la plaquette (kg)

ε : émissivité

C_p : chaleur massique de la plaquette (J/kg.K)

h_c : coefficient d'échange par conduction (W/m².K)

S : surface de la plaquette (m²)

σ : constante de Stefan

$$\sigma = 5,67.10^{-8} \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-4}$$

T_s : température du substrat (K)

T_u : température du four (K)

Le nombre de Grashoff est défini par : $Gr_L \equiv \frac{g\beta(T_s - T_u)L^3}{\nu^2}$ avec :

g accélération de la pesanteur ($m.s^{-2}$) β coefficient thermodynamique ($1/T$ pour un GP)
 L dimension caractéristique (m) ν viscosité cinématique (m^2/s)

Une estimation du nombre de Grashoff mène à une valeur proche de 10, ce qui signifie que l'échange de chaleur est dû seulement à de la conduction à travers la fine couche d'air. De plus, la faible épaisseur du substrat et sa bonne conductivité thermique font que le nombre de Biot est très inférieur à 1 donc la température est uniforme dans la plaquette.

Une résolution analytique peut être effectuée pour l'équation précédente, en posant un coefficient d'échange constant h tel que :

$$\frac{\partial T_s}{\partial t} = \frac{2hS}{mC_p}(T_u - T_s) \quad \text{avec} \quad h = h_c + h_r \quad \text{et} \quad h_c = \frac{K_{air}}{e}$$

$$h_r \cong 4\varepsilon\sigma\left(\frac{T_u + T_{s_0}}{2}\right)^3$$

$$\text{D'où } T_s = T_{s_0} + (T_u - T_{s_0})\left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}\right) \text{ avec } T_{s_0} = T_s(t=0) \text{ et } \tau = \frac{mC_p}{2hS}$$

A l'aide d'Excel on peut obtenir la courbe de montée en température du substrat en fonction du temps et également en fonction de la température du four. Un exemple de cette courbe est donné sur la Figure IV-18 lorsque le four est à 500°C et que le substrat est en acier inoxydable. ($e = 1,5mm$; $l = 1mm$; $m = 15g$). Le coefficient d'échange correspondant, calculé à partir de la pente de l'exponentielle ($h = \frac{mC_p}{2S\tau}$), est : $h \sim 70 \text{ W/m}^2.K$.

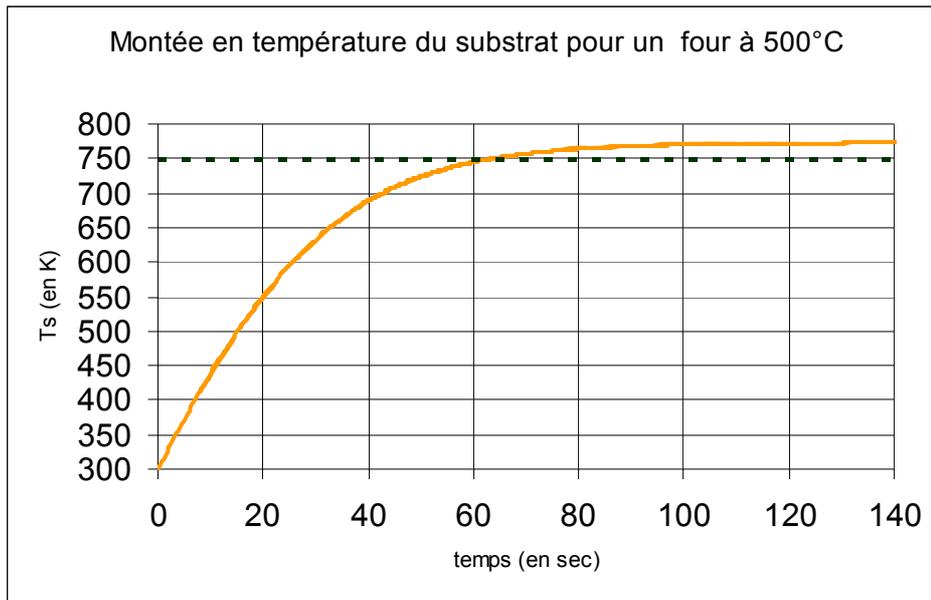


Figure IV-18 : Courbe de température d'un substrat en acier inox dans le four chauffé à 500°C

Pour avoir la température de substrat souhaitée, il suffit donc de déterminer le temps nécessaire à l'aide de la courbe adéquate (dépend de la température du four, du matériau, de l'épaisseur du substrat, etc...). Pour valider ce modèle, des mesures calorimétriques ont été effectuées.

c) Vérification du modèle par calorimétrie

La température du four a été fixée à 500°C. La courbe (Figure IV-18), permet de connaître, pour un temps de chauffage donné, la température du substrat calculée par le modèle.

Les essais par calorimétrie ont été effectués pour trois températures de substrat correspondant chacune à un temps de séjour caractéristique dans le four. Une fois ce temps écoulé, le substrat est rapidement retiré du four et est plongé dans un b cher contenant de l'eau dont la masse et la température initiale sont connues. Immédiatement après la chute, une faible quantité d'eau m' est vaporisée, puis la température de l'eau augmente progressivement pour se stabiliser à la température T. L'expression suivante permet de calculer la température du substrat avant qu'il soit plongé dans l'eau.

$$T_s = T + \frac{m' L_f}{m_{acier} C_{acier}} + \frac{m_{eau} C_{peau}}{m_{acier} C_{acier}} (T - T_{eau})$$

avec

m' = masse
 d'eau vaporisée
 L_f = chaleur
 latente de vaporisation
 T = température
 finale de l'eau et du
 substrat
 T_{eau} = température
 initiale de l'eau
 T_s = température
 du substrat chauffé

Les résultats de ces essais, en négligeant m' , sont reportés dans le Tableau IV-3:

Valeurs données par le modèle		Valeurs données par calorimétrie
Temps caractéristique (s)	Température du substrat (K)	Température du substrat (K)
3,5	350	344
11	450	438
20	550	530

Tableau IV-3 : Comparaison de la température donnée par le modèle et par la calorimétrie

Les résultats obtenus par calorimétrie sont donc en accord avec le modèle et ce dernier a donc utilisé par la suite.

d) Influence du préchauffage sur les lamelles collectées

L'ensemble des résultats présentés dans ce paragraphe concerne des particules de zircone projetées avec la torche à plasma d'arc munie d'une tuyère de 6mm, sur des substrats

en verre polis ($Ra \sim 0.02 \mu\text{m}$). Pour une intensité de courant d'arc de 400A, un plasma Ar/H₂ 45/15 NL/min et une distance de tir de 4cm.

Les résultats obtenus après observation au MEB sont présentés sur la Figure IV-19.

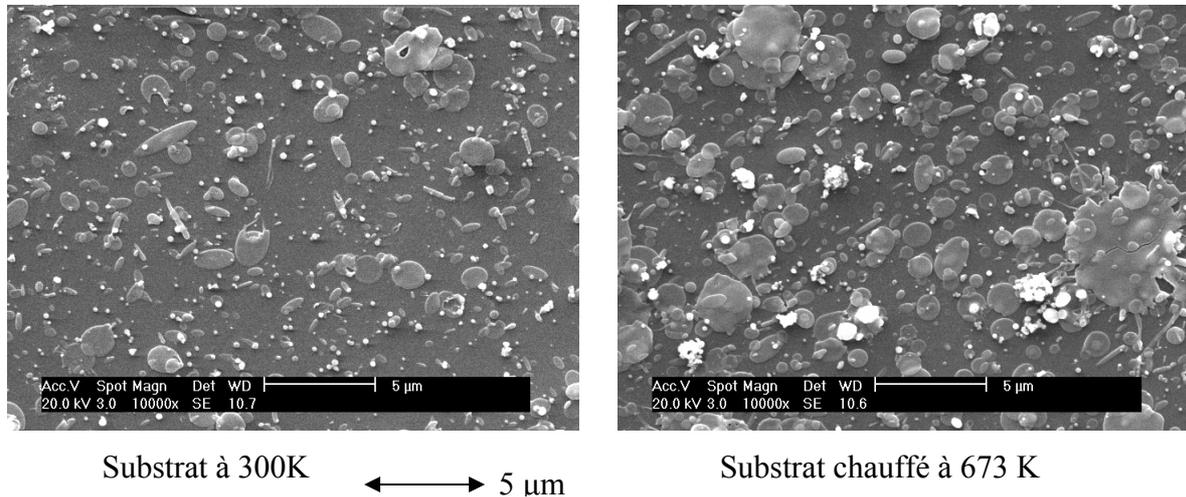


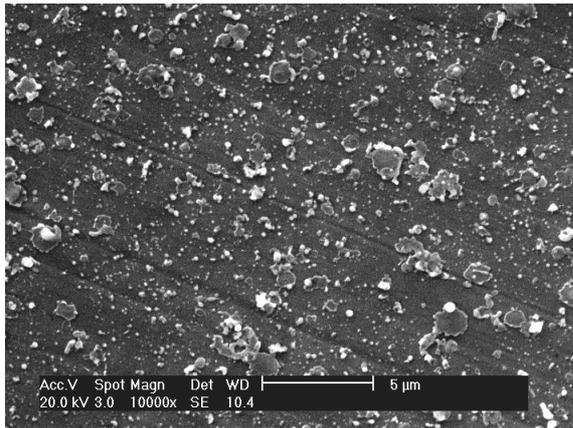
Figure IV-19 : micrographies MEB de particules étalées de zircone, recueillies à 4 cm de la sortie de tuyère, sur des substrats en verre poli ($Ra \sim 0,02 \mu\text{m}$).

Les résultats de cette analyse montrent une certaine influence du préchauffage du substrat en verre poli. En effet, lorsque celui-ci est préchauffé, on observe d'une part que les particules sont mieux étalées et d'autre part qu'elles sont en plus grande quantité ce qui signifie que le préchauffage permet dans ces conditions une meilleure adhérence. Lorsque le substrat est chauffé, les lamelles présentent un bon contact avec le substrat comme en atteste la présence de microfissures

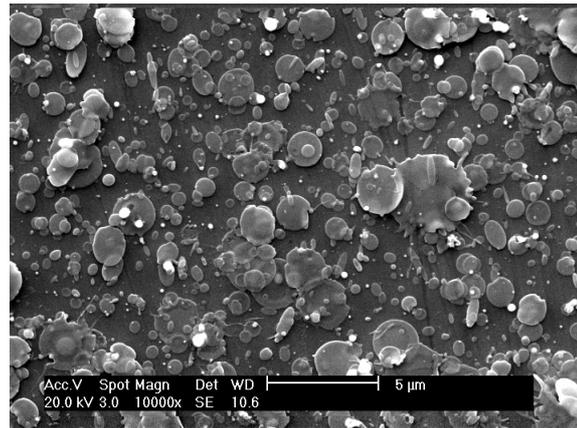
Les résultats précédents ont montré que sur un substrat en verre, le préchauffage de celui-ci entraînait un étalement et un accrochage mécanique plus important. Par la suite nous avons voulu travailler sur des substrats en acier inoxydable (316L) en vue de nous rapprocher des conditions industrielles.

La torche a été utilisée à une intensité de courant d'arc de 500A, avec un gaz plasmagène Ar/H₂ 45/15 NL/min. Le substrat a été poli jusqu'à un Ra de 0,02 μm et placé à 4cm de la sortie de la torche pour la collecte de particules.

La Figure IV-20 montre le résultat de l'observation au MEB des particules collectées.



Substrat "froid"



Substrat chauffé à 400°C

Figure IV-20 : micrographies MEB de particules étalées de zircone recueillies à 4 cm sur des substrats d'acier inoxydable 316L polis à un $Ra \sim 0,02 \mu\text{m}$.

Il y a un effet clair de l'influence de la température du substrat sur la morphologie des lamelles et sur le nombre collecté lorsque le substrat est de l'acier inox. Quand aucun préchauffage n'est appliqué, peu de lamelles sont collectées et elles sont de forme irrégulière. Une température de préchauffage de 400°C pour des substrats en acier inox conduit à l'obtention de lamelles en forme de disques, avec un meilleur étalement apparent. Cela peut être expliqué par un meilleur mouillage [59], mais c'est plus vraisemblablement dû à la désorption des condensats et adsorbats à la surface du substrat lorsqu'une température critique appelée température de transition est atteinte [60],[61]. Au-dessus de 500K, au fur et à mesure que la température augmente, différentes compositions et épaisseurs de couches d'oxydes se forment à la surface du substrat en acier inoxydable, ce qui induit une réduction de l'adhésion du dépôt [62]. Néanmoins, avec l'acier inoxydable la croissance de la couche d'oxyde aussi bien que son changement de composition ne deviennent significatifs que pour des temps de chauffage supérieurs à 600s. Ainsi, dans notre cas, chauffer pendant 40s pour atteindre une température de 673K ne modifie pas la formation des lamelles du fait de l'épaisseur ou de la composition de la couche d'oxyde en surface.

e) Influence de la rugosité des substrats

Afin de mettre en évidence l'influence de la rugosité du substrat, nous avons utilisé différents niveaux de polissages (des papiers à grains de plus en plus fins, le polissage étant manuel) :

- Substrat polis de 180 à 500 → $R_a \sim 0.3 \mu\text{m}$
- Substrat polis de 180 à 1000 → $R_a \sim 0.1 \mu\text{m}$
- Substrat polis de 180 à 4000 → $R_a \sim 0.02 \mu\text{m}$

Les conditions expérimentales utilisées pour cette expérience étaient une intensité de courant d'arc de 500 A et un gaz plasmagène Ar/H₂ 45/15 NL/min. La température du substrat était de 400 °C et la distance de tir de 4cm.

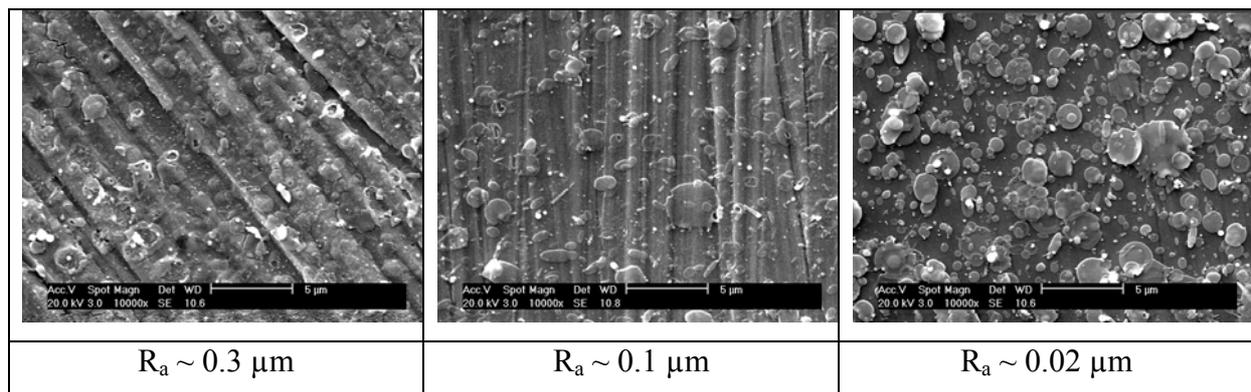


Figure IV-21 : micrographies MEB de particules étalées de zircone recueillies à 4 cm à 500A sur des substrats à 400°C de différentes rugosités. \longleftrightarrow 5 μm

La rugosité de surface des substrats est indispensable pour assurer une adhérence optimale des particules. En projection classique, les substrats sont sablés pour leur donner une certaine rugosité ($R_a \sim 4 \mu\text{m}$) afin de faciliter l'accrochage, essentiellement mécanique, des particules au substrat. Les résultats donnés par le MEB nous montrent qu'une rugosité importante entraîne une adhérence réduite et donc une densité de particules plus faible. On peut penser dans ce cas ($R_a \sim 0.3 \mu\text{m}$ et $R_a \sim 0.1 \mu\text{m}$) que les aspérités sont trop importantes et bloquent l'étalement des particules liquides. En projection classique le R_a utilisé est de 4 μm , ce qui donne un R_t de 32 μm , proche de la taille moyenne des particules injectées (30 μm) qui en retour correspondent à des lamelles de 60 à 120 μm de diamètre sur substrat lisse et donc couvrent parfaitement les aspérités. Etant donné la taille de nos particules, un R_a de 0,1 μm donne un R_t de 0,8 μm ce qui est proche de la taille moyenne des particules (0,5 μm) et, par analogie avec la projection classique, le substrat est rugueux. Un R_a de 0,3 μm donne une surface très rugueuse pour nos particules. Par contre une surface avec un R_a de 0,02 μm se rapproche plus d'une surface polie pour ces particules.

IV.3. Empilement des lamelles et construction du dépôt

La construction du dépôt se fait par empilement successif de lamelles résultant de l'écrasement des particules (Figure IV-22).

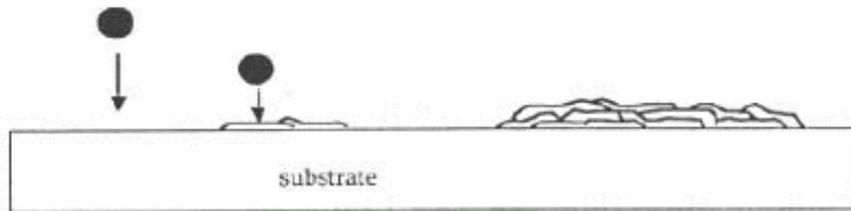
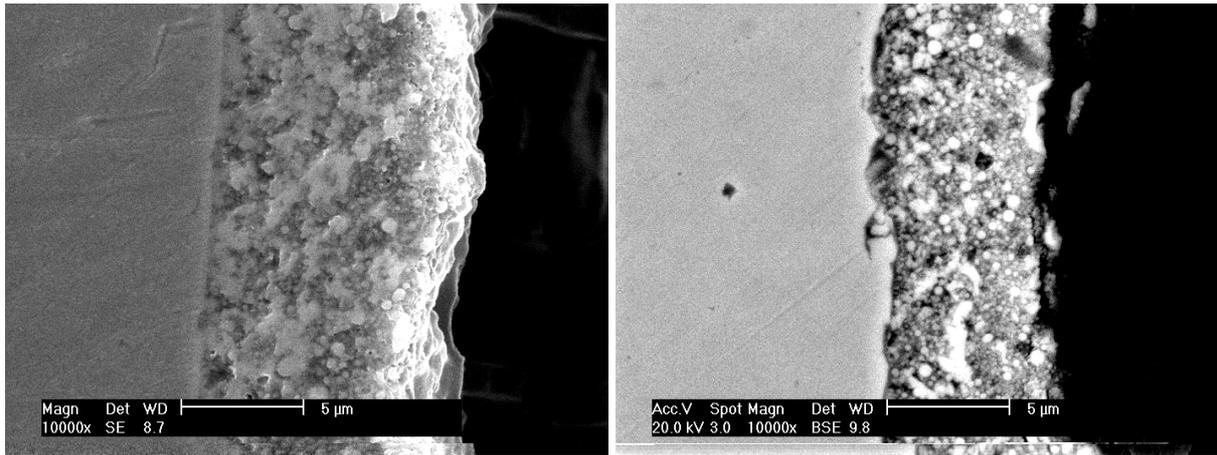


Figure IV-22: construction du dépôt par empilement de particules étalées.

En faisant varier les conditions de projection, différents types de dépôts peuvent être obtenus, plus ou moins dense.

IV.3.1. Injection interne

Des dépôts réalisés au CEA Le Ripault, par injection interne de suspension à 7% en masse ont montré une structure plutôt poreuse (Figure IV-23). Les conditions expérimentales étaient les suivantes : mélange plasmagène Ar-H₂-He 40/15/50 NL/min, torche PTF4 avec une tuyère de diamètre interne 6mm et intensité de courant d'arc 500A. Le substrat, en acier inoxydable 316L, est placé sur un porte-substrat mis en rotation et la torche se déplace verticalement. La vitesse relative torche/substrat était de 2m/s. Le substrat est refroidi par CO₂ liquide pour être maintenu à environ 30°C.



substrat poli (Ra~0,02 μm)

substrat sablé (~2μm)

Figure IV-23 : exemple de dépôts obtenus par injection interne.

Un problème majeur de l'injection interne de suspension dans un prolongement de tuyère est le phénomène de « clogging » qui intervient au bout de plusieurs minutes d'injection. Il se caractérise par une accumulation progressive du matériau injecté (ici la zircone) à l'état fondu sur la paroi de la tuyère sous forme de flaque. Celle-ci est entraînée par l'écoulement du plasma vers l'extérieur de la tuyère et finit par se détacher sous forme de gouttes de plusieurs dizaines de microns de diamètre. Ce phénomène est très préjudiciable à l'obtention de dépôts denses et homogènes en structure puisqu'il est une source de porosité et d'inclusions de grosses particules dans le dépôt (Figure IV-24). Un autre problème est le manque de contrôle du bon déroulement de l'injection, possible en injection externe.

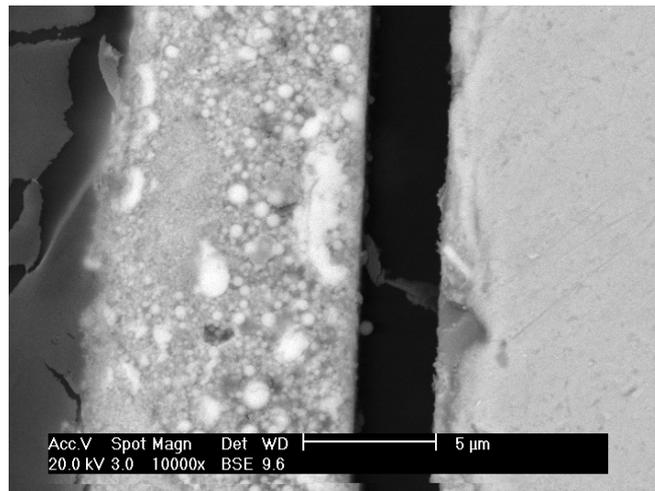


Figure IV-24 : Présence d'hétérogénéités au sein des dépôts obtenus par injection interne.

IV.3.2. Injection externe

Les photos présentées ci-dessous correspondent à des cordons réalisés au laboratoire SPCTS. Les torches utilisées étaient des torches PTF4 dont les tuyères ont un diamètre interne de 6mm. L'intensité du courant d'arc est de 500A. Les substrats sont en acier 316L polis ($Ra \sim 0,02 \mu\text{m}$). La Figure IV-25 présente des dépôts obtenus sans préchauffage du substrat et la Figure IV-26 des images du dépôt b) avec plus de détails sur la structure

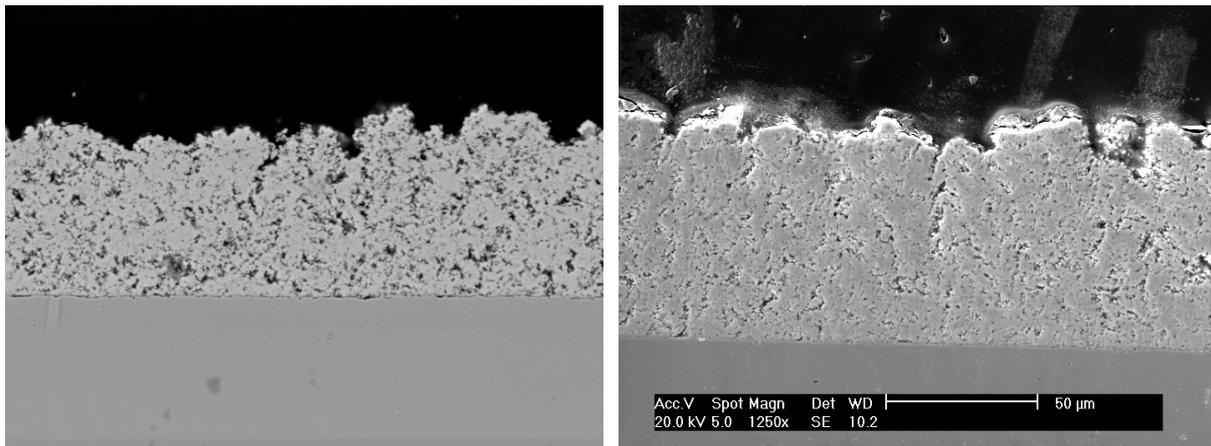


Figure IV-25 : exemple de dépôts obtenus par injection externe.

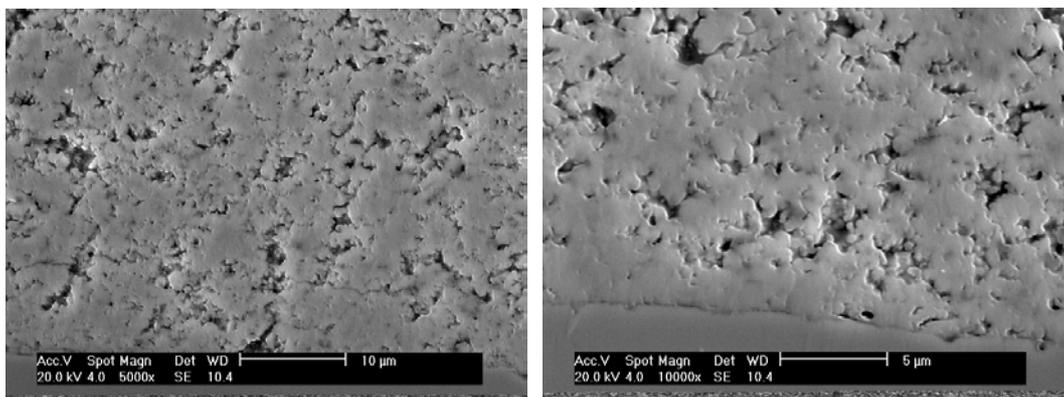


Figure IV-26 : Détails de la structure du dépôt b) de la Figure IV-25.

Préchauffer le substrat à 300°C avec un mélange binaire Ar/H₂ 45/15 NL/min permet l'obtention de dépôts relativement denses (Figure IV-27).

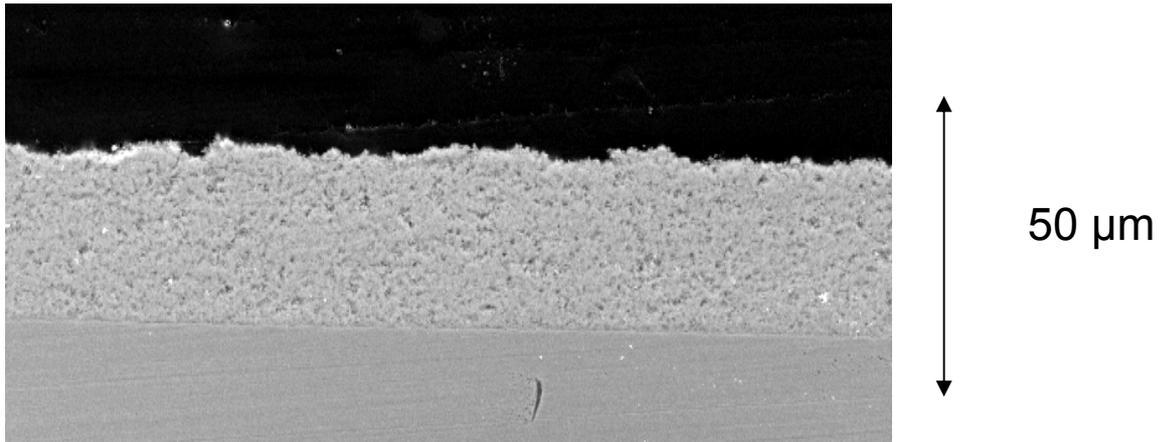
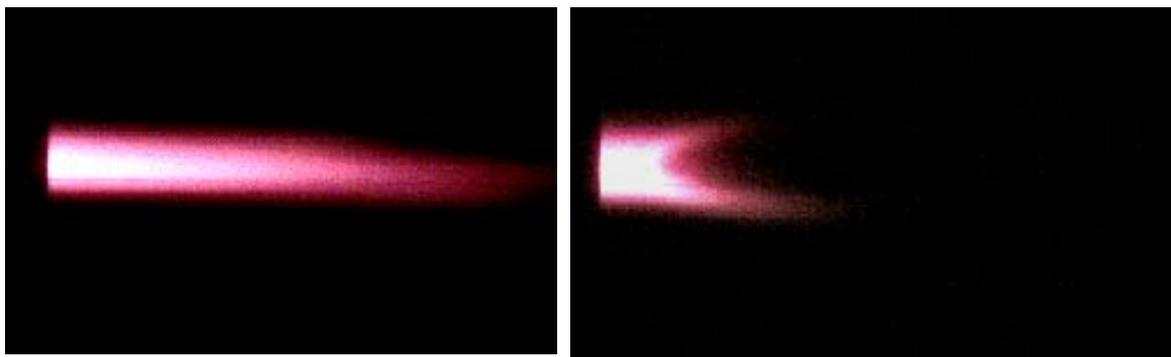


Figure IV-27 : dépôt relativement dense obtenu par injection externe.

L'injection externe permet d'éviter tout problème de clogging et autorise une surveillance de l'injection en continu. Les dépôts obtenus sont homogènes dans leur structure sans présenter d'inclusions et différentes porosités peuvent être obtenues en jouant sur les paramètres expérimentaux.



Sans injection

Avec injection

Figure IV-28 : Contrôle visuel de l'injection de suspension.

IV.3.3. Comparaison de structure dépôt classique/ dépôt obtenu par injection de suspension

On peut s'attendre à avoir avec notre procédé une structure lamellaire du dépôt beaucoup plus fine qu'en projection classique. Une vue en coupe d'un dépôt obtenu par un mélange de suspensions d'alumine et de zircone (ce qui permet de mieux observer les empilements de particules au MEB) montre en effet un empilement de lamelles bien plus nombreuses et plus petites qu'en projection classique.

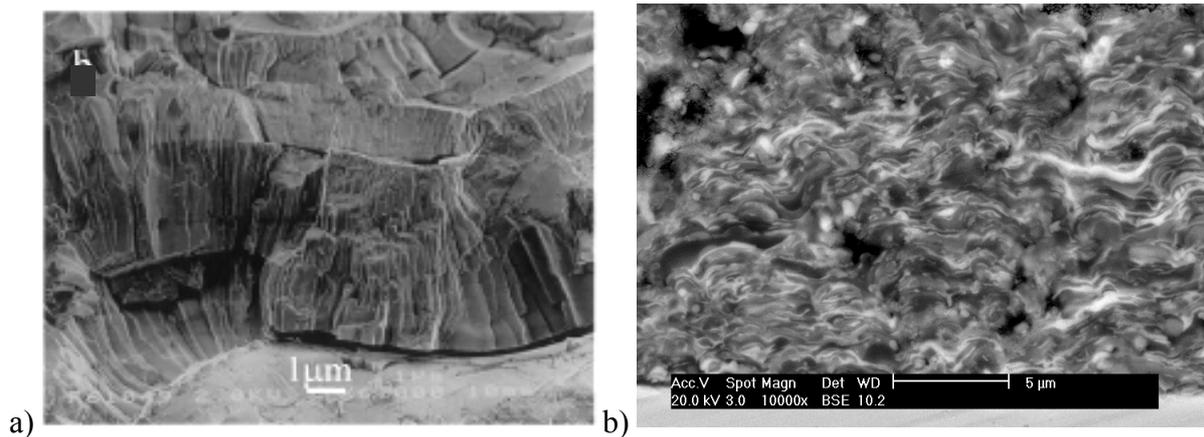


Figure IV-29 : différence de structure entre dépôt classique (zircone partiellement stabilisée) a) et dépôt réalisé par injection de suspension b).

IV.3.4. Vitesse de déposition

Les vitesses d'élaboration de dépôts par notre procédé sont estimées à $1\mu\text{m}\cdot\text{m}^2/\text{min}$. La vitesse est calculée en prenant en compte le temps réel d'exposition de la surface du substrat devant le jet de plasma, d'après l'épaisseur déposée durant le temps de l'expérience. Industriellement, pour permettre d'obtenir un dépôt d'épaisseur uniforme, les substrats sont disposés sur un porte-substrat en rotation et le déplacement vertical de la torche allié à ce mouvement de rotation permet de recouvrir les cordons de forme gaussienne afin d'obtenir une couche d'épaisseur constante. La vitesse de déposition indiquée correspond donc à un dépôt sur un cylindre dont la surface développée est 1 m^2 , la torche balayant de haut en bas la hauteur de ce cylindre. Le rendement pondéral de dépôt, mesuré pour des dépôts d'alumine par Wittmann-Ténèze [26], est lui proche de 50%.

IV.4. Conclusion

Dans ce chapitre l'étude de différents paramètres expérimentaux a été effectuée afin de déterminer des conditions où les particules sont à la fois fondues et possèdent une vitesse d'impact suffisamment élevée pour permettre l'obtention de lamelles bien étalées. La distance de collecte, la charge de la suspension, la composition du gaz plasmagène, le diamètre de tuyère et la nature, la température ainsi que la rugosité du substrat ont une influence sur le nombre de particules collectées et leur étalement. Des paramètres ont pu être fixés dans le but d'obtenir des dépôts le plus dense possible, et il est apparu que seule

l'injection externe de la suspension était à même de permettre la réalisation de couches relativement denses de quelques dizaines de microns d'épaisseur. Une observation de coupes de dépôts au MEB a montré que la structure des dépôts obtenus par injection de suspension est bien plus fine que celle obtenue en projection classique. Ce procédé ouvre des applications nouvelles à la projection plasma du fait des faibles épaisseurs pouvant être réalisées (quelques microns à la centaine de microns) et de sa structure très fine.

Conclusion générale

L'objectif de cette recherche était de déterminer des conditions de projection pour l'injection de suspension de poudres submicroniques dans un plasma d'arc soufflé, afin de réaliser des dépôts de zircone yttrée, les plus denses possibles, ayant une épaisseur de l'ordre de la dizaine de microns, et finement structurés. La réalisation de tels dépôts va de pair avec la compréhension des phénomènes mis en jeux, et des modèles simples ont été utilisés pour tenter d'expliquer les résultats expérimentaux.

Une étude bibliographique a permis de mieux cerner le contexte du sujet à partir des techniques d'élaboration de matériaux finement structurés ou de couches minces qui existent déjà, notamment par des procédés de projection thermique. Parmi ces derniers, l'un des plus prometteurs pour réduire les coûts de production est l'injection d'une suspension céramique dans un jet de plasma d'arc soufflé car il permet de réaliser des dépôts avec une vitesse bien supérieure aux techniques de couches minces, sur des grandes surfaces et à la pression atmosphérique, avec des installations déjà existantes.

Une bonne compréhension du fonctionnement des torches à plasma est nécessaire afin de déterminer les paramètres les plus pertinents dans l'obtention d'un jet de plasma avec des caractéristiques de vitesse et d'enthalpie voulues. Les torches utilisées dans cette étude ont été caractérisées à partir des mesures des grandeurs moyennes dans le temps : la tension d'arc moyenne, l'intensité du courant d'arc et les pertes thermiques. Une fois ces mesures réalisées l'enthalpie massique disponible dans le jet de plasma a pu être calculée. L'évolution de ces grandeurs en fonction de paramètres tels que le type de torche utilisé, le diamètre de tuyère-anode, le gaz plasmagène a été étudiée pour des intensités de courant d'arc différentes en expliquant le comportement de l'arc électrique à partir des phénomènes physiques impliqués.

Dans le procédé d'injection de particules submicroniques en suspension, le solvant doit pouvoir se fragmenter et se vaporiser facilement. L'éthanol a ainsi été préféré à un solvant comme l'eau pour sa plus faible tension de surface et sa chaleur latente de vaporisation moindre. Les suspensions réalisées doivent être à la fois les plus homogènes et les plus stables possible. Pour cela, il est nécessaire de désagglomérer la poudre en suspension et d'utiliser un dispersant approprié. Un ester phosphorique, le BeycoStat C213, qui permet

une répulsion électrostatique entre les particules a été utilisée. Des mesures de viscosité à l'aide d'un rhéomètre à contrainte imposée et des essais de sédimentation ont permis de déterminer que le pourcentage optimal en dispersant était de 2% de la masse de zircone utilisée. Une granulométrie de la suspension correspondante a révélé que l'essentiel des particules injectées avait une taille comprise entre 100 nm et 2 μm .

Deux systèmes d'injection ont été envisagés, ceux-ci étant à chaque fois terminés par une pastille de 0.5 mm d'épaisseur et percée en son centre d'un trou de diamètre final de 150 μm : une injection interne où l'injecteur est fixé sur un prolongateur de la tuyère et un injecteur externe visant la sortie de la tuyère. La pression d'injection permettant une bonne pénétration du jet de suspension dans le jet de plasma est de 0,4 MPa, ce qui correspond à un débit d'injection de suspension de 22 ± 1 mL/min. Pour étudier l'influence des paramètres expérimentaux sur l'état des particules en vol, un système de pendule a permis de collecter les lamelles correspondant à l'écrasement des particules, à différentes distances de la sortie de tuyère. La vitesse du pendule au niveau de l'axe de la tuyère est de 3,4 m/s et des particules sont collectées pendant une dizaine de millisecondes à différentes distances de la sortie de tuyère.

La compréhension des résultats expérimentaux ne pouvant se faire correctement sans avoir une idée des phénomènes physiques intervenant dans le traitement de la suspension par le jet de plasma, des modèles simples ont été utilisés afin de déterminer des ordres de grandeur et des temps caractéristiques. On a ainsi admis que le jet de plasma en sortie de tuyère était identique à celui qui est produit de manière isentropique à partir de conditions de réservoir. Une vitesse moyenne axiale du jet en sortie de tuyère peut être calculée en faisant le rapport de l'enthalpie massique mesurée expérimentalement sur une vitesse caractéristique des conditions expérimentales. Cette vitesse caractéristique dépend du coefficient γ de l'adiabatique (pris égal à 1,2 dans nos calculs), de la pression en sortie de tuyère (pression atmosphérique), du diamètre de tuyère et du débit massique de gaz plasmagène. Au final les valeurs moyennes de la vitesse calculées par ce modèle correspondent bien aux vitesses maximales mesurées expérimentalement lors d'études antérieures au laboratoire à un facteur 2 près qui correspond au rapport théorique entre la vitesse maximale et la vitesse moyenne pour un profil parabolique.

La pénétration du jet de suspension dans le jet de plasma a été étudiée en comparant la densité de la quantité de mouvement des deux jets respectifs. Il a été constaté que le jet de suspension possédait, dans nos conditions expérimentales, une densité de quantité de mouvement environ 10 fois supérieure à celles des jets de plasma considérés alors qu'en projection classique l'optimum correspond aux deux quantités de mouvement quasi égales. Cette différence peut être expliquée par le fait que le jet de suspension est fragmenté au fur et à mesure de sa pénétration dans le jet de plasma en gouttelettes qui vont être vaporisées rapidement. Pour évaluer ce qui arriverait à une goutte d'éthanol de 300 μm de diamètre entrant dans un milieu rapide et chaud, c.a.d un plasma Ar/H₂ 45/15 NL/min de vitesse 1000 m/s et de température 10000 K, des temps approximatifs de fragmentation et de vaporisation ont été calculés. Le processus de fragmentation a été trouvé de 3 ordres de grandeur plus rapide que celui de vaporisation (0,3 μs contre 500 μs), ce qui nous permet de dire que la fragmentation des gouttes issues du jet de suspension a lieu avant leur vaporisation. Par contre le diamètre des gouttelettes obtenues après fragmentation étant estimé, d'après calcul, à 3 μm , le temps de vaporisation de ces dernières est alors très rapide puisqu'il est inférieur à la microseconde.

Une fois que tout le solvant a été fragmenté et vaporisé, ce qui n'arrive, d'après différentes observations, qu'à environ 15 mm de la sortie de tuyère, les agglomérats de particules solides contenus dans chaque gouttelette sont chauffés et continuent à être accélérés. Les transferts de quantité de mouvement et de chaleur entre le jet de plasma et des particules de tailles 0,1 , 1 et 5 μm ont été considérés en prenant en compte certaines corrections. Celles-ci concernent les gradients de température importants dans la couche limite entourant chaque particule et les effets de non-continuité (effet Knudsen). Seule la force de traînée a été considérée pour l'accélération des particules. L'effet Knudsen a pour effet de réduire considérablement le coefficient de traînée C_D lorsque la taille de particules diminue. Mais, l'accélération étant proportionnelle à l'inverse du carré du diamètre de la particule, les particules les plus petites sont quand même celles qui suivent le plus facilement la vitesse du jet.

Après avoir calculé le temps nécessaire à une fusion complète de la particule et en s'appuyant sur le calcul des vitesses obtenues, la distance que doit parcourir la particule pour être entièrement fondue a été déterminée. Elle est de quelques millimètres pour des particules de 100 nm de diamètre, et proche de 2 cm pour une particule de 1 μm de diamètre. De même le refroidissement est d'autant plus rapide que la particule est petite, les particules de 100 nm

de diamètre se resolidifient sur quelques mm là où des particules de $1\mu\text{m}$ parcourt quelques cm avant de redevenir solides. Ainsi l'inertie thermique de petites particules est très faible. Ces résultats nous ont servi pour expliquer les résultats expérimentaux.

Les collectes de particules sur des substrats de verre passant dans le jet de plasma à différentes distances de la sortie de tuyère ont permis de voir l'influence des paramètres expérimentaux sur l'étalement des particules. A faible distance de la sortie de tuyère (2 cm) des particules infondues sont observées, ce qui confirme nos calculs pour des particules de $1\mu\text{m}$ et plus. Entre 4 et 6 cm la majorité des particules est fondue, puis au fur et à mesure que l'on s'éloigne de la sortie de tuyère, les particules se resolidifient et à 10 cm seules des particules sphéroïdisées sont collectées. Parmi les autres paramètres étudiés, un léger abaissement de la charge de la suspension a été favorable à un meilleur étalement des particules, la diminution du diamètre de tuyère et le passage d'un mélange binaire Ar/H₂ à un mélange ternaire Ar/H₂/He du mélange plasmagène a permis également d'augmenter légèrement le nombre de particules collectées.

Pour un plasma Ar/H₂ 45/15 NL/min et un diamètre de tuyère de 6 mm, le degré d'étalement des particules a été mesuré sur des substrats en verre et trouvé proche de 2. Ce degré d'étalement, plus faible que pour des particules de $30\mu\text{m}$ (~ 5) dans des conditions similaires peut s'expliquer par des nombres de Reynolds et de Weber bien plus faibles à l'impact. Une approche type Madejski donne des vitesses d'impact un peu plus petites que celles trouvées par nos calculs. La structure cubique de la poudre initiale est bien conservée dans nos dépôts où la zircone est complètement stabilisée, comme le confirme le diagramme obtenu par diffraction des rayons X. Une étude au microscope à force atomique a permis d'observer des microcolonnes de cristallisation, de taille comprise entre 20 nm et 100 nm, sur une lamelle de $1\mu\text{m}$ de diamètre.

Pour se rapprocher des conditions industrielles de dépôt, des collectes de particules ont été réalisées sur des substrats en acier inoxydable 316L. Les résultats montrent que, comme en projection classique, la température du substrat doit dépasser une certaine température dite de transition et sa rugosité doit être adaptée à la taille des particules impactantes, en l'occurrence pour nos particules un Ra de $0,02\mu\text{m}$. Des dépôts ont pu alors être réalisés au laboratoire tout comme sur des installations industrielles au CEA Le Ripault. Des inconvénients majeurs ont pu être mis en évidence pour l'injection interne, le phénomène de

« clogging » correspondant à une accumulation de zircone sur la paroi de la tuyère, et un manque de contrôle de l'injection. Le contrôle visuel du bon déroulement de l'injection et l'absence du phénomène de « clogging » font que l'injection externe de la suspension semble être actuellement le seul moyen envisageable industriellement pour réaliser des dépôts avec ce procédé. La vitesse de dépôt du procédé est assez élevée, puisque d'environ $1\mu\text{m.m}^2/\text{min}$ et le rendement proche de 50%. Les dépôts ont une structure bien plus fine que celle obtenue en projection classique et il est possible d'obtenir des dépôts soit relativement denses soit très poreux, en jouant sur les paramètres expérimentaux avec des épaisseurs comprises entre quelques microns et une centaine de microns.

Il reste cependant beaucoup d'études à faire avant de pouvoir passer au stade de procédé industriel. L'injection de la suspension dans le jet de plasma n'est sans doute pas encore optimale, il serait par exemple intéressant de trouver un moyen pour déterminer la meilleure pression d'injection ou d'essayer des diamètres de trou d'injection différents. La construction du dépôt reste à élucider, il semble que des particules de taille de 100nm et moins lorsqu'elles sont tirées avec des particules de $1\mu\text{m}$ soient néfastes car elles seraient incluses dans le dépôt sans être fondues et pourraient être une source de porosité ou de mauvaise cohésion non souhaitée. La distance de projection pose aussi un problème, surtout si des dépôts denses sont souhaités, celle-ci est comprise entre 4 et 6 cm de la sortie de tuyère, et le contrôle de la température du substrat, et donc son refroidissement, est vraiment un paramètre critique. Les propriétés des dépôts obtenus (porosité, propriétés mécaniques, électriques, thermiques...) et les techniques de caractérisation restent à déterminer.

Enfin le procédé doit permettre de réaliser des gradients de composition ou de porosité tout comme des composites, si différentes suspensions avec des débits d'injection réglables sont utilisées. Il serait aussi intéressant de vérifier si l'injection d'un sol (particules de 10 nm de diamètre) permettrait l'obtention d'un dépôt car apparemment avec les conditions de tir utilisées, à moins que les nanoparticules ne s'agglomèrent avant de fondre (ce qui réduit l'intérêt d'utiliser de si fines particules), des particules de diamètre inférieur à 100 nm ont une inertie thermique et une énergie cinétique trop faible pour s'étaler sur le substrat.

Bibliographie

- [1] O. YAMAMOTO *Solid oxide fuel cells: fundamental aspects and prospects*. Electrochimica Acta. Vol. 45 (2000) 2423-2435.
- [2] F. GITZHOFER, M. BOULOS, J. HEBERLEIN, R. HENNE, T. ISHIGAKI, T. YOSHIDA. *Integrated Fabrication Processes for Solid-Oxide Fuel Cells using Thermal Plasma Spray Technology*. MRS bulletin (2000), July 2000 38-42.
- [3] G. SCHILLER, M. MÜLLER, F. GITZHOFER. *Preparation of perovskite powders and coatings by RF-suspension plasma spraying*. In Thermal Spray: Meeting the Challenges of the 21st Century, (Ed.) C.Coddet, (Pub.) ASM International, Materials Park, OH, USA (1998) 1363-1367.
- [4] T.HAURE, A. DENOIRJEAN, P. TRISTANT, H. HIDALGO, C.LENINIVEN, J.DESMAISONS, P.FAUCHAIS. *Alumina Duplex coating by multiprocesses: air plasma spraying and plasma enhanced chemical vapour deposition*. In Thermal spray 2001: new surfaces for a new millennium, (Ed.) C.C. Berndt, K.A. Khor, E.F. Lugscheider, (Pub.) ASM International, Materials Park, OH, USA. (2001) 613-619.
- [5] K.L. CHOY. *Chemical Vapor Deposition of Coatings*. Progress in Materials Science, Vol. 48, 2 (2003) 57-170.
- [6] S.P LU, J. HEBERLEIN, E. PFENDER. *Process study of thermal plasma chemical vapor deposition of diamond, Part I : substrate material, temperature and methane concentration*. Plasma Chem. and Plasma Proc. Vol. 12, 1 (1992) 35-53.
- [7] J.HEBERLEIN; O.POSTEL, S.GIRSHICK, P.MCMURRY, W.GERBERICH, D.IORDANOGLU, F.DIFONZO, D.NEUMANN, A.GIDWANI, M. FAN, N.TYMIAK. *Thermal plasma deposition of nanophase hard coating*. Surface and Coatings Technology Vol. 142-144 (2001) 265-271
- [8] N.P RAO, N.TYMIAK, J.BLUM, A.NEUMAN, H.J. LEE, S.L. GIRSHICK, P.H MCMURRY, J.HEBERLEIN. *Hypersonic plasma particles deposition of nanostructured silicon and silicon carbide*. J. Aerosol Sci. Vol. 29, 5/6, (1998) 707-720.
- [9] Y.ZENG, S.W.LEE, L.GAO, C.X.DING, *Atmospheric plasma sprayed coatings of nanostructured zirconia*. Journal of the European Ceramic Society Vol 22, 3 (2002) 347-351.
- [10] L.L.SHAW, D.GOBERMAN, R.REN, M.GELL, S.JIANG, Y.WANG, T.D.XIAO, P.R.STRUTT. *The dependency of microstructure and properties of nanostructured coatings on plasma spray condition*. Surface and Coatings Technology, Vol. 130 (2000) 1-8.

- [11] M.GELL, E.H JORDAN, Y.H.SOHN, D.GOBERMAN, L.SHAW, T.D.XIAO. *Development and implementation of plasma sprayed nanostructured ceramic coatings*. Surface and Coatings Technology Vol. 146-147 (2001) 48-54.
- [12] R.S. LIMA, A.KUCUK, C.C.BERNDT, *Bimodal distribution of mechanical properties on plasma sprayed nanostructured partially stabilized zirconia*. Materials Science and Engineering, Vol. A327 (2002) 224-232.
- [13] R.C. DYKHUIZEN, M.F. SMITH. *Gas dynamic principles of cold spray*. Journal of Thermal Spray Technology, Vol. 7, 2 (1998) 205-212.
- [14] M. GRUJICIC, J. R. SAYLOR, D. E. BEASLEY, W. S. DEROSSET AND D. HELFRITCH, *Computational analysis of the interfacial bonding between feed-powder particles and the substrate in the cold-gas dynamic-spray process..* Accepted 27 April 2003, to be published in Applied Surface Science, available at www.sciencedirect.com.
- [15] J. KARTHIKEYAN, C.M. KAY, J. LINDEMANN, R.S. LIMA, C.C. BERNDT. *Cold sprayed nanostructured WC-Co*. In Thermal spray 2001: new surfaces for a new millennium, (Ed.) C.C. Berndt, K.A. Khor, E.F. Lugscheider, (Pub.) ASM International, Materials Park, OH, USA. (2001) 383-387.
- [16] S. JIANSIRISOMBOON, S.G. ROBERTS, P.S. GRANT. *Low Pressure Plasma Spraying of Sol-Gel Al₂O₃/SiC nanocomposite coatings*. In Thermal spray 2001: new surfaces for a new millennium, (Ed.) C.C. Berndt, K.A. Khor, E.F. Lugscheider, (Pub.) ASM International, Materials Park, OH, USA. (2001) 389-397.
- [17] Nanosteel company, 485 North Keller Rd, Suite100, Maitland, Fl 32751, USA.
- [18] J.BOER, W.BURCKHARDT. *Nanosize powders prepared by flame pyrolysis*. Key Engineering Materials, Trans Tech Publications, Switzerland, Vol. 132-136 (1997) 153-156
- [19] J. KARTHIKEYAN, C.C. BERNDT, J. TIKKANEN, J. REDDY, H. HERMAN. *Plasma spray of nanomaterial powders and deposits*. Mater. Science Engineering, Vol. A238 (1997), 275-286.
- [20] J. KARTHIKEYAN, C.C. BERNDT, J. REDDY, Y.J. WANG, A. KING, H. HERMAN. *Nanomaterial Deposits Formed by DC Plasma Spraying of Liquid Feedstock*. J. Am. Ceram. Soc. Vol. 81, 1 (1998), 121-128.
- [21] D. KOLMAN, J. HEBERLEIN AND E. PFENDER. *Influence of deposition parameters on diamond thermal plasma chemical vapor deposition with liquid feedstock injection*. Diamond and Related Materials, Vol. 7, 6 (1998) 794-801.
- [22] E. BOUYER, F.GITZHOFER, M.I. BOULOS. *Suspension plasma spraying of hydroxyapatite*. Proceeding of the 12th International Symposium on Plasma Chemistry, (Ed.)

- J. Heberlein, D.W. Erine, J.T. Roberts, (Pub.) University of Minnesota, Minneapolis, Vol. 2 (1995), 865-870.
- [23] F.GITZHOFER, E.BOUYER and M.I BOULOS, Suspension Plasma Spraying, U.S. Patent No.5 5,609,921 (1997).
- [24] R.KUMAR, P.CHEANG, K.A. KHOR. *RF Plasma processing of ultra-fine hydroxyapatite powders*. Journal of Materials Processing Technology Vol. 113 (2001) 456-462.
- [25] P.BLAZDELL, S.KURODA, *Plasma spraying of submicron ceramic suspensions using a continuous ink jet printer*, Surface and Coatings Technology Vol. 123 (2000) 239-246.
- [26] K.WITTMANN-TENEZE *Etude de l'élaboration de couches minces par projection plasma*. Thèse de 3^e cycle, Université de Limoges, n° 60-2001 (2001).
- [27] R.J PUGH, L.BERGSTROM *Surface and colloid chemistry in advanced ceramics processing*. Surface science series, Marcel Dekker Inc. Vol.51 (1994) 127-192.
- [28] M-P. PLANCHE. *Contribution à l'étude des fluctuations dans une torche à plasma. Application à la dynamique de l'arc et aux mesures de vitesse d'écoulement*. Thèse de 3^{ème} cycle, Université de Limoges, n° 37-1995, 1995
- [29] B. PATEYRON, G.DELLUC. *Logiciel TTWinner, ADEP*. Banque de données de l'Université de Limoges et du CNRS, (Ed.) Direction des Bibliothèques, des Musées et de l'Information Scientifique et Technique, France (1986). Le logiciel réactualisé en 2003 est disponible sur le site <http://www.ttwinner.free.fr>.
- [30] J.F COUDERT, C. DELALONDRE, P. ROUMILHAC, O. SIMONIN, P. FAUCHAIS. *Modeling and experimental study of a transferred arc stabilized with argon and flowing in a controlled atmosphere chamber filled with argon at atmospheric pressure*. Plasma Chem. Plasma Proc. Vol. 13, 3 (1993) 399.
- [31] E. PFENDER. *Electric arcs and arc gas heater*. In Gaseous electronics, (Ed.) M.N. Hirsch, H.J. Oskam, Academic New York:, Vol.1 (1978) 291.
- [32] E. PFENDER. *Generation and properties of non equilibrium plasmas*. International Summer School on Plasma Chemistry, chap. 2, (Ed.) E. Pfender, Japan (1987) 65
- [33] S.A WUTZKE, E. PFENDER, E.R.G ECKERT. *Study of electric arc behaviour with superimposed flow*. AIAA Journal, Vol. 5, 4 (1967) 707-713.
- [34] S. JANISSON. *Etude des jets de plasma et du traitement des particules en projection plasma avec mélanges ternaires de gaz en atmosphère et température contrôlées*. Thèse de 3^{ème} cycle, Université de Limoges, 1999.

- [35] J.F COUDERT, M.P PLANCHE, P. FAUCHAIS. *Velocity measurements of dc plasma jets based on arc root fluctuations*. Plasma Chemistry and Plasma Processing, Vol. 15, 1 (1995) 47–69.
- [36] O. LAGNOUX. *Projection de poudres métalliques par plasma d'arc soufflé à l'air libre- Etude de l'entraînement de l'air et de son influence sur l'oxydation des poudres en vol et des dépôts.*, Thèse de 3^{ème} cycle, Université de Limoges, n° 47-1999, 1999.
- [37] A. VARDELLE, P. FAUCHAIS, B. DUSSOUBS, N.J THEMELIS. *Heat generation and particle injection in a thermal plasma torch*. In Plasma Chemistry and Plasma Processing. Vol.18, 4 (1998) 551-574.
- [38] P.FAUCHAIS and A.VARDELLE. *Thermal Plasmas*. In IEEE Transactions on Plasma Science, Vol.25, 6 (1997) 1258-1280.
- [39] E. PFENDER, J. FINCKE, R. SPORES. *Entrainment of cold gas into thermal plasma jets*. Plasma Chemistry and Plasma Processing, Vol.11, 4 (1991) 529-543.
- [40] P. ROUMILHAC, J.F COUDERT, P. FAUCHAIS. *Influence of the arc chamber design and of the surrounding atmosphere on the characteristics and temperature distributions of Ar-H₂ and Ar-He spraying plasma jets*. Mat. Res. Soc. Symp. Proc. (Pub) Materials Research Society, Vol. 190 (1991) 227-237.
- [41] P.C HUANG, J.V HEBERLEIN, E. PFENDER. In Plasma Chemistry and Plasma Processing, Vol.15, 1 (1995) 25-46.
- [42] P.FAUCHAIS, A.VARDELLE and B.DUSSOUBS. *Quo vadis Thermal Spraying?* Journal of Thermal Spray Technology Vol.10, 1 (2001) 44-66.
- [43] O.BETOULE. *Influence des distributions de vitesse et de température du jet de plasma d'arc et de particules sur les propriétés des dépôts d'alumine*. Thèse de 3^e cycle, Université de Limoges, 1994.
- [44] P.ROUMILHAC. *Contribution à la métrologie et à la compréhension du fonctionnement des torches à plasma de projection et de rechargement à la pression atmosphérique*. Thèse de 3^e cycle, Université de Limoges, n°11-1990, 1990.
- [45] R. GREENWOOD, K. KENDALL. *Acoustophoretic studies of aqueous suspensions of alumina and 8 mol% yttria stabilised zirconia powders*. Journal of the European Ceramic Society Vol.20 (2000) 77-84
- [46] J.-E.DÖRING, R.VAßEN, D.STÖVER. *Influence of Carrier Gas Flow and Liquid Injection in the Plasma Jet on Plasma Characteristics During the Atmospheric Plasma Spray Process*. In Thermal Spray 2003: Advancing the Science & Applying the Technology, (Ed.)

- C. Moreau and B. Marple, (Pub.) ASM International, Materials Park, OH, USA (2003) 641-647.
- [47] T.CHARTIER, E. STREICHER, P. BOCH. *Phosphate esters as dispersants for the tape casting of alumina*, Am. Ceram. Soc. Bull, Vol. 66, 11 (1987) 1653-1655.
- [48] K.T.A. L. BURM, W.J GOEDHEER, D.C. SCHRAM. *The isentropic coefficient in plasmas*. Physics of plasmas Vol 6, 6 (1999) 2622-2627.
- [49] M.P PLANCHE, J.F COUDERT AND P.FAUCHAIS. *Velocity Measurements for Arc Jets Produced by a DC Plasma Spray Torch*. Plasma Chemistry and Plasma Processing. Vol 18, 2 (1998) 263-283
- [50] S.S. HWANG, Z. LIU, AND R.D. REITZ. *Breakup Mechanisms and Drag Coefficients of High Speed Vaporizing Liquid Drops*. Atomization and Sprays, Vol. 6 (1996) 353-376..
- [51] Y. P CHYOU AND E. PFENDER. *Behavior of Particulates in Thermal Plasma Flows*. Plasma Chemistry and Plasma Processing, Vol.9, 1 (1989) 45-71
- [52] M.I BOULOS, P.FAUCHAIS, A.VARDELLE AND E.PFENDER. *Fundamentals of Plasma Particle Momentum and Heat Transfer*. Plasma Spraying: Theory and Applications (ed) R.Suryanarayanan, (pub) World Scientific Publishing, (1993) 3-57
- [53] X. CHEN AND E. PFENDER. *Behavior of Small Particles in a Thermal Plasma Flow*. Plasma Chemistry and Plasma Processing, Vol.3, 3 (1983) 351-366
- [54] X. CHEN AND E. PFENDER. *Effect of the Knudsen number on Heat Transfer to a Particle Immersed into a Thermal Plasma* . Plasma Chemistry and Plasma Processing, Vol.3, 1 (1983) 97-114
- [55] P.FAUCHAIS, A.GRIMAUD, A.VARDELLE ET M.VARDELLE. *La projection par plasma : une revue*. Ann. Phys Fr. Vol 14 (1989) 261-310.
- [56] E.BOURDIN, P.FAUCHAIS, M.I BOULOS. Int. J. Heat and Mass Transfer. Vol 26 (1983) 567.
- [57] J. MADEJSKI.. *Solidification of droplets on a cold surface*. Int. J. Heat and Mass Transfer. Vol 19 (1976) 1009-1013
- [58] L.BIANCHI *Projection par plasma d'arc et plasma inductif de dépôts céramiques : mécanismes de formation de la première couche et relation avec les propriétés mécaniques des dépôts.*, Thèse de 3^{ème} cycle, Université de Limoges, n° 41-1995, 1999.
- [59] S.KURODA, P.BLAZDELL. *Suspension plasma spraying of ceramics using an ink jet printer*. In Tagungsband Conference Proceedings., (ed) E.Lugscheider; (pub.) DVS, Germany. (2002) 539-543

- [60] M.FUKUMOTO, E.NISHIOKA AND T.MATSUBARA. *Flattening and solidification behavior of a metal droplet on a flat substrate surface held at various temperatures*. Surface and Coatings Technology Vol.120-121 (1999) 131-137.
- [61] S.SAMPATH, X.JIANG. *Splat formation and microstructure development during plasma spraying: Deposition temperature effects*. Materials Science and Engineering A. Vol 304-306 (2001) 144-150.
- [62] J.PECH AND B. HANNOYER. *Influence of oxide layer promoted by d.c. plasma preheating on the adhesion coating and role of the initial surface pre-treatment*. Surface and Interface Analysis. Vol 30 (2000) 585-588.

Annexes

Annexe 1 : Microscopie Electronique à Balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB), ou Scanning Electron Microscopy (SEM) est une technique qui permet d'examiner des matières solides très variées sous différents aspects. Son principe de fonctionnement est simple: l'objet examiné est balayé par un faisceau focalisé d'électrons accélérés dans un canon sous vide.

Les caractéristiques fondamentales des MEB sont :

- résolution de 5 à 10 nm
- grandissement de 100 à 100000
- possibilité d'examen d'échantillons massifs
- très grande profondeur de champ qui donne une impression de vision tridimensionnelle.

Sous le bombardement, l'objet renvoie divers types de rayonnements qui peuvent être eux-mêmes captés, notamment:

-les électrons secondaires (SE) donnent une image purement réfléchie de la surface examinée

-les électrons rétrodiffusés, ou Back Scattering Electrons (BSE), rendent une image donnant une idée des différences de compositions locales.

-l'analyse spectrométrique par dispersion d'énergie des rayons X (EDS) permet de connaître la composition chimique locale de l'objet examiné.

L'échantillon est porté par une platine goniométrique permettant les divers mouvements de translation et de rotation nécessaires pour orienter l'échantillon par rapport au faisceau ou par rapport aux détecteurs. L'échantillon est généralement massif, il doit répondre aux conditions suivantes :

- supporter le vide
- supporter le bombardement électronique intense
- être suffisamment conducteur superficiellement pour écouler les charges

Préparation de l'échantillon

L'échantillon doit conduire superficiellement l'électricité pour éviter la formation de charges électriques qui perturbent l'émission électronique et déforment l'image. Dans le cas de matériaux isolants, il est donc nécessaire de rendre leur surface conductrice pour éliminer l'électricité statique. La meilleure méthode consiste à déposer une fine pellicule métallique par évaporation sous vide. On peut ainsi déposer une très faible couche d'un métal noble (ex. 20 Å d'or), si l'on vise surtout une très bonne image. En cas d'analyse locale de l'échantillon, le dépôt d'une couche de carbone est plus approprié.

Annexe 2 : Diffraction des rayons X

Principe de réalisation d'un diagramme X sur une poudre ou un dépôt

Un faisceau monochromatique, de longueur d'onde λ irradie l'échantillon polycristallin. Pour une famille de plans réticulaires quelconque, à condition que la distance interréticulaire correspondante d soit supérieure à $\lambda/2$, il existe un certain nombre, supposé grand, de grains pour lesquels cette famille de plan diffracte dans une direction caractérisée par l'angle θ tel que : $n\lambda = 2d\sin\theta$ (loi de Bragg), l'angle θ étant défini comme l'angle entre le faisceau diffracté et les plans qui diffractent. L'orientation des grains étant quelconque, les faisceaux diffractés par ces grains se répartissent sur un cône ayant pour axe le faisceau direct et de demi-angle au sommet 2θ . Chaque famille de plan donne ainsi lieu à un cône de diffraction, tous ces cônes ayant même axe et même sommet. L'enregistrement d'une section cylindrique de ces cônes de diffraction permet d'obtenir le diagramme de l'intensité diffractée en fonction de 2θ , celui-ci va permettre de caractériser la structure cristalline de l'échantillon.

RESUME

L'objectif de cette recherche était de déterminer des conditions de projection pour l'injection de suspension de poudres submicroniques dans un plasma d'arc soufflé, afin de réaliser des dépôts de zircone yttrée, les plus denses possibles, ayant une épaisseur de l'ordre de la dizaine de microns, et finement structurés. L'application visée est la réalisation d'électrolytes pour les piles à combustible à oxyde solide. La poudre de zircone yttrée (8% mol Y_2O_3) doit être désagglomérée et un dispersant est nécessaire pour réaliser une suspension qui soit adaptée au procédé, c.a.d possédant une charge massique assez élevée, une viscosité faible et une stabilité importante dans le temps.

Une bonne compréhension du fonctionnement des torches à plasma est nécessaire afin de déterminer les paramètres les plus pertinents dans l'obtention d'un jet de plasma avec des caractéristiques de vitesse et d'enthalpie voulues lorsque la suspension est injectée mécaniquement. Les mélanges plasmagènes utilisés dans cette étude étaient un mélange binaire Ar/H₂ et un mélange ternaire Ar/H₂/He

Des modèles simples ont été utilisés afin de déterminer des ordres de grandeur et des temps caractéristiques des phénomènes. Ainsi les gouttes de suspension pénétrant le plasma sont d'abord fragmentées en gouttelettes (~ 1 µs) qui vont ensuite se vaporiser (~ 1 µs). Les agglomérats sont alors chauffés et accélérés. Des calculs de temps caractéristiques de transfert dynamique et thermique ont permis d'expliquer les résultats de la collecte de particules en vol à différentes distances de la sortie de tuyère. Différents paramètres expérimentaux ont été étudiés et des conditions opératoires adaptées à l'obtention des dépôts recherchés ont pu être déterminées.

Mots-clés : Projection plasma, procédé, suspension, zircone yttrée

SUMMARY

The aim of this research was to determine d.c. spraying conditions when injecting a submicronic suspension in order to achieve yttria-stabilized zirconia coatings. These coatings must be as dense as possible, with a thickness of tens of microns and finely structured, so they could be used as electrolytes in SOFCs. The yttria-stabilized zirconia powder (8 mol% Y_2O_3) must be desagglomerated and a dispersant must be used in order to achieve a suitable suspension for the process. It must have a quite high powder load, a low viscosity and a good stability.

A good understanding of plasma torches working conditions is mandatory in order to determine the pertinent parameters to obtain a plasma jet with the desired velocities and enthalpies to treat mechanically injected suspension. The plasma gases used in this study were Ar/H₂ and Ar/H₂/He.

Simple models were used to determine orders of magnitude and characteristic times of implied phenomena. When entering plasma jet, suspension drops are first broken up (in about 1 µs) into small droplets which are then vaporized (in about the same time). Then agglomerates are heated and accelerated. Characteristics times of dynamic and thermic transfers allowed to explain the results of in-flight particles collection. Several experimental parameters have been studied and operating conditions were determined in order to obtain coatings adapted to SOFC's electrolyte.

Keywords : Plasma spraying, process, suspension, yttria-stabilized zirconia