

UNIVERSITE DE LIMOGES

UNIVERSITE DE SHERBROOKE

Faculté des Sciences

Faculté de Génie

Ecole Doctorale Sciences - Technologie-Santé
Laboratoire Sciences des Procédés Céramiques
et Traitements de Surfaces
(SPCTS)

Département de Génie Chimique
Centre de Recherche en technologies des
Plasmas
(CRTP)

N°d'ordre 2-2004

THESE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LIMOGES (France)

Discipline : Matériaux Céramiques et Traitements de Surfaces

&

Ph. D. DE L'UNIVERSITÉ DE SHERBROOKE (Canada)

Discipline : Génie Chimique

**Elaboration par projection plasma d'électrolytes de
zircone yttrée denses et de faible épaisseur pour SOFC.**

Présentée et soutenue publiquement par

Gwénaëlle RENOUARD-VALLET

le 12 février 2004 en présence de la commission :

Président	R. Henne	Professeur	DLR de Stuttgart
Rapporteurs :	D. Gravelle	Professeur	Université de Sherbrooke, Faculté de Génie
	G. Montavon	Enseignant-chercheur	Université de Technologie de Belfort-Montbéliard
Jury :	P. Fauchais	Professeur	Université de Limoges, Faculté des Sciences
	M. Vardelle	Professeur	Université de Limoges, Faculté des Sciences
	M. Boulos	Professeur	Université de Sherbrooke, Faculté de Génie
	F. Gitzhofer	Professeur	Université de Sherbrooke, Faculté de Génie
	J. Jurewicz	Professeur	Université de Sherbrooke, Faculté de Génie
	L Bianchi	Docteur, chef de Pôle	CEA Le Ripault
	A. Freslon	Chef de laboratoire	CEA Le Ripault
Invités	F. Laval	Docteur	CEA Le Ripault

Résumé :

L'objectif de ces travaux de thèse est d'élaborer par projection par plasma des électrolytes de zircone yttrée denses, c'est à dire présentant une porosité ouverte inférieure à 5% et de faible épaisseur pour les SOFC.

La stratégie expérimentale a été essentiellement basée sur l'accélération des particules à l'impact en conservant celles-ci dans un état fondu en utilisant trois procédés de projection plasma (plasma d'arc à la pression atmosphérique, sous vide partiel et plasma inductif supersonique) et l'utilisation de particules de YSZ fines (-25+5 µm). La caractérisation des particules à l'impact et des lamelles, a permis ensuite d'étudier l'influence des propriétés thermocinétiques des particules en vol sur la microstructure des dépôts élaborés pour relier celle-ci à la porosité totale des dépôts et leur conductivité ionique.

L'augmentation de la vitesse des particules à l'impact a permis d'obtenir, en fonction du procédé utilisé deux types de microstructures prédominantes permettant toutes les deux d'avoir de bons contacts interlamellaires principaux acteurs de la conductivité ionique et les résultats obtenus ont montré la possibilité d'élaborer l'ensemble anode-électrolyte-cathode avec un même procédé plasma.

Mots-clés:

Plasma d'arc, plasma d'arc sous vide, plasma inductif supersonique, propriétés des particules en vol, injection des particules, électrolyte, YSZ, SOFC, contacts interlamellaires, conductivité ionique.

Abstract:

The aim of this PhD work is to elaborate using plasma spraying fine, dense, crack-free coatings of Yttria Stabilized Zirconia (YSZ) for SOFCs electrolyte.

The experimental approach has been based on the increase velocities of particles in a molten state upon impact using three plasma spraying processes (Arc plasma spraying, vacuum plasma spraying and supersonic inductive plasma spraying) and powder with a fine granulometry (-25+5µm). In-flight particles and lamellaes characterisations were carried out to study their influence onto deposit microstructure and the influence of the latter one on their porosity and ionic conductivity.

Two kinds of microstructure function of spraying process were obtained thanks to the increase of particle velocities upon impact. Those specific microstructures lead to the increase of the number of good interlamellar contacts that allows benefiting ionic conductivity. So, in future, it will be possible to elaborate all the stack (anode-electrolyte-cathode) with the same plasma spraying process.

Keywords:

Arc plasma spraying, Vacuum Plasma Spraying, supersonic inductive plasma spraying, in-flight particles parameters, particles injection, electrolyte, SOFC, YSZ, interlamellar contacts, ionic conductivity.

Laboratoires

Laboratoires Sciences des Procédés Céramiques et de Traitements de Surface- Faculté des Sciences-123 av. Albert Thomas-87060 Limoges Cedex. Centre de Recherche en Technologies des Plasmas- Faculté de Génie-2500 Bd. Université-J1K2R1 Sherbrooke, QC, Ca.

A mes parents pour leur soutien de chaque instant

Remerciements

Ces travaux de doctorat ayant fait l'objet d'une collaboration internationale entre 3 laboratoires différents, le laboratoire de Sciences des procédés céramiques et traitements de surface de l'Université de Limoges, le Centre de Recherche en technologie des Plasmas de l'Université de Sherbrooke et le laboratoire de Projection thermique du CEA le Ripault, je tiens à remercier mes co-directeurs de thèse Messieurs les professeurs M. Boulos, P. Fauchais, F. Gitzhofer et M. Vardelle et principalement Monsieur L. Bianchi pour leurs soutiens dans cet ardu exercice de style. Afin de n'oublier et de ne blesser personne, je tiens à remercier l'ensemble des personnes présentes dans mes laboratoires d'accueil pendant ces trois années pour leur aide précieuse tant d'un point de vue technique et scientifique ainsi que pour leur soutien moral.

Je remercie également l'ensemble des membres du jury pour avoir accepté de juger mes travaux.

Je tiens tout particulièrement à remercier mes deux compagnons de galère David et Cyril (ça y est c'est terminé !), Nadège, Charles, Séchel et Celine pour leur écoute et leur présence pendant ces derniers mois, Yann, Delphine, Stéphanie et tous ceux qui m'ont permis par leur présence de passer une année merveilleuse au Québec. Merci aussi à l'ensemble des étudiants du SPCTS et du CRTP pour tous les bons moments que nous avons partagés.

Merci à l'ensemble de ma famille pour m'avoir soutenue et encouragée pendant toutes ces années.

Table des matières

<u>INTRODUCTION GÉNÉRALE</u>	1
<u>CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE.</u>	7
<u>I.1 INTRODUCTION :</u>	9
<u>I.2 LES PILES À COMBUSTIBLE :</u>	10
<u>I.2.1 Qu'est ce qu'une pile à combustible ?</u>	10
<u>I.2.2 Principe de fonctionnement et caractéristiques des SOFCs :</u>	13
<u>I.2.2.1 Principe de fonctionnement :</u>	13
<u>I.2.2.2 Caractéristiques des SOFCs :</u>	14
a) <u>Electrolyte :</u>	14
b) <u>Anode :</u>	15
c) <u>Cathode :</u>	16
d) <u>Les plaques bipolaires :</u>	18
<u>I.2.2.3 Résumé:</u>	18
<u>I.2.3 L'électrolyte des SOFCs :</u>	18
<u>I.2.3.1 Historique :</u>	18
<u>I.2.3.2 La zircone :</u>	19
<u>I.3 LA FORMATION DES DÉPÔTS:</u>	22
<u>I.3.1 Principe de base :</u>	22
<u>I.3.2 L'étalement et le refroidissement des particules ou lamelles:</u>	23
<u>I.3.2.1 L'étalement des lamelles</u>	24
a) <u>Forme des lamelles :</u>	24
b) <u>Comportement des gouttes à l'impact :</u>	25
c) <u>Etalement des particules :</u>	27
<u>I.3.2.2 Les phénomènes de solidification des lamelles :</u>	30
<u>I.3.3 L'empilement des lamelles :</u>	33
<u>I.3.3.1 Construction du dépôt :</u>	33
<u>I.3.3.2 Structure :</u>	36
<u>I.3.4 Propriétés des dépôts :</u>	37
<u>I.3.4.1 Contraintes résiduelles dans les dépôts plasma :</u>	37
<u>I.3.4.2 La porosité :</u>	40

I.3.4.3	<u>Relation propriétés des dépôts et procédés :</u>	41
<u>I.4</u>	<u>LES TECHNIQUES DE PROJECTION PLASMA:</u>	41
I.4.1	<u>Introduction :</u>	41
I.4.2	<u>Propriétés des particules en vol :</u>	41
I.4.2.1	<u>Optimisation de l'injection des particules</u>	42
I.4.2.2	<u>Les transferts plasma-particules :</u>	44
a)	<u>Transfert de quantité de mouvement :</u>	44
b)	<u>Transfert de quantité de chaleur :</u>	46
I.4.3	<u>Projection par plasma d'arc :</u>	50
I.4.3.1	<u>Perturbations du jet de plasma :</u>	51
a)	<u>Fluctuations de l'accrochage du pied d'arc :</u>	51
b)	<u>Perturbations dues à l'atmosphère environnante :</u>	52
I.4.3.2	<u>Influence de la nature du gaz :</u>	53
a)	<u>Influence de l'ajout d'hydrogène :</u>	54
b)	<u>Comparaison des plasma Ar-He et Ar-H₂ :</u>	55
I.4.3.3	<u>Influence du débit des gaz plasmagènes :</u>	57
I.4.3.4	<u>Influence de l'intensité de courant:</u>	58
I.4.3.5	<u>Influence du diamètre de tuyère :</u>	59
I.4.3.6	<u>Corrélation vitesse maximale/ paramètres de fonctionnement :(pour un mélange binaire Ar/H₂)</u>	60
I.4.4	<u>Projection par plasma inductif :</u>	60
I.4.4.1	<u>Formation du jet de plasma RF :</u>	60
I.4.4.2	<u>Le jet de plasma RF :</u>	61
I.4.5	<u>Résumé:</u>	63
<u>I.5</u>	<u>CONCLUSION :</u>	63
<u>CHAPITRE II: DISPOSITIFS EXPÉRIMENTAUX ET MÉTHODOLOGIE.</u>		65
<u>II.1</u>	<u>INTRODUCTION :</u>	67
<u>II.2</u>	<u>MÉTROLOGIE DES PARTICULES EN VOL :</u>	67
II.2.1	<u>Systèmes utilisés :</u>	67
II.2.1.1	<u>Le SDC :</u>	67
II.2.1.2	<u>Le control Vision :</u>	71
II.2.1.3	<u>Le DPV 2000 et le CPS 2000:</u>	71

<u>II.2.2</u>	<u>Température de substrat et refroidissement :</u>	74
<u>II.2.2.1</u>	<u>Mesure de la température du substrat :</u>	74
<u>II.2.2.2</u>	<u>Mode de refroidissement du porte substrat :</u>	75
<u>II.3</u>	<u>LE CHOIX DES MATÉRIAUX :</u>	76
<u>II.3.1</u>	<u>Composition chimique :</u>	76
<u>II.3.2</u>	<u>Granulométrie :</u>	77
<u>II.3.3</u>	<u>Diffraction des rayons X :</u>	79
<u>II.4</u>	<u>LE CHOIX DES PARAMÈTRES DE PROJECTION :</u>	80
<u>II.4.1</u>	<u>Choix des torches et des tuyères :</u>	80
<u>II.4.1.1</u>	<u>Plasma d'arc :</u>	80
<u>II.4.1.2</u>	<u>Plasma inductif :</u>	81
<u>II.4.2</u>	<u>Débit et nature des gaz plasmagènes :</u>	83
<u>II.4.2.1</u>	<u>Plasma d'arc :</u>	83
<u>II.4.2.2</u>	<u>Plasma inductif :</u>	84
<u>II.4.3</u>	<u>Distance de projection et pression de travail :</u>	84
<u>II.4.4</u>	<u>Intensité de courant et puissance électrique :</u>	85
<u>II.4.4.1</u>	<u>Plasma d'arc :</u>	85
<u>II.4.4.2</u>	<u>Plasma inductif :</u>	85
<u>II.4.5</u>	<u>Injection des particules :</u>	86
<u>II.5</u>	<u>DISPOSITIFS EXPÉRIMENTAUX :</u>	87
<u>II.5.1</u>	<u>Plasma d'arc à la pression atmosphérique :</u>	87
<u>II.5.1.1</u>	<u>Montages utilisés au sein du SPCTS :</u>	87
<u>II.5.1.2</u>	<u>Montages utilisés au CEA :</u>	88
a)	<u>Mesure des caractéristiques des particules en vol :</u>	88
b)	<u>Elaboration des dépôts :</u>	89
<u>II.5.2</u>	<u>Plasma d'arc soufflé basse pression :</u>	90
<u>II.5.3</u>	<u>Plasma inductif :</u>	91
<u>II.5.3.1</u>	<u>Montage utilisé au CRTP :</u>	91
<u>II.5.3.2</u>	<u>Montage utilisé au CEA :</u>	93
<u>II.6</u>	<u>CARACTÉRISATION DES DÉPÔTS :</u>	94
<u>II.6.1</u>	<u>Étalement des particules sur le substrat :</u>	94
<u>II.6.1.1</u>	<u>Préparation des échantillons :</u>	94
<u>II.6.1.2</u>	<u>Protocole expérimental :</u>	94

II.6.1.3	<u>Analyse des particules étalées :</u>	94
a)	<u>Profil et représentation 3 D des lamelles :</u>	94
b)	<u>Micrographie des lamelles étalées :</u>	96
II.6.2	<u>Détermination de la nature cristallographique de dépôts par diffraction des rayons X :</u>	97
II.6.2.1	<u>Préparation des échantillons :</u>	97
II.6.2.2	<u>Mode opératoire :</u>	97
II.6.3	<u>Détermination de la porosité : utilisation de la microscopie :</u>	97
II.6.3.1	<u>Préparation des échantillons :</u>	98
II.6.3.2	<u>Observation microscopique : mode opératoire :</u>	100
II.6.4	<u>Détermination de la conductivité ionique des échantillons par spectroscopie d'impédance :</u>	100
II.7	<u>LES PLANS D'EXPÉRIENCES :</u>	102
II.7.1	<u>Les plans factoriels 2^k et 3^k :</u>	102
II.7.1.1	<u>Généralités :</u>	102
II.7.1.2	<u>Explication complémentaire : analyse effectuée.</u>	104
II.7.2	<u>Les plans de Mac Lean et Anderson : cas des mélanges ternaires de gaz plasmagènes.</u>	107
II.7.2.1	<u>Généralités :</u>	107
II.7.2.2	<u>Analyse effectuée : influence du mélange plasmagène ternaire sur la vitesse et la température des particules en vol :</u>	108
II.7.2.3	<u>Conclusion :</u>	113
II.8	<u>CONCLUSION :</u>	113
<u>CHAPITRE III : PROJECTION PAR PLASMA D'ARC.</u>		115
III.1	<u>INTRODUCTION :</u>	117
III.2	<u>PROJECTION PAR PLASMA D'ARC À LA PRESSION ATMOSPHÉRIQUE :</u>	
DÉTERMINATION DES PARAMÈTRES DE PROJECTION.	118
III.2.1	<u>Etude préliminaire.</u>	119
III.2.1.1	<u>Introduction :</u>	119
III.2.1.2	<u>Paramètres expérimentaux :</u>	119
III.2.1.3	<u>Analyse des résultats :</u>	122
a)	<u>Influence du débit massique de gaz plasmagène :</u>	123

b) <u>Influence de la nature des gaz plasmagènes :</u>	128
c) <u>Influence de la forme de la tuyère :</u>	129
d) <u>Influence du mode d'injection des particules:</u>	129
e) <u>Influence du diffuseur de gaz :</u>	131
III.2.1.4 <u>Conclusions préliminaires :</u>	132
III.2.2 <u>Optimisation des paramètres plasma :</u>	134
III.2.2.1 <u>Détermination des températures et de la divergence des propriétés des particules au sein du jet de plasma : plan d'expérience 2⁴.</u>	134
a) <u>Paramètres expérimentaux :</u>	134
b) <u>Analyse des résultats :</u>	136
III.2.2.2 <u>Détermination du mélanges plasmagènes :</u>	140
a) <u>Paramètres expérimentaux :</u>	140
b) <u>Influence de la composition des gaz plasmagènes :</u>	142
c) <u>Influence du débit volumique de gaz plasmagène</u>	146
d) <u>Influence du diamètre interne de l'injecteur :</u>	150
e) <u>Influence de l'intensité de courant d'arc :</u>	151
III.2.2.3 <u>Conditions de projection optimisées :</u>	152
III.2.3 <u>Conclusion :</u>	154
<u>III.3 PROJECTION PAR PLASMA D'ARC SOUS PRESSION RÉDUITE : DÉTERMINATION DES PARAMÈTRES DE PROJECTION.</u>	154
III.3.1 <u>Introduction :</u>	154
III.3.2 <u>Optimisation des paramètres plasma :</u>	155
III.3.2.1 <u>Paramètres expérimentaux :</u>	155
III.3.2.2 <u>Analyse des résultats :</u>	156
a) <u>Utilisation d'une tuyère classique VPS :</u>	156
b) <u>Utilisation d'une tuyère M 2,5</u>	159
c) <u>Influence de la nature des gaz :</u>	162
d) <u>Influence de la géométrie de la tuyère :</u>	162
e) <u>Influence de la distance de projection:</u>	163
f) <u>Influence de la pression de travail :</u>	164
g) <u>Influence de l'utilisation d'un gaz de déviation (windjets) :</u>	166
III.3.2.3 <u>Résultats optimisés :</u>	166
III.3.3 <u>Conclusion :</u>	166

<u>III.4 ELABORATION DE LAMELLES :</u>	167
<u>III.4.1 Paramètres expérimentaux :</u>	167
<u>III.4.2 Analyse des résultats :</u>	168
<u>III.4.2.1 Projection par plasma d'arc à la pression atmosphérique : influence de la vitesse d'impact des particules sur les propriétés des lamelles :</u>	168
a) <u>Forme- microscopie optique :</u>	168
b) <u>Aspect dimensionnel- épaisseur, diamètre :</u>	170
<u>III.4.2.2 Projection par plasma d'arc sous pression réduite :</u>	172
a) <u>Influence de la pression :</u>	172
b) <u>Influence de la nature du mélange plasmagène :</u>	175
c) <u>Influence de l'utilisation d'un gaz de déviation :</u>	176
<u>III.4.3 Synthèse des résultats :</u>	178
<u>III.5 CONCLUSION :</u>	180
<u>CHAPITRE IV : LA PROJECTION PAR PLASMA INDUCTIF SUPERSONIQUE.</u>	183
<u>IV.1 INTRODUCTION :</u>	185
<u>IV.2 OPTIMISATION DES CONDITIONS D'INJECTION HORS PLASMA :</u>	186
<u>IV.2.1 Cas d'un injecteur classique simple flux.</u>	186
<u>IV.2.1.1 Théorie simplifiée :</u>	186
<u>IV.2.1.2 Validation expérimentale des paramètres :</u>	187
a) <u>Paramètres expérimentaux :</u>	187
b) <u>Analyse des résultats :</u>	190
i) <u>Influence de la vitesse d'entrée des gaz dans l'injecteur :</u>	190
ii) <u>Influence du diamètre interne de l'injecteur:</u>	191
<u>IV.2.1.3 Conclusion :</u>	195
<u>IV.2.2 Cas d'un injecteur double flux .</u>	196
<u>IV.2.2.1 Développement d'un nouveau type d'injecteur :</u>	196
<u>IV.2.2.2 Validation expérimentales des paramètres :</u>	198
a) <u>Paramètres expérimentaux :</u>	198
b) <u>Analyses des résultats :</u>	199
<u>IV.2.2.3 Conclusion:</u>	201
<u>IV.3 OPTIMISATION DES CONDITIONS D'INJECTION DANS LE PLASMA :</u>	201
<u>IV.3.1 Injecteur simple flux :</u>	202
<u>IV.3.1.1 Paramètres expérimentaux :</u>	202

IV.3.1.2	<u>Analyse des résultats :</u>	205
a)	<u>Optimisation des paramètres d'injection pour un injecteur simple flux:</u>	205
b)	<u>Conclusion :</u>	208
IV.3.2	<u>Injecteur double flux :</u>	208
IV.3.2.1	<u>Identification des paramètres influents :</u>	208
IV.3.2.2	<u>Recherche de l'optimum :</u>	212
a)	<u>Paramètres expérimentaux :</u>	212
b)	<u>Analyse des résultats</u>	215
IV.3.3	<u>Paramètres optimisés :</u>	217
IV.4	<u>OPTIMISATION DES PARAMÈTRES PLASMA :</u>	219
IV.4.1	<u>La projection de YSZ par plasma inductif supersonique : état de l'art pour l'élaboration d'électrolyte dense:</u>	219
IV.4.2	<u>Impact des différents paramètres de projection sur les propriétés des particules en vol :</u>	221
IV.4.2.1	<u>Influence de la pression de l'enceinte:</u>	221
IV.4.2.2	<u>Influence de la nature du gaz de gainage :</u>	223
IV.4.2.3	<u>Influence de la puissance plasma :</u>	226
IV.4.2.4	<u>Impact d'une barrière de refroidissement sur les particules en vol :.....</u>	227
IV.4.3	<u>Conclusion :</u>	228
IV.5	<u>ELABORATION DES LAMELLES :</u>	228
IV.5.1	<u>Paramètres expérimentaux :</u>	228
IV.5.2	<u>Analyse des résultats :</u>	230
IV.5.2.1	<u>Influence de la puissance :</u>	230
IV.5.2.2	<u>Influence de la nature du gaz de gainage :</u>	231
IV.5.2.3	<u>Influence de la pression :</u>	231
IV.5.2.4	<u>Influence de la distance de projection :</u>	234
IV.5.3	<u>Synthèses des résultats:</u>	235
IV.6	<u>CONCLUSION :</u>	236
CHAPITRE V : LES DÉPÔTS	237
<u>V.1</u>	<u>INTRODUCTION :</u>	239
<u>V.2</u>	<u>INFLUENCE DES CARACTÉRISTIQUES DES PARTICULES À L'IMPACT SUR LA MICROSTRUCTURE DES DÉPÔTS:</u>	240

<u>V.2.1</u>	<u>Dépôts élaborés par plasma d'arc :</u>	240
<u>V.2.1.1</u>	<u>Influence de la nature du mélange plasmagène:</u>	240
a)	<u>Forme des porosités :</u>	242
b)	<u>Nature des contacts interlamellaires :</u>	243
<u>V.2.1.2</u>	<u>Influence du diamètre de l'injecteur :</u>	244
a)	<u>Forme des porosité :</u>	245
b)	<u>Contacts interlamellaires</u>	245
<u>V.2.1.3</u>	<u>Influence du débit volumique total pour un mélange Ar-He-H₂ :</u>	245
a)	<u>Forme des porosité :</u>	245
b)	<u>Contacts interlamellaires :</u>	245
<u>V.2.1.4</u>	<u>Influence de l'utilisation de « windjets » :</u>	247
a)	<u>Forme des porosité :</u>	247
b)	<u>Contacts interlamellaires :</u>	247
<u>V.2.1.5</u>	<u>Influence de la pression :</u>	248
a)	<u>Influence de la distance de projection :</u>	251
b)	<u>Influence de la nature du mélange plasmagène :</u>	252
c)	<u>Influence de la pression :</u>	253
<u>V.2.2</u>	<u>Dépôts élaborés par plasma inductif supersonique :</u>	254
<u>V.2.3</u>	<u>Conclusions :</u>	255
<u>V.3</u>	<u>INFLUENCE DE LA MICROSTRUCTURE DES DÉPÔTS SUR LA POROSITÉ TOTALE ET LA CONDUCTIVITÉ IONIQUE :</u>	255
<u>V.3.1</u>	<u>Porosité totale :</u>	255
<u>V.3.2</u>	<u>Conductivité ionique :</u>	258
<u>V.4</u>	<u>SYNTHÈSE DES RÉSULTATS :</u>	266
<u>V.5</u>	<u>CONCLUSION :</u>	267
	<u>CONCLUSION GÉNÉRALE</u>	271
	<u>BIBLIOGRAPHIE</u>	281
	<u>ANNEXES</u>	293
	<u>ANNEXE 1 : LA CONDUCTIVITÉ IONIQUE DANS LES SOLIDES</u>	295
	<u>ANNEXE 2 : ANALYSE DE LA VARIANCE POUR UN PLAN 2²</u>	302

ANNEXE 3 : RÉSULTATS COMPLÉMENTAIRES RELATIFS AU CHAPITRE III.

..... 306

Liste des tableaux

Tableau I-1: Différents types de pile à combustible	12
Tableau I-2 : Propriétés de matériaux pour l'électrolyte	15
Tableau I-3 : Résultats caractéristiques d'étalement obtenus avec des procédés classiques de projection par plasma	33
Tableau I-4 : Temps caractéristiques lors de la formation du dépôt	33
Tableau I-5: Différents coefficients de traînée selon la valeur du Reynolds	46
Tableau II-1 : Composition chimique des poudres	77
Tableau II-2 : Répartition granulométrique cumulée	78
Tableau II-3 : Procédure d'analyse pour les plans factoriels	103
Tableau II-4: Résultats expérimentaux	105
Tableau II-5: Analyse de la variance	106
Tableau II-6 : Construction du plan d'expérience	109
Tableau II-7 : Calcul de la teneur du 3^{ème} constituant	109
Tableau II-8 : Remplacement du point aberrant 1	110
Tableau II-9 : Remplacement du point aberrant 4	110
Tableau II-10 : Expériences déterminées	110
Tableau II-11 : Plan de Mac Lean et Anderson	111
Tableau II-12 : Plan de Mac Lean et Anderson en débit volumique (débit volumique total de 90 NL/mn)	111
Tableau II-13 : Matrice X	112
Tableau II-14 : Matrice B	112
Tableau III-1 : Premiers paramètres de projection testés	121
Tableau III-2 : Paramètres de tir et vitesses obtenues à l'aide du SDC pour différents types de tuyères et mode d'injection des particules (diffuseur de gaz droit)	122
Tableau III-3 : Vitesse des particules à l'impact et enthalpie massique du mélange plasmagène en fonction du débit volumique à composition constante du mélange plasmagène Argon-Hydrogène constant (injection interne, tuyère de Laval)	123
Tableau III-4: Vitesses obtenues à l'aide du SDC pour deux types de diffuseur de gaz	132
Tableau III-5 : Plan expérimental 2⁴ pour déterminer les paramètres de projection en plasma d'arc atmosphérique	135

Tableau III-6 : Vitesses et températures des particules à l'impact obtenues avec le plan 2⁴	136
Tableau III-7: Résultats obtenus avec le premier plan de MacLean et Anderson à 100 mm de la sortie de tuyère injecteur de diamètre 1,5mm	141
Tableau III-8: Modèles de régression obtenus pour les trois paramètres de sorties	143
Tableau III-9 : Tableau utilisé pour déterminer les optimums, à 100 mm, injecteur de diamètre 1,5 mm	145
Tableau III-10 : Tableau comparatif des réponses obtenues avec le modèle de régression et celles obtenues expérimentalement, à 100 mm, injecteur de diamètre 1,5 mm	146
Tableau III-11 : Deuxième plan expérimental de MacLean et Anderson pour un débit volumique de 120NL/min	148
Tableau III-12 : Modèles de régression obtenus à partir du deuxième plan de MacLean et Anderson	148
Tableau III-13: Comparaison entre régression et expérience pour les paramètres plasma optimisés	149
Tableau III-14 : Evolution des paramètres de sortie en fonction du diamètre interne de l'injecteur	150
Tableau III-15 : Paramètres de projection à la pression atmosphérique	152
Tableau III-16 : Expériences réalisées	156
Tableau III-17 : Modèles obtenus avec la tuyère classique VPS	157
Tableau III-18 : Paramètres présentant un bon compromis entre les différents paramètres de sortie, mesurés à 325 mm pour un diamètre interne d'injecteur de 3 mm	158
Tableau III-19 : Expériences réalisées	160
Tableau III-20 : Modèles obtenus avec la tuyère Sulzer Metco Mach 2,5	160
Tableau III-21 : Paramètres expérimentaux utilisés pour recueillir des particules écrasées	167
Tableau III-22 : Propriétés des particules à l'impact et des lamelles résultantes	173
Tableau III-23 : Caractéristique des lamelles obtenues à 8 kPa et 175 mm	175
Tableau IV-1 : Vitesse théorique du gaz en entrée et sortie de sonde	187
Tableau IV-2 : Paramètres expérimentaux pour différents diamètres de sondes d'injection (gaz utilisés, Argon et Hélium)	189
Tableau IV-3 : Paramètres expérimentaux pour l'étude de l'influence du gaz de collimation	198
Tableau IV-4 : Paramètres variables du premier plan d'expériences	202
Tableau IV-5 : Plan d'expérience et résultats de la première analyse statistique	204

<u>Tableau IV-6 : Optimisation pour obtenir une vitesse maximale et une température maximale en éradiquant le dépôt dans la tuyère et en restant dans la plage variable initiale (a) ou dans la plage des variables modifiées (b)</u>	206
<u>Tableau IV-7 : Paramètres variables du second plan d'expériences</u>	209
<u>Tableau IV-8 : Plan d'expérience et résultats de la seconde analyse statistique</u>	210
<u>Tableau IV-9 : Optimisation pour obtenir une vitesse maximale et une température maximale en éradiquant le dépôt dans la tuyère, plage des variables non modifiée</u>	211
<u>Tableau IV-10 : Paramètres variables du troisième plan d'expériences</u>	213
<u>Tableau IV-11 : Plan d'expérience et résultats</u>	214
<u>Tableau IV-12 : Optimisation pour obtenir une vitesse maximale et une température maximale en éradiquant le dépôt dans la tuyère plage des variables non modifiée</u>	215
<u>Tableau IV-13: Paramètres de projection optimisés pour la PL35 supersonique par [Mailhot, 1998]</u>	220
<u>Tableau IV-14 : Paramètres étudiés pour optimiser les paramètres de projection</u>	221
<u>Tableau IV-15 : Paramètres de projection testés lors de l'élaboration des lamelles</u>	229
<u>Tableau V-1 : Mesure de porosité ouverte</u>	256
<u>Tableau V-2 : Dimensions et porosité des échantillons</u>	260
<u>Tableau A 1: plan factoriel</u>	302
<u>Tableau A 2: analyse de la variance pour un plan factoriel 2 facteurs</u>	304
<u>Tableau A 3 : analyse de la variance pour la vitesse des particules en vol</u>	306
<u>Tableau A 4: analyse de la variance pour la température des particules en vol</u>	307
<u>Tableau A 5 : matrice [X] utilisée pour trouver le modèle de régression</u>	308
<u>Tableau A 6: matrices réponses [Y]</u>	309

Liste des figures

figure I-1 : Structure tubulaire de SOFC [Siemens-Westinghouse®]	1
figure I-2 : Structure planaire de SOFC	2
Figure I-1: Schéma de principe d'une pile à combustible	13
Figure I-2: Diagramme de phase de la zircone stabilisée à l'oxyde d'yttrium. [Desportes et al, 1994]	21
Figure I-3 : Lamelles de zircone projetées par plasma RF (v~60m/s) a) Tsubstrat=75°C b)Tsubstrat= 300°C [Bianchi, 1995]	24
Figure I-4: Différents modes d'impact.	27
Figure I-5 : Mécanismes d'étalement des lamelles	30
Figure I-6 : Modèle de croissance colonnaire hétérogène	34
Figure I-7 : Structure d'un dépôt projeté [Kuroda, 1998]	36
Figure I-8 : Schéma de la microstructure d'un dépôt réalisé par projection plasma.	37
Figure I-9 : Contraintes générées lors de l'écrasement de la particule. (a) particule complètement fondue, (b) particule partiellement fondue [Kuroda, 1998]	38
Figure I-10 : Différents types de porosité	40
Figure I-11 : Schéma de principe de la projection par plasma d'arc soufflé	50
Figure I-12 : Influence de l'ajout d'hydrogène sur l'enthalpie d'un plasma d'argon	54
Figure I-13 : Enthalpie massique de l'argon, de l'hydrogène et de l'hélium purs	55
Figure I-14: Enthalpie massique de mélanges Ar-H₂ (32 NL/min-12 NL/min) en rouge et Ar-He-H₂. (60 NL/min- 120 NL/min-22 NL/min) en bleu	55
Figure I-15: Viscosité de l'argon, de l'hydrogène et de l'hélium purs.	56
Figure I-16: Viscosité de mélanges Ar-H₂ (32 NL/min-12 NL/min) en bleu et Ar-He-H₂. (60 NL/min- 120 NL/min-22 NL/min) en rose	56
Figure I-17 : Variation de la vitesse du jet de plasma en fonction de l'intensité de courant, pour une tuyère de diamètre interne 7 mm, Ar/H₂(45/15NL/min) Z=2mm R=0 [Planche, 1995]	58
Figure I-18 : Evolution du flux thermique du jet de plasma en fonction de l'intensité pour un mélange Ar/H₂ 45/15 diamètre de tuyère 7 mm à 100 mm de la sortie de tuyère	58
Figure I-19: Schéma de principe d'une torche à plasma inductif	61
Figure II-1 : Schéma de principe du SDC [Renault et al, 2001]	68

<u>Figure II-2 : Trajectoire moyenne, divergence et intensité lumineuse</u>	69
<u>Figure II-3 : Traces laissées par les particules</u>	70
<u>Figure II-4 : Exemple de distribution en vitesse obtenue pour la zircone (-22+5 μm) à l'aide du SDC (mélange argon-hydrogène 32 NL/min et 12 NL/min)</u>	70
<u>Figure II-5 : Schéma du détecteur du DPV2000</u>	72
<u>Figure II-6 : Schéma de l'alignement des différents constituants du DPV 2000</u>	73
<u>Figure II-7 : Distribution granulométrique de la poudre AMPERIT 825.0 et de la poudre MEDIPURE</u>	78
<u>Figure II-8 : Diffraction des rayons X de la poudre AMPERIT®</u>	79
<u>Figure II-9 : Torche F4 VB</u>	80
<u>Figure II-10 : Torche PL-35 et tuyère supersonique Mach 1,5</u>	81
<u>Figure II-11 : Phénomènes de traitement des particules dans une tuyère supersonique d'une torche à plasma d'induction</u>	83
<u>Figure II-12: Montage de projection par plasma d'arc atmosphérique et de mesure de vitesse</u>	87
<u>Figure II-13 : Montage de mesure des particules en vol utilisé pour la projection par plasma d'arc à la pression atmosphérique et sous vide</u>	88
<u>Figure II-14 : Montage de projection par plasma d'arc atmosphérique</u>	89
<u>Figure II-15: Montage de projection par plasma d'arc sous vide</u>	90
<u>Figure II-16 : Schéma du montage utilisé pour mesurer les caractéristique du jet de poudre en sortie d'injecteur</u>	91
<u>Figure II-17 : Schéma du montage utilisé pour mesurer la vitesse et la température de surface des particules en vol juste avant impact pour le procédé de projection par plasma RF supersonique</u>	92
<u>Figure II-18 : Enceinte utilisée pour recueillir les particules écrasées en projection par plasma inductif supersonique</u>	93
<u>Figure II-19 : Type de représentation de lamelles en 3 dimensions obtenue</u>	95
<u>Figure II-20 : Profil d'une lamelle</u>	96
<u>Figure II-21 : Type de lamelle obtenue</u>	96
<u>Figure II-22 : Schéma du porte échantillon pour la diffraction des Rayons X</u>	97
<u>Figure II-23 : Mesure de l'impédance complexe et circuit électrique équivalent [Desportes et al, 1994]</u>	101

<u>Figure III-1 : Schéma de la configuration torche utilisée (vue des paramètres de projection variables)</u>	120
<u>Figure III-2 : Evolution de la vitesse des particules à l'impact et de l'enthalpie massique du mélange plasmagène en fonction du débit volumique à composition du mélange plasmagène Argon-Hydrogène constant (injection interne, tuyère de Laval).</u>	124
<u>Figure III-3 : Evolution de la vitesse des particules à l'impact pour un mélange Ar-He-H₂ en fonction du débit massique de gaz plasmagène pour une tuyère de « de Laval » en injection interne</u>	125
<u>Figure III-4 : Evolution de la vitesse des particules à l'impact pour un mélange plasmagène Ar-He-H₂ (débit volumique d'hélium constant) en fonction de l'enthalpie massique pour deux modes d'injection différents externe et interne et une tuyère Mach 2,5.</u>	126
<u>Figure III-5 : Evolution de la vitesse des particules à l'impact pour un mélange plasmagène Ar-H₂ en fonction de l'enthalpie massique pour deux types de tuyères différents en injection externe.</u>	127
<u>Figure III-6 : Evolution de la vitesse des particules à l'impact pour un mélange plasmagène Ar-H₂ en fonction du débit massique pour deux types de tuyère différents en injection externe.</u>	127
<u>Figure III-7: Evolution de la vitesse des particules à l'impact pour un mélange plasmagène Ar-H₂ en fonction du débit massique pour deux modes d'injection différents et une tuyère Mach 2,5.</u>	130
<u>Figure III-8 : Evolution de la vitesse des particules à l'impact pour un mélange plasmagène Ar-He-H₂ (débit volumique d'hélium constant) en fonction du débit massique pour deux modes d'injection différents et une tuyère Mach 2,5</u>	131
<u>Figure III-9 : Profil de répartition des particules chaudes dans le jet (Ar : 50NL/min, He : 100NL/min, H₂ : 9NL/min ; distance de projection 80mm, diamètre interne de l'injecteur : 1,2mm)</u>	137
<u>Figure III-10 : Profil de répartition des particules chaudes dans le jet (Ar : 50NL/min, He : 100NL/min, H₂ : 9NL/min ; distance de projection 80mm, diamètre interne de l'injecteur : 2mm)</u>	138
<u>Figure III-11 : Profil de répartition de la vitesse des particules dans le jet. Vitesse moyenne=430 m/s +/- 51 (Ar : 50NL/min, He : 100NL/min, H₂ : 9NL/min ; distance de projection 80mm, diamètre interne de l'injecteur : 1,2mm)</u>	139

<u>Figure III-12 : Profil de répartition de la température des particules dans le jet. Température moyenne : 2890°C +/- 60°C (Ar : 50NL/min, He : 100NL/min, H₂ : 9NL/min ; distance de projection 80mm, diamètre interne de l'injecteur : 1,2mm)</u>	139
<u>Figure III-13 : Graphique permettant d'optimiser le mélange plasmagène.</u>	144
<u>Figure III-14 : évolution de la vitesse et de la température des particules en vol en fonction du débit volumique total de gaz plasmagènes.</u>	147
<u>Figure III-15 : Graphique d'optimisation des mélanges de gaz plasmagènes pour un débit total de gaz plasmagènes de 120 NL/min.</u>	149
<u>Figure III-16 : Evolution de la vitesse et de la température des particules en fonction de l'intensité de courant I (Ar-He-H₂ : 58,8-46,2-15 ; injecteur 1,2 mm de diamètre interne ; distance de projection 100 mm)</u>	151
<u>Figure III-17 : Profil radial de répartition des vitesses des particules à l'impact pour les conditions choisies pour élaborer des lamelles et des dépôts. (erreur +/- 10%)</u>	153
<u>Figure III-18 : Profil radial de répartition des températures des particules à l'impact pour les conditions choisies pour élaborer des lamelles et des dépôts. (erreur +/- 15%)</u>	153
<u>Figure III-19 : Graphique de détermination des optimums.</u>	157
<u>Figure III-20 : Profil de répartition des vitesses des particules dans le jet de plasma pour deux différentes conditions plasma à 325 mm.</u>	158
<u>Figure III-21 : Profil de répartition des températures des particules dans le jet de plasma pour deux différentes conditions plasma à 325 mm</u>	159
<u>Figure III-22 : Profil de répartition des températures des particules dans le jet de plasma pour deux différentes conditions plasma à 325 mm</u>	161
<u>Figure III-23 : Profil de répartition des vitesses des particules dans le jet de plasma pour deux différentes conditions plasma à 325 mm.</u>	161
<u>Figure III-24 : Profil de répartition des températures à l'impact pour les conditions témoins pour les deux types de tuyère. Erreur +/-15%</u>	162
<u>Figure III-25 : Profil de répartition des vitesses à l'impact pour les conditions témoins pour les deux types de tuyère, erreur +/- 30%</u>	163
<u>Figure III-26 : Evolution de la vitesse et la température des particules à l'impact pour la condition témoin avec la tuyère VPS en fonction de la distance de projection</u>	164
<u>Figure III-27 : Evolution de la vitesse des particules juste avant l'impact en fonction de la pression à 175 mm.</u>	165

<u>Figure III-28 : Evolution de la température des particules juste avant l'impact en fonction de la pression.....</u>	165
<u>Figure III-29 : Forme des lamelles élaborées à 310 m/s sur 316L poli miroir à 300°C.....</u>	168
<u>Figure III-30 : Forme des lamelles élaborées à 350 m/s sur 316L poli miroir à 300°C.....</u>	169
<u>Figure III-31 : Degré d'étalement en fonction de la vitesse d'impact pour les deux conditions de projection sélectionnées à la suite de l'optimisation effectuée à la pression atmosphérique.....</u>	170
<u>Figure III-32 : Diamètre moyen des lamelles en fonction de la vitesse d'impact pour les deux conditions de projection sélectionnées à la suite de l'optimisation effectuée à la pression atmosphérique.....</u>	171
<u>Figure III-33 : Evolution du degré d'étalement sous différentes pressions pour deux paramètres plasma.....</u>	172
<u>Figure III-34 : Forme des lamelles élaborées avec un mélange Ar-He-H₂ (59-46-15NL/min) a) pression atmosphérique ; b) 8 kPa.....</u>	174
<u>Figure III-35 : Forme des lamelles élaborées avec un mélange Ar-H₂ (40-6 NL/min) a) 8kPa; b) 20kPa.....</u>	174
<u>Figure III-36 : Forme des lamelles à 8kPa et une distance de projection de 175 mm a) pour la conditions témoin ; b) pour un mélange Ar-He-H₂ (24-28,5-7,5 NL/min).....</u>	175
<u>Figure III-37 : Evolution du degré d'étalement en fonction de la vitesse des particules à l'impact due à l'utilisation ou non d'un déviateur de jet pour les conditions témoin à 8kPa et une distance de projection de 325 mm.....</u>	176
<u>Figure III-38 : Evolution du degré d'étalement en fonction de la température des particules à l'impact due à l'utilisation ou non d'un déviateur de jet pour les conditions témoin à 8kPa et une distance de projection de 325 mm.....</u>	177
<u>Figure III-39: Evolution du diamètre moyen des particules sans l'utilisation d'un déviateur de jet (1) ou avec (2) pour les conditions témoin à 8kPa et une distance de projection de 325 mm.....</u>	177
<u>Figure III-40 : Forme des lamelles pour les conditions témoin à 8kPa et une distance de projection de 325 mm ; a) sans déviateur de jet ; b) avec un déviateur de jet.....</u>	178
<u>Figure IV-1 : Dispositif expérimentale de mesure des propriétés des particules en sortie d'injecteur hors plasma.....</u>	188
<u>Figure IV-2 : Répartition granulométrique des particules pour trois types de vitesse d'entrée de gaz.....</u>	190

<u>Figure IV-3 : Variation de la vitesse des particules mesurée à 2 mm de la sortie de l'injecteur en fonction de leur diamètre moyen et du diamètre d'injecteur (gaz porteur Hélium) à trois différentes vitesses d'entrée dans l'injecteur a) 1,3 m/s, b) 6,5 m/s et c) 13m/s...</u>	192
<u>Figure IV-4 : Variation de la vitesse des particules en sortie d'injecteur en fonction du débit volumique d'hélium pour différentes granulométries a) diamètre de sonde 4mm, b) diamètre de sonde 1 mm.....</u>	193
<u>Figure IV-5 : Évolution de la vitesse des particules en sortie d'injecteur en fonction de leur diamètre moyen à différentes vitesses d'entrée d'hélium a) diamètre de sonde 1mm b) diamètre de sonde 4mm *Conditions 1, 2 et 3 respectivement 1.3m/s, 6.5m/s et 13m/s vitesses du gaz en entrée de sonde</u>	193
<u>Figure IV-6 : Influence de la nature du gaz porteur.....</u>	194
<u>Figure IV-7 : a et b influence du diamètre interne de l'injecteur.....</u>	195
<u>Figure IV-8 : Schéma de principe de l'injecteur double flux.....</u>	197
<u>Figure IV-9 : Influence du gaz de collimation.....</u>	199
<u>Figure IV-10 : Image du jet de particules avec la sonde de 1mm et l'ajout de gaz de collimation.....</u>	199
<u>Figure IV-11 : Influence de la nature du gaz de collimation.....</u>	200
<u>Figure IV-12 : Graphique planaire représentant les paramètres optimisés.....</u>	207
<u>Figure IV-13 : Graphique représentant l'optimisation des paramètres.....</u>	212
<u>Figure IV-14 : Optimisation planaire et optimisation spatiale.....</u>	216
<u>Figure IV-15 : Température de surface des particules à 250mm de la sortie de tuyère en fonction du diamètre des particules (extrémité de l'injecteur positionnée à -20 mm par rapport au centre de la bobine d'induction, 5NL/min d'hélium comme gaz de collimation, 1 NL/min d'argon comme gaz porteur)</u>	217
<u>Figure IV-16 : Vitesse des particules à 250mm de la sortie de tuyère en fonction du diamètre des particules (extrémité de l'injecteur positionnée à -20 mm par rapport au centre de la bobine d'induction, 5NL/min d'hélium comme gaz de collimation, 1 NL/min d'argon comme gaz porteur).....</u>	218
<u>Figure IV-17 : Influence de la pression de l'enceinte sur la température et la vitesse des particules à l'impact.....</u>	222
<u>Figure IV-18 : Influence de la pression de l'enceinte sur le diamètre moyen des particules juste avant l'impact.....</u>	222

<u>Figure IV-19 : Vitesse des particules en vol en fonction de la distance de travail pour l'azote et l'oxygène comme gaz de gainage.</u>	224
<u>Figure IV-20 : Température des particules en vol en fonction de la distance de travail pour l'azote et l'oxygène comme gaz de gainage.</u>	225
<u>Figure IV-21 : Vitesse et température des particules en vol en fonction de la distance de travail pour deux puissances différentes.</u>	226
<u>Figure IV-22 : Température et vitesse des particules en vol lorsqu'une barrière de gaz est ajoutée.</u>	227
<u>Figure IV-23 : Influence de la puissance plasma sur la forme des lamelles pour une distance de projection de 250 mm, une pression de 7 kPa, gaz de gainage 60 NL/min d'azote, gaz central 25 NL/min argon et 7 NL/min d'hélium , gaz porteur 1 NL/min d'argon, gaz de collimation 5 NL/min d'hélium a) 40 kW $v_p \approx 550$ m/s et $T_p \approx 3300^\circ\text{C}$; b) 50 kW $v_p \approx 600$ m/s et $T_p \approx 3300^\circ\text{C}$</u>	230
<u>Figure IV-24 : Influence de la nature du gaz de gainage sur la forme des lamelles pour une distance de projection de 250 mm, une pression de 7 kPa, 50 kW , gaz central 25 NL/min argon et 7 NL/min d'hélium , gaz porteur 1 NL/min d'argon, gaz de collimation 5 NL/min d'hélium a) gaz de gainage 60 NL/min d'azote $v_p \approx 600$ m/s et $T_p \approx 3300^\circ\text{C}$; b) gaz de gainage 60 NL/min d'air $v_p \approx 570$ m/s et $T_p \approx 3180^\circ\text{C}$</u>	231
<u>Figure IV-25 : Influence de la pression sur la forme des lamelles pour une distance de projection de 150 mm, une puissance 50kW, gaz de gainage 60NL/min d'azote, gaz central 25NL/min argon et 7NL/min d'hélium , gaz porteur 1NL/min d'argon, gaz de collimation 5NL/min d'hélium a) 7 kPa $v_p \approx 600$ m/s et $T_p \approx 3330^\circ\text{C}$; b) 10 kPa ; c) 15 kPa $v_p \approx 300$ m/s et $T_p \approx 3400^\circ\text{C}$; d) 20 kPa $v_p \approx 200$ m/s et $T_p \approx 3500^\circ\text{C}$; e) 25 kPa ; f) 30 kPa.</u>	233
<u>Figure IV-26 : Influence de la distance de projection sur la forme des lamelles pour une puissance 50 kW, gaz de gainage 60 NL/min d'azote, gaz central 25 NL/min argon et 7 NL/min d'hélium , gaz porteur 1 NL/min d'argon, gaz de collimation 5 NL/min d'hélium et une pression de 15 kPa a) 150 mm $v_p \approx 600$ m/s et $T_p \approx 3330^\circ\text{C}$; b) 175 mm; c) 200 mm. $v_p \approx 600$ m/s et $T_p \approx 3300^\circ\text{C}$</u>	234
<u>Figure V-1 : Coupe d'un dépôt de zircone réalisé par projection par plasma d'arc atmosphérique avec un mélange de gaz plasmagène Ar-H₂ (36-12 NL/min) sur un substrat en acier inoxydable préchauffé à 150°C, avec une tuyère de diamètre interne 6</u>	

<u>mm, une injection externe avec un injecteur de 1,8 mm de diamètre interne à une distance de 100 mm et une vitesse d'éclairement de 1,76 m/s, température du dépôt pendant le tir 150-200°C.</u>	241
<u>Figure V-2 : Coupe d'un dépôt de YSZ réalisé par projection par plasma d'arc atmosphérique avec un mélange de gaz plasmagène Ar-He-H₂ (45-31,5-13,5 NL/min) à une distance de 100 mm, une tuyère Mach 2,5, une injection interne avec un injecteur de 1,5 mm de diamètre interne et une vitesse d'éclairement de 1,5 m/s sur un substrat en acier inoxydable préchauffé à 200°C, température du dépôt pendant le tir 150-200°C</u>	242
<u>Figure V-3 : Coupe d'un dépôt de YSZ réalisé par projection par plasma d'arc atmosphérique avec un mélange de gaz plasmagène Ar-He-H₂ (45-31,5-13,5 NL/min) à une distance de 100 mm, une tuyère Mach 2,5, une injection interne avec un injecteur de 1,2 mm de diamètre interne, des « windjets » et une vitesse d'éclairement de 1,5 m/s sur un substrat en acier inoxydable préchauffé à 200°C, température du dépôt pendant le tir 150-200°C.</u>	244
<u>Figure V-4 : Coupe d'un dépôt de YSZ réalisé par projection par plasma d'arc atmosphérique avec un mélange de gaz plasmagène Ar-He-H₂ (58-46-15 NL/min) à une distance de 100 mm, une tuyère Mach 2,5, une injection interne avec un injecteur de 1,2 mm de diamètre interne, des « windjets » et une vitesse d'éclairement de 1,5 m/s sur un substrat en acier inoxydable préchauffé à 200°C, température du dépôt pendant le tir 150-200°C</u>	246
<u>Figure V-5 : Coupe d'un dépôt de YSZ réalisé par projection par plasma d'arc atmosphérique avec un mélange de gaz plasmagène Ar-He-H₂ (58-46-15 NL/min) à une distance de 100 mm, une tuyère Mach 2,5, une injection interne avec un injecteur de 1,2 mm de diamètre interne, sans « windjets » et une vitesse d'éclairement de 1,5 m/s sur un substrat en acier inoxydable préchauffé à 200°C, température du dépôt pendant le tir 250-350°C</u>	247
<u>Figure V-6 : Coupe d'un dépôt de YSZ réalisé par projection par plasma d'arc sous vide partiel avec un mélange de gaz plasmagène Ar-He-H₂ (58-46-15 NL/min) à une distance de 100 mm, une tuyère Mach 2,5, une injection interne avec un injecteur de 1,2 mm de diamètre interne, avec « windjets » et une vitesse d'éclairement de 1,5 m/s sur un substrat en acier inoxydable préchauffé à 200°C à 20 kPa, température du dépôt pendant le tir 250-350°C.</u>	248
<u>Figure V-7 : Coupe d'un dépôt de YSZ réalisé par plasma d'arc sous vide partiel avec un mélange de gaz plasmagène Ar-H₂ (40-6 NL/min) à une distance de 325 mm, une tuyère Mach 2,5, une injection interne, avec « windjets » et une vitesse d'éclairement de</u>	

<u>600mm/s sur un substrat en acier inoxydable préchauffé à 200°C à 8 kPa, température du dépôt 350°C</u>	249
<u>Figure V-8 : Coupe d'un dépôt de YSZ réalisé par projection par plasma d'arc sous vide partiel avec un mélange de gaz plasmagène Ar-H₂ (40-6 NL/min) à une distance de 175 mm, une tuyère Mach 2,5, une injection interne, avec « windjets » et une vitesse d'éclairement de 600mm/s sur un substrat en acier inoxydable préchauffé à 200°C à 8 kPa, température du dépôt pendant le tir 450-600°C</u>	251
<u>Figure V-9 : Coupe d'un dépôt de YSZ réalisé par projection par plasma d'arc sous vide partiel avec un mélange de gaz plasmagène Ar-He-H₂ (24-28,5-7,5 NL/min) à une distance de 175 mm, une tuyère Mach 2,5, une injection interne, avec « windjets » et une vitesse d'éclairement de 600mm/s sur un substrat en acier inoxydable préchauffé à 150°C à 8 kPa, température du dépôt pendant le tir 400-450°C</u>	252
<u>Figure V-10 : Coupe d'un dépôt de YSZ réalisé par projection par plasma d'arc sous vide partiel avec un mélange de gaz plasmagène Ar-He-H₂ (24-28,5-7,5 NL/min) à une distance de 175 mm, une tuyère Mach 2,5, une injection interne, avec « windjets » et une vitesse d'éclairement de 600 mm/s sur un substrat en acier inoxydable préchauffé à 150°C à 20 kPa, température du dépôt pendant le tir 250-350°C</u>	253
<u>Figure V-11 : Coupe d'un dépôt de YSZ élaboré par projection par plasma inductif supersonique avec les conditions optimisées par K. Mailhot [<i>Mailhot, 1998</i>]</u>	254
<u>Figure V-12 : Spectres d'impédance mesurés en fonction de la température d'APS1 (échantillon épais)</u>	259
<u>Figure V-13 : Circuit équivalent</u>	259
<u>Figure V-14 : Evolution du logarithme de la conductivité en fonction de la température</u>	261
<u>Figure V-15 : Evolution du logarithme de la conductivité en fonction de la température</u>	262
<u>Figure V-16 : Comparaison des valeurs de conductivité mesurées pour les trois échantillons</u>	263
<u>Figure V-17 : Conductivité totale modifiée à l'aide de l'équation de Bruggermann</u>	264
<u>Figure V-18 : Evolution du logarithme de la conductivité en fonction de la température</u>	265
<u>Figure A 1 : Mécanismes de transport [<i>Kittel, 1993</i>]</u>	296
<u>Figure A 2: Relation entre le domaine électrolytique et les domaines électroniques selon le log p_{x2} en fonction de la température [<i>Desportes, 1994</i>]</u>	300

Liste des annexes

Annexe 1 : La conductivité ionique dans les solides	295
Annexe 2 : analyse de la variance pour un plan 2^2	302
Annexe 3 : Résultats complémentaires relatifs au chapitre III	306

INTRODUCTION GENERALE

Introduction Générale

Au cours des dernières décennies, de nombreuses recherches ont été effectuées afin de trouver un palliatif aux énergies d'origine fossile qui ont été le fer de lance de l'ère industrielle, désormais soumises à des normes environnementales contraignantes et une certaine incertitude quant aux réserves mondiales restantes. La pile à combustible (PAC) et principalement la pile à combustible à électrolyte solide haute température (SOFC : Solid Oxide Fuel Cell) est l'une des technologies de conversion sérieusement envisagée afin de remplacer les convertisseurs d'énergie usuels tel que la chaudière domestique. En effet, dès 1983, la société *Westinghouse* réalise le premier prototype en technologie tubulaire de 300 W (cf figure I-1) pour par la suite réaliser le premier module de 5 kW en technologie tubulaire comprenant 24 piles et fonctionnant à 1000°C en 1986 et met en service un module de 100 kW aux Pays Bas en 1998, le marché visé par cette société étant le domaine industriel.

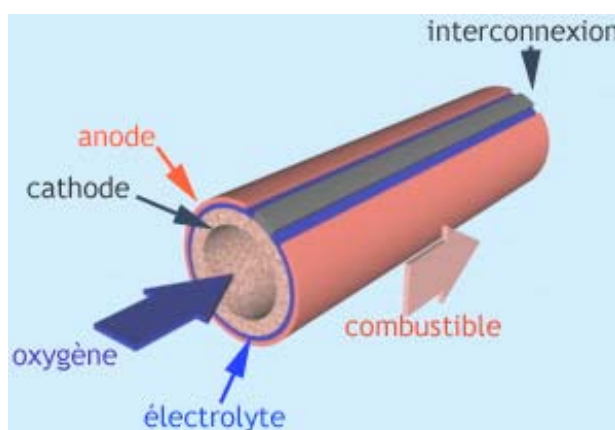


figure I-1 : Structure tubulaire de SOFC [*Siemens-Westinghouse*®]

La même année, la société *Sulzer Hexis* met au point un prototype de chaudière fournissant du courant (1kW électrique, 2 kW thermique) grâce à une technologie planaire (cf. figure I-2). Ce type de technologie est plus dédié à une utilisation par des particuliers.

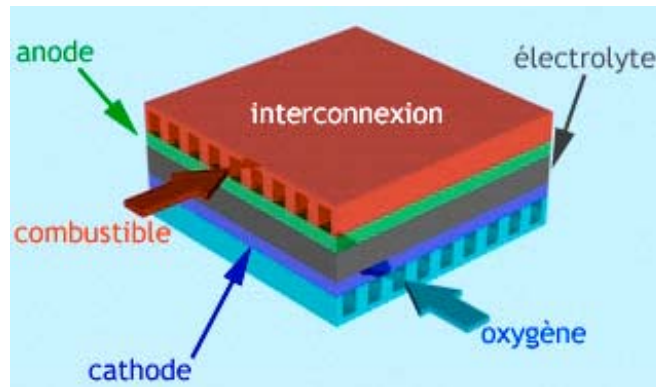


figure I-2 : Structure planaire de SOFC

Cependant, le coût de fabrication des SOFC pour usage domestique est relativement élevé et leur performance ainsi que leur durée de vie ne sont pas optimisées. En effet, le principe de fonctionnement d'une SOFC étant basé sur l'oxydation contrôlée de l'hydrogène par l'oxygène au moyen d'un électrolyte céramique conducteur des ions oxygène à haute température (600 à 1000°C), c'est la conductivité ionique de l'électrolyte qui contrôle les performances de la SOFC. Or, à l'heure actuelle, l'électrolyte est, par le biais de son coût de mise en œuvre et ses performances, un facteur limitant aux développements des SOFC domestiques.

La projection plasma est un procédé industriel qui permet de réaliser des revêtements de tout type de matériaux ayant un point de fusion séparé d'au moins 300 K de son point de décomposition ou de vaporisation sur des substrats qui peuvent être métalliques ou céramiques. Des particules micrométriques sont introduites par le biais d'un gaz porteur dans un jet de plasma où elles sont partiellement ou totalement fondues et accélérées pour enfin impacter sur un substrat où elles s'étalent, refroidissent en quelques microsecondes et s'empilent pour former un dépôt de quelques centaines de microns. Ce procédé d'élaboration permettrait donc de réaliser in-situ les composants de la pile rapidement. Cependant, le coût d'élaboration reste élevé du fait de la fabrication de l'électrolyte par projection plasma sous vide.

En effet, un électrolyte de SOFC doit être dense (porosité ouverte < 4-5%) et imperméable aux différents gaz entrant en jeu dans la réaction d'oxydation afin d'éviter toute dégradation lors de son utilisation. Or les dépôts céramiques généralement obtenus par plasma d'arc à la pression atmosphérique ou plasma inductif subsonique présentent une porosité

ouverte de l'ordre de 15% du fait de leur structure lamellaire anisotrope et de défauts structuraux résultants entre autre d'un mauvais empilement des particules écrasées ou d'une mauvaise fusion de celles-ci avant leur impact sur le substrat. De nombreuses recherches ont donc été menées ces 15 dernières années afin de comprendre les mécanismes d'élaboration des dépôts. Celles-ci ont montré que les propriétés des dépôts étaient fortement liées aux paramètres microscopiques des particules à l'impact (vitesse, température et diamètre) ainsi qu'à la température du substrat et du dépôt pendant la projection. Ceci a conduit au développement de systèmes de contrôle des propriétés des particules avant l'impact et de la température du substrat. *[Renault et al, 2001], [Moreau et al, 1995 et 1996]*. Les propriétés de dépôts qui ont été le plus étudiées sont les propriétés mécaniques et la conductivité thermique. La relation entre microstructure des dépôts et propriétés de conductivités électrique et ionique n'a suscité l'intérêt des chercheurs que récemment *[Branland, 2002]* et par conséquent de nombreuses recherches supplémentaires restent à effectuer.

Par conséquent afin de mener à bien ces travaux de thèse et d'élaborer des dépôts de YSZ denses, nous avons décidé d'adopter une démarche expérimentale basée sur l'augmentation de la vitesse des particules à l'impact en conservant celles-ci dans un bon état de fusion par le biais de deux procédés de projection ayant fait leur preuve pour fabriquer à terme l'ensemble de la cellule SOFC en ligne, la projection par plasma d'arc à la pression atmosphérique et la projection par plasma inductif en mode supersonique. Nous avons ensuite tenté de relier les propriétés thermocinétiques des particules à l'impact à la microstructure des dépôts résultants en étudiant de manière qualitative la nature et la densité des porosités ainsi que les contacts interlamellaires. Nous avons ensuite tenté de relier cette microstructure aux propriétés de conductivité ionique des dépôts.

Ces travaux de recherches se sont déroulés dans le cadre d'une collaboration entre trois laboratoires de projection thermique, le laboratoire de Sciences des Procédés Céramiques et de Traitements de Surface (SPCTS) de l'Université de Limoges (spécialisé dans l'étude des plasmas d'arc à la pression atmosphérique), le Centre de Recherche en Technologies des Plasmas (CRTP) de l'Université de Sherbrooke (spécialisé dans l'étude des plasmas inductifs) et le laboratoire de projection thermique du CEA le Ripault dont un des axes de recherche est l'élaboration de SOFC par projection plasma dans le but d'une utilisation domestique. C'est

donc pour diminuer le coût de fabrication des SOFC élaborées par projection plasma que le travail présenté dans ce mémoire et effectué sur les trois sites de recherche a été entrepris.

Dans le premier chapitre, le principe général d'une pile à combustible est présenté avec un accent particulier sur les SOFC et principalement l'électrolyte et ses propriétés. Dans ce chapitre, sont ensuite rappelés les mécanismes d'étalement et de refroidissement des particules impactant sur un substrat ainsi que leur mode d'empilement. Cet étalement étant en grande partie dépendant des propriétés thermocinétiques des particules juste avant leur impact, l'accent est ensuite mis sur les différents processus physicochimiques entrant en jeu entre le jet de plasma et la poudre injectée dans celui-ci en insistant sur son mode d'injection et l'impact de la nature du jet de plasma fonction du mode d'initiation (plasma d'arc ou plasma inductif).

Les dispositifs expérimentaux et la méthodologie utilisés pour mener à bien cette étude tant pour la métrologie des particules en vol que pour l'élaboration et la caractérisation des particules étalées et des dépôts font l'objet du chapitre II.

Le chapitre III traite de la méthodologie suivie pour augmenter la vitesse des particules à l'impact en conservant celles-ci dans un état fondu en projection par plasma d'arc à la pression atmosphérique. Une optimisation des paramètres de projection est ensuite effectuée suivie d'une étude des particules en vol sous pression réduite afin de positionner les résultats obtenus à la pression atmosphérique par rapport aux paramètres de projection actuellement utilisés pour élaborer l'électrolyte. Une analyse de la morphologie et du degré d'étalement des particules collectées sur substrats lisses et préchauffés vient compléter cette étude.

Une étude similaire est menée en projection par plasma inductif avec une large partie dédiée à l'optimisation de l'injection des particules dans une torche radio fréquence (RF) munie d'une tuyère supersonique, car une injection axiale classique, du fait de la divergence du jet de poudre en sortie d'injecteur, a tendance à provoquer une obstruction du convergent de la tuyère supersonique. Cette étude a mené au développement d'un injecteur double flux permettant de diminuer fortement cette divergence. Une optimisation des paramètres de projection a ensuite conduit à l'élaboration et la caractérisation de lamelles.

A la suite de l'optimisation des conditions de projection effectuée pour les différents procédés de projection plasma, des dépôts ont été élaborés. Leur caractérisation microstructurale et l'étude de leur conductivité fait l'objet du chapitre V.

Chapitre I : Etude bibliographique.

1.1 Introduction :

Depuis ces quinze dernières années, les piles à combustible à électrolyte solide haute température (SOFCs : Solid Oxide Fuel Cells) suscitent un intérêt grandissant de la part des industriels et des scientifiques dans le cadre des programmes « nouvelles technologies pour l'énergie ». En effet, bien que la découverte, par Sir William Grove, du principe de fonctionnement de la pile à combustible date de 1839 [Minh, 1993] et que la première SOFC ait été mise au point en 1937 par Baur et Preiss [Minh, 1993], l'abondance des énergies fossiles, a freiné son développement. Or, la demande mondiale en énergie, principalement d'origine fossile, va augmenter de 57 % dans les vingt prochaines années (source Agence Internationale de l'Energie), cette forte hausse de la demande en énergie à terme sera difficile à assurer du fait de l'incertitude géopolitique concernant les réserves mondiales et des normes environnementales désormais appliquées, en raison de l'effet de serre et des émissions de CO₂ entre autre. Il s'agit désormais de développer des technologies de substitution pour l'énergie.

Une des technologies sérieusement envisagée afin de remplacer les convertisseurs d'énergie usuels comme la chaudière domestique ou les moteurs à combustion, est la pile à combustible qui est un excellent convertisseur d'énergie (électricité et chaleur), avec un rendement bien plus efficace (60 à 80 % en théorie $\rho=1-\Delta G/\Delta H$) que ceux des générateurs ou turbines électro-diesels (inférieur à 50% en raison du cycle de Carnot $\rho=1-T_F/T_C$) [Stevens et al, 1995]. D'abord limité à des applications où le coût était un facteur secondaire, la pile à combustible peut désormais viser des marchés quantitativement significatifs, comme des installations fixes de production d'électricité et de chaleur. De nombreuses recherches [Schiller et al, 1997 et 1999], [Okumura et al, 2000], [Mailhot et al, 1997], [Henne et al, 1998], [Gitzhofer et al, 2000], [Yoshida et al, 1992], [Samson Nesaraj, 2002], sont donc menées afin d'améliorer les performances des SOFCs et de trouver des procédés de fabrication moins onéreux et plus rapides que ceux actuellement utilisés. La projection par plasma semble être un bon compromis, car elle permet de réaliser in-situ toute la pile rapidement. Cependant, à l'heure actuelle, le coût d'élaboration reste élevé du fait de la fabrication de l'électrolyte par projection plasma sous vide.

Le but de cette thèse est d'élaborer par projection plasma des électrolytes de zircone yttrée denses et de faible épaisseur en utilisant deux types de projection par plasma, le plasma d'arc soufflé à la pression atmosphérique et le plasma inductif, ce qui permettrait à terme d'élaborer une pile dans son intégralité, avec l'un ou l'autre des procédés.

Dans cette revue bibliographique, nous nous sommes donc tout d'abord intéressés aux différentes piles à combustibles existantes, leurs caractéristiques et leurs différents moyens d'élaboration. Le deuxième paragraphe est, lui, dédié aux caractéristiques des dépôts obtenus par plasma ; il est en effet important de connaître les mécanismes de formation des dépôts afin de déterminer les paramètres influençant la microstructure des couches. Dans cette partie, nous essaierons donc de décrire les phénomènes entrant en jeu lors de la génération des dépôts plasma en nous attachant aux phénomènes d'impact puis de refroidissement et de solidification des particules, sans oublier la génération de contraintes résiduelles. Les derniers paragraphes seront axés sur les différents procédés de projection plasma utilisés lors de ces travaux.

1.2 Les piles à combustible :

1.2.1 Qu'est ce qu'une pile à combustible ?

Une pile à combustible est un convertisseur d'énergie qui réalise la transformation directe de l'énergie chimique d'une réaction (en fait l'enthalpie libre de réaction) en énergie électrique et calorifique selon la réaction électrochimique (I-1) [*Minh, 1993*], [*Stevens et al, 1995*], [*Gordon*], [*Kittel, 1993*], [*Quéré, 1988*], [*Philibert, 1985*].

$$(I-1) \quad \Delta G + nFE_{eq} = 0$$

Où $\Delta G < 0$ et E_{eq} est la force électromotrice de la pile à l'équilibre en volts (c'est-à-dire à intensité de courant nulle), n est le nombre d'électrons échangés dans les réactions électrochimiques élémentaires (réaction de demi-pile), F est le nombre de Faraday égal à 96500C, c'est à dire la quantité d'électricité associée à une mole d'électrons.

Ce type de pile est dit « à combustible » car il fonctionne à partir de divers combustibles tels que l'hydrogène, le méthane ou bien l'éthanol entre autres, et à partir de comburant (le plus souvent l'oxygène de l'air). Les avantages principaux de ce type de

convertisseur d'énergie sont, premièrement qu'il présente un bon rendement énergétique qui peut en théorie atteindre 1 du fait qu'il ne suit pas la loi de Carnot comme les systèmes de types combustion (c'est-à-dire, transformation en énergie thermique dans un premier temps, puis en énergie mécanique pour enfin obtenir la transformation en énergie électrique). Deuxièmement, une pile à combustible ne fonctionnant pas selon le cycle de Carnot, ne produit pas ou produit nettement moins de pollution comme les gaz tels que le CO, le CO₂, les NO_x, les oxydes de soufre et les hydroxydes non-brulés, ce qui est un avantage dans la conjoncture actuelle où une limitation de l'effet de serre est nécessaire. Les seuls rejets obtenus lors du fonctionnement d'une pile sont de la vapeur d'eau et du CO₂ dans le cas où CH₄ serait utilisé comme combustible, alors qu'avec H₂ et O₂ on ne produit que H₂O. De plus, la fabrication de l'eau étant exothermique, il est donc possible par cogénération, de chauffer un bâtiment en plus de son alimentation en électricité.

Il existe plusieurs types de piles qui sont généralement classées en fonction de la nature de leurs électrolytes (leur principe de fonctionnement étant sensiblement le même), celles-ci sont présentées dans le Tableau I-1, *[Stevens et al, 1995], [Gordon], [Minh, 1993]*. Les piles sont classées en fonction de la nature de l'électrolyte car c'est grâce à ce composant que s'effectue la conduction ionique et l'étanchéité de la pile aux différents gaz utilisés.

Cette dernière décennie, de nombreuses études ont été menées afin d'améliorer les performances et de diminuer le coût de fabrication de ces différentes piles. De ce fait, la plupart des piles présentées dans le Tableau I-1 sont en voie de commercialisation. En ce qui concerne les SOFC, leurs coûts de fabrication et de fonctionnement restent élevés et leur durée de vie n'est pas encore optimisée de manière à pouvoir remplacer les chaudières, qui peuvent être utilisées une quinzaine d'années. Ceci est principalement dû à la haute température d'utilisation (900-1000°C) qui cause un vieillissement prématuré des matériaux actuellement utilisés pour les différents composants. En effet, les matériaux entrant en jeu dans la fabrication des différents composants d'une SOFC sont des matériaux assez complexes qui doivent répondre au cahier des charges suivant : *[Gordon], [Minh, 1993], [Stevens et al, 1995]*. Les électrodes doivent être poreuses alors que l'électrolyte doit être dense pour permettre une bonne étanchéité de l'assemblage et un non mélange des gaz ; ce qui pourrait être très dangereux. Il faut donc que les composants aient une bonne stabilité chimique et physique au cours du temps ce qui implique un assemblage « parfait » et stable à

haute température d'où une bonne compatibilité des composants impliquant des coefficients de dilatation similaires (stabilité dimensionnelle).

Tableau I-1: Différents types de pile à combustible

Type	nom	électrolyte	Température de fonctionnement	applications
AFC	Pile à combustible alcaline. (Alkaline Fuel Cell).	Liquide, KOH..	≈ 80°C	Espace-transport 1-100 kW
DMFC	Pile à combustible au méthanol direct. (Direct Methanol Fuel Cell)	Solide, polymère conducteur protonique	≈ 60-90°C	Portable-transport-stationnaire 1W-10MW
PEMFC	Pile à combustible à membrane. (Proton Exchange Membrane Fuel Cell)	Solide, polymère conducteur protonique	≈ 90°C	Portable-transport-stationnaire 1W-10MW
PAFC	Pile à combustible à acide phosphorique (Phosphoric Acid Fuel Cell)	Liquide, acide phosphorique (H ₃ PO ₄)	≈ 200°C	Stationnaire-transport 200kW-100MW stade commercial
MCFC	Pile à combustible à carbonates fondus. (Molten Carbonate Fuel Cell)	Liquide, (Li ₂ CO ₃ +K ₂ CO ₃)	≈ 650°C	Stationnaire 500kW-10MW stade commercial
SOFC	Pile à combustible à oxyde solide (Solid Oxide Fuel Cell)	Solide, céramique de type fluorite (YSZ..)	≈ 700-1000°C	Stationnaire-transport 1kW-10MW

A l'heure actuelle, les SOFCs sont principalement élaborées par frittage et projection plasma sous basse pression (Vacuum Plasma Spraying VPS), ce moyen d'élaboration pose encore des problèmes quant à la stabilité des composants en fonctionnement .

De ce fait, dans le cadre de cette étude, nous nous sommes intéressés plus précisément aux SOFCs et à leur élaboration par projection plasma, technique innovante dans ce domaine car elle peut permettre d'élaborer in-situ et rapidement l'ensemble d'une pile. C'est pour cela

que les prochains paragraphes seront dédiés aux SOFCs, leurs caractéristiques et leur moyen de mise en œuvre.

I.2.2 Principe de fonctionnement et caractéristiques des SOFCs :

I.2.2.1 Principe de fonctionnement :

Une pile à combustible est un moyen de produire de l'électricité par réaction électrochimique entre un carburant et un oxydant. Elle est constituée de deux électrodes (une anode et une cathode) séparées par un électrolyte ainsi que d'une plaque bipolaire comme le montre la Figure I-1.

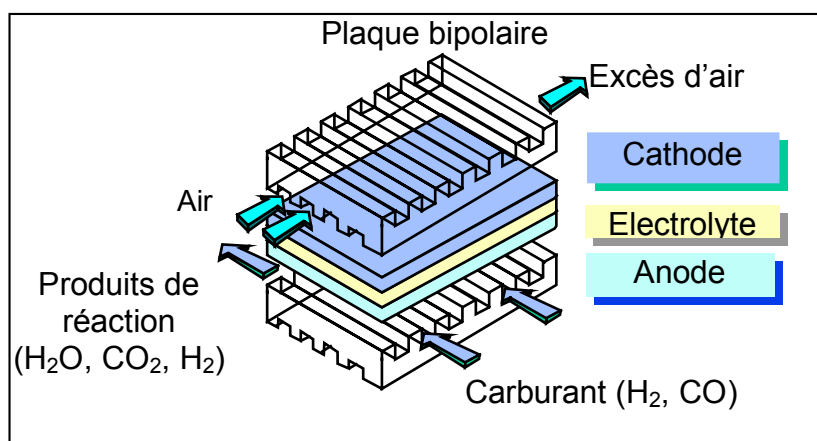
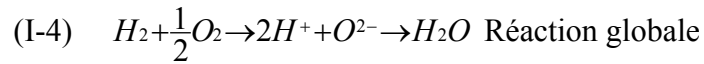
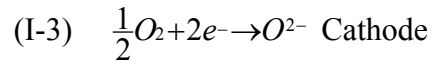
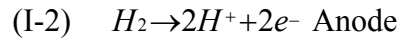


Figure I-1: Schéma de principe d'une pile à combustible

L'anode et la cathode sont le lieu de réactions chimiques (respectivement oxydation et réduction). Pour les SOFCs, le réducteur est de l'hydrogène et l'oxydant l'oxygène. Les réactions chimiques qui interviennent sont présentées dans le système d'équations (I-2), (I-3) et (I-4).



L'hydrogène passe par l'anode et libère deux électrons qui se dirigent vers le circuit externe pour l'alimenter en électricité. Les électrons migrent ensuite vers la cathode où la réduction de l'oxygène de l'air en O^{2-} a lieu. Les ions oxygène migrent par la suite par conductivité ionique à travers l'électrolyte pour venir réagir avec les protons H^+ exothermiquement en produisant de l'eau. *[Stevens et al, 1995], [Desportes et al, 1994]*

Il est important de souligner le fait que la conductivité ionique requise pour l'électrolyte détermine la température d'utilisation de la pile. Pour les SOFCs, celle-ci est généralement comprise entre 700 et 1000°C.

Notons aussi que pour générer une puissance élevée, il est nécessaire de relier les piles en série avec d'autres piles par l'intermédiaire de séparateurs bipolaires métalliques car la tension produite par une pile à combustible est inférieure à 1 Volt. Pour cet assemblage, l'anode d'une pile est connectée avec la cathode d'une autre pile par le biais d'une plaque bipolaire.

I.2.2.2 Caractéristiques des SOFCs :

Chaque constituant de la pile possède une conductivité thermique, électrique et ionique.

a) Electrolyte :

L'électrolyte doit posséder une bonne stabilité chimique, mécanique et structurale en atmosphère réductrice ou oxydante. Par ailleurs, il est nécessaire qu'aucun changement de phase ne s'opère entre la température ambiante et la température de fonctionnement.

Il doit posséder une très bonne conductivité ionique à la température de fonctionnement, conjuguée à une conductivité électrique quasi nulle. Il doit aussi avoir une

structure dense (c'est à dire une porosité inférieure à 4% de porosité ouverte) et être imperméable aux gaz utilisés comme carburant et comburant. [Gordon], [Manning, 1997], [Sammes, 1997], [Charpentier, 2000]

Le Tableau I-2 présente les différents matériaux utilisables comme électrolyte

Tableau I-2 : Propriétés de matériaux pour l'électrolyte

matériau	dopant	% molaire de dopant	Conductivité ($\Omega^{-1} \cdot m^{-1}$)	Energie d'activation (kJ/mol)	Gamme* de température de fonctionnement (°C)
ZrO ₂	Y ₂ O ₃	8	10	96	1000
ZrO ₂	Sc ₂ O ₃	10	25	62	1000
CeO ₂	Y ₂ O ₃	20	5,5	26	700
CeO ₂	Sm ₂ O ₃	20	11,7	49	700
Bi ₂ O ₃			10		500
Bi ₂ O ₃			1		500

*Cette gamme est valable pour une épaisseur standard d'environ 500µm

Le Bi₂O₃ et la CeO₂ stabilisé ont une meilleure conductivité ionique que la zircone stabilisée à l'oxyde d'yttrium mais celle-ci est fortement influencée par la pression partielle d'oxygène, et en atmosphère réductrice ou oxydante, l'électrolyte présente une conductivité mixte.

b) Anode :

L'anode est le lieu de la réaction électrochimique du carburant, de ce fait, elle doit avoir une bonne stabilité chimique, morphologique et dimensionnelle en atmosphère réductrice et ne pas être sensible aux variations de pression d'oxygène. Par ailleurs, elle doit présenter une conductivité électronique suffisante en atmosphère réductrice à la température de fonctionnement afin de minimiser les pertes ohmiques. [Gordon], [Minh, 1993]

La porosité doit être suffisante pour permettre le transport des gaz vers les sites réactifs mais ne doit pas restreindre la tenue mécanique. Son activité catalytique doit être suffisante pour permettre une oxydation électrochimique efficace.

Cet environnement permet l'utilisation de métaux. Comme la composition du carburant change pendant le fonctionnement, le métal utilisé ne doit pas s'oxyder au contact des composants entrants mais aussi au contact des composants sortants. Aux températures de

fonctionnement des SOFCs, les métaux utilisables sont limités au Nickel, Cobalt et métaux nobles, le plus utilisé étant le premier du fait de son plus faible coût. A haute température pendant de longues périodes, la structure poreuse du nickel est difficilement conservée, il s'est donc avéré indispensable d'utiliser un cermet pour conserver la microstructure de l'anode. Le nickel peut être alors dispersé dans un support en zircone partiellement stabilisée à l'yttrine (PYSZ). Ce support est introduit dans la formulation de l'anode sous forme de poudre ou de fibres de PYSZ, sa fonction est d'éviter la coalescence des particules de nickel et d'ajuster le coefficient linéaire de dilatation thermique du cermet à celui de l'électrolyte pour éviter la désolidérisation des différents composants de la SOFC. Le support en PYSZ est considéré comme inactif bien qu'il joue un rôle dans l'activité catalytique de l'anode.

La conduction électrique et ionique de l'anode est fonction de la microstructure et du pourcentage volumique de Ni. En dessous de 30% en volume de Nickel, la conduction du cermet est similaire à celle de l'électrolyte, c'est à dire que c'est une conduction ionique. Pour une concentration volumique supérieure à 30%, la conduction est électronique à travers la phase nickel

Le coefficient de dilatation thermique augmente linéairement avec le pourcentage en volume de Ni. Pour un pourcentage supérieur à 30, le coefficient de dilatation thermique est de l'ordre de $10,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ alors que l'électrolyte a un coefficient de dilatation de l'ordre de $8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

Ces cermets sont souvent fabriqués par frittage à partir de poudre de NiO et de PYSZ, le NiO est réduit en métal in-situ au contact du carburant pendant les premières phases de fonctionnement de la SOFC.

La perte d'efficacité de la SOFC en cours de fonctionnement est souvent due au frittage de Ni aux hautes températures d'utilisation. Ce phénomène de frittage dépend essentiellement des propriétés de mouillabilité du nickel sur YSZ et de la répartition des particules de nickel dans le cermet.

c) Cathode :

La cathode est le lieu de la réaction électrochimique de l'oxydant. De ce fait, elle doit avoir une bonne stabilité chimique, morphologique et dimensionnelle en atmosphère oxydante, elle doit avoir une activité électro-catalytique élevée pour réduire l'oxygène. Par ailleurs, elle doit présenter une conductivité électrique élevée car un de ses rôles principaux est de collecter le courant et d'avoir une bonne conductivité ionique pour pouvoir assurer le

passage des ions oxygène vers l'électrolyte. *[Yoshida et al, 1992], [Schiller et al, 1999 et 1997], [Minh, 1993], [Gordon]*

La porosité doit permettre le transport des gaz vers les sites réactifs sans restreindre la tenue mécanique.

Les hautes températures de fonctionnement des SOFCs ne permettent que l'utilisation de métaux nobles (platine, argent, palladium) ou d'oxydes conducteur électronique comme cathode. Les métaux nobles sont très coûteux et de ce fait non utilisables. De nombreux oxydes ont été étudiés mais les désavantages de la plupart sont leur coefficient de dilatation thermique incompatible avec celui de l'électrolyte et leur faible conductivité électronique.

A l'heure actuelle, le manganite de lanthane (LaMnO_3) dopé avec Sr, Ca, Ba, Ni ou Mg, à structure pérovskite de type p, semble le plus approprié. LaMnO_3 dopé avec Sr est le plus utilisé car il présente une grande conductivité électronique en atmosphère oxydante. Le pourcentage en poids de dopant est de l'ordre de 15 à 55% (tout dépend du type de synthèse utilisée).

LaMnO_3 réagit avec la zircone au-dessus de 1200°C , ceci n'est donc pas limitant du fait des températures d'utilisation des SOFCs, mais il est intéressant d'utiliser du LaMnO_3 avec un défaut de La pour éviter toute réaction. Une autre possibilité est l'utilisation d'une solution solide de LaCrO_3 - LaMnO_3 pour avoir une meilleure stabilité morphologique et améliorer la résistance de l'électrode aux phénomènes de réduction, ou encore de LaCoO_3 - LaMnO_3 pour ajuster les coefficients linéaires de dilatation thermique et augmenter la conductivité électronique ou bien encore de YSZ- LaMnO_3 pour éviter les phénomènes de coalescence et de densification. L'ajout de platine permet, quant à lui, d'améliorer la conductivité électronique et de réduire la résistance de contact entre la cathode et le collecteur de courant, mais cette solution s'avère très onéreuse.

d) Les plaques bipolaires :

Les plaques bipolaires servent à assurer le contact électrique entre deux cellules élémentaires (anode/électrolyte/cathode) afin de réaliser des assemblages en série. L'anode d'une pile est alors en contact avec la cathode d'une autre pile. Les plaques bipolaires doivent avoir une bonne conductivité électrique (contact électrique), une conductivité ionique inexistante, une imperméabilité aux gaz et une bonne résistance chimique et mécanique à haute température.

Ils sont généralement réalisés soit en métal (alliage de Chrome) soit en céramique (pérovskite). Le matériau le plus utilisé est le chromite de lanthane LaCrO_3 car il présente une bonne conductivité électronique sous des atmosphères réductrices ou oxydantes.

Son frittage reste cependant difficile à mettre en œuvre.

Leur forme est complexe car les plateaux doivent être munis de canaux pour l'introduction des gaz. Un usinage (mécanique ou électrochimique) ou l'utilisation de moules spéciaux sont donc nécessaires après ou avant le frittage. A l'heure actuelle, leur coût de production est donc élevé.

I.2.2.3 Résumé:

Les avancées technologiques sur la fabrication des différents composants des SOFCs sont en plein essor. Les problèmes technologiques présents dans la fabrication des électrodes sont quasiment résolus, seul l'électrolyte continue à poser un problème de fabrication, c'est pour cela que le paragraphe suivant est dédié à une étude plus approfondie de l'électrolyte.

I.2.3 L'électrolyte des SOFCs :

I.2.3.1 Historique :

Dès 1904, la présence de conductivité ionique dans une solution solide de $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$ a été démontrée par Nernst-Joffe (1923) et Frenkel (1926). Schottky et Wagner (1930-1933) ont établi l'influence des défauts dans la structure cristalline sur la conductivité ionique et électrique, ce qui a permis une meilleure compréhension des mécanismes intervenant dans les phénomènes de conduction dans les solides. Ce sont Baur et Preiss qui, en 1937, ont débuté les recherches sur les piles à combustible à électrolyte solide.

I.2.3.2 La zircone :

Tout d'abord, notons que la théorie de la conductivité ionique dans les solides est présentée en annexe 1.

En ce qui concerne les électrolytes solides, le plus connu à ce jour est la zircone stabilisée par l'oxyde d'yttrium (YSZ).

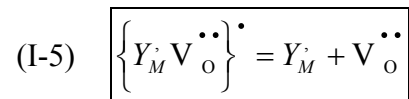
La zircone (ZrO_2) se trouve sous sa forme quasiment pure dans la baddeleyite et est combinée à la silice dans le zircon. Elle est caractérisée par son polymorphisme. Elle se présente sous trois formes différentes qui dépendent de la température. De la température ambiante jusqu'à $1173^\circ C$, la zircone se présente sous forme monoclinique, de $1170^\circ C$ à $2370^\circ C$ sous forme quadratique ou tétragonale. La transformation de phase est alors similaire à une transformation martensitique et la forme quadratique peut se retrouver sous deux types de structure différents, une structure fluorine de type CaF_2 légèrement déformée et une autre tétragonale primitive de type HgI_2 . De $2370^\circ C$ à $2710^\circ C$, la zircone se présente sous sa forme cubique de type fluorine. Sous cette dernière forme, la zircone est un bon conducteur ionique. **[Lombard, 1985]**

Cependant, la phase cubique n'est pas stable à température ambiante et le retour de la phase cubique à la phase monoclinique s'effectue avec une augmentation de volume de l'ordre de 3 à 5% à $800^\circ C$ ce qui produit des fissurations **[A.C. Léger, 1997], [Lombard, 1985]**, la zircone pure n'est donc pas intéressante car une des propriétés essentielles requises pour avoir un bon électrolyte est une imperméabilité aux gaz. Il faut donc stabiliser la forme cubique (à structure fluorite) à la température ambiante car sa forte concentration en lacunes d'oxygène favorise le transport ionique.

La mise en solution d'oxydes divalents (MgO , CaO) ou trivalents (Y_2O_3 , Sc_2O_3) crée des lacunes dans le sous-réseau d'oxygène, relaxe la structure et permet d'obtenir la phase cubique ou la phase tétragonale non transformable stabilisées à la température ambiante en fonction du pourcentage de dopant. Ces structures présentent une forte concentration en lacunes d'oxygène, ce qui permet d'avoir une bonne mobilité des ions d'oxygène à travers l'électrolyte. En effet, augmenter le nombre de lacunes d'oxygène permet de diminuer la teneur en défauts ponctuels du sous-réseau cationique, la mobilité des cations est alors faible et une forte mobilité des ions d'oxygène est favorisée. **[Quéré, 1988], [Kittel, 1993], [Stevens et al, 1995], [Manning, 1997], [Sammes, 1997], [Philibert, 1985]**

Un dopage usuel est celui réalisé avec de l'oxyde d'yttrium: $Y_2O_3 \rightarrow 2Y'_{Zr} + V_O^{\bullet\bullet} + 3O_o^x$ avec la notation de Kroger Vink ($V_O^{\bullet\bullet}$ est la concentration de lacunes anioniques). La poudre de zircone stabilisée à l'oxyde d'yttrium s'appelle alors Ytria Stabilized Zirconia (YSZ) ou zircone partiellement stabilisée à l'oxyde d'yttrium (Partially Ytria Stabilised Zirconia : PYSZ) lorsqu'elle est sous forme tétragonale non transformable. Pour stabiliser cette structure à des températures plus basses que $2370^\circ C$, un certain nombre d'ion Zr^{4+} doit être remplacé par d'autres cations possédant un état d'oxydation plus bas, ce qui crée des lacunes d'oxygène. Notons que la zircone a naturellement 4,1 % de lacunes d'oxygène.

Le mécanisme de dopage, [*Desportes et al, 1994*], association d'un cation 3+ avec une seule lacune en oxygène (Par exemple Y^{3+} dans ZrO_2), est expliqué grâce à (I-5).



L'expression de la conductivité dans la zircone stabilisée est donnée par (I-6), (I-7), (I-8) et (I-9). La conductivité ionique de la zircone stabilisée a un comportement de type Arrhénius avec la température et dépend aussi fortement de la microstructure, de la cohésion des grains, du taux d'impuretés. Cette dépendance est surtout vraie pour des températures inférieures à $700^\circ C$; au-delà elle devient négligeable [*Minh, 1993*], [*Gordon*], [*Kittel, 1993*]

$$(I-6) \quad \sigma_T = (A'/W) \exp(\Delta S_{A1}/k) \exp[(-\Delta H_m + \Delta H_{A1})/kT]$$

Où : σ_T la conductivité électrique totale de la zircone en $S.m^{-1}$, W le nombre d'orientation des associés, ΔS_A est l'entropie d'association en $J/mol.K$, ΔH_A l'enthalpie d'association en J/mol , ΔH_m l'enthalpie d'activation de diffusion en J/mol .

Avec

$$(I-7) \quad A' = (q^2/kW) a^2 v_0 N_0 \exp(\Delta S_m/k) \times \exp(\Delta S_{A1}/k)$$

Où : q la charge en C , k la constante de Boltzmann $1,38 \cdot 10^{-23} J/K.mol$, T la température en K , a distance de saut d'une lacune en m , v_0 fréquence appropriée de vibration de la maille en Hz , ΔS_m entropie d'activation de diffusion en $J/mol.K$, ΔH_m l'enthalpie d'activation de diffusion en J/mol , N_0 le nombre de lacune.

$$(I-8) \quad E_a = \Delta H_m + \Delta H_A \text{ est l'énergie d'activation}$$

Si on suppose que les lacunes d'oxygène sont complètement libres et que la conductivité augmente proportionnellement avec la concentration de dopant, la conductivité totale de la zircone peut s'exprimer grâce à (I-9).

$$(I-9) \quad \sigma_T = A' C_M \exp(-\Delta H_m / kT)$$

Où : C_M est la concentration totale de dopant exprimée en fraction des sites de cations

La conductivité ionique de la zircone stabilisée dépendant de la concentration en poids de dopant utilisé, un maximum de conductivité est atteint quand une stabilisation complète est obtenue avec un minimum de dopant. Pour l'oxyde d'yttrium, le pourcentage en poids minimal permettant la stabilisation complète est 12% comme le montre la Figure I-2. Cette conductivité est indépendante de la pression partielle d'oxygène sur une grande plage de températures.

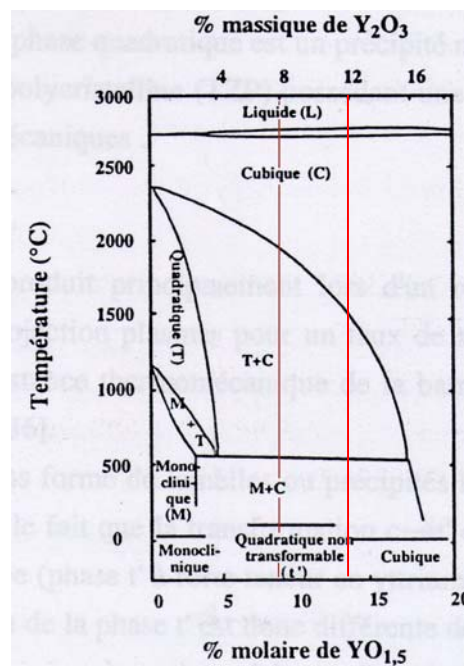


Figure I-2: Diagramme de phase de la zircone stabilisée à l'oxyde d'yttrium. [Desportes et al, 1994]

Les électrolytes de zircone sont traditionnellement fabriqués par compaction de poudre et densification à haute température. Il est préférable d'utiliser des particules sphériques avec une distribution de taille étroite car une bonne réactivité est alors atteinte pendant le frittage et l'électrolyte est ainsi dense.

Les autres moyens de fabrication de l'électrolyte sont les suivants : le coulage en bande suivi de frittage [*Minh, 1993*], [*Gordon*], le plasma inductif et le plasma d'arc sous vide partiel [*Mailhot et al, 1997*], [*Gitzhofer et al, 2000*], [*Schiller et al, 1997 et 1999*], le CI-VPS (central injection low pressure spraying) : [*Chen et al, 19, 98*], l'électrodépôt [*Samson Nesaray, 2002*], la CVD/PVD [*Charpentier, 2000*], la projection plasma suivie de frittage [*Allen et al, 1999*]

Le but de ces travaux étant d'élaborer un électrolyte dense et de faible épaisseur, nous nous sommes intéressés aux mécanismes de formation et aux caractéristiques des dépôts obtenus par projection plasma afin de trouver un moyen innovant de fabriquer rapidement et à coût réduit l'électrolyte des SOFC pour ensuite élaborer la pile entièrement par ce procédé. C'est pour cela que le prochain paragraphe est destiné à présenter l'avancée des recherches actuelles en ce qui concerne l'étude de la formation des dépôts projetés.

1.3 La formation des dépôts:

1.3.1 Principe de base :

En projection par plasma, les dépôts sont formés de couches successives de lamelles écrasées qui se chevauchent [*Fauchais et al, 1989, a, 2001, a, b*], [*Hadadi et al, 1995-1996*]. L'adhésion et la cohésion des dépôts sont en général liées à des phénomènes mécaniques ; les rugosités du substrat sont remplies lors de l'étalement de particules fondues grâce à la pression d'impact. La solidification des lamelles qui suit entraîne un accrochage mécanique. Les dépôts céramiques obtenus sont généralement poreux (la porosité résiduelle peut être supérieure à 20% et est rarement inférieure à 5% pour ce type de dépôt). La porosité est, la plupart du temps, due à un mauvais contact des lamelles avec le substrat ou entre elles, un mauvais chevauchement de celles-ci, une mauvaise fusion des particules (un noyau solide reste au centre de la lamelle et peut être extrait du dépôt lors de l'impact), un mauvais étalement des particules (forme déchiquetée de la lamelle). En général cependant, pour des particules fondues à l'impact, la porosité diminue avec l'accroissement de la vitesse d'impact de celles-ci. La présence de cette porosité ainsi que les contacts inter lamellaires influent énormément sur les propriétés mécaniques et thermiques du dépôt. En outre, des contraintes résiduelles, [*Kuroda et Clyne, 1991*], [*Clyne et Gill, 1996*], [*Baradel et al, 1998*], sont induites pendant la formation du revêtement et influent sur les propriétés mécaniques et

thermiques du dépôt en se relaxant par micro et macro fissurations pour les dépôts céramiques.

Pour réaliser l'objectif de notre étude, à savoir élaborer par projection plasma des dépôts denses (c'est à dire ayant une porosité ouverte inférieure à 4%) et de faible épaisseur, il s'avère donc nécessaire et important de comprendre les mécanismes de génération de dépôts pour obtenir les propriétés souhaitées, et pour avoir une bonne reproductibilité du processus.

Comprendre les mécanismes d'élaboration de dépôts passe par différentes étapes. Il faut dans un premier temps avoir une bonne compréhension des phénomènes d'impact et d'étalement des particules sur le substrat pour ensuite comprendre l'empilement des lamelles et la formation des contraintes résiduelles afin d'essayer de contrôler la microstructure et les propriétés des dépôts.

1.3.2 L'étalement et le refroidissement des particules ou lamelles:

En projection thermique, lorsqu'une particule vient impacter sur un substrat, elle s'étale grâce à sa pression interne pour former une lamelle ou « splat » en utilisant la terminologie anglaise. En effet [*Fauchais et al, 2003*], l'énergie cinétique de la particule en vol est transformée en travail de déformation visqueuse puis en énergie de surface. L'étalement est alors contrôlé par des phénomènes mécaniques et thermiques. La solidification des lamelles, elle, dépend de l'épaisseur du splat, de la diffusivité thermique à la fois du matériau projeté et de la sous couche du substrat et enfin de la qualité du contact.

Cet étalement des lamelles a fait et fait toujours l'objet de nombreuses études [*A.C. Léger, 1997*], [*Léger et al, 1996*], [*Li et al, 1998,a, 2003, a et b*], [*Fukumoto, 2001*], [*Fukumoto et al, 1995*], [*Fauchais et al, 2003*], afin de comprendre, à terme, les mécanismes de formation des dépôts projetés.

La majorité des études expérimentales et théoriques a été menée pour des particules s'écrasant verticalement sur un substrat dont la rugosité est faible ($Ra < 0,05 \mu m$).

I.3.2.1 L'étalement des lamelles

a) Forme des lamelles :

Les lamelles, sur substrat lisse ($Ra < 0,05 \mu m$), se présentent sous différentes formes comme le montre la figure ci-dessous.

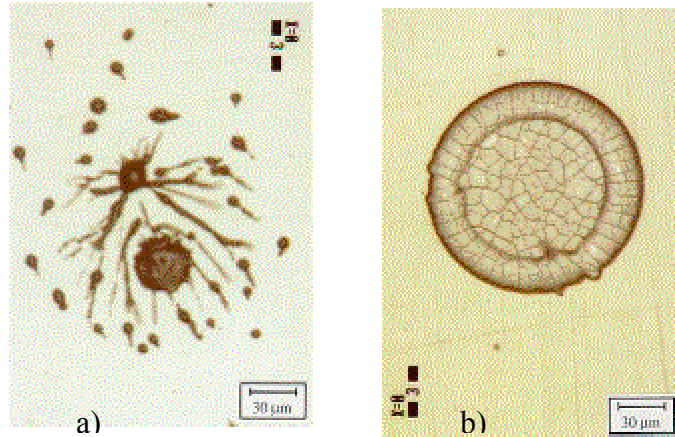


Figure I-3 : Lamelles de zircone projetées par plasma RF ($v \sim 60 m/s$) a) $T_{substrat} = 75^\circ C$
b) $T_{substrat} = 300^\circ C$ [Bianchi, 1995]

La Figure I-3 montre que les lamelles peuvent soit être des cylindres quasi-parfaits soit avoir une forme complètement déchiquetée lorsqu'elles sont projetées sur substrat lisse. Ceci a conduit à la définition d'un paramètre caractérisant la forme des lamelles, le *facteur de forme SF (shape factor)* donné par (I-10). Celui-ci est égal à 1 quand la lamelle est un cylindre parfait et grand devant 1 quand la lamelle a une forme complètement déchiquetée.

$$(I-10) \quad SF = \frac{1}{4\pi} \times \frac{P^2}{S}$$

Où P est le périmètre en m de la lamelle et S son aire en m^2 . [Bianchi, 1995]

D'autres paramètres permettant de définir la forme de la lamelle ont été définis et prennent en compte l'éjection de matière lorsque la lamelle est déchiquetée [A.C. Léger, 1997], [Bianchi, 1995], [Bianchi et al, 1997, a], [Sobolev, 1998], [léger et al, 1996]. De même, on a défini un facteur d'élongation lorsque la lamelle est recueillie sur un substrat incliné et qui est donné par (I-11).

$$(I-11) \quad FE = \frac{\pi}{4} x \frac{(\text{dimension-maximale-existant-sur-la-lamelle})^2}{\text{surface}}$$

Si $FE > 1$ la forme est ellipsoïdale, si $FE = 1$ la forme est circulaire.

Depuis une vingtaine d'années, beaucoup d'efforts ont été faits pour la compréhension des phénomènes d'impact et d'étalement tant par le biais d'études expérimentales que par le développement de modèles phénoménologiques et mathématiques 1D et 2D, travaux basés sur les premières études de [Madejski, 1976] et celui de la simulation 2D et 3D [Pasendideh-fard et al, 1996], [Pershin et al, 2001], [Ghafouri-Azar et al, 2001]

De ces études, il découle que l'étalement des particules est conditionné par les paramètres caractérisant les particules avant leur impact (tels que leur état de fusion, leur vitesse, leur granulométrie) et par les paramètres du substrat (sa température, son état d'oxydation, sa rugosité...).

Il a été mis en évidence qu'il existait différents modes d'impact de la particule sur le substrat, dans les tous premiers instants de l'impact : le rebond, le dépôt et le « splashing » (éjection de matière) comme l'illustre la Figure I-4. Ces impacts sont conditionnés par différents facteurs. Un des principaux paramètres conditionnant le mode d'impact des particules est le nombre de Sommerfield défini ci-après.

b) Comportement des gouttes à l'impact :

De nombreuses études ont montré que le comportement des gouttes à l'impact pouvait être caractérisé par le facteur de Sommerfield K dont la formule est donnée par (I-12).

$$(I-12) \quad K = We^{0.5} * Re^{0.25}$$

Avec le nombre de Reynolds

$$(I-13) \quad Re = \frac{\rho \cdot v \cdot d}{\mu}$$

avec ρ la masse volumique de la particule en kg/m^3 , d son diamètre en m, v sa vitesse en m/s, μ sa viscosité en kg/m.s

Et le nombre de Weber

$$(I-14) \quad We = \frac{\rho \cdot d \cdot v^2}{\sigma}$$

avec ρ la masse volumique de la particule en kg/m^3 , d son diamètre en m, v sa vitesse en m/s, μ sa viscosité en kg/m.s, σ sa tension de surface liquide vapeur en J/m^2

[Escure et al, 2001] ont montré que l'état de surface et la température du substrat jouaient un rôle important sur ces phénomènes d'impact en projetant des particules d'alumines sur des substrats ayant différentes rugosités et températures. Quelque soit la température du substrat, des phénomènes de "splashing" (éjection de matière) ont lieu dès que le nombre de Sommerfield dépasse une valeur critique K_c .

Comme le montre la Figure I-4, à l'impact, les particules peuvent rebondir, s'étaler sans éclaboussures au début de l'impact, produire des éjections de matière. Ces différents modes dépendent du nombre de Sommerfield.

Le phénomène de « splashing » a été étudié pour des gouttes d'eau ou d'éthanol impactant sur des substrats lisses. Dans ce cas, le rebond correspond à $K < 3$, le dépôt à $3 < K < 58$, et le « splashing » à $K > 58$. **[Escure et al, 2001]** ont montré que lors de la projection d'alumine le splashing intervenait systématiquement dès que K était supérieur à 60 mais qu'il pouvait aussi intervenir lorsque $30 < K < 60$. Or en projection par plasma d'arc, les valeurs de K sont comprises entre 30 et 1800 **[Escure et al, 2001]**. Le splashing est donc plutôt la règle que l'exception. Plusieurs explications ont été données, comme l'instabilité de Rayleigh-Taylor ou la propagation de l'onde de choc jusqu'à l'extrémité libre de la particule (ce qui compte tenu de la vitesse du son dans le liquide correspond environ à 10^{-8} s) **[Fauchais et al, 2003]**.

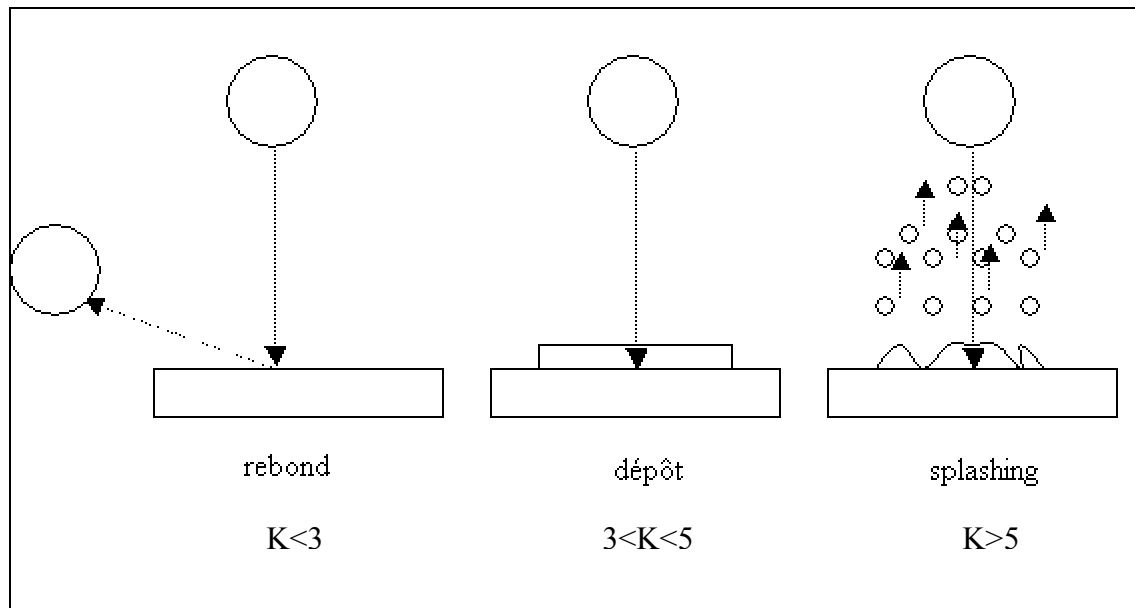


Figure I-4: Différents modes d'impact.

Ce « splashing » correspond, comme l'ont montré les photos de [Escure *et al*, 2001], à l'éjection quasi perpendiculaire au substrat, de petites gouttelettes de taille submicronique et qui peuvent atteindre des distances supérieures à 3 mm de la surface du substrat, c'est à dire qui sont normalement entraînées par les gaz de recombinaison et de soufflage car elles se situent hors de la couche limite.

c) Étalement des particules :

Après cette éjection de gouttelettes, la particule continue à se déformer et s'étale sur le substrat. Il a alors été montré l'existence d'une température du substrat dite de transition T_T qui conditionne la forme de la lamelle résultante.

Au-dessus de T_T , la lamelle a une forme cylindrique (sur un substrat lisse) et au-dessous de T_T la lamelle est complètement déchiquetée avec des projections de matière parallèlement à la surface du substrat comme sur la Figure I-3 a. Cette température de transition a été observée par de nombreux auteurs, et pour un grand nombre de matériaux de particules et de substrats [Bianchi, 1995], [Fukumoto, 2001], [A.C.Léger, 1997]. En effet, par exemple, en ce qui concerne la projection de zircone, Léger et Bianchi ont montré que sur un substrat lisse ($R_a=0,05 \mu\text{m}$) en acier inoxydable de type 304L, les lamelles ont une forme quasi cylindrique pour une température de substrat supérieure à 200°C (température de transition) et que la résistance thermique de contact, qui conditionne le refroidissement de la lamelle, était

inférieure à $10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{K}/\text{W}$. Pour une température de substrat inférieure à 200°C , la lamelle est déchiquetée et la résistance thermique de contact est supérieure à $10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{K}/\text{W}$.

Le phénomène de « splashing » parallèlement à la surface du substrat, n'intervient qu'à la fin de l'étalement de la lamelle comme l'a montré Fukumoto [Fukumoto et al, 1995] avec des expériences faites sur des particules millimétriques ayant les mêmes nombre de Reynolds et de Peclet que les particules projetées. Il dépend de la vitesse du liquide v_f en fin d'étalement et non de la vitesse d'impact de la particule. C'est ainsi que Fukumoto a introduit le nombre de Sommerfield où figure la vitesse v_f .

Par ailleurs, de nombreux travaux ([Li et al, 1998, a], [Léger et al, 1996], [Sobolev, 1998] [Fukumoto, 2001], [Fukumoto et al, 1995], [Fauchais et al, 2003]) ont montré que, quelle que soit la vitesse d'impact comprise entre 30 et 250m/s, les particules écrasées ont des formes de disque, sur substrat lisse quand la température est supérieure à la température de transition.

La raison de l'existence de ces températures de transition liées au matériau du substrat, n'est pas encore clairement comprise [Fauchais et al, 2003]. Ces dernières semblent liées aux phénomènes suivant :

- La désorption des absorbats et des condensats de la surface du substrat.
- La mouillabilité entre la couche d'oxydes formée à la surface du substrat et la particule en fusion oxydée ou non.

Dès que le contact goutte - substrat est bon, c'est-à-dire si la température du substrat $T_s > T_T$, la solidification se produit uniformément à l'interface goutte-substrat aussitôt que l'épaisseur de la goutte en cours d'étalement est devenue inférieure à quelques μm . Il semble que cette solidification permette de conserver la forme cylindrique à la lamelle.

Cependant, les dépôts réalisés par projection plasma le sont rarement sur substrat lisse. Ils sont généralement réalisés sur des substrats rugueux pour permettre un ancrage mécanique des particules. Malheureusement peu d'études ont été réalisées à propos de l'étalement des particules sur substrat rugueux [Hale et Berry, 2001], [Amada et al, 2003]. Fukunama [Fukunama, 1996] a développé un modèle tenant compte des pics de rugosité et de l'étalement du liquide dans les creux. Par ailleurs, Sobolev [Sobolev, 1998] a montré qu'il fallait adapter le diamètre des lamelles donc la granulométrie de la poudre et les propriétés de la particule en vol à la distance inter pics sur le substrat, induite par sa rugosité, pour limiter l'éclatement de la particule à l'impact et la porosité du dépôt.

Toutefois, même sur des substrats rugueux, l'adhésion-cohésion des dépôts croît nettement (dans un rapport 3 à 4) lorsque le substrat est préchauffé au-delà de la température de transition T_T . Il convient, cependant, que le préchauffage du substrat soit soigneusement contrôlé : temps de préchauffage, vitesse de préchauffage, température de préchauffage pour éviter une trop forte oxydation du substrat. [*Fauchais et al, 2003*]

En fait, tous ces travaux montrent l'importance de la température de transition, celle-ci jouant sur l'homogénéité du dépôt ainsi que sur son adhésion-cohésion.

En ce qui concerne, l'élaboration de dépôts denses, il est préférable d'avoir des particules bien étalées pour avoir un bon surchappement des lamelles et de ce fait peu de porosité. Il faudra donc utiliser une température de substrat supérieure à T_T et aussi contrôler la vitesse d'impact des particules dont dépend l'étalement, comme l'a montré Madejski [*Madejski, 1976*] dans (I-15), par le biais du nombre de Reynolds et de Weber de la particule.

En effet, le modèle (I-15) développé par Madejski en 1976 donne le rapport du diamètre D de la lamelle écrasée supposée cylindrique au diamètre initial d de la particule avant impact. En faisant l'hypothèse que dans l'équation d'étalement, le Weber intervenant au dénominateur est très grand (>100 ce qui est vrai au début de l'impact), son influence peut donc être négligée et on peut alors simplifier l'expression du rapport D/d comme dans le modèle de Madejski (I-15).

$$(I-15) \quad \frac{D}{d} = 1,2941 * \left(\frac{v_d * \rho}{\mu} \right)^{0,2}$$

avec D diamètre de la lamelle écrasée (m), d diamètre initial de la particule avant impact (m), ρ la masse volumique de la particule en kg/m^3 , v_d sa vitesse en m/s, μ sa viscosité en kg/m.s . Le degré d'étalement est $\xi = 1.2941 \text{Re}^{0.2}$

La formule de Madejski est valable quand la lamelle cylindrique est obtenue, donc plus particulièrement lorsque la température du substrat est supérieure à la température de transition.

Notons que des lamelles bien étalées sont généralement plus fines, ce qui permet un meilleur recouvrement des lamelles et un refroidissement plus rapide.

I.3.2.2 Les phénomènes de solidification des lamelles :

La compréhension de l'écoulement et de la solidification des lamelles résultantes de particules fondues lors de leur impact sur le substrat est extrêmement complexe tant d'un point de vue théorique qu'expérimental car la durée moyenne de ces phénomènes se situe autour de quelques μ secondes

A.C.Léger et M.Vardelle [*AC.Léger, 1997*], [*Léger et al, 1996, 1997*] ont montré que la vitesse de refroidissement des lamelles de zircon est de 10^8 K/s pour un substrat d'acier inoxydable 316L préchauffé à 573K mais seulement de 10^7 K/s pour le même substrat à 348K. Les lamelles sont plus épaisses et surtout plus irrégulières sur substrat "froid" [*Bianchi, 1995*] (épaisseur de 3 à 5 μ m) que sur substrat "chaud" (épaisseur $<2\mu$ m) [*Sampath et al, 1996*] Notons que la température de transition dans ce cas est de l'ordre de 500K.

Ces travaux expérimentaux sont en corrélation avec les modèles théoriques simples de l'étalement des lamelles de [*Madejski, 1976*] et [*Jones, 1981*] qui mettent en relation le temps de refroidissement, l'épaisseur de la lamelle, la résistance thermique de contact et les vitesses des particules juste avant l'impact. Ces calculs sont basés sur l'utilisation de nombres adimensionnels (tels que le Reynolds, le Weber, le nombre de Stephan) et sur l'hypothèse que l'étalement des particules peut être décomposé en trois étapes (qui peuvent ne pas être indépendantes) : une phase très courte de l'ordre de quelques ns correspondant à l'impact initial avec le plus souvent le phénomène de splashing, une deuxième phase de l'ordre de la μ s correspondant à l'étalement de la particule et une troisième de quelques μ s correspondant au refroidissement de la lamelle comme le montre la Figure I-5.

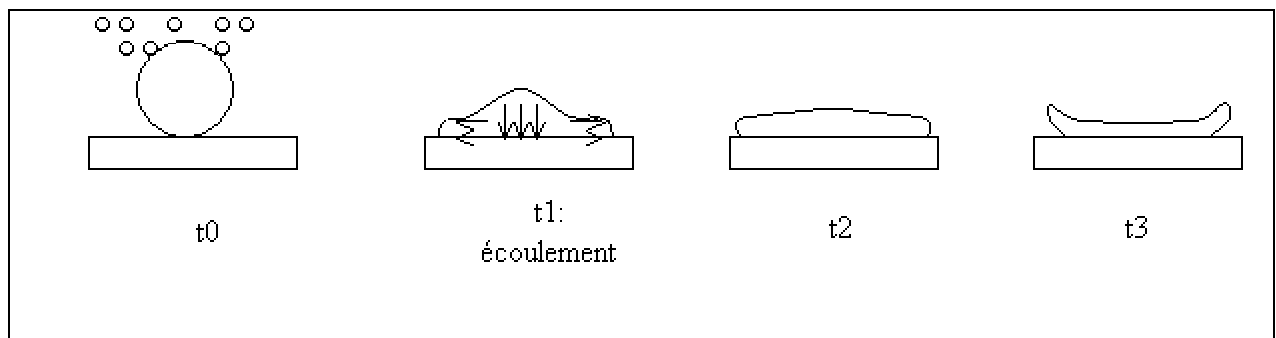


Figure I-5 : Mécanismes d'étalement des lamelles

L'énergie de surface dépend de la tension superficielle quand la gouttelette s'écrase. Pendant l'étalement, le We décroît (ce qui correspond à la vitesse de la particule qui diminue jusqu'à devenir nulle). Au début de l'étalement le We est grand et est donc négligeable dans la formule de Madejski, ce qui donne $\xi=1.29Re^{0.2}$, ensuite la tension de surface reprend le dessus sur le We , ce qui entraîne le début de formation d'un bourrelet sur la périphérie de la lamelle.

Le refroidissement a lieu en plusieurs étapes, tout d'abord un refroidissement rapide (μs) la température peut descendre sous la température de solidification (phénomène de surfusion), la matière commence alors à se solidifier et libère de l'énergie (chaleur latente), un réchauffement local du liquide s'opère qui amène à un phénomène de recalescence, la température chute ensuite de nouveau. La vitesse de solidification est contrôlée par l'extraction de chaleur et la cinétique de croissance du cristal. L'épaisseur de la lamelle est importante car les temps de refroidissement et de solidification augmentent de manière exponentielle avec celle-ci.

Le modèle (I-16) développé par Jones donne le rapport du diamètre d de la particule avant impact sur l'épaisseur e de la lamelle écrasée.

$$(I-16) \quad \frac{d}{e} = (33 * \eta * (D * \gamma * \rho)^{\frac{1}{2}})^{\frac{1}{4}}$$

avec η la viscosité dynamique en m^2/s , γ la tension de surface en J/m^2 , ρ la masse volumique en kg/m^3 et D le diamètre de la lamelle en m si elle était cylindrique le degré d'étalement correspondant est $\xi=1.1059Re^{1/6}$.

La formule de Jones est valable quand la lamelle est déchiquetée c'est-à-dire quand la température du substrat est inférieure à la température de transition.

Il est intéressant de noter que lors de l'impact de la particule sur le substrat, l'énergie cinétique de la particule en vol est transformée en énergie visqueuse qui intervient au début de l'étalement et en énergie de tension de surface qui intervient à la fin de l'étalement. Ces deux énergies conditionnent l'étalement de la particule et sa morphologie.

Des modèles numériques ont été développés par R. Ghafouri et J. Mostaghini [*Ghafouri-azar et al, 2001*] pour expliquer l'étalement de particules de Nickel à partir des équations de Navier et Stokes. (Dans cette modélisation, le flux est supposé laminaire et le liquide incompressible, le système est axisymétrique, l'impact est vertical, le transfert radiatif n'est pas pris en considération et la surface est considérée comme étant lisse, homogène et isotrope).

Les simulations numériques ont montré des problèmes d'instabilité d'écoulement dus à la solidification précoce (Rayleigh-Taylor) ce qui conduit au « splashing » horizontal même sur des substrats ayant une température supérieure à la température de transition. L'étalement et la solidification simultanées de la particule déterminent sa forme finale. En simulation numérique, chauffer le substrat permet d'avoir un délai de solidification (la température de fusion du Nickel est de l'ordre de 1600°C) qui limite le splashing d'étalement. Cependant, l'expérience montre que plus le substrat est chauffé, plus il s'oxyde (à l'air libre) augmentant ainsi la résistance thermique de contact.

Les résultats obtenus par Mostaghimi sont opposés aux résultats expérimentaux obtenus par Vardelle [*A.C Léger et al, 1996, 1997*]. Cela montre que beaucoup d'éléments ne sont pas encore bien maîtrisés dans la compréhension des mécanismes d'étalement et que des recherches restent à faire.

Pour résumer, la solidification dépend majoritairement de la température de transition et de ce fait de la résistance thermique de contact entre particules étalées et substrat. En effet, l'expérimentation montre que si la température du substrat est supérieure à la température de transition, la solidification s'opère sur une grande partie de la surface de la lamelle alors que dans le cas contraire il peut subsister de nombreux « vides » à l'interface. Cette solidification irrégulière peut participer à des phénomènes de splashing horizontaux.

Par exemple, en plasma d'arc classique, si $T_{\text{substrat}} > T_T$, la résistance thermique de contact R_{TH} est inférieure à $10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{K/W}$, alors le taux de refroidissement (CR : Cooling Rate) est compris entre 10^8 et 10^9 K/s alors que pour $T_{\text{substrat}} < T_T$, $R_{\text{TH}} > 10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{K/W}$ et $10^7 < \text{CR} < 10^8 \text{ K/s}$. [*Bianchi et al, 1997-a*].

Notons aussi que le taux de refroidissement (CR : cooling rate) est conditionné par l'épaisseur de la lamelle, et que de ce fait le mode de projection utilisé a une grande influence. En plasma inductif sans buse supersonique, le taux de refroidissement de la lamelle est plus

lent qu'en plasma d'arc classique car l'épaisseur de la lamelle est plus grande du fait des caractéristiques des particules à l'impact, comme le résume le Tableau I-3.

Tableau I-3 : Résultats caractéristiques d'étalement obtenus avec des procédés classiques de projection par plasma.

	Diamètre moyen d en μm	Vitesse moyenne en m/s	Température moyenne en K	$D/d \approx 1,29 * Re^{0.2}$	Epaisseur de la lamelle en μm
d.c	30	250	3500	4,5	1
R.F	60	50	3200	3,0	3-4

Tout ceci montre l'importance qu'il y a d'avoir une bonne compréhension des phénomènes de formation des dépôts afin d'atteindre notre objectif : obtenir un dépôt céramique dense par projection plasma. Ceci nous amène au paragraphe suivant relatif à l'empilement des lamelles pour former le dépôt.

I.3.3 L'empilement des lamelles :

I.3.3.1 Construction du dépôt :

Un dépôt est formé par les impacts successifs des particules dans un état fondu ou plastique sur des lamelles déjà solidifiées. En fait, la compréhension et la modélisation de l'empilement des lamelles sont difficiles, car il existe différentes échelles de temps complètement différentes. Celles-ci sont présentées dans le Tableau I-4.

Tableau I-4 : Temps caractéristiques lors de la formation du dépôt

Etape dans la formation du dépôt	Temps caractéristiques
Formation de la lamelle	$t_s < 10\mu\text{s}$
Temps entre deux impacts successifs au même endroit	$t_l \sim 10\mu\text{s}$ à $100\mu\text{s}$
Temps entre deux passages de torches au même endroit	$t_p \sim 0.1$ à quelques s

L'historique thermique [*Fauchais et al, 2001-b*] de la construction du dépôt est étroitement lié au nombre de particules qui se déposent au même endroit pendant le mouvement de la torche. Cela dépend du débit de poudre, du rendement pondéral et de la vitesse relative de la torche par rapport au substrat mais aussi des propriétés thermiques du substrat et des couches déjà déposées (en fait, tout dépend de la capacité de ces couches préliminaires à évacuer la chaleur apportée par les lamelles et celle du jet de plasma), Tableau I-4.

En ce qui concerne la zircone [*Hadadi et al, 1995, 1996*], une croissance colonnaire des grains peut avoir lieu. Celle-ci est liée à la vitesse de refroidissement des lamelles. En effet, le passage de l'état liquide à l'état solide des lamelles s'opère par nucléation hétérogène. En effet, pour une nucléation homogène, ceci a lieu quand le rayon du nucléus est supérieur à r^* tel que l'énergie de volume ($\Delta G \cdot (4/3) \cdot \pi \cdot r^3$) et l'énergie de surface soient égales, c'est-à-dire quand $\Delta G \cdot (4/3) \cdot \pi \cdot r^3 = \sigma \cdot 4 \cdot \pi \cdot r^2$ avec ΔG lié à la chaleur latente et σ la tension de surface ; alors que pour une nucléation hétérogène comme en projection plasma, le volume critique de nucléation est plus petit, comme le montre la Figure I-6, ce qui la rend plus probable. Notons que, si la vitesse d'étalement de la particule en fin d'étalement est supérieure à la vitesse de nucléation, de l'ordre de 1 m/s, la nucléation est difficile.

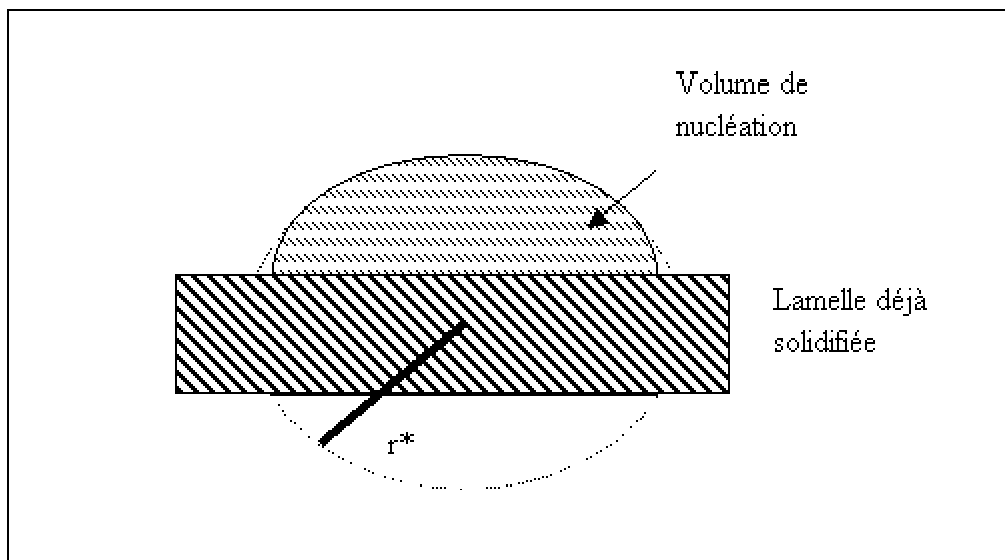


Figure I-6 : Modèle de croissance colonnaire hétérogène.

Sur des substrats en zircone préchauffés au-delà de T_T [*A.C.Léger, 1997*], [*Fauchais et al, 2001-a*], la vitesse de refroidissement des lamelles est plus lente que sur un substrat en

acier inoxydable préchauffé au-delà de T_T . Ceci est du à la différence de diffusivité des deux substrats. Une vitesse de refroidissement plus lente contribue à l'augmentation de la taille des microcolonnes présentes dans la lamelle et un début de coalescence.

Il est intéressant de noter que : l'adhérence et la cohésion du dépôt sur de l'acier inox 316L sont multipliées par 2 ou 3 quand la température de préchauffage passe de 300°C à 500°C (température de transition T_T de l'ordre de 250°C), à condition que l'oxydation du substrat soit limitée (préchauffage de l'acier en moins de 300s). Par ailleurs, quand le substrat n'est pas préchauffé, la première passe étant déposée à température ambiante inférieure à la température de transition, le contact est alors mauvais, ce qui entraîne peu de croissance colonnaire [*Hadadi et al, 1995, 1996*].

Lorsque le préchauffage est effectué à plus de 700°C sur des superalliages, il y a une croissance colonnaire entre les splats d'une même passe ce qui peu améliorer l'adhérence et la cohésion des dépôts si le refroidissement et les contraintes résiduelles sont bien contrôlés [*Hadadi et al, 1995, 1996*].

Notons que lors du préchauffage du substrat au-delà de T_T , les contraintes résiduelles augmentent (contrainte de trempé par l'amélioration du contact et de différentiel de dilatation par accroissement de l'écart de température). Par conséquent, un compromis doit être trouvé entre adhérence, cohérence et contraintes dans le dépôt.

Il est aussi nécessaire de contrôler les gradients thermiques au sein du dépôt. Ceci peut être effectué en réduisant au maximum l'épaisseur déposée lors d'une passe afin de limiter les gradients thermiques lors de son refroidissement (ceci peut être obtenu en augmentant la vitesse relative de la torche par rapport au substrat, la vitesse de translation de la torche étant un facteur limitant et en jouant sur le surchappement des cordons). Il est à noter que les différents modes de projection utilisés conditionnent l'épaisseur des couches successives [*Branland, 2002*], et qu'il ne faut pas oublier de prendre ceci en considération dans le choix de la technique.

Par conséquent, pour l'obtention de dépôts minces et denses nécessaires pour avoir un bon électrolyte, il s'avère nécessaire de trouver un compromis entre l'épaisseur déposée par passe et le préchauffage afin de limiter les contraintes résiduelles tout en gardant une bonne adhérence du dépôt sur le substrat et une bonne cohésion.

En conclusion partielle, il est possible de dire, que les défauts de cohésion, d'adhérence ou encore la porosité ou la fissuration sont essentiellement liés aux phénomènes d'étalement lors de l'impact et à l'empilement des couches. Bianchi [*Bianchi et al, 1997, a*] ont mis en évidence que, pour des particules de zircon projetées sur de l'acier, le temps d'étalement diminuait avec l'accroissement de la vitesse des particules et augmentait avec le diamètre de la particule projetée. Il faudra donc jouer sur ces paramètres pour obtenir des dépôts denses, minces non microfissurés. Les prochains paragraphes sont donc dédiés aux différentes structures et propriétés des dépôts résultants de cette construction complexe.

I.3.3.2 Structure :

La formation du dépôt par empilement de lamelles entraîne une structure de dépôt qui, suivant l'échelle d'observation, peut être classée en trois catégories : un empilement de couches, une structure lamellaire et une structure intralamellaire, [*Fauchais et al, 1989-a, 2001-a*], [*Pawlowski, 1995*] comme le montre la Figure I-7.

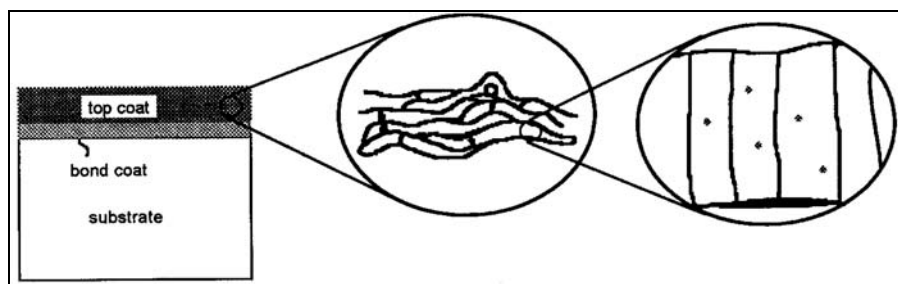


Figure I-7 : Structure d'un dépôt projeté [*Kuroda, 1998*]

La structure lamellaire affecte plus particulièrement les propriétés des dépôts car elle présente de nombreuses singularités. Les principaux sont ceux indiqués sur la Figure I-8. Cette structure, composée de particules plus ou moins bien fondues, contient essentiellement de la porosité, des fissurations interlamellaires (macrofissuration), des fissures intralamellaires (microfissuration), des aires de contact plus ou moins parfaites au niveau des liaisons lamelle-lamelle et lamelle-substrat. Lors de la projection de particules métalliques, il peut également y avoir des inclusions d'oxydes [*Fauchais et al, -1989-a, 2001-a*], [*Pawlowski, 1995*], [*Boulos, 1992, 1997*]

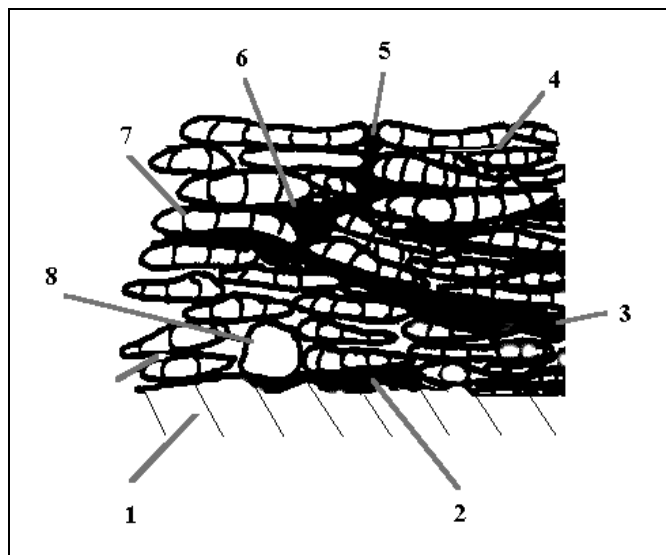


Figure I-8 : Schéma de la microstructure d'un dépôt réalisé par projection plasma.

[Kuroda, 1998]

*1-substrat, 2-défaut d'adhérence à l'interface, 3-macrofissures parallèles à la surface dues aux contraintes thermiques, 4-microfissures interlamellaires, 5-macrofissures perpendiculaires à la surface, 6-porosité ouverte, 7-microfissures interlamellaires dues aux contraintes de trempe, 8-particule infondue.

Le prochain paragraphe est dédié aux contraintes et à la porosité des dépôts qui résultent de cet empilement et peuvent gêner dans l'obtention d'un dépôt dense.

I.3.4 Propriétés des dépôts :

I.3.4.1 Contraintes résiduelles dans les dépôts plasma :

La microstructure est affectée par les contraintes résiduelles présentes dans le dépôt. Le contrôle de ces contraintes est extrêmement important pour ce qui nous intéresse c'est à dire, l'obtention de dépôts denses, minces et imperméables aux gaz. *[Baradel et al, 1998]*, *[Bianchi et al, 1997-b]*, *[Clyne et Gill, 1996]*, *[Fox, 1997]*, *[Kuroda et Clyne, 1991]*. En effet un compromis devra être trouvé entre la nécessité de préchauffage du substrat pour obtenir une meilleure adhésion-cohésion des dépôts et le fait que plus cette température sera élevée plus les contraintes thermiques seront elles aussi élevées.

Les dépôts sont caractérisés par des macro et microfissures dues à différents types de contraintes. Il existe, entre autre, des contraintes interfaciales qui peuvent provoquer le décollement du dépôt à l'interface, et des contraintes en tension au sein même du dépôt qui induisent des fissures ou même une délamination des passes successives.

En général, plus le dépôt est épais, plus les contraintes augmentent. Le sablage du substrat permet de réduire les contraintes à l'interface dépôt-substrat en les divisant en composantes orientées dans diverses directions. Cependant, il induit une forte contrainte de compression dans le substrat juste sous l'interface avec le dépôt.

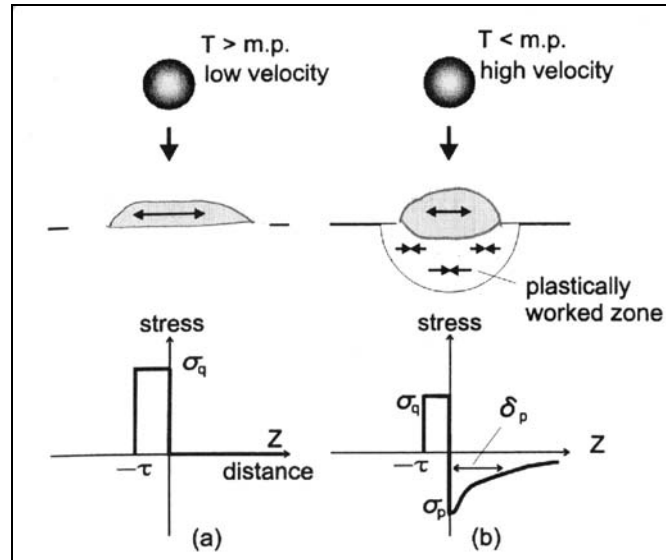


Figure I-9 : Contraintes générées lors de l'écrasement de la particule. (a) particule complètement fondue, (b) particule partiellement fondue [Kuroda, 1998]

Les différents types de contraintes qui existent sont les suivants :

- Les contraintes mécaniques induites par le sablage qui consiste à projeter des particules d'abrasif sur la surface pour la rendre rugueuse. Ceci provoque l'apparition de contraintes de compression sous la surface du substrat et à son voisinage. Plus la vitesse d'impact et la taille des particules de sablage sont importantes, plus les contraintes sont élevées. Cela conduit à une déformation du substrat si la face opposée n'est pas sablée dans les mêmes conditions.
- Les contraintes de trempe σ_q sont dues à la solidification rapide des particules après impact, elles sont toujours en tension et induites dans chaque lamelle individuellement. Par ailleurs, dans le cas de particules bien fondues, l'intensité théorique des contraintes de trempe est évaluée grâce à la formule suivante: $\sigma_q = E_d \cdot \Delta T \cdot \alpha_d$ où (E_d : module d'Young du dépôt en GPa, α_d : coefficient de dilatation thermique du dépôt en K^{-1} , ΔT : différence de température entre la particule et le substrat en K), (cf. Figure I-9 a) et la contrainte de trempe globale augmente avec l'épaisseur du dépôt. Elles sont d'autant plus grandes que le contact lamelle-substrat ou couches déjà déposées est meilleur, c'est-à-dire que la température de préchauffage

est supérieure à T_T . Pour les particules céramiques comme la zircone ; elles dépassent largement la résistance en tension du matériau et sont relaxées par une microfissuration au sein de chaque lamelle. Notons également que lors de l'empilement des lamelles ces contraintes s'additionnent.

Dans le cas de particules non fondues mais encore dans un état plastique, une déformation plastique est induite à la surface du substrat par une mise en compression de celui-ci (Figure I-9 b) mais la contrainte de trempe induite dans la particule est plus faible. Ceci souligne bien l'importance de la vitesse des particules avant l'impact.

- Les contraintes thermiques σ_{th} sont dues à la différence existant entre le coefficient de dilatation du dépôt et celui du substrat (ce sont des contraintes en tension ou en compression). $\sigma_{th} = E_d * \Delta T * (\alpha_s - \alpha_d)$ où (α_d et α_s sont respectivement les coefficients de dilatation thermique du matériau projeté et du substrat en K^{-1} , E_d le module d'Young du dépôt en GPa, ΔT : la différence de température entre la température moyenne du dépôt et l'ambiante en K). Si $\alpha_s > \alpha_d$ (cas des céramiques sur un substrat métallique), la contrainte thermique est une contrainte de compression. Si $\alpha_s < \alpha_d$, la contrainte thermique est une contrainte de tension .
- Les contraintes structurales. Elles sont engendrées par des changements de phase du matériau accompagnés d'une variation de volume (comme le passage de la zircone de la phase quadratique à la phase monoclinique). Quand le volume augmente, il y a apparition de contraintes de compression dans le substrat. Tandis que ce sont des contraintes de tension qui sont générées quand le volume diminue. D'une manière générale, elles ont un effet catastrophique sur le dépôt et doivent être évitées.

Les contraintes résiduelles sont égales à la somme de toutes ces contraintes, elles sont souvent principalement dues à la contribution thermique qui est pratiquement toujours proportionnelle à la chute finale de température. Pour les céramiques, elles se relaxent par micro fissuration perpendiculairement aux splats et macrofissuration perpendiculaire ou parallèle (ou les deux) au substrat.

Ceci est nuisible à l'obtention de dépôts imperméables aux gaz et c'est pour cela qu'il est important d'essayer de limiter autant que faire se peut l'apparition de contraintes

résiduelles lors de la formation du dépôt. Toutefois, compte tenu des conditions d'usage, c'est à dire lorsque la pile est mise en route puis s'arrête, il est important de contrôler les contraintes résiduelles lors de la formation du dépôt pour éviter, par exemple, une mise en tension de compression trop importante.

I.3.4.2 La porosité :

Les dépôts obtenus par projection thermique, du fait de leur structure lamellaire, sont en général poreux. La porosité résiduelle est comprise entre 3 et 20 % et est principalement due à l'état de fusion de la particule lors de l'impact et aux caractéristiques de mouillabilité du substrat. Les différents types de porosité sont illustrés par la Figure I-10.

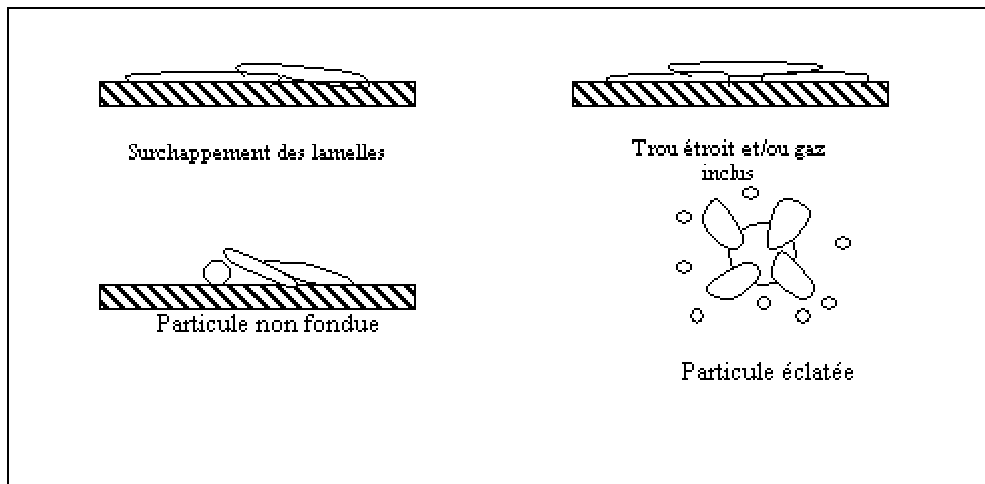


Figure I-10 : Différents types de porosité

80 à 90% de cette porosité est ouverte et il ne faut pas négliger la contribution à cette porosité des macro fissures générées par la relaxation des contraintes.

Il est donc difficile d'obtenir des dépôts denses.

Par ailleurs, la caractérisation de cette porosité s'avère difficile même par mesures porosimétriques et d'analyse d'image du fait de la complexité de la microstructure.

En effet, on trouve les pores inter lamellaires qui sont généralement plats et parallèles à la surface du substrat (ils se forment en général aux endroits de mauvais contacts), et, à travers les lamelles, les micro fissures créées lors du refroidissement de ces dernières qui sont généralement perpendiculaires à la lamelle. Les macrofissurations peuvent également être

considérées comme de la porosité. De plus, il peut exister du vide généré autour des particules infondues et des inclusions dont l'orientation est aléatoire.

De ce fait, la microstructure poreuse [*Ghafouri-Azar et al, 2001*], [*Hale et Berry, 2001*], [*Sampath et al, 1996*], [*Friis et al, 2001*], [*Bisson et al, 2003*] apparaît comme isotrope lorsqu'on se place le long de l'axe perpendiculaire au substrat et anisotrope lorsqu'on regarde les deux axes orthogonaux à celui-ci. D'une manière générale cependant, les pores « globulaires », c'est à dire hors fissure, sont diminués lorsque les particules à l'impact sont fondues et, que leur vitesse croit et que la température du substrat et du dépôt est maintenue supérieure à la température de transition.

I.3.4.3 Relation propriétés des dépôts et procédés :

La formation des dépôts et leurs propriétés sont complexes et dépendent essentiellement des propriétés des particules à l'impact qui sont elles intimement liées au procédé de projection utilisé. Pour obtenir les propriétés de dépôts voulues, il faut donc avoir une bonne connaissance du procédé utilisé. Les prochains paragraphes seront donc axés sur les différents procédés de projection plasma existants et leurs caractéristiques.

I.4 Les techniques de projection plasma:

I.4.1 Introduction :

La projection par plasma est une technique complexe car plus de 40 paramètres entrent en jeu. Il est donc très difficile de connaître très exactement tous les phénomènes qui se produisent. De ce fait, de nombreux travaux de recherches sont encore en cours. Cette partie portera principalement sur les connaissances actuelles relatives aux transferts plasma particules et aux procédés de projection les plus fréquemment utilisés ainsi que leurs propriétés.

I.4.2 Propriétés des particules en vol :

L'état de fusion et la vitesse des particules lors de leur impact sur le substrat sont contrôlés par les transferts plasma-particules.

En effet, la nature des gaz plasmagènes (Ar-H₂; Ar-He; N₂-H₂, Ar-He-H₂), leur débit massique, le diamètre interne de la tuyère conditionnent, via l'enthalpie du jet, sa viscosité, sa conductivité thermique et sa densité, les vitesses et les températures du jet de plasma et déterminent les transferts de quantité de mouvement et de chaleur. *[Boulos, 1992, 1997], [Janisson, 1999], [Fauchais et al, 1993, 1989-b], [Vardelle A et al, 1998-a]*.

La longueur du jet de plasma et la vitesse d'écoulement (fonction du dessin de la chambre de confinement plasma et de la tuyère, de la puissance électrique effectivement dissipée dans le gaz, de la nature et des débits masses de gaz plasmagènes et enfin de la pression dans la chambre d'arc ou au sein de décharge RF) influencent le temps de séjour des particules dans le plasma et donc les transferts thermiques et de quantité de mouvement.

Par ailleurs, il ne faut pas oublier de prendre en considération les réactions chimiques des particules qui peuvent avoir lieu avec leur environnement et leur éventuelle décomposition qui est fonction de leur morphologie et des transferts thermiques. De plus, la nature, la morphologie des poudres (fonction de leur mode de fabrication), la distribution de taille et de vitesse d'injection des particules tout comme la position de l'injecteur influencent l'état de fusion et la vitesse des particules à l'impact.

I.4.2.1 Optimisation de l'injection des particules

Un paramètre important est le mode d'injection des particules dans le plasma. En plasma inductif l'injection est centrale et interne et, le gaz porteur et la position de la sonde doivent être ajustés pour permettre une bonne fusion des particules. En plasma d'arc, l'injection des particules est radiale. Pour les deux modes de projection, compte tenu de l'écoulement fortement turbulent dans l'injecteur (diamètre interne inférieur à 2 mm), des collisions des particules entre elles et avec les parois de l'injecteur, les vitesses des particules en sortie de l'injecteur sont pratiquement indépendantes de leur taille. Cette vitesse, via le débit du gaz porteur, doit donc être ajustée pour que les particules correspondant à la taille moyenne de la distribution aient la meilleure trajectoire. Par ailleurs, en sortie d'injecteur, le jet de particules sera d'autant plus divergent que la taille des particules sera inférieure à 20µm (déviation de quelques degrés avec une distribution 22-45µm et de quelques dizaines de degrés avec une distribution 5-45µm par rapport à l'axe de la torche) *[Vardelle M et al, 2001]*. Les particules à l'injection acquièrent leur vitesse par le biais du débit de gaz porteur fonction de la différence de pression entre le distributeur de poudre et la sortie d'injecteur. La distribution des trajectoires des particules résulte des distributions de taille des particules et de

leurs collisions entre elles et avec les parois de l'injecteur. La pénétration des particules dans le jet de plasma est freinée par la quantité de mouvement non négligeable du jet, même si l'injection est axiale, et en injection radiale, par exemple la quantité de mouvement moyenne des particules doit être égale à la densité de quantité de mouvement du jet de plasma.

Les paramètres importants de l'injection des particules sont : la poudre en elle-même, sa granulométrie, son mode de fabrication et ses propriétés physico-chimiques ; le distributeur de poudre ; le gaz porteur qui doit transférer aux particules assez de quantité de mouvement pour pouvoir pénétrer dans le jet de plasma et être entraînées par celui-ci sans pour autant perturber le plasma ; le diamètre interne et la position de l'injecteur de poudre par rapport aux bobines d'induction dans le plasma RF et sa position par rapport à l'axe de la torche et la sortie de tuyère en torche à arc ainsi éventuellement que son inclinaison ; la géométrie de l'injecteur.

Les études montrent [*Vardelle M et al, 2001*], [*Li, 1998*] que les petites particules ont tendance à rebondir sur les parois de l'injecteur où l'écoulement est turbulent et perdent de ce fait une partie de leur énergie cinétique. Les particules de diamètre supérieur à 20 μm ne sont pratiquement pas affectées par ces phénomènes. Une augmentation du débit de gaz porteur a peu d'effet sur la distribution et la dispersion des poudres de distribution granulométrique classique (22-45 μm) mais affecte la dispersion de poudres plus fines (5-22 μm) par une augmentation du diamètre du jet de particules en sortie d'injecteur (chocs des petites particules sur la paroi de l'injecteur qui augmentent le phénomène de dispersion).

Les points importants de l'injection des particules sont donc les suivants :

- la vitesse des particules en sortie d'injecteur est presque indépendante de leur taille;
- la divergence des trajectoires des particules en sortie de l'injecteur, d'autant plus grande que les particules sont petites en particulier dès que leur taille est inférieure à 20 μm ;
- la quantité de mouvement moyenne des particules devant être quasiment la même que celle du jet;
- la quantité de mouvement augmente avec le débit de gaz porteur et la diminution du diamètre de l'injecteur. Si la quantité de mouvement du gaz porteur est trop

élevée, comme c'est le cas pour les petites particules, il y a un phénomène de perturbation du jet de plasma par le gaz porteur ce qui souligne la difficulté d'injecter des petites particules.

I.4.2.2 Les transferts plasma-particules :

Les échanges de quantité de mouvement et de chaleur plasma-particules sont difficiles à définir compte tenu des couplages existants entre distributions de température et de vitesse pour le plasma et les particules ainsi que les gradients de températures, les problèmes d'évaporation et de raréfaction. *[Bourdin et al, 1983], [Boulos et al, 1997]*

De nombreux modèles de transfert de chaleur et de quantité de mouvement plasma-particules ont été développés ces dernières années. Ces modèles ont permis de tirer les conclusions suivantes :

a) Transfert de quantité de mouvement :

La vitesse atteinte par les particules dépend de la vitesse du plasma mais aussi de sa viscosité par le biais du coefficient de traînée (plus le plasma est visqueux plus les particules approchent de la vitesse du gaz), cependant il est nécessaire de tenir compte de l'effet de raréfaction ou effet Knudsen et de l'évaporation de la particule qui peuvent réduire très sensiblement le transfert de quantité de mouvement plasma-particules selon la taille des particules (dans un plasma thermique, le libre parcours moyen est de l'ordre du μm et, pour les petites particules de diamètre inférieur à $20\mu\text{m}$, l'hypothèse du régime continu est caduque et il est alors nécessaire d'introduire un coefficient correctif au coefficient de traînée surestimé dans l'approximation des milieux continus) *[Li, 1998]*

L'accélération des particules est régie par différentes forces qui sont entre autres :

- La force de traînée (qui est prépondérante)
- La force d'inertie
- La force de gravité
- La force due au gradient de pression

L'accélération des particules découle de la solution de Stokes pour un écoulement autour d'une sphère et est donnée par (I-17).

$$(I-17) \quad \frac{1}{6} * \rho_p * \pi * d_p^3 \frac{dv}{dt} = \frac{1}{8} * C_D * \pi * d_p^2 * \rho_g * (U - U_p)^2$$

Où C_D est le coefficient de traînée (-), d_p le diamètre des particules (m), ρ_p la masse volumique de la particule (kg/m^3), U la composante axiale de la vitesse du gaz (m/s), U_p la composante axiale de la vitesse de la particule (m/s).

Le coefficient C_D est défini par (I-18).

$$(I-18) \quad C_D = \frac{F_D / A}{\frac{1}{2} * \rho_g * U_R^2}$$

Où F_D est la force de traînée exercée par le fluide sur la particule (N), A aire de la particule perpendiculaire à l'écoulement (m^2), U_R la vitesse relative fluide particule (m/s) et ρ_g est la masse volumique du gaz (kg/m^3).

U_R est défini par (I-19).

$$(I-19) \quad U_R = \sqrt{(U - U_p)^2 + (V - V_p)^2}$$

Où U est la composante axiale de la vitesse du gaz (m/s), U_p la composante axiale de la vitesse de la particule (m/s), V la composante radiale de la vitesse du gaz (m/s), V_p la composante radiale de la vitesse de la particule (m/s).

U_R permet également de définir le nombre de Reynolds des particules.

$$(I-20) \quad \text{Re} = \frac{\rho * d_p * U_R}{\mu}$$

Où μ est la viscosité du fluide (kg/m.s), ρ la masse volumique du fluide (kg/m^3), d_p le diamètre de la particule (m) et U_R la vitesse relative (m/s)

Ceci entraîne que C_D dépend du nombre de Reynolds (nombre adimensionnel).

Des relations empiriques obtenues à température ambiante permettent d'exprimer C_D en fonction du nombre de Reynolds.

Tableau I-5: Différents coefficients de traînée selon la valeur du Reynolds

$C_D=24/Re$	$Re<0,2$	Régime de Stockes
$C_D=(24/Re)/(1+0,87*Re)$	$0,2<Re<2$	Régime d'Oseen
$C_D=(24/Re)/(1+0,11*Re^{0,81})$	$2<Re<20$	Beard et Pruppacher
$C_D=(24/Re)/(1+0,189*Re^{0,62})$	$20=<Re<200$	
$C_D=0,44$	$Re>=1000$	Régime Newtonien

L'effet de raréfaction ou effet Knudsen réduit le transfert de quantité de mouvement.

$$(I-21) \quad Kn = \frac{\lambda}{d_p}$$

Où Kn est le nombre de Knudsen, d_p le diamètre de la particule (m) et λ le libre parcours moyen (m).

Si $0,01 \leq Kn \leq 1$ le milieu n'est plus considéré comme continu et un terme correctif doit être introduit dans C_D , on a alors (I-22).

$$(I-22) \quad C'_D = C_D * \gamma^{0,45}$$

Où γ est le terme correctif.

En général quand Kn augmente de 0,01 à 1, γ augmente de 1 à 4.

b) Transfert de quantité de chaleur :

Le transfert thermique plasma-particules est complexe à cause des gradients thermiques, de l'effet Knudsen, des particules chargées, des réactions chimiques possibles ou de l'évaporation des particules. **[Boulos et al, 1997],[Bourdin et al, 1983]**

La température des particules est fonction de l'équilibre du transfert de chaleur par conduction et convection duquel on soustrait les pertes radiatives des particules vers l'environnement extérieur.

On a alors (I-23) le transfert de quantité de chaleur

$$(I-23) \quad Q = h * (\pi * d_p^2) * (T_\infty - T_s) - (\pi * d_p^2) * \varepsilon * \sigma_s * (T_s^4 - T_a^4)$$

Où h est le coefficient de transfert thermique (W/m².K), T_∞ la température du plasma (K), T_s la température de la particule (K), ε l'émissivité de la particule (-), la constante de Stephan-Boltzmann (W/m².K³) et T_a la température ambiante (K).

Cependant, il existe des gradients de température au sein de la particule ce qui entraîne que le transfert conductif κ varie de façon non-linéaire.

Ceci a donné lieu à de nombreuses corrélations qui amènent à considérer principalement le transfert conductif, par exemple en considérant une conductivité moyenne intégrée comme $\bar{\kappa}$ le transfert conductif défini par (I-24).

$$(I-24) \quad \bar{\kappa} = \frac{1}{T_p - T_s} \int_{T_s}^{T_p} \kappa(s) ds$$

Où $\bar{\kappa}$ (W/m.K), T_p (K) est la température du plasma loin de la particule T_s (K) la température de surface de la particule et κ, (W/m.K), la conductivité thermique du plasma

[Boulos et al, 1997]

Le flux thermique convecto-conductif est décrit par le nombre de Nusselt par le biais de (I-25)

$$(I-25) \quad Nu = 2 + 0,66 * Re^{0,5} * Pr^{0,33}$$

avec

$$(I-26) \quad h = \frac{Nu * \bar{\kappa}}{d_p}$$

Où Re < 200 et Pr est le nombre adimensionnel de Prandtl de l'ordre de 0,5 à 1.

Le nombre de Prandtl est défini par (I-27).

$$(I-27) \quad Pr = \frac{\mu * c_p}{\kappa}$$

où μ est la viscosité du plasma (kg/m.s), c_p la chaleur spécifique (J/kg.K) et $\bar{\kappa}$ (W/m.K), la conductivité thermique intégrée du plasma

Remarque : quand le Re tend vers 0, la vitesse des particules est quasiment égale à celle du plasma, $Nu=2$ et le régime est un régime de conduction pure.

Les phénomènes de propagation de la chaleur dans la particule sont à prendre en considération dès que le rapport conductivité thermique moyenne intégrée du plasma $\bar{\kappa}$ sur conductivité thermique du matériau κ_p (nombre de Biot (I-28)) est supérieur à 0,03 (c'est le cas de la zircone matériau céramique réfractaire dans un plasma Ar-H₂ quand celui-ci contient plus de 10% en volume d'H₂). La propagation de la chaleur est d'autant plus facile que le Biot est grand [*Bourdin et al, 1983*].

$$(I-28) \quad Bi = \frac{h \cdot e}{\kappa} \quad \text{et} \quad Bi = \frac{\bar{\kappa}}{\kappa_p}$$

avec h le coefficient d'échange thermique à l'interface lamelle / substrat en W/m².K, e l'épaisseur de la lamelle en m, κ la conductivité thermique en W/m.K.

La température est uniforme quand $\kappa_p \gg \bar{\kappa}$ donc le $Bi < 0,01$.

La température est non-uniforme quand le Bi est supérieur à 0,01 et il existe alors une différence de température entre le cœur de la particule et sa surface.

Pour un matériau avec un κ_p élevé, l'équation de la chaleur devient, lorsque sont négligés les transferts radiatifs, (I-29)

$$(I-29) \quad \pi \cdot d_p^2 \cdot h \cdot (T_\infty - T_p) = \frac{1}{6} \cdot \pi \cdot \rho_p \cdot C_p \cdot d_p^3 \cdot \frac{dT_p}{dt}$$

Où le terme de gauche est la chaleur transférée par le plasma et celui de droite la chaleur absorbée par la particule.

De plus, les petites particules dont l'inertie dynamique est moins forte que les grosses, se retrouvent un peu partout dans le jet à cause de la dispersion turbulente, en sortie d'injecteur et en périphérie du jet de plasma, et subissent des phénomènes de surfusion et vaporisation pour celles qui passent au cœur du jet (*Li, 1998*), ceci entraîne une baisse du rendement pondéral du fait de la forte consommation d'énergie due à la vaporisation. Par ailleurs, les nuages de vapeur autour des particules lors de leur vaporisation affectent le taux de transfert de chaleur entre plasma et particules (phénomène important pour les matériaux

réfractaires tels que la zircone), de nombreuses particules restent donc à l'état plastique et viennent rebondir sur le substrat (diminution du rendement pondéral). Le diamètre du nuage de vapeur peut être 10 fois supérieur à celui de la particule.

Pour les petites particules (de diamètre $<20\mu\text{m}$), leurs collisions avec la paroi de l'injecteur et entre elles, font que leurs trajectoires sont très divergentes en sortie d'injecteur, ce qui crée un phénomène de « court-circuit » autour du jet. Beaucoup des particules ne sont donc pas traitées ce qui peut créer des défauts dans les dépôts car elles sont souvent repompées dans le jet en aval. Pour diminuer cet effet, il faudrait rapprocher l'injecteur du jet ce qui peut malheureusement conduire à la fusion de l'injecteur ou celle prématurée des particules en sortie ce qui peut entraîner l'obstruction de l'injecteur.

L'effet de charge (couplage entre les particules et le jet de plasma) joue un rôle important, un trop fort débit (au-delà de 3 à 5kg/h suivant leur taille) de poudre pouvant refroidir de manière non négligeable le plasma [*Proulx et al, 1985*].

Ces modèles montrent la nécessité de choisir le gaz plasmagène pour obtenir le transfert de chaleur recherché, en trouvant un compromis tant sur la vitesse de l'écoulement (qui joue sur le temps de séjour des particules) que sur le coefficient de transfert thermique (qui augmente quand le pourcentage en hydrogène est plus élevé). Par ailleurs, il faut aussi tenir compte de la distribution en taille des particules pour avoir une idée de la distribution des vitesses. [*Vardelle-M et al, 2001*]

I.4.3 Projection par plasma d'arc :

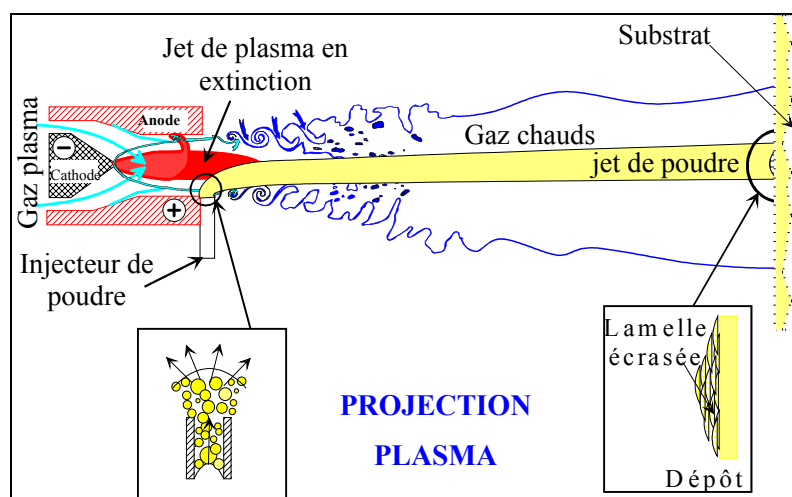


Figure I-11 : Schéma de principe de la projection par plasma d'arc soufflé

L'arc éclate entre une cathode en tungstène thorié (2% de thorine en masse) et une tuyère anode en cuivre. Les deux électrodes sont refroidies par une circulation d'eau sous pression (1.5 à 2 MPa) pour évacuer l'énergie thermique fournie par l'arc à leurs surfaces. Le plus souvent les électrodes sont cylindriques et coaxiales. L'arc est soufflé et confiné par le canal de l'anode ainsi que par l'écoulement de gaz plasmagène dont une partie s'échauffe et s'ionise au contact de la décharge afin de former le jet de plasma.

Les particules constituant ultérieurement le dépôt sont injectées soit en sortie de l'anode généralement perpendiculairement à l'axe du jet, soit à l'intérieur de l'anode mais en aval du pied d'arc où elles sont accélérées et fondues si possible avant qu'elles ne viennent s'écraser sur le substrat où elles forment un dépôt ayant une structure lamellaire.

Les jets de plasma d'arc produits peuvent atteindre des températures allant de 8000K à 15000 K pour des enthalpies massique allant de 10^4 kJ/kg à 10^8 kJ/kg. Ces jets quittent la torche animés d'une grande vitesse (500 à 2500 m/s). [Fauchais et al, 2001-a], [Planche, 1995], [Coudert et al, 1996]

I.4.3.1 Perturbations du jet de plasma :

Pour un plasma d'arc, le gaz passe à l'état plasma entre la pointe de cathode et son point d'accrochage de l'arc à l'anode. Sous l'effet de son écoulement naturel et surtout de la dilatation thermique (échauffement considérable apporté par l'arc), le plasma est alors soufflé hors de la torche. La vitesse d'éjection et la température du plasma sont donc une conséquence directe de la quantité de chaleur transmise par l'arc. De nombreux paramètres influencent la nature de l'écoulement (ses distributions radiales et axiales de vitesse et de température) comme le débit masse et la nature des gaz plasmagènes, la géométrie de la chambre d'arc, de l'injection des gaz plasmagènes et l'intensité du courant.

Les jets de plasma subissent par ailleurs, des perturbations. L'une provenant du pompage de l'air ambiant et l'autre des fluctuations de l'accrochage du pied d'arc.

a) Fluctuations de l'accrochage du pied d'arc :

De nombreux travaux ont été effectués au sein du laboratoire SPCTS, notamment pour des mélanges binaires de gaz Ar/H₂). [*Planche, 1995*], [*Coudert et al, 1996*], [*Betoule, 1994*]

Le déplacement du pied d'arc à l'anode s'effectue de deux façons différentes : soit par une succession de sauts, les fluctuations de tension ont une forte amplitude c'est le phénomène de « restrike mode » (vrai pour les mélanges Ar-H₂ ou de manière générale pour les mélanges contenant des gaz diatomique), soit un accrochage démarre alors que l'autre n'est pas fini et c'est le phénomène de « take-over mode », les fluctuations de tension ont des amplitudes plus faibles (mélange Ar-He ou de manière générale pour des mélanges de gaz monoatomique). En mode « restrike », les fluctuations de tension peuvent atteindre facilement +/- 30 % de la tension moyenne, ce qui correspond puisque les sources de courant sont en courant continu, à la même fluctuation de la puissance électrique.

Lorsqu'à un point donné de l'anode, l'accrochage du pied d'arc est trop long (temps > 150 μ s), une détérioration locale de l'anode intervient avec son évaporation.

L'érosion creuse régulièrement l'anode et avec le temps le déplacement du pied d'arc devient de plus en plus limité, ce qui accroît les phénomènes d'érosion locale. Ceci conduit au changement de régime de fonctionnement de la torche en diminuant la tension (sans modification de l'intensité de courant), ce qui modifie la puissance de la torche donc son rendement thermique et les propriétés d'écoulement (vitesse et température) du plasma.

Remarque : le rendement thermique de la torche est calculé par la formule (I-30)

$$(I-30) \quad \rho = \frac{U^*I - \Delta T^*m^0c_p}{U^*I}$$

avec U la tension d'arc (V), I l'intensité de courant (A), m^0 (kg/s) le débit d'eau (m^3/s), c_p la chaleur spécifique de l'eau (J/kg.K) et ΔT (K) l'élévation de température de l'eau mesurée avec des thermocouples.

Les fluctuations du pied d'arc influent sur l'écoulement du jet de plasma, principalement sur sa vitesse et sa longueur. Les fluctuations de quantité de mouvement induites posent un énorme problème pour le traitement des particules. En effet, l'injection des particules peut difficilement être optimisée, vu que la quantité de mouvement transmise aux particules par le gaz porteur (temps de réponse supérieur à 0,1s) ne peut jamais être adaptée à l'instant t à la variation de la quantité de mouvement du jet de plasma à des fréquences de l'ordre de 5000Hz.

b) Perturbations dues à l'atmosphère environnante :

Le gaz environnant de la torche est pompé dès sa sortie de tuyère par le jet de plasma ce qui contribue à une hétérogénéité du jet (turbulence par engouffrement de l'air ambiant plus froid qui a une densité d'au moins un ordre de grandeur supérieure à celle du jet de plasma). La quantité de gaz pompé augmente avec la vitesse de l'écoulement. L'énergie du jet diminue avec la dissociation de l'oxygène à 3500K surtout en sa périphérie et ceci tend à réduire le volume utile du jet. Ce phénomène réduit également l'efficacité du traitement thermique subi par les particules ainsi que le transfert de quantité de mouvement. **[Murphy, 1996]** De plus, la dissociation de l'azote de l'air ambiant à 7000K, avec (ou accompagnée) une réaction endothermique, contribue également au refroidissement du jet de plasma en son cœur. Une accélération du jet augmente le pompage et donc le refroidissement.

Comme nous l'avons vu précédemment, les propriétés (vitesse et température) du jet de plasma dépendent des fluctuations du pied d'arc. Cependant, cette perturbation de l'écoulement du jet reste instantanée et d'un point de vue global, pour une intensité de courant et un débit de gaz plasmagène donnés, l'écoulement peut être considéré comme stable à des échelles temporelles de quelques ms. Or ce qui nous intéresse, ce sont les variations de l'écoulement d'un point de vue macroscopique en valeur moyenne et les paramètres qui les contrôlent.

I.4.3.2 Influence de la nature du gaz :

Les mélanges plasmagènes les plus utilisés sont principalement constitués d'argon, car ce gaz lourd permet le transfert de quantité de mouvement et confère la vitesse au jet de plasma, et d'hydrogène qui, quant à lui, permet le transfert de chaleur. *[Bisson et al, 2003]*

Les variations de l'enthalpie sont essentiellement dues aux phénomènes de dissociation et d'ionisation. La très haute enthalpie massique de l'hydrogène est aussi due aux phénomènes de dissociation (vers 3500K) et de première ionisation (vers 14500K). En effet, on peut définir l'enthalpie massique d'un mélange par (I-31).

$$(I-31) \quad H_g = \left(\frac{\sum x_i \cdot h_i}{M_g} \right)$$

où x_i , h_i sont respectivement la fraction molaire et l'enthalpie de l'espèce i (J) et M_g la masse du mélange gazeux (kg).

a) Influence de l'ajout d'hydrogène :

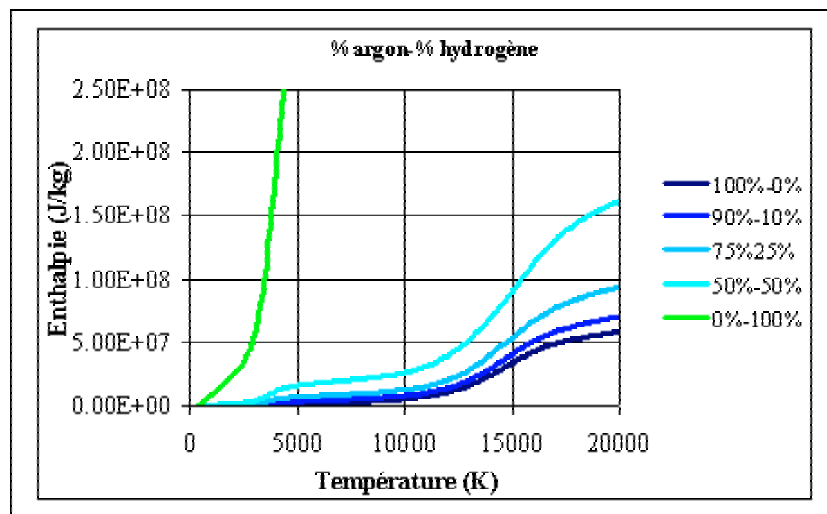


Figure I-12 : Influence de l'ajout d'hydrogène sur l'enthalpie d'un plasma d'argon

Lorsque le pourcentage d'hydrogène augmente, la tension d'arc augmente, ceci est dû à la diffusion rapide de l'hydrogène en périphérie de la colonne d'arc et corrélativement de la conductivité thermique qui à son tour augmente les pertes et amène l'arc à se contracter et donc à accroître son champ électrique et sa longueur. De ce fait l'énergie dissipée dans le plasma est plus élevée, l'expansion du jet est plus importante et la vitesse de l'écoulement est alors supérieure. La longueur du jet augmente alors que pour les températures supérieures à 12000 K, le diamètre des isothermes diminue. Les isothermes à plus basses températures varient peu à cause des phénomènes d'entraînement de l'air ambiant.

En fait que ce soit pour l'argon pur ou un mélange argon –hydrogène, si l'enthalpie massique augmente (via le produit intensité de courant – tension), la température du jet varie peu car le fonctionnement se situe dans la partie montante des courbes (Figure I-12). La température d'un plasma d'argon est donc similaire à celle d'un plasma argon-hydrogène mais par contre comme l'enthalpie est 2 à 3 fois plus grande, la vitesse de l'écoulement augmente.

Par ailleurs, le transfert thermique aux particules est augmenté grâce à la forte conductivité thermique de l'hydrogène [Planche, 1995], [Coudert et al, 1996].

b) Comparaison des plasma Ar-He et Ar-H₂ :

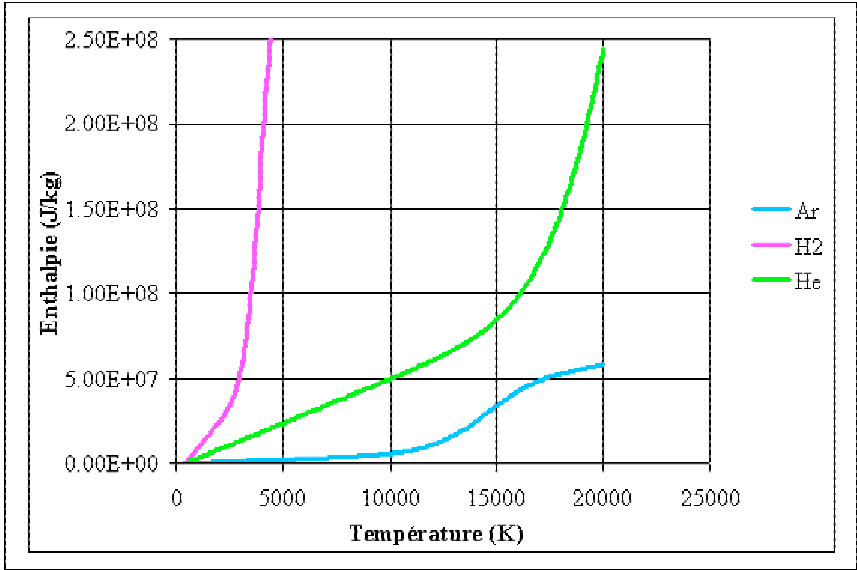


Figure I-13 : Enthalpie massique de l'argon, de l'hydrogène et de l'hélium purs

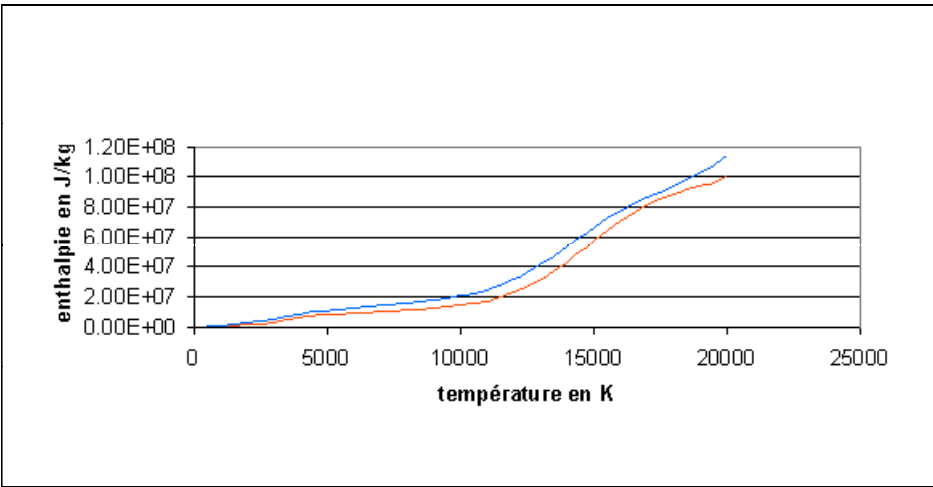


Figure I-14: Enthalpie massique de mélanges Ar-H₂ (32 NL/min-12 NL/min) en rouge et Ar-He-H₂. (60 NL/min- 120 NL/min-22 NL/min) en bleu.

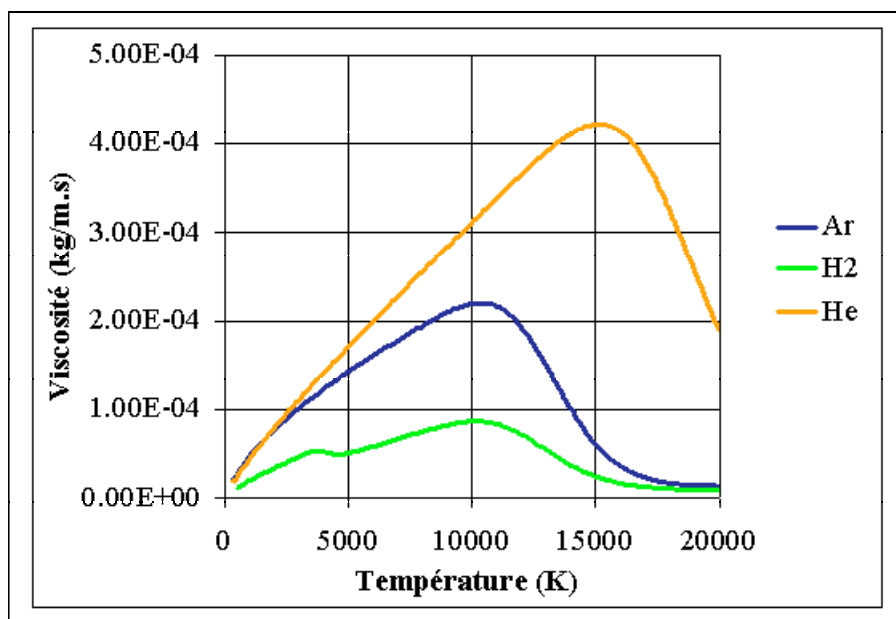


Figure I-15: Viscosité de l'argon, de l'hydrogène et de l'hélium purs.

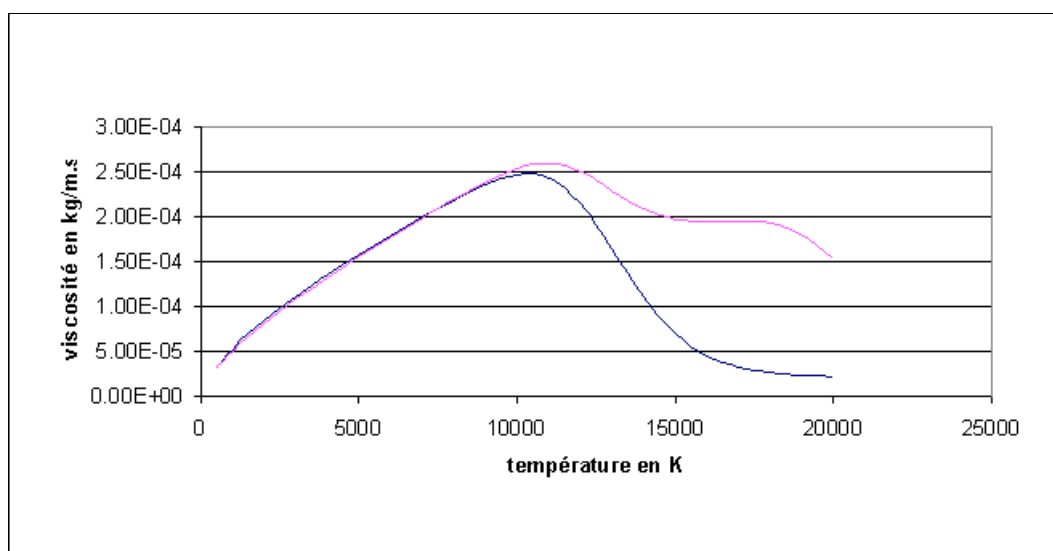


Figure I-16: Viscosité de mélanges Ar-H₂ (32 NL/min-12 NL/min) en bleu et Ar-He-H₂ (60 NL/min- 120 NL/min-22 NL/min) en rose

L'enthalpie de l'hélium et de l'hydrogène est nettement supérieure à celle de l'argon. Par ailleurs, la Figure I-16 montre qu'au-dessus de 10000K la présence d'hélium permet d'augmenter la viscosité du mélange ce qui diminue l'entraînement de l'air ambiant par le jet de plasma et allonge le jet de plasma [Fauchais et al, 2001-a] Le cœur du jet de plasma Ar-He-H₂ reste laminaire plus longtemps que le jet de plasma Ar-H₂. L'air est entraîné plus loin de la sortie de tuyère (environ 30mm au lieu de 10mm pour un plasma Ar-H₂), ce qui permet un meilleur traitement thermique des particules éventuellement présentes.

De plus, l'hélium favorise les échanges thermiques vers le cœur du jet et non vers l'extérieur et favorise l'élévation de la viscosité du jet ce qui permet d'améliorer le transfert de quantité de mouvement plasma-particules (ce qui nous intéressera plus tard) et de diminuer le refroidissement du jet par l'entraînement de l'atmosphère environnante. En fait, comme l'explique Murphy, la démixtion du gaz est un processus diffusionnel qui intervient en présence de gradients de températures ou de pressions. Il a montré que la démixtion a peu d'effets sur la vitesse axiale et la température du jet mais modifie de façon significative les échanges thermiques, les phénomènes étant très différents pour l'hydrogène et l'hélium.

Pour des mélanges Ar-He-H₂ c'est essentiellement l'augmentation du pourcentage d'hydrogène qui augmente l'enthalpie massique [*Planche, 1995*]

I.4.3.3 Influence du débit des gaz plasmagènes :

Lorsque le débit massique de gaz plasmagène est augmenté, la vitesse du plasma augmente. L'augmentation est plus importante quand les mélanges utilisés jouent sur la constriction de la colonne d'arc. [*Janisson, 1999*]

Les isothermes les plus froides (<10000K) raccourcissent alors que les isothermes les plus chaudes dans le dard du jet (>12000K) voient leur diamètre diminuer. Ceci est dû à l'accroissement de l'entraînement de l'air ambiant et la constriction du jet de plasma.

Par exemple, l'isotherme 8000K voit sa longueur diminuer de 20% quand le débit est augmenté de 50NI/min à 80NI/min, pour un mélange Ar-H₂ (25%vol) alors que le diamètre de l'isotherme 13000K à 5 mm de la sortie de tuyère se voit diminuer d'un facteur 4. Ceci est dû à l'entraînement de l'air ambiant.

I.4.3.4 Influence de l'intensité de courant:

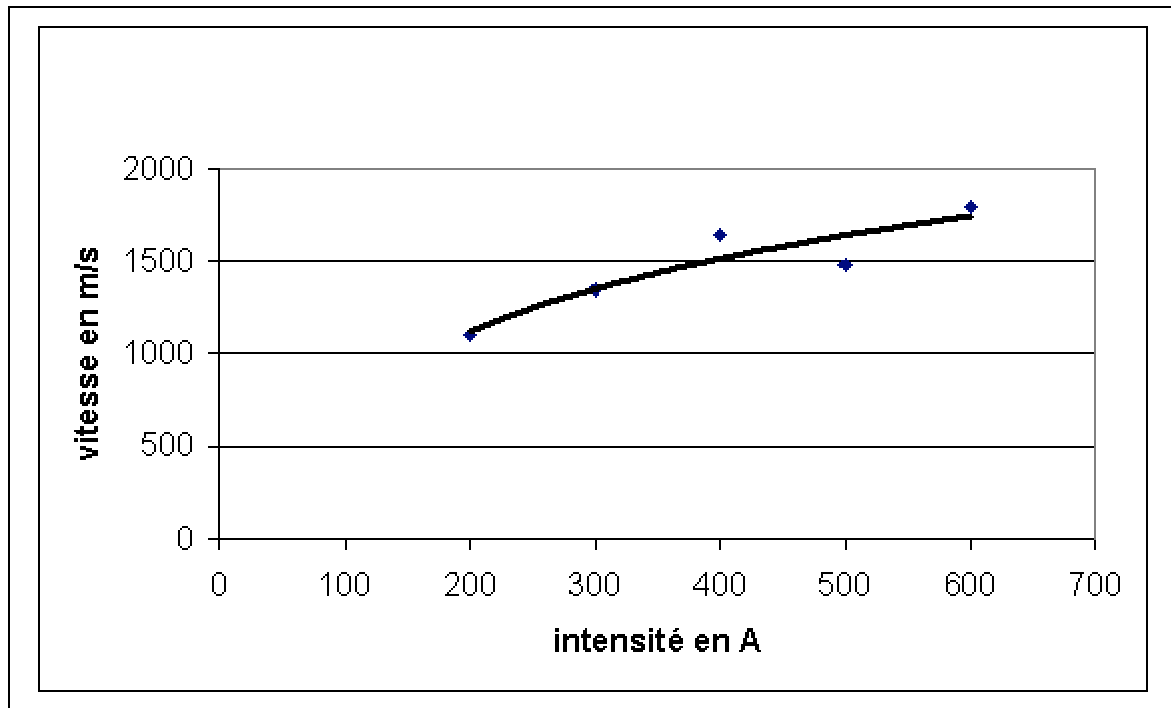


Figure I-17 : Variation de la vitesse du jet de plasma en fonction de l'intensité de courant, pour une tuyère de diamètre interne 7 mm, Ar/H₂(45/15Nl/min) Z=2mm R=0 [Planche, 1995]

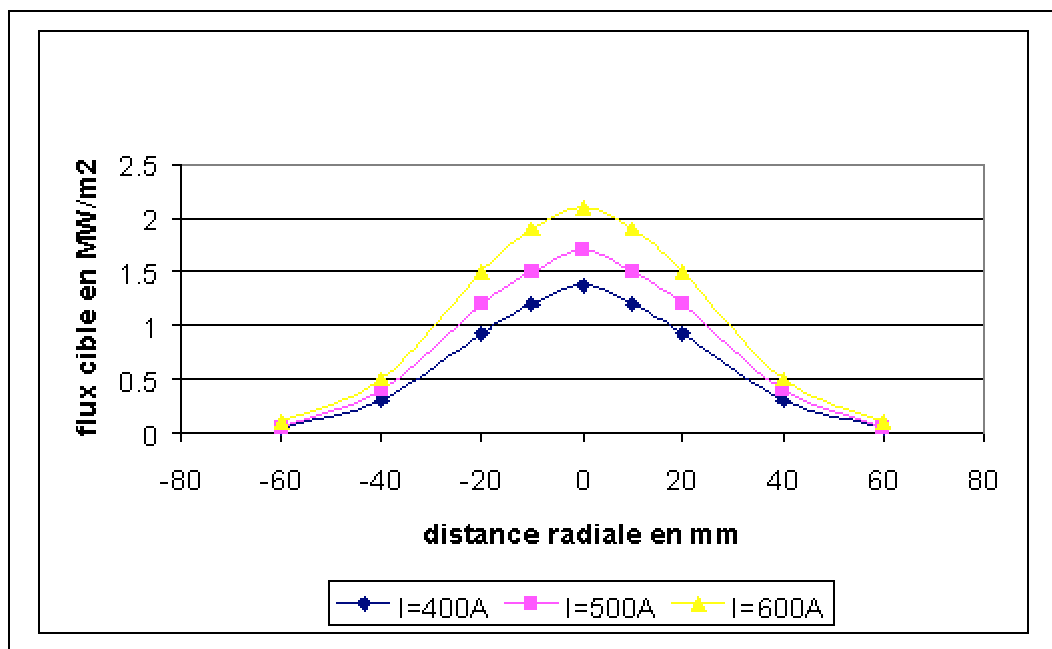


Figure I-18 : Evolution du flux thermique du jet de plasma en fonction de l'intensité pour un mélange Ar/H₂ 45/15 diamètre de tuyère 7 mm à 100 mm de la sortie de tuyère

La Figure I-17 montre que l'accroissement du courant I provoque une augmentation de la vitesse de l'écoulement plasma en $I^{0.5}$. En effet, quand le courant augmente, la puissance fournie à l'arc augmente, donc la quantité de mouvement du jet et corrélativement la vitesse augmentent. (La quantité de mouvement dépend aussi de la fraction massique de gaz lourd (Ar ou N_2) [*Planche, 1995*], [*Bourdin et al, 1983*])

Le temps de séjour des éventuelles particules présentes diminue ce qui devrait aller à l'encontre de l'accroissement de leur traitement thermique mais l'enthalpie du jet est augmentée lors de l'augmentation de l'intensité de courant et la Figure I-18 montre que le flux thermique augmente avec l'intensité de courant.

I.4.3.5 Influence du diamètre de tuyère :

Plus le diamètre est petit, plus le jet de plasma est constricté (ceci est du à la diminution de l'écart entre la colonne de plasma et la paroi du canal d'accrochage de l'arc), l'enthalpie du jet de plasma augmente en dépit de l'accroissement des pertes. La quantité de mouvement et les gradients de vitesse sont de plus, plus importants. Pour les mêmes conditions de projection (Ar/ H_2 75/25 % en vol., les mêmes débits massiques de gaz, $I=600$ A, $d = 100$ mm), les vitesses des particules d'alumine (22-45 μ m) déterminées par Betoule sont de l'ordre de :

- 300m/s pour une tuyère avec un diamètre 6 mm
- 250m/s pour une tuyère de diamètre 7 mm
- 200m/s pour une tuyère de diamètre 8 mm

Remarquons que pour la zircone deux fois plus dense, la vitesse maximale obtenue avec une tuyère de 6mm, un courant de 600 A et la même granulométrie, ne dépasse pas 250 m/s [*A.C.Léger, 1997*].

I.4.3.6 Corrélation vitesse maximale/ paramètres de fonctionnement :(pour un mélange binaire Ar/H₂)

Une corrélation a été établie par MP. Planche entre les paramètres de fonctionnement et la vitesse maximale du jet à 2mm de la sortie de tuyère lorsque le pourcentage volumique Argon Hydrogène reste dans les proportions 75%/25%. **[Planche, 1995]**

Cette relation est la corrélation vitesse de jet / paramètres de fonctionnement (I-32).

$$(I-32) \quad V_{\max} = K \cdot I^{0.43} \cdot G^{0.21} \cdot D^{-1.96}$$

où K, I, G et D sont respectivement une constante égale à $24.3 \cdot 10^{-3}$ pour un mélange Ar-H₂, l'intensité de courant (A), le débit total de gaz (kg/s) et le diamètre de la tuyère (m), V_{max} est la vitesse du jet de plasma (m/s)

Cette relation permet de mettre en évidence les paramètres qui permettent d'obtenir des vitesses de jet de plasma élevées et donc des vitesses de particules élevées ce qui nous intéresse pour l'obtention de dépôts minces et denses.

La vitesse augmente avec la racine carrée de l'intensité de courant, le débit masse à la puissance 0,2 et l'inverse du diamètre de tuyère au carré. Par conséquent, il faudra que le rayon de tuyère soit le plus faible possible, l'intensité de courant la plus élevée possible ainsi que les débits massiques de gaz plasmagènes pour augmenter la vitesse des gaz plasmagènes.

I.4.4 Projection par plasma inductif :

I.4.4.1 Formation du jet de plasma RF :

Dans le procédé de projection par plasma inductif (plasma radiofréquence ou RF) c'est la bobine d'induction comprenant de 4 à 15 spires (3,5 à 4,5 dans le cas des torches TEKNA®) réparties autour du tube de confinement (comme schématisées sur la Figure I-19) qui crée un champ électromagnétique à l'origine de la formation du jet de plasma. Le courant est généré par la variation du flux de champ magnétique dans la torche, le chauffage par le principe des courants de Foucault s'appliquant aux gaz ionisés. En principe, il est souhaitable que la profondeur de pénétration des courants induits soit approximativement égale au rayon

de la torche afin d'assurer un bon transfert énergétique. (ce qui conduit à des installations fonctionnant à basse fréquence mais à très forte puissance (>1MW) ce qui n'est pas adapté à la projection)

Dans le cas des torches TEKNA®, (de fréquence 3.6MHz), utilisées en projection, l'épaisseur de peau est de l'ordre de 3 à 5 mm alors que le diamètre interne de la torche varie de 35 à 50 mm pour des puissances de 20 à 60 kW. La décharge correspondante a alors un diamètre compris entre 20 et 30 mm Notons également qu'avec de tels diamètres, à puissance égale, la surface interne de la torche est de 30 à 50 fois plus grande que celle d'une torche à arc [Gitzhofer et al, 2000], [Boulos, 1997], [Boulos, 1992], [Boulos et al, 1993] et donc la vitesse d'écoulement varie dans le rapport inverse.

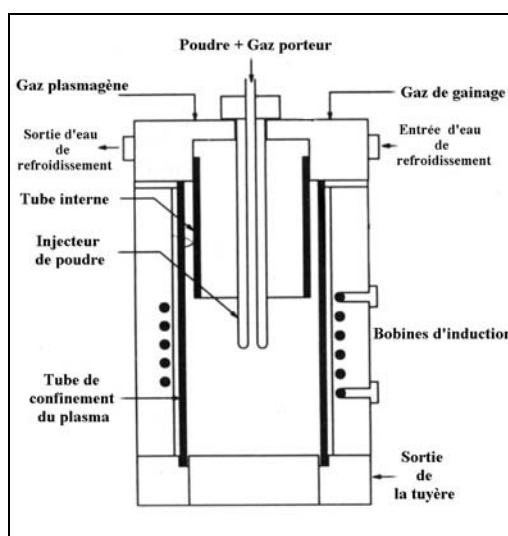


Figure I-19: Schéma de principe d'une torche à plasma inductif .

I.4.4.2 Le jet de plasma RF :

Le procédé RF est généralement caractérisé par un jet de plasma plus expansé [Fauchais et al, 1989-a, 2001-a], [Boulos-1992, 1997], avec une densité d'énergie plus faible, et une vitesse d'écoulement plus lente (de 30 à 50 fois qu'un jet d'arc).

Il en résulte, par rapport au plasma d'arc, une vitesse des particules moins élevée (20 à 40 fois) et donc un temps de séjour plus long. Le temps de séjour d'une particule est de l'ordre de 0,5 à 1 ms en plasma d'arc contre 10 à 25 ms pour le plasma RF .

Les jets de plasma produits peuvent atteindre des températures allant de 6000K à 10000 K. Ces jets quittent la torche animés de vitesses faibles en comparaison avec le procédé arc (60 à 200 m/s).

En tenant compte de la concentration d'énergie existant dans l'épaisseur de peau, ainsi que du refroidissement extérieur du plasma par des phénomènes de conduction, rayonnement et convection, on ne retrouve pas une température maximale au cœur du jet mais dans une sorte de couronne plus ou moins éloignée du centre de la torche.

Contrairement au procédé arc, dans le procédé RF, le changement de la nature du gaz du à l'environnement est limité car on travaille sous vide.

Cependant, la nature du gaz plasmagène, la fréquence, la puissance du générateur, ainsi que la pression dans l'enceinte, sans oublier l'écartement des spires, jouent énormément sur le couplage de la décharge électrique et de la bobine inductive. [Xue *et al*, 2003]

Il faut donc contrôler tous ces paramètres pour avoir un plasma stable.

Il est donc possible de travailler avec des granulométries de poudre plus élevées (pouvant aller jusqu'à 150 μm de diamètre) et très peu de gaz diatomique, nécessaire en plasma d'arc pour fondre des particules plus petites mais nettement plus rapides. L'autre avantage de cette technique est l'injection axiale des particules, au centre de la décharge, ce qui permet de limiter les pertes de matière à l'injection. Cet avantage peut s'avérer être un inconvénient lorsque l'on travaille en mode supersonique. Le mode supersonique est créé par une tuyère convergente-divergente en aval de la spire, le col de la tuyère représentant une surface beaucoup plus petite que la section de la torche. C'est alors pourquoi, l'injection axiale des particules, dans une zone qui ne perturbe pas le couplage, entraîne une perte de matière en raison de la divergence du jet de particules qui entraîne un phénomène « d'arrosage » et une large distribution de vitesse des particules, surtout lors de l'utilisation de particules fines (pour de grosses particules, la divergence du jet de poudre en sortie d'injecteur diminue). Ce type d'injection peut alors conduire à l'obstruction des tuyères comme nous le verrons dans les prochains chapitres.

Il est intéressant de noter que l'absence d'électrodes permet également de réduire la pollution du dépôt et de travailler avec des gaz oxydants et que la structure des dépôts obtenue est plus lamellaire lors de l'utilisation de plasma inductif.

I.4.5 Résumé:

Les deux modes de projection plasma classiques présentent tous les deux de nombreux avantages dans le cadre de notre étude car beaucoup de paramètres peuvent être variés et étudiés afin d'obtenir des dépôts denses. C'est cette voie que nous avons suivie lors de ces travaux. La stratégie expérimentale fait l'objet du chapitre suivant.

I.5 Conclusion :

La réalisation de dépôts denses de zircone yttrée par projection plasma dépend essentiellement du mode d'écrasement des particules sur le substrat et de ce fait du contact des particules avec le substrat ou avec la couche préalablement déposée. Afin d'avoir un dépôt dense, il faut obtenir un bon étalement des particules qui engendre un bon contact interlamellaire.

Cette étude bibliographique a mis en évidence l'importance de la vitesse d'impact et du diamètre des particules sur l'étalement de celles-ci et donc sur la formation du dépôt. Il est alors intéressant de pouvoir utiliser différents types de procédés de projection plasma (Arc et RF) afin d'avoir une gamme de vitesses d'impact des particules permettant d'obtenir des lamelles fines ayant un bon contact entre elles et avec le substrat pour limiter au maximum la création de porosité et ainsi obtenir une épaisseur de dépôt faible limitant la perte de charge pour un électrolyte.

L'accent devra ainsi être porté à la fois :

- sur l'obtention de vitesses d'impact des particules élevées par le biais de l'utilisation de différents procédés de projection plasma classiques ou améliorés, par l'utilisation de tuyères dites supersoniques.
- sur la température des particules à l'impact pour que celles-ci soient suffisamment fondues pour bien s'étaler.
- sur les paramètres du substrat qui conditionnent aussi cet étalement.

chapitre II: Dispositifs expérimentaux et
Méthodologie.

II.1 Introduction :

L'étude bibliographique effectuée dans le premier chapitre a permis de mettre en évidence l'importance de la vitesse, de l'état de fusion et de la taille des particules avant leur impact sur leur étalement sur le substrat ou sur les couches préalablement déposées ainsi que l'importance de la température de préchauffage du substrat.

Il s'avère donc nécessaire de pouvoir évaluer en cours des tirs, ces paramètres inhérents aux particules et au substrat pour les relier à la forme des particules étalées et aux microstructures des dépôts.

Afin de pouvoir étudier une large gamme de paramètres de projection, des plans d'expériences ont été utilisés.

Ce chapitre sera donc dédié aux différents moyens et aux méthodologies utilisés pour évaluer les propriétés des particules en vol, la température du substrat et la qualité des dépôts résultants.

II.2 Métrologie des particules en vol :

II.2.1 Systèmes utilisés :

Dans le cadre des travaux de recherche effectués dans trois laboratoires d'accueil, il a été choisi de travailler avec des systèmes commerciaux ou en voie de commercialisation afin de pouvoir recouper les résultats obtenus sur les différents sites.

II.2.1.1 Le SDC :

Le SDC (« Spray and Deposit Control). (cf. Figure II-1) [*Renault et al, 2001*] est un outil développé par le SPCTS et la société SNECMA Services de Châtellerault qui a pour but de contrôler la trajectoire moyenne des particules en vol, la stabilité du jet de particules et la température de surface de la cible avant, pendant et après le tir. Par ailleurs, ce système permet d'optimiser le débit de gaz porteur en fonction des conditions de fonctionnement de la torche ou de leur variation. Le SDC, d'un poids inférieur à 0,8kg, est fixé sur la torche à plasma et il se déplace avec elle.

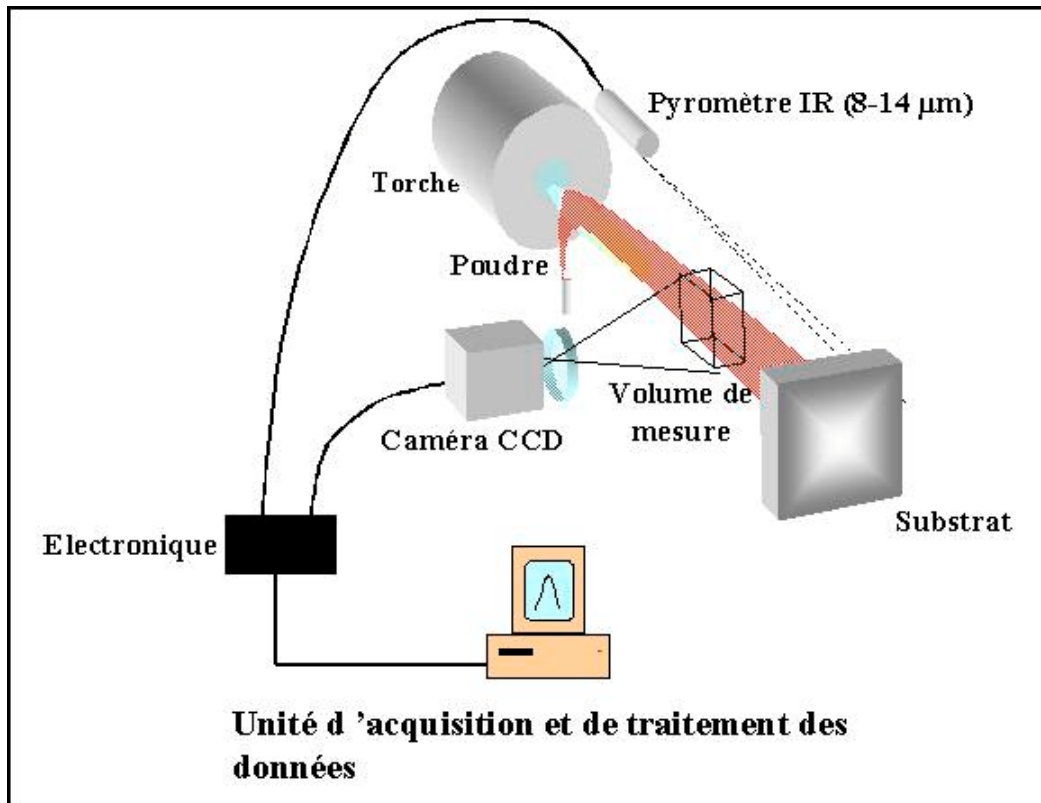


Figure II-1 : Schéma de principe du SDC [Renault et al, 2001]

Le système comprend une caméra CCD intégrée dans le corps du SDC et dirigée vers le jet de particules grâce à un périscope. Cette caméra permet d'acquérir des images du jet de particules à environ 80 mm de la sortie de tuyère. La vitesse d'obturation de la caméra est de 0,07 ms. Un système d'acquisition et une mise en forme sous Visual Basic permettent d'obtenir le profil du flux émis par le jet de particules chaudes à partir de cette imagerie.

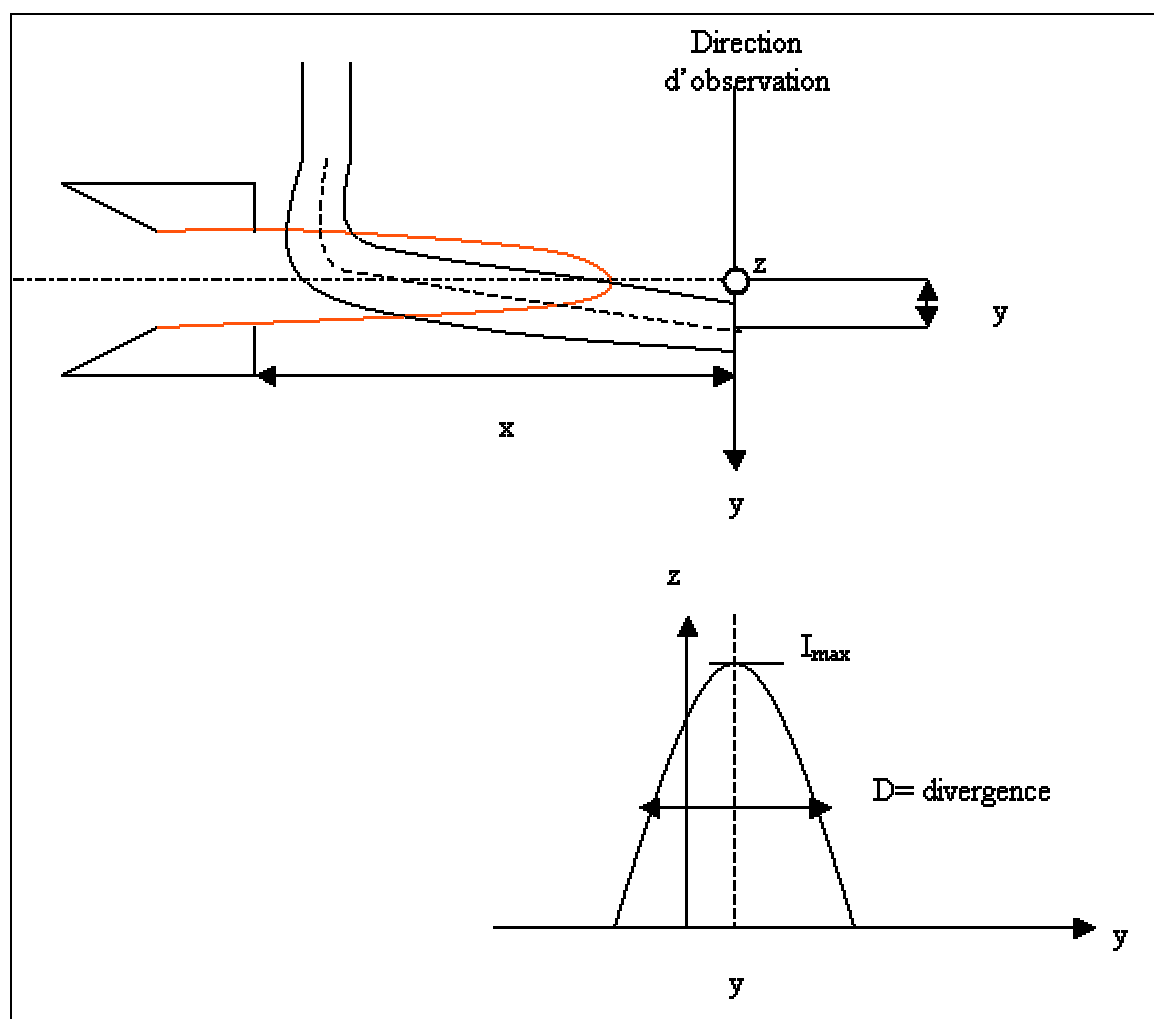


Figure II-2 : Trajectoire moyenne, divergence et intensité lumineuse

La position de la trajectoire moyenne y par rapport à l'axe de la torche ainsi que l'intensité lumineuse du jet de particules et la divergence du jet de particules chaudes sont obtenues en ligne comme le montre la Figure II-2. Le débit de gaz porteur peut donc être ajusté afin de maintenir une intensité lumineuse maximale qui correspond généralement à une position moyenne de la trajectoire optimale y entre 3 et 5 mm, à une distance de mesure de 70 mm par rapport à la sortie de tuyère. Un pyromètre infra rouge (8 à 14 μm) intégré au système permet de suivre l'évolution de la température du substrat au cours du préchauffage puis celle du dépôt pendant le tir et enfin lors de son refroidissement. Ces longueurs d'onde permettent de s'affranchir de l'absorption du CO_2 et de H_2O , de l'émission propre du plasma et de limiter fortement l'émission réfléchie des particules chaudes. L'émissivité est réglée de manière à être modifiée dès les premiers recouvrements du substrat par les particules (passage d'une surface métallique à une surface céramique). Ce système permet, en outre d'obtenir les

vitesses des particules en vol en ajustant le débit de poudre à un minimum de l'ordre de quelques dizaines de g/h afin d'enregistrer, avec un temps d'obturation donné, des images de peu de particules. Un ajustement du filtre doit alors être effectué car l'émission de lumière est beaucoup plus faible. De nombreuses images du jet de poudre peuvent donc être recueillies en peu de temps. Ces images sont ensuite traitées par une macro sous un logiciel d'analyse d'images Matrox Inspector. Les données recueillies permettent d'obtenir, à partir de la longueur de la trace lumineuse de la particule pendant le temps d'obturation (cf. Figure II-3), une vitesse moyenne des particules ainsi qu'une distribution représentative des vitesses après analyse sous Excel (cf. Figure II-4).

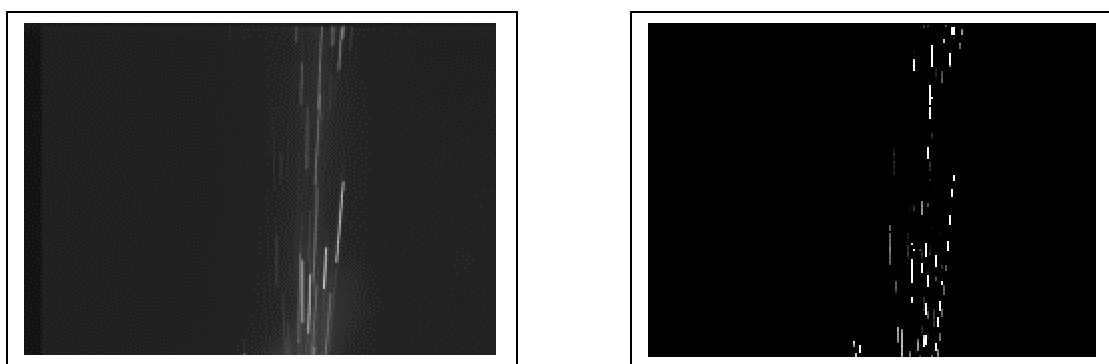


Figure II-3 : Traces laissées par les particules

a: avant traitement

b: après traitement

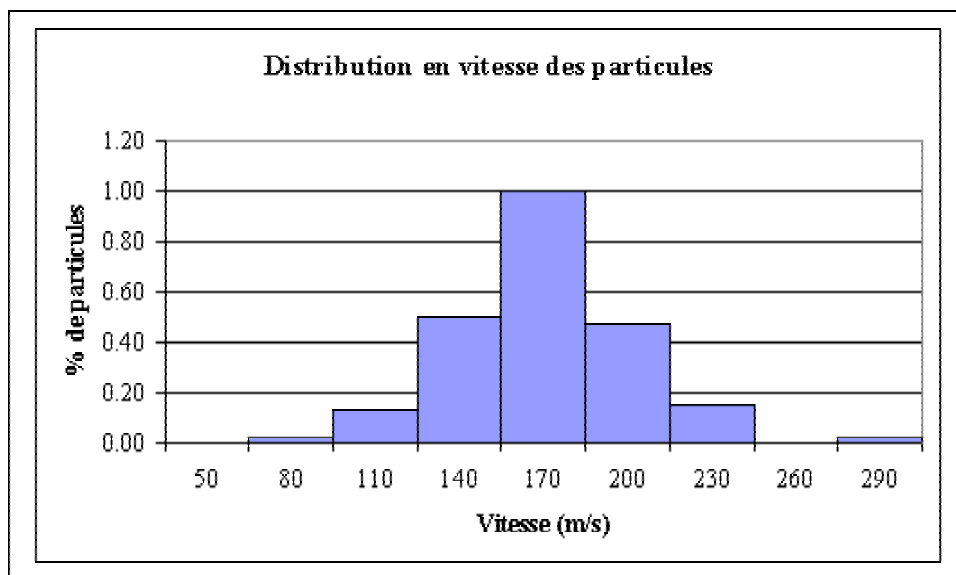


Figure II-4 : Exemple de distribution en vitesse obtenue pour la zircone (-22+5 μm) à l'aide du SDC (mélange argon-hydrogène 32 NL/min et 12 NL/min)

La distribution des vitesses des particules est quasi-gaussienne ce qui retranscrit une conservation de la distribution gaussienne des particules en vol (cf. Figure II-4) montrée par [A.C.Léger, 1997].

II.2.1.2 Le control Vision :

Le système LaserStrobe® vision [Knight et al, 1994], [Control Vision®] permet de visualiser les particules ou gouttelettes dans un jet de plasma. En utilisant deux flashes laser azote pour illuminer les particules à deux instants différents, on détermine leurs vitesses. Ce système peut opérer à une distance de 2 cm à 80 cm, avec une vitesse minimum d'obturation de 50 ns, et un délai A-B entre les deux lasers de 2 μ s à 8 ms. La camera CCD 13.2 mm x 17.6 mm est munie d'un filtre sur les longueurs d'ondes de 300-800 nm, et est ajustée avec une lentille et un filtre centré sur 337 nm et de bande passante de 10 nm. Les lasers à azote opèrent à une longueur d'onde de 337 nm ($N_2^+(1)$), avec une énergie pulsée de 0,15 mJ.

Les faisceaux des deux lasers pulsés sont dirigés vers le jet de particules à l'aide de fibres optiques flexibles de 9,5mm de diamètre. Ils convergent dans la zone du jet étudiée.

II.2.1.3 Le DPV 2000 et le CPS 2000:

Le DPV 2000 permet de mesurer en ligne la vitesse, la taille, la température et la trajectoire des particules en vol durant la projection.

Construit par la société [TECNAR®] (Canada), le DPV 2000 se présente sous la forme d'un système optique détectant le rayonnement lumineux des particules en vol.

Il peut être décrit comme un ensemble de 3 composants :

- le détecteur situé près de la torche à plasma qui collecte le rayonnement IR émis par les particules,
- le centre de détection qui contient les composants optiques et électroniques permettant le pré-traitement des informations collectées,
- l'ordinateur : les signaux traités par le système précédent sont digitalisés par une carte d'acquisition spécifique puis analysés par un logiciel permettant d'extraire les paramètres désirés, les calculs étant effectués par une autre carte munie d'un DSP (Digital Signal Processor). On accède ainsi facilement à la vitesse, la température et la distribution du flux de particules qui correspond au nombre de particules analysées par le DPV 2000 en un temps donné.

- L'optique est constituée d'un groupe de lentilles (cf. Figure II-5) corrigées des aberrations sphériques et chromatiques (entre 700 et 1000 nm). Cet ensemble permet d'observer un élément de volume déterminé ($0,12 \text{ mm}^3$) du jet de plasma, et renvoie l'image de celui-ci vers une batterie de fibres optiques.

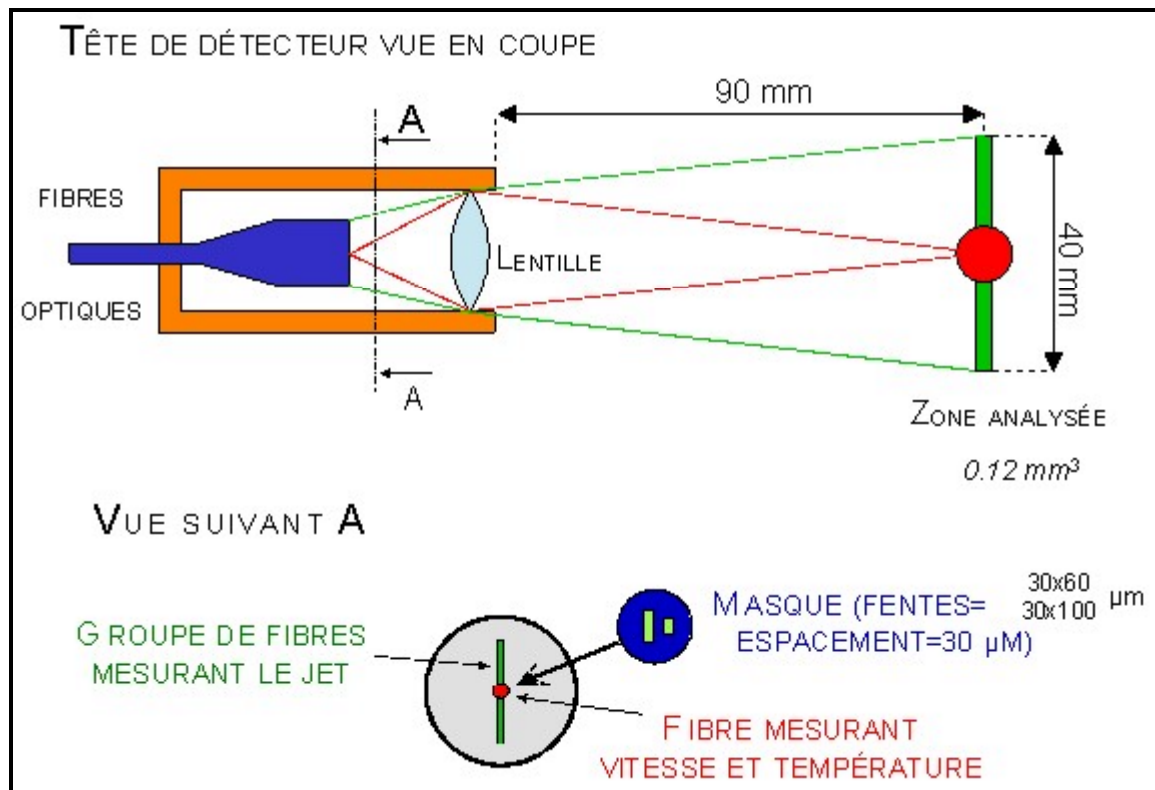


Figure II-5 : Schéma du détecteur du DPV2000

L'ensemble des fibres optiques est constitué de 2 parties :

- la première (en vert sur la Figure II-5) comporte une série de 50 fibres arrangées linéairement, permettant d'évaluer la distribution des particules dans le jet,
- la seconde partie (en rouge sur la Figure II-5) est une fibre unique dont l'extrémité est recouverte d'un masque dans lequel ont été gravées deux fentes. Connaissant parfaitement les caractéristiques géométriques du système optique, la vitesse est calculée en fonction du temps séparant 2 illuminations à travers les fentes. Cette fibre permet aussi de déterminer la température à partir de l'intensité lumineuse captée sur deux longueurs d'onde.

Les informations collectées par le faisceau de fibres sont analysées par une caméra linéaire (512 pixels), équipée d'un filtre interférentiel limitant la résolution spectrale (940-960nm). Un système à diode LASER permet de localiser avec précision le volume de mesure. L'unique fibre, permettant de mesurer température et vitesse, entre dans le centre de détection par une autre voie qui sépare le faisceau en 2 parties pour permettre au pyromètre 2 couleurs d'effectuer ses mesures. On retrouve également 2 filtres interférentiels comme le montre la Figure II-6.

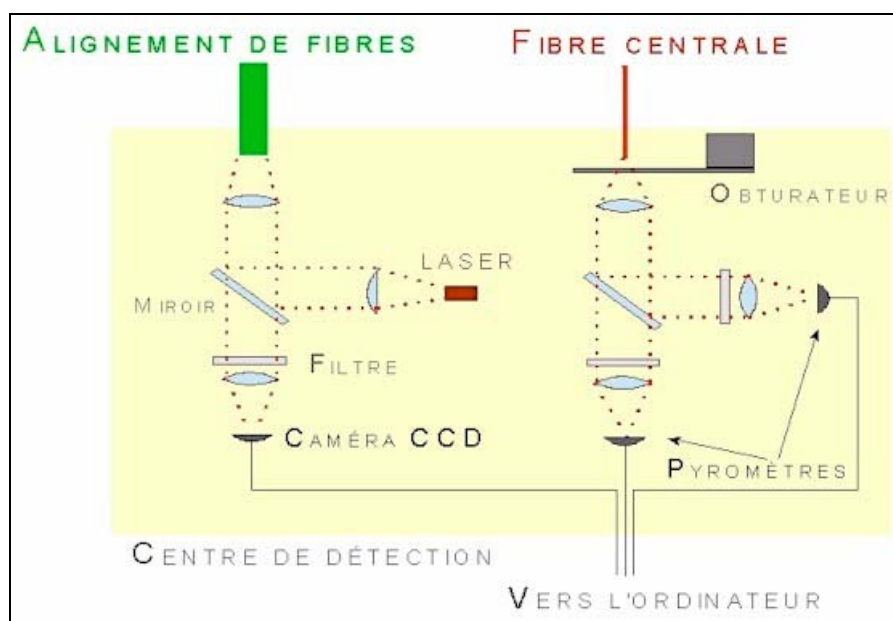


Figure II-6 : Schéma de l'alignement des différents constituants du DPV 2000

Le **CPS-2000** a été développé pour permettre la caractérisation de particules trop froides ou trop petites pour émettre suffisamment d'énergie IR de manière à pouvoir être détectées par le **DPV-2000**. L'idée de base ici est d'injecter une lumière monochromatique dans le volume de mesure de ce dernier; la détection dépend alors de la lumière diffusée par les particules (et non de leur propre rayonnement). La vitesse, le flux et le diamètre des particules froides peuvent alors être mesurés. Bien sûr, dans ce genre de configuration, il est impossible de mesurer la température.

Ce système comprend une diode laser de haute puissance dont la longueur d'onde correspond à l'une des deux longueurs d'ondes du pyromètre **DPV-2000**. La lumière monochromatique est acheminée dans le volume de mesure via une fibre optique couplée à un canon optique soigneusement conçu dans le but d'obtenir l'éclairage le plus uniforme (en

terme d'énergie) possible puisque la précision de la mesure du diamètre en dépend directement.

Typiquement, le **CPS-2000** permet de caractériser des particules de céramiques aussi petites que 10 μm , et des particules métalliques de l'ordre de 6 μm .

L'aire de mesure est comprise entre 0,3 et 0,6 mm^2 .

II.2.2 Température de substrat et refroidissement :

L'étude bibliographique a montré l'importance de la température du substrat par le biais de la température de transition. Il est donc nécessaire de pouvoir contrôler la température du substrat pour le conserver à une température donnée pendant toute la durée de l'essai. Pour maintenir cette dernière, mesurée à l'aide de pyromètres infrarouges, différentes méthodes ont été utilisées.

II.2.2.1 Mesure de la température du substrat :

Les appareils utilisés pour mesurer la température du substrat avant passage sous la torche sont des pyromètres infrarouges avec entre autre des pyromètres MODLINE 4® de chez IRCON.

Le principe de ce type de pyromètre est basé sur la mesure de l'intensité du rayonnement infrarouge émis par un matériau qui permet de déduire la température. Une lentille focalise le rayonnement sur un détecteur infrarouge qui débite un courant proportionnel à l'intensité lumineuse reçue. Ce courant est alors amplifié puis converti en température.

Ces pyromètres permettent, selon les réglages, de mesurer des températures comprises dans l'intervalle 0 – 1300 °C. Les paramètres importants à prendre en compte pour ce type d'appareil sont, la gamme de températures étudiée, la résolution optique, le temps de réponse et l'émissivité du matériau testé.

Notons qu'il peut exister des interférences causées par l'environnement faussant la mesure de température quand l'émissivité du substrat est inférieure à 1. Si la température de l'environnement est plus élevée que celle de l'objet dont on veut connaître la température, l'erreur de mesure peut devenir importante. Il faut donc choisir le type de pyromètre utilisé en fonction de ses longueurs d'onde de fonctionnement pour que la mesure ne soit pas perturbée

par le rayonnement du plasma ou positionner celui-ci de manière à ce que le plasma n'interfère pas. Il convient également de choisir des créneaux de longueur d'onde permettant de s'affranchir de l'absorption par le CO₂ ou la vapeur d'eau.

II.2.2.2 Mode de refroidissement du porte substrat :

Les modes de refroidissement des porte-substrats utilisés lors de ces travaux ont été déterminés en fonction des dispositifs disponibles dans les différents laboratoires où ont été effectuées les expériences.

- Utilisation d'une circulation d'eau glacée :

Un porte substrat refroidi à l'eau glacé permet d'éliminer une partie de la chaleur apportée par le jet de plasma et la chaleur latente des particules et de maintenir le substrat à une température de l'ordre de 200°C pendant la phase de projection. Ce type de refroidissement a été utilisé pour les expériences réalisées en projection par plasma inductif et pour la moitié des expériences réalisées en projection par plasma d'arc. Il convient cependant de noter que lors de la projection de zircone à faible conductivité thermique des gradients de température importants sont générés dans le dépôt dont la température peut atteindre 1000°C pour 400µm d'épaisseur.

- Utilisation de buses cryogéniques :

Ce type de réfrigération est assurée par la pulvérisation d'argon liquide. Son fonctionnement est délicat et pose des problèmes de stabilité avec une température d'évaporation du liquide très proche de la température de stockage du liquide (4K de différence). Il suffit donc de très peu de calories supplémentaires pour évaporer l'Argon. Ces calories proviennent des circuits de transport du liquide et du gaz d'atomisation nécessaire à la fragmentation de la nappe liquide en gouttelettes (ce sont ces dernières qui sont efficaces pour la réfrigération).

Le contrôle de la pulvérisation dépend, de la multiplication des pulvérisateurs, de l'élimination de la phase vapeur le plus près possible des pulvérisateurs. de la géométrie des pulvérisateurs, des pressions et débits des gaz liquéfiés et des gaz d'atomisation.

Ce type de refroidissement a été utilisé pour la réalisation de dépôts par plasma d'arc dans une configuration industrielle.

- Utilisation de barrière d'air comprimé ou d'argon :

Ce système consiste à ajouter une barrière de gaz entre le substrat et la torche afin de dévier le jet de plasma et ainsi limiter l'apport de chaleur de celui-ci au substrat. Ce système a été utilisé pour pratiquement toutes les réalisations de dépôts.

II.3 Le Choix des matériaux :

L'étude bibliographique montre que la composition chimique, la morphologie et la distribution granulométrique de la poudre jouent énormément sur son traitement thermique. En effet, les poudres céramiques, par exemple, présentent une faible conductivité thermique du fait de leurs caractéristiques intrinsèques et selon leur mode d'élaboration, elles vont avoir une forme et une structure favorisant ou non leur traitement thermique. L'objectif étant d'obtenir un dépôt dense, ce qui signifie avoir des particules bien fondues lors de leur étalement, il a été choisi de travailler avec une poudre de faible granulométrie [Boukari et al, 1999] avec une structure relativement dense permettant un bon traitement thermique, et enfin ayant soit une structure tétragonale non transformable soit cubique. Par conséquent, les poudres choisies pour ces travaux sont de la poudre Amperit® 825.0 de chez HC-Starck, poudre de zircon partiellement stabilisée à l'oxyde d'yttrium (8% en poids, c'est à dire en phase tétragonale non transformable) de granulométrie $-22+5,6 \mu\text{m}$ et de la poudre Medipure® 40/39-08 de chez Medicoat AG, poudre de zircon stabilisée à l'oxyde d'yttrium (12% en poids, c'est à dire en phase cubique) de granulométrie $-25+5 \mu\text{m}$, dont les propriétés sont présentées dans le paragraphe suivant.

II.3.1 Composition chimique :

La première poudre de zircon utilisée pour cette étude est fabriquée et commercialisée sous la référence Amperit n°825.0 par la société STARCK, c'est une poudre $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ 92-8 (8% en masse d'yttrine). La méthode d'élaboration de cette poudre est une méthode par fusion-broyage. Le principal avantage de cette technique est l'obtention de grains denses avec une forte tenue mécanique. Les inconvénients sont la possibilité d'inhomogénéités dans leur composition chimique et leur forme angulaire. La granulométrie donnée par le fournisseur est la suivante $-22,5+5,6\mu\text{m}$.

La seconde poudre de zircon utilisée pour cette étude est fabriquée par fusion-broyage et commercialisée sous la référence Medipure® 40/39-08 par Medicoat AG, c'est une

poudre ZrO_2 - Y_2O_3 88-12 (12% en masse d'yttrine). La granulométrie donnée par le fournisseur est $-25+5\mu m$.

Les compositions chimiques des poudres AMPERIT® et MEDIPUR® données par les fournisseurs sont fournies dans le Tableau II-1.

Tableau II-1 : Composition chimique des poudres

Composant	AMPERIT®	MEDIPURE®
SiO_2	0,11%	0,05%
TiO_2	0,11%	0,05%
Al_2O_3	0,09%	0,1%
CaO	-	0,02%
MgO	-	0,02%
Fe_2O_3	0,07%	<0,05%
Y_2O_3	7,20%	12,30%
ZrO_2	reste	87,40%

II.3.2 Granulométrie :

Les mesures de distribution granulométrique ont été réalisées avec un granulomètre laser CILAS 1064 et un CILAS HR 850-B. Ils permettent de comptabiliser les particules dont le diamètre est compris entre 0,04 et 500 μm . Un laser hélium-néon émet un faisceau lumineux qui traverse un échantillon du produit à analyser, en suspension dans un liquide. Le faisceau est diffracté à la traversée des particules et la répartition de l'énergie lumineuse dans la figure de diffraction dépend de la dimension des particules diffractantes, supposées sphériques. Les poudres ont été placées en milieux aqueux. Les distributions granulométriques des poudres sont présentées sur la Figure II-7 (pour la poudre Amperit) et dans le Tableau II-2 (pour les 2 types de poudre).

Tableau II-2 : Répartition granulométrique cumulée

	ZrO ₂ 8% en poids de Y ₂ O ₃	ZrO ₂ 12% en poids de Y ₂ O ₃
< 40µm	100%	100%
< 32 µm	96,4%	99%
< 25 µm	85,5%	94,8%
< 20 µm	70,3%	87,6%
< 15 µm	46,5%	70,6%
< 10 µm	17,9%	33%
< 5 µm	3%	6,3%
Diamètre moyen	15,6µm	12µm

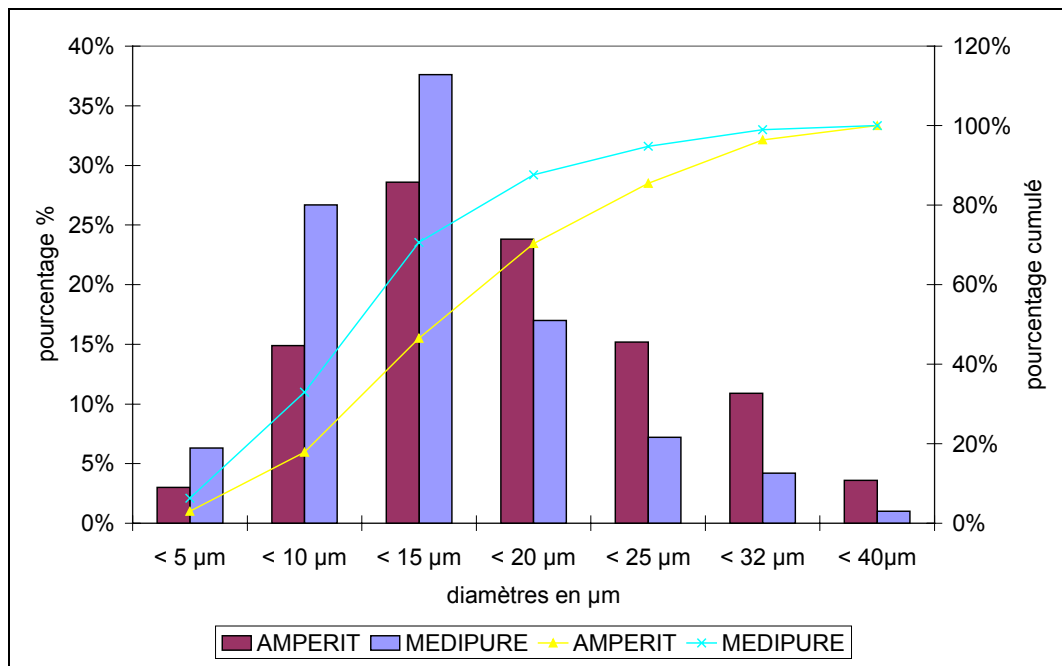


Figure II-7 : Distribution granulométrique de la poudre AMPERIT 825.0 et de la poudre MEDIPURE

II.3.3 Diffraction des rayons X :

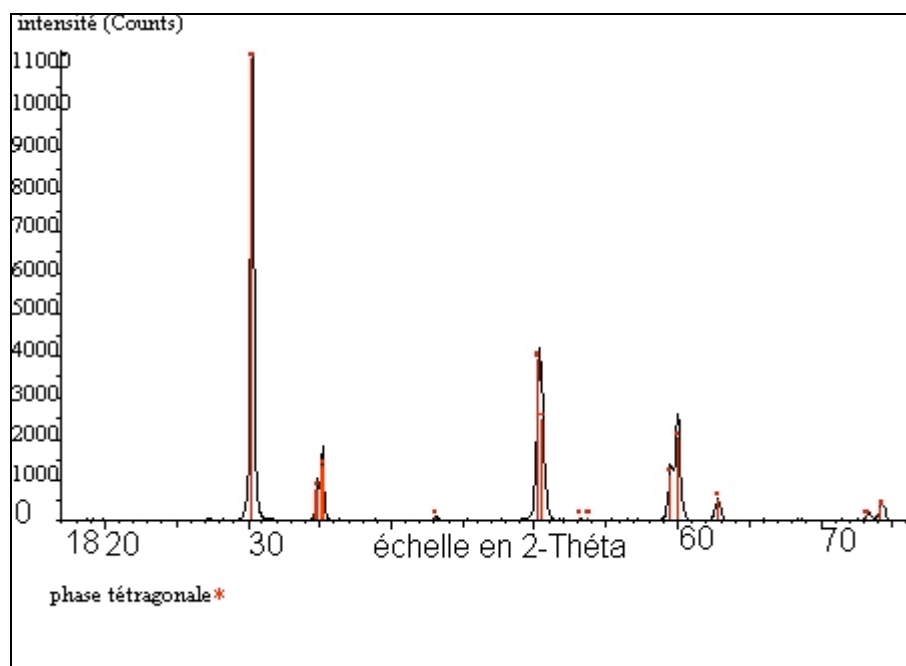


Figure II-8 : Diffraction des rayons X de la poudre AMPERIT®.

La diffraction des rayons X montre que la poudre Amperit® se présente sous sa forme tétragonale non transformable ce qui est conforme au diagramme de phase présenté dans le paragraphe I.2.3.2 du chapitre bibliographique. La poudre Medipure®, elle, est sous sa forme cubique ce qui est aussi conforme au diagramme de phase.

II.4 Le choix des paramètres de projection :

L'étude bibliographique a montré que pour obtenir des dépôts céramiques, l'accroissement de la vitesse d'impact (observée avec des procédés tels que le canon à détonation) permet d'obtenir des dépôts ayant une faible porosité. De plus la diminution de la taille des particules utilisées permet d'accroître la vitesse. Les paramètres de projection ont donc été déterminés afin d'obtenir des vitesses d'impact élevées et d'avoir dans tous les cas une fusion complète des particules au moment de leur impact sur le substrat.

Les différents paramètres variables sont présentés dans les paragraphes suivants.

II.4.1 Choix des torches et des tuyères :

Le choix des torches et des tuyères a été motivé par le souci d'accélérer les particules en préservant leur fusion. Les torches choisies sont des torches commerciales, afin d'assurer une reproductibilité des expériences sur site semi-industriel.

II.4.1.1 Plasma d'arc :

La torche choisie est une torche PTF4 VB (voir Figure II-9) car celle-ci peut être utilisée autant sous pression réduite qu'à la pression atmosphérique.

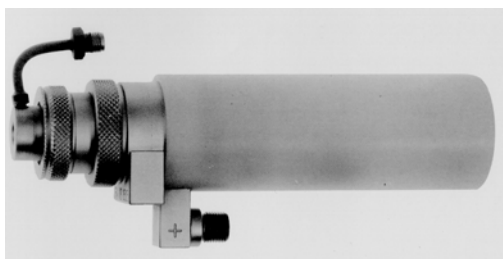


Figure II-9 : Torche F4 VB

En plasma d'arc, la diminution du diamètre de la tuyère de 10 mm à 7 mm [Betoule, 1994], permet de multiplier la vitesse du jet de plasma par trois ce qui entraîne pour l'alumine de granulométrie [-45+22 μ m], une vitesse des particules à 100 mm de la sortie de tuyère multipliée par 1,6. Par conséquent, afin d'augmenter la vitesse des particules de zircone à l'impact, nous avons choisi d'utiliser des tuyères de diamètres internes 6 mm ainsi que des

tuyères dite supersoniques de configuration de « de Laval », Mach 2,5 (de diamètre 6 mm au convergent et de 7 mm au divergent).

Cette torche a été utilisée avec deux types de diffuseur de gaz, l'un avec 16 trous en vortex (45°) utilisé usuellement et l'un avec 8 trous droits dans l'axe de la cathode. Ce dernier permet, à la pression atmosphérique d'avoir une meilleure stabilité des jets de plasma obtenus avec des grands débits volumiques de gaz.

II.4.1.2 Plasma inductif :

La torche choisie est une torche PL 35 développée par TEKNA, munie d'une tuyère supersonique Mach 1,5 dont le schéma est donné sur la Figure II-10. Cette torche a été choisie à la suite des travaux réalisés par [Mailhot et al, 1997] qui montraient qu'il était possible de réaliser des dépôts de zircone de faible porosité (inférieure à 2%).

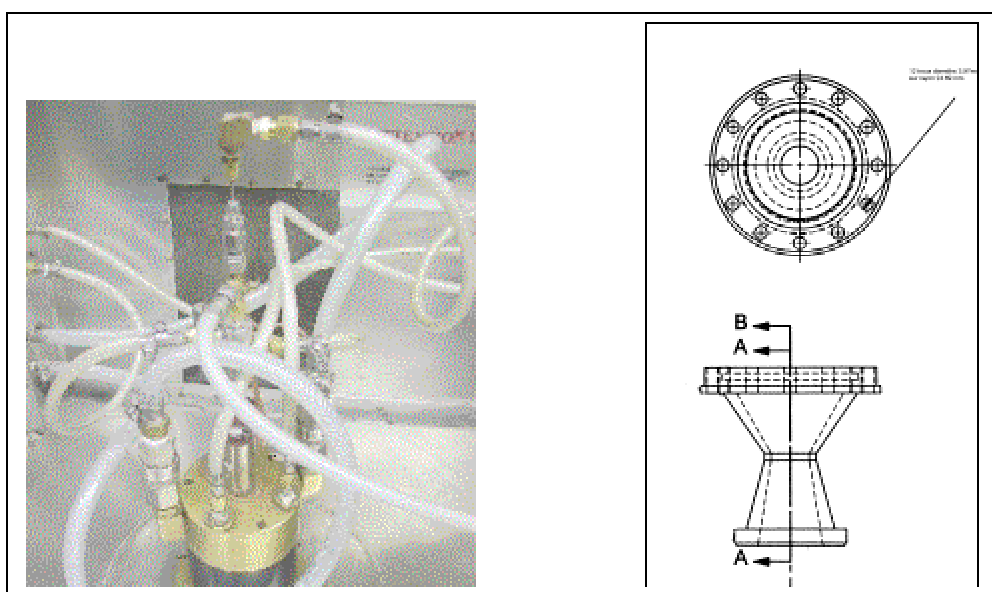


Figure II-10 : Torche PL-35 et tuyère supersonique Mach 1,5.

L'intérêt d'utiliser une tuyère supersonique en projection par plasma inductif est de conserver une partie des avantages de cette technique tout en accélérant les particules.

En effet, la projection par plasma inductif classique (c'est à dire avec une tuyère subsonique) permet d'avoir une bonne fusion des particules du fait d'un temps de séjour élevé dans le jet de plasma. Cependant à une distance de projection importante et à cause de la divergence du jet de poudre beaucoup de particules sortent du jet de plasma et ne sont pas

complètement traitées. De plus, la vitesse des gaz étant inférieure à 100m/s, la vitesse des particules ; même fines, peut difficilement dépasser 50m/s.

L'utilisation d'une tuyère supersonique permet de pallier à ce phénomène. En effet, lors de l'utilisation d'une tuyère supersonique, les particules sont traitées et fondues en amont dans la zone de pression 40 à 60 kPa et sont ensuite accélérées entre le convergent et le divergent de la tuyère grâce à la différence de pression existant entre la torche et l'enceinte, comme l'illustre la Figure II-11. Cette accélération du jet de plasma se traduit par l'apparition d'ondes de chocs (ou ondes de mach) visibles à l'œil nu. Ces ondes dépendent de la nature et du débit de gaz plasmagènes ainsi que de la puissance et de la pression dans le réacteur.

Les conditions supersoniques sont atteintes lors de l'utilisation d'une tuyère munie d'un convergent divergent et quand la pression dans le réacteur est inférieure à la moitié de la pression dans la torche.

Un écoulement est dit supersonique quand $c > a$ et $M > 1$ avec c désignant la vitesse du fluide au point considéré et a la vitesse locale du son, c'est à dire la vitesse du son dans le fluide à la température T et à la pression p du point étudié. M est le nombre de Mach dont la définition est donné par (II-1)et (II-2).

Équation II-1 : nombre de Mach

$$(II-1) \quad M = \frac{c}{a}$$

et

$$(II-2) \quad a = \sqrt{\frac{nRT}{M}}$$

Avec a et c en m/s, n est le nombre de moles, Γ est le coefficient isentropique que l'on assimile généralement à γ le rapport des chaleur massique à pression et à volume constant, T la température en K, R la constante des gaz parfaits et M la masse atomique du mélange considéré.

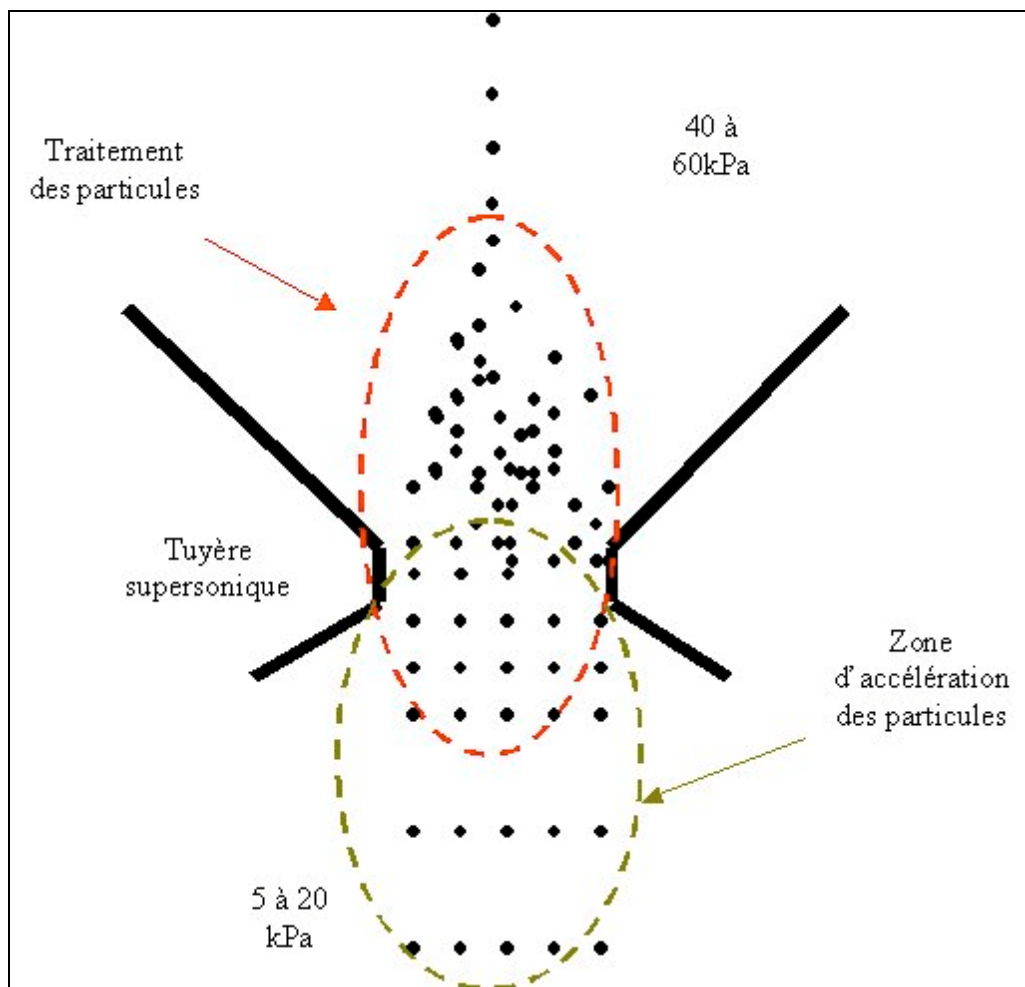


Figure II-11 : Phénomènes de traitement des particules dans une tuyère supersonique d'une torche à plasma d'induction.

II.4.2 Débit et nature des gaz plasmagènes :

II.4.2.1 Plasma d'arc :

Le choix des débits et de la nature des gaz plasmagènes est déterminant pour une bonne fusion et accélération des particules.

Les poudres utilisées étant des poudres réfractaires, un plasma d'argon seul n'est pas suffisant pour traiter thermiquement les poudres, il est nécessaire d'utiliser des mélanges contenant des gaz diatomiques tel que l'hydrogène afin d'avoir une fusion complète des particules.

Par ailleurs l'étude bibliographique (voir I.4.3.2 et I.4.3.3) montre l'intérêt de l'utilisation de mélanges plasmagènes ternaires pour leur conductivité thermique et leur viscosité.

Nous avons donc choisi de travailler avec des mélanges ternaires de gaz plasmagènes avec des débits élevés. Les pourcentages des différents composants et les débits ont été déterminés à l'aide des plans d'expérience présentés dans le paragraphe II.7.

Le point de départ de ces plans d'expérience est les essais préliminaires qui ont permis de déterminer les débits volumiques limites de gaz plasmagènes utilisables. Ces essais préliminaires ont aussi montré la nécessité d'adapter le diffuseur de gaz de la torche à des débits élevés et ont entraîné l'utilisation du diffuseur droit présenté dans le paragraphe précédent. Ce type de diffuseur, du fait, de l'orientation de ses trous d'injection axiale, permet de travailler avec des débits de gaz supérieurs et induit une pression plus élevée en amont du jet de plasma ce qui permet d'avoir une vitesse des gaz injectés supérieure.

II.4.2.2 Plasma inductif :

En ce qui concerne la projection par plasma inductif, tout comme pour le plasma d'arc, des gaz diatomiques ont été utilisés en gaz de gainage en se basant sur les résultats obtenus par [Mailhot *et al*, 1997]. Les débits et les gaz utilisés ont été déterminés par des plans d'expériences.

II.4.3 Distance de projection et pression de travail :

En plasma d'arc, comme en plasma inductif, les particules sont, dès leur sortie de l'injecteur, accélérées et chauffées dans le jet de plasma et sauf avec la tuyère supersonique des plasmas RF commencent ensuite à se refroidir et à ralentir dans le panache du jet.

Pour déterminer la distance de projection, le DPV 2000 a été utilisé. En effet, un des critères de choix de la distance de projection est le rendement pondéral qui généralement pour des céramiques, à son maximum, correspond à un compromis entre vitesse élevée et température élevée des particules à l'impact. Une distance de projection trop importante conduit en effet, au refroidissement et à la décélération des particules à l'impact alors qu'une distance trop courte conduit à une fusion insuffisante des particules par conduction ce qui

entraîne le rebond des particules sur le substrat ou l'inclusion de particules infondues dans le dépôt. Le DPV 2000 et les plans d'expériences ont donc été utilisés pour trouver le bon compromis vitesse-température des particules à l'impact et ainsi déterminer la distance de projection.

La pression de travail dans l'enceinte de projection a un impact considérable sur la vitesse et la température des particules en vol, nous avons donc choisi de travailler principalement à la pression atmosphérique à l'air libre en projection par plasma d'arc mais des essais comparatifs ont été effectués à 8 et 20 kPa. En ce qui concerne la projection par plasma inductif, la pression de travail a été déterminée de manière à avoir les vitesses et températures des particules en vol les plus élevées possibles.

II.4.4 Intensité de courant et puissance électrique :

II.4.4.1 Plasma d'arc :

Une augmentation du courant d'arc s'accompagne d'une augmentation du diamètre du jet en sortie de tuyère et d'une réduction des gradients thermiques radiaux. Par ailleurs, l'étude bibliographique (voir I.4.3.6) montre un accroissement de la vitesse des particules avec la racine carrée de l'intensité du courant. Ce qui est intéressant dans l'obtention de vitesses des particules à l'impact élevées. Nous avons donc choisi de travailler avec des intensités de courant variant entre 600 et 750A ce qui correspond à des puissances de fonctionnement comprises entre 40 et 52 kW et des puissances utiles comprises entre 30 et 38kW .

II.4.4.2 Plasma inductif :

En projection par plasma inductif, une augmentation de la puissance de fonctionnement se caractérise par une augmentation du volume et de la température du plasma ainsi qu'une augmentation de la vitesse de celui-ci. Nous avons donc choisi de travailler à des puissances de fonctionnement comprises entre 40 et 55 kW (condition limite pour une PL35) correspondant à des rendements thermiques de l'ordre de 50% compte tenu des pertes dues à l'efficacité du couplage et celles dues au refroidissement de la torche.

II.4.5 Injection des particules :

L'injection des particules dans le jet de plasma est un des paramètres opératoires clé. En effet, une injection mal réglée conduit à un mauvais traitement des particules par le jet de plasma et de ce fait à la fabrication d'un dépôt de mauvaise qualité.

Une importante dispersion des trajectoires des particules existe dans le jet de plasma d'arc ou inductif qui est due, aux distributions granulométriques des poudres, aux distributions de vitesses d'injection dues elles, aux distributions de vitesse des gaz en sortie d'injecteur avec une composante radiale des vitesses d'injection dues aux collisions des particules avec les parois de l'injecteur.

En projection par plasma d'arc, pour une injection des particules radiale, [*Vardelle-M et al, 2001*] ont défini une trajectoire moyenne idéale, sur laquelle les vitesses et températures des particules sont maximales, lorsqu'elle fait un angle de 3-5° avec le jet de plasma. Dans le cadre de notre étude, le débit de gaz est ajusté pour chaque condition expérimentale à l'aide du DPV2000 et du SDC pour obtenir cette trajectoire idéale.

Par ailleurs, afin de réussir à injecter les particules de faibles granulométries des injecteurs de petits diamètres internes sont utilisés (1,2mm à 1,5 mm).

En projection par plasma inductif, l'injection des particules est axiale, ce qui pose moins de problème de pénétration des particules dans le jet de plasma. Cependant la position de la sonde d'injection est déterminante pour la qualité du dépôt car il existe des zones de recirculations qui peuvent freiner l'écoulement des poudres. Par ailleurs, en projection par plasma inductif supersonique, une mauvaise position de la sonde d'injection peut conduire à une obstruction de la tuyère. Une longue étude paramétrique de l'injection des particules a donc été effectuée afin de pallier à ces problèmes d'obstruction. Celle-ci sera présentée dans le chapitre suivant.

II.5 Dispositifs expérimentaux :

II.5.1 Plasma d'arc à la pression atmosphérique :

II.5.1.1 Montages utilisés au sein du SPCTS :

La Figure II-12 présente le montage expérimental utilisé au sein du SPCTS pour mesurer la vitesse des particules à l'impact, déposer des lamelles et élaborer les dépôts.

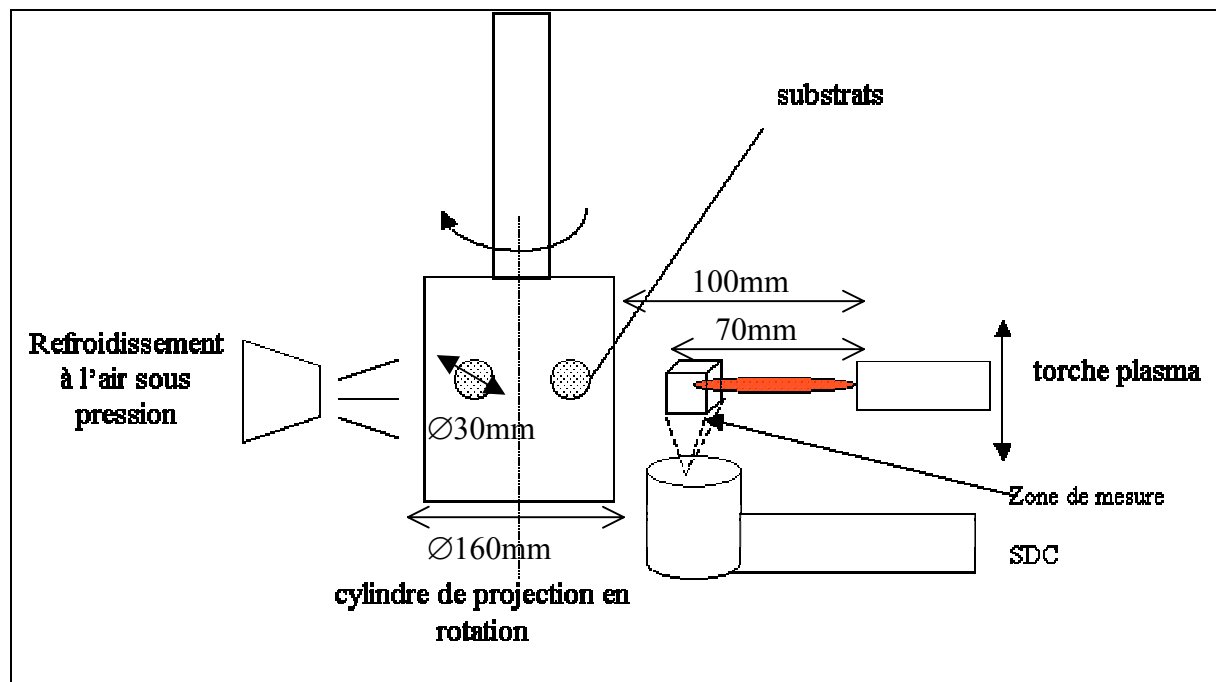


Figure II-12: Montage de projection par plasma d'arc atmosphérique et de mesure de vitesse

La vitesse des particules en vol est mesurée juste avant la projection à l'aide du SDC positionné à 70 mm de la sortie de tuyère. Les particules sont analysées sur une longueur de mesure de 30mm ce qui permet la détermination de la vitesse à l'impact.

Pour élaborer les dépôts, un cylindre porte-échantillon de 160 mm de diamètre est utilisé, celui-ci est mis en rotation et est translaté perpendiculairement à l'axe de la torche. La vitesse de recouvrement qui correspond à la résultante de la vitesse tangentielle de rotation du substrat et de la vitesse de translation du substrat est fixée à 1 m/s. La température du substrat est maintenue grâce à un refroidissement d'air comprimée, vers 200°C, et contrôlée par un pyromètre IRCON. La distance de projection est fixée à 100 mm et le débit de poudre à 1 kg/h.

Pour recueillir des particules étalées, le même montage est utilisé, mais le substrat est simplement translaté. Le débit de poudre est le débit de poudre minimal acceptable par le distributeur de poudre.

II.5.1.2 Montages utilisés au CEA :

a) Mesure des caractéristiques des particules en vol :

Le montage utilisé pour mesurer la vitesse et la température des particules à l'impact au CEA pour la projection par plasma d'arc à la pression atmosphérique et sous vide partiel est schématisé sur la Figure II-13.

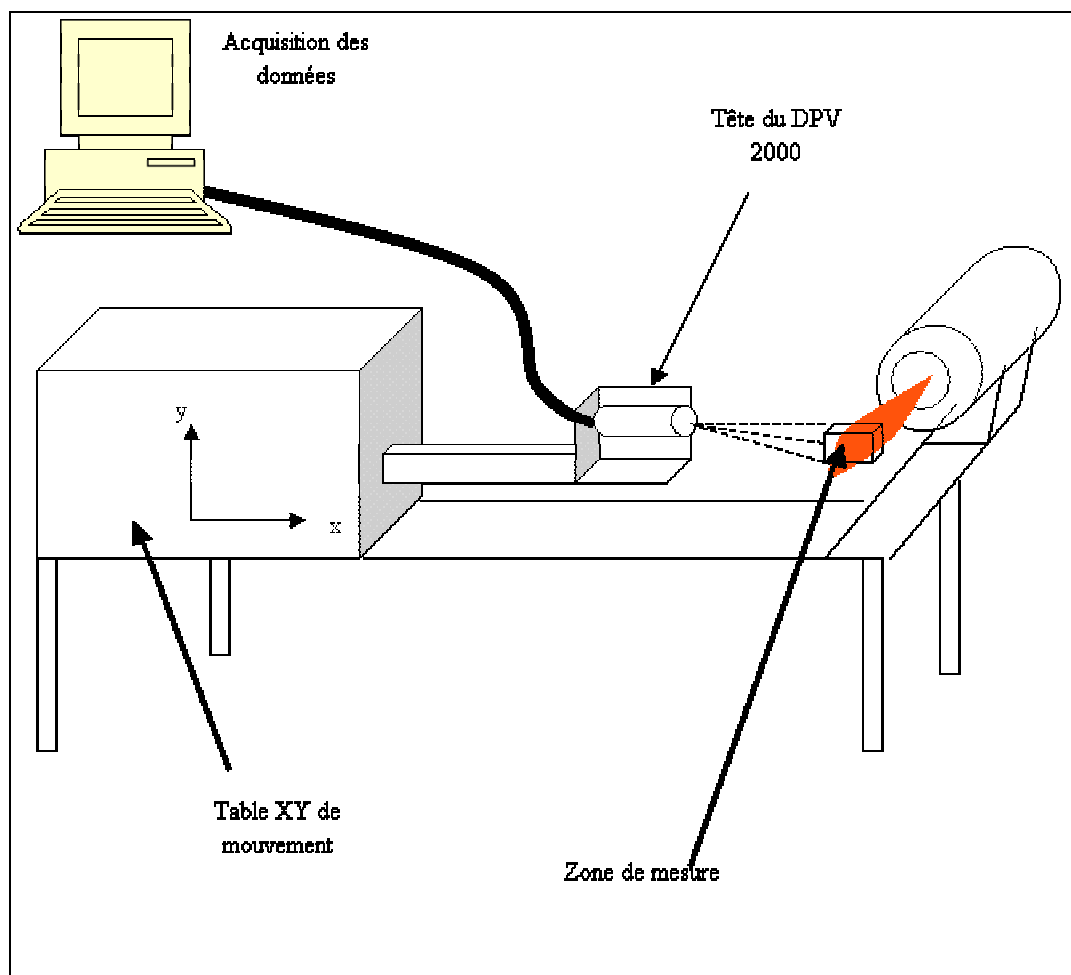


Figure II-13 : Montage de mesure des particules en vol utilisé pour la projection par plasma d'arc à la pression atmosphérique et sous vide.

La torche à plasma est fixe, la tête du DPV 2000 est fixée perpendiculairement au jet de particules. Le volume de mesure se situe au point d'impact théorique des particules. Grâce

à la table de mouvement XY, une cartographie des propriétés des particules en vol au point d'impact peut être effectuée selon X et Y dans le panache du jet de plasma.

b) Elaboration des dépôts :

Le montage utilisé pour la réalisation des dépôts par plasma d'arc soufflé atmosphérique est schématisé sur la Figure II-14. Les distances de projection sont fixées à 90 et 100 mm, le débit de poudre est fixé à 0,9 kg/h.

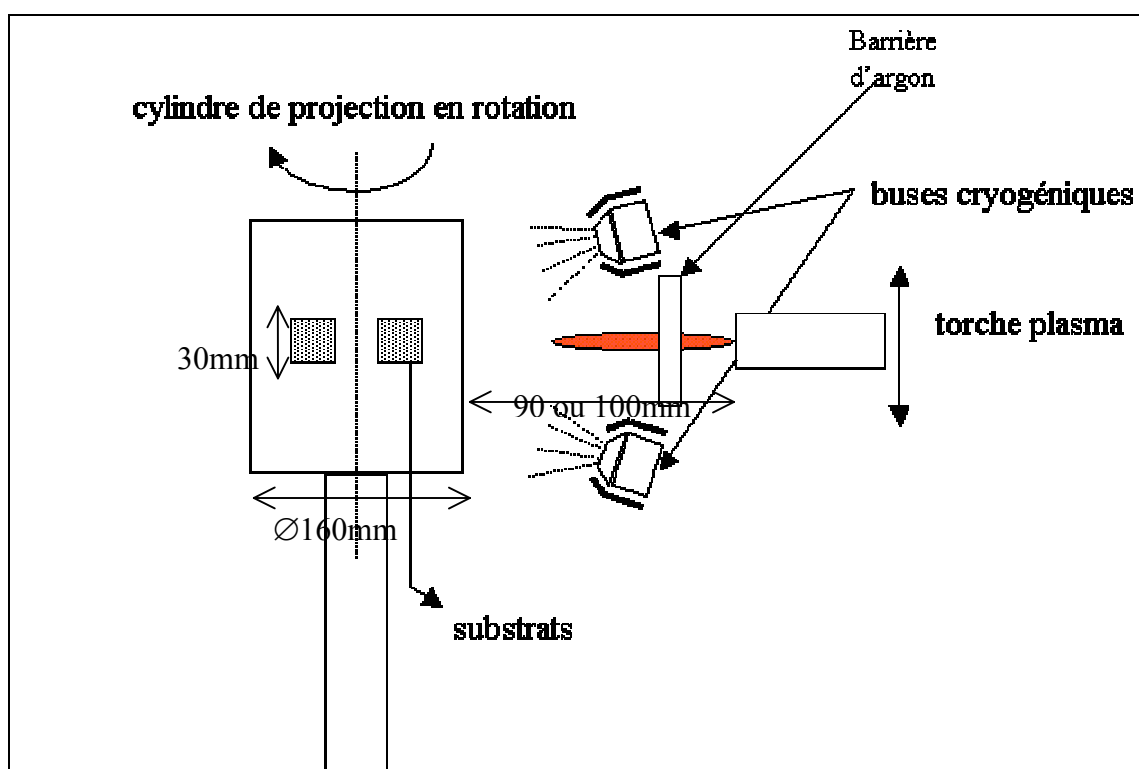


Figure II-14 : Montage de projection par plasma d'arc atmosphérique.

Un cylindre porte-échantillon de 160 mm de diamètre est utilisé. Celui-ci est mis en rotation tandis que la torche est elle, traduite parallèlement à l'axe de rotation du porte-échantillon. La vitesse de recouvrement qui correspond à la résultante de la vitesse tangentielle de rotation du substrat et de la vitesse de translation de la torche est fixée à 1,5 m/s. Le pas de translation de la torche est fixé à 6 mm par tour du porte-échantillon. Ceci correspond à une vitesse de rotation du cylindre de 179 tr/min et une vitesse de translation de la torche de 17,90 mm/min. La température du substrat est maintenue, vers 200°C, par des buses d'argon cryogénique et contrôlée par un pyromètre IRCON.

II.5.2 Plasma d'arc soufflé basse pression :

La Figure II-15 représente le montage utilisé pour effectuer les expériences de projection par plasma d'arc sous pression réduite.

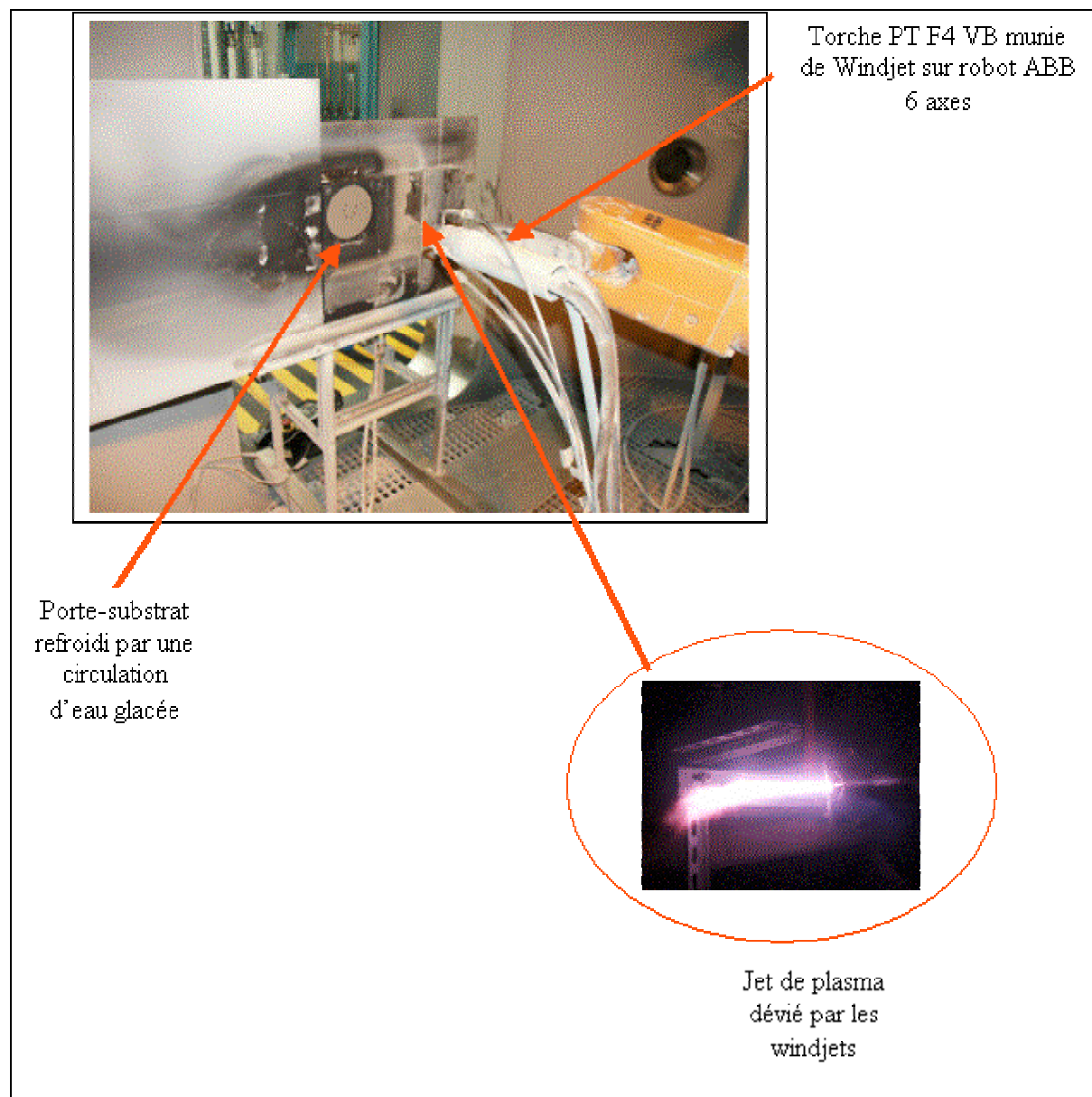


Figure II-15: Montage de projection par plasma d'arc sous vide.

Le porte-substrat utilisé est fixe et refroidi par une circulation d'eau glacée. Les dépôts sont obtenus par le déplacement du robot 6 axes, de marque ABB, à une vitesse de recouvrement de 0,6 m/s. Les substrats utilisés sont en acier inoxydable. Trois « windjets » en série peuvent être utilisés pour limiter l'apport de chaleur du jet de plasma au substrat. La

distance de projection varie entre 125 mm et 325 mm. La pression peut être modulée entre 8 kPa et la pression atmosphérique.

II.5.3 Plasma inductif :

II.5.3.1 Montage utilisé au CRTP :

La Figure II-16 illustre le montage utilisé pour étudier l'injection des particules hors plasma.

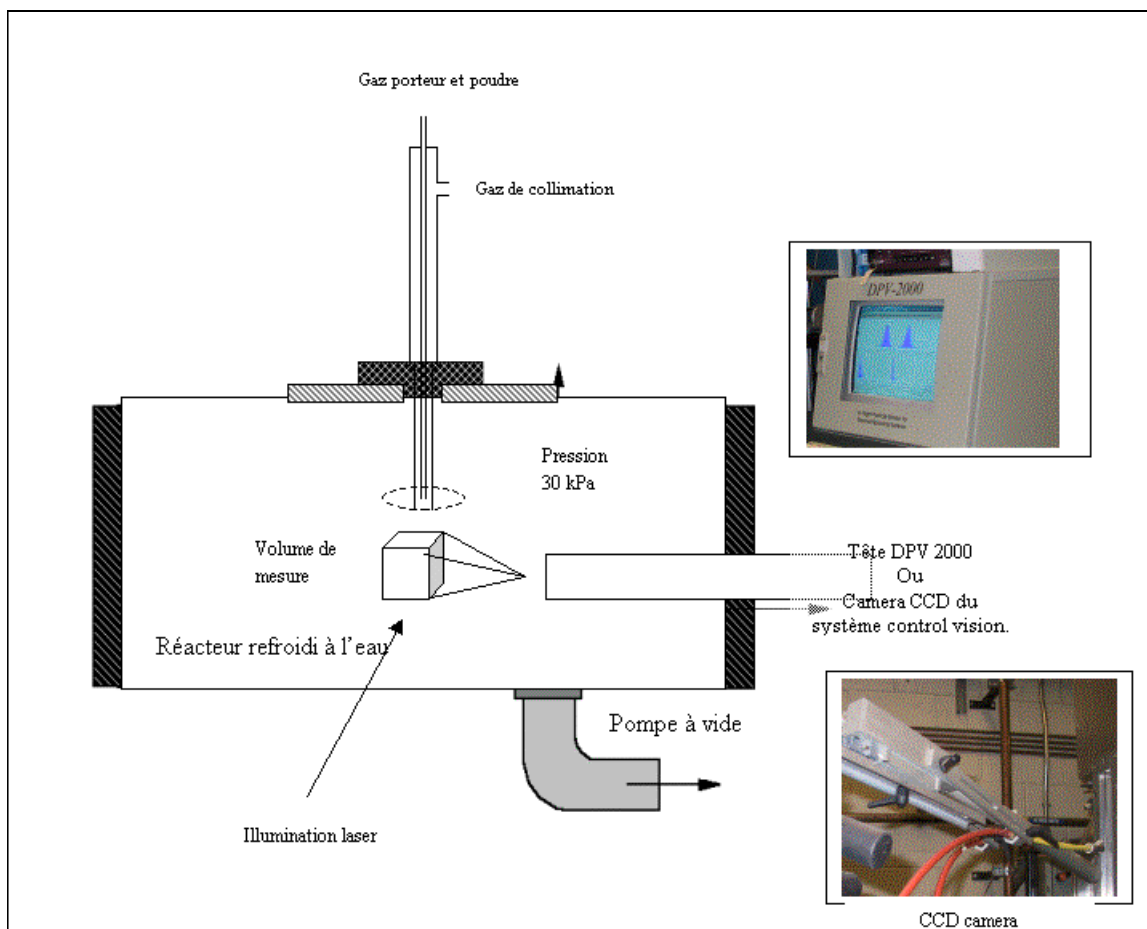


Figure II-16 : Schéma du montage utilisé pour mesurer les caractéristique du jet de poudre en sortie d'injecteur.

Les images sont obtenues en sortie d'injecteur (en fait à 4 cm de la sortie de la sonde du fait du positionnement de la vitre en quartz) à l'aide du control vision. La taille des photos est $19,8 \times 26,9 \text{ mm}^2$. Lors de l'acquisition, la vitesse d'obturation est de $5 \mu\text{s}$, la fréquence de 15 Hz.

Le CPS 2000 couplé avec le DPV 2000 permet de caractériser la vitesse des particules en sortie d'injecteur afin de connaître le comportement des particules avant leur entrée dans le cône de convergence divergence de la tuyère supersonique.

La Figure II-17 illustre le montage utilisé pour mesurer les propriétés des particules juste avant leur impact sur le substrat.

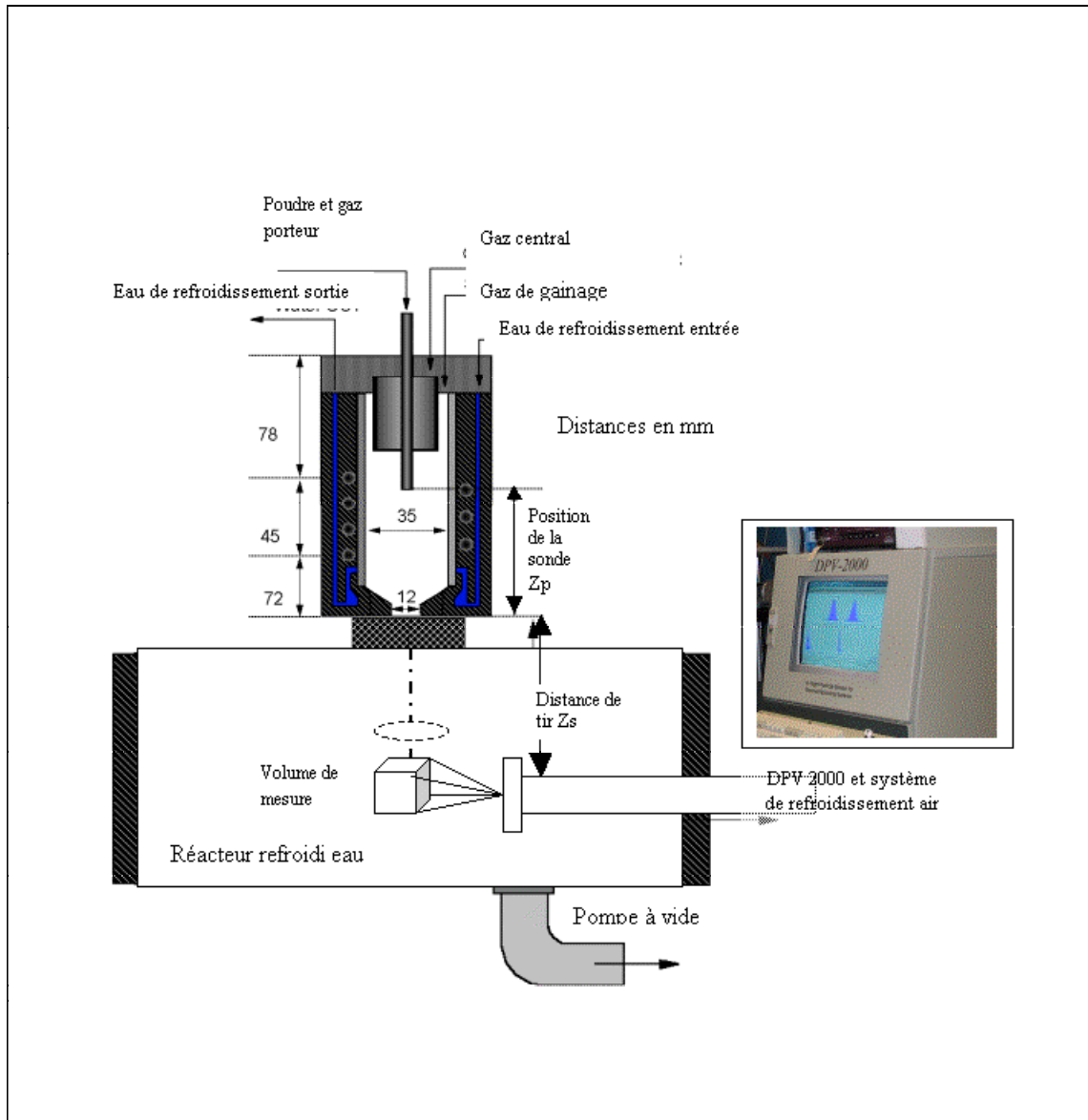


Figure II-17 : Schéma du montage utilisé pour mesurer la vitesse et la température de surface des particules en vol juste avant impact pour le procédé de projection par plasma RF supersonique.

Le DPV 2000 est introduit dans l'enceinte à l'aide d'un tube étanche au vide positionné à la place du bras refroidi de déplacement du substrat. Ce tube est refroidi par une

circulation d'air et une vitre de quartz est positionnée juste devant la tête du DPV 2000 pour obturer le tube (c'est à dire que le DPV 2000 est à la pression atmosphérique alors que l'enceinte de projection est sous vide).

Pour effectuer les dépôts, un montage similaire à celui présenté sur la Figure II-17 est utilisé, sauf que le tube contenant le DPV est remplacé par un bras de déplacement motorisé soutenant le substrat et permettant le déplacement de celui-ci en translation et rotation.

II.5.3.2 Montage utilisé au CEA :

La Figure II-18 montre l'enceinte utilisée pour recueillir les lamelles.



Figure II-18 : Enceinte utilisée pour recueillir les particules écrasées en projection par plasma inductif supersonique.

Cette enceinte comprend un plateau motorisé en translation et rotation permettant d'obtenir des vitesses d'éclairement pouvant aller jusqu'à 2,5 m/s. Cette vitesse de recouvrement élevée couplée au dispositif line-scan permet de recueillir les lamelles. L'enceinte est, en outre, instrumentée d'un pyromètre IR permettant de contrôler la température du substrat.

II.6 Caractérisation des dépôts :

II.6.1 Étalement des particules sur le substrat :

II.6.1.1 Préparation des échantillons :

Les substrats utilisés afin de recueillir des particules écrasées sont en acier inoxydable 316 L poli spéculairement de dimensions 110 mm x 10 mm x 3 mm.

II.6.1.2 Protocole expérimental :

En plasma d'arc, les substrats sont préchauffés à l'aide du jet de plasma à une température de 250°C. Ensuite un passage du jet de plasmaensemencé de la poudre est effectué à 1 m/s afin de recueillir des particules isolées. Le débit de poudre est ajusté à une valeur de l'ordre de 0,01kg/h afin d'obtenir ces particules isolées.

En ce qui concerne le plasma inductif, le montage est basé sur le principe du « linescan test ». Les systèmes de type line-scan permettent de recueillir des particules isolées sur un substrat. Les observations microscopiques donnent alors des informations sur leur degré de fusion et d'étalement et leur morphologie. Le système utilisé permet de collecter l'intégralité de la tâche de poudre sans recouvrement des particules provenant des différentes zones du jet et donc d'effectuer des statistiques sur la forme, le diamètre, et la densité des particules en fonction de leur localisation dans une coupe radiale du jet de plasma. Il est également possible de contrôler la température du substrat sans perturbation du jet de plasma. Le système se compose de 2 blocs de cuivre, refroidis par circulation d'eau, formant une fente verticale. Le substrat plan, placé sous le diaphragme, est translaté selon un axe perpendiculaire à celui de la fente. Le déplacement du substrat est effectué avec une vitesse élevée afin de dilater la tache de poudre et d'éviter les recouvrements. Le chauffage du substrat (jusqu'à une température maximale de 600°C) est assuré par un panneau radiant placé derrière lui.

II.6.1.3 Analyse des particules étalées :

a) Profil et représentation 3 D des lamelles :

Afin de déterminer le profil des lamelles étalées ainsi que leur forme générale en 3 dimensions, un appareil de mesure sans contact l'AltiSurf®500 développé par COTEC a été utilisé. Cet appareil de mesure permet l'acquisition sans contact de la topographie des surfaces avec les caractéristiques suivantes :

- Spot d'analyse de moins de 100 micromètres de diamètre.
- Résolution verticale de 3 nm.

La station AltiSurf®500 est composée d'un capteur optique, d'une station de pilotage d'axes, de tables de déplacement et d'un logiciel d'étude microtopographique basé sur la technologie Mountains®.

La Figure II-19 est une représentation en 3 D de synthèse de particules étalées sur un substrat plat. La Figure II-20 représente le profil d'une lamelle et permet de déterminer son épaisseur.

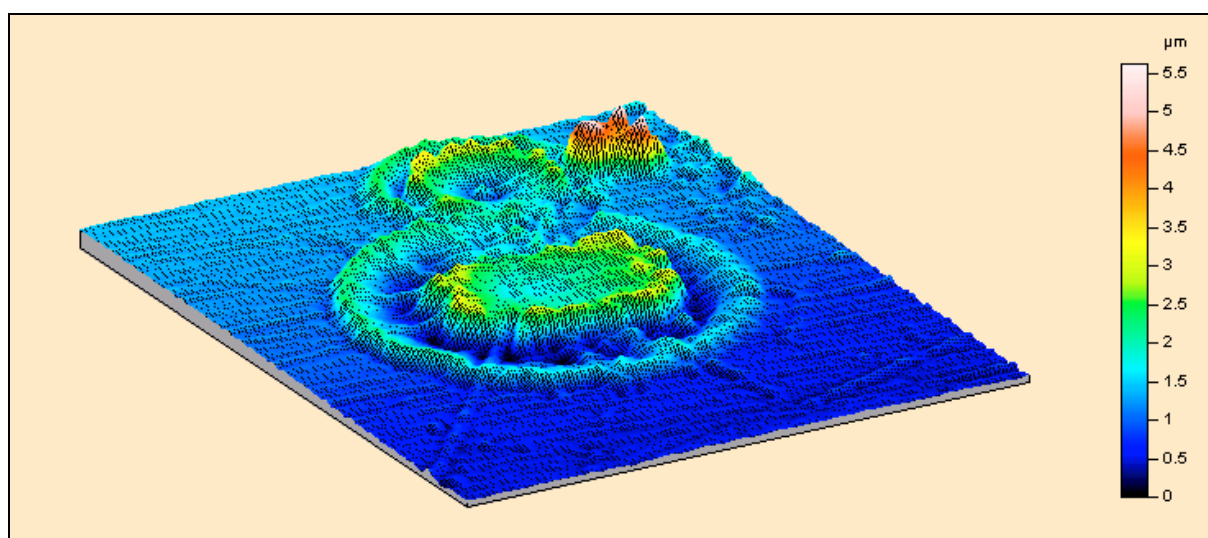


Figure II-19 : Type de représentation de lamelles en 3 dimensions obtenue.

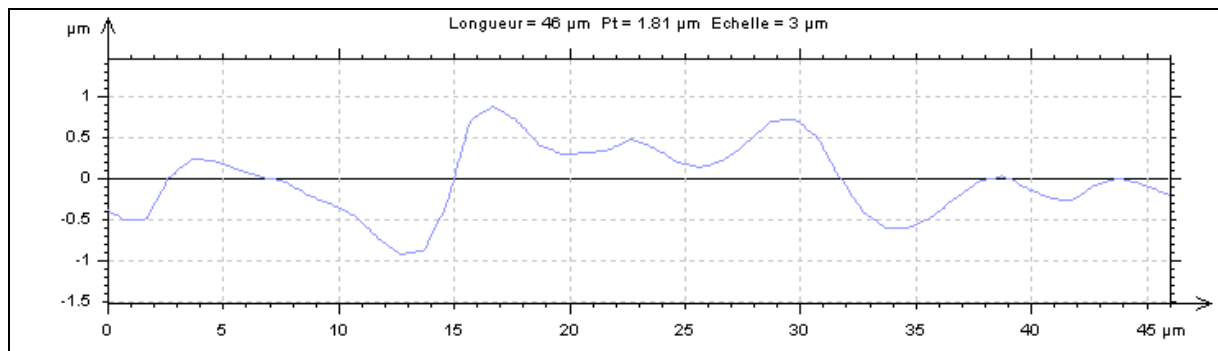


Figure II-20 : Profil d'une lamelle.

L'analyse des profils et la représentation 3D des lamelles permettent d'estimer le diamètre des particules avant l'impact et leur degré d'étalement.

b) Micrographie des lamelles étalées :

Une analyse des plaquettes au microscope optique permet d'avoir une répartition en taille de lamelles étalées, et permet de déterminer leur facteur de forme. Un aperçu des images obtenues est présenté sur la Figure II-21. On constate également sur cette image les microfissurations relaxant les contraintes de trempe.

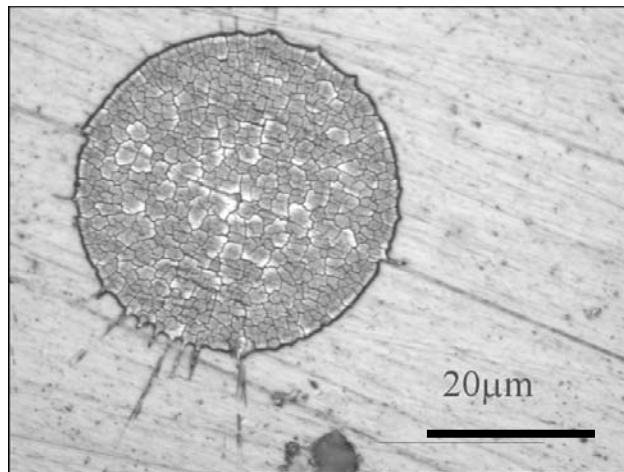


Figure II-21 : Type de lamelle obtenue.

II.6.2 Détermination de la nature cristallographique de dépôts par diffraction des rayons X :

II.6.2.1 Préparation des échantillons :

Les échantillons obtenus par projection sont utilisés sans préparation préalable. Ils sont positionnés sur un porte-échantillon de manière à ce que les rayons X arrivent avec un angle θ compris entre 5 et 45° sur l'échantillon comme le montre la Figure II-22.

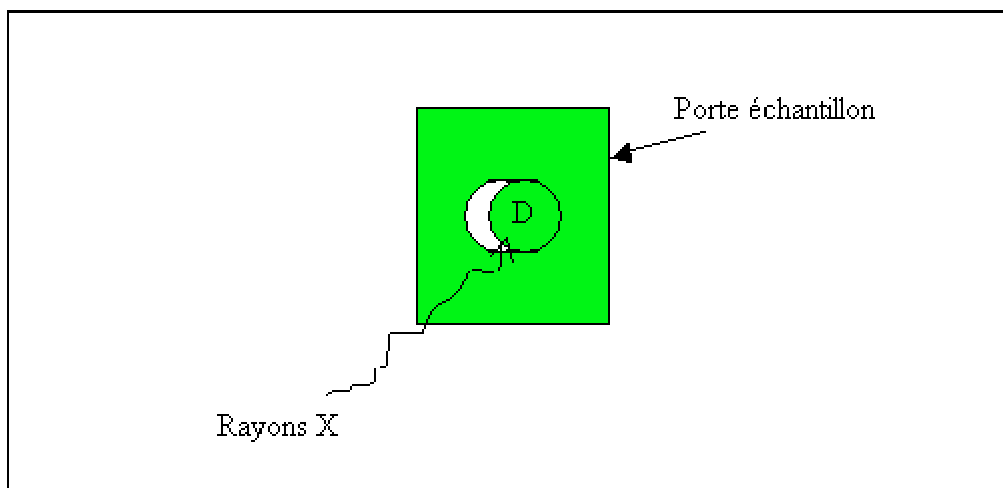


Figure II-22 : Schéma du porte échantillon pour la diffraction des Rayons X

La partie de l'échantillon à analyser et la face avant du porte échantillon sont sur le même plan.

II.6.2.2 Mode opératoire :

L'angle de diffraction 2θ varie de 10 à 90 degrés et la vitesse est de 2 degrés par minutes.

II.6.3 Détermination de la porosité : utilisation de la microscopie :

La porosité est difficile à évaluer et il est souvent nécessaire de combiner plusieurs types de caractérisations. Ainsi, [Fox, 1997], [Funke et al, 1997], [Li C.J et al- 1998-a], [Ilavsky et al, 1996, 1998, 1999], ont montré l'importance de combiner l'utilisation d'un porosimètre à mercure avec l'analyse d'images, ces deux méthodes étant complémentaires. En effet, l'infiltration au mercure ne permet pas de prendre en compte toute la porosité ouverte (certains gros pores sont infiltrés avant de mettre-le tout sous pression) mais met bien en évidence les micro fissures réelles qui sont interconnectées alors que l'analyse d'image donne une bonne

idée de la porosité ouverte mais peut-être faussée par un arrachement des particules non fondues pendant le polissage. Par ailleurs, lorsque l'analyse d'image est utilisée seule, il ne faut pas négliger le paramètre humain (les interprétations peuvent être subjectives), il faut bien définir le mode opératoire, surtout la préparation des échantillons.

Pour mettre en évidence les aires de contact, les micro fissures et la porosité des dépôts, les techniques d'imprégnation semblent être un bon compromis (l'échantillon est imprégné avec un matériau dont le numéro atomique est très différent de celui du dépôt et il est ainsi possible d'observer par microscopie électronique à balayage, en électrons rétro diffusés, la microstructure du dépôt grâce au contraste engendré par cette différence de numéros atomiques).

II.6.3.1 Préparation des échantillons :

Les échantillons sont préalablement découpés à la scie diamant afin d'avoir une vue en coupe à la fois du dépôt et du substrat, ils sont ensuite enrobés dans de la résine comme expliqué au paragraphe suivant.

- Imprégnation de résine :

La méthode d'imprégnation de résine polymère est principalement utilisée pour renforcer les échantillons avant la procédure de polissage. En effet, cette étape de polissage n'est pas évidente sur des matériaux projetés présentant des phases dures et des phases tendres qui, normalement, nécessitent des préparations métallographiques différentes. Les particules mal ou non fondues incluses dans le dépôt peuvent également être arrachées lors du polissage.

Les résultats de cette méthode dépendent principalement des propriétés de la résine. L'utilisation d'une résine époxy par imprégnation sous vide est mieux appropriée aux dépôts réalisés par plasma.

Le degré d'imprégnation est fonction de nombreux paramètres tels que :

- la proportion de porosité fermée par rapport à la porosité interconnectée ;
- la taille et la distribution des pores ;
- la densité et l'épaisseur de l'échantillon.

Ces imprégnations ont lieu sous vide primaire ou sous haute pression (3 MPa)

A la suite à cette imprégnation, les échantillons sont polis mécaniquement de manière à obtenir un polissage spéculaire. Ils sont ensuite métallisés à l'or palladium ou au carbone afin de devenir conducteur de courant pour permettre l'observation au Microscope électronique à balayage (MEB).

II.6.3.2 Observation microscopique : mode opératoire :

Les échantillons sont observés au MEB en mode électrons secondaires, et électrons rétro diffusés mode composition.

L'analyse en électron rétrodiffusée permet de déterminer l'interface quand le contraste est difficile à obtenir, elle permet aussi de vérifier les éléments présents. Elle présente cependant une résolution spatiale de l'ordre du μm pour des échantillons non transparents aux électrons.

II.6.4 Détermination de la conductivité ionique des échantillons par spectroscopie d'impédance :

Dans cette méthode, il s'agit d'imposer à un système une grandeur d'entrée périodique et d'analyser la grandeur de sortie correspondante. On applique une tension alternative sur l'échantillon qui doit être composé de 2 faces parallèles et sa section doit être bien définie.

$Z(\omega) = Z' + iZ''$ est l'impédance électrique, c'est le rapport de la tension sinusoïdale sur le courant. C'est cette impédance qui est analysée à l'aide d'un pont d'impédance ou d'un analyseur de fonction de transfert couplé avec un ordinateur permettant d'enregistrer les données et de les traiter. Le spectre obtenu est un spectre d'impédance complexe (avec une représentation de Nyquist) qui permet d'exprimer Z' en fonction de Z'' comme sur la Figure II-23. Le premier demi-cercle représente la résistivité électrique (à haute fréquence ω), le second celle des grains et le troisième la résistivité du joint de grain. Des circuits équivalents peuvent permettre de représenter ces résistivités (avec une constante de temps particulière).

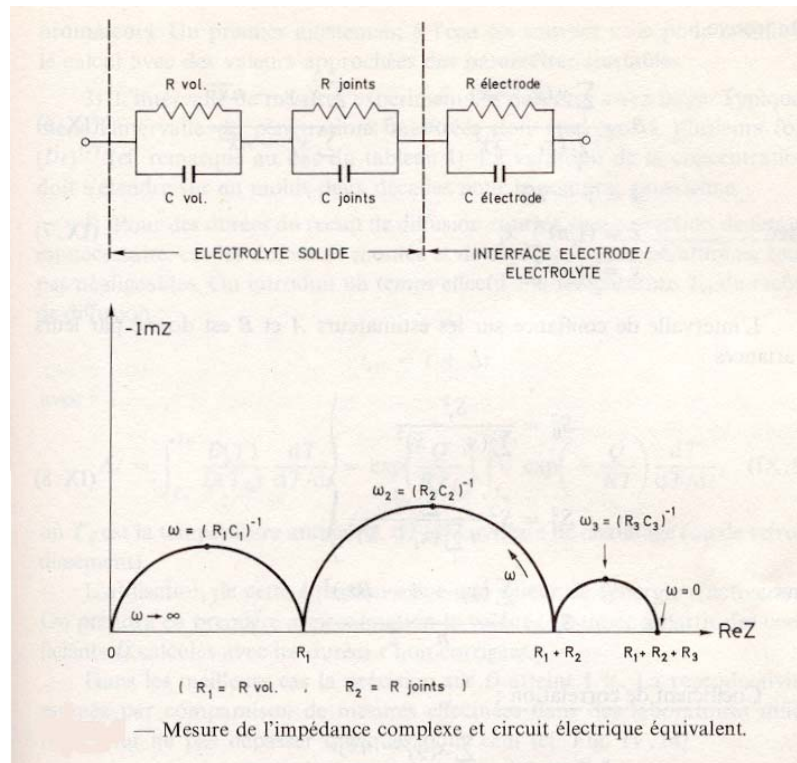


Figure II-23 : Mesure de l'impédance complexe et circuit électrique équivalent [Desportes et al, 1994]

Les électrodes sont représentées par un circuit équivalent où $C_{\text{électrode}}$ est la capacitance de la double couche et $R_{\text{électrode}}$ est la résistance de transfert de charge. Les grains sont représentés par la résistance R_{vol} en parallèle avec une capacitance géométrique C_{vol} . Il est plus compliqué de trouver un circuit équivalent pour les joints de grain car ils peuvent être à la fois en parallèle et en série avec les grains. Souvent, seule la contribution série est considérée. Les joints de grain sont alors représentés par une résistance R_{joint} et une capacitance C_{joint} .

Cette technique permet de trouver les différentes résistances ioniques des divers éléments et d'en déduire la résistivité ionique avec (II-3) et donc la conductivité ionique avec (II-4).

$$(II-3) \quad R = \rho * \frac{l}{A}$$

Où R est la résistance en Ohm, ρ la résistivité spécifique en $\Omega \cdot \text{cm}$, l la distance entre les 2 électrodes en cm, A : l'aire de l'électrode en cm^2 .

$$(II-4) \quad \sigma = \frac{1}{\rho}$$

où σ est la conductivité ionique en $S.cm^{-1}$

- Protocole expérimental utilisé:

Sur chaque face de l'échantillon, un dépôt de platine est réalisé par pulvérisation cathodique. Ces dépôts de platine servent d'électrode et permettent de mesurer la conductivité totale des échantillons par spectroscopie d'impédance. L'échantillon (revêtement seul) est ensuite installé dans le four pyrox. La température du four est progressivement augmentée par palier de 200 °C avec une rampe de 1,6 °C.min⁻¹. A chaque palier, une mesure par spectroscopie d'impédance est réalisée. La gamme de température balayée est comprise entre 300 °C et 900 °C. Cette série de mesure est réalisée sous air et sous argon. L'analyseur de fréquence utilisé est un Solartron 1255, en mode potentiostatique, une tension d'entrée $U(\omega)$, sinusoïdale et de faible amplitude (typiquement entre 20 et 50 mV afin de rester dans le domaine de linéarité de la courbe $U(i)$), est appliquée au système étudié

Les échantillons sont caractérisés par un facteur géométrique. Le facteur géométrique se définit comme le rapport entre l'épaisseur et la surface de l'échantillon.

II.7 Les plans d'expériences :

Afin d'obtenir des dépôts de zircone yttrée denses, l'utilisation de grandes vitesses des particules à l'impact a été retenue. Pour évaluer l'influence des différents paramètres de projection sur la vitesse et la température des particules en vol, des plans d'expériences ont été utilisés. Ce paragraphe est dédié à la présentation des différents plans utilisés et leur mode de fonctionnement.

II.7.1 Les plans factoriels 2^k et 3^k :

II.7.1.1 Généralités :

Les plans factoriels sont fréquemment utilisés dans les campagnes d'expériences impliquant de nombreux paramètres où il est nécessaire d'évaluer les effets principaux et l'impact des interactions entre les différents paramètres sur la réponse obtenue (dans le cas présent, la vitesse et la température des particules en vol)

Dans les plans factoriels 2^k et 3^k , k est le nombre de paramètres que l'on fait varier à 2 ou 3 niveaux, c'est à dire à 2 ou 3 valeurs différentes.

Pour utiliser ce type de plan d'expériences, il est nécessaire de faire les hypothèses suivantes :

- Les paramètres sont fixés.
- Les expériences sont effectuées de manière aléatoire.
- Les hypothèses de normalité sont satisfaites.

En générale, les expériences sont dupliquées afin de pouvoir évaluer la reproductibilité du procédé. L'approche générale d'analyse statistique par analyse de la variance pour ce type de plans, est résumée dans le tableau suivant :

Tableau II-3 : Procédure d'analyse pour les plans factoriels.

1	Estimation de l'effet des différents paramètres
2	Elaboration d'un modèle initial
3	Tests statistiques
4	Affinage du modèle
5	Analyse des résidus
6	Interprétation des résultats (analyse graphique...)

Cette démarche d'analyse permet de déterminer les effets principaux et leur sens d'évolution afin d'améliorer le résultat que l'on désire obtenir. L'analyse des résidus permet de vérifier les hypothèses et la validité du modèle.

Les différentes étapes de l'analyse de la variance sont les suivantes :

- Le calcul des effets principaux.
- Le calcul de la somme des carrés des écarts.
- Le calcul du carré moyen.
- Le calcul de F_0 , variable qui permet de déterminer les effets les plus importants.
- La représentation graphique des différents effets.

Les différentes formules régissant ces calculs dans le cas d'un plan 2^2 sont développés en annexe 2. Le paragraphe suivant, pour éclairer la démarche d'analyse, présente un exemple concret.

II.7.1.2 Explication complémentaire : analyse effectuée.

Le but de l'analyse présentée ici est de corrélérer la vitesse des particules en vol à 4 paramètres variables dans le cadre d'un plan factoriel 2^4 .

Les paramètres fixes sont le débit de poudre (8g/mn), l'intensité de courant (600A) et le débit massique total de gaz plasmagène ternaire ($18 \cdot 10^{-4}$ kg/s).

Les paramètres variables sont le diamètre de l'injecteur 1,2 et 2,0 mm , la distance de mesure 60 et 80 mm le pourcentage d'hélium (10 et 16,5% du débit massique total c'est à dire en débit volumique 60 et 100 NL/mn) et le pourcentage d'hydrogène (0,75 et 1,5 % du débit massique total c'est à dire en débit volumique 9 et 18 NL/mn) qui induisent le pourcentage d'argon.

Pour chaque condition étudiée, le débit de gaz porteur a été ajusté afin d'obtenir la température moyenne des particules en vol au cœur du jet la plus élevée possible. Ont été relevés, la puissance utile et le rendement thermique. La reproductibilité a été vérifiée.

Les vitesses expérimentales obtenues sont présentés en rouge dans le Tableau II-4.

Tableau II-4: Résultats expérimentaux.

				diamètre injecteur en mm : C				
				1,2		2,0		
				distance de travail en mm : D				
				60	80	60	80	
He NL/min A	100	H₂ NL/min B	9	440	419	444	413	
				440	430	439	415	
			18	416	415	450	402	
				460	410	430	411	
			60	9	424	392	420	394
					455	385	430	395
	18	442		392	413	385		
		430		409	418	395		

Tableau II-5: Analyse de la variance

source de variation	degré de liberté	SS	MS	Fo
A	1	2049	2049	15,38
B	1	105	105	0,79
C	1	337	337	2,53
D	1	7505	7505	56,34
AB	1	40	40	0,30
AC	1	91	91	0,68
AD	1	199	199	1,49
BC	1	40	40	0,30
BD	1	3	3	0,02
CD	1	12	12	0,09
ABC	1	90	90	0,68
ABD	1	161	161	1,21
ACD	1	325	325	2,44
BCD	1	4	4	0,03
ABCD	1	28	28	0,21
erreur	16	2131	133	
total	31	13127		

La variable Fo (nombre de Fisher) présentée dans le Tableau II-5, permet d'évaluer si le paramètre considéré a un effet majeur ou non en le comparant avec un F_{α} tabulé, α étant le pourcentage d'erreur acceptable (le plus souvent 5%). Si Fo est supérieure à F_{α} , l'effet est considéré comme principal. Dans l'exemple considéré, $F_{0,05}$ est égal à 4,49 et $F_{0,25}$ est égal à 1,42. Donc dans cet exemple, seuls A, D et ACD ont un impact si on considère une marge d'erreur de 5%. Pour une marge d'erreur beaucoup plus large de 25%, C et AD ont une influence.

Les SS_X sont la somme des carrés des écarts et les MS_X les carrés moyens, leurs formules respectives sont présentées en annexe 2.

L'analyse de la variance permet d'obtenir une équation donnant la réponse, ici la vitesse des particules en vol, en fonction des sources de variation comme dans (II-5).

$$(II-5) \quad y = a_1 * A + a_2 * B + \dots + a_{12} * A * B + \dots$$

Plus de détails sur ce type de plans d'expérience sont fournis en annexe2.

II.7.2 Les plans de Mac Lean et Anderson : cas des mélanges ternaires de gaz plasmagènes.

II.7.2.1 Généralités :

Ce type de plan est destiné à l'étude d'une réponse pour un mélange à N constituants. Il est formé des sommets du domaine expérimental et des centres de gravité des domaines 3,4,...,N-2 et N constituants.

La détermination du plan de Mac Lean et Anderson comporte la détermination par étapes des sommets du domaine expérimental et la détermination des centres de gravité.

Les différentes étapes de la détermination des sommets du domaine sont :

- Le classement des constituants.
- la construction d'un plan 2^{N-1} sur N-1 constituants les mieux classés.
- Le calcul de la teneur X(N) du Nème constituant. $X(N) = 100 - \sum_{j=1}^{N-1} X(j)$.
- Le remplacement des points inacceptables et le rejet des points inacceptables.

Les centres de gravités sont obtenues grâce à (II-6), car outre les sommets du domaine, les plans de Mac Lean et Anderson comprennent les centres de gravités des faces à 2, 3, ..., N-2 et N constituants. Pour une face à J constituants dont les sommets ont pour coordonnées [X1(1), X2(1), ..., XN(1)]....[X1(J), X2(J), ..., XN(J)], le centre de gravité a pour coordonnées [X1(G), X2(G), ..., XN(G)] définies par (II-6).

$$(II-6) \quad X_k(G) = \frac{1}{j} \sum_{i=1}^j X_k(i)$$

Après détermination du domaine d'expérience, il ne reste plus qu'à construire la matrice d'expériences qui servira à la détermination d'un modèle du deuxième degré pour l'obtention de la réponse Y (paramètre mesuré) comme le montre (II-7), le modèle de prévision obtenu par Mac Lean et Anderson

$$(II-7) \quad Y = b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{23}X_2X_3$$

Le paragraphe suivant est destiné à illustrer cette construction du plan par un cas concret utilisé lors de ces travaux.

II.7.2.2 Analyse effectuée : influence du mélange plasmagène ternaire sur la vitesse et la température des particules en vol :

L'hypothèse de travail est la suivante, le mélange plasmagène ternaire utilisé répond à des contraintes, c'est à dire que le pourcentage volumique de chaque constituant du mélange est borné. Dans cet exemple, X_1 est le pourcentage d'argon tel que $A_1 < X_1 < B_1$ (i.e. $12,5 < \%Ar < 100$), X_2 est le pourcentage d'hélium tel que $A_2 < X_2 < B_2$ (i.e. $0 < \%He < 80$) et X_3 est le pourcentage d'hydrogène tel que $A_3 < X_3 < B_3$ (i.e. $0 < \%H_2 < 20$). Le plan est construit de manière à avoir $X_1 + X_2 + X_3 = 100\%$ et n'avoir aucune aberration physique (c'est à dire en restant dans la plage de fonctionnement de la torche).

Le plan 2^2 est construit comme le montre le Tableau II-6, et la teneur en X_3 est calculée comme dans le Tableau II-6.

Tableau II-6 : Construction du plan d'expérience

	Ar	He	Ar	He
1	12,5	0	-	-
2	100	0	+	-
3	12,5	80	-	+
4	100	80	+	+

Tableau II-7 : Calcul de la teneur du 3^{ème} constituant.

	Ar	He	H₂
1	12,5	0	87,5
2	100	0	0
3	12,5	80	7,5
4	100	80	-80

A la suite à cette construction, une recherche des valeurs de X_3 physiquement aberrantes ou ne rentrant pas dans l'intervalle de contraintes est effectuée. Dans cet exemple, c'est le cas de 1 et 4.(cf. Tableau II-7). Les point inacceptables sont ensuite remplacés. Dans cet exemple, 1 est remplacé par 5 et 6 comme le montre le Tableau II-8 et 4 par 7 et 8 comme le montre le Tableau II-9.

Les valeurs aberrantes sont remplacées soit par la valeur haute quand elles sont supérieures à celle-ci (20 remplace 87,5 dans le Tableau II-8) soit par la valeur basse dans le cas contraire (0 remplace -80 dans le). On calcule ensuite D qui est égal à la nouvelle valeur prise par le constituant moins l'ancienne valeur aberrante. D est ensuite utilisé pour déterminer les deux autres constituants (voir Tableau II-8).

Tableau II-8 : Remplacement du point aberrant 1.

	Ar	He	H ₂		Ar	He	H ₂
5	80	0	20	D=20-87,5=-67,5	X(1)=X1-D	X2	X3=B3
6	12,5	67,5	20		X1	X(2)=X2-D	X3=B3

Tableau II-9 : Remplacement du point aberrant 4.

	Ar	He	H ₂		Ar	He	H ₂
7	20	80	0	D=0-(-80)=80	X(1)=X1-D	X2	X3=A3
8	100	0	0		X1	X(2)=X2-D	X3=A3

Tout ceci amène à considérer les expériences présentées dans le Tableau II-10.

Tableau II-10 : Expériences déterminées.

	Ar	He	H ₂
2	100	0	0
3	12,5	80	7,5
5	80	0	20
6	12,5	67,5	20
7	20	80	0
8	100	0	0

L'expérience 8 est éliminée car elle est identique à 2. Il ne reste plus qu'à déterminer les centres de gravité.

Le plan comprend les centres de gravités des faces 2,...N-2 et N constituants, avec N=3 il n'y aura donc qu'un centre de gravité déterminé grâce à (II-6) sur la « face » 3 tel que :

- $X1(G)=(1/5)*(100+12,5+80+12,5+20)= 45$
- $X2(G)=(1/5)*(0+80+0+67,5+80)= 45,5$
- $X3(G)=(1/5)*(0+7,5+20+20+0)= 9,5$

Le plan de Mac Lean et Anderson est donc établi comme le montre le Tableau II-11 et le Tableau II-12.

Tableau II-11 : Plan de Mac Lean et Anderson.

	Ar	He	H₂
2	100	0	0
3	12,5	80	7,5
5	80	0	20
6	12,5	67,5	20
7	20	80	0
9	45	45,5	9,5

Tableau II-12 : Plan de Mac Lean et Anderson en débit volumique (débit volumique total de 90 NL/mn)

	Ar	He	H₂
2	90	0	0
3	11,25	72	6,75
5	72	0	18
6	11,25	60,75	18
7	18	72	0
9	40,5	40,95	8,55

Il ne reste plus qu'à déterminer la matrice théorique qui permettra d'établir un modèle. Dans cet exemple, les résultats mesurés sont la vitesse et la température des particules en vol ainsi que la densité de particules. Le plan précédent est suffisant pour déterminer les coefficients du 1er degré d'un modèle et suffisant pour un modèle du 2ème degré qui nécessite 6 points tel que :

- $V_{part} = b_1 X_1 + b_2 X_2 + b_3 X_3 + b_{12} X_1 X_2 + b_{13} X_1 X_3 + b_{23} X_2 X_3$
- $T_{part} = b_1' X_1 + b_2' X_2 + b_3' X_3 + b_{12}' X_1 X_2 + b_{13}' X_1 X_3 + b_{23}' X_2 X_3$
- $\text{Largeur à mi-hauteur} = b_1'' X_1 + b_2'' X_2 + b_3'' X_3 + b_{12}'' X_1 X_2 + b_{13}'' X_1 X_3 + b_{23}'' X_2 X_3$

La détermination du polynôme (matrice B) nécessite la réalisation d'au moins 6 expériences . Ces coefficients varient selon la réponse du modèle postulé .

On a :

- $[V_{part}] = [X] * [B]$
- $[T_{part}] = [X] * [B]'$
- $[largeur \ à \ mi\text{-}hauteur] = [X] * [B]''$

avec $[X]$ et $[B]$ qui sont des matrices comme le montrent les Tableau II-13 et Tableau II-14.

Tableau II-13 : Matrice X

1,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000
0,125000	0,800000	0,075000	0,100000	0,009375	0,060000
0,800000	0,000000	0,200000	0,000000	0,160000	0,000000
0,125000	0,675000	0,200000	0,084375	0,025000	0,135000
0,200000	0,800000	0,000000	0,160000	0,000000	0,000000
0,450000	0,455000	0,095000	0,204750	0,042750	0,043225

Tableau II-14 : Matrice B

b1
b2
b3
b12
b13
b23

Les coefficients b_{ij} du modèle sont alors déterminés par :

- $B = [X]^{-1} * [V_{part}]$
- $[B]' = [X]^{-1} * [T_{part}]$
- $[B]'' = [X]^{-1} * [largeur \ à \ mi\text{-}hauteur]$

Avec $[X]^{-1}$ qui est la matrice inverse de $[X]$

II.7.2.3 Conclusion :

Des expériences antérieures montrent que pour les mélanges plasmagènes ternaires, le plan de Mac Lean et Anderson permet de définir des modèles donnant des résultats proches de l'expérimental (erreur inférieure à 5%).

II.8 Conclusion :

Afin d'élaborer des dépôts de zircone yttrée denses, nous avons choisi d'augmenter la vitesse des particules en vol pour que celles-ci viennent s'étaler sur le substrat dans un état fondu et avec une énergie cinétique élevée.

Pour parvenir à cette finalité, trois procédés de projection ont été retenus : la projection par plasma d'arc à la pression atmosphérique et sous vide partiel avec des torches munies de tuyères de type de Laval et la projection par plasma inductif supersonique. Pour contrôler les propriétés des particules à l'impact, trois systèmes de métrologie des particules en vol ont été utilisés, le SDC, le DPV2000 et le Control Vision.

La poudre utilisée est une poudre de zircone stabilisée à l'oxyde d'yttrium de granulométrie inférieure à 25 μm .

Afin de déterminer les paramètres de projection permettant d'avoir des vitesses et des températures élevées à l'impact, le recours aux plans d'expérience a été choisi, car ceux-ci permettent de faire varier plusieurs paramètres de projection à la fois et d'élaborer des modèles de prédictions en fonction des effets principaux. Ceci permet d'avoir des résultats rapidement car une élaboration de dépôt n'est pas nécessaire à chaque changement de paramètre de projection.

Les paramètres de projection optimisés, une analyse des lamelles individuelles est effectuée pour déterminer leur forme et leur épaisseur et relier celles-ci aux propriétés des particules en vol. Les dépôts ensuite élaborés sont observés par microscopie électronique à balayage, analysés par diffraction des rayons X, testés par spectroscopie d'impédance.

Chapitre III : Projection par plasma d'arc.

III.1 Introduction :

L'obtention de dépôts denses en projection plasma est essentiellement régie par le mode d'étalement des particules sur le substrat ce qui conditionne le contact entre les particules étalées et le substrat ou la couche préalablement déposée, c'est-à-dire le contact interlamellaire. *[Fauchais et al, 2001, b]*

L'étude bibliographique du premier chapitre montre que l'étalement des particules est principalement conditionné par leur vitesse d'impact par le biais de la transformation de l'énergie cinétique en énergie visqueuse d'étalement. Par conséquent, il a été choisi d'augmenter les vitesses des particules à l'impact en gardant la température de celles-ci au-dessus de leur température de fusion pour élaborer des dépôts denses.

Or, à l'heure actuelle, les électrolytes réalisés par projection par plasma d'arc atmosphérique le sont essentiellement sous pression réduite (VPS *[Henne et al, 1998]*) à l'aide de tuyères supersoniques de type de Laval afin d'augmenter les vitesses des particules à l'impact. Cependant, ces électrolytes ne sont pas encore optimisés d'un point de vue performance et restent relativement coûteux vu la technologie utilisée.

Afin de diminuer le coût d'élaboration, il s'avère donc intéressant de travailler à la pression atmosphérique sous air. Pour obtenir des vitesses d'impact élevées et une homogénéité des propriétés des particules à l'impact, il a été choisi d'utiliser des débits de gaz plasmagènes élevés (afin de se placer sous un mode de fonctionnement un peu similaire à celui du « Cold Spray ou du Canon à détonation », une tuyère dite supersonique de type de Laval Mach 2,5 et des particules de faibles granulométries présentant une distribution resserrée (5-25 μ m) afin de limiter la dispersion des propriétés des particules au sein du jet de plasma (ce qui demande une optimisation de l'injection).

Ce chapitre traite des résultats obtenus lors des études paramétriques menées en projection par plasma d'arc à la pression atmosphérique et sous vide partiel afin d'élaborer des dépôts de zircone yttrée denses en augmentant la vitesse des particules projetées à l'impact.

La première et deuxième parties de ce chapitre se proposent de montrer la méthodologie suivie pour déterminer les paramètres de projection et étudier l'influence de ces conditions de projection sur les caractéristiques des particules en vol pour la projection par plasma d'arc à la pression atmosphérique dans un premier temps puis pour la projection par plasma d'arc sous pression réduite.

L'étude des lamelles fait l'objet de la dernière partie de ce chapitre.

III.2 Projection par plasma d'arc à la pression atmosphérique : détermination des paramètres de projection.

Comme l'a montré l'étude bibliographique, la relation qui existe entre la vitesse des particules et les conditions de projection n'est pas simple même pour une distribution granulométrique donnée. La vitesse des particules dépend de la vitesse du jet et de sa température qui conditionnent le transfert de quantité de mouvement par l'intermédiaire du coefficient de traînée et du carré de la différence des vitesses du jet par rapport aux particules. Un calcul de l'écoulement, supposé compressible et adiabatique, a conduit J. Fazilleau [Fazilleau, 2003], à une expression de la vitesse maximale de l'écoulement u de la forme (III-1)

$$(III-1) \quad u = \eta^* \frac{V^* I^*}{p_s^* S^*} \left(\frac{\gamma - 1}{\gamma} \right)$$

où γ est le coefficient de l'adiabatique (-), V la tension (V), I le courant d'arc (A), p_s une pression du réservoir de référence (Pa) et η le rendement thermique de la torche (%)

En première approximation, u ne dépend pas du débit massique mais, suivant les gaz plasmagènes, le rendement de la torche ainsi que la tension augmentent légèrement avec le débit masse et lorsque I augmente η et V diminuent également légèrement. Par conséquent, d'après [Fazilleau, 2003], u est proportionnel à I^α avec $\alpha < 1$, à $m_g^{\circ \beta}$ avec $\beta \ll 1$ et à d^{-2} où d est le diamètre interne de la tuyère. Ces résultats sont confirmés par les mesures de Planche [Planche, 1995] sur les plasmas Ar-H₂. De plus, cette vitesse u peut être fortement modifiée par l'adaptation d'une tuyère convergente-divergente. Enfin, il ne faut pas oublier que la

position de l'injecteur ainsi que la divergence du jet de poudre en sortie de ce dernier peut jouer un rôle important sur l'accélération des particules. Ceci signifie donc qu'il faut étudier systématiquement tous ces paramètres pour dégager les tendances sur la vitesse des particules.

III.2.1 Etude préliminaire.

III.2.1.1 Introduction :

Afin d'augmenter la vitesse des particules à l'impact en conservant celles-ci à une température supérieure à leur température de fusion, différentes voies ont été envisagées en utilisant une torche commerciale F4 VB fabriquée par Sulzer Metco :

- L'augmentation du débit massique (ou débit volumique) du gaz plasmagène.
- La variation de la nature du gaz plasmagène.
- La variation de la forme des tuyères en se basant sur les travaux effectués par [*Henne et al- 1995*] sous pression réduite pour la fabrication des électrolytes.
- La variation du mode d'injection des poudres (interne ou externe).

Le but est de préciser l'influence des différents paramètres de projection sur la vitesse et les températures des particules à l'impact, ainsi que sur la divergence du jet de poudre pour définir une zone d'influence des paramètres qui permettra la définition de plans expérimentaux menant à l'optimisation des paramètres de projection.

III.2.1.2 Paramètres expérimentaux :

Dans une première approche, afin de baliser le domaine d'influence des différents paramètres, différentes conditions expérimentales ont été testées. Des paramètres sont laissés fixes tels que la nature de la poudre et sa granulométrie, le diamètre interne de l'injecteur de poudre (1,5 mm), l'intensité du courant d'arc (600 A) et la distance de projection (100 mm).

Le Tableau III-1 et la Figure III-1 résument les différents paramètres de projection testés. Les paramètres mesurés sont la vitesse des particules à l'impact (à 80 mm de la sortie de tuyère), la tension d'arc et le rendement thermique. Le SDC présenté dans le paragraphe II.2.1.1 a permis de mesurer les vitesses des particules en vol, de déterminer le débit de gaz

porteur à utiliser pour avoir une trajectoire optimale et de contrôler la température du substrat lors de la projection. Le dispositif expérimental présenté dans le paragraphe II.5.1.1 a été utilisé pour l'ensemble des expériences.

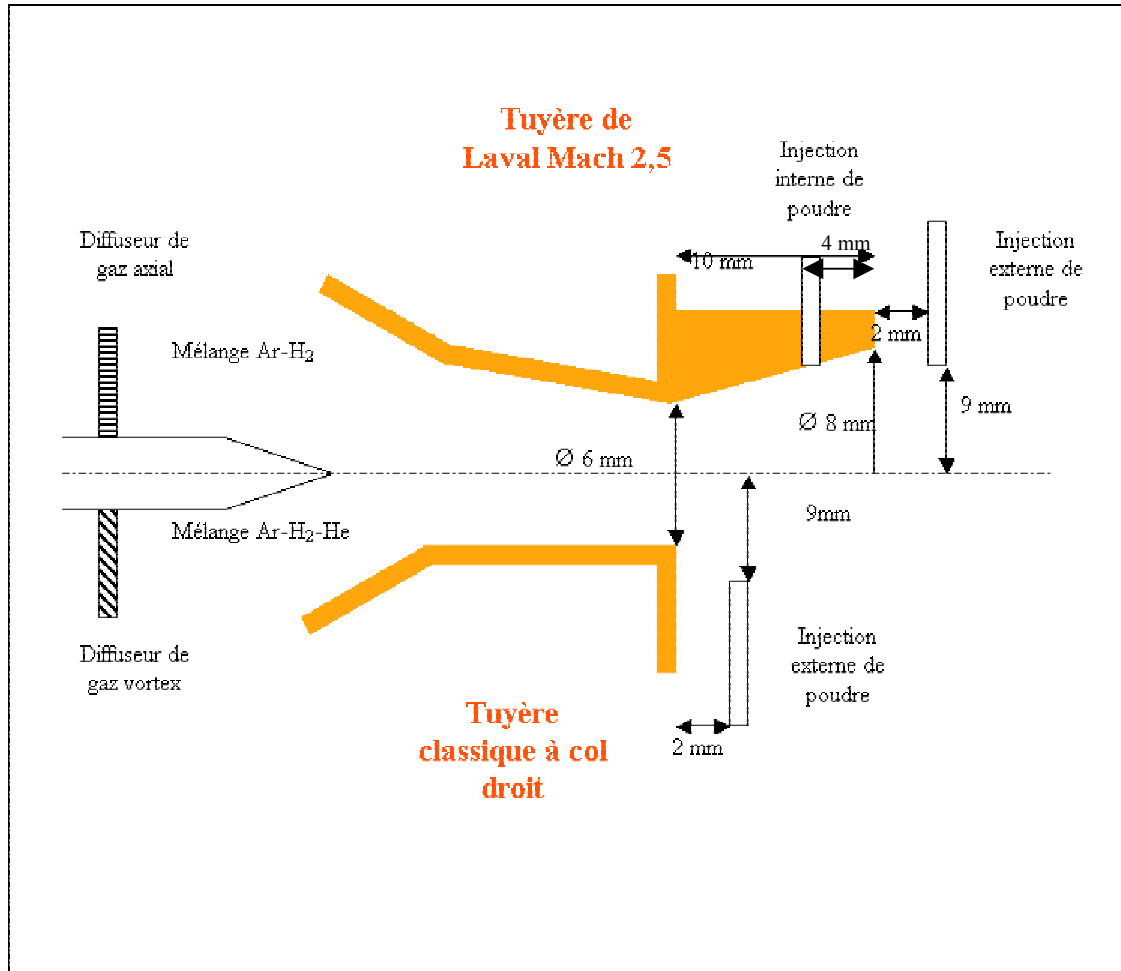


Figure III-1 : Schéma de la configuration torche utilisée (vue des paramètres de projection variables)

La démarche expérimentale adoptée est la suivante. Dans un premier temps, des conditions de référence ont été testées, celles-ci sont obtenues en utilisant une tuyère classique à col droit de diamètre interne 6 mm , avec une injection de poudre externe comme présenté sur la partie inférieure de la Figure III-1. Le mélange plasmagène utilisé est un mélange de 32 NL/min d'argon et de 12 NL/min d'hydrogène classiquement utilisé au CEA-DAM pour la projection de la zircone (en général de répartition granulométrique $22\text{-}45 \text{ }\mu\text{m}$).

Tableau III-1 : Premiers paramètres de projection testés

Paramètres de projection		
Type de tuyère	Tuyère droite ϕ_{interne} de 6 mm	Tuyère de type de Laval de ϕ_{interne} de 6 mm
Injecteur	ϕ_{interne} de 1,5mm	ϕ_{interne} de 1,5mm
Injection	Externe (2mm/à la sortie de tuyère, 9mm / à l'axe de la torche)	Interne, centre de l'injecteur 4 mm en amont de la sortie de tuyère
Diffuseur de gaz	Vortex 16 trous de diamètre 0,9mm	Droit 8 trous de diamètre 1,90 mm
Distance de projection	100 mm	
Intensité du courant d'arc	600 A	
Nature des gaz plasmagènes	Ar/H ₂	Ar/He/H ₂
Débits massiques totaux des gaz plasmagènes	6,10*10 ⁻⁴ kg/s à 16,90*10 ⁻⁴ kg/s	14,6*10 ⁻⁴ kg/s à 20,3*10 ⁻⁴ kg/s

A partir de cette référence, différents paramètres ont été variés. Dans un premier temps, les pourcentages d'argon et d'hydrogène sont fixes (respectivement 73% et 27%) et le débit volumique total est varié afin de voir l'effet de l'utilisation de débits volumiques élevés sur l'accroissement de la vitesse des particules à l'impact, en gardant la nature des gaz plasmagènes constante. L'ajout d'un troisième gaz est ensuite effectué pour voir l'impact de la nature des gaz plasmagènes. Les autres paramètres testés sont la forme de la tuyère, le diffuseur de gaz et la nature de l'injection des poudres comme le résume le Tableau III-1

Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau III-2 et le Tableau III-4 .
L'influence des différents paramètres est montrée dans les paragraphes suivants.

III.2.1.3 Analyse des résultats :

Le Tableau III-2 présente les vitesses obtenues à l'aide du SDC lors de la variation des différents paramètres.

Tableau III-2 : Paramètres de tir et vitesses obtenues à l'aide du SDC pour différents types de tuyères et mode d'injection des particules (diffuseur de gaz droit)

Type de torche et de tuyère	Débit d'argon (NL/min)	Débit d'hydrogène (NL/min)	Débit d'hélium (NL/min)	Débit de gaz porteur Ar (NL/min)	Vitesse en m/s mesurée à 70mm +/-30	Débit massique total (g/s)	Puissance utile (kW)	Enthalpie massique (MJ/kg)
<u>Tuyère à col droit de diamètre 6mm,</u>	32	12		4	130	1,014	16,5	16,3
	60	22		5.5	225	1,845	23,1	12,5
	45	10	120	6	337	1,759	29,2	16,6
	60	15	120	6.5	344	2,196	32,8	14,9
	60	22	120	8	305	2,247	36,9	16,4
<u>Tuyère de « de Laval » injection de poudre externe</u>	32	12		3.5	166	1,014	17,5	17,3
	60	22		5	232	1,845	22,4	12,2
	45	10	120	6	327	1,759	31,1	17,7
	60	15	120	6,5	351	2,196	34,9	15,9
	60	22	120	7,5	302	2,247	37,8	16,9
<u>Tuyère de « de Laval » Injection de poudre interne</u>	32	12		3,5	189	1,014	16,5	16,3
	60	22		5	261	1,845	21,8	11,8
	45	10	120	5,5	350	1,759	29,4	16,8
	40	15	120	5	344	1,6	31,5	19,7
	50	18,5	120	5,5	367	1,896	33,8	17,8
	60	15	120	6	415	2,196	35,3	16,2
	60	22	120	6	392	2,247	36,9	16,8

L'analyse de ces premiers résultats est présentée dans les paragraphes suivants.

a) Influence du débit massique de gaz plasmagène :

Quelque soit le type de tuyère utilisé, l'augmentation du débit massique à composition constante entraîne une augmentation de la vitesse des particules à l'impact comme le souligne la Figure III-2 et le Tableau III-3 et cela en dépit d'une chute non négligeable de 25% de l'enthalpie entre le débit le plus faible et le débit le plus élevé.

Tableau III-3 : Vitesse des particules à l'impact et enthalpie massique du mélange plasmagène en fonction du débit volumique à composition constante du mélange plasmagène Argon-Hydrogène constant (injection interne, tuyère de Laval).

Débit d'argon (NL/min)	Débit d'hydrogène (NL/min)	Débit massique (g/s)	Débit de gaz porteur (NL/min)	Vitesse (m/s)	enthalpie massique (MJ/kg)
32	12	1,014	3,5	189	16,3
40	15	1,253	4	192	15,3
50	18,5	1,547	4,5	218	12,8
60	22	1,845	5	261	11,8

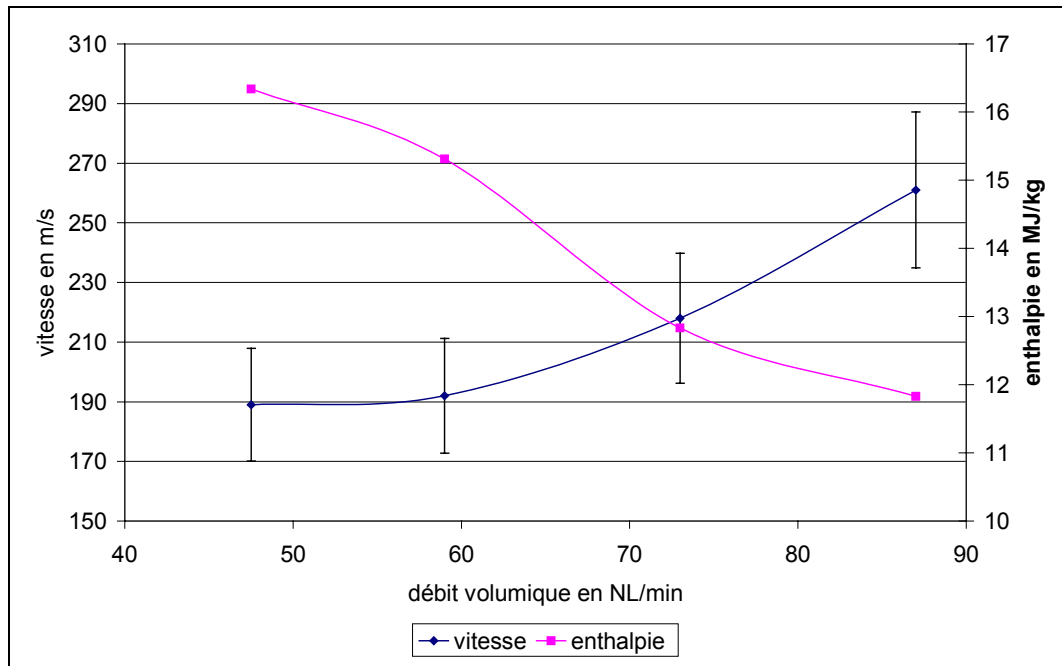


Figure III-2 : Evolution de la vitesse des particules à l'impact et de l'enthalpie massique du mélange plasmagène en fonction du débit volumique à composition du mélange plasmagène Argon-Hydrogène constant (injection interne, tuyère de Laval).

Dans cette configuration, l'augmentation de la vitesse des particules à l'impact est essentiellement due à l'accroissement du débit volumique d'argon qui du fait de sa masse volumique, est le principal agent du transfert de quantité de mouvement du jet de plasma aux particules.

Il est intéressant de souligner que lors de l'utilisation de mélanges Ar-He-H₂, la présence d'hélium conjuguée à l'augmentation du débit volumique permet d'augmenter légèrement la vitesse des particules à l'impact sauf quand le pourcentage d'hydrogène est trop élevé comme ceci est indiqué dans le Tableau III-2 et la Figure III-3

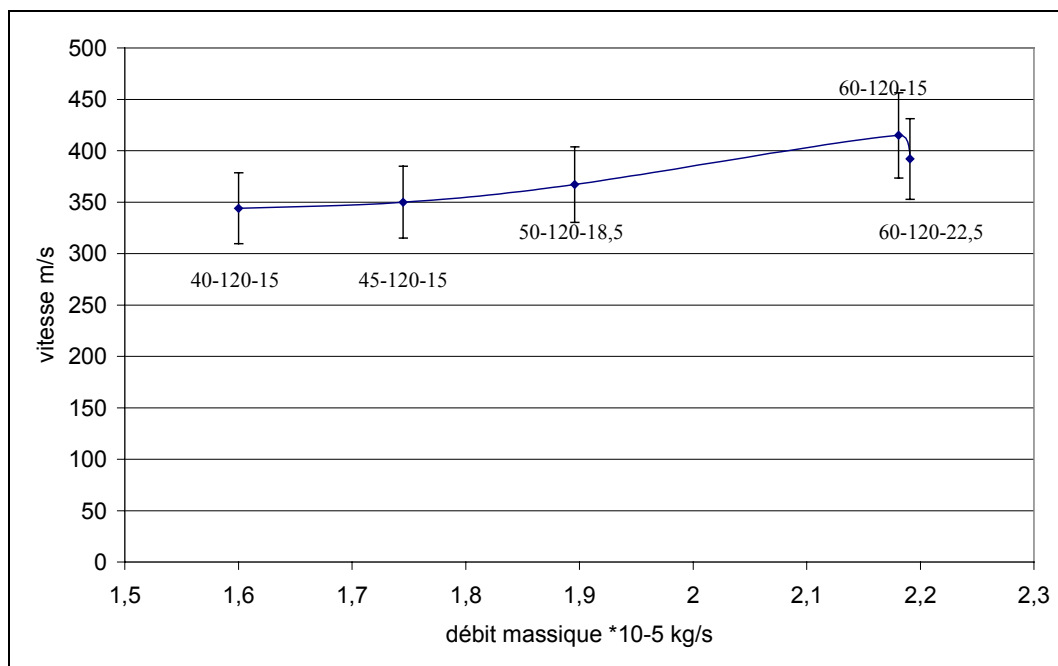


Figure III-3 : Evolution de la vitesse des particules à l'impact pour un mélange Ar-He-H₂ en fonction du débit massique de gaz plasmagène pour une tuyère de « de Laval » en injection interne

Ceci peut s'expliquer grâce à l'évolution de la vitesse en fonction de l'enthalpie massique du mélange (cf. Figure III-4). En effet, pour les mélanges surlignés en jaune dans le Tableau III-2, l'enthalpie du mélange présentant le plus faible débit volumique d'hydrogène et le plus petit débit massique (Ar-He-H₂ 60-120-15 NL/min) est inférieure à celle du mélange présentant le plus grand débit volumique d'hydrogène et le plus grand débit massique (Ar-He-H₂ 60-120-22 NL/min). Ce phénomène est le contraire de ce qui est observé pour les mélanges Ar-H₂ où l'augmentation du débit massique se traduit par une diminution de l'enthalpie massique et une augmentation de la vitesse à l'impact comme le montrent la Figure III-5 et la Figure III-6.

Il est intéressant de souligner que dans un mélange Ar-He-H₂, à débit volumique d'hélium constant en faisant varier les pourcentages d'argon et d'hydrogène comme dans un mélange Ar-H₂, l'évolution de la vitesse à l'impact varie en fonction du débit massique et de l'enthalpie massique comme pour les mélanges Ar-H₂ comme le montre la Figure III-4.

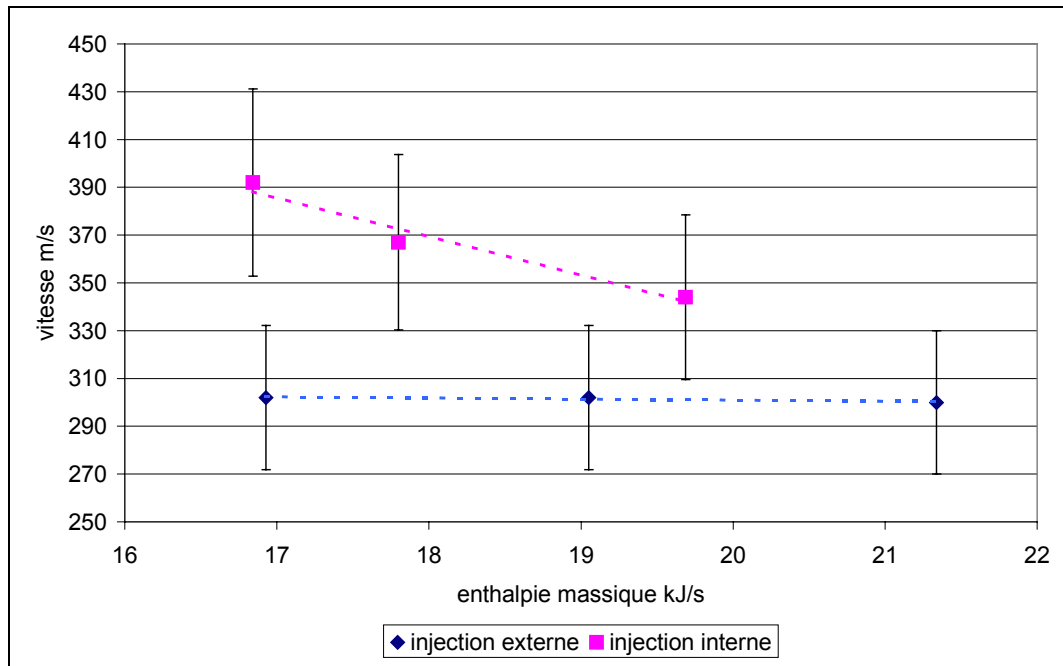


Figure III-4 : Evolution de la vitesse des particules à l'impact pour un mélange plasmagène Ar-He-H₂ (débit volumique d'hélium constant) en fonction de l'enthalpie massique pour deux modes d'injection différents externe et interne et une tuyère Mach 2,5.

Il est possible que la chute de vitesse des particules à l'impact, observée sur la Figure III-3, soit due à l'engouffrement de l'air ambiant dans le jet de plasma qui augmente quand la vitesse des gaz augmente ce qui provoque la décroissance de la vitesse et donc la diminution

de la vitesse des particules liée à la vitesses des gaz par $\gamma_p = \frac{3}{4} C_D * U_R^2 * \frac{\rho}{\rho_p * d_p}$. (cf. I.4.2.2)

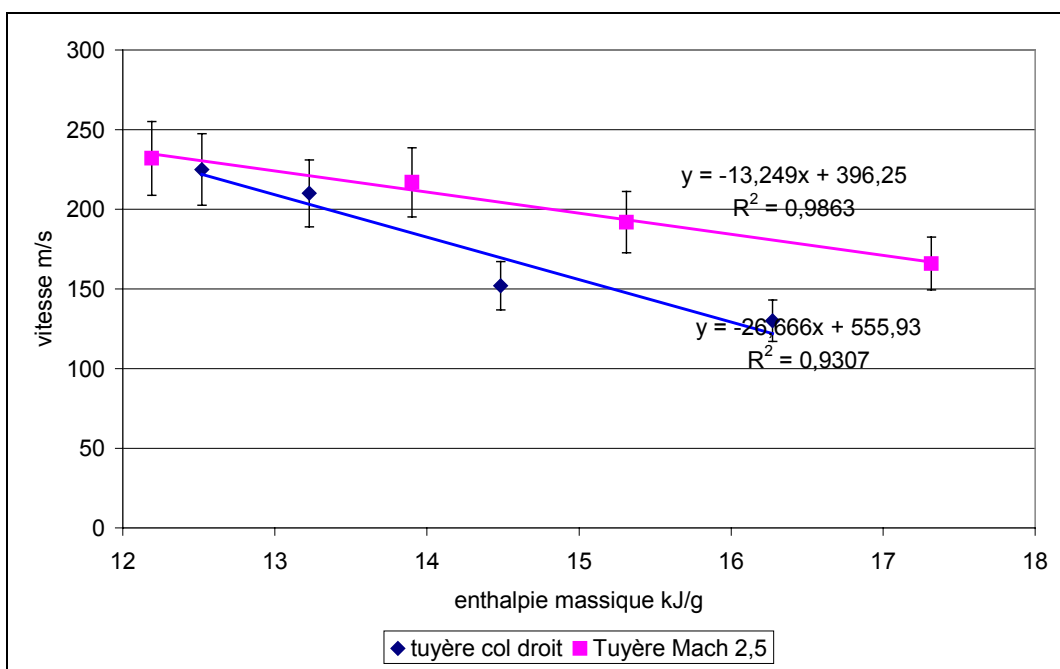


Figure III-5 : Evolution de la vitesse des particules à l'impact pour un mélange plasmagène Ar-H₂ en fonction de l'enthalpie massique pour deux types de tuyères différents en injection externe.

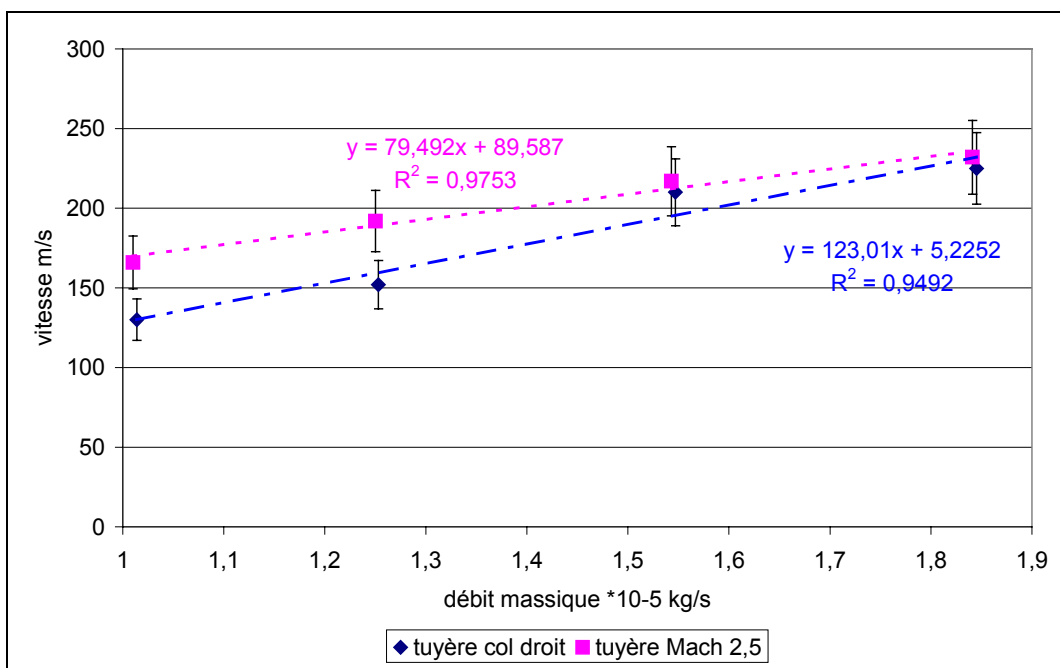


Figure III-6 : Evolution de la vitesse des particules à l'impact pour un mélange plasmagène Ar-H₂ en fonction du débit massique pour deux types de tuyère différents en injection externe.

b) Influence de la nature des gaz plasmagènes :

- L'argon :

L'argon, du fait de sa nature même joue essentiellement sur le transfert de quantité de mouvement du jet de plasma aux particules.

La vitesse des particules dans le mélange croît avec l'augmentation du pourcentage massique d'argon qui est le principal acteur du transfert de quantité de mouvement aux particules comme le soulignent les conditions Ar-He-H₂ (40-120-15 et 45-120-10) qui montrent qu'à débit volumique constant c'est l'augmentation du débit volumique d'argon qui favorise l'augmentation de la vitesse des particules (respectivement 292-344 et 337-350 selon le type de tuyère respectivement col droit et Mach 2,5 et respectivement injection externe et interne).

- L'hydrogène :

L'hydrogène contrôle la conductivité thermique du mélange. Une augmentation du pourcentage d'hydrogène augmente la tension d'arc et donc la puissance dissipée et conduit à un meilleur transfert thermique aux particules ceci s'observe par une plus grande luminosité de celles-ci lors des mesures de vitesse.

Cependant, pour des débits volumiques d'argon (60 NL/min) et d'hélium (120 NL/min) constant pour un mélange Ar-He-H₂, l'augmentation du débit volumique d'hydrogène de 15NL/min à 22NL/min conduit à une diminution de la vitesse des particules à l'impact ce qui peut peut-être s'expliquer par l'augmentation de l'enthalpie massique

- L'hélium :

Pour des débits massiques similaires, comme pour les mélanges Ar-H₂ (60-22 NL/min) et Ar-He-H₂ (45-120-10 NL/min), quelque soit le type de tuyère ou mode d'injection utilisé, la présence d'hélium contribue à une forte augmentation de la vitesse des particules à l'impact (cf Tableau III-2).

En effet, la présence d'hélium dans le mélange de gaz plasmagènes contribue à augmenter la viscosité du mélange gazeux au delà de 10000 K ce qui permet d'une part de limiter l'entraînement de l'air ambiant dans le jet de plasma (ce que l'on constate simplement par l'accroissement de la longueur du dard du jet de plasma) et donc les perturbations à

l'accélération des particules que peut générer l'engouffrement de celui-ci et d'autre part améliore le coefficient de traînée donc l'accélération des particules.

De plus, du fait de sa viscosité élevée, l'hélium tend à diminuer les turbulences de l'écoulement autour de la colonne d'arc et de ce fait, tend à réduire les échanges avec la paroi de l'anode et permet donc de diminuer les pertes à l'anode (Ce qui permet d'avoir un meilleur rendement thermique de la torche). En effet, pour un débit massique quasi constant, le rendement thermique varie pratiquement linéairement avec l'augmentation du pourcentage d'hélium (quand celui-ci n'excède pas 70%).

c) Influence de la forme de la tuyère :

Les Figure III-5 et Figure III-6 montrent que l'utilisation d'une tuyère de Laval permet d'augmenter légèrement la vitesse des particules à l'impact par rapport à l'utilisation d'une tuyère à col droit quelque soit le mélange plasmagène utilisé. A priori, d'après les travaux de *[Henne et al, 1995]*, l'utilisation d'une tuyère de « de Laval » aurait tendance à diminuer la vitesse des gaz mais permettrait d'avoir une distribution plus uniforme des vitesses et températures du gaz donc des propriétés des particules au sein du jet de plasma, ce qui peut expliquer une vitesse moyenne des particules à l'impact plus élevée quelques soient les mélanges plasmagènes lors de son utilisation.

d) Influence du mode d'injection des particules:

L'utilisation d'une injection interne permet d'augmenter la vitesse des particules lors de l'utilisation de mélange Ar-H₂, comme on peut le remarquer sur la Figure III-7.

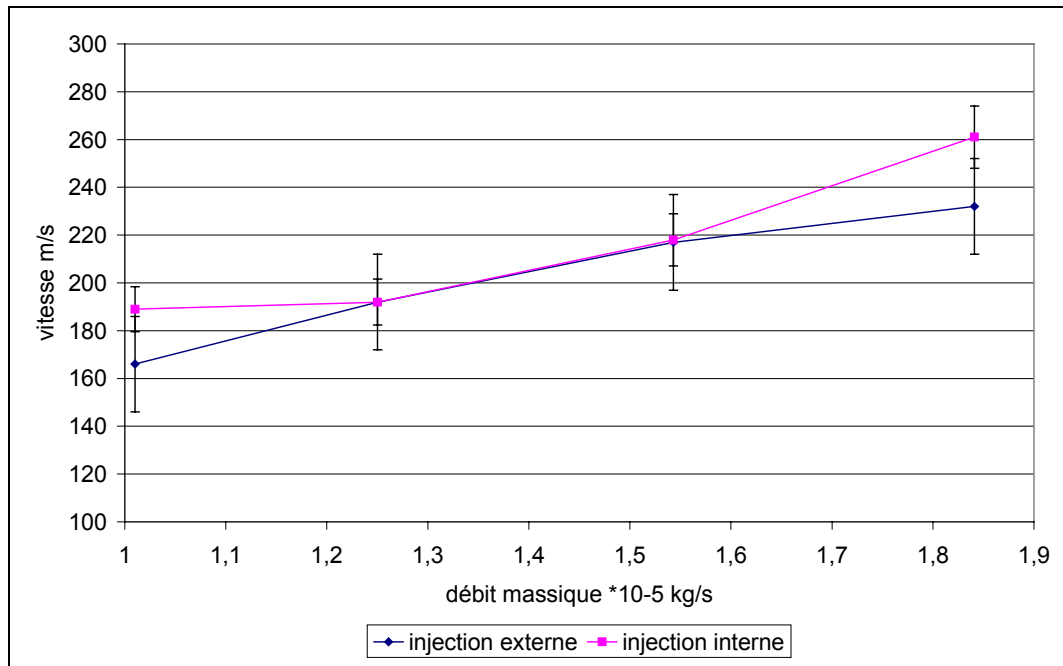


Figure III-7: Evolution de la vitesse des particules à l'impact pour un mélange plasmagène Ar-H₂ en fonction du débit massique pour deux modes d'injection différents et une tuyère Mach 2,5

Pour un mélange Ar-He-H₂, l'injection interne (courbe bleue Figure III-8) permet de mieux faire pénétrer les particules au centre du jet de plasma, là où transferts de quantité de mouvement et thermique sont les meilleurs.

Dans les deux cas, la différence vient essentiellement du fait que l'on injecte en externe dans une zone du jet en expansion où la vitesse d'écoulement a déjà fortement diminuée.

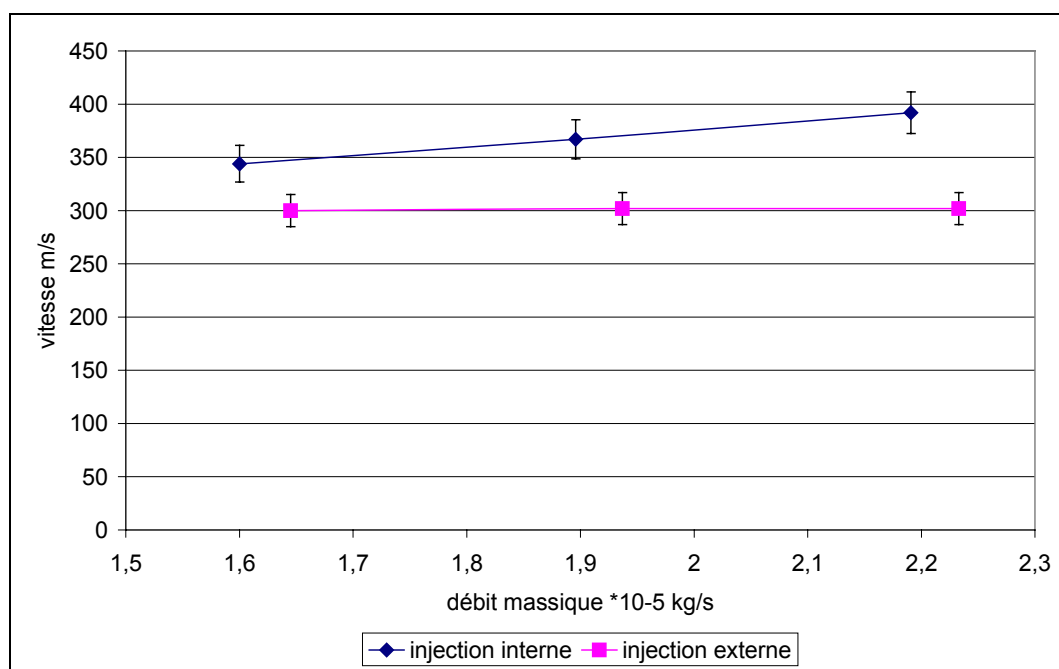


Figure III-8 : Evolution de la vitesse des particules à l'impact pour un mélange plasmagène Ar-He-H₂ (débit volumique d'hélium constant) en fonction du débit massique pour deux modes d'injection différents et une tuyère Mach 2,5

e) Influence du diffuseur de gaz :

L'utilisation de débits élevés de gaz plasmagènes se traduit, pour le dispositif classique d'injection vortex de la torche F4, par une forte instabilité du jet de plasma et une tension élevée. Afin de limiter ces phénomènes, il a été choisi de travailler avec différents types de diffuseur de gaz. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau III-4.

Tableau III-4: Vitesses obtenues à l'aide du SDC pour deux types de diffuseur de gaz.

					Diffuseur de gaz axial		Diffuseur de gaz vortex	
Type de torche et de tuyère	Débit d'argon (NL/min)	Débit d'hydrogène (NL/min)	Débit d'hélium (NL/min)	Débit de gaz porteur (NL/min)	Vitesse (m/s)	Tension (V)	Vitesse (m/s)	Tension (V)
tuyère de « de Laval » mach 2,5 Injection de poudre interne	32	12		3,5	189	50	167	55
	40	15		4	192	58	216	59
	50	18,5		4,5	218	60	231	65
	60	22		5	261	66	236	72
	45	10	120	5,5	350	70	322	78
	60	15	120	6	415	84	353	90
	40	15	120	5	344	70	309	80
	50	18,5	120	5,5	367	75	318	85
60	22	120	6	392	82	321	98	

L'utilisation d'un diffuseur de gaz droit permet de stabiliser les jets de plasma obtenus avec des mélanges Ar-He-H₂ et de grands débits volumiques de gaz. Par ailleurs, son utilisation permet d'avoir une vitesse des gaz principalement dirigée selon la composante axiale (avec un diffuseur de gaz vortex, la vitesse des gaz a une composante axiale et tangentielle) ce qui permet d'avoir pour un même débit volumique de gaz plasmagène, une vitesse du jet plus élevée et ainsi obtenir des vitesses de particules à l'impact élevées.

III.2.1.4 Conclusions préliminaires :

Les conclusions qui peuvent être tirées à la suite de ces études préliminaires sur l'influence des paramètres de tir sur la vitesse, sont les suivantes :

- La vitesse des particules injectées en interne, est supérieure à la vitesse des particules injectées en externe. L'injection interne permet aux particules d'avoir un parcours plus

long dans le jet, surtout dans la partie constrictée. L'injection reste un des points clés de l'obtention de vitesses de particules élevées à l'impact

- Les mélanges Ar-He-H₂ sont préférables aux mélanges Ar-H₂.
- Les débits massiques élevés ($> 1,6 \cdot 10^{-3}$ kg/s) de gaz plasmagènes permettent d'avoir des vitesses élevées des particules en vol et le fonctionnement des torches est alors stabilisé par un diffuseur de gaz droit.
- Les rendements pondéraux sont faibles, mais restent de l'ordre de 50% ce qui est inférieur au 55% usuel de la zircone. Ceci est sûrement dû à la faible granulométrie de la poudre. En effet, les petites particules, dont l'inertie dynamique est moins forte que les grosses, ont une divergence plus grande en sortie d'injecteur et donc beaucoup passent autour du jet. Par ailleurs, elles subissent des phénomènes de surfusion et vaporisation [*Li*], ceci entraîne une baisse du rendement pondéral. De plus, les nuages de vapeur autour des particules lors de la vaporisation affectent le taux de transfert de chaleur entre plasma et particules (phénomène important pour les matériaux réfractaires tels que la zircone), de nombreuses particules restent donc à l'état plastique et viennent rebondir sur le substrat (diminution du rendement pondéral).

De ce fait, ces conclusions ne sont qu'un point de départ pour les différents plans d'expériences qui ont suivi et qui sont présentés dans les paragraphes suivants.

III.2.2 Optimisation des paramètres plasma :

Afin d'optimiser au mieux les paramètres de projection pour obtenir des dépôts denses avec des vitesses et des températures d'impact élevées et surtout une divergence des propriétés des particules à l'impact faible, nous avons décidé d'avoir recours aux plans d'expériences de MacLean et Anderson ayant comme réponses la vitesse et la température des particules en vol à l'impact ainsi que la largeur à mi-hauteur du profil de répartition des particules dans le jet de plasma, ce qui permet de multiplier les expériences et d'avoir une réponse de manière rapide. Le DPV 2000 est utilisé afin de recueillir les caractéristiques des particules dans le jet de plasma.

III.2.2.1 Détermination des températures et de la divergence des propriétés des particules au sein du jet de plasma : plan d'expérience 2⁴.

Ce plan d'expérience est basé sur le fait que les expériences préliminaires ont montré que des mélanges ternaires de gaz plasmagènes d'un débit massique total élevé permettaient d'obtenir des vitesses de particules fondues élevées avant l'impact qui conduisaient lors de la fabrication de cordons à de faibles porosités. Cependant lors de l'élaboration de dépôts en configuration industrielle, la porosité ouverte obtenue est de l'ordre de 10%. Il s'avère donc nécessaire de retrouver une faible porosité lors de l'élaboration de dépôts.

Pour cela, un paramètre autre que la vitesse et la température des particules à l'impact est à prendre en considération c'est la divergence des caractéristiques des particules dans le jet de plasma. Afin de l'évaluer, il a été choisi d'étudier comme paramètre de sortie, la largeur à mi-hauteur du profil de répartition des particules dans le jet de plasma. Son obtention est expliquée ci-après.

Le but de ce plan, complémentaire à l'étude précédente, est d'évaluer l'influence du débit volumique d'hélium et de celui de l'hydrogène, à débit massique constant, mais ce plan est surtout destiné à déterminer le type d'injecteur à utiliser pour limiter la divergence des caractéristiques mesurées des particules dans le jet de plasma.

a) Paramètres expérimentaux :

Les paramètres étudiés sont présentés dans le Tableau III-5.

Tableau III-5 : Plan expérimental 2⁴ pour déterminer les paramètres de projection en plasma d'arc atmosphérique.

Paramètres fixes	
Débit de poudre	8 g/min
Intensité de courant	600A
Débit massique total de gaz plasmagène	18*10 ⁻⁴ kg/s
Paramètres variables	
Diamètre interne de l'injecteur position axiale et radiale de l'injection fixe	1, 1,5 et 2mm
Distance de projection	60, 70 et 80 mm
Débit volumique d'hydrogène	9, 13,5 et 18 NL/min
Débit volumique d'hélium	60, 80 et 100NL/min
Débit volumique d'argon	49,6; 50,1 ; 51,9 ; 53,6 et 54 NL/min en fonction des paramètres précédents.

Le pourcentage d'hélium (10 et 16,5% du débit massique total, c'est à dire en débit volumique 60 et 100NL/min) et le pourcentage d'hydrogène (0,75 et 1,5% du débit massique total, c'est à dire en débit volumique 9 et 18 NL/min) induisent le pourcentage d'argon.

Pour chaque condition étudiée, le débit de gaz porteur est ajusté afin d'obtenir la température moyenne des particules en vol au centre du jet la plus élevée possible. Sont relevés, la puissance dissipée et le rendement thermique de la torche. La reproductibilité est vérifiée également.

Un balayage par le DPV2000 du jet est d'amplitude 40mm selon X et de 40mm selon Y (cf. Figure II-13) . Il permet d'obtenir un profil de vitesse et de température pour chaque condition et de déterminer la divergence.

Notons que les distances de projection choisies sont relativement faibles et expliquent des vitesses obtenues à l'impact relativement plus élevées que celles obtenues lors de l'étude précédente ce qu'il faudra prendre en considération par la suite. Par ailleurs, compte tenu des écarts-types des propriétés des particules en vol obtenues, inhérents à la granulométrie initiale de la poudre et la dispersion radiale des propriétés des particules dans le jet, cette étude sera principalement dédiée à dégager une tendance de l'influence relative des différents paramètres variables de l'étude sur les propriétés des particules à l'impact.

b) Analyse des résultats :

Les résultats obtenus pour la vitesse des particules à l'impact sont donnés dans le Tableau III-6. Il est intéressant de souligner que pour l'ensemble de ces expériences, le rendement thermique de la torche est compris entre 63 et 75 % (pour un débit volumique d'hélium de 100NL/min, celui-ci est supérieur à 70%).

Tableau III-6 : Vitesses et températures des particules à l'impact obtenues avec le plan 2⁴.

<u>Vitesse en m/s et température en °C</u>			<u>diamètre injecteur (C) en mm</u>				
			1,2		2		
			<u>distance de travail (D) en mm</u>				
			60	80	60	80	
He (A) en NL/min	100	H₂ (B) en NL/min	9	440	419	444	413
				2895	2872	2979	2816
				440	430	439	415
			18	2960	2886	2984	2823
				416	415	450	402
				2973	2838	2860	2795
	60	H₂ (B) en NL/min	9	460	410	430	411
				2970	2858	2840	2823
				424	392	420	394
			18	2940	2854	2995	2818
				455	385	430	395
				3000	2838	2973	2823
18	442	392	413	385			
	3000	2897	2920	2807			
	430	409	418	395			
			2976	2879	2940	2815	

Le Tableau III-6 montre que les vitesses obtenues sont toutes comprises entre 400 et 450 m/s. Par ailleurs, les températures des particules en vol sont nettement supérieures à la température de fusion de la zircone stabilisée. Pour déterminer les meilleurs paramètres, une analyse de la variance a été effectuée. Cette analyse est détaillée en annexe 3.

L'analyse de la variance effectuée sur la vitesse des particules en vol révèle que l'utilisation d'injecteurs de faible diamètre permet de confiner les particules au cœur du jet et

ainsi d'avoir un meilleur transfert de quantité de mouvement et un meilleur transfert de chaleur aux particules.

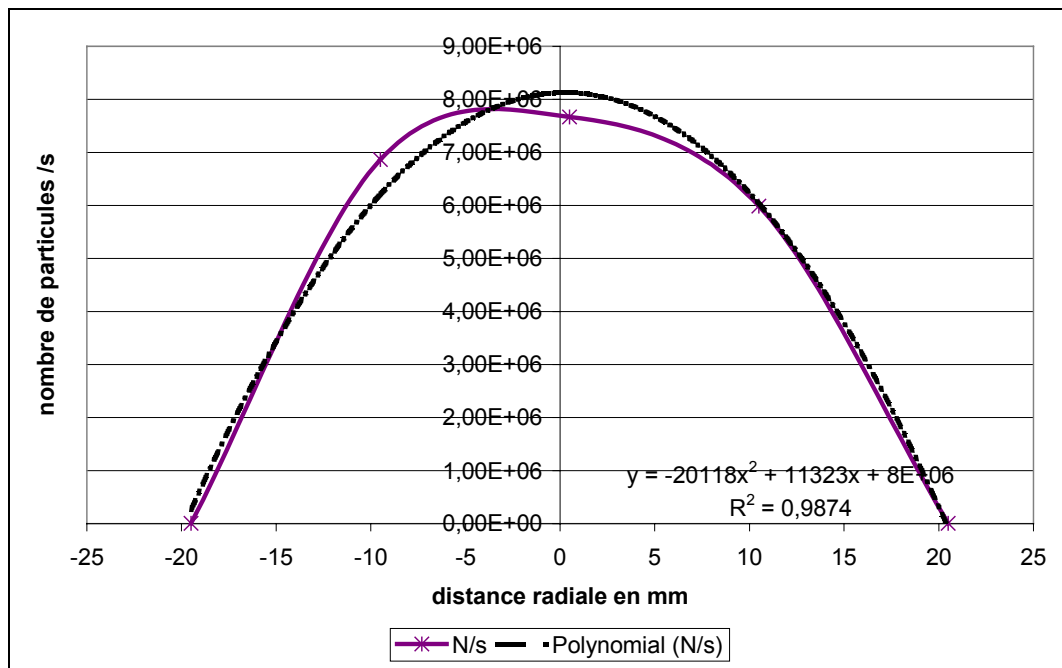


Figure III-9 : Profil de répartition des particules chaudes dans le jet (Ar : 50NL/min, He : 100NL/min, H₂ : 9NL/min ; distance de projection 80mm, diamètre interne de l'injecteur : 1,2mm)

La Figure III-9 et la Figure III-10 représentent le profil de répartition des particules chaudes selon Y dans le jet de plasma. C'est ce type de répartition des particules qui permet de déterminer la largeur à mi-hauteur : le 3^{ème} paramètre de sortie du plan d'expérience avec la vitesse et la température des particules à l'impact. La largeur à mi-hauteur est déterminée grâce à la courbe de tendance polynomiale. Cette largeur permet de déterminer un plus ou moins bon confinement des particules au centre du jet de plasma. On privilégiera une largeur faible qui normalement est synonyme de meilleure homogénéité du traitement des particules.

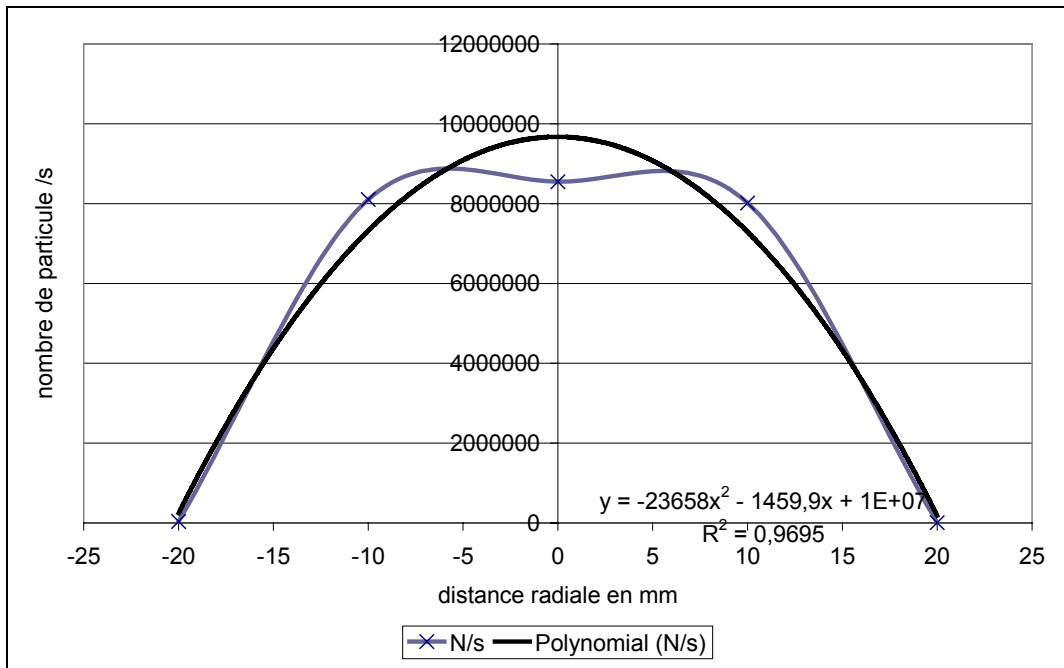


Figure III-10 : Profil de répartition des particules chaudes dans le jet (Ar : 50NL/min, He : 100NL/min, H₂ : 9NL/min ; distance de projection 80mm, diamètre interne de l'injecteur : 2mm)

La campagne d'expériences menée montre qu'il est préférable d'avoir une largeur à mi-hauteur inférieure à 35 mm pour une distance de projection de 80 mm (cas de la Figure III-10) et inférieure à 40 mm pour une distance de projection de 100 mm .

Les profils de répartition radiale de la vitesse et de la température des particules à l'impact sont aussi étudiés comme le montrent les Figure III-11 et Figure III-12, car ils permettent, conjugués au profil de répartition des particules dans le jet, de comprendre pourquoi il est difficile d'obtenir une porosité ouverte inférieure à 4 % lorsqu'on se positionne dans une configuration classique de projection.

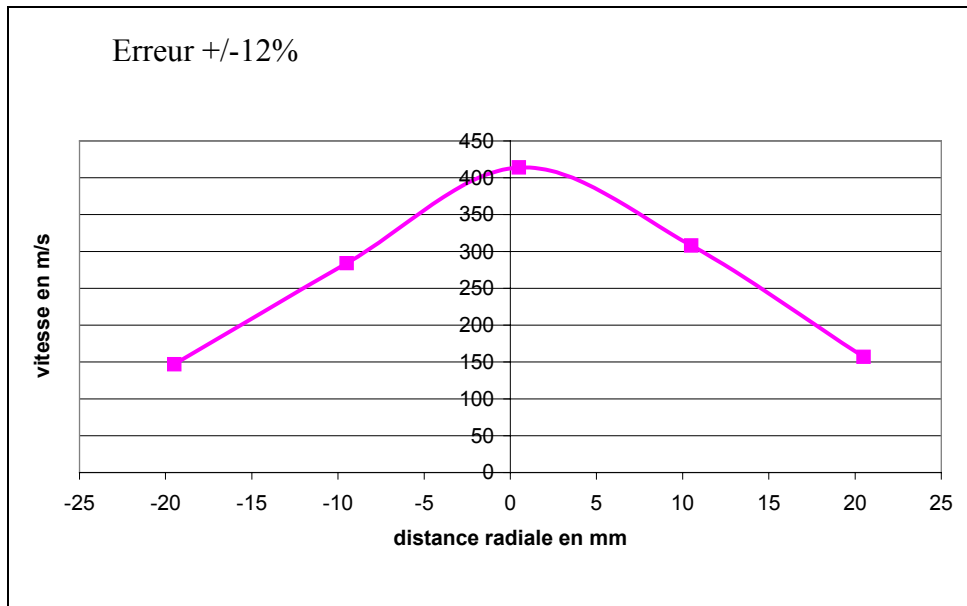


Figure III-11 : Profil de répartition de la vitesse des particules dans le jet. Vitesse moyenne=430 m/s +/- 51 (Ar : 50NL/min, He : 100NL/min, H₂ : 9NL/min ; distance de projection 80mm, diamètre interne de l'injecteur : 1,2mm)

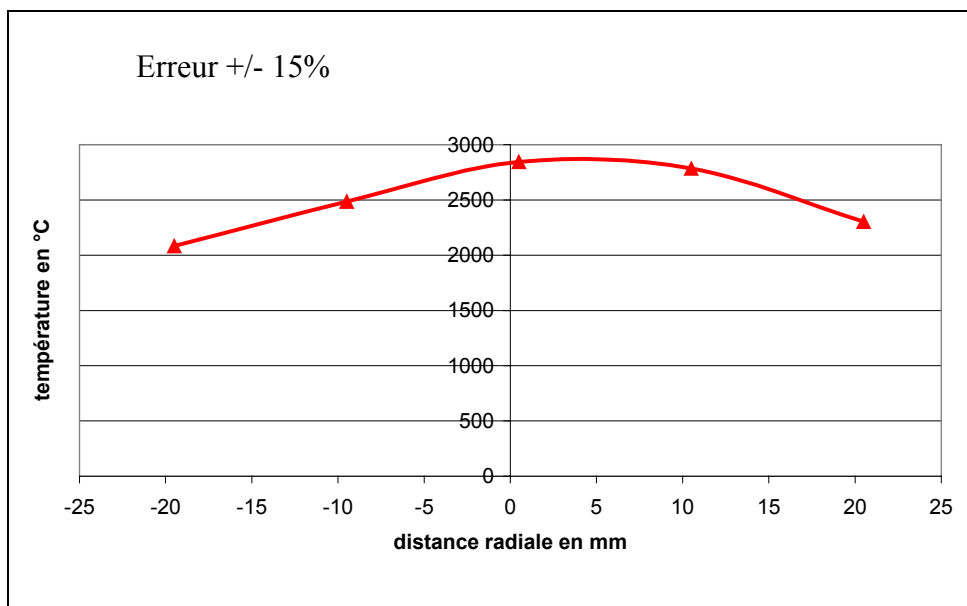


Figure III-12 : Profil de répartition de la température des particules dans le jet. Température moyenne : 2890°C +/- 60°C (Ar : 50NL/min, He : 100NL/min, H₂ : 9NL/min ; distance de projection 80mm, diamètre interne de l'injecteur : 1,2mm)

En effet, la Figure III-11 et la Figure III-12 montrent qu'il existe une dispersion importante des vitesses (250 m/s entre le centre du jet de plasma et un rayon de 20 mm) et des températures (800°C entre le centre du jet de plasma et un rayon de 20 mm) des particules à l'impact ce qui peut être à l'origine de la porosité présente dans le dépôt. Il s'avère donc

nécessaire de limiter cette dispersion afin d'avoir une meilleure homogénéité des propriétés des particules à l'impact. Pour limiter cette dispersion, les facteurs prépondérants sont l'injection et la nature des gaz plasmagènes.

Comme premières conclusions, il peut être souligné que ce premier plan d'expérience (cf.annexe 3) a permis de montrer l'influence de la distance de projection mais sans tenir compte de la température du substrat en cours de projection, facteur très important comme l'a mis en évidence l'étude bibliographique. En effet, il s'avère que pour des distances de projection inférieures ou égales à 80 mm, il est très difficile de réguler la température du substrat à une température inférieure à 500°C ce qui peut entraîner des problèmes d'oxydation du substrat nocifs pour un bon étalement des particules. Par ailleurs, l'apport de chaleur du jet de plasma et des particules au dépôt engendrent beaucoup de contraintes thermiques qui entraînent l'obtention de dépôts largement microfissurés ce qui est nuisible pour avoir un bon électrolyte.

Une distance de projection de 100mm a donc été retenue pour la suite afin de limiter ces phénomènes.

Le deuxième facteur influençant les propriétés des particules en vol étant la composition du mélange plasmagène, un autre type de plan d'expérience basé sur l'étude des mélanges a été utilisé, le plan de MacLean et Anderson. Ce plan permet, comme nous l'avons vu dans le paragraphe II.7.2, de déterminer les mélanges plasmagènes permettant d'obtenir les vitesses et les températures les plus élevées des particules en vol.

III.2.2.2 Détermination du mélanges plasmagènes :

a) Paramètres expérimentaux :

Pour déterminer, les meilleurs mélanges plasmagènes à utiliser pour l'application, il a été choisi de travailler avec le plan de MacLean et Anderson destiné à l'étude d'une réponse pour un mélange à N constituants. Son mode de construction est expliqué dans le paragraphe II.7.2.

Pour cette étude paramétrique, le débit volumique total est fixé à 90 NL/min (débit préconisé par le fabricant des torches), la distance de projection à 100 mm, l'injecteur a un diamètre interne de 1,5 mm et l'intensité de courant est fixée à 650 A.

Le pourcentage d'argon est compris entre 12,5 et 100%, celui d'hélium entre 0 et 80% et celui d'hydrogène entre 0 et 20%. Le plan construit est celui du paragraphe II.7.2.2.

En plus de la température et de la vitesse des particules à l'impact, le troisième paramètre de sortie choisi : la largeur du jet de poudre à mi-hauteur à 100 mm, permet d'avoir une indication sur le confinement des particules au cœur du jet de plasma. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau III-7.

Tableau III-7: Résultats obtenus avec le premier plan de MacLean et Anderson à 100 mm de la sortie de tuyère injecteur de diamètre 1,5mm.

	Ar	He	H₂	Vitesse (m/s)	Température (°C)	Largeur à mi- hauteur (mm)
2	90	0	0	195	2495	23,9
3	11,25	72	6,75	265	3185	30,8
5	72	0	18	315	3070	36,2
6	11,25	60,75	18	235	3125	25,2
7	18	72	0	275	2990	25,2
9	40,5	40,95	8,55	305	3145	30,9

b) Influence de la composition des gaz plasmagènes :

Dans le Tableau III-7 sont résumés les différents résultats obtenus. Les vitesses obtenues sont inférieures à celles obtenues lors de l'étude préliminaire mais restent élevées ($v \geq 290$ m/s) compte tenu du débit volumique total étudié. (90 NL/min contre 120 NL/min précédemment), la distance de projection est également plus longue de 20 mm.

Un pourcentage élevé ($> 15\%$ en volume) d'hydrogène ne permet pas nécessairement d'obtenir les températures de particules en vol les plus élevées, il provoque en général une plus grande instabilité du jet comme on l'a vu dans l'étude préliminaire d'où un mauvais transfert plasma-particules.

Un pourcentage élevé ($> 30\%$ en volume) d'hélium au détriment de celui d'argon permet de diminuer la largeur à mi-hauteur du profil de répartition des particules dans le jet de plasma mais n'est pas suffisant pour avoir une conjugaison optimale des différents paramètres de sortie.

Il s'agit désormais de trouver un compromis entre les différentes attentes et de déterminer le bon mélange de gaz plasmagènes. Pour cela, une analyse des résultats permet d'obtenir des modèles prédictifs du 2^{ème} degré. Cette analyse permet d'obtenir les évolutions théoriques des différentes réponses en fonction des différents pourcentages volumiques de gaz.

Les modèles obtenus pour les trois paramètres de sortie de ce premier plan de MacLean et Anderson sont présentés par le Tableau III-8.

Ces modèles permettent de déterminer les mélanges plasmagènes permettant d'obtenir un compromis entre vitesse et température élevées des particules à l'impact et une largeur à mi-hauteur faible. Les paramètres retenus sont testés expérimentalement et sont présentés dans le Tableau III-10. Les matrices permettant d'obtenir ces résultats sont présentées en annexe 2.

Tableau III-8: Modèles de régression obtenus pour les trois paramètres de sorties

Paramètre de sortie	modèle
v_{part} (m/s)	$195 X_1 + 243,8 X_2 - 925,2 X_3 + 256,1 X_1 X_2 + 2150,2 X_1 X_3 + 1153,6 X_2 X_3$
T_{part} (°C)	$2495 X_1 + 3040,9 X_2 - 7790,4 X_3 + 364,5 X_1 X_2 + 16450,5 X_1 X_3 + 13900,8 X_2 X_3$
Largeur à mi hauteur (mm)	$23,9 X_1 + 28,5 X_2 - 410,9 X_3 - 14,6 X_1 X_2 + 620,4 X_1 X_3 + 525,3 X_2 X_3$

$$X_1 = \text{Ar}, X_2 = \text{He} \text{ et } X_3 = \text{H}_2$$

Grâce aux équations fournies dans le Tableau III-8, il est possible de déterminer par régression les pourcentages de gaz permettant d'obtenir les propriétés idéales (vitesse, température élevées et largeur minimale) dans le domaine étudié (pourcentage d'argon compris entre 12,5 et 100%, celui d'hélium entre 0 et 80% et celui d'hydrogène entre 0 et 20%.) menant à l'obtention de dépôts susceptible d'être de bons électrolytes.

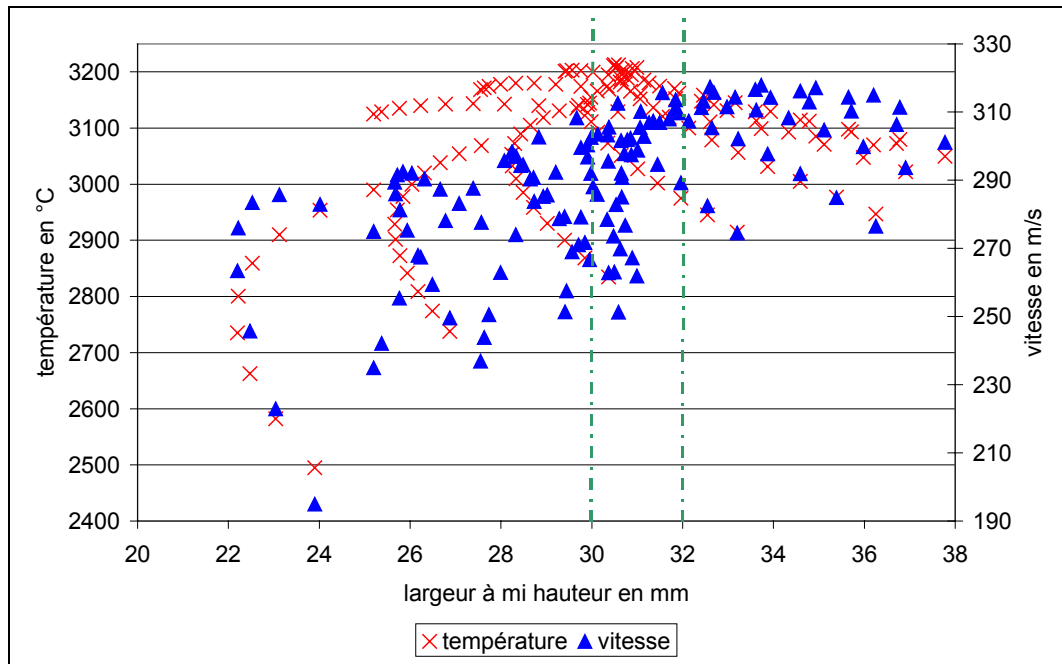


Figure III-13 : Graphique permettant d'optimiser le mélange plasmagène.

La Figure III-13 et le Tableau III-9 permettent de déterminer les conditions plasmagènes permettant d'avoir un compromis entre vitesse et températures élevées des particules à l'impact et largeur à mi-hauteur minimale. La Figure III-13 montre en effet que les températures les plus élevées sont obtenues entre 30 et 32 mm de largeur à mi-hauteur du profil de répartition des particules dans le jet.

Le Tableau III-9 a permis de choisir les meilleures conditions dans cet intervalle, des conditions permettant d'obtenir des vitesses à l'impact supérieures à 310 m/s pour une température supérieure à 3150°C.

Tableau III-9 : Tableau utilisé pour déterminer les optimums, à 100 mm, injecteur de diamètre 1,5 mm.

X₁	X₂	X₃	Vitesse (m/s)	Température (°C)	largeur à mi- hauteur (mm)
0,5	0,325	0,175	310	3162	31,07
0,4	0,475	0,125	303	3186	31,14
0,3	0,55	0,15	307	3181	31,26
0,5	0,4	0,1	307	3136	31,35
0,7	0,225	0,075	295	3002	31,45
0,6	0,275	0,125	307	3175	31,49
0,6	0,2	0,2	316	3121	31,55
0,5	0,4	0,1	308	3119	31,71
0,5	0,35	0,15	311	3171	31,82
0,5	0,375	0,125	310	3162	31,91
0,75	0,175	0,075	289	2975	31,96
0,6	0,3	0,1	307	3100	32,14

Les paramètres permettant d'avoir le meilleur compromis vitesse-température ont été vérifiés expérimentalement et permettent de valider le modèle, comme le montre le Tableau III-10.

Tableau III-10 : Tableau comparatif des réponses obtenues avec le modèle de régression et celles obtenues expérimentalement, à 100 mm, injecteur de diamètre 1,5 mm.

Exp	Ar	He	H ₂	v _{reg} * (m/s)	T _{reg} * (°C)	L _{reg} * (mm)	v _{exp} (m/s)	T _{exp} (°C)	L _{exp} (mm)	%erreur v	%erreur T	%erreur Largeur
10	50%	37,5%	12,5%	311	3170	31,8	305	3125	33,6	1,9	1,5	+5,6
NL/min,	45	33,75	11,325									
11	50%	35%	15%	310	3162	31,9	310	3150	30,4	0	0,4	-4,7
NL/min	45	31,5	13,5									
12	50%	32,5%	17,5%	310	3162	31,1	295	3115	31	4,9	1,5	-0,3
NL/min	45	29,25	15,75									

- v_{reg}, T_{reg} et L_{reg} sont respectivement la vitesse moyenne à l'impact, la température moyenne et la largeur à mi-hauteur obtenues grâce au modèle de régression.

c) Influence du débit volumique de gaz plasmagène

Le Tableau III-10 montre que les modèles obtenus permettent de prédire de manière sûre les résultats des essais pour un débit volumique de gaz plasmagène donné. L'essai (Ar-He-H₂ : 45-31,5-13,5 NL/min) semble le plus prometteur (les résultats expérimentaux obtenus sont proches des valeurs de régression) et il est la base des expérimentations suivantes où le débit volumique total varie.

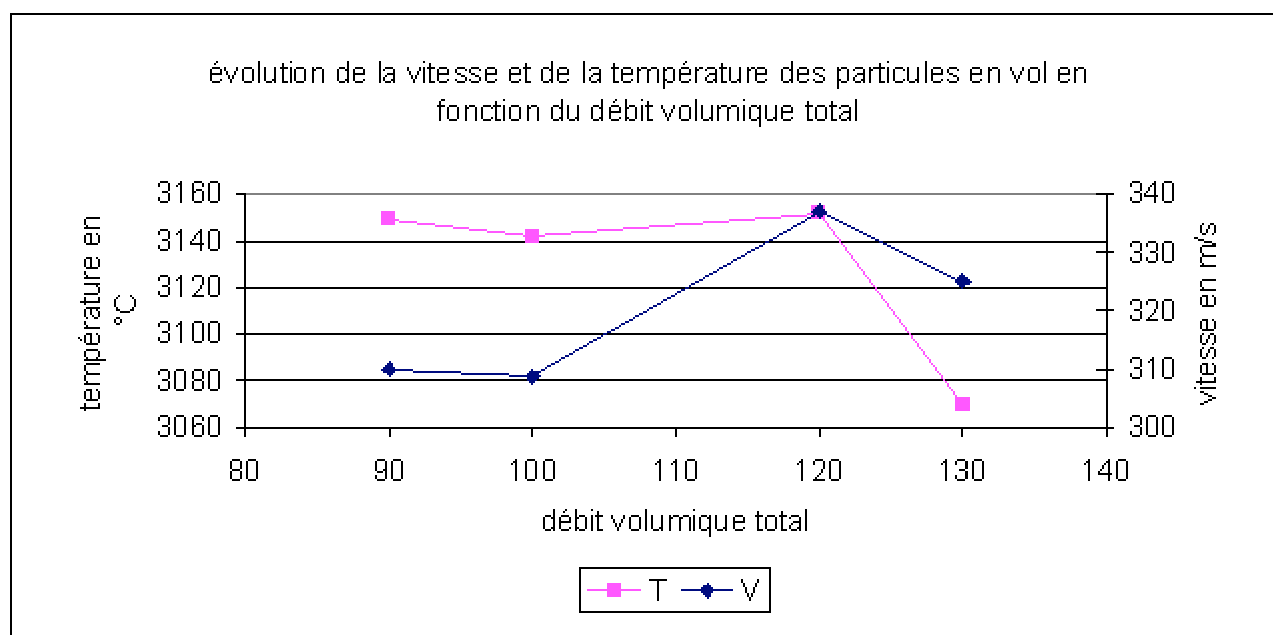


Figure III-14 : évolution de la vitesse et de la température des particules en vol en fonction du débit volumique total de gaz plasmagènes.

La Figure III-14 montre l'évolution de la vitesse et la température des particules à l'impact lorsque le débit volumique total augmente avec des pourcentages Ar-He-H₂ fixes. Ces courbes montrent qu'entre 90 NL/min et 120 NL/min, la vitesse des particules à l'impact augmente alors que la température est quasiment constante mais qu'au-dessus de 120 NL/min, elles décroissent. Ce phénomène de décroissance est principalement dû à l'instabilité du jet de plasma.

De ce fait, une seconde étude paramétrique avec un débit volumique total de 120 NL/min de gaz plasmagène a donc été effectuée. La distance de projection est fixée à 100mm, l'injecteur a un diamètre interne de 1,5 mm et l'intensité de courant est fixée à 650 A.

Le pourcentage d'argon est compris entre 40 et 50 %, celui d'hélium entre 30 et 50 % et celui d'hydrogène entre 0 et 12,5 %. Les expériences réalisées sont résumées dans le Tableau III-11.

Tableau III-11 : Deuxième plan expérimental de MacLean et Anderson pour un débit volumique de 120NL/min.

	Ar (NL/min)	He (NL/min)	H₂ (NL/min)
2	48	60	12
3	60	60	0
5	69	36	15
6	60	45	15
7	48	57	15
9	57	51,6	11,4

Tableau III-12 : Modèles de régression obtenus à partir du deuxième plan de MacLean et Anderson

Paramètre de sortie	modèle
v_{part} (m/s)	$519,1 X_1 + 156,2 X_2 - 1615,5 X_3 - 190,5 X_1 X_2 + 1409,5 X_1 X_3 + 3551 X_2 X_3$
T_{part} (°C)	$-746,7 X_1 + 2911,5 X_2 - 26381,2 X_3 + 6190,5 X_1 X_2 + 56590,5 X_1 X_3 + 21687,1 X_2 X_3$
Largeur à mi-hauteur (mm)	$564,4 X_1 - 10,2 X_2 + 1599,5 X_3 - 838,1 X_1 X_2 - 4747,8 X_1 X_3 + 16,5 X_2 X_3$

$$X_1 = \text{Ar}, X_2 = \text{He et } X_3 = \text{H}_2$$

Tout comme pour le premier plan de MacLean et Anderson, des modèles prédictifs sont élaborés et permettent d'obtenir les meilleurs paramètres plasma. La Figure III-15 montre que comme lors du premier plan d'expérience de MacLean et Anderson, les vitesses et les températures les plus élevées sont obtenues pour une largeur à mi-hauteur comprise entre 30 et 32 mm

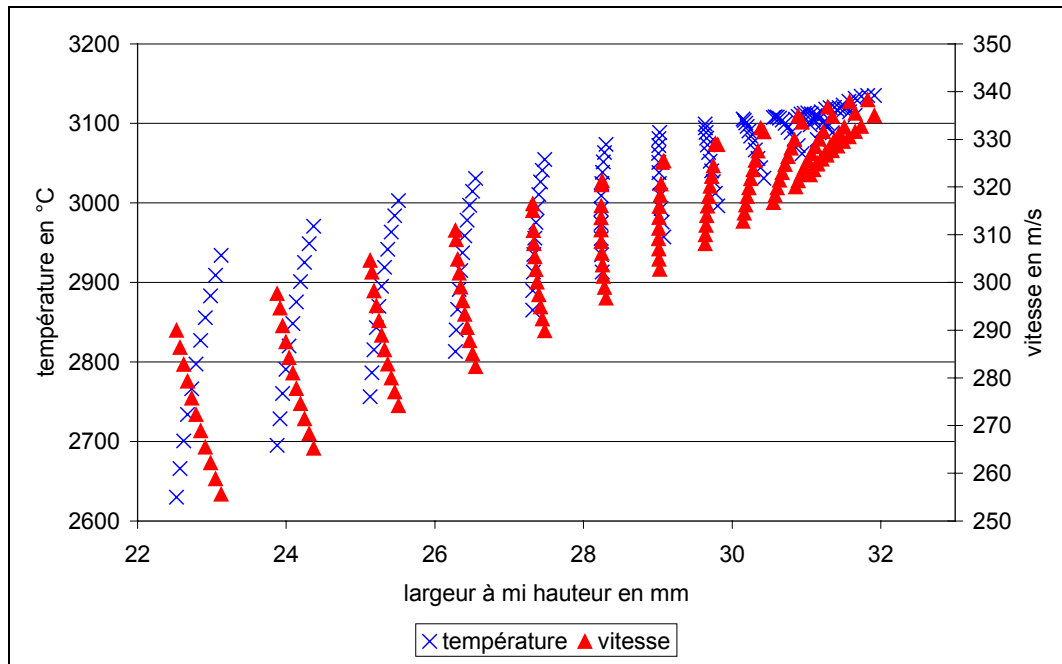


Figure III-15 : Graphique d'optimisation des mélanges de gaz plasmagènes pour un débit total de gaz plasmagènes de 120 NL/min.

Les paramètres retenus sont les débits de gaz suivant :

- Argon : 58,8 NL/min; Hélium : 46,2 NL/min ; Hydrogène: 15 NL/min.

Tableau III-13: Comparaison entre régression et expérience pour les paramètres plasma optimisés.

Données obtenues par régression	Données expérimentales
Vitesse= 338 m/s	Vitesse= 322+/-45m/s
Température= 3135°C	Température= 3130+/-100°C
L= 31,8 mm	L= 28,1 mm

Le Tableau III-13, montre que les résultats expérimentaux sont proches des prévisions avec une largeur à mi-hauteur plus faible que prévu ce qui est très encourageant.

Le mélange plasmagène étant désormais déterminé, il faut maintenant optimiser la distance de projection, l'intensité de courant et le diamètre interne de l'injecteur.

d) Influence du diamètre interne de l'injecteur :

A la suite du dernier plan d'expérience, un nouvel essai a été effectué avec un injecteur de diamètre interne 1,2 mm.

Le Tableau III-14 résume les résultats obtenus lors de la diminution du diamètre interne de l'injecteur de poudre

Tableau III-14 : Evolution des paramètres de sortie en fonction du diamètre interne de l'injecteur.

Ø 1,5 mm	Ø 1,2 mm
Vitesse= 322+/-45 m/s	Vitesse= 356+/-40 m/s
Température= 3130+/-100 °C	Température= 3170+/-75 °C
L= 28,1 mm	L= 27,9 mm

La diminution du diamètre de 1,5 à 1,2 mm permet d'augmenter la vitesse et la température des particules en vol et de diminuer très légèrement la largeur du jet de particules à mi-hauteur comme l'indique le Tableau III-14.

Pour la suite des expériences, le diamètre interne de l'injecteur a donc été fixé à 1,2 mm car ainsi les particules sont mieux confinées au milieu du jet et de ce fait mieux traitées du fait de meilleurs transferts plasma-particules.

e) Influence de l'intensité de courant d'arc :

La Figure III-16 représente l'évolution des propriétés des particules à l'impact en fonction de l'intensité du courant d'arc. Comme le montre l'étude bibliographique dans le paragraphe I.4.3.4, l'augmentation de l'intensité de courant permet d'augmenter la vitesse et la température des particules juste avant l'impact. Une intensité de courant élevée (supérieure ou égale à 650 A) est donc utilisée pour la suite des expériences.

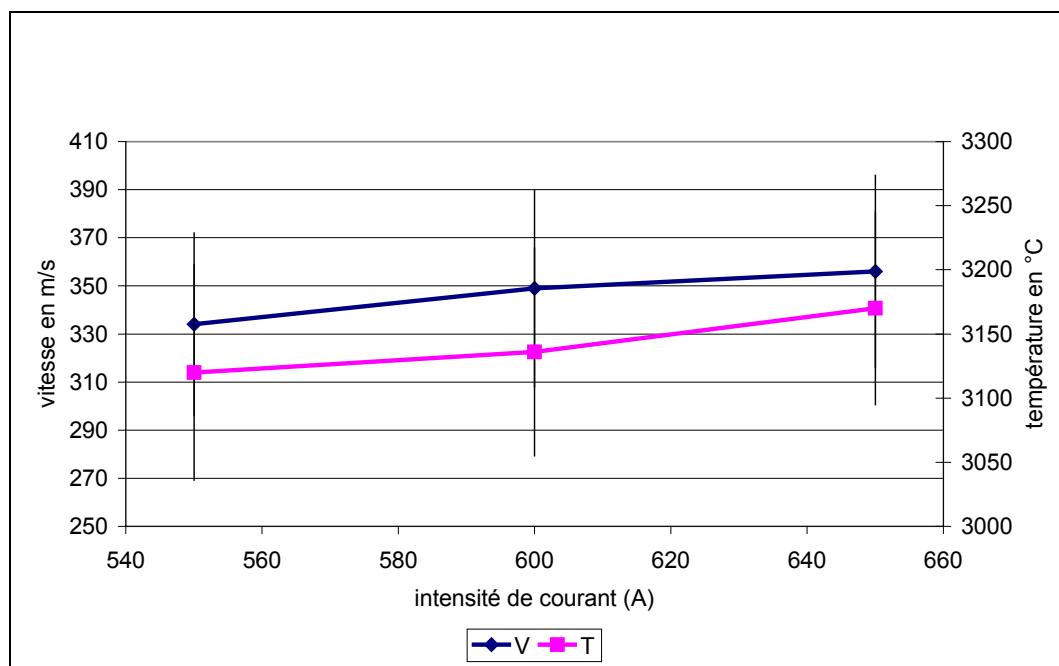


Figure III-16 : Evolution de la vitesse et de la température des particules en fonction de l'intensité de courant I (Ar-He-H₂ : 58,8-46,2-15 ; injecteur 1,2 mm de diamètre interne ; distance de projection 100 mm)

III.2.2.3 Conditions de projection optimisées :

Les conditions retenues pour l'élaboration des dépôts en projection par plasma d'arc à la pression atmosphérique avec ou sans barrières de gaz déviant le jet de plasma avant son impact sur le substrat (« windjets ») sont présentées dans le Tableau III-15.

Tableau III-15 : Paramètres de projection à la pression atmosphérique.

Paramètres	valeurs
Mélange plasmagène	Ar-He-H ₂ = 58,8-46,2-15 NL/min et Ar-He-H ₂ = 45-31,5-13,5 NL/min pour avoir un dépôt de comparaison.
Intensité de courant	650 A
Distance de projection	90 et 100 mm
Diamètre de l'injecteur	1,2 mm en injection interne

Les paramètres présentés dans le Tableau III-15 ont été choisis pour élaborer les dépôts car ils permettent d'avoir des vitesses élevées des particules juste avant l'impact avec des températures supérieures à la température de fusion de YSZ comme le montrent la Figure III-17 et la Figure III-18. Par ailleurs, leur utilisation conjointe permet de mettre en évidence la pertinence de l'utilisation de débits de gaz plasmagènes élevés.

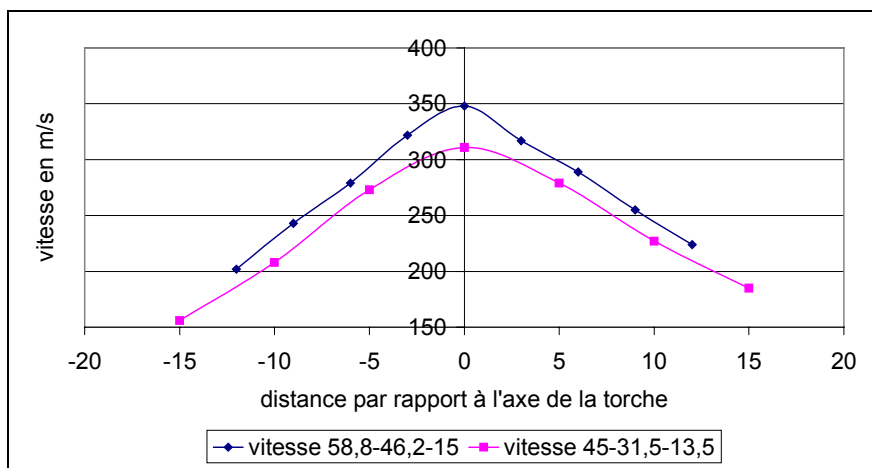


Figure III-17 : Profil radial de répartition des vitesses des particules à l'impact pour les conditions choisies pour élaborer des lamelles et des dépôts. (erreur +/- 10%)

Par ailleurs, élaborer des lamelles et des dépôts avec ces deux mélanges plasmagènes permettra de confirmer l'intérêt d'utiliser des vitesses d'impact élevées car ces deux conditions ont une répartition des températures à l'impact similaire comme le montre la Figure III-18, pour des vitesses différentes (Figure III-17).

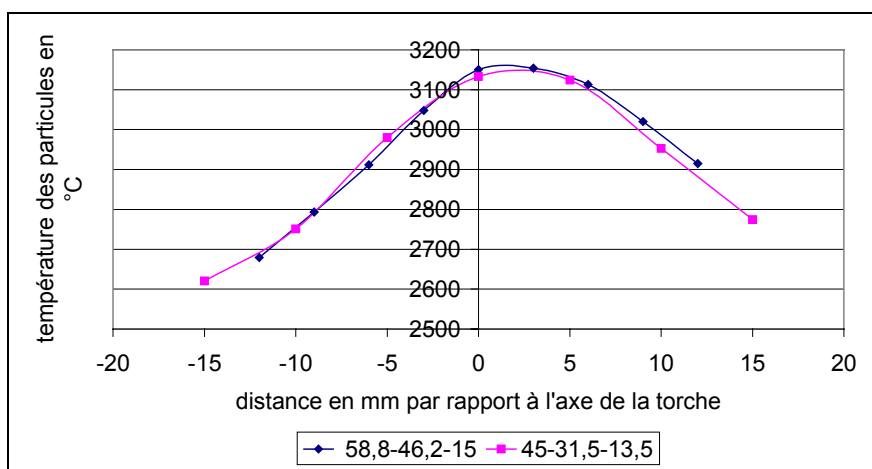


Figure III-18 : Profil radial de répartition des températures des particules à l'impact pour les conditions choisies pour élaborer des lamelles et des dépôts. (erreur +/- 15%)

III.2.3 Conclusion :

Cette étude paramétrique effectuée sur les différents paramètres de projection a permis de déterminer des conditions de projection à la pression atmosphérique sous air permettant d'obtenir des particules de diamètre 5 à 22 μm à l'impact présentant une vitesse élevée (> 300 m/s) et une bonne fusion ainsi qu'une distribution relativement réduite des propriétés des particules dans la tache d'impact sur le substrat. Ceci devrait conduire à une certaine homogénéité des propriétés des particules étalées, ce qui sera étudié dans le paragraphe III.4, et ainsi contribuer à l'élaboration d'électrolyte dense. Il s'agit désormais de relier ces paramètres d'impact, aux propriétés des lamelles et aux propriétés des dépôts pour être capable de réaliser une cellule SOFC performante.

Cependant, afin d'entériner la pertinence de cette étude, il faut pouvoir comparer les résultats obtenus sur les propriétés des particules à l'impact avec les procédés usuellement utilisés pour élaborer un électrolyte par projection plasma. Le paragraphe suivant est de ce fait dédié à l'étude des propriétés des particules de YSZ à l'impact lorsqu'elles sont projetées par plasma d'arc soufflé sous pression réduite résiduelle d'un gaz neutre.

III.3 Projection par plasma d'arc sous pression réduite : détermination des paramètres de projection.

III.3.1 Introduction :

Usuellement, les électrolytes fabriqués par projection plasma le sont sous pression réduite. Afin de positionner les essais réalisés à la pression atmosphérique sous air par rapport à ce qui existe, des essais de projection à pression réduite entre 8kPa et 60 kPa ont été effectués.

Il a été alors constaté que pour les conditions usuelles d'élaboration d'électrolyte par projection d'arc sous pression réduite, les vitesses et les températures des particules à l'impact sont bien inférieures à celles mesurées à l'air libre contrairement à ce que laissait prévoir la littérature [*Sodeoka et al, 2003*]. En effet, la vitesse moyenne des particules est de 115 ± 30 m/s (ce qui correspond à une vitesse obtenue classiquement à la pression atmosphérique) et la température moyenne est de 2665 ± 90 °C ce qui est nettement inférieure à la température de

fusion. Ceci est probablement dû à l'effet Knudsen qui est important dès que la pression de chambre est inférieure à 30 kPa.

Comme pour la projection atmosphérique, il nous est apparu nécessaire d'optimiser les paramètres plasma sous pression réduite à la fois avec une tuyère VPS classique et avec une tuyère Mach 2,5 à titre de comparaison avec la projection par plasma à la pression atmosphérique. Les campagnes d'essais menées sont présentées dans les paragraphes suivants.

III.3.2 Optimisation des paramètres plasma :

III.3.2.1 Paramètres expérimentaux :

Lors de cette étude deux tuyères ont été utilisées. L'une est conçue spécialement pour travailler sous pression réduite en mode VPS (Vacuum Plasma Spraying), cette tuyère est munie d'un divergent à la suite d'un col droit. La seconde tuyère utilisée est la même que celle utilisée pour les expériences à la pression atmosphérique c'est une tuyère de type de Laval Mach 2,5 munie d'un convergent-divergent.

Pour les deux tuyères, la première condition testée est celle usuellement employée pour l'élaboration d'électrolyte sous pression réduite développée par la société Medicoat®. Un mélange de gaz plasmagène binaire est utilisé (Ar-H₂ : 40-6 NL/min), l'intensité de courant est de 750 A, la distance de projection 325 mm et la pression 8 kPa, la pression correspondante dans la chambre d'arc est de $4 \cdot 10^2$ kPa. Des « windjets » positionnés à quelques mm de la sortie de tuyère peuvent être utilisés pour contrôler la température du substrat en interceptant le jet de plasma.

Des mesures de vitesses et températures ont été effectuées pour ces conditions « témoins », ensuite comme pour le plasma d'arc à la pression atmosphérique, un plan de MacLean et Anderson a été utilisé pour déterminer les meilleurs mélanges plasmagènes à utiliser. Pour les deux tuyères, le débit volumique a été fixé à 60 NL/min, l'intensité du courant d'arc à 750 A et la distance de mesure à 325 mm pour pouvoir comparer les résultats aux conditions témoins.

III.3.2.2 Analyse des résultats :

a) Utilisation d'une tuyère classique VPS :

Les expériences réalisées, présentées dans le Tableau III-16, ont été effectuées pour une distance de projection de 325mm (et non à 100 mm comme à la pression atmosphérique car le jet de plasma lors de l'utilisation d'une pression réduite est beaucoup plus long qu'à la pression atmosphérique et la température du jet est nettement plus faible mais décroît plus lentement) et pour une intensité de courant de 750 A afin d'être comparées à l'essai « témoin ».

Il est intéressant de souligner que des « diamants » caractéristiques des jets supersoniques étaient visibles dans toutes ces expériences.

Tableau III-16 : Expériences réalisées.

	Ar (NL/min)	He (NL/min)	H₂ (NL/min)	Vitesse (m/s)	Température (°C)	Largeur à mi- hauteur (mm)	Rendement thermique	Enthalpie (MJ/kg)	Puissance dissipée (kW)
2	60	0	0	108	2398	30,7	45%	8,6	18,5
3	7,5	48	4,5	116	2640	52,9	43%	48,2	24
5	48	0	12	131	2585	66,4	53%	21,8	28,4
6	7,5	40,5	12	125	2896	43,8	43%	59,2	28,8
7	12	48	0	107	2457	43,3	39%	27	21
9	27	27,3	5,7	137	2695	72,4	60%	31,5	19,1

Le Tableau III-17 présente les modèles prédictifs obtenus.

Tableau III-17 : Modèles obtenus avec la tuyère classique VPS

Paramètre de sortie	modèle
v_{part} (m/s)	$108 X_1+86,2 X_2-333,4 X_3+102,8 X_1X_2+695,5 X_1X_3+695,9 X_2X_3$
T_{part} (°C)	$2398 X_1+2360,5 X_2+1829,4 X_3+555,8 X_1X_2+1879,5 X_1X_3+4022,9 X_2X_3$
Largeur à mi-hauteur (mm)	$30,7 X_1+27 X_2-1039,4 X_3+97,3X_1X_2+1560,7 X_1X_3+1351 X_2X_3$

$X_1=Ar, X_2= He$ et $X_3=H_2$

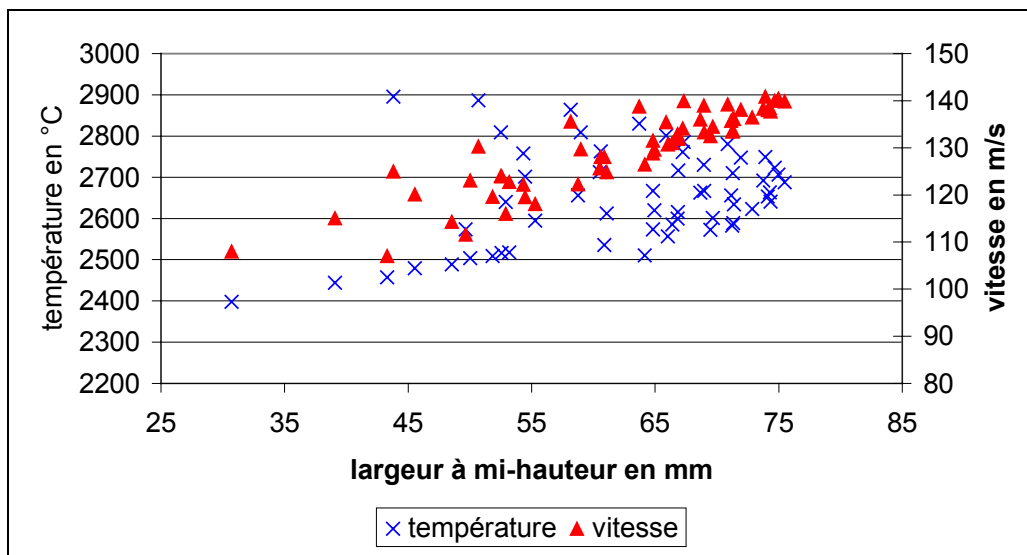


Figure III-19 : Graphique de détermination des optimums.

La Figure III-19 permet de déterminer le meilleur compromis vitesse-température, largeur à mi-hauteur comme nous l'avons vu précédemment dans le paragraphe III.2.2.1 pour la projection par plasma d'arc à la pression atmosphérique.

Les essais testés sont présentés dans le Tableau III-18.

Tableau III-18 : Paramètres présentant un bon compromis entre les différents paramètres de sortie, mesurés à 325 mm pour un diamètre interne d'injecteur de 3 mm.

X ₁ (NL/min)	X ₂ (NL/min)	X ₃ (NL/min)	Enthalpie (MJ/kg)	V _{reg} (m/s)	T _{reg} (°C)	L _{reg} (mm)	V _{exp} (m/s)	T _{exp} (°C)	L _{exp} (mm)
18	30	12	40	136	2864	58,2	132	2635	87,5
24	24	12	27,8	139	2830	63,7	125	2710	43
24	27	9	31,8	139	2780	70,9	145	2690	62,6

L'essai choisi pour effectuer un dépôt est le suivant, car c'est celui qui présente le meilleur compromis vitesse température, largeur à mi-hauteur et surtout c'est celui dont les résultats expérimentaux sont les plus proches de ceux du modèle de régression.

- Argon : 24 NL/min; Hélium : 27 NL/min ; Hydrogène: 9 NL/min

La Figure III-20 et la Figure III-21 présentent le profil de répartition de la vitesse et de la température des particules dans le jet de plasma pour la condition optimisée et la condition « témoin ». (remarquons, que pour ces deux conditions, le rendement thermique de la torche est de 50%)

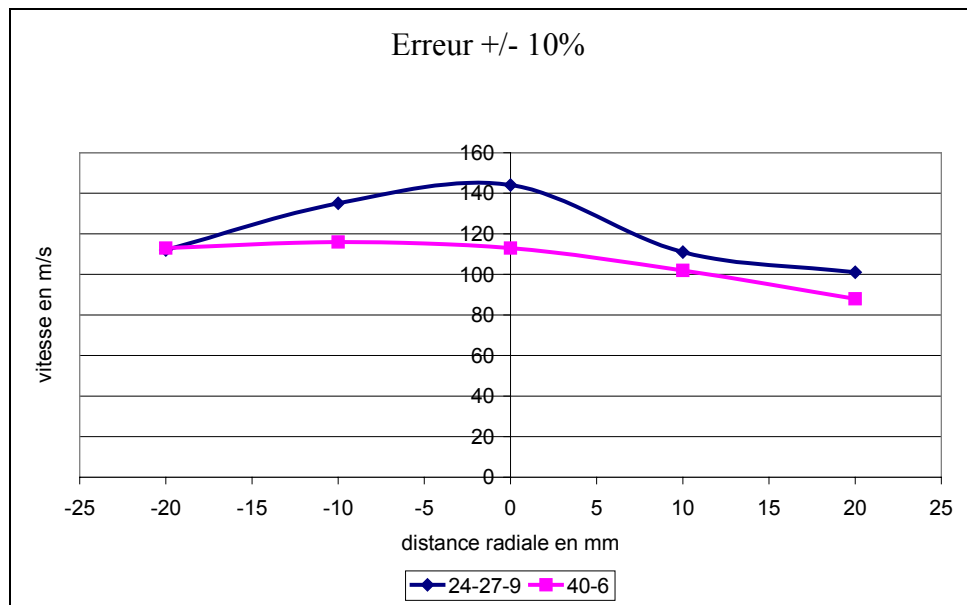


Figure III-20 : Profil de répartition des vitesses des particules dans le jet de plasma pour deux différentes conditions plasma à 325 mm.

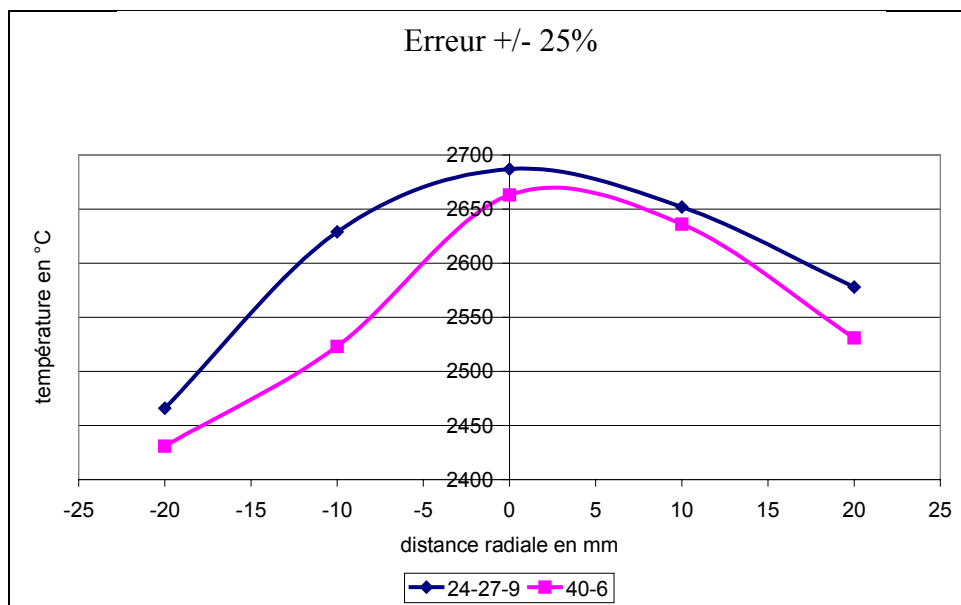


Figure III-21 : Profil de répartition des températures des particules dans le jet de plasma pour deux différentes conditions plasma à 325 mm

Bien que la largeur à mi-hauteur soit légèrement supérieure à celle de l'essai témoin (60,9 mm), l'essai optimisé (62,6) présente une vitesse et une température moyenne plus élevée à l'impact (cf Figure III-20 et Figure III-21) ainsi qu'une bonne homogénéité. Il est donc nécessaire de passer par le stade de l'élaboration de lamelles et de dépôts pour pouvoir tirer des conclusions pertinentes.

b) Utilisation d'une tuyère M 2,5

La même méthodologie que pour la tuyère VPS a été utilisée. Pour l'expérience « témoin », un mélange de gaz plasmagène binaire est utilisé (Ar-H₂ : 40-6 NL/min), l'intensité de courant est de 750 A, la distance de projection 325 mm et la pression 8 kPa.

Des mesures de vitesses et températures ont été effectuées pour ces conditions « témoins ».

Des expériences réalisées dans le cadre du plan de MacLean et Anderson, présentées dans le Tableau III-19, ont été effectuées pour une distance de projection de 325 mm et pour une intensité de courant de 750 A afin d'être comparées à l'essai « témoin ».

Tableau III-19 : Expériences réalisées.

	Ar (NL/min)	He (NL/min)	H₂ (NL/min)	Vitesse (m/s)	Température (°C)	Rendement thermique	Enthalpie (MJ/kg)	Puissance dissipée (kW)
2	60	0	0	75	2350	30%	4,4	18,5
3	7,5	48	4,5	111	2485	40%	45,1	24,5
5	48	0	12	110	2500	57%	20,2	21,8
6	7,5	40,5	12	100	2505	50%	67,9	24,8
7	12	48	0	90	2435	41%	24,7	17,6
9	27	27,3	5,7	140	2440	53%	25,2	20,2

Tableau III-20 : Modèles obtenus avec la tuyère Sulzer Metco Mach 2,5

Paramètre de sortie	modèle
v_{part} (m/s)	$75 X_1 + 60,8 X_2 - 1808,8 X_3 + 164,9 X_1 X_2 + 2573,6 X_1 X_3 + 2467,6 X_2 X_3$
T_{part} (°C)	$2350 X_1 + 2495,3 X_2 + 1727,1 X_3 - 195,1 X_1 X_2 + 1716,1 X_1 X_3 + 1148,7 X_2 X_3$

$$X_1 = \text{Ar}, X_2 = \text{He} \text{ et } X_3 = \text{H}_2$$

Les expériences précédentes ont montré que les vitesses et les températures les plus élevées permettaient d'avoir un bon compromis vitesse, température, largeur à mi-hauteur donc les paramètres optimums ont été déterminés comme pour l'analyse précédente. Le meilleur compromis vitesse-température est obtenu grâce à l'essai optimisé suivant :

- Argon : 24NL/min; Hélium : 28,5NL/min ; Hydrogène: 7,5NL/min.

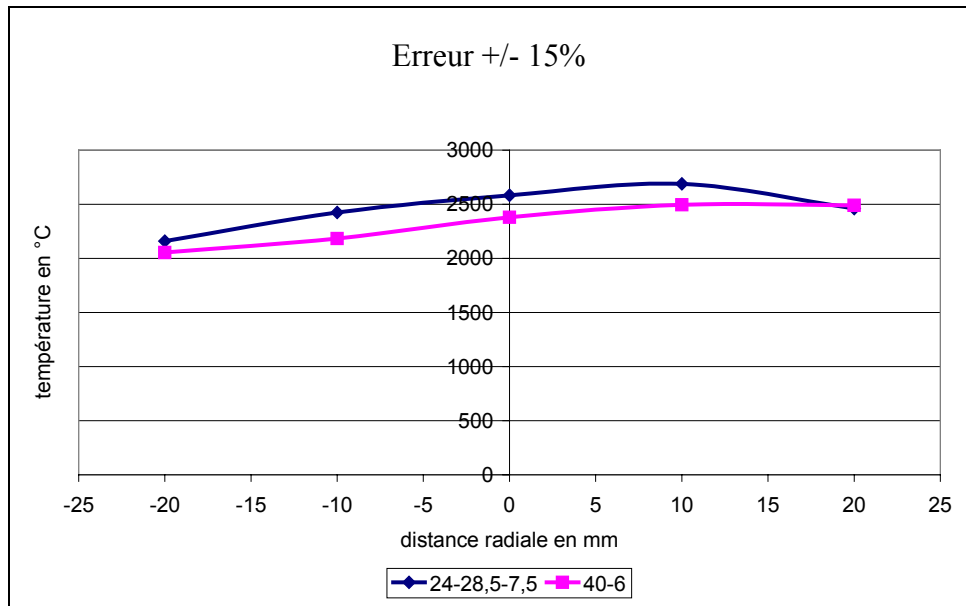


Figure III-22 : Profil de répartition des températures des particules dans le jet de plasma pour deux différentes conditions plasma à 325 mm

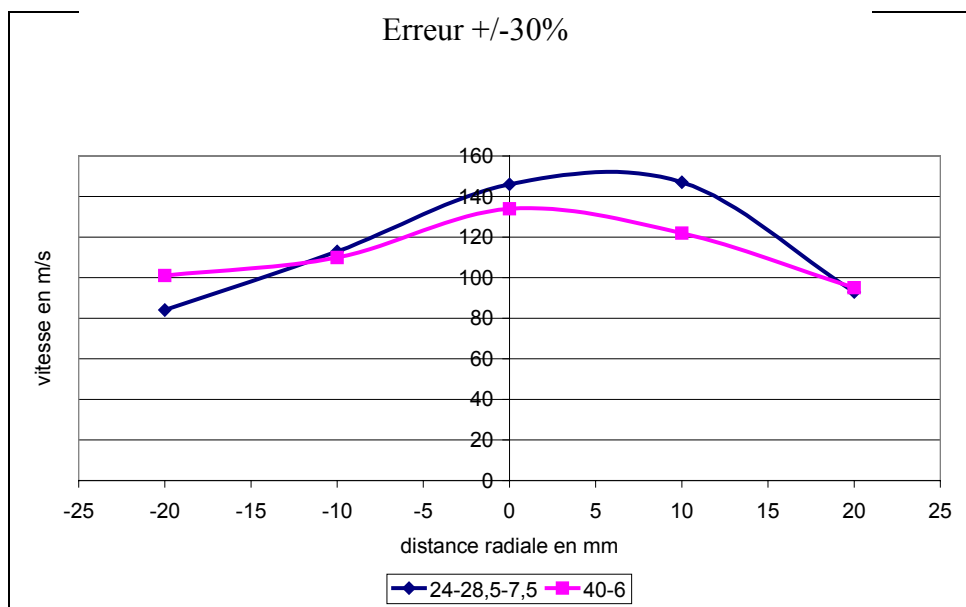


Figure III-23 : Profil de répartition des vitesses des particules dans le jet de plasma pour deux différentes conditions plasma à 325 mm

Tout comme avec la tuyère VPS, l'essai optimisé présente une vitesse et une température moyenne plus élevées à l'impact que l'essai témoin (cf Figure III-22 et Figure III-23) ainsi qu'une bonne homogénéité. Il est donc nécessaire de passer par le stade de l'élaboration de lamelles et de dépôts pour pouvoir énoncer des conclusions pertinentes.

c) Influence de la nature des gaz :

Les figures III-20 et III-23 ainsi que les tableaux III-16, III-7 et III-19 montrent que la présence d'hélium dans les mêmes proportions volumiques que l'argon permet d'augmenter la vitesse des particules à l'impact, probablement par la combinaison des propriétés des deux gaz, l'hélium permettant un meilleur entraînement des particules au centre du jet et l'argon un meilleur transfert de quantité de mouvement. L'augmentation de la température des particules à l'impact par rapport à l'essai témoin est lié à la conséquence de l'augmentation du débit volumique d'hydrogène. (cf Figure III-21 et Figure III-22).

d) Influence de la géométrie de la tuyère :

La Figure III-24 montre que la tuyère VPS est plus favorable à l'obtention de températures de particules élevées à l'impact ceci peut s'expliquer par la forme des tuyères, la géométrie typé « mach 2,5 » induit des vitesses d'impact élevées pour des mêmes conditions de projection comme le souligne la Figure III-25.

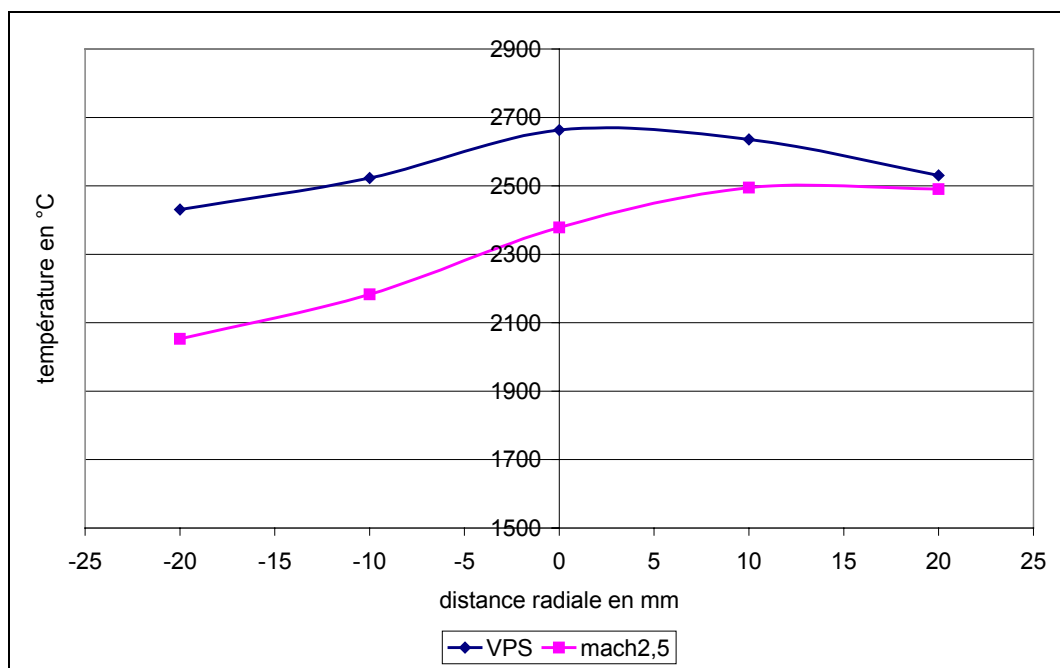


Figure III-24 : Profil de répartition des températures à l'impact pour les conditions témoins pour les deux types de tuyère. Erreur +/-15%

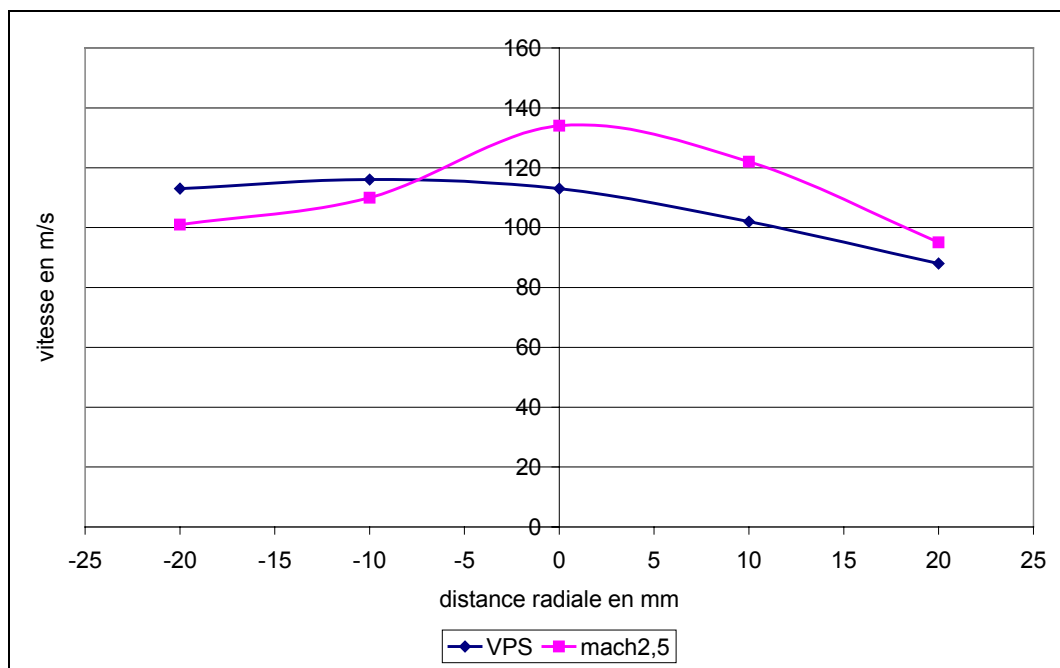


Figure III-25 : Profil de répartition des vitesses à l'impact pour les conditions témoins pour les deux types de tuyère, erreur +/- 30%

e) Influence de la distance de projection:

La Figure III-26 montre l'évolution de la vitesse et de la température des particules à l'impact pour la conditions témoin avec la tuyère VPS à différentes distances de projection.

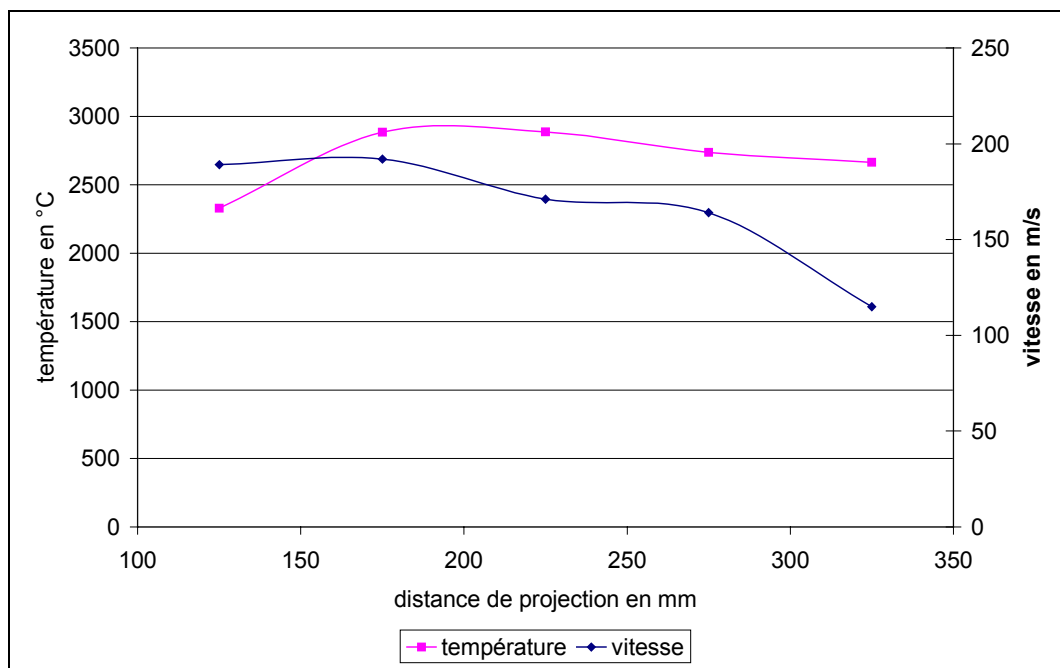


Figure III-26 : Evolution de la vitesse et la température des particules à l'impact pour la condition témoin avec la tuyère VPS en fonction de la distance de projection

A la suite de cette étude, il semblerait que la meilleure distance de projection soit 175 mm car en se plaçant dans un mode comparatif, c'est à cette distance que sont atteintes les vitesses et les températures d'impact les plus élevées.

f) Influence de la pression de travail :

La Figure III-27 et la Figure III-28 montrent l'évolution de la vitesse et de la température des particules à l'impact pour des conditions de projection similaires à différentes pressions de travail lors de l'utilisation de la tuyère mach 2,5 à une distance de 175 mm.

On remarque, quelque soit les mélanges plasmagènes, sur la Figure III-27, une diminution de la vitesse des particules à l'impact entre 6 kPa et 8 kPa puis une augmentation entre 8 kPa et 10 kPa pour de nouveau observer une diminution entre 10 kPa et 40 kPa.

La présence de ce creux à 8 kPa peut être due à l'injection des particules sur un nœud de pression.

En ce qui concerne la température, elle a une évolution inverse à celle de la vitesse comme le montre la Figure III-28.

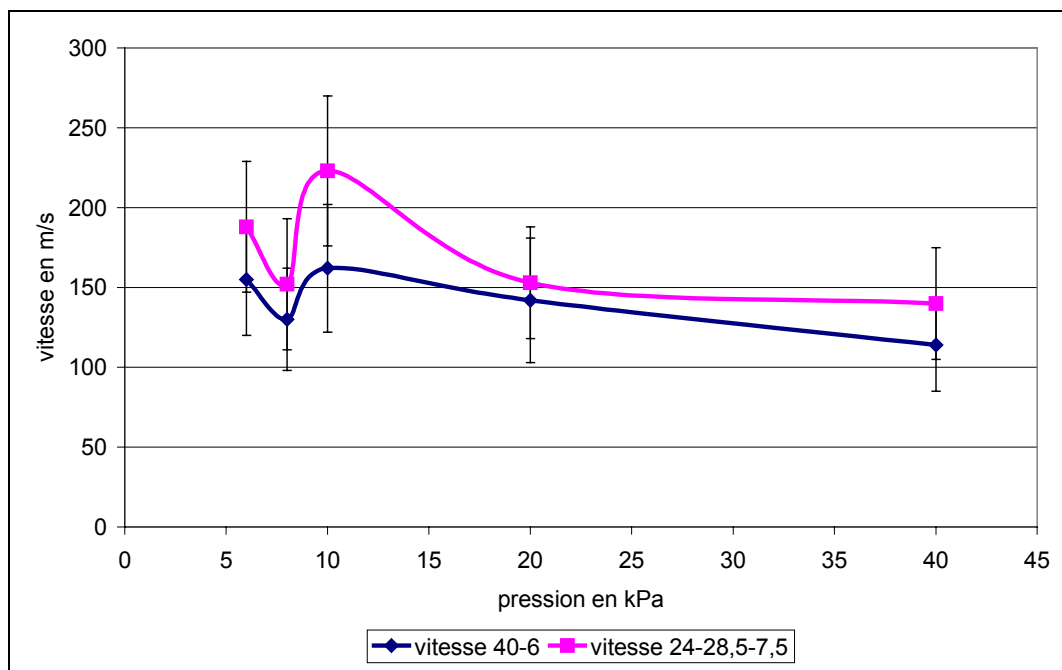


Figure III-27 : Evolution de la vitesse des particules juste avant l'impact en fonction de la pression à 175 mm

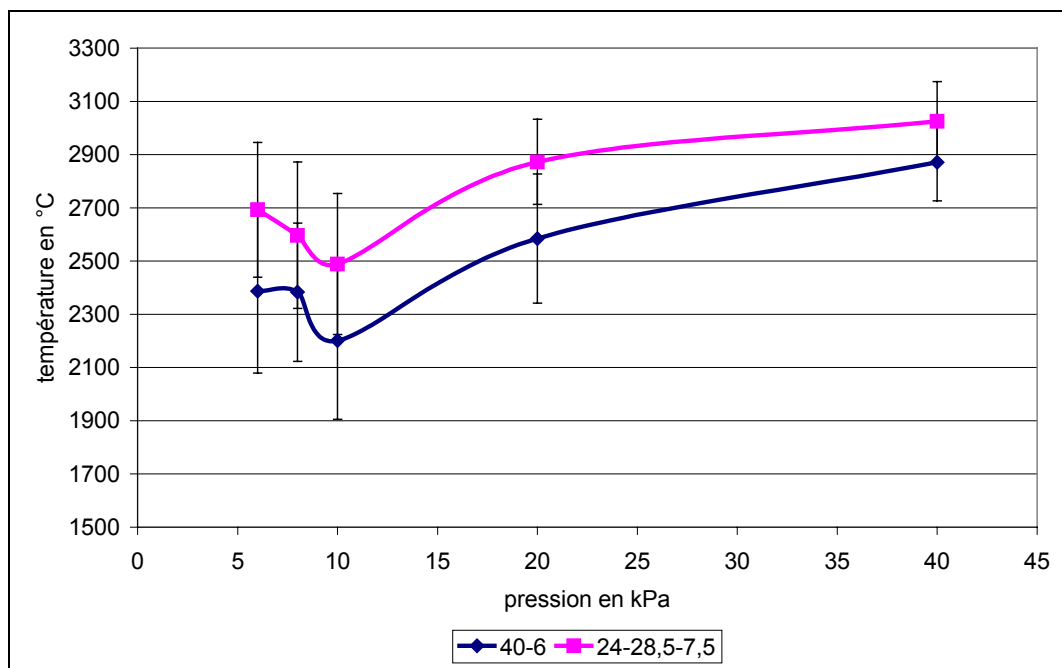


Figure III-28 : Evolution de la température des particules juste avant l'impact en fonction de la pression.

g) Influence de l'utilisation d'un gaz de déviation (windjets) :

Chaque expérience a été effectuée avec et sans windjets. En général, l'utilisation de windjets permet de limiter l'apport de chaleur du jet de plasma au substrat et divise par $3/2$ la vitesse des particules à l'impact sans trop influencer la température de celles-ci.

III.3.2.3 Résultats optimisés :

A la suite de ces différentes analyses, il a été choisi d'élaborer des lamelles et des dépôts avec les différents paramètres plasma optimisés avec la tuyère VPS et ceux optimisés avec la tuyère Mach 2,5 à chaque fois pour une distance de projection de 175 mm et 325 mm à différentes pressions afin de confirmer les différents résultats obtenus lors de l'étude des particules en vol.

III.3.3 Conclusion :

Cette étude paramétrique effectuée sur les différents paramètres de projection a permis de déterminer des conditions de projection sous vide partiel permettant d'obtenir des particules à l'impact ayant des vitesses et des températures de surface les plus élevées possibles avec ce type de procédés. Les résultats s'avèrent relativement décevant compte tenu du coût d'exploitation des installations sous vide mais ils permettent aussi d'envisager l'élaboration de dépôts denses d'électrolyte non sensible à l'oxydation à la pression atmosphérique. Par conséquent, il s'agit désormais de relier les paramètres d'impact aux propriétés des lamelles et de comparer les résultats obtenus sous vide partiel à ceux obtenus sous air à la pression atmosphérique afin de déterminer pour conclure le procédé le plus adapté à la réalisation d'une cellule SOFC performante.

III.4 Elaboration de lamelles :

A la suite de l'étude précédente essentiellement basée sur l'étude des propriétés des particules avant l'impact, l'étude du mode d'étalement de ces particules a été effectuée afin d'essayer de relier la forme et le degré d'étalement des particules écrasées à leurs propriétés juste avant l'impact.

III.4.1 Paramètres expérimentaux :

Le Tableau III-21 résume l'ensemble des expériences réalisées pour recueillir les particules à l'impact. Le principe expérimental est expliqué dans le paragraphe II.6.1.2.

Notons que la tuyère Mach 2,5 a été utilisé pour l'ensemble de ces expériences.

Tableau III-21 : Paramètres expérimentaux utilisés pour recueillir des particules écrasées.

Ar-He-H₂ (NL/min)	Intensité du courant d'arc (A)	Distance de travail (mm)	Pression de travail (kPa)	Vitesse (m/s)	Température (°C)
45-31,5-13,5	650	100	Pression atmosphérique	310+/-36,5	3150+/-85
58,8-46-15	650	100	Pression atmosphérique	350+/-46,5	3155+/-80
40-0-6	750	175	8 kPa	165+/-35	2330+/-300
24-28,5-7,5	750	175	8 kPa	150+/-35	2470+/-235
45-31,5-13,5	650	100	8 kPa	195+/-40,5	2475+/-350
58,8-46-15	650	100	8 kPa	200+/-42,5	2400+/-400
40-0-6	750	175	20 kPa	145+/-40	2585+/-245
24-28,5-7,5	750	175	20 kPa	175+/-42	2850+/-250
40-0-6 sans windjet	750	325	8 kPa	150+/-33	2375+/-315
40-0-6 avec windjet	750	325	8 kPa	60+/-17,5	2440+/-110

Les lamelles sont collectées sur une barrette d'acier inoxydable 316 L polie spéculairement et préchauffée à une température de l'ordre de 300°C.

Elles sont ensuite analysées au microscope optique et en 3D afin de déterminer leur épaisseur et leur diamètre moyen. Ceci permet de remonter au diamètre de la particule avant l'impact et d'en déduire un degré d'étalement.

Sur chaque plaquette, une quinzaine de particules sont analysées afin d'obtenir des degrés d'étalement statistiques.

III.4.2 Analyse des résultats :

III.4.2.1 Projection par plasma d'arc à la pression atmosphérique : influence de la vitesse d'impact des particules sur les propriétés des lamelles :

a) Forme- microscopie optique :

Les Figure III-29 et Figure III-30 présentent l'aspect général de lamelles obtenues avec des vitesses d'impact moyennes respectives de 310 et 350 m/s pour des températures similaires de l'ordre de 3450 K.

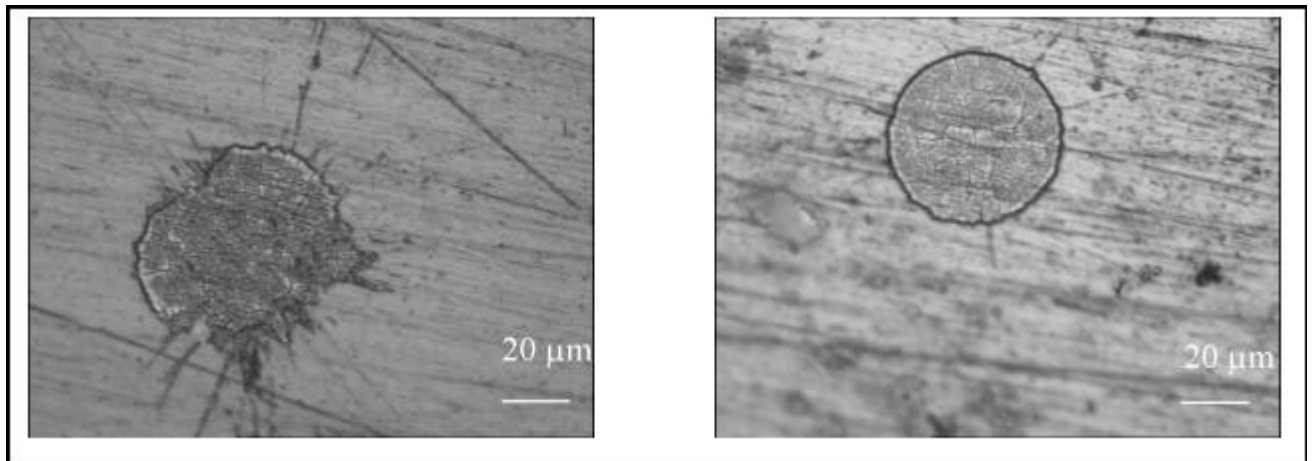


Figure III-29 : Forme des lamelles élaborées à 310 m/s sur 316L poli miroir à 300°C.

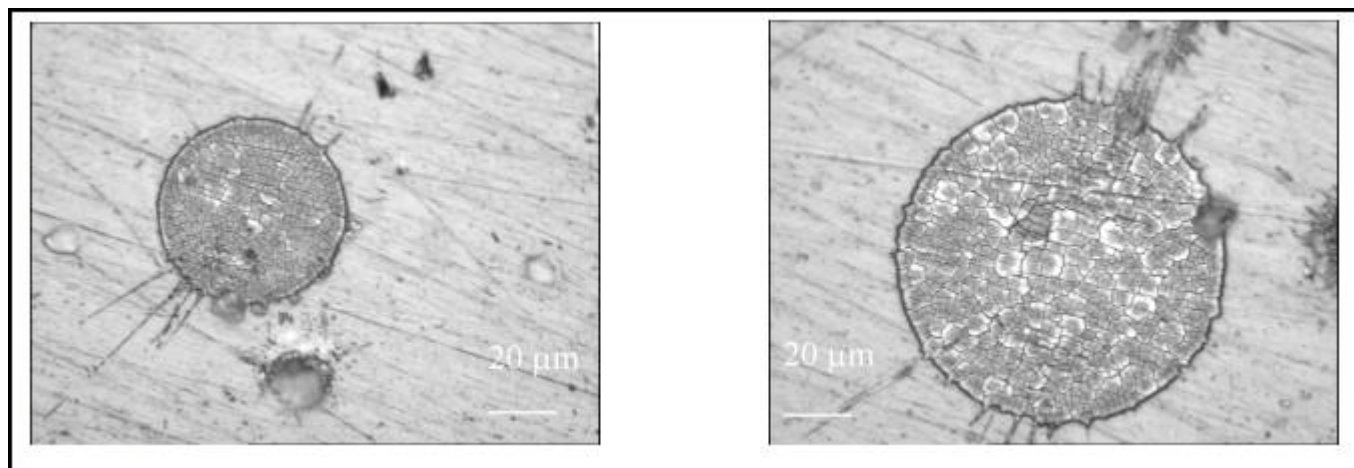


Figure III-30 : Forme des lamelles élaborées à 350 m/s sur 316L poli miroir à 300°C.

Dans les deux cas les lamelles sont largement microfissurées, ce qui est inhérent au matériau projeté et indique un excellent contact lamelle-substrat. La forme des lamelles est relativement cylindrique ce qui implique un bon étalement dû en partie à un refroidissement rapide et une bonne résistance thermique de contact résultant du préchauffage du substrat.

Cependant, pour les deux vitesses d'impact, on observe des « doigts » d'écoulement de matière qui résultent soit d'un mauvais contact par endroit dû à des rayures de polissage du substrat, soit d'éjection de matière lors de l'impact. A priori, il est possible que les rayures induisent un mauvais contact ce qui entraîne un ralentissement du refroidissement par endroit (cf chapitre I, I.3.2.1 et I.3.2.2) d'où des fronts de solidification différents.

La Figure III-29 et la Figure III-30, ainsi qu'une étude statistique du diamètre moyen des lamelles montrent que l'augmentation de la vitesse d'impact implique l'accroissement du diamètre moyen des lamelles et augure d'un bon degré d'étalement qui est évalué grâce à la mesure de l'épaisseur et présenté dans le paragraphe suivant.

b) Aspect dimensionnel- épaisseur, diamètre :

La Figure III-31 et la Figure III-32 montrent respectivement l'évolution du degré d'étalement et celle du diamètre et de l'épaisseur moyens des lamelles en fonction de la vitesse des particules à l'impact.

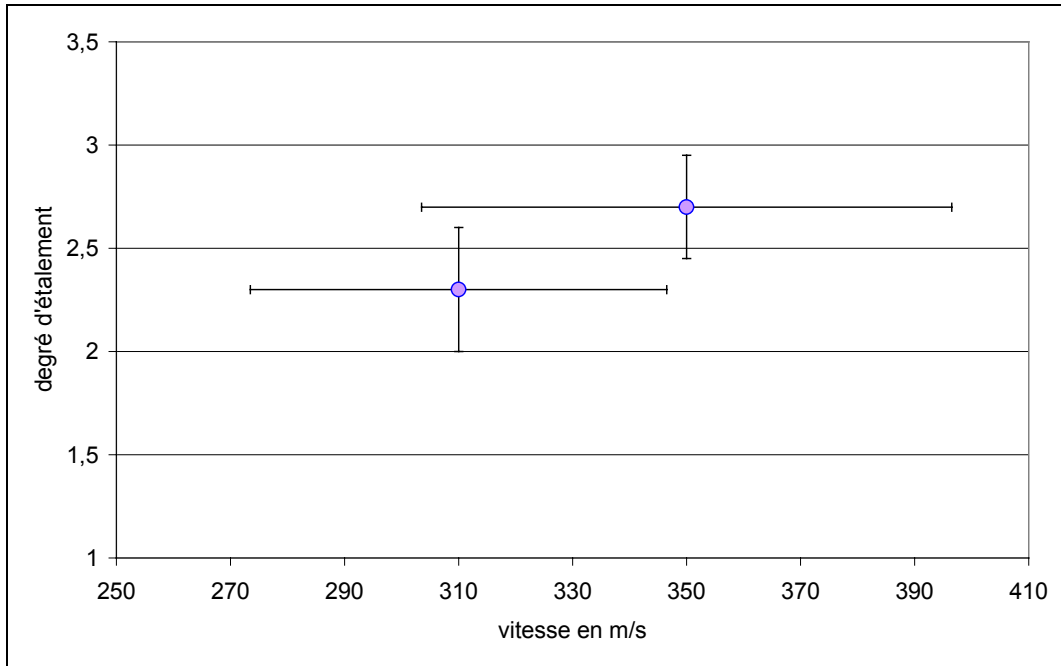


Figure III-31 : Degré d'étalement en fonction de la vitesse d'impact pour les deux conditions de projection sélectionnées à la suite de l'optimisation effectuée à la pression atmosphérique.

L'augmentation de la vitesse d'impact d'environ 10% permet d'accroître de 15% le degré d'étalement des particules sur substrat préchauffé à 300°C d'après la Figure III-31.

La Figure III-32 montre qu'une augmentation du degré d'étalement, dans ce cas là (augmentation de la vitesse d'impact à température moyenne d'impact constante), se traduit par une augmentation du diamètre moyen des lamelles. Par ailleurs, une diminution de leur épaisseur peut aussi s'observer.

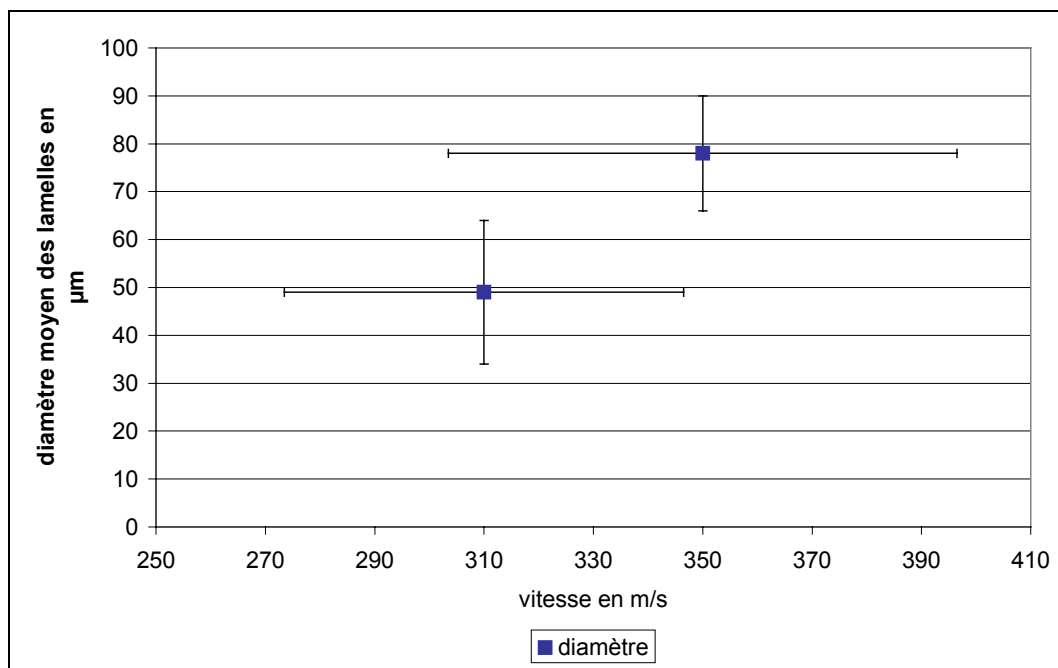


Figure III-32 : Diamètre moyen des lamelles en fonction de la vitesse d'impact pour les deux conditions de projection sélectionnées à la suite de l'optimisation effectuée à la pression atmosphérique

Ces analyses montrent bien que l'énergie cinétique d'impact se transforme en énergie visqueuse d'étalement lorsque la température des particules à l'impact reste supérieure à la température de fusion, ce qui augure d'un bon contact interlamellaire lors de l'élaboration de dépôts.

III.4.2.2 Projection par plasma d'arc sous pression réduite :

a) Influence de la pression :

La Figure III-33 représente l'évolution du degré d'étalement pour deux paramètres plasma différents chacun à deux pressions différentes

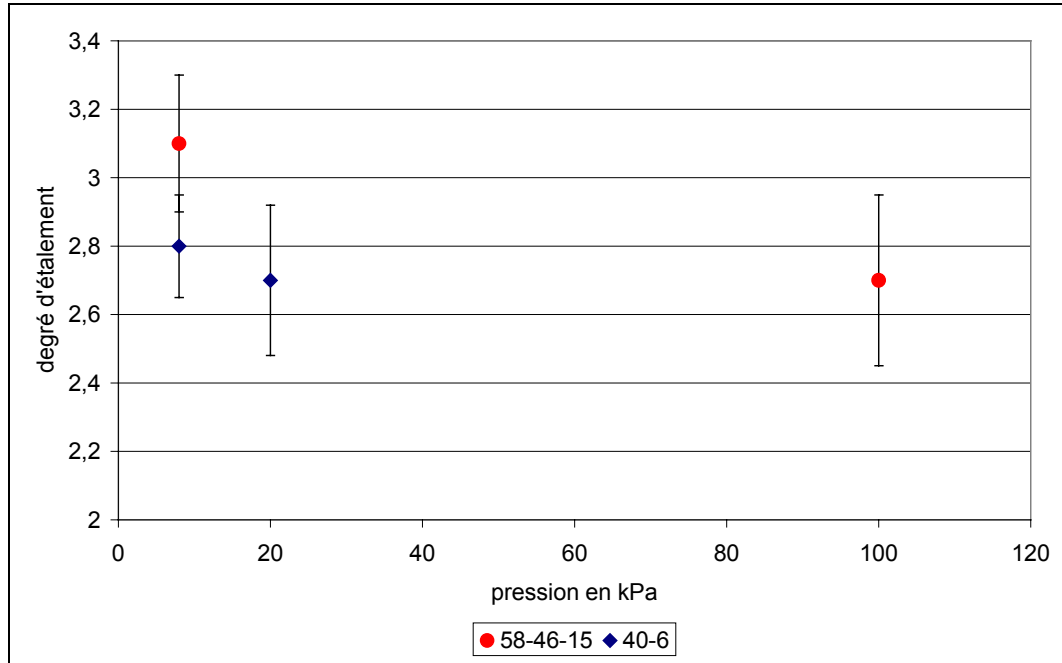


Figure III-33 : Evolution du degré d'étalement sous différentes pressions pour deux paramètres plasma.

En rouge, les paramètres plasma sont ceux optimisés à 100 mm (58,8-46,2-15), lors de l'optimisation sous air à la pression atmosphérique. Les vitesses et températures moyennes d'impact sont respectivement à la pression atmosphérique et à 8 kPa : 350+/-46,5 et 200+/-42,5 m/s pour la vitesse et 3150+/-85 et 2400+/-400 °C pour la température.

En bleu, les paramètres plasma sont les paramètres témoins à 175 mm (40-0-6). Les vitesses et températures moyennes d'impact sont respectivement pour des pressions de 8 kPa et de 20 kPa : 165+/-35 et 145+/-40 m/s pour la vitesse et 2330+/-300 et 2585+/-245 °C pour la température.

A priori, dans les deux cas, le degré d'étalement à basse pression est meilleur que celui obtenu à pression plus élevée. Cependant, en ce qui concerne les paramètres plasma (58,8-46,2-15), la Figure III-34 et le Tableau III-22 montrent que le diamètre moyen et l'épaisseur moyenne des lamelles sous pression réduite sont nettement inférieurs à ceux obtenus à la pression atmosphérique. Ce qui induit qu'une partie des particules ne sont pas collectées.

Tableau III-22 : Propriétés des particules à l'impact et des lamelles résultantes.

Ar en (NL/min)	He en (NL/min)	H ₂ (NL/min)	Pression (kPa)	Vitesse (m/s)	Température (°C)	Diamètre (µm)	Epaisseur (µm)	degré d'étalement
58,8	46,2	15	8	200+/-42,5	2400+/-400	61+/-13	1,3+/-0,15	3,1+/-0,2
58,8	46,2	15	100	350+/-46,5	3155+/-80	78+/-12	2,6+/-0,45	2,7+/-0,25
40	0	6	8	165+/-35	2330+/-300	58+/-8,5	1,7+/-0,15	2,8+/-0,15
40	0	6	20	145+/-40	2585+/-245	49+/-6,5	1,75+/-0,3	2,7+/-0,22

Une explication possible à ce phénomène peut être donnée en observant la forme générale des lamelles obtenues sous pression réduite.

La Figure III-34 montre en effet (b) que les lamelles élaborées à une pression de 8 kPa ont une forme relativement déchiquetée avec de nombreux « doigts » d'écoulement et des éclaboussures tout autour. Par ailleurs, celles-ci semblent présenter un centre sans matière ce qui correspondrait à un centre de particule infondu éjecté lors de la manipulation des plaquettes. Ceci expliquerait la faible épaisseur de lamelle conjuguée à un faible diamètre en plus du possible rebond des grosses particules insuffisamment fondues.

Cet aspect est tout à fait envisageable car la température moyenne des particules à l'impact est nettement inférieure à la température de fusion et montre qu'une vitesse d'impact élevée des particules conjuguée à un préchauffage du substrat n'est pas suffisante à l'obtention d'un bon étalement des particules.

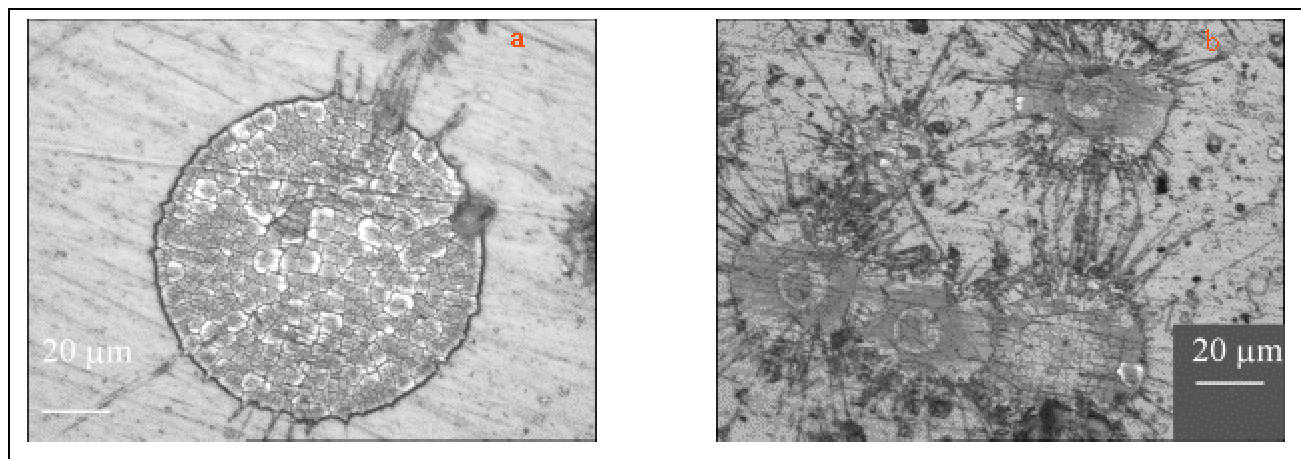


Figure III-34 : Forme des lamelles élaborées avec un mélange Ar-He-H₂ (59-46-15NL/min) a) pression atmosphérique ; b) 8 kPa

Pour les paramètres plasma (Ar-H₂ 40-6 NL/min), les phénomènes observés sont similaires à une moindre échelle comme le montre la Figure III-34 et le Tableau III-22 car les résultats obtenus pour les deux pressions étudiées se confondent dans les barres d'erreurs. Mais il semblerait toutefois que l'augmentation de la pression permette l'obtention de lamelles ayant une forme un peu plus cylindrique (b).

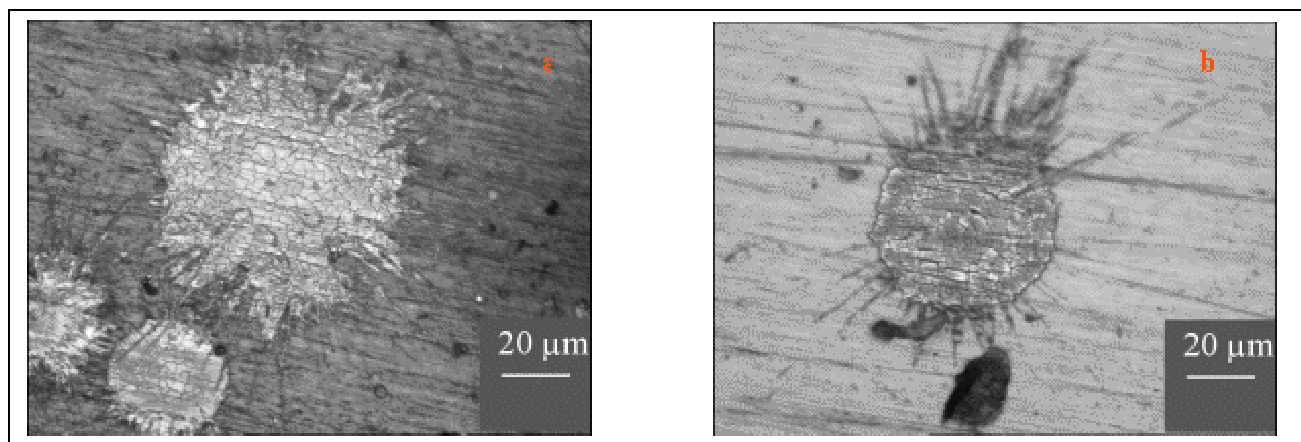


Figure III-35 : Forme des lamelles élaborées avec un mélange Ar-H₂ (40-6 NL/min) a) 8kPa; b) 20kPa

b) Influence de la nature du mélange plasmagène :

La Figure III-36 et le Tableau III-23 montrent l'impact de la nature du mélange plasmagène sur la forme et les caractéristiques des lamelles.

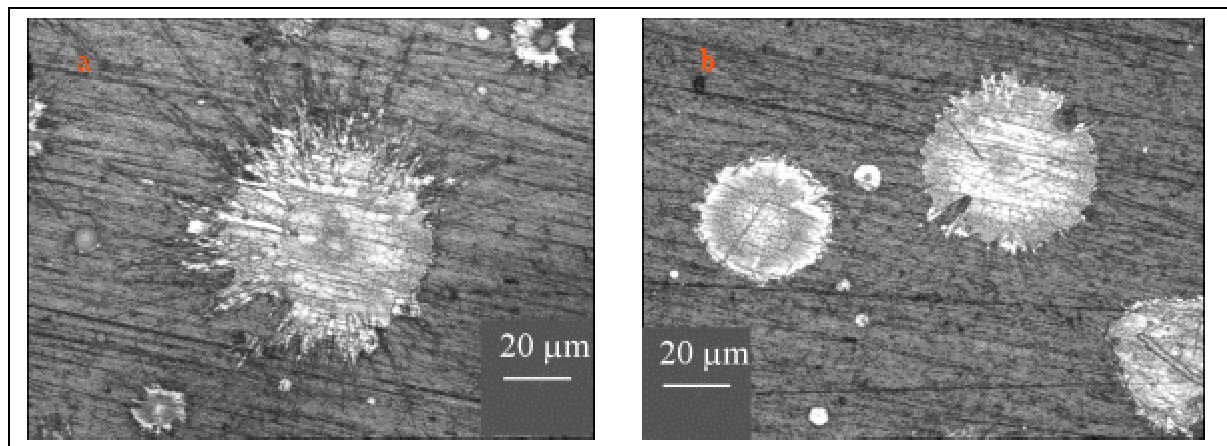


Figure III-36 : Forme des lamelles à 8kPa et une distance de projection de 175 mm a) pour la conditions témoin ; b) pour un mélange Ar-He-H₂ (24-28,5-7,5 NL/min)

Tableau III-23 : Caractéristique des lamelles obtenues à 8 kPa et 175 mm

Ar (NL/min)	He en (NL/min)	H ₂ en (NL/min)	Vitesse (m/s)	Température (°C)	Diamètre (µm)	Epaisseur (µm)	degré d'étalement
40	0	6	165+/-35	2330+/-300	58+/-8,5	1,7+/-0,15	2,8+/-0,15
24	28,5	7,5	150+/-35	2470+/-235	46+/-10	1,6+/-0,15	2,7+/-0,2

A priori, il semblerait que, vu les barres d'erreur, le seul impact visible du changement de la nature du gaz plasmagène soit la forme générale des lamelles. Celles-ci, au vu de la Figure III-36, semblent présenter moins d'éclaboussures et de « doigts » d'écoulement lors de l'utilisation du mélange Ar-He-H₂.

c) Influence de l'utilisation d'un gaz de déviation :

La Figure III-37 et la Figure III-38 montrent que l'utilisation d'un gaz de déviation permet d'augmenter le degré d'étalement des particules car elle permet d'éliminer les particules mal fondues qui passent en périphérie du jet, surtout les petites. Donc statistiquement, l'utilisation de cette barrière permet d'améliorer l'étalement car les particules s'étalant mal sont exclues. De plus, cela peut correspondre à une température moyenne plus élevée des particules juste avant l'impact.

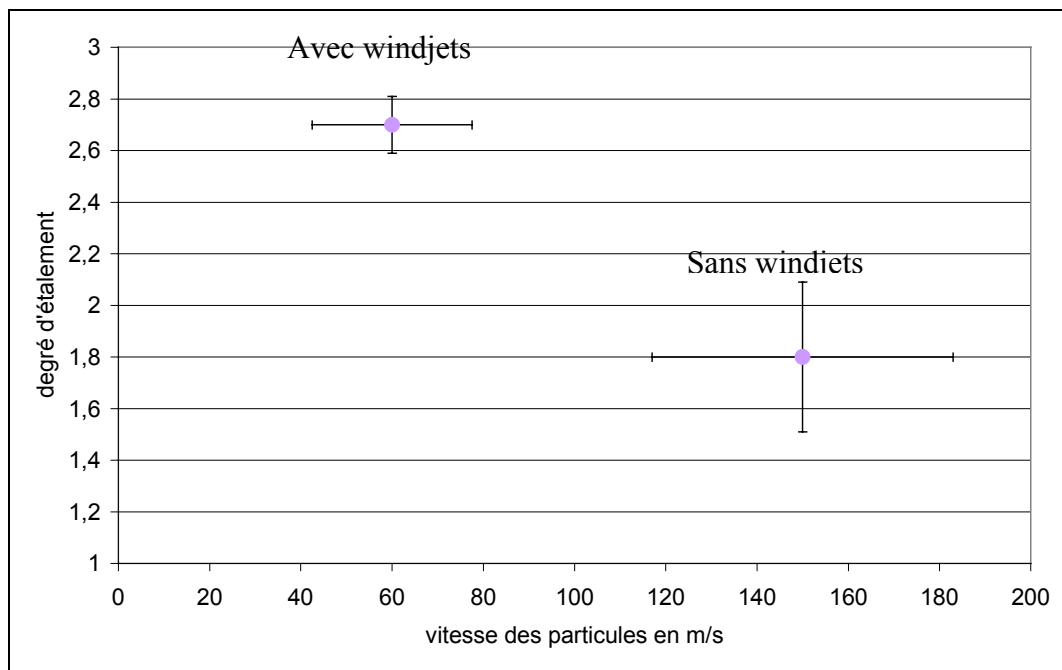


Figure III-37 : Evolution du degré d'étalement en fonction de la vitesse des particules à l'impact due à l'utilisation ou non d'un déviateur de jet pour les conditions témoin à 8kPa et une distance de projection de 325 mm.

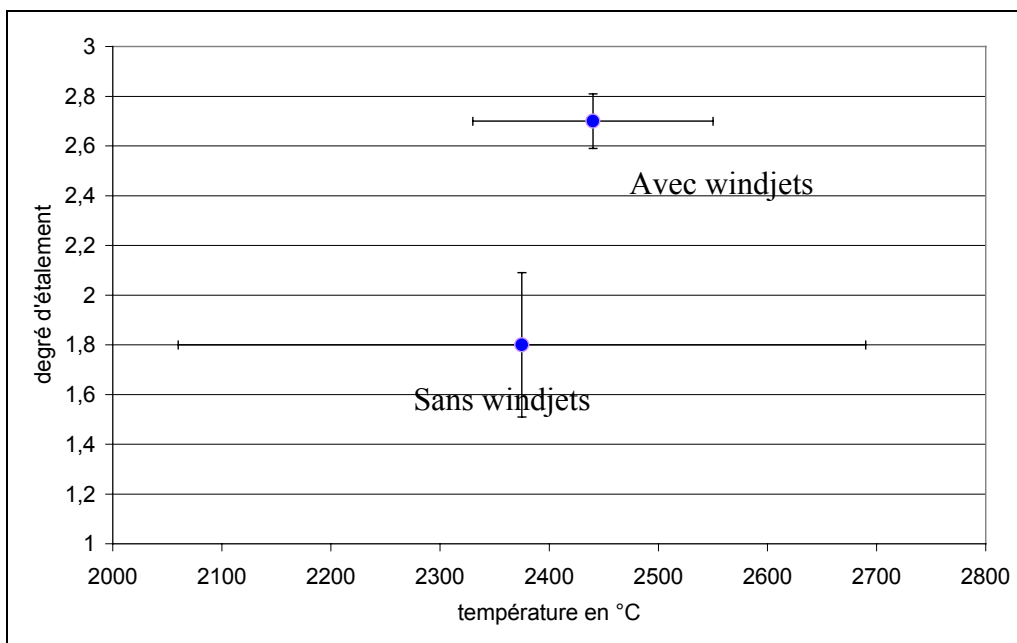


Figure III-38 : Evolution du degré d'étalement en fonction de la température des particules à l'impact due à l'utilisation ou non d'un déviateur de jet pour les conditions témoin à 8kPa et une distance de projection de 325 mm

Cette augmentation du degré d'étalement se traduit, cette fois-ci, normalement par une augmentation du diamètre à l'impact et une diminution de leur épaisseur comme le montre la Figure III-39.

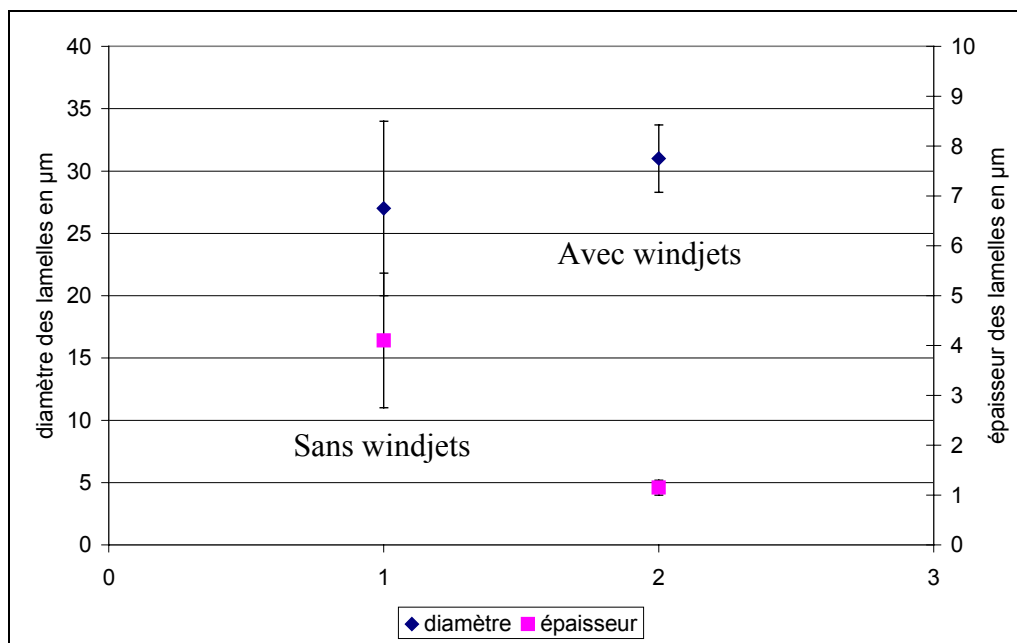


Figure III-39: Evolution du diamètre moyen des particules sans l'utilisation d'un déviateur de jet (1) ou avec (2) pour les conditions témoin à 8kPa et une distance de projection de 325 mm

La Figure III-40 permet d'expliquer ce phénomène. En effet, on peut observer sur la figure (a) la présence de lamelles en forme de « limace » qui vu la distance de projection élevée de 325 mm doivent être des particules re-solidifiées avant l'impact, ce qui engendre un mauvais contact, donc un mauvais étalement.

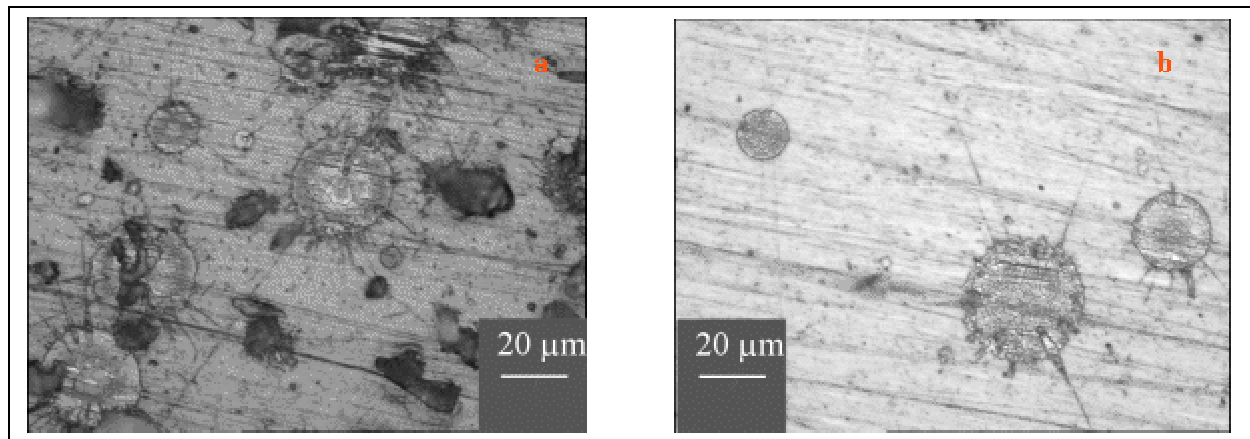


Figure III-40 : Forme des lamelles pour les conditions témoin à 8kPa et une distance de projection de 325 mm ; a) sans déviateur de jet ; b) avec un déviateur de jet

L'utilisation de « Windjets » permet de dévier ces particules (particules les plus froides) et entraîne que seules les particules bien fondues viennent s'étaler sur le substrat comme on peut l'observer sur la figure (b). Ceci permet d'avoir une sélection des particules et d'avoir un bon étalement de celles-ci ce qui dans le cas des conditions témoins Ar-H₂ conduit à l'obtention d'un dépôt relativement dense actuellement utilisé dans l'élaboration des SOFC. Ce qui montre bien qu'un bon étalement permet de bons contacts interlamellaires.

III.4.3 Synthèse des résultats :

L'étude de la forme et des caractéristiques des lamelles élaborées grâce aux paramètres de projection optimisés lors de l'étude des propriétés des particules à l'impact permet de dégager les conclusions suivantes.

A la pression atmosphérique, l'augmentation de la vitesse des particules à l'impact en conservant celles-ci à une température supérieure à la température de fusion est a priori favorable à l'obtention de lamelles ayant une grande surface spécifique d'épaisseur relativement faible de l'ordre de 2 µm synonyme de refroidissement rapide et donc favorable à de bon contact interlamellaire ce qui doit être confirmé lors de l'élaboration de dépôt.

En effet, l'élaboration de lamelles à partir des paramètres de projection optimisés sous air à la pression atmosphérique (c'est à dire une distance de projection de 100 mm, une tuyère Mach 2,5, une injection des particules interne avec un injecteur de diamètre interne 1,2 mm, une diffusion axiale des gaz, des mélanges plasmagènes Ar-He-H₂ respectivement 58,8-46-15 ; et 45-31,5-13,5) montre que l'utilisation du premier mélange plasmagène permet d'augmenter la vitesse moyenne des particule à l'impact de 10% par rapport à l'utilisation du second mélange (310 m/s contre 350 m/s) ce qui permet une augmentation de 15 % du degré d'étalement sur substrat préchauffé au dessus de la température de transition. Par ailleurs, dans les deux cas, les particules ayant une température de surface quasi identique et une structure présentant la preuve d'un bon état de fusion à l'impact, l'étalement des particules semble bien essentiellement conditionné par la vitesse d'impact des particules sur le substrat.

Notons que l'utilisation des paramètres plasmagènes Ar-He-H₂ (58,8-46-15) sous pression réduite (8 kPa) montre que la diminution de la température de surface moyenne des particules à l'impact entraîne une diminution du diamètre moyen des lamelles avec cependant un degré d'étalement élevé ce qui souligne qu'avec ce procédé seules les particules de faible diamètre initial présentent un état de fusion suffisant leur permettant de s'étaler sur le substrat. Il est possible que les autres particules non traitées viennent rebondir sur le substrat ou n'adhèrent pas suffisamment pour qu'on puisse les observer. Les particules ne présentant pas un bon état de fusion pourront être à l'origine, lors de l'élaboration de dépôts, de la présence de porosité ou de défauts.

Sous pression réduite, les lamelles présentent une forme beaucoup plus déchiquetée due principalement à une température des particules à l'impact beaucoup plus faible qu'à la pression atmosphérique (< 2800K) et certaines présentent un centre infondu.

En considérant, le diamètre moyen des particules collectées et le degré d'étalement, il semblerait que la projection sous vide partiel soit favorable à un bon étalement des particules et un bon contact interlamellaire (l'épaisseur moyenne des lamelles est inférieure à 2 μm sauf pour la projection effectuée à 325 mm). Cependant, le diamètre moyen des lamelles laisse à penser qu'une partie des particules ne sont pas traitées, ce qui peut être préjudiciable à l'obtention de dépôts exempts de défauts car les particules partiellement ou non traitées peuvent venir se coller sur le substrat en créant des défauts et de mauvais contact interlamellaires pouvant induire une mauvaise conductivité ionique.

Cependant, l'utilisation de mélange ternaire et de « windjets » permet d'améliorer l'étalement. Par ailleurs, l'utilisation de « windjets », éliminant les particules mal fondues, permet d'obtenir des lamelles quasi-cylindriques et réduit la présence d'infondus. Sachant qu'actuellement les électrolytes sont élaborés à 8 kPa, 325 mm, un mélange Ar-H₂ et des « windjets » ce qui correspond à un degré d'étalement de l'ordre de 2,7 ; une distance de projection de 175 mm permettrait au vu de cette analyse d'obtenir un degré d'étalement équivalent sans avoir à utiliser de jet de déviation (dont le rôle principal est d'éviter la présence de particules non-fondues ou re-solidifiées). Néanmoins, il est possible que cette distance de projection ne soit pas adaptée à ce procédé car sous pression réduite, le jet de plasma est relativement long et chaud ce qui peut poser des problèmes de chocs thermiques et des fissurations lors de l'élaboration de l'électrolyte directement sur l'anode.

Par conséquent, au vu des résultats précédents, il est donc envisageable qu'à la pression atmosphérique sous air l'utilisation de vitesses de particules à l'impact élevées avec une température supérieure à la température de fusion conjuguée à l'utilisation de « windjets » permettent d'élaborer des dépôts présentant des propriétés leur permettant d'être utilisé comme électrolyte pour les SOFC.

III.5 Conclusion :

L'optimisation des paramètres de projection par plasma d'arc sous air à la pression atmosphérique et par plasma d'arc sous vide partiel a permis d'obtenir pour le premier procédé des vitesses moyennes de particules à l'impact de l'ordre de 350 m/s avec une température de surface moyenne de l'ordre de 3150°C et pour le deuxième procédé des vitesses moyennes de particules à l'impact comprise entre 150 et 200 m/s avec une température de surface moyenne comprise entre 2300 et 2600°C, c'est à dire en dessous de la température de fusion de YSZ.

L'étude des lamelles a confirmé l'importance sur le mode d'étalement des particules de l'utilisation de vitesses de particules à l'impact élevée avec une température supérieure à la température de fusion. Grâce à une comparaison avec les paramètres usuels d'élaboration d'électrolytes par projection par plasma d'arc sous pression réduite, les résultats obtenus à l'air libre permettent d'envisager l'élaboration de dépôts denses par projection par plasma d'arc à la pression atmosphérique.

Il s'agit désormais de confirmer ces résultats par l'élaboration de dépôts, leur caractérisation tant d'un point de vue microstructural qu'électrochimique par des mesures respectivement de porosité et de conductivité ionique ce qui fait l'objet du chapitre V.

Chapitre IV : La projection par plasma inductif supersonique.

IV.1 Introduction :

Tout comme pour la projection par plasma d'arc, en projection par plasma inductif, afin d'élaborer des dépôts de YSZ denses, le même objectif, à savoir augmenter les vitesses des particules à l'impact en gardant la température de celles-ci au-dessus de la température de fusion, a été poursuivi.

Le procédé de projection par plasma RF permet d'avoir des particules bien fondues mais avec une vitesse n'excédant pas les 50 m/s à l'impact. Par conséquent ces dernières années s'est développé un nouveau procédé le RF supersonique. Ce procédé grâce à l'adaptation d'une tuyère supersonique (convergent-divergent) sur une torche RF classique de type PL35 permet de multiplier par un facteur 8 ou 10 la vitesse des particules à l'impact par rapport au mode subsonique tout en conservant la plupart des avantages du procédé RF. *[Boulos, 1997], [Léveillé et al, 2003]*

Cependant, bien que *[Mailhot et al, 1998]* aient montré la possibilité d'élaborer des dépôts de YSZ denses, certains problèmes inhérents au procédé existent.

En effet, la projection par plasma inductif en mode supersonique permet d'avoir des particules juste avant l'impact présentant un bon état de fusion et une vitesse relativement élevée (voir II.4.1.2). Cependant un problème d'injection se pose lors de la projection de particules fines ou ultra-fines en mode supersonique car avec des petites particules la divergence du jet de poudre en sortie d'injecteur est telle qu'elle provoque des dépôts sur le convergent de la tuyère, surtout quand l'injecteur est positionné suffisamment haut dans la torche de manière à permettre une bonne fusion des particules.

La première partie traite des travaux effectués afin d'optimiser l'injection des particules hors plasma par le biais de l'étude des particules en vol. Ces travaux ont mené au développement d'un nouveau type d'injecteur présenté et étudié hors plasma dans cette première partie. L'optimisation de l'injection des particules dans le plasma fait l'objet de la deuxième partie. La troisième et la dernière partie traitent respectivement de l'optimisation des paramètres de projection et de l'élaboration des lamelles qui en découle.

IV.2 Optimisation des conditions d'injection hors plasma :

IV.2.1 Cas d'un injecteur classique simple flux.

IV.2.1.1 Théorie simplifiée :

Afin d'avoir une idée des vitesses de gaz en sortie de sonde d'injection, des calculs simples de mécanique des fluides ont été effectués.

Des hypothèses simples ont été faites afin d'obtenir les vitesses théoriques du gaz en sortie de la sonde d'injection, ces hypothèses sont les suivantes :

- L'écoulement est considéré comme continu.
- Le gaz est assimilé à un gaz parfait
- La hauteur initiale se situe à $Z_{\text{initial}} = 0$ m et la position finale à $Z_{\text{final}} = 0,35$ m ce qui correspond à la longueur de la sonde d'injection.
- La pression initiale est considérée comme étant égale à la pression atmosphérique en considérant les pertes de charges dues au transport du gaz jusqu'à l'entrée de l'injecteur (la pression en sortie de bouteille étant de $730 \cdot 10^2$ kPa), la pression finale est égale à 30 kPa ce qui correspond à la pression dans la chambre de confinement plasma.

L'équation théorique qui est utilisée pour faire ces calculs est celle des fluides compressibles, dite expression de St Venant (IV-1) qui s'énonce :

$$(IV-1) \quad v_{\text{finale}} = \sqrt{2 \cdot \left(\frac{\gamma}{\gamma-1}\right) \cdot \left(\frac{P_{\text{initiale}}}{\rho}\right) \cdot \left[1 - \left(\frac{P_{\text{finale}}}{P_{\text{initiale}}}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}\right]}$$

Où γ est la constante isentropique des gaz et ρ la masse volumique du gaz (kg/m^3), v étant la vitesse du gaz en sortie d'injecteur (m/s) et p_i les pressions (Pa).

Cette équation nous permet d'avoir une idée de la vitesse des gaz froids en sortie d'injecteur. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau IV-1.

La vitesse d'entrée est calculé grâce la formule suivante pour un diamètre interne d'injecteur de 4 mm.

$$(IV-2) \quad \dot{m} = \rho \cdot v \cdot S$$

où \dot{m} est le débit massique (kg/s), ρ la masse volumique (kg/m³) et S la section de l'injecteur (m²)

Tableau IV-1 : Vitesse théorique du gaz en entrée et sortie de sonde

vitesse du gaz en entrée de sonde (m/s)		vitesse du gaz en sortie de sonde (m/s)		vitesse du son en sortie de sonde (m/s)	
Ar	He	Ar	He	Ar	He
1,3	1,3	326,9	1033,1	322	1019
6,7	6,7	327,3	1033,2	322	1019
13,3	13,3	327,4	1033,3	322	1019

Ces calculs simples montrent que les gaz atteignent une vitesse élevée en sortie d'injecteur malgré une faible vitesse initiale d'entrée, ceci étant principalement du à la différence de pression entre l'entrée et la sortie de l'injecteur et pouvant expliquer en partie la divergence du jet de particules en sortie de l'injecteur. En effet, à cause de ces vitesses élevées, le jet de gaz est en régime turbulent, ce qui facilite les collisions des particules sur la paroi de l'injecteur ou entre elles et entraîne la divergence du jet de particules en sortie.

IV.2.1.2 Validation expérimentale des paramètres :

a) Paramètres expérimentaux :

Il s'agit ici de faire varier différents paramètres afin de voir leur impact sur la distribution de vitesse et la distribution granulométrique des particules injectées ainsi que sur leur angle de divergence en sortie de sonde. Les mesures sont effectuées en sortie d'injecteur (2 mm).

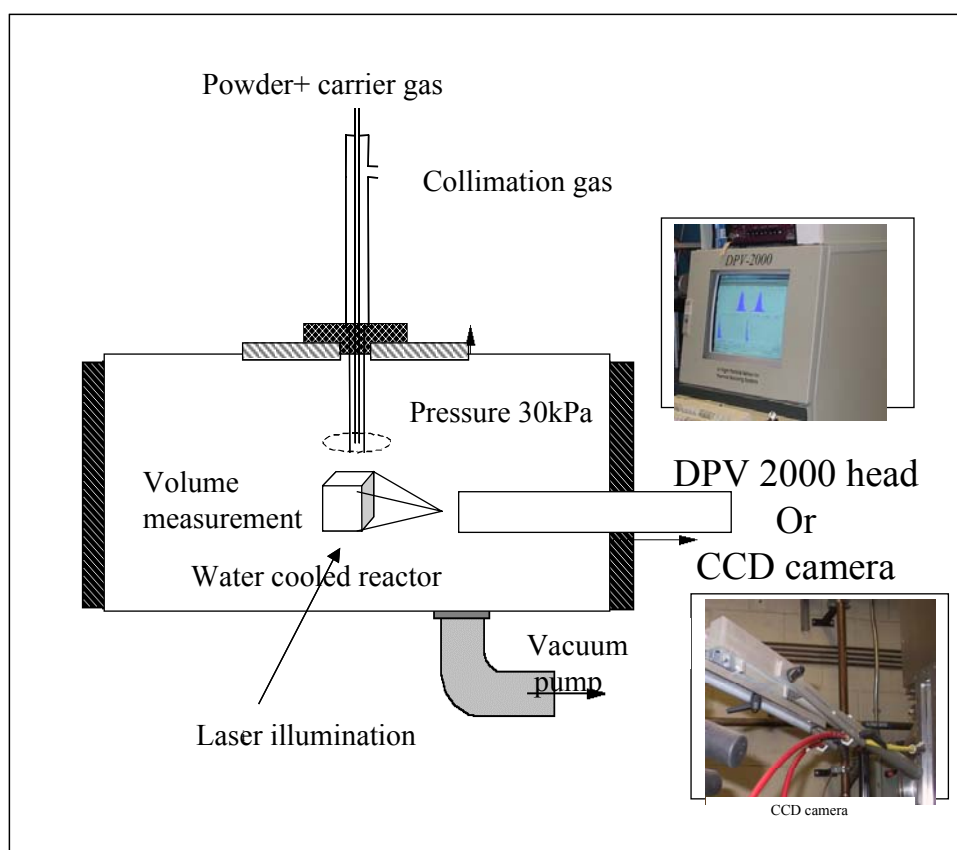


Figure IV-1 : Dispositif expérimentale de mesure des propriétés des particules en sortie d'injecteur hors plasma.

Les paramètres variables sont le diamètre de la sonde d'injection (1 et 4 mm), les vitesses du gaz à l'entrée de l'injecteur, qui sont identiques pour les deux gaz porteurs utilisés : l'argon et l'hélium.

Les différentes variables expérimentales sont présentées dans le Tableau IV-2.

Tableau IV-2 : Paramètres expérimentaux pour différents diamètres de sondes d'injection (gaz utilisés, Argon et Hélium).

diamètre interne de la sonde (mm)	Débit massique du gaz porteur (kg/s)	Nature du gaz porteur	Section efficace de l'injecteur (m ²)	vitesse moyenne à l'entrée de la sonde (m/s)	Reynolds dans l'injecteur	Vitesse du gaz en sortie d'injecteur (m/s)	Vitesse du son en sortie d'injecteur (m/s)
4	2,98E-05	Ar	1,26E-05	1,3	431	326,9	322
4	1,49E-04	Ar	1,26E-05	6,6	2150	327,3	322
4	2,97E-04	Ar	1,26E-05	13,3	4300	327,4	322
1	1,86E-06	Ar	7,86E-07	1,3	108	326,9	322
1	9,29E-06	Ar	7,86E-07	6,6	538	327,3	322
1	1,86E-05	Ar	7,86E-07	13,3	1075	327,4	322
4	2,99E-06	He	1,26E-05	1,3	48	1033,1	1019
4	1,49E-05	He	1,26E-05	6,6	237	1033,2	1019
4	2,98E-05	He	1,26E-05	13,3	475	1033,3	1019
1	1,87E-07	He	7,86E-07	1,3	12	1033,1	1019
1	9,32E-07	He	7,86E-07	6,6	59	1033,2	1019
1	1,86E-06	He	7,86E-07	13,3	119	1033,3	1019

Notons que la vitesse des gaz en sortie de l'injecteur est supérieure à la vitesse du son principalement à cause des approximations effectuées dans la formule de St Venant permettant d'avoir une idée de l'ordre de grandeur des vitesses de gaz en sortie d'injecteur.

b) Analyse des résultats :

i) Influence de la vitesse d'entrée des gaz dans l'injecteur :

La Figure IV-2 représente les répartitions granulométriques relatives (car obtenus avec les mêmes réglages du DPV 2000) obtenues résultant de différentes vitesses d'entrée de gaz pour un injecteur de diamètre interne 4 mm. (mesures effectuées en sortie d'injecteur).

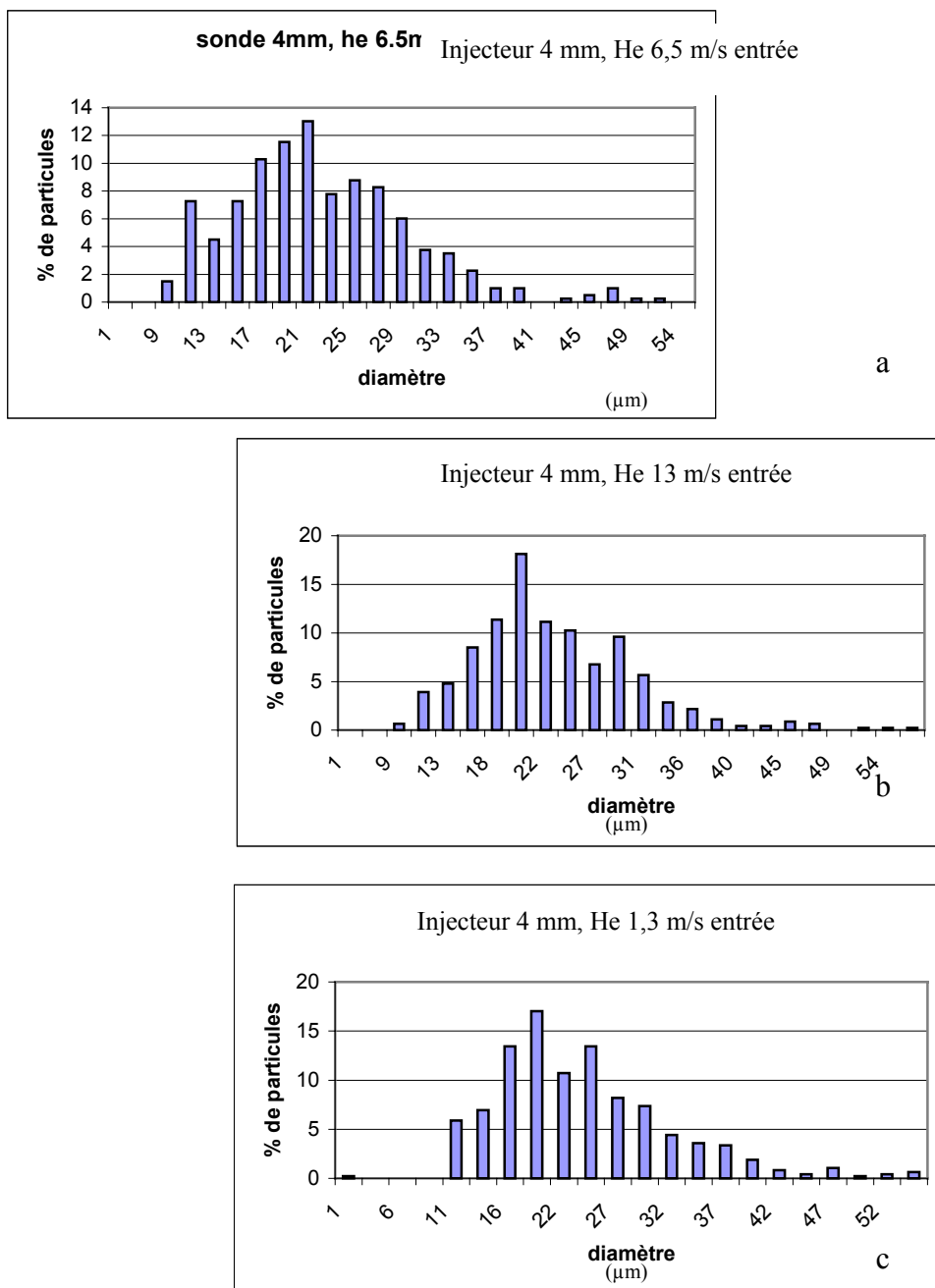


Figure IV-2 : Répartition granulométrique des particules pour trois types de vitesse d'entrée de gaz.

Il apparaît que la vitesse d'injection de l'hélium influence peu le diamètre moyen des particules observées mais qu'à vitesse plus élevée la répartition des particules au centre du jet de gaz est plus symétrique (un phénomène identique est observé lors de l'utilisation de l'argon). En effet, à faible vitesse, seules les particules les plus grosses se retrouvent au centre du jet de poudre, c'est à dire au milieu du volume de mesure du DPV 2000. Il est possible qu'alors la vitesse des particules les plus fines ne soit pas axiale (ou non perpendiculaire à l'axe du jet) ce qui peut entraîner un temps entre les mesures plus long et conduit à une vitesse des petites particules sous évaluée.

A vitesse de gaz plus élevée les particules les plus fines suivent les lignes de courant du gaz en subissant moins de chocs donc se retrouvent plus centrées au sein du flux gazeux (i.e dans le volume de mesure du DPV 2000). Ceci est vrai pour les deux diamètres internes d'injecteur étudiés.

Ceci montre qu'une vitesse élevée du gaz porteur limite la ségrégation granulométrique du jet de particules. Ce qui est confirmé par ailleurs, par un flux beaucoup plus élevé de particules passant dans le volume de mesure. L'augmentation de la vitesse du gaz porteur semble donc permettre un meilleur confinement du jet de particules au centre du flux gazeux.

ii) Influence du diamètre interne de l'injecteur:

La Figure IV-3 montre l'influence du diamètre de la sonde d'injection pour les trois vitesses d'entrée de gaz étudiées.

Elle met en évidence que ce sont les particules de plus gros diamètre qui ont la vitesse la plus élevée quelque soit la vitesse d'entrée de gaz. Ceci est principalement dû, d'une part à l'écoulement turbulent du gaz dans l'injecteur qui entraîne les collisions et le ralentissement des petites particules (voir bibliographie) et d'autre part au fait que les petites particules sont plus sensibles à l'effet de raréfaction (effet Knudsen). En effet, pour des particules de $10\mu\text{m}$, le Knudsen est de l'ordre de 0,4.

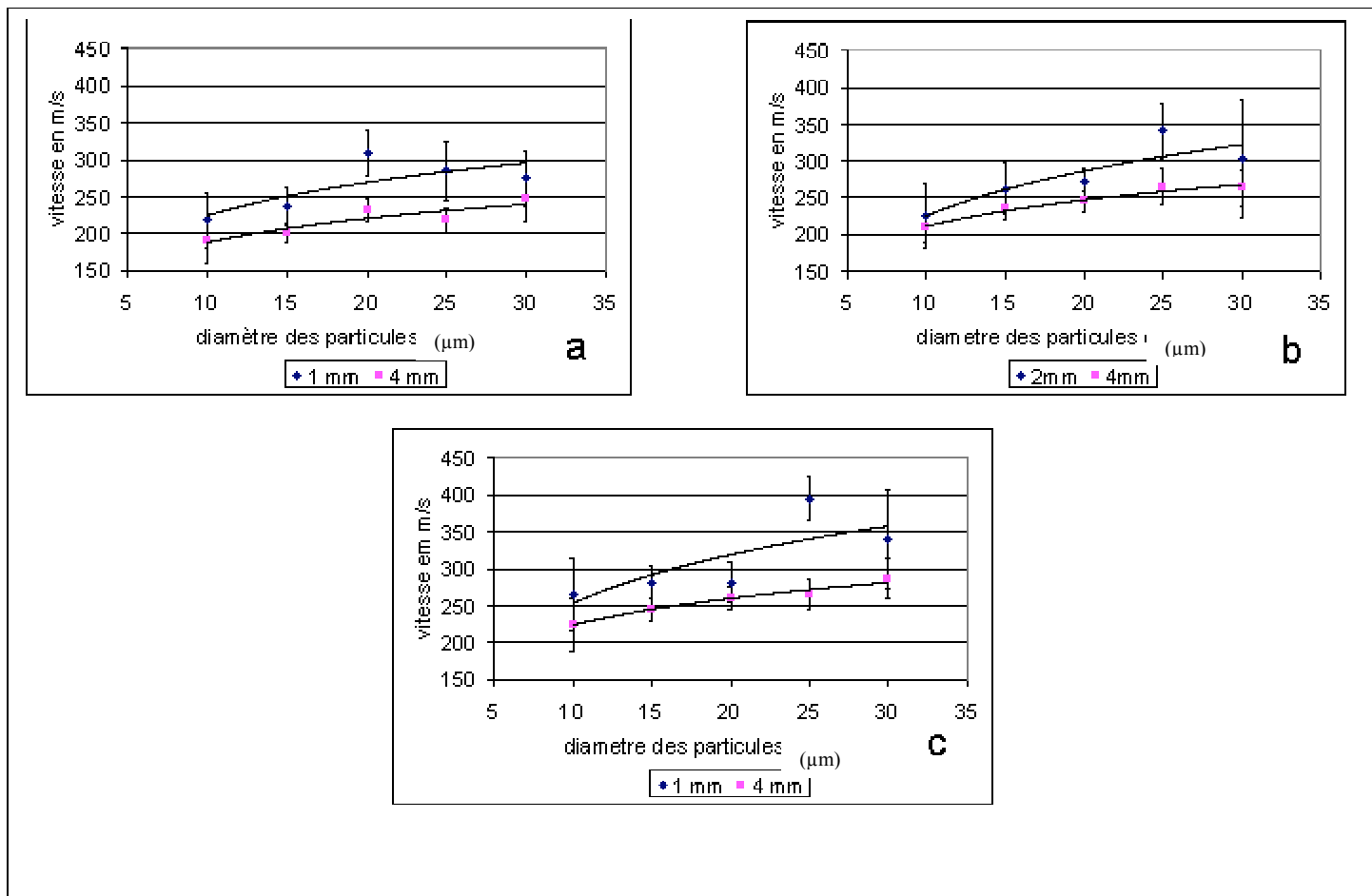


Figure IV-3 : Variation de la vitesse des particules mesurée à 2 mm de la sortie de l'injecteur en fonction de leur diamètre moyen et du diamètre d'injecteur (gaz porteur Hélium) à trois différentes vitesses d'entrée dans l'injecteur a) 1,3 m/s, b) 6,5 m/s et c) 13m/s

Il est aussi important de noter que la diminution de diamètre de la sonde d'injection permet d'augmenter, quelque soit le diamètre des particules, leur vitesse moyenne. Ces vitesses sont relativement élevées en comparaison à celles atteintes par les particules en sortie d'injecteur en plasma d'arc atmosphérique [Vardelle-A et al, 1998, b]. Ce phénomène résulte principalement de la vitesse élevée du gaz porteur due au différentiel de pression beaucoup plus élevé qu'à la projection atmosphérique, comme le montrent les calculs théoriques de vitesses de jet.

La Figure IV-4 représente la variation de la vitesse des particules en sortie d’injecteur en fonction du débit volumique de gaz pour différents diamètres de particules.

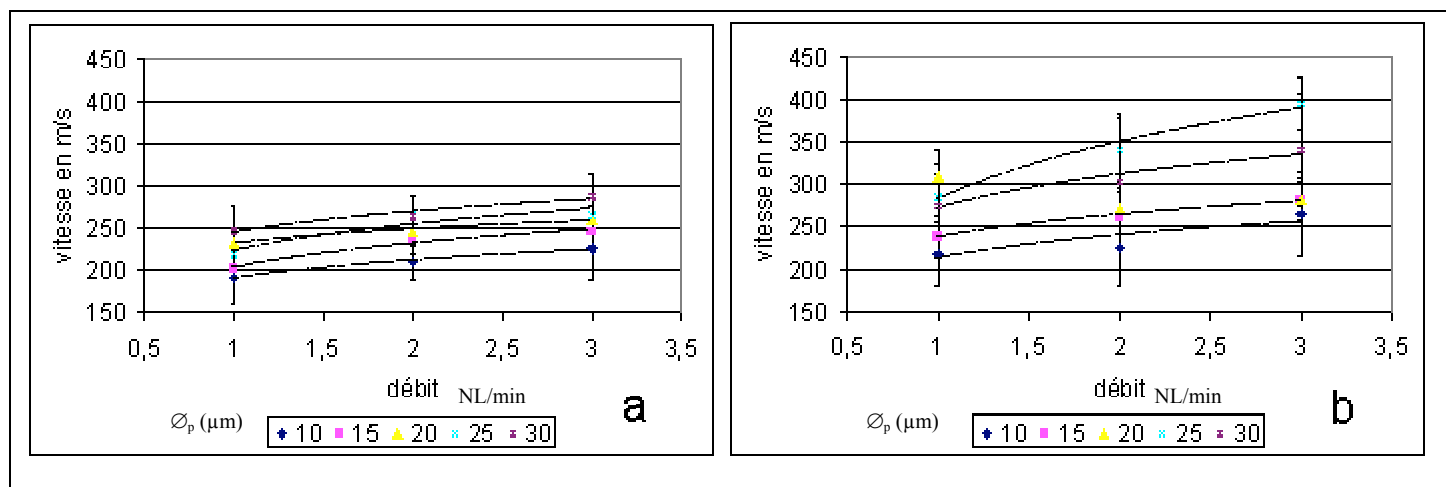


Figure IV-4 : Variation de la vitesse des particules en sortie d’injecteur en fonction du débit volumique d’hélium pour différentes granulométries a) diamètre de sonde 4mm, b) diamètre de sonde 1 mm

La Figure IV-5 montre l’évolution de la vitesse des particules en sortie d’injecteur en fonction de leur diamètre moyen.

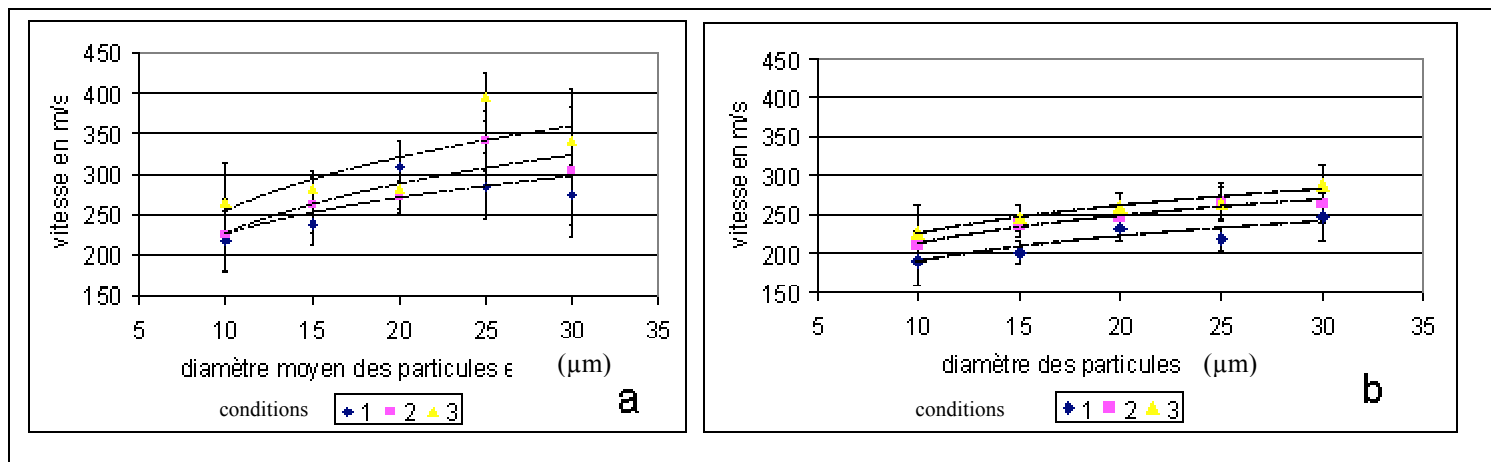


Figure IV-5 : Évolution de la vitesse des particules en sortie d’injecteur en fonction de leur diamètre moyen à différentes vitesses d’entrée d’hélium a) diamètre de sonde 1mm b) diamètre de sonde 4mm *Conditions 1, 2 et 3 respectivement 1.3m/s, 6.5m/s et 13m/s vitesses du gaz en entrée de sonde

La Figure IV-4 souligne qu’il existe une plus grande dispersion des vitesses pour un injecteur de faible diamètre lorsque la vitesse d’entrée des gaz est augmentée. La Figure IV-5

montre que les vitesses en sortie d'injecteur sont relativement plus élevées avec un injecteur de faible diamètre, l'écart étant de l'ordre de 100 m/s.

La Figure IV-6 représente l'impact de la nature du gaz porteur avec en rouge l'hélium et en bleu l'argon.

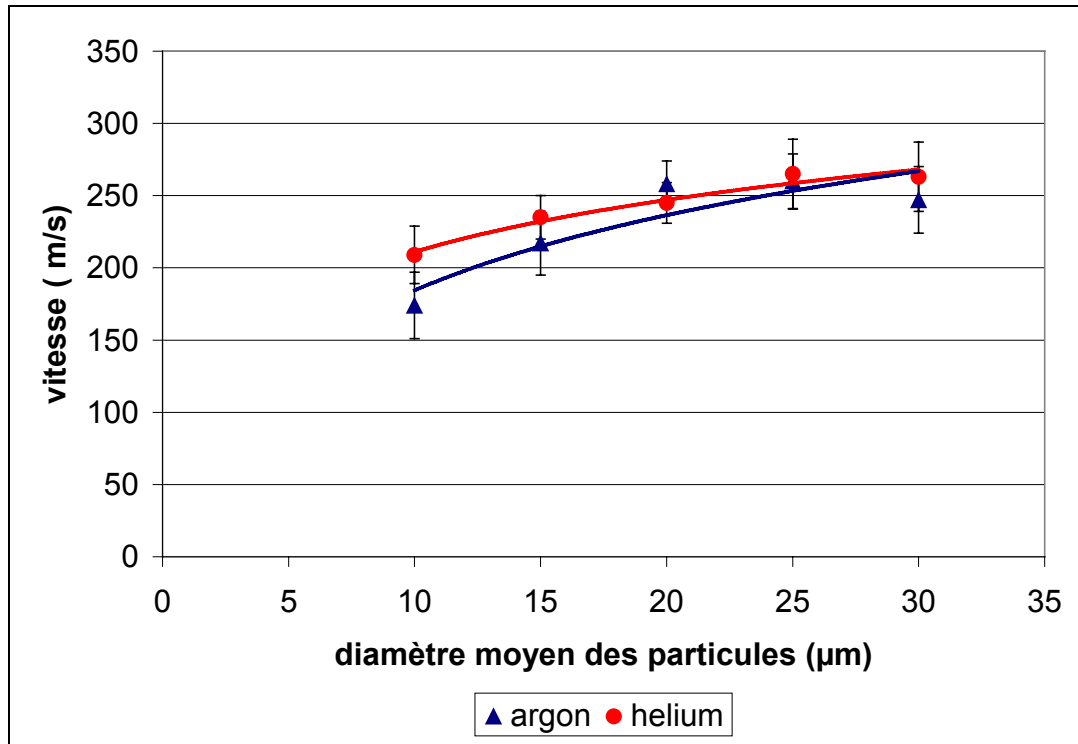


Figure IV-6 : Influence de la nature du gaz porteur

Les particules suivent le flux de gaz et atteignent une vitesse élevée quelque soit le diamètre interne de l'injecteur. La Figure IV-6 montre qu'à froid, la nature du gaz porteur n'a pas de réel effet sur la vitesse des particules et affecte seulement les particules de petits diamètres.

En effet, la nature du gaz porteur a peu d'influence car le coefficient de traînée (IV-3) de l'hélium est 8 fois plus élevé que celui de l'argon et ainsi, même si la masse spécifique est 10 fois plus faible, la force de traînée (IV-4) qui agit sur les particules en vol est semblable quel que soit le gaz porteur utilisé.

$$(IV-3) \quad C_D = \frac{24}{Re} = \frac{24 * \nu}{v * d}$$

$$(IV-4) \quad F = C_D * \frac{1}{2} * \rho * u_R^2$$

où ν est la viscosité cinématique (m^2/s) avec $\nu_{Ar} = 3,5 * 10^{-5} m^2/s$ and $\nu_{He} = 2,76 * 10^{-4} m^2/s$ à 500 K. v est la vitesse du gaz (m/s) et d est le diamètre interne de l'injecteur (m), C_D est le coefficient de traînée ($''$), ρ est la masse volumique du gaz (kg/m^3), F est la force de traînée and $u_R = u_{gaz} - u_{particule}$ (m/s)

La Figure IV-7 illustre l'aspect du jet de poudre en sortie de l'injecteur en fonction du diamètre de l'injecteur.

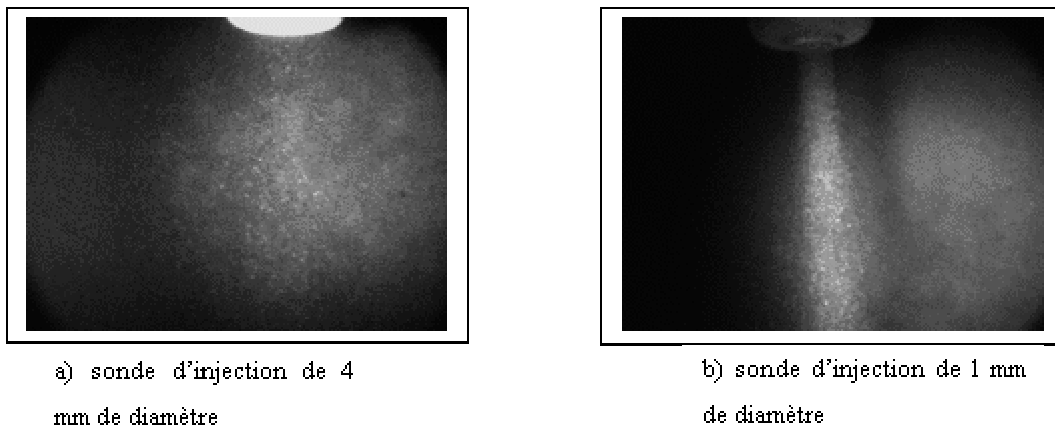


Figure IV-7 : a et b influence du diamètre interne de l'injecteur

En fait, diminuer le diamètre de l'injecteur permet d'augmenter la vitesse moyenne des particules et de diminuer la divergence du jet (Figure IV-7) par un meilleur confinement des particules les plus fines au cœur du jet ce qui corrobore les conclusions obtenues grâce à la Figure IV-3 et la Figure IV-4.

IV.2.1.3 Conclusion :

Il est intéressant de noter que la diminution du diamètre interne de l'injecteur permet une forte augmentation de la vitesse des particules pour un diamètre donné. Cependant les vitesses obtenues sont loin d'être aussi élevées que celles du gaz porteur qui varient en $1/d^2$.

Cependant, l'observation du jet de particules en sortie d'injecteur montre que malgré la diminution du diamètre interne de l'injecteur, la divergence du jet de particules reste importante.

Il s'avère donc nécessaire de modifier et d'améliorer l'injection par le développement d'un nouveau type d'injecteur, ce qui fait l'objet du paragraphe suivant.

IV.2.2 Cas d'un injecteur double flux .

IV.2.2.1 Développement d'un nouveau type d'injecteur :

Peu de recherches ont été faites sur l'optimisation de l'injection des particules dans un plasma inductif, car ce type de procédé est principalement utilisé pour déposer de grosses particules en mode subsonique. Le problème de l'injection se pose seulement en mode supersonique. En effet, avec des petites particules la divergence du jet de poudre en sortie d'injecteur est importante et peut provoquer l'occlusion complète du convergent de la tuyère.

Par ailleurs, en considérant les études effectuées sur l'injection des particules dans un plasma d'arc atmosphérique, il s'avère que plus la taille des particules est petite, plus le débit de gaz porteur doit être élevé pour permettre aux particules de pénétrer dans le jet car il faut qu'elles atteignent une quantité de mouvement suffisamment élevée pour pouvoir pénétrer dans le jet de plasma.

De plus, un injecteur de faible diamètre interne permet de faciliter l'injection mais entraîne un angle de dispersion du jet en sortie d'injecteur souvent supérieur à 30° du fait des nombreuses collisions des particules avec les parois.

Or, quelques études sur l'ICP (Inductively Coupled Plasma) [Tanaka et al, 1995] et des études effectuées en plasma d'arc atmosphérique [Vardelle-A et al, 1998, b] préconisent de diminuer le diamètre de l'injecteur et d'utiliser un gaz intermédiaire de constriction.

Donc, il a été décidé de développer un nouveau type de sonde d'injection, basé sur le principe des sondes d'atomisation secondaire. Le schéma de principe est présenté Figure IV-8.

Le nouvel injecteur est basé sur un système de confinement du jet de particules par un gaz de collimation.

Son principe est simple, la poudre est injectée dans un tube central de 1 mm de diamètre. Autour de ce tube un gaz similaire au gaz porteur de poudre ou complètement différent est injecté pour servir de gaz de confinement. Ce gaz intermédiaire confine la poudre et son gaz porteur en sortie du tube central afin de limiter la divergence du jet de poudre.

L'étude des caractéristiques du jet de particules obtenu avec cet injecteur est présentée dans les paragraphes suivants.

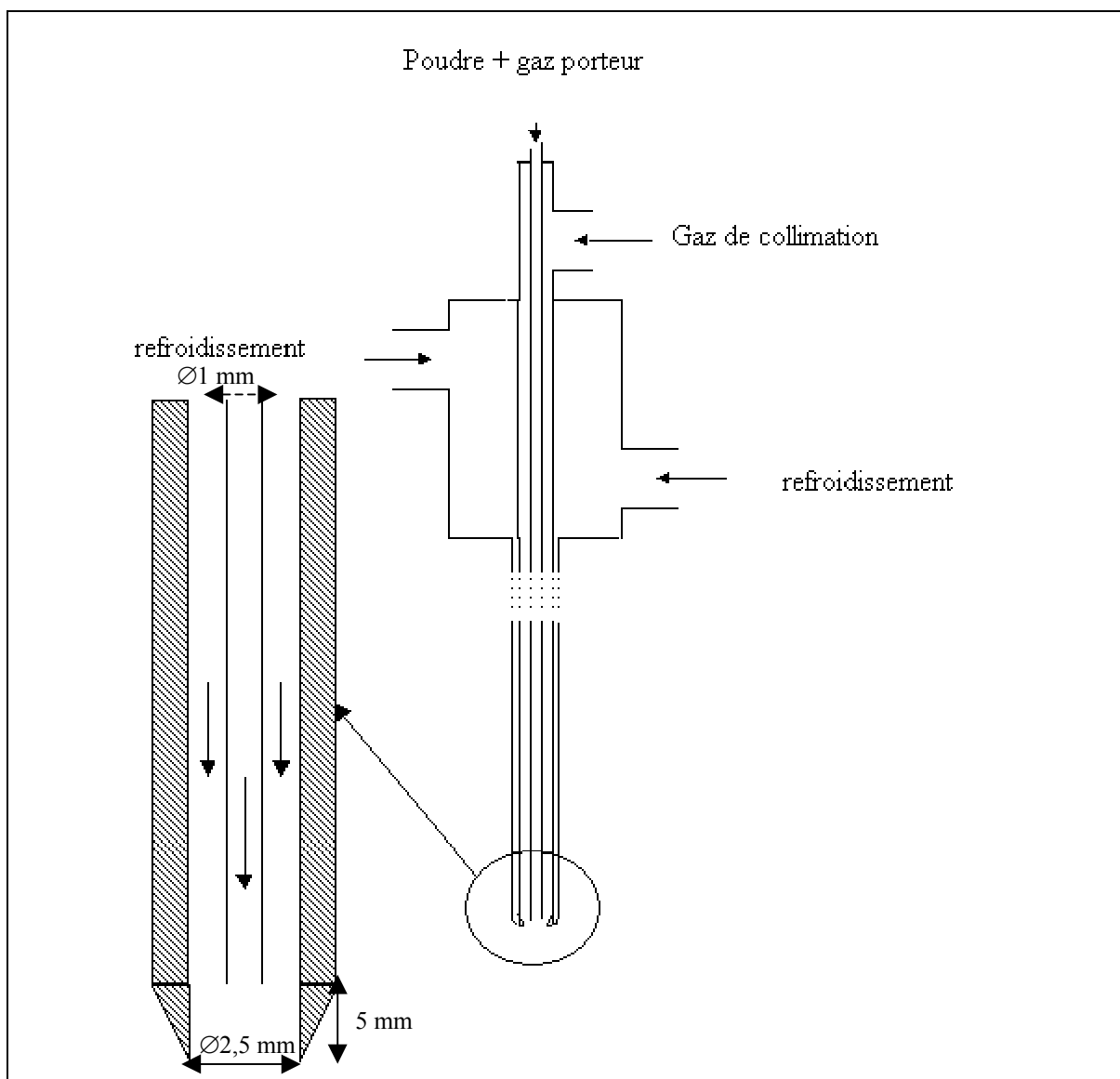


Figure IV-8 : Schéma de principe de l'injecteur double flux.

IV.2.2.2 Validation expérimentales des paramètres :

a) Paramètres expérimentaux :

Un gaz de confinement est ajouté grâce au système présenté sur la Figure IV-8. Les débits de gaz central sont les mêmes que dans le tableau 3, le débit de gaz de confinement est ajusté de manière à atteindre les débits utilisés avec la sonde de 4mm.

Les paramètres variables utilisés sont présentés dans le Tableau IV-3.

Tableau IV-3 : Paramètres expérimentaux pour l'étude de l'influence du gaz de collimation

Diamètre interne de la sonde d'injection (mm)	Vitesse moyenne du gaz à l'entrée (m/s)	Débit du gaz porteur (NL/min)	Nature du gaz porteur	Débit du gaz de collimation (NL/min) Argon ou hélium
1	1,33	1	Ar	0
	6,63	5	Ar	0
	13,26	10	Ar	0
1	1,33	0,06	Ar	0,94
	6,63	0,32	Ar	4,68
	13,26	0,63	Ar	9,37

b) Analyses des résultats :

La Figure IV-9 représente l'influence du gaz de collimation sur les vitesses moyennes des particules en fonction du débit de gaz porteur.

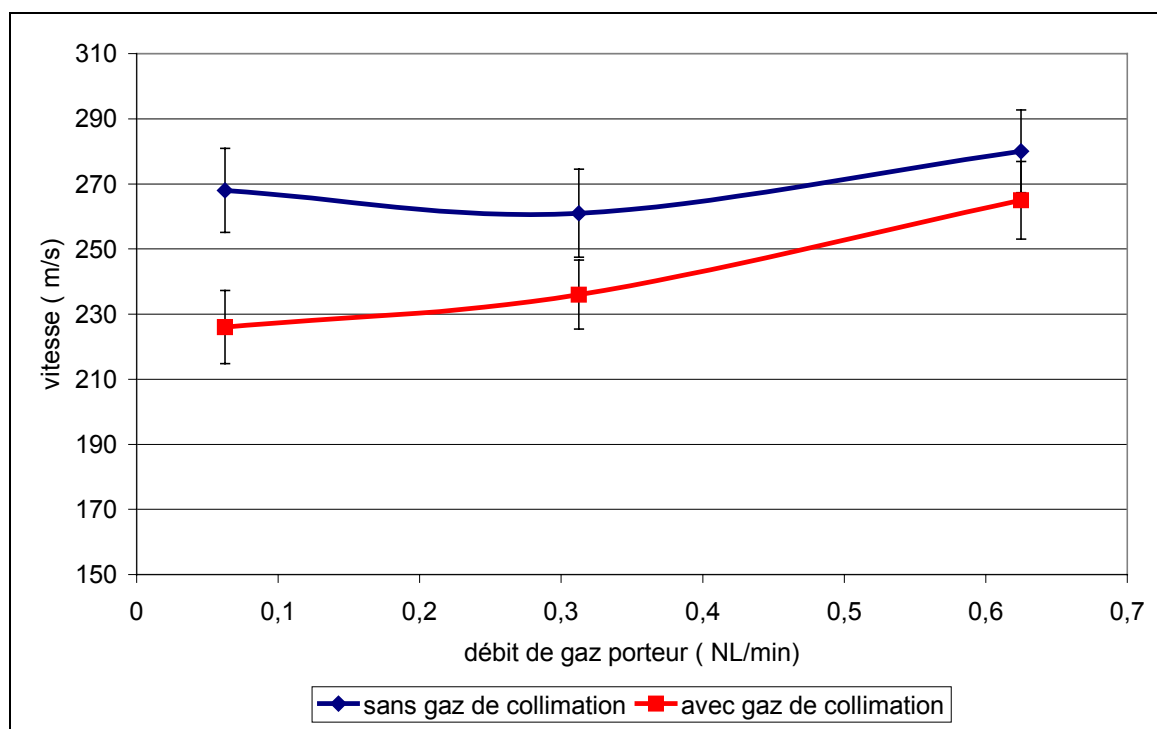


Figure IV-9 : Influence du gaz de collimation

La Figure IV-10 représente l'image du jet de particules obtenue avec le nouveau type d'injecteur.

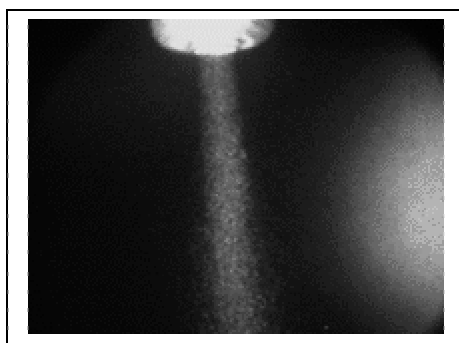


Figure IV-10 : Image du jet de particules avec la sonde de 1mm et l'ajout de gaz de collimation.

La Figure IV-9 et la Figure IV-10 montrent que même si le gaz de collimation diminue la vitesse moyenne des particules, il permet de diminuer de 20° la divergence du jet. Il est probable qu'avec le gaz de collimation les particules périphériques qui vont plus lentement sont confinées au centre du jet de poudre ce qui entraîne une diminution de la vitesse moyenne des particules en vol dans le volume de mesure de la sonde. Par ailleurs pour des débits de gaz élevés, avec ou sans gaz de collimation les vitesses des particules en sortie d'injecteur sont similaires.

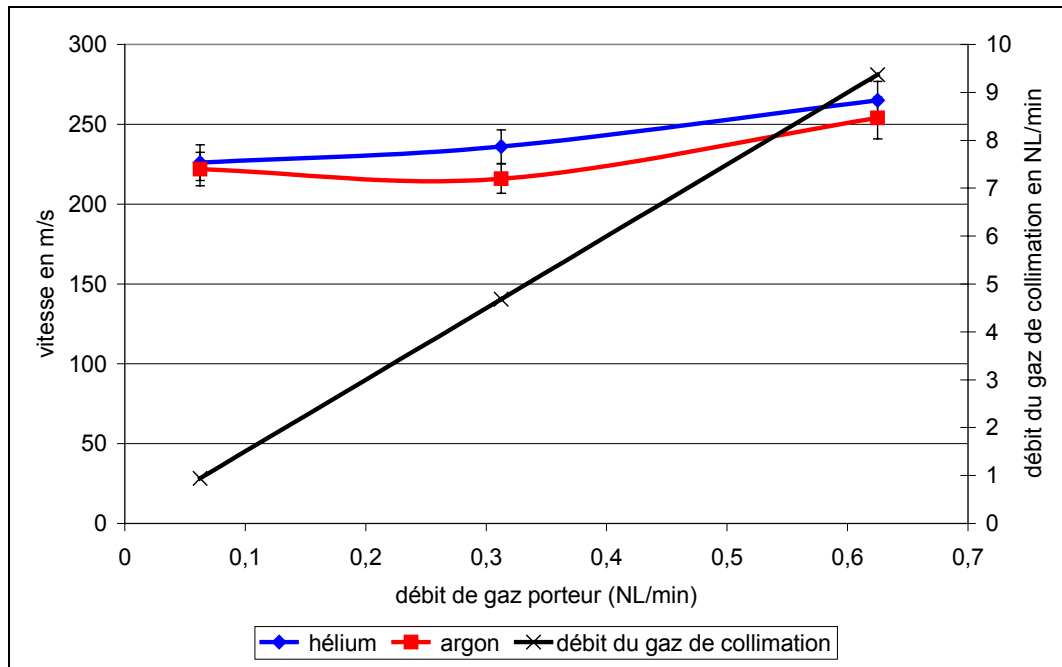


Figure IV-11 : Influence de la nature du gaz de collimation

La Figure IV-11 montre l'influence de la nature du gaz de collimation et de son débit sur la vitesse des particules en sortie d'injecteur. L'utilisation d'hélium comme gaz de collimation permet d'avoir des vitesses de particules en sortie d'injecteur légèrement supérieures à celles obtenues lors de l'utilisation d'argon quelque soit le débit de gaz de collimation utilisé. Cette influence est minime et peut s'expliquer grâce à l'étude des coefficients de traînée des deux gaz utilisés comme dans le paragraphe IV.2.1.2.

IV.2.2.3 Conclusion:

L'utilisation d'un gaz de collimation conduit à une légère diminution de la vitesse moyenne des particules en vol mais réduit de manière drastique la divergence du jet de particules (l'angle est inférieur à 10° au lieu de 30° sans collimation)

Les conclusions qui peuvent être tirées de ces mesures sont les suivantes :

- Les particules atteignent une grande vitesse, environ égale à 50% de la vitesse du gaz porteur.
- Le gaz porteur (argon ou hélium) n'a pas de réel effet sur les particules, il affecte seulement les plus petites.
- Même si le gaz de collimation diminue la vitesse moyenne des particules, il permet de réduire notablement (environ 60%) la divergence du jet de particules et pour des débits de gaz élevé la vitesse des particules est similaire avec ou sans gaz de collimation.

IV.3 Optimisation des conditions d'injection dans le plasma :

Le but de cette étude est d'optimiser l'injection des particules dans le jet de plasma afin d'éviter le colmatage de la tuyère supersonique et d'avoir des vitesses de particules à l'impact élevées avec une température de surface supérieure à la température de fusion de YSZ.

Pour cela, tout comme dans les paragraphes précédents, il a tout d'abord été étudié les injecteurs simple flux puis l'injecteur double flux (par le biais de trois analyses statistiques consécutives, l'optimum de l'une étant le point central de la suivante) afin de corroborer les résultats obtenus lors de l'étude de l'injection hors plasma. Ceci également peut nous permettre d'optimiser et fixer les paramètres d'injection pour ensuite pouvoir mener à bien l'optimisation des paramètres de projection sans avoir à prendre en compte l'injection. Les démarches statistiques sont détaillées dans les paragraphes qui suivent.

IV.3.1 Injecteur simple flux :

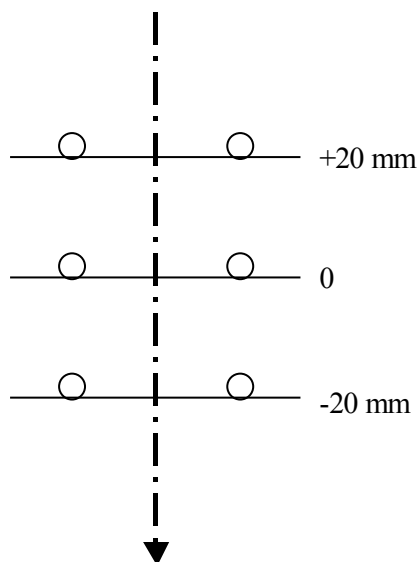
IV.3.1.1 Paramètres expérimentaux :

Tout comme dans les paragraphes précédents, lors de l'étude des injecteurs simples flux, il a été choisi comme paramètres variables le diamètre interne de l'injecteur et le débit volumique de gaz porteur. Le troisième paramètre étudié, qui ne pouvait l'être qu'en présence du plasma, est la position de la sonde.

Les valeurs des paramètres expérimentaux variables sont présentées dans le Tableau IV-4.

Tableau IV-4 : Paramètres variables du premier plan d'expériences

	-1	0	+1
Diamètre interne de la sonde d'injection	1 mm	2,5 mm	4 mm
Débit de gaz porteur	1 NL/min	2,5 NL/min	5 NL/min
Position de la sonde	-20 mm/milieu de la spire	Milieu de la spire	+20 mm/milieu de la spire



Les paramètres observés sont la vitesse, la température des particules et la masse déposée dans la tuyère. Les paramètres fixes sont le débit central de gaz : argon 22 NL/min, le

débit du gaz de gainage O₂ 70 NL/min, la puissance 40 kW et la position du substrat 250 mm et un temps de projection de 1 minute. *[Mailhot, 1998]*.

Le plan factoriel utilisé est résumé dans le Tableau IV-5. Il s'agit d'un plan 2³ avec un point milieu. Les résultats concernant la température, la vitesse et le colmatage sont indiqués dans le Tableau IV-5. Chaque expérience est doublée afin d'avoir une bonne cohérence.

Dans cette étude des injecteurs simple flux, les vitesses des particules à l'impact sont comprises entre 180 et 265 m/s avec des températures de surface comprises entre 3070 et 3440°C (ce qui est nettement supérieur à la température de fusion de YSZ)

Le colmatage du convergent de la tuyère reste très présent compte tenu de la durée des expériences qui n'excède pas la minute.

Tableau IV-5 : Plan d'expérience et résultats de la première analyse statistique

			A	B	C
Colmatage (g)	Température (°C)	Vitesse (m/s)	Diamètre (mm)	Débit (NL/min)	Position (mm)
0	3355	175	-1	-1	-1
0	3375	190	-1	-1	-1
0	3345	270	1	-1	-1
0	3440	240	1	-1	-1
0	3310	250	-1	1	-1
0	3345	250	-1	1	-1
0	3400	260	1	1	-1
0	3380	265	1	1	-1
0	3140	255	-1	-1	1
0	3200	230	-1	-1	1
2,1	3235	225	1	-1	1
3,1	3070	267	1	-1	1
0	3440	210	-1	1	1
0	3435	220	-1	1	1
3,5	3190	230	1	1	1
3,2	3230	210	1	1	1
2,9	3250	265	0	0	0
1,2	3240	265	0	0	0
Optimisation	v_{max} (m/s)	262	1	1	-1
	T_{max} (°C)	3437	-1	1	1
	M_{min} (g)	0	-0,95	0,25	1

IV.3.1.2 Analyse des résultats :

Cette série d'expériences permet, entre autres, de corroborer l'étude des injecteurs simple flux effectuée dans la première partie de ce chapitre.

Une analyse de la variance du même type que celle présentée en annexe 2 est effectuée à l'aide des résultats présentés dans le Tableau IV-5. Cette analyse de la variance montre que le paramètre qui influence le plus la vitesse des particules est bien le diamètre de l'injecteur, mais qu'il faut aussi tenir compte des interactions qui existent entre le diamètre de l'injecteur et sa position et entre le débit de gaz porteur et la position de l'injecteur.

Les paramètres qui influencent le plus la température de surface des particules sont le débit de gaz porteur et la position de l'injecteur ainsi que les interactions qui existent entre le diamètre de l'injecteur et sa position et entre le débit de gaz porteur et la position de l'injecteur.

Pour la masse déposée dans la tuyère, seuls la position de l'injecteur, son diamètre interne ainsi que leur interaction ont une influence.

a) Optimisation des paramètres d'injection pour un injecteur simple flux:

En restant dans la plage initiale des variables c'est à dire celles décrites dans le Tableau IV-4, les paramètres d'optimisation présentés dans le Tableau IV-6 montrent qu'il est impossible d'obtenir une optimisation idéale à 100%, c'est à dire conjuguant vitesse et température élevée avec masse déposée sur le col de la tuyère minimale.

Par conséquent la plage de variation des paramètres a été modifiée dans le logiciel d'analyse statistique afin de pouvoir mieux orienter les prochaines expériences.

La plage de variation des diamètres d'injecteur est restée identique (limite des injecteurs à notre disposition), celle du débit de gaz porteur a été augmentée jusqu'à 3 (ce qui correspond à un débit de 7,5 NL/min) et celle de la position de sonde jusqu'à 2 (ce qui correspond à une position de 40 mm/milieu de la spire). L'optimisation initiale obtenue et celle de 100% sont présentées dans le Tableau IV-6. La Figure IV-12 présente le type de graphique permettant d'effectuer cette optimisation à l'aide d'un logiciel d'analyse statistique de type « State Ease® ».

Tableau IV-6 : Optimisation pour obtenir une vitesse maximale et une température maximale en éradiquant le dépôt dans la tuyère et en restant dans la plage variable initiale (a) ou dans la plage des variables modifiées (b)

(a)			A	B	C
vitesse maximale (m/s)	température maximale(°C)	Masse minimale (g)			
262	3390	-	1	1	-1
262	-	0	1	1	-1
-	3370	0	-0,99	1	1
262	3390	0	1	1	-1
(b)					
vitesse maximale (m/s)	température maximale(°C)	Masse minimale (g)			
270	3440		-0,99	3	-0,27
270	-	1,18E-007	2,97	-1	0,60
-	3590	1,03E-007	-1	2,69	0,60
270	3440	1,67E-007	-1	2,99	-0,27

Dans le Tableau IV-6 (a) est présentée l'optimisation des paramètres effectuée dans la plage initiale de variation des paramètres, celle-ci ne répond qu'à 80% de nos attentes. Par contre, l'optimisation effectuée hors plage (Tableau IV-6 (b)) permet d'avoir une vitesse et une température de surface des particules à l'impact maximales avec une masse déposée sur le convergent minimale.

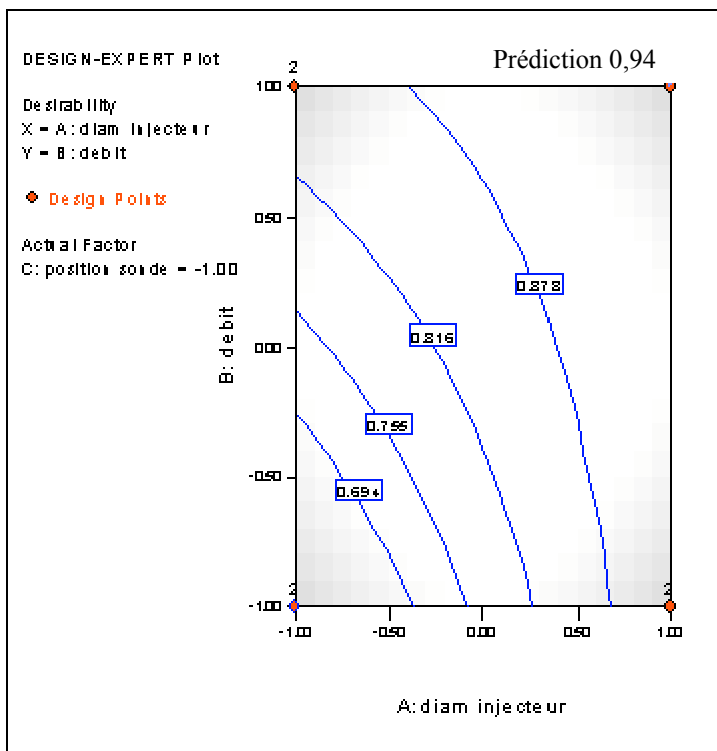


Figure IV-12 : Graphique planaire représentant les paramètres optimisés.

La Figure IV-12 permet d’avoir une représentation graphique de cette optimisation. Sur cette figure, la position de la sonde est -1 (i.e. -20mm /milieu de la spire), les débits de gaz porteur et les diamètres de sonde sont présentés sur l’axe des abscisses et des ordonnées. Cette courbe permet de déterminer où se situent les optimums permettant d’obtenir simultanément une vitesse et une température élevée ainsi qu’une obstruction minimale de la buse supersonique.

Les résultats de cette optimisation sont les suivants ; il semble que l’élimination de dépôt à l’intérieur de la tuyère soit favorisée par l’utilisation d’une sonde de faible diamètre interne et par une position basse de l’injecteur. Comme le montre l’étude des effets prédominants, le débit joue principalement sur la température.

Par ailleurs, une position plus proche du milieu des spires et l’utilisation d’un faible diamètre d’injecteur favorisent l’éradication de dépôt à l’intérieur de la tuyère supersonique tout en conservant des températures et vitesses de particules avant l’impact élevées. D’où la série d’expériences suivante.

b) Conclusion :

Les résultats obtenus avec cette analyse statistique confirment ceux de l'étude de l'injection des particules froides, c'est à dire, que l'utilisation d'injecteurs de petits diamètres internes conjugué à un débit élevé de gaz porteur permet de diminuer la divergence du jet de particules mais ne suffit pas pour éradiquer complètement le colmatage de la tuyère. C'est donc pour cela que les paragraphes suivants s'emploient à confirmer l'utilité d'un injecteur double flux et à optimiser complètement les paramètres d'injection.

IV.3.2 Injecteur double flux :**IV.3.2.1 Identification des paramètres influents :**

Un plan expérimental, basé sur les résultats obtenus lors de l'étude des injecteurs simple flux, a été effectué pour montrer que l'ajout d'un gaz secondaire de collimation permet bien de diminuer la divergence du jet de particules (donc limite l'obstruction du convergent de la tuyère supersonique) et que ce gaz de collimation ne perturbe pas trop le jet de plasma (i.e. qu'il ne change pas de manière trop drastique ses propriétés).

Les paramètres fixes sont le diamètre interne de la sonde d'injection de 1mm, la position de la sonde au milieu des spires, le temps de projection de 4 min, la puissance de 40 kW, le gaz central plasma de 22 NL/min d'argon (avant ajout d'hélium par la sonde), le gaz de gainage plasma de 70 NL/min d'oxygène

Les paramètres variables sont le débit de gaz porteur, l'ajout d'un gaz de collimation autour de la sonde d'injection via l'injecteur double flux (cf. Figure IV-8), l'ajout d'hélium dans le gaz central Plasma.

Les paramètres variables sont présentés dans le Tableau IV-7.

Tableau IV-7 : Paramètres variables du second plan d'expériences

	-1	0	+1
Gaz de collimation dans la sonde d'injection	Sans gaz de collimation	2,5 NL/min d'hélium	5 NL/min d'hélium
Débit de gaz porteur (argon)	1 NL/min	2,5 NL/min	5 NL/min
Hélium dans le gaz central plasma	sans	3,5 NL/min	7 NL/min

Les paramètres « réponses » du plan sont toujours la vitesse, la température des particules et la masse déposée dans la tuyère. (Notons que la durée de projection est plus longue que lors de l'étude des injecteurs simple flux pour tester de manière sûre l'injecteur)

Les résultats obtenus ainsi que les paramètres correspondant du plan d'expérience sont présentés dans le Tableau IV-8.

Dans cette étude des injecteurs double flux, les vitesses des particules à l'impact sont comprises entre 180 et 300 m/s avec des températures de surface comprises entre 3085 et 3390°C (ce qui est nettement supérieur à la température de fusion de YSZ)

Tableau IV-8 : Plan d'expérience et résultats de la seconde analyse statistique

			A	B	C
Colmatage (g)	Température (°C)	Vitesse (m/s)	Injecteur double flux	Débit de gaz porteur	Hélium en central
3,6	3204	184	0	0	0
3,3	3110	196	0	0	0
2	3084	225	-1	-1	-1
3,3	3161	251	-1	-1	-1
3,9	3159	249	1	-1	-1
2,7	3176	246	1	-1	-1
2,4	3176	302	-1	1	-1
2,7	3137	296	-1	1	-1
3,2	3213	211	1	1	-1
3,2	3149	230	1	1	-1
2,8	3136	233	-1	-1	1
4,4	3118	216	-1	-1	1
1,7	3121	247	1	-1	1
0,3	3105	260	1	-1	1
1,9	3272	254	-1	1	1
3,2	3391	228	-1	1	1
3,3	3170	244	1	1	1
0,4	3236	268	1	1	1
	v_{max} (m/s)	299	-1	1	-1
	T_{max} (°C)	3331	-1	1	1
	M_{min} (g)	1	1	-1	1

En bleu, dans le Tableau IV-8, sont soulignés les paramètres permettant d'obtenir la vitesse maximale, la température maximale et le colmatage minimal indépendamment. Ceux-ci s'avèrent radicalement différents. Il est donc nécessaire, comme pour l'étude de l'injecteur simple flux, d'avoir recours à une optimisation grâce au logiciel d'analyse.

Les paramètres influençant la vitesse sont seulement les interactions double flux/débit, double flux/hélium et la combinaison des trois facteurs. Soulignons que la vitesse la plus élevée est obtenue sans l'utilisation de gaz de collimation.

Pour la température, les variables significatives sont le débit de gaz porteur et l'interaction débit de gaz porteur/ ajout d'hélium dans le gaz plasma central.

Pour le colmatage, seule la présence du gaz de collimation semble avoir une importance significative.

Le Tableau IV-9 présente les résultats des différentes optimisations.

Tableau IV-9 : Optimisation pour obtenir une vitesse maximale et une température maximale en éradiquant le dépôt dans la tuyère, plage des variables non modifiée

			A	B	C
vitesse maximale (m/s)	Température maximale (°C)	masse minimale (g)			
249	3256	-	0,17	1	1
-	3305	2,4	-0,58	1	1
254	-	1	1	-1	1
250	3257	2,14	0,16	1	1

La masse déposée dans la tuyère est plus importante que dans les expériences menées avec un injecteur simple flux car le temps de projection a été multiplié par 4.

L'optimisation a été effectuée en restant dans la plage des variables initiales car sortir de cette plage ne permettait pas d'améliorer la réponse. Les résultats d'optimisation sont présentés dans le Tableau IV-9 et sur la Figure IV-13.

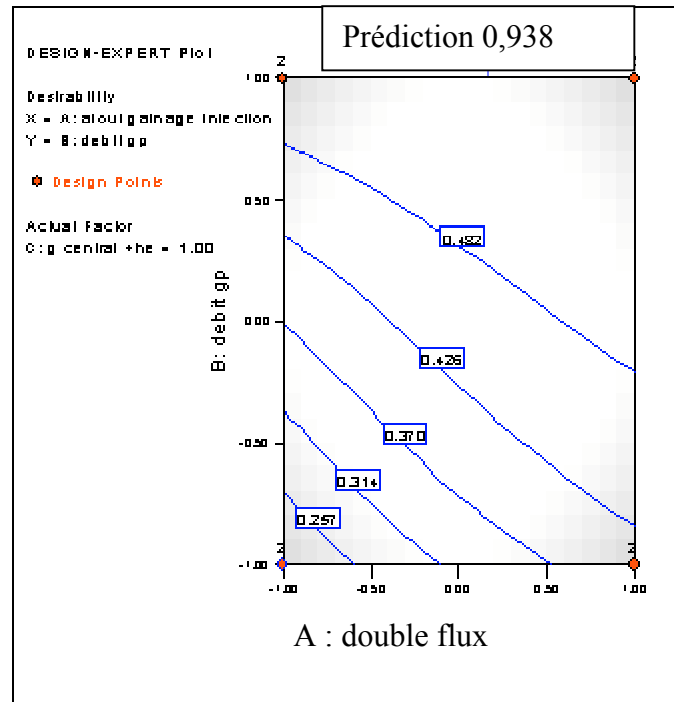


Figure IV-13 : Graphique représentant l'optimisation des paramètres.

Comme précédemment, la Figure IV-13 permet l'optimisation graphique des paramètres d'injection.

Ce plan expérimental montre que pour éliminer tout dépôt sur le convergent divergent de la tuyère supersonique, l'utilisation du gaz de collimation est nettement favorable ainsi qu'un débit de gaz porteur faible (cf. Tableau IV-8). L'hélium au sein du gaz central plasma n'est pas défavorable car il permet d'améliorer le transfert de chaleur plasma particules.

Au regard des deux séries d'expériences précédentes, il a été décidé de mener à bien une troisième série expérimentale afin d'optimiser et fixer de manière définitive les paramètres d'injection. Ceci fait l'objet du paragraphe suivant.

IV.3.2.2 Recherche de l'optimum :

a) Paramètres expérimentaux :

Ce plan est effectué afin de déterminer les meilleurs paramètres de collimation.

Les paramètres fixes sont le diamètre de l'injecteur de 1 mm, le débit central de gaz porteur de 1 NL/min (favorable à une masse déposée minimale), la puissance plasma de 40

kW, le gaz central plasma de 22 NL/min d'argon et 7NL/min d'hélium, le gaz de gainage plasma de 70 NL/min d'oxygène

Les paramètres variables sont la position de l'injecteur, la nature du gaz de gainage autour de la sonde d'injection via une sonde initiale de 2,75 mm de diamètre, la position hypothétique du substrat.

Le débit du gaz de collimation est fixé à 5NL/min compte tenu des résultats obtenus dans le paragraphe IV.2.2.2b).

Les paramètres variables sont présentés dans le Tableau IV-10

Tableau IV-10 : Paramètres variables du troisième plan d'expériences

	-1	0	+1
Nature du gaz de collimation dans la sonde d'injection*	Hélium 5NL/min	aucun	Argon 5NL/min
Distance de mesure	-250 mm	-225 mm	-200 mm
Position de la sonde d'injection	-20mm/milieu de la spire	-10 mm/milieu de la spire	Milieu de la spire

*variable catégorique.

Les paramètres « résultats » sont les mêmes que précédemment.

Les résultats et le plan statistique sont présentés dans le Tableau IV-11.

Tableau IV-11 : Plan d'expérience et résultats.

			A	B	C
Colmatage (g)	Température (°C)	Vitesse (m/s)	position de l'injecteur (mm)	nature du gaz de collimation	Distance de mesure (mm)
1,3	3238	317	0	0	0
1,5	3238	327	0	0	0
0,4	3317	394	-1	-1	-1
0	3279	406	-1	-1	-1
2,5	3210	430	1	-1	-1
1	3220	410	1	-1	-1
0	3233	403	-1	1	-1
0	3242	391	-1	1	-1
1,3	3188	410	1	1	-1
1,1	3212	415	1	1	-1
0	3236	432	-1	-1	1
0,1	3251	420	-1	-1	1
2,7	3200	380	1	-1	1
2,2	3190	427	1	-1	1
0	3214	430	-1	1	1
0	3180	435	-1	1	1
0,9	3196	432	1	1	1
2,5	3196	410	1	1	1
	v_{max} (m/s)	433.	-1	1	0,96
	T_{max} (°C)	3298	-1	-1	-1
	M_{min} (g)	6,5E-007	-0,98	1	0,33

b) Analyse des résultats

• Analyse des effets principaux :

Dans un premier temps, une analyse des effets principaux a été effectuée, elle a montré que les paramètres influençant la vitesse sont principalement la nature du gaz de collimation et l'interaction position de la sonde/position du substrat ; pour la température, les variables significatives sont principalement la position de l'injecteur et la nature du gaz de collimation ainsi que l'interaction entre la position de la sonde et la nature gaz de collimation; pour le colmatage, seule la position de l'injecteur semble significative.

Remarque : Pour les vitesses des particules, l'erreur type est de 10 m/s, en effectuant le test d'égalité des moyennes des températures avec variance connue avec 10% d'erreur comme pour les températures, chaque duplicata a été trouvé comme identique et en comparant, les températures pour deux conditions différentes, le test de différence significative est positif quelles que soient les conditions.

Le Tableau IV-12 présente les résultats d'optimisation.

Tableau IV-12 : Optimisation pour obtenir une vitesse maximale et une température maximale en éradiquant le dépôt dans la tuyère plage des variables non modifiée

			A	B	C
vitesse maximale (m/s)	Température maximale (°C)	masse minimale (g)			
402	3298		-1	-1	-1
-	3298	0,16	-1	-1	-1
434	-	3,6E-006	-0,95	1	1
402	3298	0,16	-1	-1	-1

Cette optimisation est effectuée grâce à un logiciel ce qui peut expliquer que la masse minimale ne correspond pas à des valeurs mesurées et l'essai optimisé.

La Figure IV-14 présente la représentation graphique de cette optimisation.

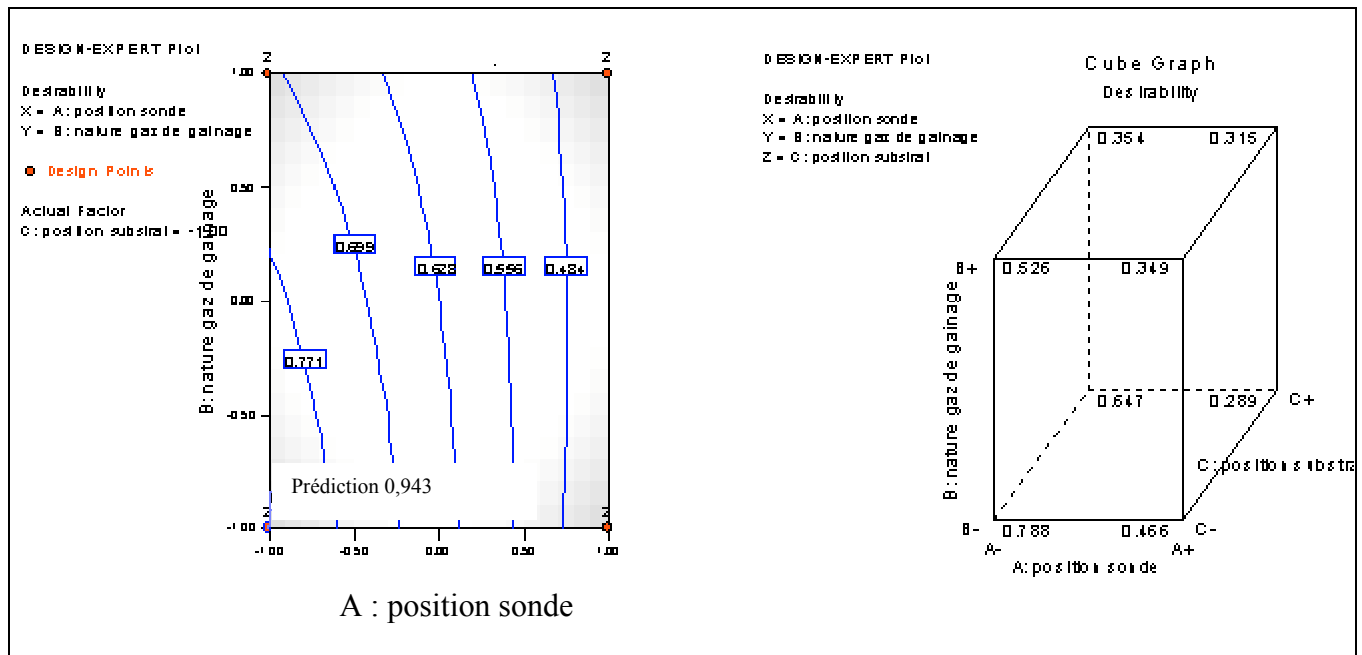


Figure IV-14 : Optimisation planaire et optimisation spatiale.

Les résultats obtenus lors de cette optimisation de l'injection en présence du jet de plasma corroborent les résultats obtenus lors de l'optimisation hors plasma c'est à dire qu'il est préférable d'utiliser l'hélium comme gaz de collimation avec un débit de 5 NL/min. En présence du plasma, il est préférable d'utiliser une position basse de l'injecteur (-20mm par rapport au milieu de la spire d'induction) et un faible débit de gaz porteur d'argon (de l'ordre d'1 NL/min).

IV.3.3 Paramètres optimisés :

La Figure IV-15 et la Figure IV-16 montrent l'évolution de la température et de la vitesse des particules en vol pour les conditions d'injection optimisées.

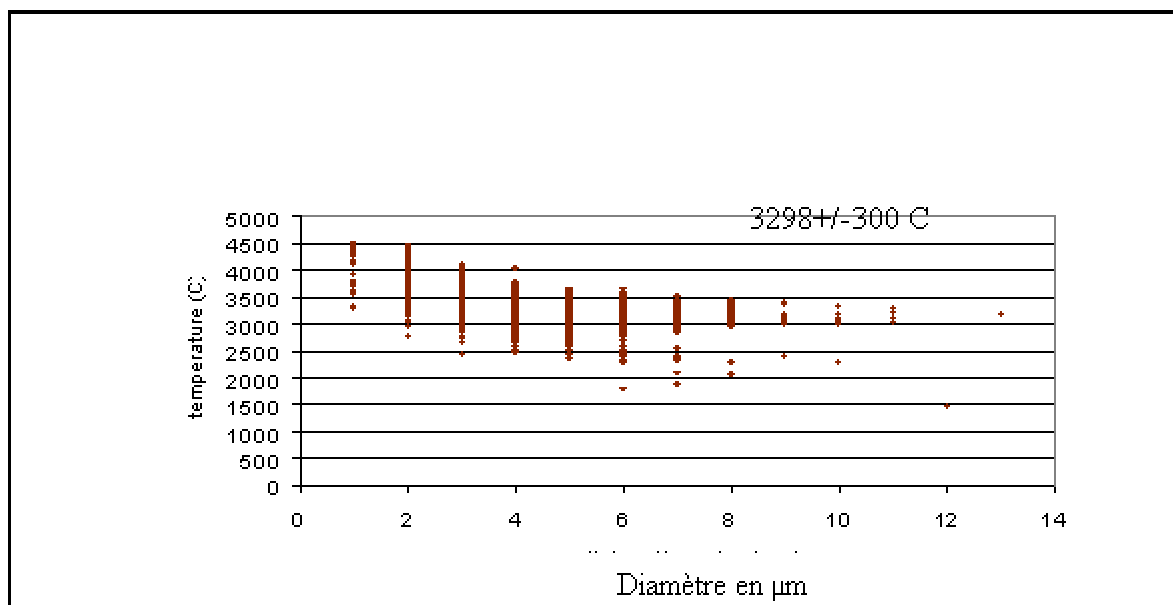


Figure IV-15 : Température de surface des particules à 250mm de la sortie de tuyère en fonction du diamètre des particules (extrémité de l'injecteur positionnée à -20 mm par rapport au centre de la bobine d'induction, 5NL/min d'hélium comme gaz de collimation, 1 NL/min d'argon comme gaz porteur)

Ces deux graphiques montrent que même si la sortie de la sonde d'injection est située dans le bas de la spire, les particules en vol peuvent atteindre une vitesse et une température élevée. Néanmoins, il est important de signaler que des erreurs peuvent être dues aux limitations du système de mesure. En effet, il faut garder à l'esprit que les températures inférieures à 1500°C et les diamètres inférieurs à 1µm ne sont pas pris en compte par le système de mesure.

Il est donc possible que certaines petites particules ne soient pas prises en compte par le système de mesure et que de grosses particules trop froides ne soient pas comptabilisées.

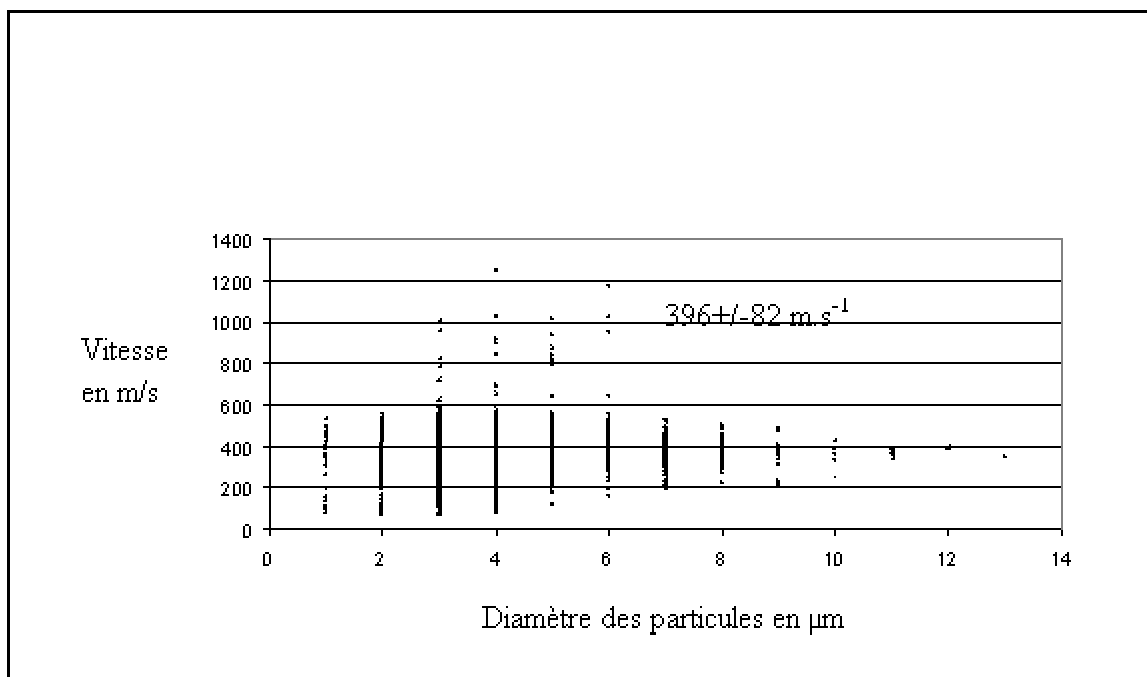


Figure IV-16 : Vitesse des particules à 250mm de la sortie de tuyère en fonction du diamètre des particules (extrémité de l'injecteur positionnée à -20 mm par rapport au centre de la bobine d'induction, 5NL/min d'hélium comme gaz de collimation, 1 NL/min d'argon comme gaz porteur)

Cette série d'expériences permet cependant de tirer certaines conclusions :

- Il est préférable de travailler avec une position d'injection basse c'est à dire l'extrémité de l'injecteur à -20 mm par rapport au milieu de la bobine d'induction.
- Le gaz de collimation le plus approprié est l'hélium avec un débit de 5 NL/min.
- Le gaz porteur est l'argon avec un débit de 1 NL/min.
- L'ajout d'hélium dans le gaz central plasma permet d'améliorer le transfert de chaleur plasma particules.
- Il n'y a plus d'obstruction de la buse et une bonne reproductibilité des propriétés des particules en vol.

IV.4 Optimisation des paramètres plasma :

IV.4.1 La projection de YSZ par plasma inductif supersonique : état de l'art pour l'élaboration d'électrolyte dense:

Depuis une dizaine d'année, de nombreux travaux ont été effectués afin d'élaborer par projection plasma des dépôts de YSZ denses.

Au sein du Centre de Recherche en Technologies des Plasmas (CRTP) de l'Université de Sherbrooke, spécialisé en projection par plasma RF, les derniers travaux effectués sur la projection de dépôt de YSZ en utilisant de la poudre micrométrique comme précurseur (et non une solution ou une suspension, l'une de leur spécialité) sont ceux de K.Mailhot lors de ses travaux de maîtrise en 1998. Il a en effet, effectué à cette époque une étude paramétrique permettant de montrer qu'il était possible d'obtenir des dépôts présentant une porosité de l'ordre de 2%, mesurée par analyse d'image.

Lors de ces travaux, trois configurations de torches (développées par TEKNA®) ont été utilisées (les PL50 subsonique et supersonique et la PL35 supersonique). *[Mailhot, 1998]* a montré que les dépôts élaborés à l'aide de la PL50 subsonique manquaient de cohésion (poudre initiale avec un diamètre moyen de 25 μm) mais que cependant l'air en tant que gaz de gainage permettait d'avoir un bon pourcentage de fusion des poudres et favorisait la conservation de la zircone sous sa forme cubique.

Dans le but d'augmenter la cohésion et par conséquent la densité des dépôts de YSZ, des tuyères supersoniques ont été utilisées pour augmenter la vitesse des gaz et par conséquent la vitesse des particules à l'impact tout en achevant une bonne fusion dans le plasma RF en amont de la tuyère (poudre initiale de 25 μm de diamètre moyen pour le PL50 et 15 μm de diamètre moyen pour la PL35). Une étude paramétrique a été effectuée sur la distance de projection, la nature du gaz porteur et des gaz plasmagènes et sur la puissance et elle a permis d'élaborer des dépôts présentant, par analyse d'images, une densité de l'ordre de 99%. Les dépôts étaient élaborés de la manière suivante : préchauffage par position statique sous la torche d'une durée de 30 secondes avec une puissance plasma de 30kW, projection de poudre de 30 secondes sans le substrat à 40 kW, projection sur le substrat en position statique sous la torche de 20 secondes à 40kW, arrêt de la distribution de poudre mais toujours une

projection sur le substrat pendant 30 secondes (en fait jusqu'à l'écoulement complet des poudres) avec une puissance de torche de 40 kW, puis pour terminer refroidissement de 30 secondes à une puissance de 30 kW suivi de 60 secondes à une puissance de 16 kW (ce qui à priori ressemble à un recuit ou frittage superficiel).

Ces travaux de recherche ont permis de déterminer les paramètres de projection présentés dans le Tableau IV-13.

Tableau IV-13: Paramètres de projection optimisés pour la PL35 supersonique par [Mailhot, 1998]

Gaz de gainage (NL/min)	Gaz central (NL/min)	Gaz porteur (NL/min)	Puissance plasma (kW)	Pression (kPa)	Distance de projection (mm)	Débit de poudre (g/min)
Air : 68	Ar : 22	Ar : 0,85	40	6	250	8

Cependant, bien qu'il ait été montré qu'il est possible d'élaborer des dépôts denses et étanches de YSZ par projection RF supersonique, il restait encore quelques barrières technologiques à surmonter telle que l'obstruction du convergent-divergent de la tuyère supersonique lors de la projection, qui nuit à une bonne reproductibilité des propriétés des dépôts réalisés et empêche la réalisation de dépôts sur des substrat de plus grande dimension en utilisant une cinématique de projection. Ceci a fait l'objet des paragraphes précédents c'est à dire l'optimisation de l'injection des particules afin d'éradiquer, autant que faire se peut, les phénomènes d'obstruction de la tuyère et d'avoir une bonne reproductibilité des propriétés sur des dépôts obtenus.

Pour l'ensemble des travaux d'optimisation de l'injection qui font l'objet de la première et deuxième partie de ce chapitre, nous avons utilisé les paramètres plasma et la distance de projection optimisés par [Mailhot, 1998]. Désormais, cette mise au point effectuée, il ne reste plus qu'à optimiser les paramètres de projection pour enfin pouvoir élaborer des lamelles et des dépôts

IV.4.2 Impact des différents paramètres de projection sur les propriétés des particules en vol :

Maintenant que les paramètres d'injection des poudres sont définis, il s'agit de déterminer les paramètres plasma permettant d'optimiser la température et la vitesse moyennes des particules à l'impact.

Pour cela, différents paramètres de projection ont été étudiés, ils sont présentés dans le Tableau IV-14.

Tableau IV-14 : Paramètres étudiés pour optimiser les paramètres de projection.

Gaz de gainage	Oxygène (60 NL/min) et azote (60 NL/min)
Puissance plasma	40 kW et 55 kW
Distance de travail	250, 150 et 90 mm
Pression dans l'enceinte	7, 14 et 21 kPa

IV.4.2.1 Influence de la pression de l'enceinte:

La projection par plasma inductif s'effectuant sous pression réduite et le caractère supersonique d'un écoulement dépendant d'une différence de pression, il s'avère que la pression dans l'enceinte a un impact important sur les caractéristiques du jet de plasma. En effet, la pression va conditionner la longueur du jet de plasma et par la même occasion la vitesse et la température des gaz ionisés de l'écoulement.

Il s'agit ici d'essayer de quantifier l'impact des variations de la pression lors de la phase de projection sur les propriétés des particules en vol juste avant l'impact pour mieux comprendre les propriétés du dépôt résultant.

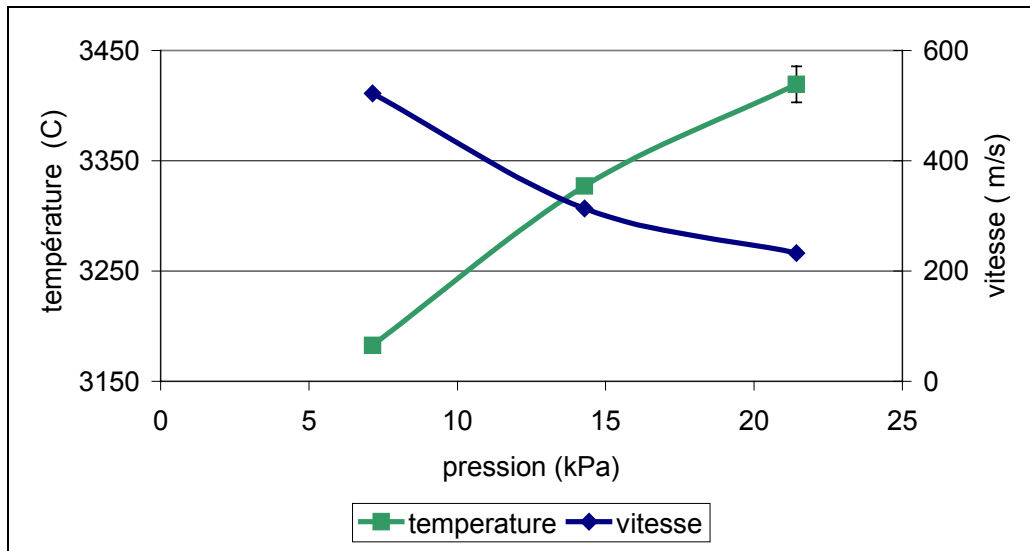


Figure IV-17 : Influence de la pression de l'enceinte sur la température et la vitesse des particules à l'impact.

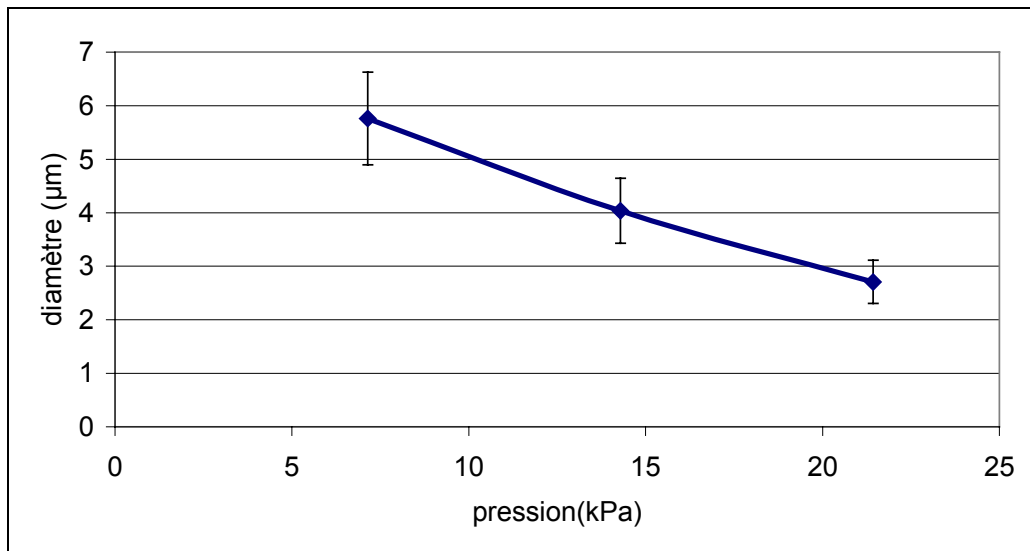


Figure IV-18 : Influence de la pression de l'enceinte sur le diamètre moyen des particules juste avant l'impact.

La Figure IV-17 et la Figure IV-18 montrent l'influence de la pression de l'enceinte sur les propriétés des particules en vol mesurées par le DPV 2000. Ces évolutions semblent correspondre à l'évolution des propriétés du jet de plasma.

Lorsque la pression de l'enceinte augmente, la température de surface moyenne des particules en vol observée par le DPV 2000 croît, ceci est en corrélation avec la diminution de la vitesse moyenne des particules.

Par ailleurs, en plasma inductif, de récentes études menées par [Rahmane et al, 1998, 1999] montrent que pour une PL50 utilisée en mode subsonique, l'augmentation de la pression diminue de manière drastique (par plus de 2) la vitesse du jet de plasma alors que la température du jet de plasma diminue plus faiblement quelle que soit la distance de mesure.

Or ici, on observe le phénomène inverse en ce qui concerne la température des particules en vol, la température des particules augmente quand la pression augmente. L'explication de ce phénomène doit être la suivante : quand la pression augmente dans l'enceinte en aval de la tuyère, le temps de résidence des particules dans le plasma en amont de la tuyère est plus long et de ce fait un meilleur transfert thermique plasma-particules peut avoir lieu et ceci permet de visualiser les particules les plus fines qui sinon sont trop rapides (elles suivent l'écoulement plasma) pour bénéficier d'un bon chauffage et donc pas assez chaudes pour être observées.

La diminution, mesurée par le DPV 2000, du diamètre moyen des particules en vol avec la pression sur la Figure IV-18 montre bien que plus de particules fines sont observées, c'est à dire que l'augmentation de pression dans l'enceinte permet un meilleur chauffage de l'ensemble des particules.

IV.4.2.2 Influence de la nature du gaz de gainage :

En plasma inductif, contrairement au plasma d'arc, ce n'est pas le cœur du jet de plasma qui est le plus chaud [Xue et al, 2003]. La génération et l'entretien d'un plasma inductif sont assurés par induction électromagnétique à haute fréquence dans une colonne de gaz plasmagène. En raison de la pénétration limitée du champ électrique dans le gaz, la majeure partie de l'énergie est dissipée dans une couronne périphérique de l'écoulement ("épaisseur de peau", fonction de la fréquence et de la conductivité électrique du gaz). C'est dans cette région que se produit l'ionisation du gaz en plasma. Le chauffage et l'ionisation de la partie interne de l'écoulement gazeux sont assurés par transfert thermique de type conducto-convectif. Les températures, vitesses et gradients les plus élevés se situent dans la zone de génération du plasma c'est à dire dans la région des spires inductrices. Les isothermes maximaux ne se trouvent donc pas dans l'axe central du jet.

C'est pour cela que la nature du gaz de gainage a un effet important sur les propriétés du jet de plasma, car c'est ce gaz qui assure pratiquement tous les transferts thermiques et qui

conditionne par conséquent la température des particules en vol. Il est donc important d'optimiser ce paramètre pour obtenir des particules dans un bon état de fusion à l'impact.

Par ailleurs, à la sortie de la tuyère, le jet de plasma se refroidit et les gradients radiaux de température et de vitesse diminuent. (Typiquement, les vitesses maximales d'un plasma inductif en sortie de tuyère sont de 60 à 100 m/s (à pression atmosphérique), contre 800 à 2200 m/s pour un plasma d'arc. Les températures maximales en sortie de tuyère sont de 3000 K à 6000 K contre 10000 K à 14000 K en plasma d'arc.

La torche à plasma inductif permet de générer des plasmas de compositions très variées: plasmas de gaz purs, mélanges binaires ou ternaires, à partir d'une grande variété de gaz. Il est donc important de bien choisir le gaz de gainage pour assurer un bon chauffage des particules avant que celles-ci ne sortent de la torche .

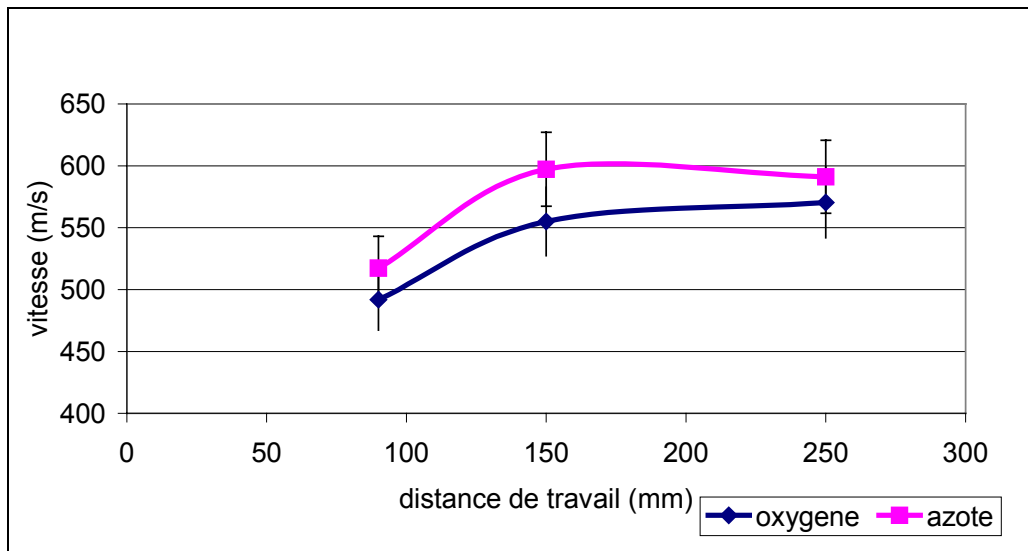


Figure IV-19 : Vitesse des particules en vol en fonction de la distance de travail pour l'azote et l'oxygène comme gaz de gainage.

La Figure IV-19 et la Figure IV-20 montrent l'influence de la nature du gaz de gainage sur la vitesse et la température des particules en vol.

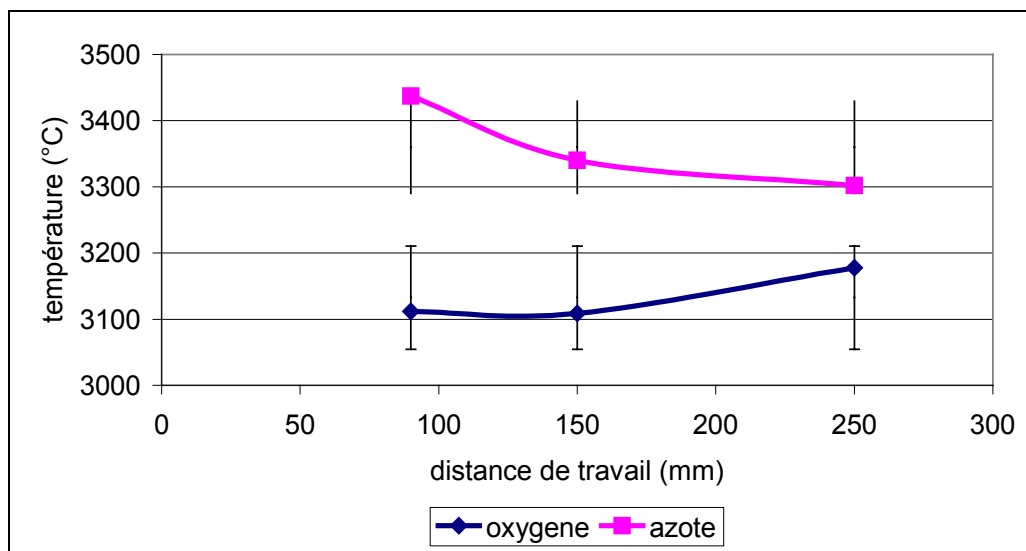


Figure IV-20 : Température des particules en vol en fonction de la distance de travail pour l'azote et l'oxygène comme gaz de gainage.

Les deux gaz étudiés comme gaz de gainage sont l'oxygène et l'azote. Tous les premiers essais d'optimisation de l'injection ayant été effectués avec l'oxygène comme gaz de gainage, il s'agit ici d'évaluer l'influence de la nature du gaz de gainage sur la température et la vitesse des particules en vol à trois différentes distances de travail.

La Figure IV-19 montre que quelle que soit la nature du gaz de gainage la vitesse augmente lorsque l'on augmente la distance de travail, ceci peut s'expliquer par le fait qu'à ces distances les particules sont toujours en phase d'accélération. Cependant, avec l'azote la vitesse moyenne des particules en vol est légèrement supérieure.

En ce qui concerne la température moyenne des particules en vol, celle-ci ne varie pas du tout de la même manière pour les deux différents gaz de gainage. En effet la Figure IV-20 montre que pour l'azote la température moyenne des particules décroît avec la distance de mesure alors que celle-ci augmente pour l'oxygène, ceci doit être fonction principalement des enthalpies de dissociation différentes des deux gaz. L'oxygène avec sa température de dissociation à 3500 K refroidit plus le jet de plasma que ne le fait l'azote qui se dissocie à 7000 K seulement.

La température moyenne des particules en vol obtenue avec l'azote comme gaz de gainage reste cependant supérieure à celle obtenue avec l'oxygène.

L'azote semble donc le meilleur candidat pour obtenir une vitesse et une température élevée des particules à l'impact.

IV.4.2.3 Influence de la puissance plasma :

La Figure IV-21 montre que l'augmentation de la puissance joue principalement sur la vitesse des particules en vol surtout loin de la sortie de tuyère.

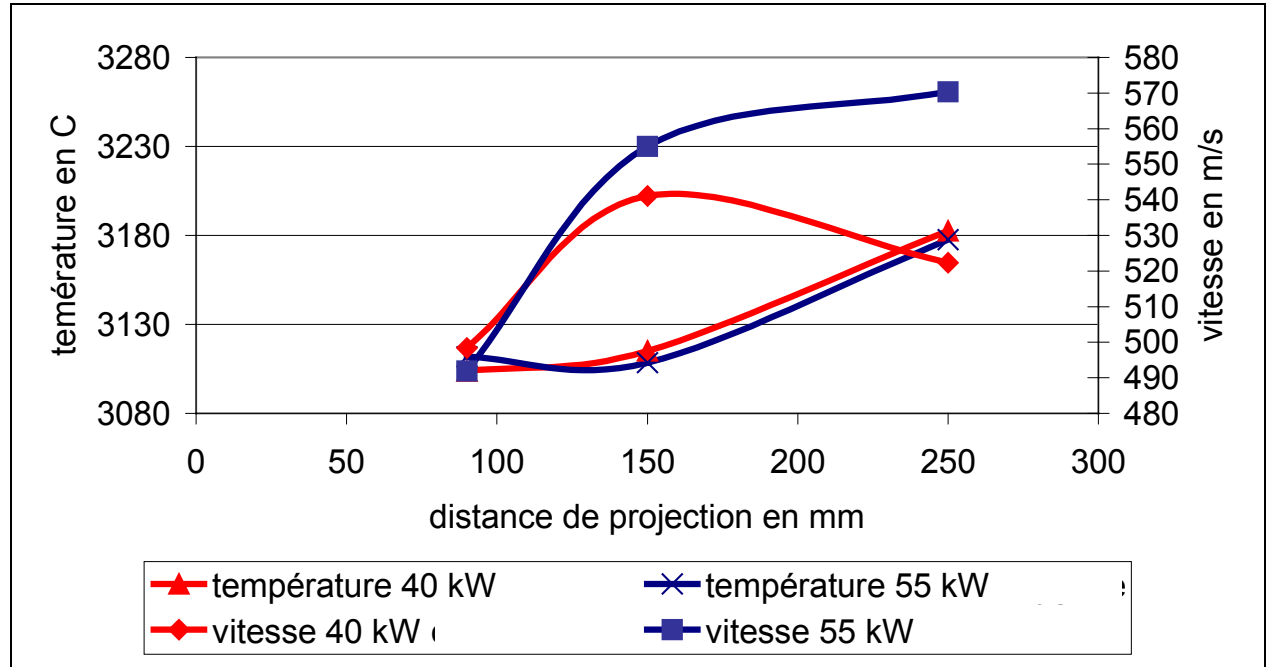


Figure IV-21 : Vitesse et température des particules en vol en fonction de la distance de travail pour deux puissances différentes.

Les températures des particules en vol sont très peu influencées et en considérant les erreurs types, elles peuvent être considérées comme similaires pour les deux puissances plasma considérées.

IV.4.2.4 Impact d'une barrière de refroidissement sur les particules en vol :

Les essais précédents ont permis de déterminer les conditions plasma les plus favorables pour obtenir des particules présentant une vitesse élevée et une bonne fusion à l'impact. Cependant un autre facteur reste à considérer, les propriétés du substrat lors de la phase de dépôt. Il s'avère, en effet qu'un substrat préchauffé favorise un bon étalement des particules, cependant, le substrat ne doit pas s'oxyder ni perdre ses caractéristiques sous l'effet du jet de plasma. Des essais sur un substrat instrumenté d'un thermocouple ont montré que celui-ci atteignait très rapidement une température de surface supérieure à 800°C pendant la phase de dépôt ce qui provoque son oxydation et des changements de caractéristiques (densification quand celui-ci est initialement poreux). Il a donc été décidé d'ajouter une barrière de gaz pour limiter l'apport de chaleur du jet de plasma au substrat.

Des essais ont été menés afin de déterminer quel type de gaz utiliser pour la barrière et quel débit. L'argon et l'air ont été testés. La barrière de refroidissement est positionnée à 150 mm et les mesures effectuées à 250 mm de la sortie de tuyère.

La Figure IV-22 présente l'évolution de la température et de la vitesse des particules en vol en fonction du type de gaz utilisé pour la barrière et de son débit.

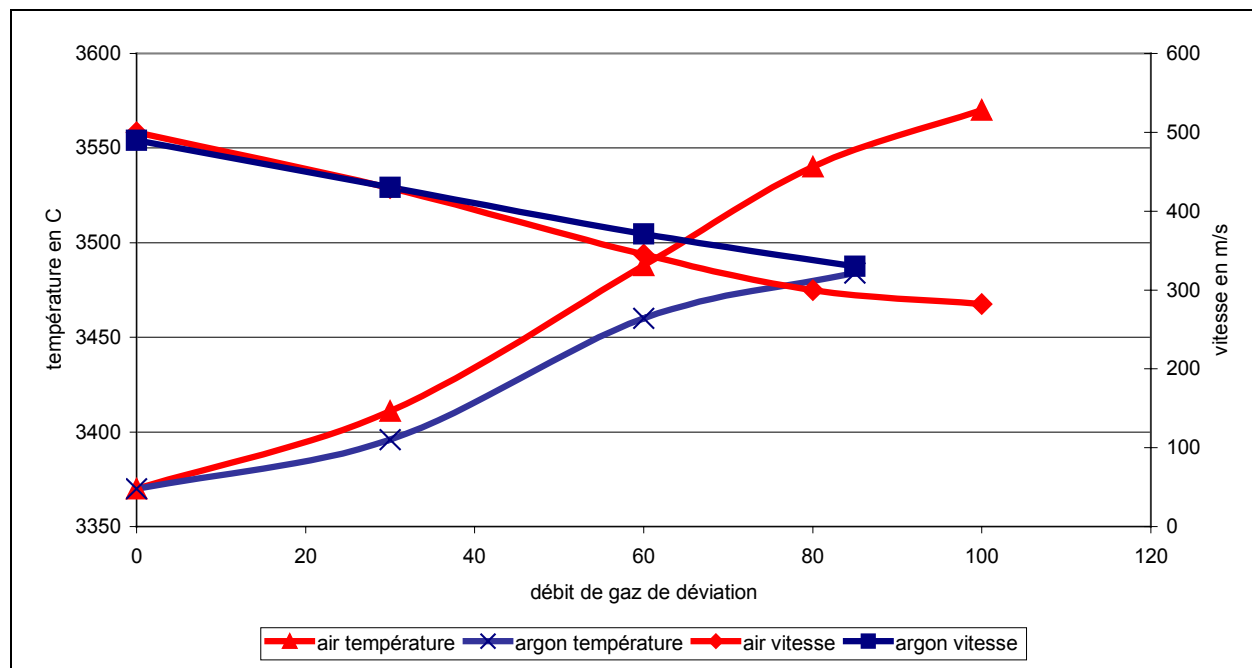


Figure IV-22 : Température et vitesse des particules en vol lorsqu'une barrière de gaz est ajoutée.

Il s'avère que la diminution de la vitesse des particules est similaire que l'on utilise l'argon ou l'air mais que l'utilisation de l'air permet d'augmenter la température des particules de manière plus importante. Ceci est dû dans un premier temps à l'augmentation de la pression dans l'enceinte car le système de pompe à vide ne permet pas de maintenir la pression constante et doit aussi dépendre de la nature même du gaz de déviation (neutre ou non). Il semble que le bon compromis pour diminuer l'apport de chaleur et conserver de bonnes propriétés des particules en vol est d'utiliser comme barrière de l'air avec un débit de 70 NL/min, la vitesse des particules reste relativement élevée et la température moyenne de celle-ci augmente par élimination des petites particules ce qui ne peut être que bénéfique.

IV.4.3 Conclusion :

Cette étude des paramètres de projection a permis de montrer qu'il était possible grâce à l'utilisation du plasma RF supersonique d'obtenir des vitesses de particules à l'impact dix fois plus élevées que celles usuellement obtenues avec le procédé RF tout en conservant une température de surface moyenne à l'impact nettement supérieure à la température de fusion de YSZ. De plus, la vitesse et la température de surface moyennes à l'impact sont supérieures à celles obtenues avec les deux procédés de projection par plasma d'arc. (600 m/s vs 350 m/s et 3250 °C vs 3170 °C)

Par ailleurs, cette étude paramétrique a permis de fixer des paramètres de projection présentant des caractéristiques intéressantes, de vitesse et température, pour l'obtention de dépôts relativement denses. Il s'agit désormais de les vérifier grâce à l'étude de l'étalement des particules sur substrat préchauffé au-dessus de la température de transition.

IV.5 Elaboration des lamelles :

Tout comme pour la projection par plasma d'arc atmosphérique, l'étude du mode d'étalement de ces particules a été effectuée afin de relier les caractéristiques des particules écrasées à leurs propriétés juste avant l'impact.

IV.5.1 Paramètres expérimentaux :

Le Tableau IV-15 résume les différentes conditions testées pour recueillir les particules à l'impact.

Les paramètres fixes sont la nature du gaz plasmagène central (25 NL/min d'argon et 7 NL/min d'hélium) et les paramètres d'injection des particules (1 NL/min d'argon comme gaz porteur et 5 NL/min d'hélium comme gaz de collimation). Les paramètres testés sont la pression, la puissance plasma, la nature du gaz de gainage et la distance de projection. Dans tous les cas une « windjets » est utilisée.

Tableau IV-15 : Paramètres de projection testés lors de l'élaboration des lamelles.

essais	Nature du gaz de gainage (débit fixe de 60 NL/min)	Puissance (kW)	Pression de la chambre (kPa)	Distance (mm)
1	azote	40	7	250
2	azote	50	7	250
3	air	50	7	250
4	azote	50	7	150
5	azote	50	10	150
6	azote	50	15	150
7	azote	50	20	150
8	azote	50	25	150
9	azote	50	30	150
10	azote	50	15	175
11	azote	50	15	200

IV.5.2 Analyse des résultats :

IV.5.2.1 Influence de la puissance :

La Figure IV-23 illustre l'influence de la puissance électrique du plasma sur les caractéristiques des lamelles.

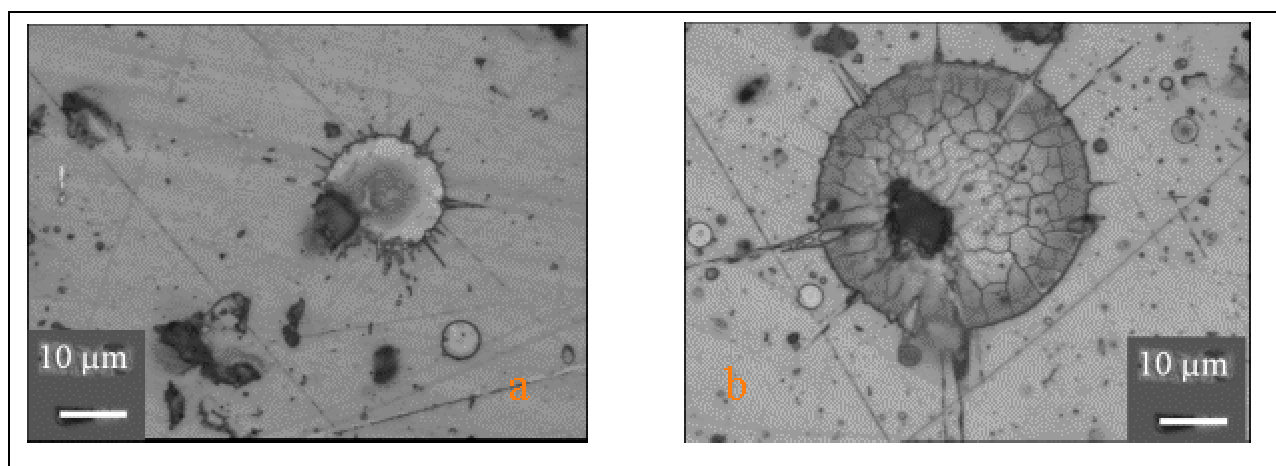


Figure IV-23 : Influence de la puissance plasma sur la forme des lamelles pour une distance de projection de 250 mm, une pression de 7 kPa, gaz de gainage 60 NL/min d'azote, gaz central 25 NL/min argon et 7 NL/min d'hélium, gaz porteur 1 NL/min d'argon, gaz de collimation 5 NL/min d'hélium a) 40 kW $v_p \approx 550$ m/s et $T_p \approx 3300^\circ\text{C}$; b) 50 kW $v_p \approx 600$ m/s et $T_p \approx 3300^\circ\text{C}$

On remarque sur les figures (a) et (b) que l'augmentation de 20% de la puissance électrique (40 kW à 50 kW) s'illustre par un accroissement de 10 % de la vitesse qui entraîne comme en projection par plasma d'arc une augmentation du diamètre moyen des lamelles (Ici une multiplication par deux). Ceci montre que les particules les plus grosses semblent mieux fondues quand on augmente la puissance électrique, un meilleur transfert thermique du plasma aux particules doit s'opérer, ce qui permet à la plupart des particules de venir impacter sur le substrat dans un état fondu avec une vitesse très élevée, et à température du substrat égale un meilleur étalement des particules.

IV.5.2.2 Influence de la nature du gaz de gainage :

La Figure IV-26 illustre l'influence de la nature du gaz de gainage sur les caractéristiques des lamelles

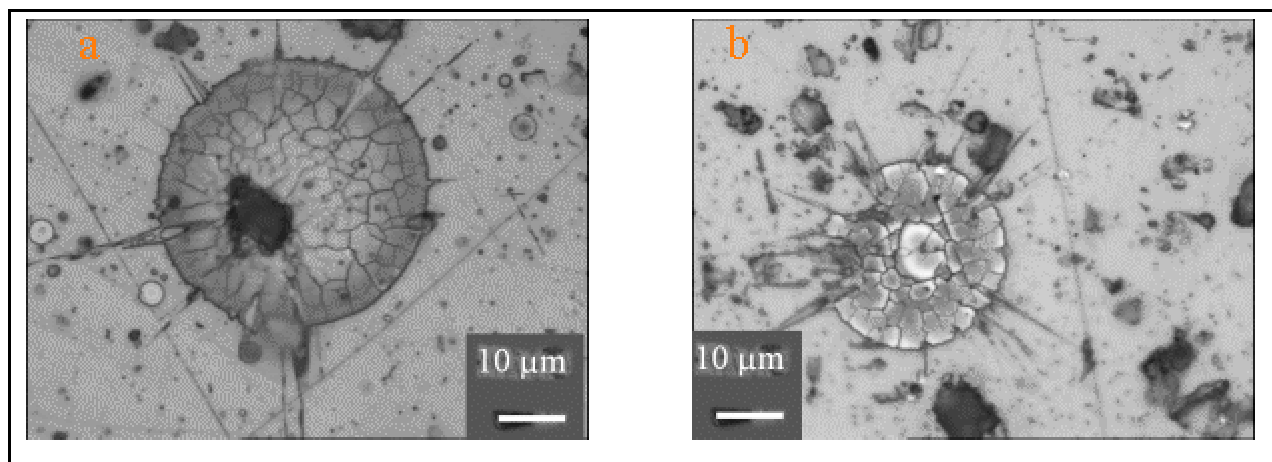


Figure IV-24 : Influence de la nature du gaz de gainage sur la forme des lamelles pour une distance de projection de 250 mm, une pression de 7 kPa, 50 kW , gaz central 25 NL/min argon et 7 NL/min d'hélium , gaz porteur 1 NL/min d'argon, gaz de collimation 5 NL/min d'hélium a) gaz de gainage 60 NL/min d'azote $v_p \approx 600$ m/s et $T_p \approx 3300^\circ\text{C}$; b) gaz de gainage 60 NL/min d'air $v_p \approx 570$ m/s et $T_p \approx 3180^\circ\text{C}$

On remarque sur les figures (a) et (b) que le passage de l'azote (a) à l'air (b) se traduit par une diminution du diamètre moyen des lamelles (qui correspond bien à la diminution de la vitesse moyenne d'impact de 5% et de la température de surface moyenne de 5%). Ceci montre que les particules les plus grosses sont mieux fondues quand on utilise l'azote comme gaz de gainage, un meilleur transfert thermique du plasma aux particules s'opère (cf. IV.4.2.2) qui se traduit par une augmentation de la température de surface moyenne des particules en vol juste avant l'impact, ce qui conduit, à température du substrat égale, à un meilleur étalement des particules.

IV.5.2.3 Influence de la pression :

La Figure IV-25 illustre l'influence de la pression dans l'enceinte de projection sur les propriétés des lamelles. Il est important de souligner que lors de ces expériences, quand la

pression était supérieure à 15 kPa, le jet de plasma était dévié du fait de la régulation de pression non positionnée face à la torche. Par ailleurs, cette pression est la limite du régime supersonique.

Elle montre que plus la pression dans l'enceinte est élevée plus le diamètre moyen des particules étalées augmente. Ce qui est bien en accord avec une augmentation de la température de surface des particules en vol juste avant l'impact observée dans le paragraphe IV.4.2.1 mais en contradiction avec la diminution de la vitesse des particules à l'impact.

A 7 kPa et 10 kPa, la présence d'un cœur infondu peut s'observer au centre des lamelles. Par conséquent, il semblerait qu'à cette distance de projection (150 mm), la meilleure pression de projection soit 15 kPa car pour des pressions supérieures on perd le caractère supersonique du jet de plasma et une diminution drastique de la vitesse des particules à l'impact (600 m/s vs 200 m/s pour respectivement 7 kPa et 20 kPa) peut s'observer (cf. paragraphe IV.4.2.1).

Notons cependant qu'à 250 mm, à 7 kPa, les lamelles ne semblent pas présenter d'infondu. Ceci est du comme on a pu le monter dans le paragraphe V.2.1.5a) à une vitesse des particules plus élevée à 250 mm de la sortie de tuyère qu'à 150 mm et sûrement à un meilleur transfert par conduction de la chaleur au cœur du jet le temps de séjour dans le jet de plasma étant rallongé et la température de surface des particules à 250 mm étant équivalente à celle à 150 mm.

Ce sont bien les conditions de projection déterminées lors de l'étude des propriétés des particules en vol, permettant d'allier vitesse d'impact élevée et bon état de fusion des particules avant l'impact qui conduisent à un bon étalement des particules.

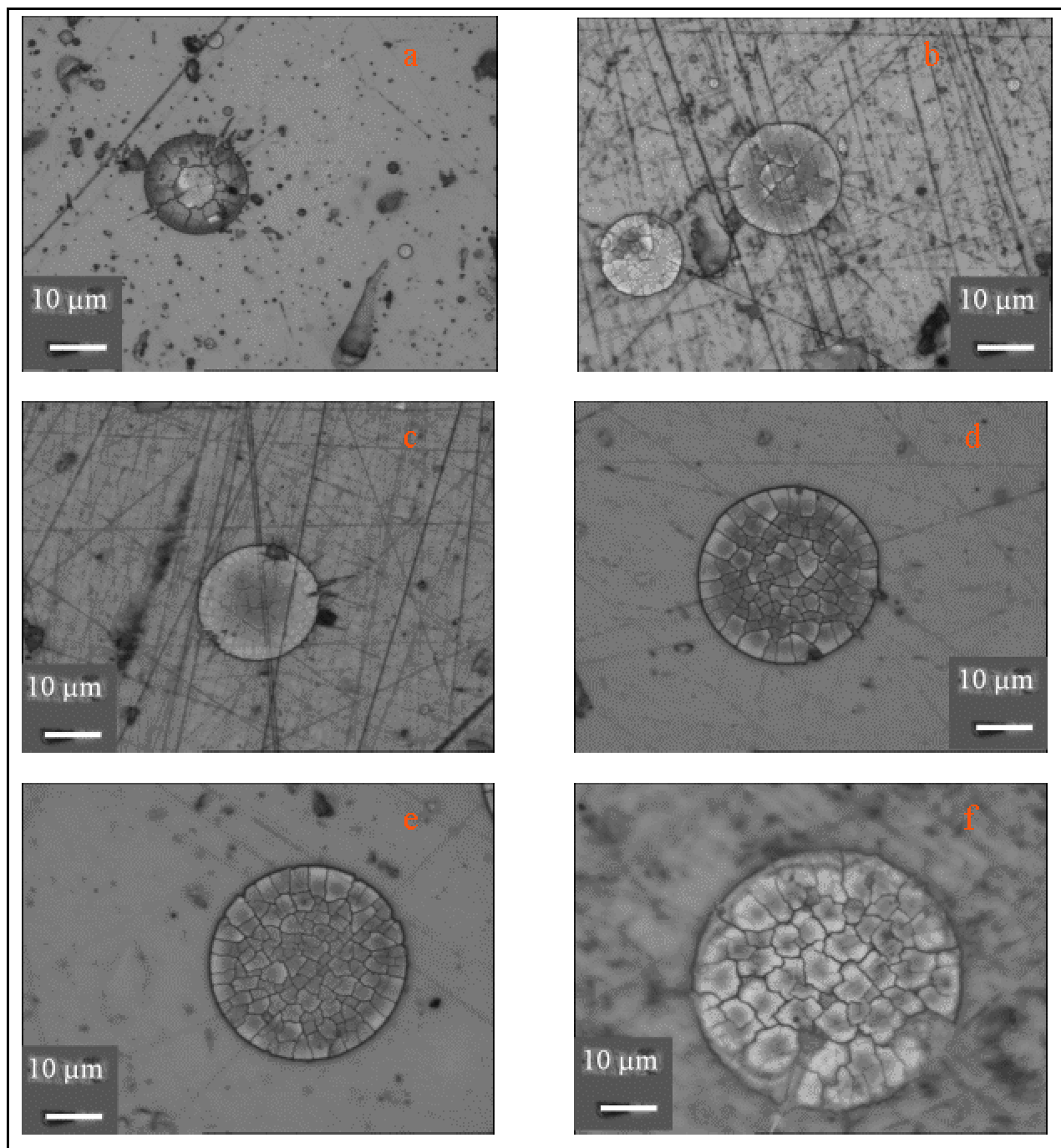


Figure IV-25 : Influence de la pression sur la forme des lamelles pour une distance de projection de 150 mm, une puissance 50kW, gaz de gainage 60NL/min d'azote, gaz central 25NL/min argon et 7NL/min d'hélium, gaz porteur 1NL/min d'argon, gaz de collimation 5NL/min d'hélium a) 7 kPa $v_p \approx 600$ m/s et $T_p \approx 3330^\circ\text{C}$; b) 10 kPa ; c) 15 kPa $v_p \approx 300$ m/s et $T_p \approx 3400^\circ\text{C}$; d) 20 kPa $v_p \approx 200$ m/s et $T_p \approx 3500^\circ\text{C}$; e) 25 kPa ; f) 30 kPa.

IV.5.2.4 Influence de la distance de projection :

La Figure IV-26 montre l'influence de la distance de projection sur les lamelles.

Le diamètre moyen des particules étalées augmente lorsque la distance de projection augmente. Ceci corrobore les résultats obtenus lors de l'étude de propriétés des particules à l'impact en fonction de la distance de projection. (cf. paragraphe IV.4)

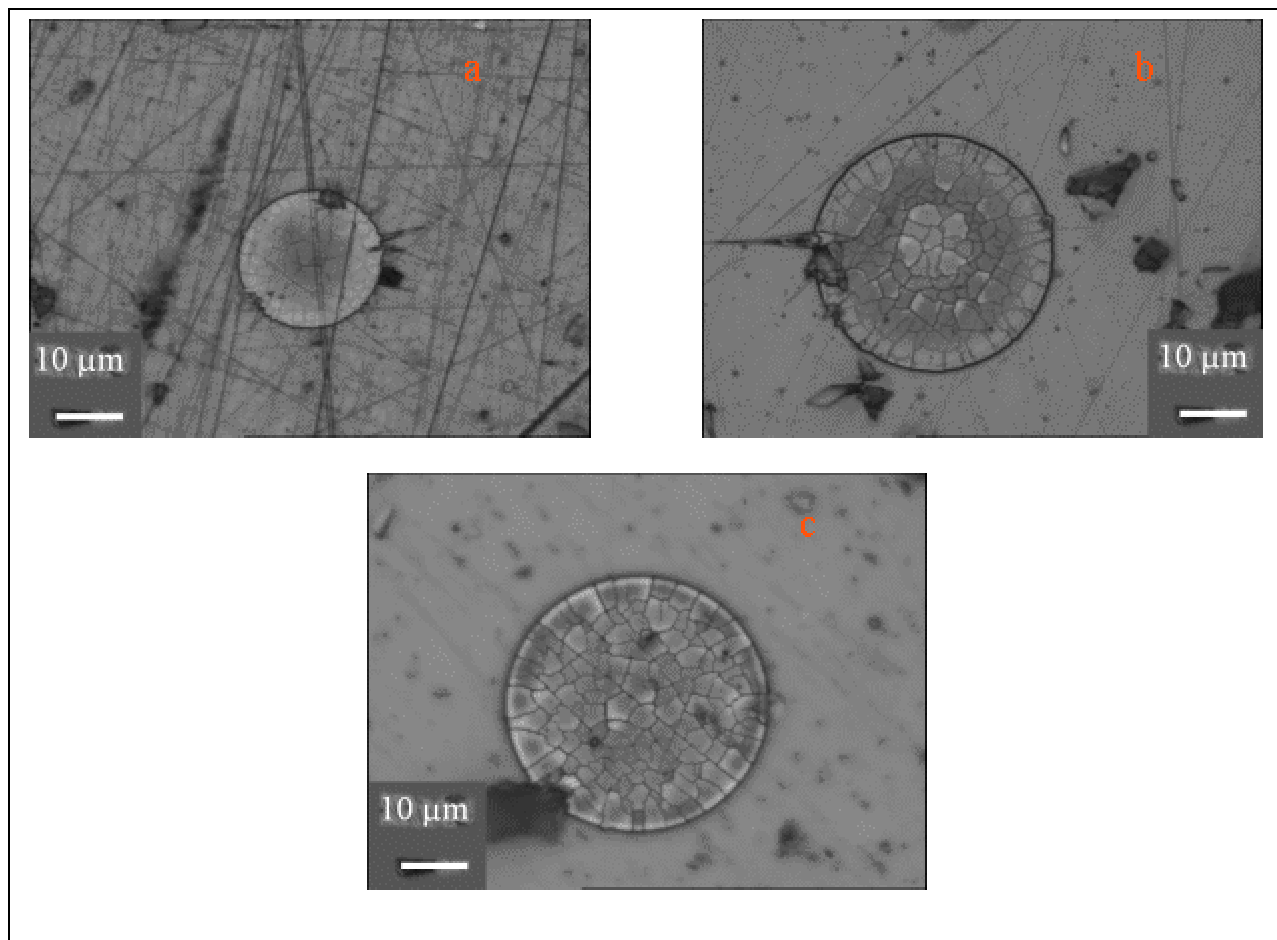


Figure IV-26 : Influence de la distance de projection sur la forme des lamelles pour une puissance 50 kW, gaz de gainage 60 NL/min d'azote, gaz central 25 NL/min argon et 7 NL/min d'hélium, gaz porteur 1 NL/min d'argon, gaz de collimation 5 NL/min d'hélium et une pression de 15 kPa a) 150 mm $v_p \approx 600$ m/s et $T_p \approx 3330^\circ\text{C}$; b) 175 mm; c) 200 mm. $v_p \approx 600$ m/s et $T_p \approx 3300^\circ\text{C}$

IV.5.3 Synthèses des résultats:

L'étude de la forme générale et de la taille moyenne des particules étalées élaborées grâce aux paramètres de projection étudiés dans les paragraphes précédents permet de dégager les conclusions suivantes :

Une augmentation de la pression est à priori favorable à l'obtention de lamelles ayant un large diamètre, ce qui correspond à une augmentation de la température de surface des particules mais une forte diminution de leur vitesse d'impact, que nous essayons en utilisant ce procédé plasma.

Une augmentation de la distance de projection est aussi favorable à l'augmentation du diamètre moyen des particules étalées, ceci est dû au fait que dans la gamme des distances de projection testées, les particules sont encore soumises à un transfert conducto-convectif de la part du plasma.

Pour résumer, cette étude confirme les résultats obtenus lors de l'étude des propriétés des particules à l'impact, c'est à dire qu'il est préférable d'utiliser l'azote comme gaz de gainage, une puissance plasma élevée et une distance de projection de 250mm.

Cependant, cette étude ne permet pas d'émettre des conclusions quant à l'épaisseur des lamelles, le diamètre de celles-ci étant en moyenne trop petit pour permettre d'effectuer une analyse à l'aide du dispositif d'analyse 3D Cotec®. Cependant, il est tout de même possible d'avoir un point de comparaison avec les lamelles obtenues à l'aide du plasma d'arc en comparant le diamètre moyen des lamelles.

En effet, le diamètre moyen des particules collectées augmente lorsque la pression augmente ou à une pression donnée lorsque la distance de projection augmente, mais reste du même ordre de grandeur que le diamètre moyen des lamelles obtenues sous vide partiel de 8 kPa à 325 mm avec le plasma d'arc. Ceci peut laisser à penser que tout comme en projection sous vide partiel il existe des particules non traitées ou partiellement traitées qui ne sont pas collectées et qui peuvent venir lors de l'élaboration des dépôts venir se coller et être à l'origine de défauts. Cependant la forme bien cylindrique et la distinction de bourrelet de refroidissement lors de l'observation des lamelles laisse à penser à un bon étalement des particules.

IV.6 Conclusion :

L'étude de l'injection des particules dans un jet de plasma supersonique a permis de montrer qu'il était possible d'avoir des particules ayant une vitesse élevée de l'ordre de 600 m/s avant l'impact sur un substrat tout en conservant une température de surface élevée de l'ordre de 3300°C caractéristique du procédé RF. L'optimisation par la suite des paramètres de projection plasma a montré qu'il était possible d'obtenir avec ce procédé des vitesses de particules à l'impact de l'ordre de 600 m/s avec une température de surface supérieure à 3100°C.

L'élaboration des lamelles a montré que les paramètres de projection optimisés grâce à l'étude des propriétés des particules en vol, étaient ceux qui conduisaient à la forme et au diamètre moyen de lamelles présentant le meilleur compromis à savoir l'azote comme gaz de gainage avec un débit de 70 NL/min, l'argon et l'hélium comme gaz central (respectivement 25 et 7 NL/min), l'utilisation de l'injecteur double flux, une distance de 250 mm, une puissance de 55 kW et une pression de 7 kPa. Il s'agit donc désormais de confirmer ceci grâce à l'élaboration et la caractérisation de dépôts et une comparaison avec ce qui est usuellement utilisé comme électrolyte dans les SOFC, ce qui fait l'objet du chapitre V.

Chapitre V : Les dépôts

V.1 Introduction :

La compacité et la structure des dépôts obtenus par projection plasma dépend en majeure partie du mode d'étalement des particules sur le substrat, lui-même étant fortement dépendant des propriétés thermocinétiques des particules à l'impact et des propriétés du substrat.

Or l'étude menée sur l'optimisation des paramètres de projection plasma qui a fait l'objet des deux chapitres précédents, a permis d'obtenir des particules à l'impact ayant des vitesses moyennes et températures de surface moyennes différentes dépendant essentiellement du procédé utilisé (plasma d'arc à la pression atmosphérique ou sous vide partiel et plasma inductif supersonique), menant à l'obtention de particules étalées présentant des caractéristiques différentes sur des substrats de même nature avec une température de préchauffage quasiment identique.

Il s'agit désormais de relier les propriétés des particules avant impact à la microstructure des dépôts et de corrélérer ensuite qualitativement celle-ci en terme de compacité, de contacts interlamellaires, et de formes de porosité à la porosité ouverte totale et à la conductivité ionique.

Ce chapitre traite donc des différentes analyses effectuées sur les dépôts élaborés à l'aide des paramètres de projection optimisés grâce à l'étude de la vitesse et la température de surface des particules à l'impact.

La première partie de ce chapitre se propose de relier les propriétés thermocinétiques des particules avant l'impact à la microstructure des dépôts par le biais de l'analyse qualitative de la forme des porosités, de la compacité du dépôt et de la nature des contacts interlamellaires.

La deuxième partie traite de la relation qu'il peut y avoir entre la microstructure préalablement analysée et la porosité totale ainsi que la conductivité ionique.

V.2 Influence des caractéristiques des particules à l'impact sur la microstructure des dépôts:

V.2.1 Dépôts élaborés par plasma d'arc :

Dans le chapitre III, dans les paragraphes III.2.1.3 a), b), c), d) et e), il a été montré que l'utilisation d'un mélange Ar-He-H₂ avec un débit volumique élevé à la place d'un mélange Ar-H₂, d'une tuyère de « de Laval » Mach2,5, d'une injection des particules en interne et d'une diffusion axiale était favorable à l'obtention de vitesses moyennes des particules à l'impact élevées (de l'ordre de 400 m/s en plasma d'arc à la pression atmosphérique et de l'ordre de 600 m/s en plasma inductif supersonique), supposées favoriser l'obtention de dépôts denses. L'étude des lamelles qui a suivi (paragraphe III.4.2.1) a permis de montrer que sur substrat lisse et préchauffé, l'augmentation de la vitesse à l'impact liée à l'augmentation du débit volumique permettait d'avoir des particules présentant un bon degré d'étalement (de l'ordre de 2,8) et une aire de contact relativement élevée (diamètre de l'ordre de 70 μm). Il s'agit désormais de vérifier ceci grâce à l'étude de la microstructure des dépôts.

Il est à noter que l'ensemble des dépôts ont été réalisés sur des substrats en acier inoxydable 316 L de rugosité moyenne 2-3 μm car la taille moyenne des particules projetées est de 15 μm .

V.2.1.1 Influence de la nature du mélange plasmagène:

Afin de vérifier, les tendances dégagées dans le chapitre III, et d'avoir une base de référence, un dépôt a été élaborés par projection par plasma d'arc à la pression atmosphérique en utilisant les conditions usuelles d'élaboration des barrières thermiques pour l'aéronautique (Ar 36 NL/min et H₂ 12 NL/min). La Figure V-1 illustre la microstructure du dépôt de YSZ obtenu, au microscope électronique à balayage en mode rétrodiffusé, à deux grossissements différents.

La porosité totale du dépôt obtenue par poussée hydrostatique est de l'ordre de 15%.

Ces dépôts présentent une structure lamellaire avec de nombreuses fissures perpendiculaires au sens d'étalement des lamelles, les lamelles présentent une épaisseur comprise entre 1,5 μm et 3 μm . Le fait de pouvoir observer la forme des lamelles dénote des mauvais contacts interlamellaires qui se distinguent sur les photos par une frontière noire

entre deux lamelles. Il est possible aussi d'observer des porosités fermées de largeur comprise entre 3 et 5 μm . Notons que la vitesse moyenne d'impact des particules est comprise entre 140 et 180 m/s.

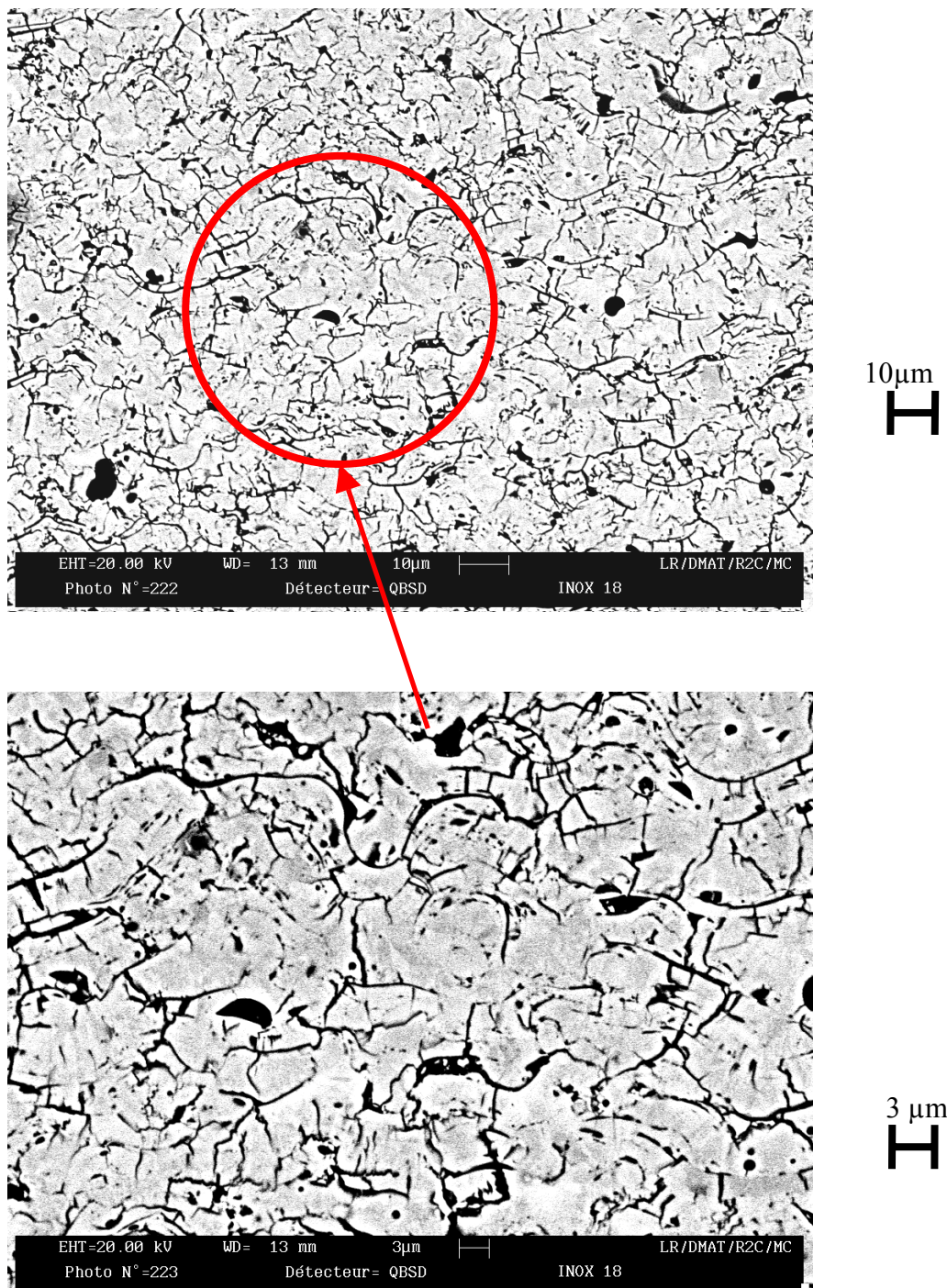


Figure V-1 : Coupe d'un dépôt de zirconie réalisé par projection par plasma d'arc atmosphérique avec un mélange de gaz plasmagène Ar-H₂ (36-12 NL/min) sur un substrat en acier inoxydable préchauffé à 150°C, avec une tuyère de diamètre interne 6 mm, une injection

externe avec un injecteur de 1,8 mm de diamètre interne à une distance de 100 mm et une vitesse d'éclairement de 1,76 m/s, température du dépôt pendant le tir 150-200°C.

La Figure V-2 est une microstructure obtenue à la pression atmosphérique à l'aide des premiers paramètres plasma optimisés dans l'étude présentée dans le chapitre III, paragraphe III.2.2.2 b). L'étude de sa microstructure va permettre de confirmer la validité de l'utilisation de la tuyère Mach 2,5 conjuguée à une injection interne et l'utilisation de mélange Ar-He-H₂ par rapport aux conditions de projection classique utilisées pour élaborer des barrières thermiques.

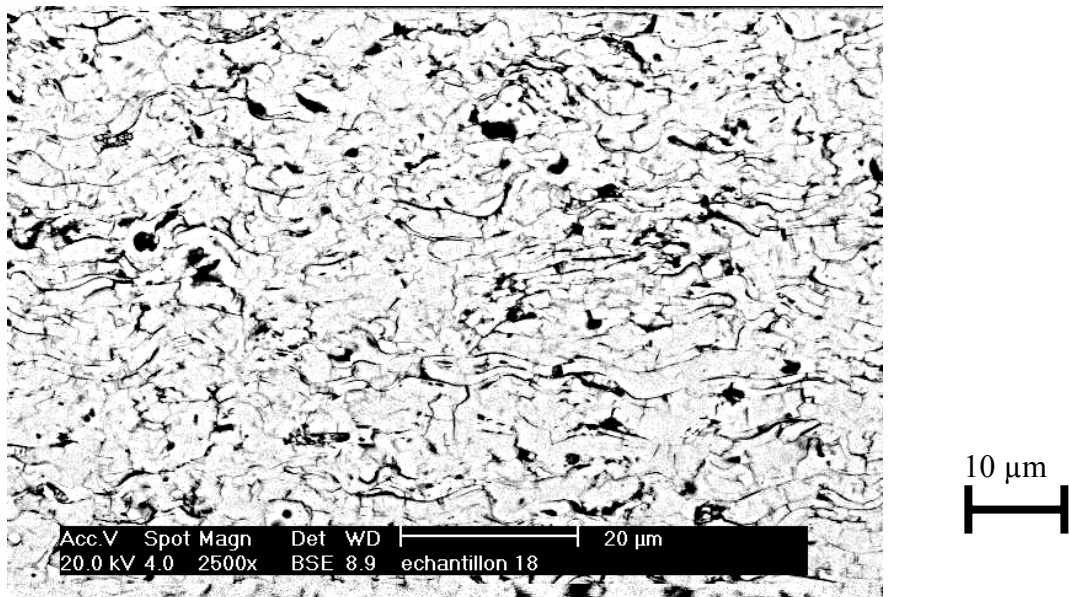


Figure V-2 : Coupe d'un dépôt de YSZ réalisé par projection par plasma d'arc atmosphérique avec un mélange de gaz plasmagène Ar-He-H₂ (45-31,5-13,5 NL/min) à une distance de 100 mm, une tuyère Mach 2,5, une injection interne avec un injecteur de 1,5 mm de diamètre interne et une vitesse d'éclairement de 1,5 m/s sur un substrat en acier inoxydable préchauffé à 200°C, température du dépôt pendant le tir 150-200°C

a) Forme des porosités :

Sur la Figure V-2, les lamelles semblent présenter moins de microfissures que le dépôt élaborés dans les conditions de référence. L'épaisseur des lamelles est en moyenne inférieure à 2 µm ce qui est en général synonyme d'un refroidissement rapide et d'une faible résistance thermique de contact. Les pores présents sont relativement sphériques et semblent peu interconnectés. Leur largeur caractéristique est de l'ordre de 2 µm.

Notons que la vitesse moyenne d'impact des particules est de l'ordre de 310 m/s et que leur température de surface moyenne est de l'ordre de 3150°C.

D'un point de vu purement qualitatif, l'utilisation des mélanges Ar-He-H₂ à débit élevé favorise essentiellement l'augmentation de la vitesse moyenne des particules à l'impact quelque soit le type de tuyère et d'injection (cf. III.2.1). Il s'avère que l'augmentation de 50 % de la vitesse moyenne des particules à l'impact, par le biais de ce paramètre, permet, au vu de la Figure V-1 et de la Figure V-2, de limiter la présence des microfissures interlamellaires (qui sont défavorables à l'obtention d'un dépôt dense) et de favoriser un meilleur contact entre les différentes couches du dépôt. Par ailleurs, les pores présents semblent alors relativement fermés. Il s'agit désormais de vérifier que la diminution du nombre de ces microfissures permet bien une diminution de la porosité ouverte totale du dépôt.

b) Nature des contacts interlamellaires :

Sur la Figure V-2, en première approche, on constate, en effet, que les interstices entre les lamelles sont beaucoup moins marquées que sur la microstructure du dépôt de référence (Figure V-1), qui dénote à priori un meilleur contact interlamellaire. Par ailleurs, l'épaisseur moyenne des lamelles du dépôts présentées sur la Figure V-2 est inférieure à celle du dépôt de référence ce qui est synonyme d'un meilleur étalement des particules qui permet d'augmenter les surfaces de contact et ne peut être que bénéfique à l'amélioration de la conductivité ionique dans le dépôt en supposant que des contact interlamellaires joue le même rôle sur la conductivité ionique que sur la résistivité électrique quelque soit le type de matériaux céramiques étudié. En effet, il a été montré [*Branland, 2002*] que le nombre de mauvais contacts interlamellaires (fonction de la vitesse et la température des particules avant l'impact) était défavorable à l'obtention d'une faible résistivité électrique pour les dépôts de TiO₂ élaborés par plasma et que cette résistivité était favorisée par une croissance colonnaire entre les particules étalées.

V.2.1.2 Influence du diamètre de l'injecteur :

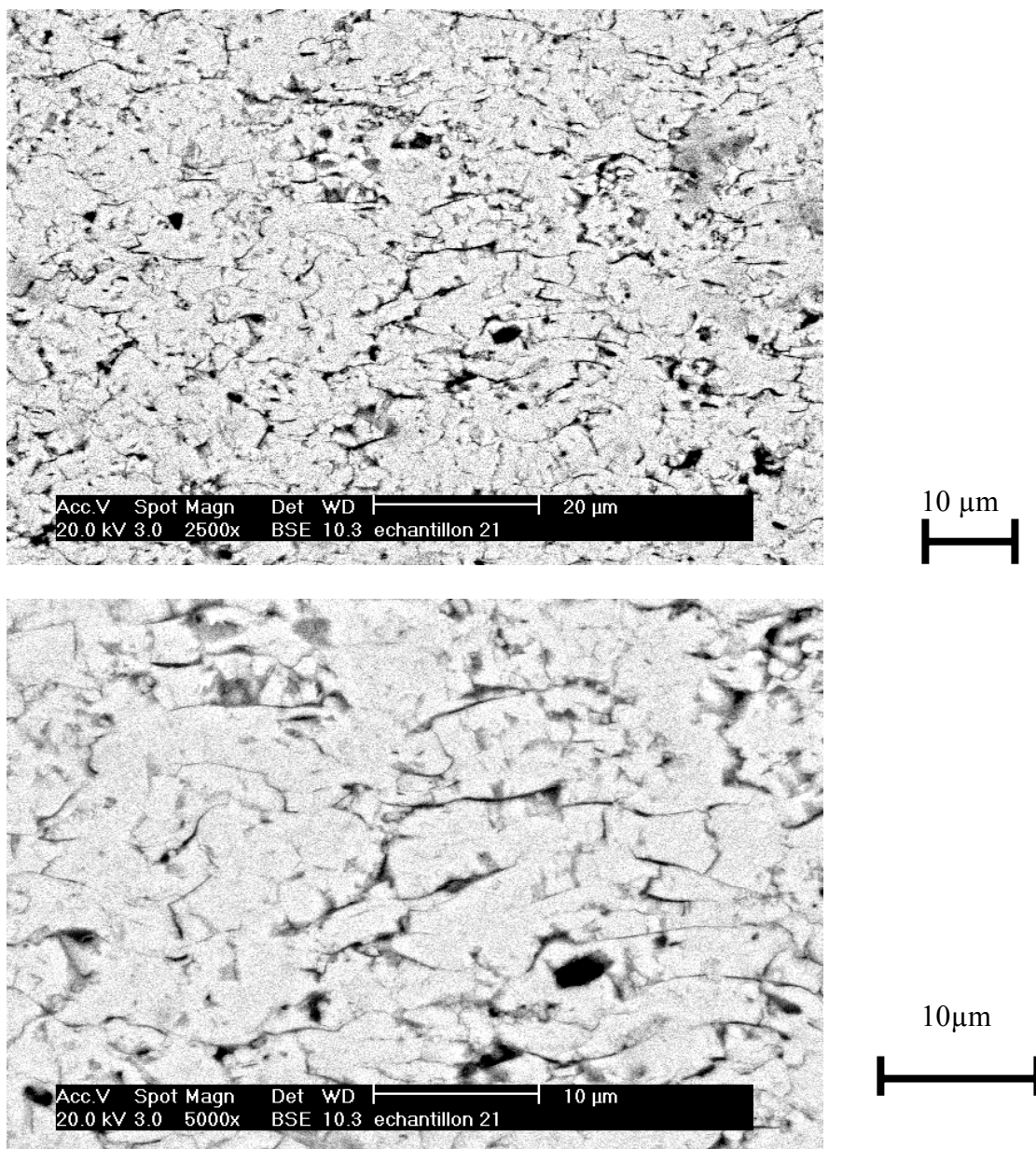


Figure V-3 : Coupe d'un dépôt de YSZ réalisé par projection par plasma d'arc atmosphérique avec un mélange de gaz plasmagène Ar-He-H₂ (45-31,5-13,5 NL/min) à une distance de 100 mm, une tuyère Mach 2,5, une injection interne avec un injecteur de 1,2 mm de diamètre interne, des « windjets » et une vitesse d'éclairement de 1,5 m/s sur un substrat en acier inoxydable préchauffé à 200°C, température du dépôt pendant le tir 150-200°C.

Le dépôt dont la microstructure est présentée sur la Figure V-3, a été réalisé dans les mêmes conditions de projection que celui présenté sur la Figure V-2, la seule différence réside dans le diamètre de l'injecteur utilisé, à savoir 1,2 mm pour 1,5 mm.

a) Forme des porosité :

Cette diminution du diamètre interne de l'injecteur permet de diminuer la dispersion des particules dans le jet de plasma (cf. chapitre III) ce qui permet d'augmenter la vitesse moyenne à 350 m/s et la température de surface des particules à l'impact. Ceci se traduit d'un point de vue microstructural a priori par une diminution de la densité des porosités.

b) Contacts interlamellaires

La diminution du diamètre de l'injecteur permet d'observer une diminution des interstices entre les lamelles déposées successivement, ce qui permettrait donc un meilleur contact interlamellaire et favorise probablement une croissance colonnaire à travers les différentes couches déposées.

V.2.1.3 Influence du débit volumique total pour un mélange Ar-He-H₂ :

Le dépôt dont la microstructure est présentée sur la Figure V-4, a été réalisé dans les mêmes conditions de projection que celui présenté sur la Figure V-3, la seule différence réside dans le mélange plasmagène utilisé.

Notons que la vitesse moyenne d'impact des particules est de l'ordre 350 m/s contre 310 m/s avec le mélange précédent et que leur température de surface moyenne est aussi de l'ordre de 3150°C.

a) Forme des porosité :

La forme des porosités semble similaire mais leur densité moindre.

b) Contacts interlamellaires :

L'étude des lamelles dans le chapitre III a montré que l'augmentation de vitesse de 10% permet une augmentation du degré d'étalement de 15%. Ceci se traduit dans

l'élaboration des dépôts par une diminution de la densité des mauvais contacts interlamellaires.

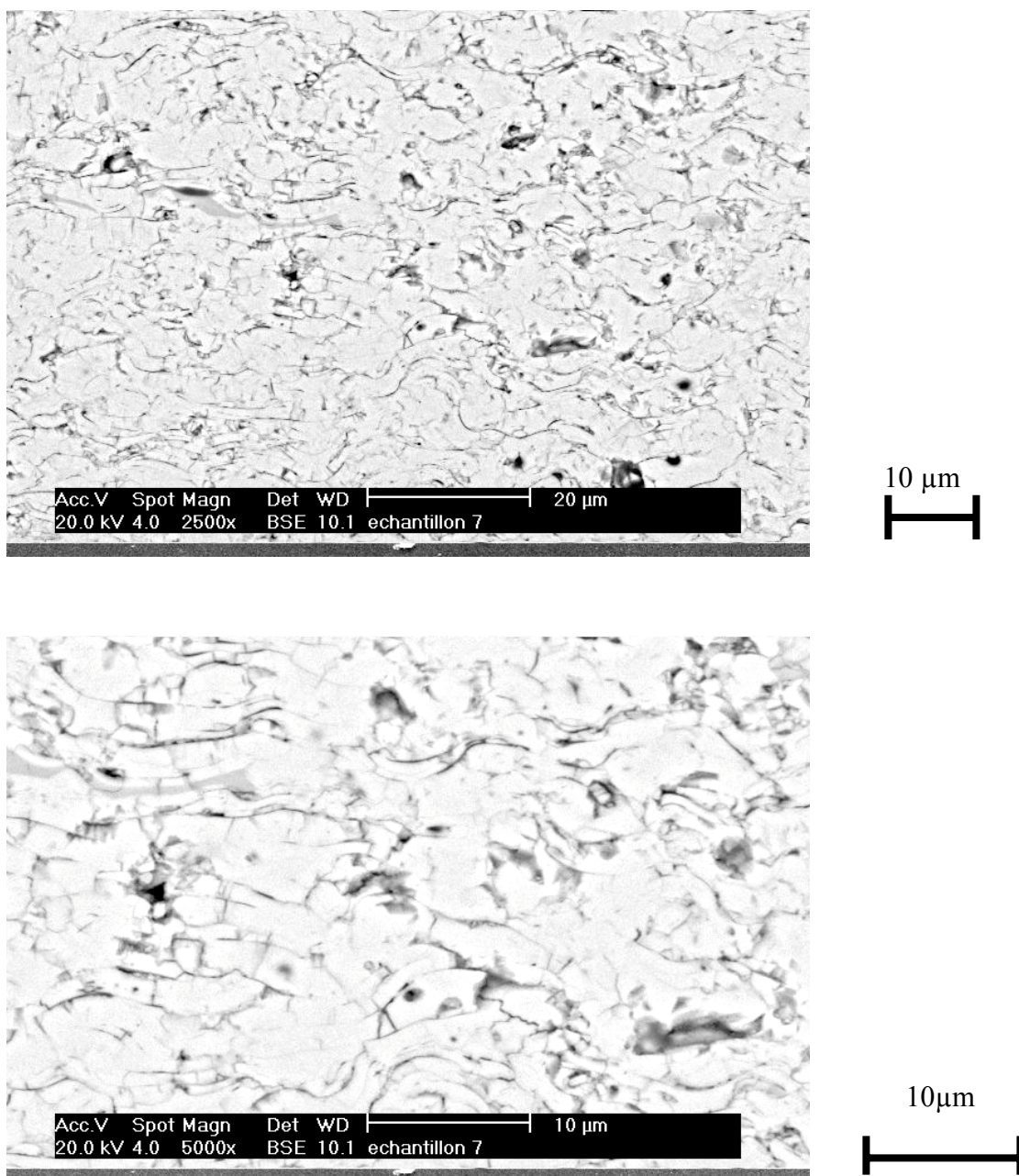


Figure V-4 : Coupe d'un dépôt de YSZ réalisé par projection par plasma d'arc atmosphérique avec un mélange de gaz plasmagène Ar-He-H₂ (58-46-15 NL/min) à une distance de 100 mm, une tuyère Mach 2,5, une injection interne avec un injecteur de 1,2 mm de diamètre interne, des « windjets » et une vitesse d'éclairage de 1,5 m/s sur un substrat en acier inoxydable préchauffé à 200°C, température du dépôt pendant le tir 150-200°C

V.2.1.4 Influence de l'utilisation de « windjets » :

Le dépôt dont la microstructure est présentée sur la Figure V-5, a été réalisé dans les mêmes conditions de projection que celui présenté sur la Figure V-4, la seule différence réside dans l'utilisation d'un « windjets » pour l'élaboration du dépôt présenté sur la Figure V-4 .

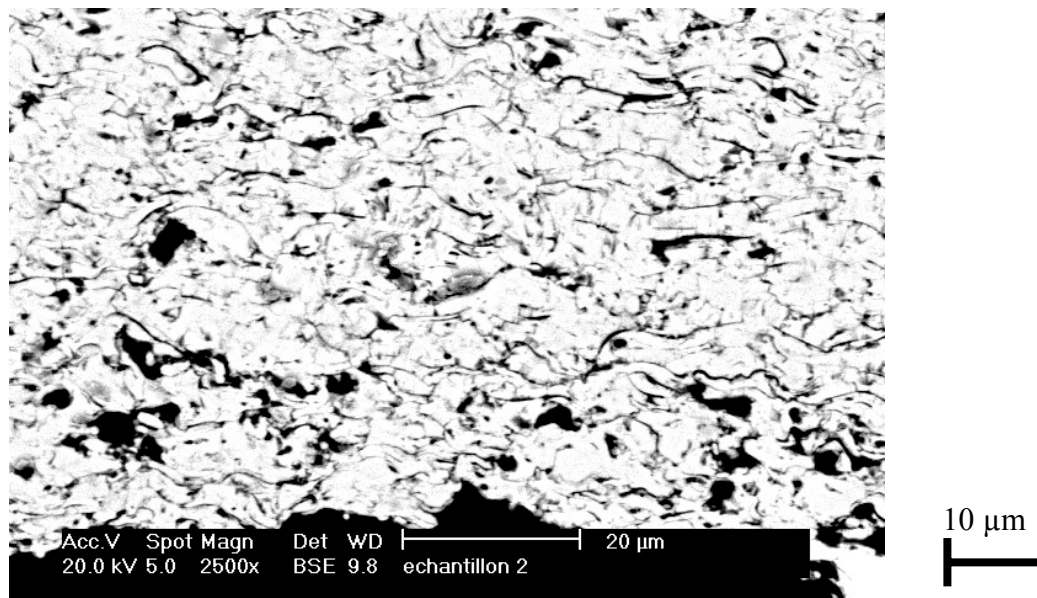


Figure V-5 : Coupe d'un dépôt de YSZ réalisé par projection par plasma d'arc atmosphérique avec un mélange de gaz plasmagène Ar-He-H₂ (58-46-15 NL/min) à une distance de 100 mm, une tuyère Mach 2,5, une injection interne avec un injecteur de 1,2 mm de diamètre interne, sans « windjets » et une vitesse d'éclairement de 1,5 m/s sur un substrat en acier inoxydable préchauffé à 200°C, température du dépôt pendant le tir 250-350°C

a) Forme des porosités :

L'utilisation de « windjets » permet de diminuer fortement la présence de grosses porosités de 5 µm de largeur car elle élimine les particules non fondues qui peuvent être décollées entre deux couches pour formées des porosités.

b) Contacts interlamellaires :

L'utilisation de « windjets » permet de diminuer fortement la présence de mauvais contacts interlamellaires et de grosses porosités de 5 µm de largeur. En effet, il a été montré

dans les chapitres III et IV que l'utilisation de « windjets » permet d'éliminer les particules non ou partiellement traitées d'un point de vue thermique. Ainsi, l'occlusion d'infondues est limitée.

V.2.1.5 Influence de la pression :

A partir des conditions plasma optimisées à la pression atmosphérique des dépôts ont été élaborés à une pression de 20 kPa. La différence entre la microstructure du dépôt obtenu à la pression atmosphérique (cf. Figure V-4) et celui obtenu à 20 kPa (cf. Figure V-6) réside essentiellement dans la forme des porosités, celles-ci semblent essentiellement fermées dans le deuxième cas. Par ailleurs, le dépôt réalisé sous vide ne présente pas de structure lamellaire à première vue. Il faut souligner cependant que ce dépôt a été réalisé à titre comparatif dans des conditions de projection non optimisées pour cette pression de travail.

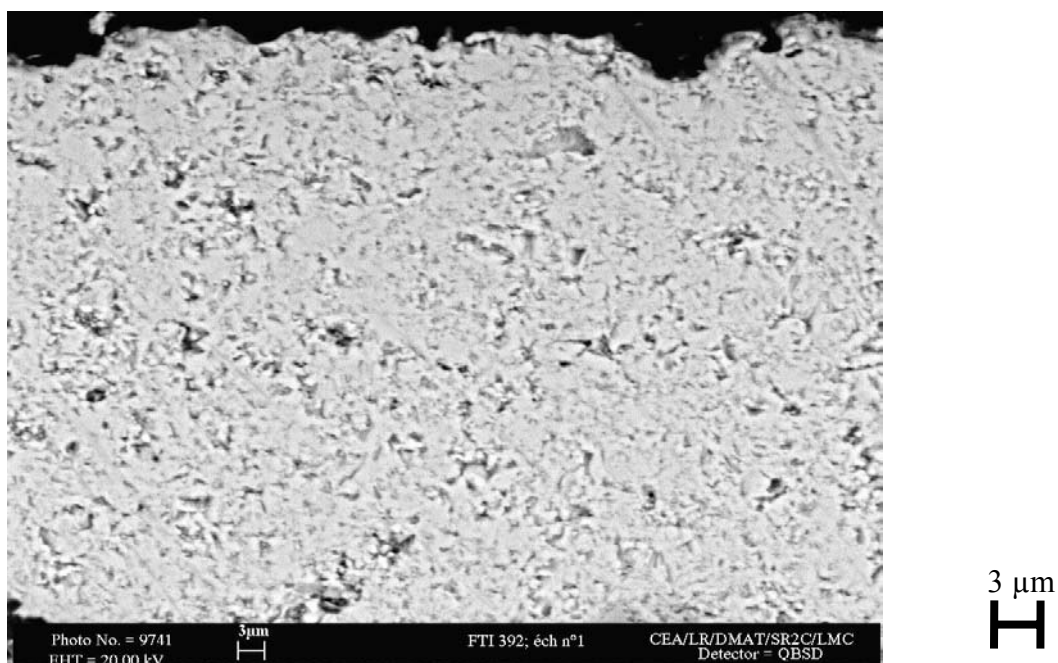


Figure V-6 : Coupe d'un dépôt de YSZ réalisé par projection par plasma d'arc sous vide partiel avec un mélange de gaz plasmagène Ar-He-H₂ (58-46-15 NL/min) à une distance de 100 mm, une tuyère Mach 2,5, une injection interne avec un injecteur de 1,2 mm de diamètre interne, avec « windjets » et une vitesse d'éclairement de 1,5 m/s sur un substrat en acier inoxydable préchauffé à 200°C à 20 kPa, température du dépôt pendant le tir 250-350°C

La Figure V-7 présente la microstructure de l'électrolyte actuellement élaborée par projection par plasma sous vide partiel. En comparant cette microstructure à celle obtenue à la

pression atmosphérique dans les condition optimisée dans le chapitre III (cf. Figure V-4) on remarque que la densité de porosité semble similaire mais que la structure du dépôt obtenu sous vide est moins lamellaire que celle de celui obtenu à la pression atmosphérique. Ceci est intimement lié à l'épaisseur des lamelles, les lamelles obtenues sous vide partiel sont pratiquement 2 fois plus fines.

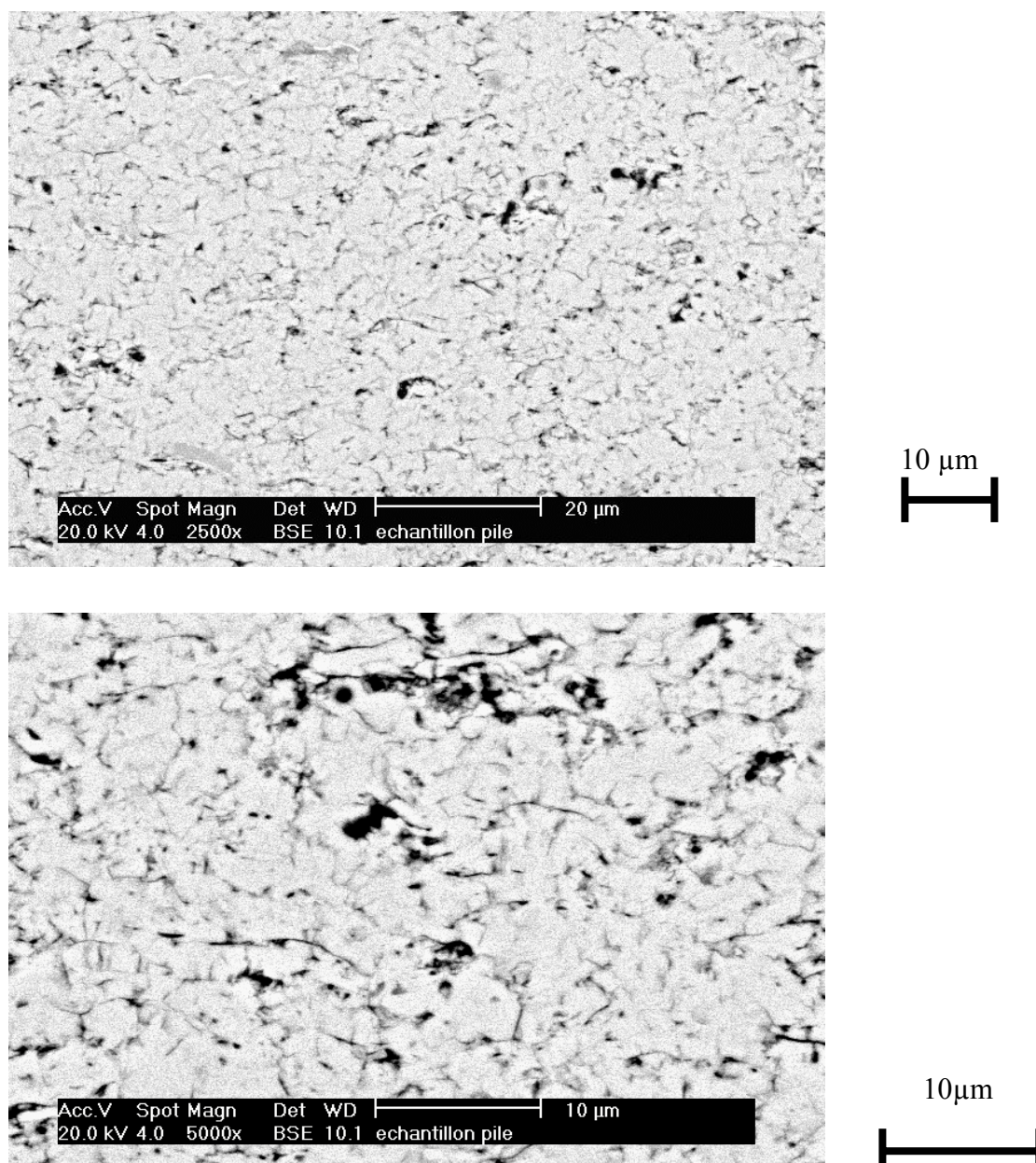


Figure V-7 : Coupe d'un dépôt de YSZ réalisé par plasma d'arc sous vide partiel avec un mélange de gaz plasmagène Ar-H₂ (40-6 NL/min) à une distance de 325 mm, une tuyère Mach 2,5, une injection interne, avec « windjets » et une vitesse d'éclairement de 600mm/s sur un substrat en acier inoxydable préchauffé à 200°C à 8 kPa, température du dépôt 350°C

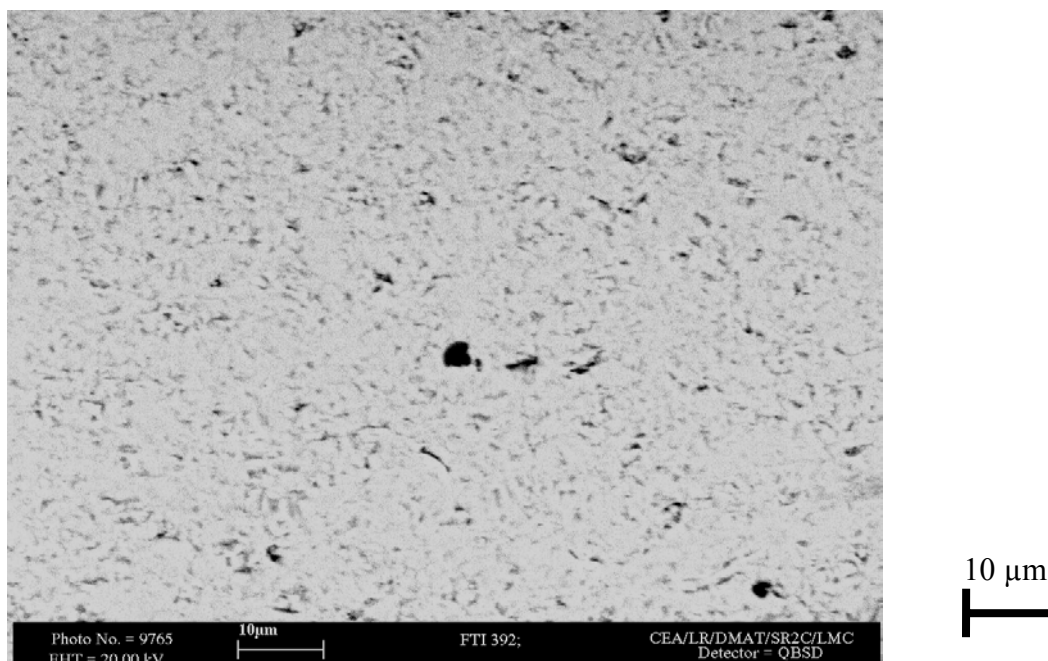
a) Influence de la distance de projection :

Figure V-8 : Coupe d'un dépôt de YSZ réalisé par projection par plasma d'arc sous vide partiel avec un mélange de gaz plasmagène Ar-H₂ (40-6 NL/min) à une distance de 175 mm, une tuyère Mach 2,5, une injection interne, avec « windjets » et une vitesse d'éclairement de 600mm/s sur un substrat en acier inoxydable préchauffé à 200°C à 8 kPa, température du dépôt pendant le tir 450-600°C

Les dépôts présentés sur la Figure V-7 et la Figure V-8 sont réalisés avec les mêmes conditions de projection exceptée la distance (325 mm pour le premier et 175 mm pour le second). Le deuxième dépôt ne présente pas du tout de structure lamellaire et la porosité présente semble essentiellement fermée. L'étude des lamelles dans le chapitre III, a montré que la vitesse et la température de surface à l'impact des particules induisait un degré d'étalement nettement supérieur (2,8 vs 1,8) pour une distance de 175 mm ce qui peut expliquer l'absence de structure lamellaire marquée synonyme de très bon contact interlamellaire. La prépondérance des porosités fermées par rapport aux porosités obtenues aux joints de grains en général avec ce type de procédé d'élaboration peut aussi être due à une croissance colonnaire entre les différentes couches résultant d'une température de dépôt élevée pendant la phase de projection elle-même due à la faible distance de projection

(température de dépôt comprise entre 400 et 600°C malgré un refroidissement du substrat par une circulation d'eau glacée et l'utilisation de « windjets »).

b) Influence de la nature du mélange plasmagène :

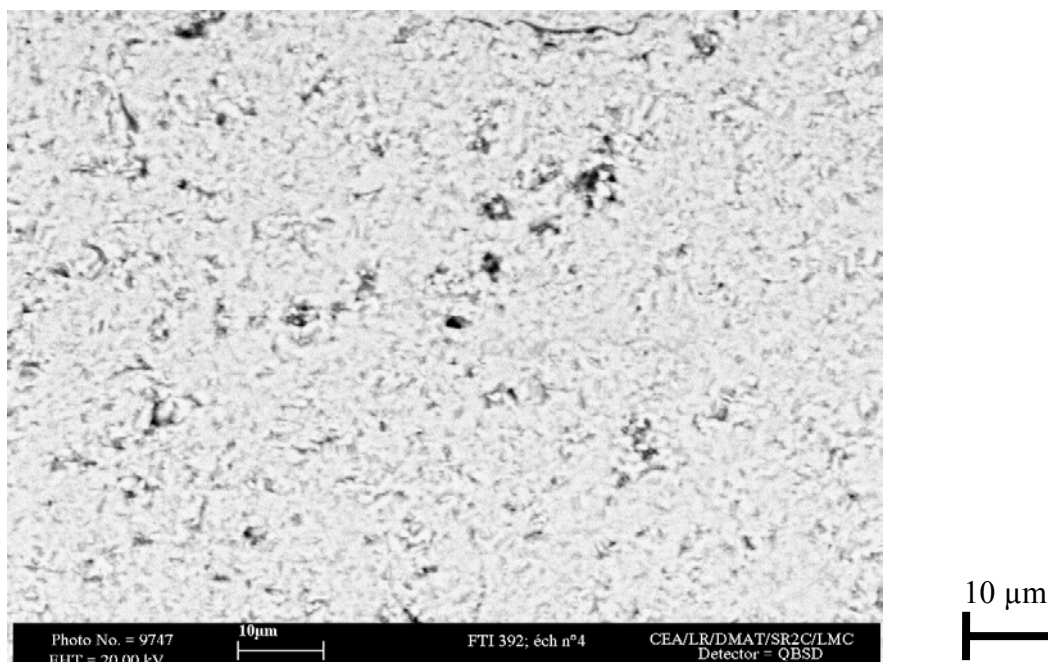


Figure V-9 : Coupe d'un dépôt de YSZ réalisé par projection par plasma d'arc sous vide partiel avec un mélange de gaz plasmagène Ar-He-H₂ (24-28,5-7,5 NL/min) à une distance de 175 mm, une tuyère Mach 2,5, une injection interne, avec « windjets » et une vitesse d'éclairement de 600mm/s sur un substrat en acier inoxydable préchauffé à 150°C à 8 kPa, température du dépôt pendant le tir 400-450°C

Les dépôts présentés sur la Figure V-8 et la Figure V-9 sont réalisés avec les mêmes conditions de projection pour deux mélanges plasmagènes différents. D'un point de vue microstructural, à 175 mm, l'utilisation du mélange Ar-He-H₂ optimisé lors de l'étude des particules en vol sous vide partiel à la place d'un mélange Ar-H₂, ne se traduit pas par un changement visible de la microstructure. Seule l'étude de la porosité totale et de la conductivité ionique peut permettre d'émettre des conclusions supplémentaires.

c) Influence de la pression :

Sur la Figure V-9 et la Figure V-10, on peut observer deux dépôts élaborés dans les mêmes conditions de projection à deux pressions différentes.(respectivement 8 kPa et 20 kPa)

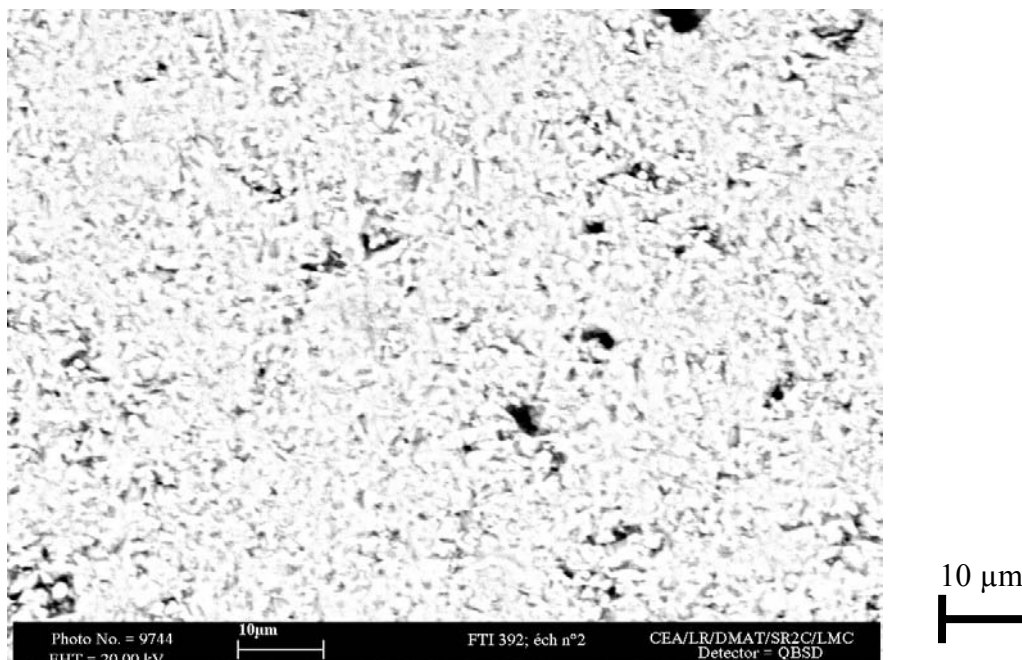


Figure V-10 : Coupe d'un dépôt de YSZ réalisé par projection par plasma d'arc sous vide partiel avec un mélange de gaz plasmagène Ar-He-H₂ (24-28,5-7,5 NL/min) à une distance de 175 mm, une tuyère Mach 2,5, une injection interne, avec « windjets » et une vitesse d'éclairement de 600 mm/s sur un substrat en acier inoxydable préchauffé à 150°C à 20 kPa, température du dépôt pendant le tir 250-350°C

Les microstructures obtenues semblent en accord avec celles obtenues lors de l'étude des lamelles (cf. paragraphe III.4.2.2a) c'est à dire que le degré d'étalement diminue quand on accroît la pression dans l'enceinte de projection et que les lamelles ont un diamètre plus petit à basse pression. Cela se traduit dans la microstructure des dépôts par une structure plus lamellaire à 20 kPa qu'à 8 kPa donc de moins bon contact interlamellaire.

V.2.2 Dépôts élaborés par plasma inductif supersonique :

Sur la Figure V-11, on peut observer un dépôt élaboré par projection par plasma inductif supersonique avec les conditions optimisées par K.Mailhot [*Mailhot, 1998*].

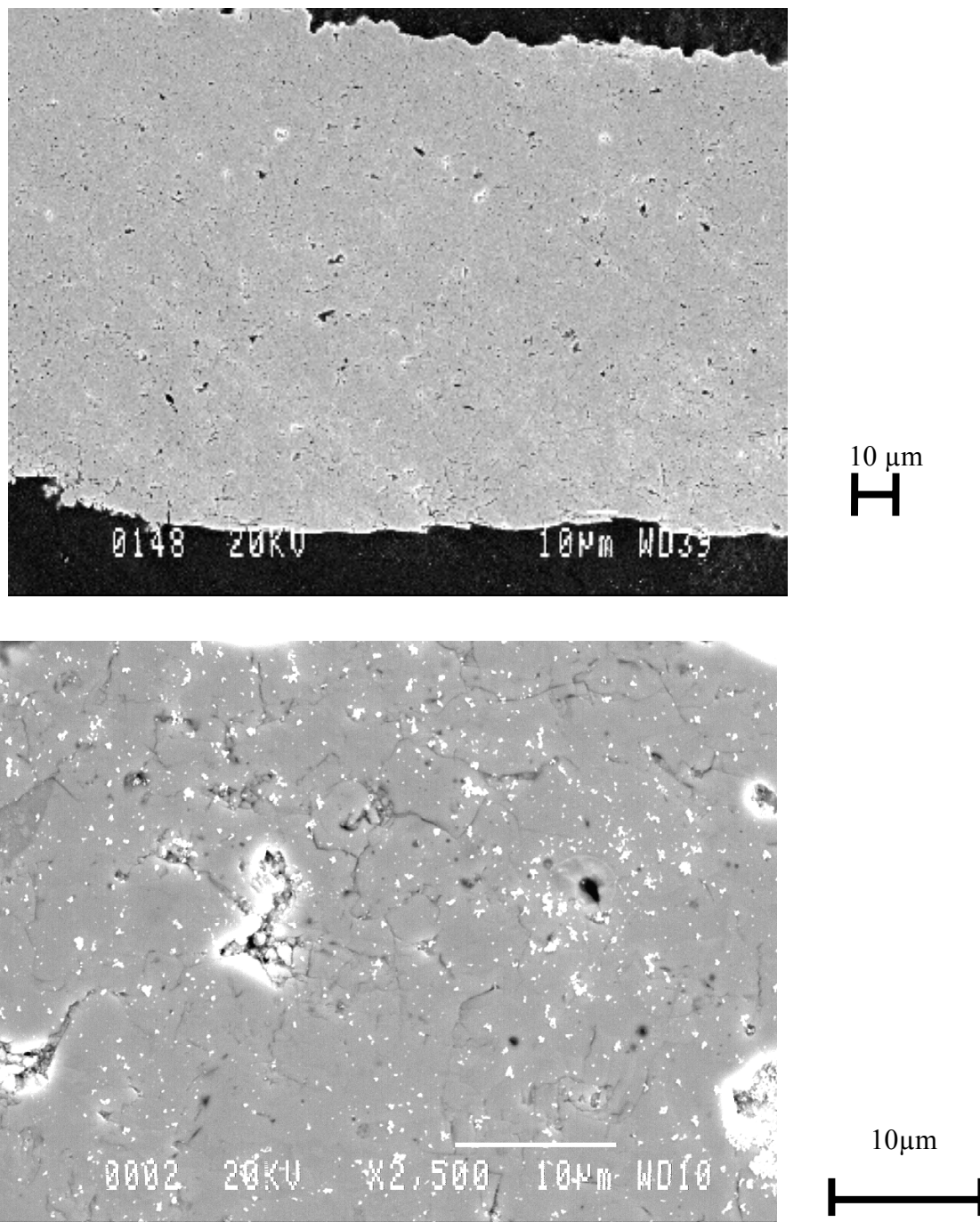


Figure V-11 : Coupe d'un dépôt de YSZ élaboré par projection par plasma inductif supersonique avec les conditions optimisées par K. Mailhot [*Mailhot, 1998*].

La microstructure que l'on peut observer présente principalement des porosités avec une quasi absence de structure lamellaire due à une croissance colonnaire entre les différentes couches déposées induite par une température pendant la projection non contrôlée mais évaluée par la suite à 600°C. Cette microstructure est similaire à celles des dépôts élaborés par projection par plasma d'arc sous vide partiel à une distance de 175 mm.

V.2.3 Conclusions :

L'étude de la microstructure des dépôts projetés par plasma sous vide partiel et à la pression atmosphérique met en évidence deux types de microstructures prépondérantes.

L'une est lamellaire et présente peu de porosité comme sur la Figure V-4, on retrouve cette structure pour les dépôts élaborés à la pression atmosphérique avec les conditions de projection optimisées dans le chapitre III et pour les dépôts élaborés sous vide partiel avec les conditions de référence.

L'autre type de structure que l'on peut observer présente principalement des porosités avec une absence de structure lamellaire due à une croissance colonnaire entre les différentes couches déposées induite par une température pendant la projection de l'ordre de 500°C comme sur la Figure V-8. Cette structure se retrouve essentiellement sur les dépôts élaborés par projection par plasma d'arc sous vide partiel et par projection par plasma inductif supersonique car alors les lamelles sont pratiquement deux fois plus fines celles obtenues à la pression atmosphérique.

Il s'agit désormais de voir l'influence de ces deux types de microstructure sur la porosité totale, mesurée par poussée hydrostatique, des dépôts et sur les propriétés de conductivité ionique. L'analyse microstructurale effectuée n'étant que bidimensionnelle.

V.3 Influence de la microstructure des dépôts sur la porosité totale et la conductivité ionique :

V.3.1 Porosité totale :

Le Tableau V-1 indique l'ensemble des dépôts élaborés, leur épaisseur moyenne et la porosité ouverte, mesurée par poussée hydrostatique qui leur est associée.

On remarque l'augmentation de l'épaisseur du dépôt pour des paramètres plasma optimisés à la pression atmosphérique (Ar-He-H₂ : 58,8-46-15) dans les mêmes conditions de projection entraîne une forte augmentation de la porosité entre une épaisseur de 0,4 mm et 1 mm puis minimise entre 1 mm et 3 mm, ceci peut s'expliquer par une stratification des couches lorsque des dépôts d'épaisseurs élevées sont élaborés.

Tableau V-1 : Mesure de porosité ouverte

Ech.	Ar-He-H ₂ (NL/min)	Intensité du courant d'arc (A)	Distance de travail (mm)	Pression de travail (kPa)	Vitesse (m/s)	Température (°C)	windjet	Epaisseur (mm)	Porosité ouverte (%)	T dépôt (°C)
1	45-31,5- 13,5	650	100	100	310+/- 36,5	3150+/-85	oui	0,4	12	200
2	58,8-46-15	650	100	100	350+/- 46,5	3155+/-80	oui	0,4	8	200
3	58,8-46-15	650	100	100	350+/- 46,5	3155+/-80	oui	1	10,1	200
4	58,8-46-15	650	100	100	350+/- 46,5	3155+/-80	oui	3	10,7	200
5	45-31,5- 13,5	650	100	100	310+/- 36,5	3150+/-85	non	0,4	12,8	300
6	45-31,5- 13,5	650	100	100	310+/- 36,5	3150+/-85	non	1	10,2	300
7	58,8-46-15	650	100	100	350+/- 46,5	3155+/-80	non	0,4	12	300
8	58,8-46-15	650	100	100	350+/- 46,5	3155+/-80	non	1	12	300
9	24-28,5-7,5	750	175	8	150+/- 35	2470+/-235	oui	1	6,1	450
10	24-28,5-7,5	750	175	20	175+/- 42	2850+/-250	oui	0,4	14,5	450
11	40-0-6	750	175	8	165+/- 35	2330+/-300	oui	0,4	5,5	450
12	40-0-6	750	325	8	150+/- 33	2375+/-315	non	1	5,7	350
13	40-0-6	750	325	8	60+/- 17,5	2440+/-110	oui	1	6,5	300

14	40-0-6	750	325	8	60+/- 17,5	2440+/-110	oui	3	5,9	300
----	--------	-----	-----	---	---------------	------------	-----	---	-----	-----

D'autre part, lorsque les windjets ne sont pas utilisés ou pour la projection sous vide partiel, l'augmentation de l'épaisseur des dépôts conduit à une diminution de la porosité ouverte qui peut s'expliquer par une augmentation de la température du dépôt pendant la projection (apport de chaleur par le jet de plasma qui n'est pas dévié ou moins bon refroidissement quand l'épaisseur croît) qui favorise la croissance colonnaire entre les différentes couches déposées.

Ces mesures de porosités ouvertes semblent indiquer que pour un même type de structure avec une densité de porosités sensiblement égale qualitativement d'un point de vue bidimensionnel (échantillons 2 et 13 ayant respectivement une porosité totale de 8 et 6,5 %), la porosité ouverte totale est différente ce qui peut-être du à des mauvais contacts interlamellaires interconnectés non visible en vue 2D. La présence de ces mauvais contacts interlamellaires peut s'expliquer par une température du dépôt pendant la projection très différentes conduisant à un moins bon étalement des particules pour l'échantillon 2 malgré une vitesse d'impact et une température de surface des particules avant l'impact nettement supérieure. (Température du dépôt pendant la projection maintenue entre 150 et 200°C pour l'échantillon 2 alors qu'elle est de comprise entre 250 et 350 °C pour l'échantillon 13).

Pour les échantillons 9 et 11 présentant le même type de structure, la porosité totale est similaire. Il est important de souligner que l'augmentation de la pression pour les mêmes conditions de projection entraîne l'obtention d'un dépôt ayant une structure similaire mais avec une porosité ouverte totale nettement supérieure (cas des échantillons 9 et 10) due à la fois à la diminution de la vitesse d'impact et la diminution de la température du dépôt pendant la projection.

Ces résultats d'analyse de la porosité totale corroborent en partie ceux obtenus par Okumura et al, [*Okumura et al, 2000*] à l'aide de son procédé de frittage post-projection qui permet le passage du premier type de structure (lamellaire) au second type et améliore ainsi l'imperméabilité aux gaz du dépôt.

Il s'agit désormais de relier la microstructure des dépôts à leurs propriétés de conductivité ionique.

V.3.2 Conductivité ionique :

Des mesures de conductivité ont été réalisées sur trois échantillons. Le premier APS1 a été réalisé par projection par plasma d'arc à la pression atmosphérique grâce aux paramètres optimisés Ar-He-H₂ (58, 8-46-15 NL/min respectivement), le second VPS 1 a été réalisé sous vide partiel avec les conditions de projections développées par Medicoat® et le troisième APS3 a été réalisé à la pression atmosphérique avec les paramètres Ar-He-H₂ (45-31,5-13,5 NL/min respectivement) sans windjets.

Le protocole expérimental est décrit dans le paragraphe II.6.4. La fréquence utilisée est comprise entre 10⁶ et 0,1 Hz (le domaine des hautes fréquences est constitué de deux arcs de cercle sur le diagramme d'impédance de Nyquist caractéristiques de l'électrolyte, de ses propriétés intrinsèques et de la présence de bloqueurs, le domaine des basses fréquences correspond aux phénomènes électrochimiques), aucune polarisation n'est utilisée et l'amplitude du signal électrique est comprise entre 20 et 30 mV au potentiel d'abandon (ou potentiel d'équilibre). Les spectres d'impédances (du style de celui présenté sur la Figure V-12) sont obtenus dans le domaine de linéarité. Les nombres indiqués sur les spectres d'impédance représentent le logarithme de la fréquence de mesure, un lissage des courbes est effectué grâce à un circuit équivalent composé d'une résistance en série avec un ou plusieurs CPE (Capacité à phase constante) comme illustré sur la Figure V-13. Il est impossible d'avoir une capacité pure dans le circuit équivalent du fait de la présence de bloqueurs de conduction (pore, joint de grains, fissures...)

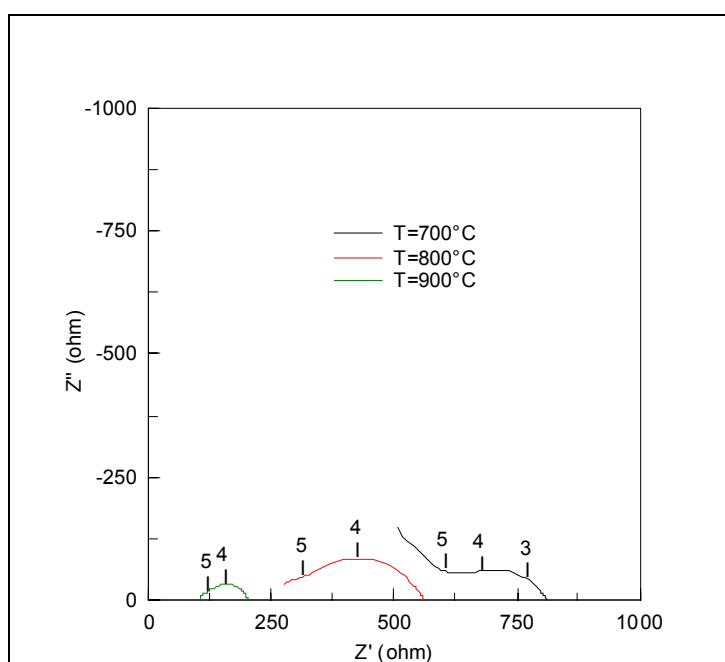


Figure V-12 : Spectres d'impédance mesurés en fonction de la température d'APS1 (échantillon épais)

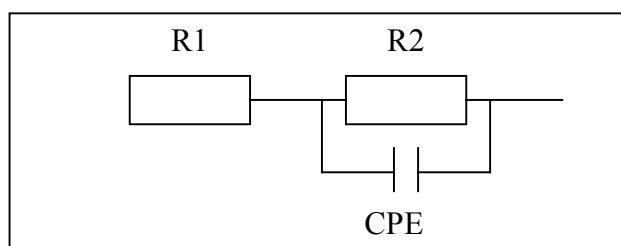


Figure V-13 : Circuit équivalent

Les résultats obtenus par spectroscopie d'impédance sont décrits dans les paragraphes suivants.

Les dimensions des échantillons sont indiquées dans le Tableau V-2.

Tableau V-2 : Dimensions et porosité des échantillons

Echantillons	Surface (cm ²)	Epaisseur (cm)	Facteur géométrique (cm ⁻¹)	Porosité(%)
APS1	0,66	≈0,30	0,45	10,7
VPS1	0,76	≈0,30	0,39	5,9
APS2	0,29	≈0,10	0,34	10,1
APS3	0,29	≈0,10	0,34	10,2

Notons qu'afin de mesurer la conductivité ionique des dépôts, il a été nécessaire d'en élaborer un présentant une épaisseur de 3 mm. En ce qui concerne celui élaboré à la pression atmosphérique (APS1) avec les conditions de projection optimisées dans le chapitre III, c'est à dire pour un mélange plasmagène Ar-He-H₂ : 58,8-46-15 NL/min cela a conduit à une augmentation de la porosité, l'augmentation de l'épaisseur conduisant à un changement de la conduction de la chaleur à travers le dépôt pouvant changer les caractéristiques intrinsèques du dépôt. APS2 est réalisé dans les mêmes conditions que APS1 mais son épaisseur est de 1 mm. APS3 est réalisé avec un mélange plasmagène Ar-He-H₂ : 45-31,5-13,5 NL/min et sans windjets, son épaisseur est de 1 mm et sa porosité similaire à APS2.

- Conductivité totale de APS1 :

L'évolution de la conductivité totale de l'échantillon APS1 en fonction de la température, sous air et sous argon, est représentée sur la Figure V-14.

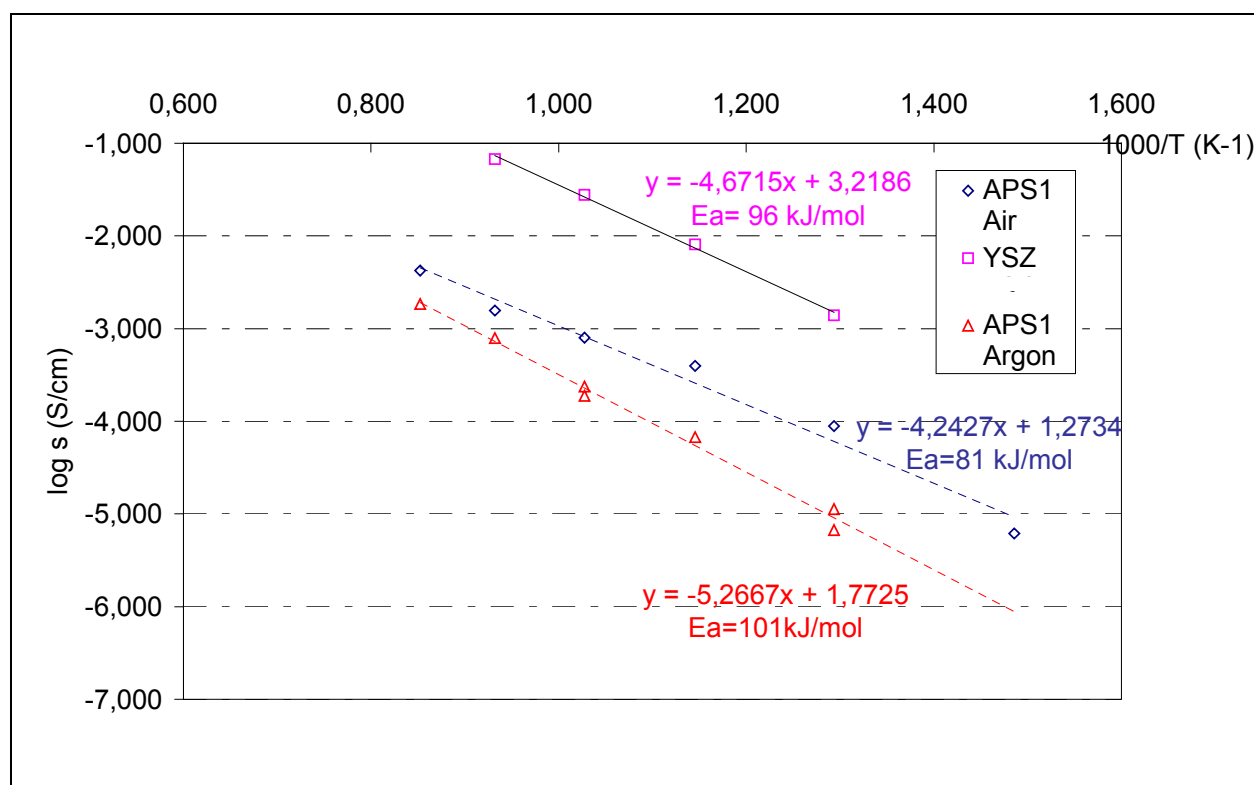


Figure V-14 : Evolution du logarithme de la conductivité en fonction de la température sous air et sous argon pour APS1

A 800°C, la conductivité mesurée pour cet échantillon est de l'ordre de $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ sous air. Ce résultat est inférieur d'un facteur 10 aux valeurs trouvées dans la littérature pour YSZ qui sont de l'ordre de 0,01 S/cm. Les valeurs de conductivité mesurées sont plus élevées sous air que sous argon, surtout pour des températures inférieures à 800°C. L'énergie d'activation mesurée sous air est égale à 81 kJ/mol ce qui est inférieur à l'énergie d'activation classique de YSZ égale à 96 kJ/mol trouvée dans la littérature. Notons que les valeurs de conductivité ionique obtenues sous argon sont légèrement inférieure à celle obtenues sous air.

Afin d'éliminer l'addition possible d'une résistance de blocage due à l'épaisseur de l'échantillons APS1 (nécessitant plusieurs dépôts successifs par projection plasma), nous avons mesuré la conductivité d'un échantillon plus mince APS2 (même conditions d'élaboration que APS1 et porosité du même ordre de grandeur). Les résultats obtenus sont similaires.

- Conductivité totale de VPS1 :

L'évolution de la conductivité totale de l'échantillon VPS1 en fonction de la température, sous air et sous argon, est représentée sur la Figure V-15.

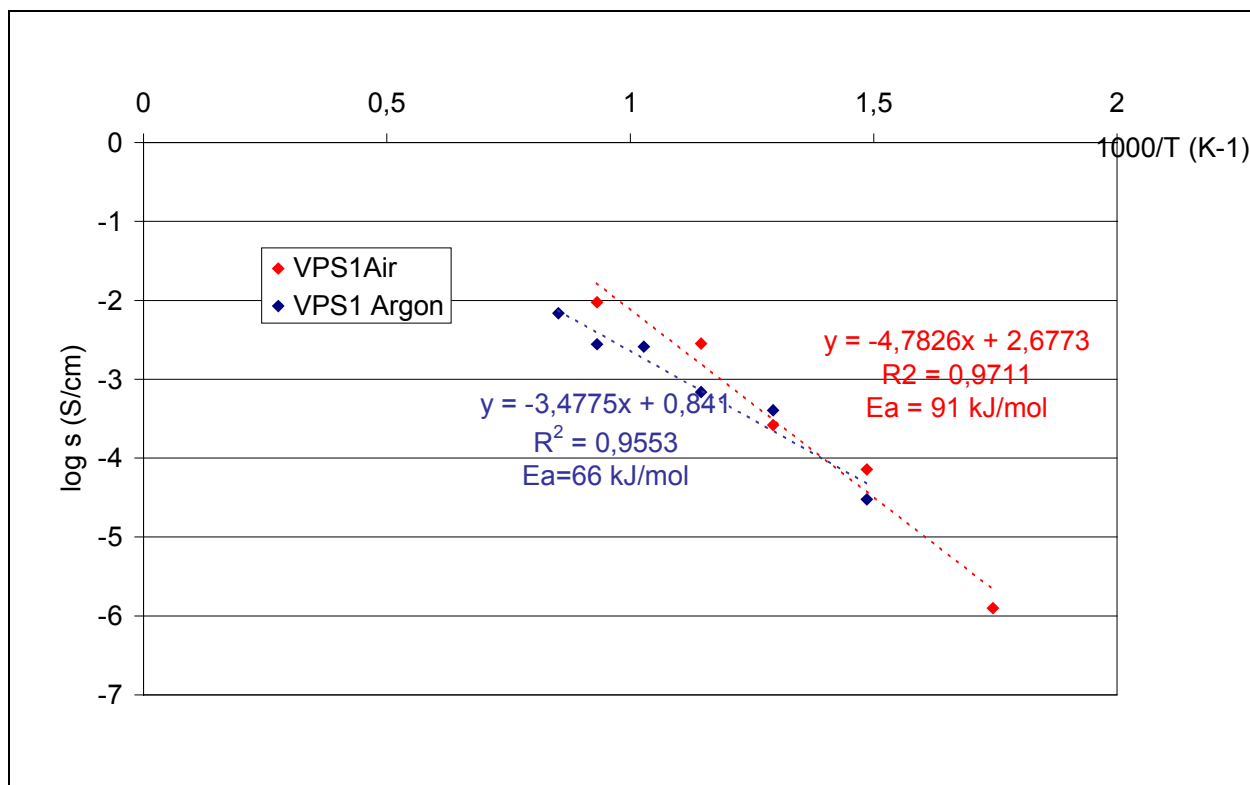


Figure V-15 : Evolution du logarithme de la conductivité en fonction de la température sous air et sous argon, VPS1.

Les valeurs de conductivité obtenues avec VPS1 sont supérieures à celles mesurées avec l'échantillon APS1 $5 \cdot 10^{-3}$ S/cm sous air versus $1,5 \cdot 10^{-3}$ S/cm pour APS1. Par contre, nous observons toujours cette légère différence de conductivité avec l'atmosphère gazeuse.

- Comparaison des deux échantillons APS1 et VPS1 :

La Figure V-16 compare les résultats de conductivité ionique obtenus avec les deux échantillons APS1 et VPS1.

Dans tous les cas, la conductivité mesurée à 800°C sous air est inférieure aux valeurs trouvées dans la littérature.

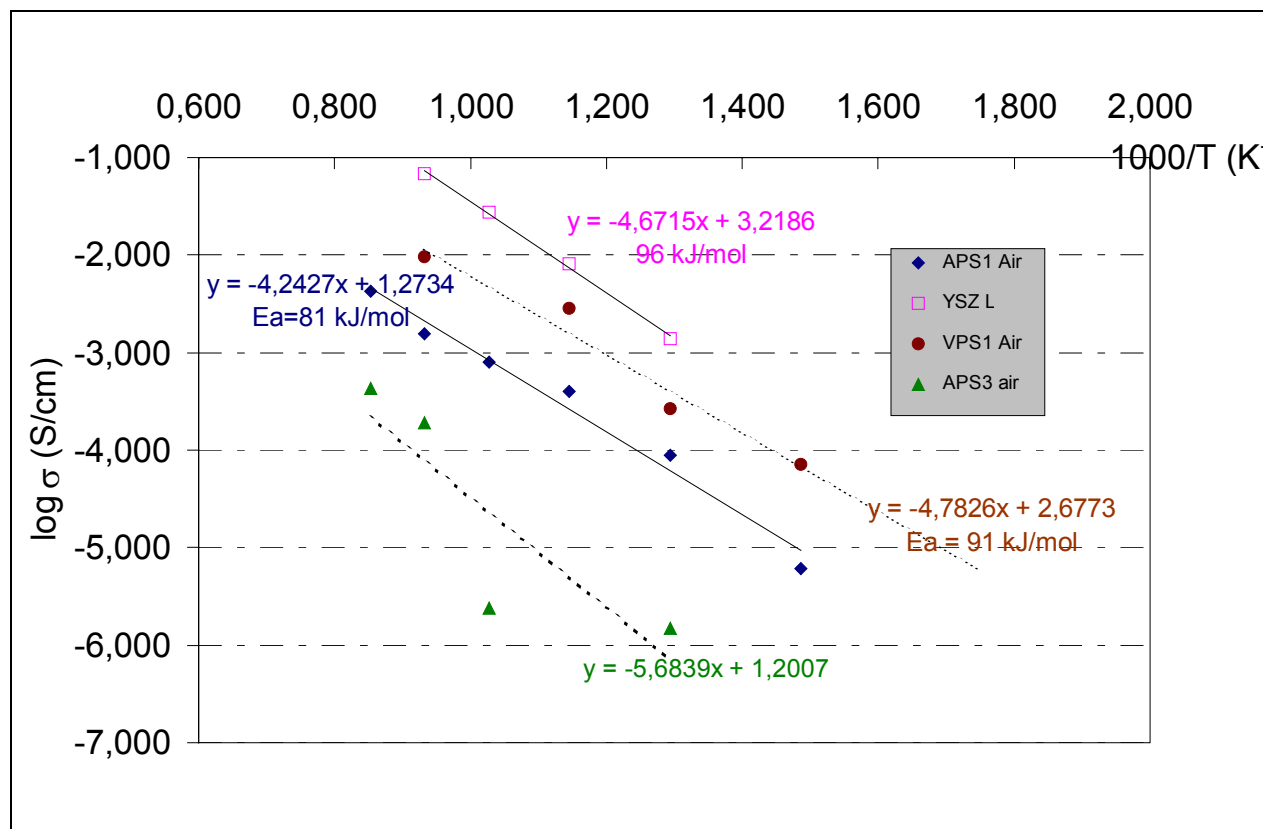


Figure V-16 : Comparaison des valeurs de conductivité mesurées pour les trois échantillons sous air.

Les deux dépôts testés présentent une porosité totale différente (10,7 pour celui élaboré à la pression atmosphérique versus 5,9 pour celui élaboré sous vide partiel). Afin de voir l'influence de la porosité sur la conductivité totale de l'échantillon, nous avons effectuée une correction à l'aide de l'équation de Bruggemann (V-1) qui tient compte de la porosité dans le calcul de la conductivité totale.

(V-1) $\sigma = \frac{\sigma_{\text{exp}}}{(1-p)^{3/2}}$ avec σ la conductivité totale du matériaux sans porosité (S/cm), σ_{exp} la conductivité mesurée (S/Cm), p la porosité.

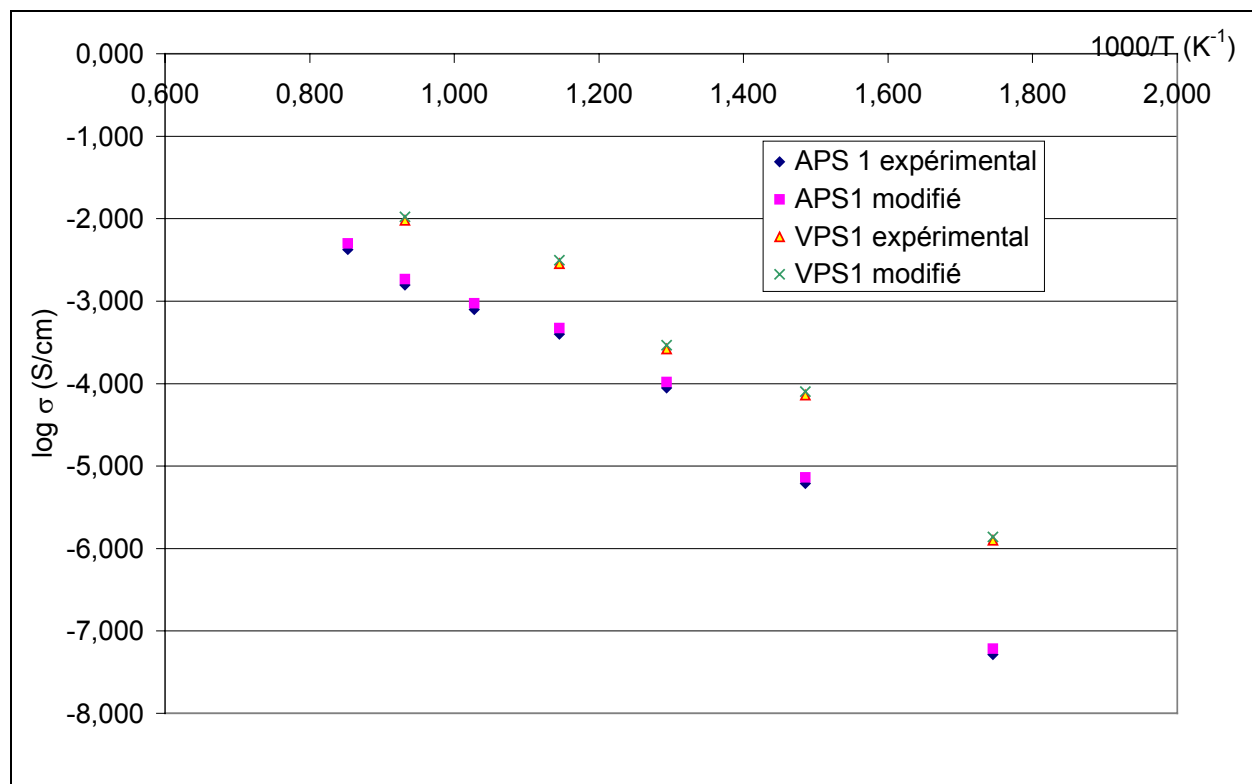


Figure V-17 : Conductivité totale modifiée à l'aide de l'équation de Bruggermann.

La Figure V-17 compare les conductivités expérimentales et réajustées des deux échantillons testés.

Ce réajustement révèle que ce n'est pas la porosité ouverte qui est à l'origine de cette conductivité ionique plus basse que celle des électrolytes conventionnels mais sûrement les mauvais contacts interlamellaires.

Afin de vérifier ceci un troisième échantillon a été testé présentant la même porosité totale que APS1, l'échantillon APS3. Celui-ci a été réalisé sans windjets avec une vitesse d'impact des particules 10 % inférieure à celle de APS1. La porosité totale de APS1 et APS3 est similaire de l'ordre de 10 %, la seule différence flagrante entre les deux microstructures de ces dépôts est la densité de mauvais contacts interlamellaires plus importante pour APS3, découlant principalement de la vitesse d'impact et de l'utilisation de windjets .

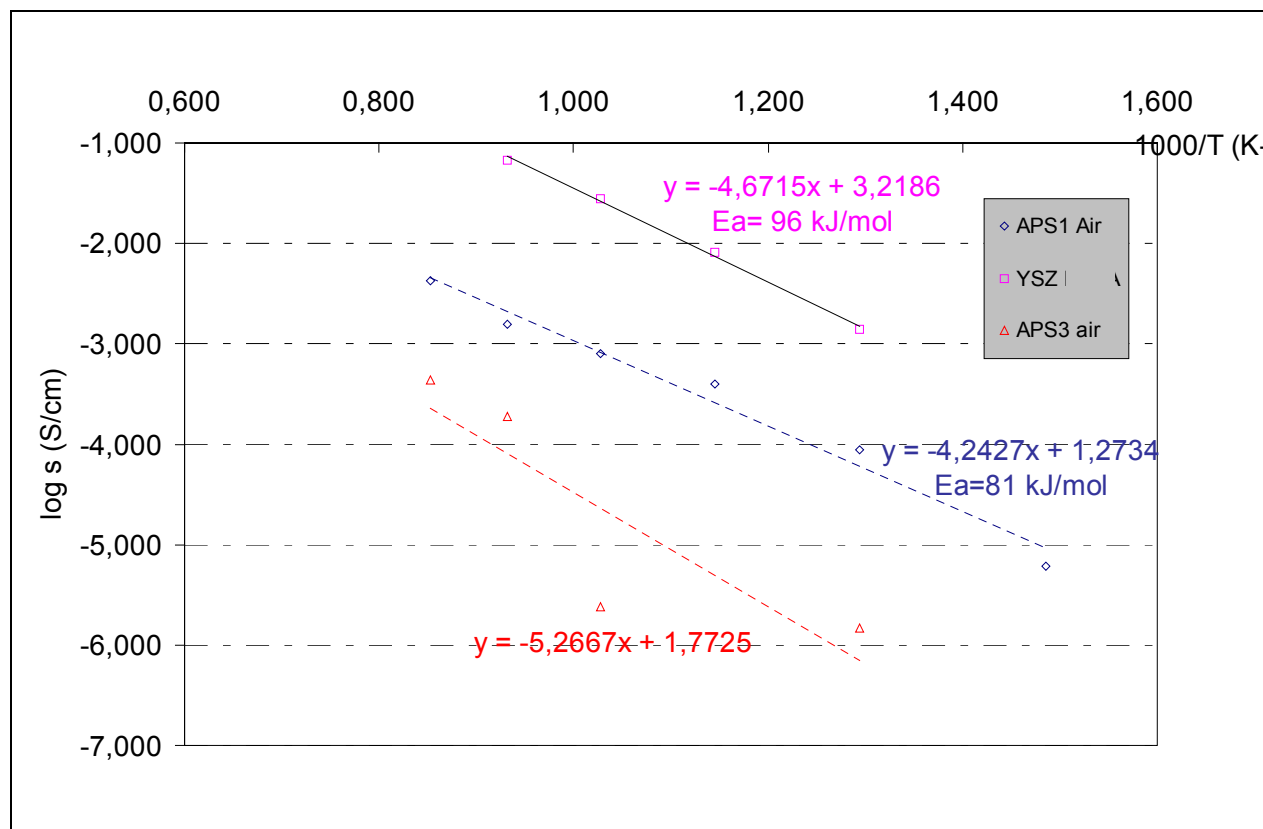


Figure V-18 : Evolution du logarithme de la conductivité en fonction de la température sous air pour APS1 et APS3.

A 800°C la conductivité totale de APS1 est de l'ordre de $1,5 \cdot 10^{-3} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ alors que celle de APS3 est de l'ordre $1,9 \cdot 10^{-4} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$. Ceci montre que la conductivité ionique des échantillons dépend bien essentiellement des contacts interlamellaires.

Par conséquent, il est probable que la conductivité totale de ces échantillons élaborés par projection plasma puisse être améliorée par la diminution des mauvais contacts interlamellaires et l'augmentation de la croissance colonnaire entre les lamelles. Afin de vérifier cette théorie, il faudrait dans des travaux ultérieurs augmenter la température du dépôts pendant la projection pour APS1 et VPS1 afin de favoriser le bon étalement des particules et par ce biais favoriser l'obtention de bons contacts interlamellaires et d'une croissance colonnaire. Par ailleurs, il est intéressant de souligner que pour le dépôt VPS1, l'étude des lamelles a révélé que leur diamètre moyen était nettement inférieur à celui des lamelles élaborées pour APS1. Il est donc envisageable que la réduction du diamètre des particules projetées, dans un ordre de grandeur ne gênant pas l'injection de celle-ci dans le

plasma, permette d'obtenir une structure de dépôt, à la pression atmosphérique permettant l'augmentation de la conductivité ionique. Il faudrait aussi tester le deuxième type de microstructure mis en évidence dans les paragraphes précédents pour confirmer cette hypothèse.

Par ailleurs, les dépôts élaborés par projection plasma présentent une énergie d'activation plus basse que les électrolytes conventionnels ce qui peut s'avérer intéressant pour réduire la température de fonctionnement des SOFC.

Remarque : Pour les deux échantillons, les valeurs de conductivité mesurées sont supérieures sous air que sous argon. Cette observation ne traduit pas une dégradation de l'échantillon sous argon puisque lors de l'analyse du premier échantillon deux séries de mesures (c'est-à-dire sous air, sous argon, puis de nouveau sous air et sous argon) ont été réalisées et les résultats ont montré une bonne reproductibilité. Il se peut qu'une part de conductivité électronique apparaisse, gênant le mécanisme de conduction des ions O^{2-} qui se fait par saut d'une lacune d'oxygène à une autre.

V.4 Synthèse des résultats :

Deux structures prépondérantes ont été mises en évidence lors de cette étude de la microstructure des dépôts l'une lamellaire obtenue en projection par plasma d'arc à la pression atmosphérique et en projection par plasma d'arc sous vide avec les conditions usuellement utilisées pour élaborer les électrolytes, l'autre présentant essentiellement des porosités sans structure lamellaire obtenue avec les conditions optimisées par plasma d'arc sous vide et en projection par plasma inductif supersonique. Seule la première microstructure a été soumise à des tests de spectroscopie d'impédance, mais des travaux récents, [*Branland, 2002*] sur la résistivité électrique de dépôts de TiO_2 élaborés par projection plasma, laissent supposer que la deuxième microstructure contient moins de lamelles et donc d'interfaces et ainsi moins de probabilité de mauvais contacts interlamellaires que ceux présentant une structure lamellaire ce qui impliquerait une meilleure conductivité ionique mais ceci reste à être vérifié dans des travaux ultérieurs.

L'augmentation de la vitesse d'impact pour les trois procédés permet de diminuer la densité des mauvais contacts interlamellaires. Cependant, cette étude de la microstructure en 2

dimensions ne permet pas de révéler les défauts intrinsèques présents dans le volume, et bien que les deux dépôts testés en spectroscopie d'impédance (APS1 et VPS1) semblent présenter une structure lamellaire identique, leur porosité totale est différente ainsi que leur propriété de conductivité ionique. En effet, les essais de spectroscopie d'impédance montrent que le dépôt (VPS1) élaboré dans les conditions usuelles de mise en oeuvre de l'électrolyte développées par Medicoat présente une meilleure conductivité ionique que celui (APS1) élaboré à la pression atmosphérique et un réajustement de cette conductivité expérimentale avec l'équation de Bruggermann (basé sur l'impact de la porosité) montre que ce n'est pas la porosité totale qui joue sur la conductivité ionique totale mais bien les contacts interlamellaires défavorisés dans le cas du dépôt réalisé à la pression atmosphérique par une température de dépôt trop faible pendant la projection (inférieure à la température de transition). Bien que, la conductivité ionique des dépôts élaborés à la pression à atmosphérique soit plus faible d'un facteur 3 par rapport à ceux élaborés sous vide et d'un facteur 10 par rapport à ceux fabriqués par frittage, leur énergie d'activation est nettement inférieure. Cela peut s'avérer être de bon augure pour une utilisation de la SOFC à plus faible température en supposant qu'une augmentation de la température du dépôt pendant la projection améliore les contacts interlamellaires comme il semble être le cas pour l'électrolyte élaboré par VPS (meilleure conductivité ionique mais énergie d'activation plus élevée).

1.5 Conclusion :

Cette étude de la microstructure des dépôts et de son influence sur la porosité totale et la conductivité totale des dépôts a permis de dégager certaines tendances.

Elle a, dans un premier temps, montré l'importance des propriétés thermocinétiques des particules à l'impact sur la microstructure des dépôts mais surtout l'importance énorme de la température du dépôt pendant la projection sur les contacts interlamellaires résiduels à travers le dépôt.

Cette étude a aussi révélé que diminuer la porosité ouverte totale n'était pas suffisant pour avoir une bonne conductivité ionique car celle-ci semble essentiellement dépendante de la qualité et de la densité des contacts interlamellaires.

Afin d'améliorer la conductivité ionique des électrolytes élaborés par projection plasma, il semble désormais nécessaire d'avoir peu mais de bons contacts interlamellaires et une croissance colonnaire entre les lamelles, qui peut être obtenue en augmentant la température du dépôts pendant la projection modérément pour ne pas induire des contraintes thermiques conduisant à un autre type de blocage à la conductivité ionique par la création de fissures.

Grâce aux résultats encourageants obtenus dans cette étude, cet objectif reste réalisable en utilisant la projection par plasma d'arc à la pression atmosphérique en changeant quelques paramètres de projection sans toucher aux propriétés des particules à l'impact.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion Générale

Le besoin croissant en énergie a mené à un essor des recherches sur les nouvelles technologies de l'énergie afin de pouvoir les substituer aux énergies d'origine fossile. Les piles à combustible et plus particulièrement les SOFC malgré leur coût d'élaboration s'avèrent être des candidats idéaux comme convertisseurs d'énergie chimique en énergie électrique du fait de leur bon rendement. La nécessité de diminuer leur coût et d'améliorer leurs performances nous a amené à étudier l'un des composants, l'électrolyte, et à trouver un moyen de l'élaborer à moindre coût en projection par plasma. Pour cela, nous avons choisi d'augmenter la vitesse des particules avant leur impact sur le substrat en les conservant dans un bon état de fusion, l'étalement des particules et par conséquent la microstructure du dépôt étant en partie dépendant des propriétés thermocinétiques des particules juste avant leur impact par le biais de la transformation de l'énergie cinétique des particules en travail de déformation visqueuse puis en énergie de surface. [*Fauchais et al, 2003*].

Cette étude a été menée selon de multiples axes.

- La détermination de moyens pour accélérer les particules en vol en les conservant dans un bon état de fusion suivie d'une optimisation des paramètres de projection par plasma d'arc à la pression atmosphérique dans un premier temps puis sous vide partiel.
- L'optimisation de l'injection des particules dans un jet de plasma inductif supersonique suivie d'une optimisation des paramètres de projection plasma afin d'atteindre des vitesses d'impact élevées de particules dans un bon état de fusion.
- L'analyse morphologique des particules recueillies pour les trois procédés de projection plasma sur un substrat poli miroir.
- L'analyse des propriétés des dépôts de YSZ (porosité totale et conductivité ionique) en fonction de leur microstructure elle-même fortement dépendante des propriétés thermocinétiques des particules à l'impact et de la température du substrat.

La zircone stabilisée en poids avec 8 % et 12% d'oxyde d'yttrium (Ytria Stabilized Zirconia: YSZ) présentant une granulométrie comprise entre 5 et 25 μm a été choisie afin de pouvoir conjuguer une vitesse élevée et un état complètement fondu des particules à l'impact et ainsi obtenir de bons contacts interlamellaires et une faible porosité du dépôt. Les pourcentages en poids d'oxyde d'yttrium ont été choisis pour pouvoir obtenir la zircone sous sa forme tétragonale non transformable ou cubique afin de présenter de bonnes propriétés de conductivité ionique.

La température du substrat a été choisie supérieure à la température de transition afin de favoriser un bon étalement des particules en sa surface [*Bianchi, 1995*]. Cependant, l'objectif de cette étude étant d'obtenir des vitesses élevées de particules à l'impact et ces vitesses conditionnant le mode d'impact des particules sur le substrat, l'étude des lamelles a montré l'existence de phénomènes d'éclaboussures (mode d'impact "splashing") [*Fauchais et al, 2003*] et a confirmé les résultats obtenus par N. Branland pendant ses travaux de thèse, c'est à dire la sous estimation des diamètres mesurés lors de l'augmentation de la vitesse d'impact [*Branland, 2002*].

Par ailleurs, l'étude de la microstructure des dépôts obtenus par plasma d'arc à la pression atmosphérique a souligné la nécessité de préchauffer le substrat au-dessus de la température de transition mais surtout la nécessité de maintenir la température du dépôt pendant la projection au-dessus de cette température afin de favoriser le bon étalement des particules et d'avoir ainsi de bons contacts interlamellaires dans toute l'épaisseur du dépôt.

En projection par plasma d'arc à la pression atmosphérique, afin d'élaborer des dépôts denses, nous avons choisi d'augmenter la vitesse des particules à l'impact. Pour cela, nous avons choisi dans un premier temps d'utiliser une configuration classique de projection avec une tuyère de faible diamètre interne de 6 mm, une intensité du courant d'arc élevé de 600 A et d'augmenter le débit massique total des gaz plasmagènes en partant d'un mélange classiquement utilisé dans l'industrie pour élaborer des dépôts de YSZ, c'est à dire un mélange Ar-H₂ : 32-12 NL/min. Très rapidement, nous avons été limité dans l'augmentation du débit massique par le débit volumique d'hydrogène limité à 20 NL/min sur des installations classiques de projection. Ceci nous a amené à utiliser des mélanges plasmagènes ternaires Ar-He-H₂ présentant des débits massiques et volumiques élevés, un diffuseur de gaz axial permettant une meilleure stabilité du jet de plasma ainsi qu'une tuyère dite supersonique mach

2,5 de type de "de Laval" présentant un convergent et un divergent (6 mm au col), ce type de tuyère permettant principalement à la pression atmosphérique la création de jet de plasma présentant des profils de température et de vitesse plus homogène [*Henne et al, 1995*].

Les paramètres de projection fixés, une optimisation sur les débits volumiques de gaz plasmagènes à l'aide de plans d'expériences a été effectuée avec comme paramètres d'étude la vitesse, la température et la divergence des propriétés des particules à l'impact. Ces paramètres déterminés, l'intensité du courant d'arc et le mode d'injection des particules ont été optimisés. Ceci permet d'obtenir des vitesses de particules à l'impact de l'ordre de 350 m/s avec une température de surface de l'ordre de 3150°C ce qui est bien supérieur à la température de fusion de la zircone stabilisée (2870°C).

L'étude des particules étalées a permis de montrer qu'une augmentation de 10% de la vitesse d'impact permettait d'améliorer de 15 % le degré d'étalement des particules pour une température de surface similaire ce qui se traduit pour les dépôts élaborés par une diminution de 4% de la porosité totale (pour une température de dépôt pendant la projection comprise entre 150 et 200°C) et une augmentation des bons contacts interlamellaires.

Afin d'entériner la pertinence de cette étude une étude des propriétés thermocinétiques des particules à l'impact pour les conditions usuelles d'élaboration d'électrolyte par plasma d'arc sous vide a été menée. Cette étude a montré que les vitesses et températures d'impact (respectivement 115 +/- 30 m/s et 2665 +/- 90°C) étaient nettement inférieures à celles obtenues à la pression atmosphérique, ceci a conduit à entreprendre une étude paramétrique similaire à celle effectuée à la pression atmosphérique. Celle-ci a permis d'obtenir des vitesses à l'impact de l'ordre de 175 +/- 40 m/s pour des températures de surface de l'ordre de 2850 +/- 250 °C. L'étude des particules étalées a permis de montrer que cet accroissement de vitesse et de température à l'impact permettait d'améliorer de 50 % le degré d'étalement des particules par rapport aux paramètres de projection usuellement utilisés sous vide et d'avoir un degré d'étalement équivalent à celui obtenu à la pression atmosphérique. Cependant les dépôts élaborés avec ces conditions de projections optimisées sous vide présentent une porosité ouverte totale (de l'ordre de 6%) similaire à ceux élaborés avec les conditions usuelles sous vide (pour une température de dépôt pendant la projection comprise entre 350 et 550°C fonction des paramètres de projection). Seule leur microstructure diffère, la première ne présentant pas de structure lamellaire contrairement à la seconde.

En projection par plasma inductif, afin d'élaborer des dépôts denses nous avons aussi choisi d'augmenter la vitesse des particules à l'impact. Pour cela, nous avons choisi d'utiliser une torche PL 35 munie d'une tuyère supersonique mach 1,5 afin d'augmenter la vitesse des particules à l'impact, cette technique ayant déjà été utilisée pendant les travaux de maîtrise de K. Mailhot [*Mailhot, 1998*] pour l'élaboration d'électrolyte pour les SOFC. Cependant avant de pouvoir optimiser les paramètres de projection pour accroître la vitesse des particules à l'impact, il a été nécessaire d'optimiser l'injection des particules dans le jet de plasma. En effet, l'injection axiale des particules en projection par plasma inductif, peut conduire à l'obstruction, selon le type de matériaux projeté, du convergent de la tuyère supersonique du fait de la divergence du jet de poudre en sortie d'injecteur. Une importante partie des recherches menées en plasma inductif pour élaborer un électrolyte a donc été dédiée à l'optimisation de l'injection. Une étude des propriétés des particules en sortie d'injecteur a montré que la vitesse de celles-ci était relativement élevée de l'ordre de 250 m/s et que le jet de particules présentait une divergence de 30° par rapport à l'axe d'un injecteur classique de 4 mm de diamètre interne. Dans un premier temps, le diamètre de l'injecteur a été réduit et le débit total de gaz porteur augmenté, mais cela n'a pas permis de réduire suffisamment la divergence du jet de particules. Il a donc été nécessaire de développer un injecteur double flux pour limiter drastiquement cette divergence. Cet injecteur est basé sur le confinement du jet de poudre par l'ajout d'un gaz de collimation (ou confinement) dans l'injecteur grâce à un système de double paroi. L'optimisation des paramètres d'injection (position de l'injecteur, nature et débit de gaz porteur et de gaz de collimation) pour cet injecteur a permis d'éliminer tant que faire ce peut l'obstruction de la tuyère. Une optimisation des paramètres de projection a donc ensuite été menée à partir des conditions optimisées par K. Mailhot [*Mailhot, 1998*] et a permis d'atteindre des vitesses de particules à l'impact de l'ordre de 600 m/s pour une température de surface des particules de l'ordre de 3300°C.

L'étude des particules étalées a permis de montrer que les paramètres optimisés grâce à l'étude des particules en vol permettaient bien d'obtenir les meilleures conditions d'étalement sur substrat préchauffé au-dessus de la température de transition. La microstructure des dépôts élaborés est similaire à celle des dépôts élaborés par plasma d'arc sous vide dans les conditions optimisées.

A la suite de ces études sur les propriétés thermocinétiques des particules en vol et leur impact sur leur étalement sur substrat lisse et préchauffé, nous avons tenté de relier les

microstructures des dépôts obtenus à leur porosité totale et leur propriété de conductivité ionique. Deux structures prépondérantes ont été mises en évidence : l'une lamellaire obtenue en projection par plasma d'arc à la pression atmosphérique avec les conditions de projection optimisées et en projection par plasma d'arc sous vide avec les conditions usuellement utilisées pour élaborer les électrolytes, l'autre présentant essentiellement des porosités sans structure lamellaire obtenue avec les conditions optimisées par plasma d'arc sous vide et en projection par plasma inductif supersonique. Seule la première microstructure a été testée en spectroscopie d'impédance, mais les travaux de thèse effectués par N. Branland [*Branland, 2002*] sur la résistivité électrique de dépôts de TiO_2 élaborés par projection plasma laissent supposer que la deuxième microstructure contient moins de lamelles et donc d'interfaces et ainsi moins de probabilité de mauvais contacts interlamellaires que ceux présentant une structure lamellaire. Ceci implique un libre parcours moyen des porteurs de charge plus grand dans ce second type de structure et peut impliquer de ce fait une meilleure conductivité ionique qu'il faudrait évaluer dans des travaux ultérieurs sachant que la porosité totale des dépôts obtenus pour les deux conditions de projection par plasma d'arc sous vide est similaire et que seule la température du dépôt pendant la projection était différente (350°C en moyenne pour celui ayant une structure lamellaire vs 550 °C pour le second).

Les essais de spectroscopie d'impédance montrent que le dépôt élaboré dans les conditions usuelles de mise en oeuvre de l'électrolyte développées par Medicoat présente une meilleure conductivité ionique que celui élaboré à la pression atmosphérique et un réajustement de cette conductivité expérimentale avec l'équation de Bruggermann (basé sur l'impact de la porosité) montre que ce n'est pas la porosité totale qui joue sur la conductivité ionique totale mais bien les contacts interlamellaires défavorisés dans le cas du dépôt réalisé à la pression atmosphérique par une température de dépôt trop faible pendant la projection (inférieure à la température de transition). Cependant malgré cette conductivité ionique inférieure d'un facteur 3 à celle obtenue pour le dépôt réalisé sous vide partiel, l'énergie d'activation du dépôt réalisé à la pression atmosphérique est nettement inférieure à l'énergie d'activation trouvée dans la littérature des électrolytes usuels fabriqués par frittage. Ceci est de bon augure quant à l'utilisation du procédé de projection plasma à la pression atmosphérique pour l'élaboration de l'ensemble anode électrolyte cathode tant soit peut que l'hypothèse d'améliorer la conductivité ionique en conservant une faible énergie d'activation se vérifie par l'augmentation du nombre de bons contacts interlamellaires par le biais de l'accroissement de la température du dépôt pendant la projection de l'électrolyte à 350°C .

Dans ces travaux de thèse, nous avons montré qu'il était envisageable de réaliser l'ensemble anode-électrolyte-cathode avec un même procédé de projection plasma ne nécessitant pas d'ajustement entre deux couches tant que faire se peut. En effet, ce travail de thèse a permis de confirmer l'hypothèse que l'accroissement des vitesses des particules dans un bon état de fusion à l'impact permettait d'obtenir un dépôt relativement dense mais a aussi mis en évidence que ce n'était pas ce paramètre de densité qui avait le rôle le plus important sur la conductivité ionique des dépôts. En effet, ces travaux ont mis en évidence l'impact des contacts interlamellaires sur la conductivité ionique des dépôts et par ce biais l'importance à la fois de des propriétés thermocinétiques des particules à l'impact et de la température du dépôt pendant la projection qui favorise à la fois les bons contacts interlamellaires et la croissance colonnaire entre les particules étalées. Cependant, une température de dépôt peut favoriser les bons contacts interlamellaires au détriment d'éventuelles micro ou macrofissurations dues à la relaxation de contraintes qui peuvent être nuisibles à l'imperméabilité aux gaz et à la durée de vie de l'électrolyte pendant son fonctionnement.

Il s'agit donc désormais de vérifier dans un premier temps que la seconde microstructure mise en évidence permet bien d'avoir une meilleure conductivité ionique intrinsèque puis que l'augmentation de la température du dépôt pendant la projection avec le procédé de plasma d'arc à la pression atmosphérique permet bien d'améliorer les contacts interlamellaires et par ce biais la conductivité ionique du revêtement. La vitesse d'éclairement utilisée pour l'élaboration des dépôts pourrait aussi faire l'objet d'une étude plus approfondie vu que celle-ci demeure un des paramètre arbitraire de cette étude.

Il faudrait aussi évaluer l'impact de cette température de dépôt pendant la projection sur les contraintes résiduelles induites dans un ensemble anode-électrolyte-cathode. Ce qui semble possible pour le procédé d'arc à la pression atmosphérique en se limitant à une température de 350 °C, température actuellement utilisée mais reste à être vérifiée avec le procédé de projection inductif.

Enfin, il peut sembler intéressant au vue du diamètre moyen des particules collectées par projection plasma d'arc sous vide et par projection plasma inductif de diminuer la granulométrie des poudres utilisées en continuant à explorer la voie des vitesses d'impact élevées avec un bon état de fusion et d'étudier de manière plus approfondie la nature des contacts interlamellaires et de voir leur impact sur la conductivité ionique du dépôt en espérant que ces procédés d'élaboration évitent la présence d'une densité élevée de joints de

grains facteur limitant à l'heure actuelle des nanomatériaux comme précurseur de base pour la mise en oeuvre de l'électrolyte.

Bibliographie

Bibliographie

[Allen et al, 1999]- A.J. Allen, G.G. Long, J. Wallace, J.L. Lavsky, C.C. Berndt, H. Herman, "Microstructural changes in YSZ deposits during annealing", in United Thermal Spray Conference 1999, (ed) E. Lugscheider and P.A. Kammer, (Pub) DVS Düsseldorf, Germany, (1999), 228-233.

[Amada et al, 2003]- S. Amada, I. Imakawa, S. Aoki, "Splat profile of impinging droplets on rough substrates", In Thermal Spray 2003: Advancing the sciences and applying the technology, (ed) C. Moreau and B. Marple, (pub) by ASM International, Materials Park, Ohio, USA, (2003), 857-861.

[Baradel et al, 1998, a]- N. Baradel, L. Bianchi, F. Blein, A. Freslon, "Evaluation of residual stresses within plasma-sprayed zirconia (ZrO₂-Y₂O₃ 38%wt) coatings" in Thermal spray: Meeting the challenges of the 21st Century, (ed) C. Coddet, (pub) ASM International, Materials Park, OH, (1998), 1623-1627.

[Baradel, 1999]- N. Baradel, "Etude de la génération des contraintes au sein de revêtements de zircone yttrée réalisés par projection plasma sur substrats métalliques", Thèse de l'école Nationale des Mines de Paris, n°ordre :

[Betoule, 1994]- O. Betoule, « Influence des distributions de vitesse et température de jet de plasma d'arc et de particules sur les propriétés des dépôts d'alumine », Thèse de l'université de Limoges, n° ordre : 24-1994.

[Bianchi et al, 1997, a]- L. Bianchi, A.C. Leger, M. Vardelle, A. Vardelle, P. Fauchais, "Splat formation and cooling of plasma-sprayed zirconia", Thin Solid Films, 305, (1997), 35-47.

[Bianchi et al, 1997, b]- L. Bianchi, F. Blein, N. Baradel, "In-situ measurements of residual stress within coatings plasma-sprayed under industrial conditions", Thermal Spray: A United Forum for Scientist and Technological Advances, (ed) C.C. Berndt, (pub) by ASM International, Materials Park, Ohio, USA, (1997), 831-838.

[Bianchi, 1995]- L. Bianchi, "Projection par plasma d'arc et plasma inductif de dépôts céramiques : mécanismes de formation de la première couche et relaxation avec les propriétés mécaniques du dépôt", Thèse de l'Université de Limoges, n°ordre: 95-41 (1995).

[Bisson et al, 2003]- J-F Bisson, C-Moreau, M-Dorfman, C-Dambra, J-Mallon, « Influence of secondary hydrogen on microstructure of plasma sprayed Yttria Stabilized Zirconia coatings »

In Thermal Spray 2003 : Advancing the sciences and applying the technology, (ed) C.Moreau and B.Marple, (pub) by ASM international, Materials Park, Ohio,USA, (2003), 1229-1235.

[Boukari et al, 1999]- H.Boukari , A.J.Allen, G.G.Long, J.Wallace , "The role of feedstock particle size on the microstructural behaviour of plasma sprayed YSZ deposits during annealing", in United Thermal Spray Conference 1999, (Ed°, E.Lugscheider and P.A. Kammer , (Pub) DVS Düsseldorf, Germany, (1999), 799-804

[Boulos et al, 1993]-M.I.Boulos, P.Fauchais, A.Vardelle, E.Pfender, « Fundamentals of plasma particle momentum and heat transfert », in Plasma Spraying : Theory and application, (ed) R.Suryanarayanan, (pub)World Scientific Publishing Co, Singapore, (1993), 3-60.

[Boulos, 1997]- M.I. Boulos, « The inductively coupled radio-frequency plasma », High Temp. Mat. Proc, 1, (1997),17-34.

[Boulos, 1992]- M.I. Boulos, « RF induction plasma spraying : State-of-the-art review », Journal. of Thermal Spray Technology., 1(1) (1992), 33-40.

[Bourdin et al, 1983]-E. Bourdin , P. Fauchais, A. Vardelle « Les transferts de chaleur et de quantité de mouvement plasma-particules sans réaction chimique », Rev.Gén.Therm.Fr., 253,(1983), 47-69.

[Branland, 2002]- N. Branland, « Projection par plasma de dépôts de dioxyde de titane : contribution à l'étude de leurs microstructures et propriétés électriques », Thèse de l'Université de Limoges (France) et de l'Université de Sherbrooke (Québec, Ca), n°ordre:48-2002 (2002).

[Charpentier, 2000]- P. Charpentier, P. Fragnaud, D.M. Schleich, E. Gehain, « Preparation of thin film SOFCs working at reduced temperature », Solid State Ionic, 135, (2000), 373-380.

[Chen et al, 1998]- H.C. Chen, J. Heberlein., T. Yoshida., "Preparation of films for Solid Oxide Fuel Cells by center-injection low pressure plasma spraying", in Thermal Spray : Meeting the challenges of the 21st Century, (ed) C.Coddet, (pub) ASM International, Materials Park, OH,(1998), 1309-1314

[Clyne et Gill, 1996]- T.W. Clyne and S.G. Gill, « Residual stresses in thermally sprayed coatings and their effect on interfacial adhesion- A review of recent work », J. of Thermal Spray Technology, 5 (4) (1996), 401-418.

[Control Vision Inc®]- <http://www.controlvisioninc.com>.

[Coudert et al, 1996]-J.F.Coudert, M.P.Planche, P.Fauchais, « Velocity measurement of the plasma jets based on arc roots fluctuations », *Plasma Chem. and Plasma Process.*, 15 (1), (1996), 47-70.

[Craig et al, 2003]- J.E. Craig, R.A. Parker, D.Y. Lee, T. Wakemen, J. Heberlein, D. Guru, "Particle temperature and velocity measurements by two-wavelength streak imaging", In *Thermal Spray 2003 : Advancing the sciences and applying the technology*, (ed) C.Moreau and B.Marple, (pub) by ASM international, Materials Park, Ohio,USA, (2003),1107-1112.

[Desportes et al, 1994]-C.Desportes, M.Duclot, P.Fabry, J.Fouletier, A.Hammou, M.Kleitz, E.Siebert, J.L Souquet, *Électrochimie des solides*, Presses Universitaires de Grenoble, (1994)

[Escure et al, 2001]- C. Escure , M. Vardelle, A. Vardelle, P. Fauchais, "Visualization of the impact of drops on a substrate in plasma spraying : deposition and splashing mode", 2001, *Thermal Spray 2001 : new Surfaces for a New Millennium*,(Ed) C.C.Berndt, K.A.Khor, and E.F.Lugscheider, (pub) by ASM International, Materials Park, Ohio,USA,(2001), 805-812

[Fauchais et al, 1989, a]- P.Fauchais ,A. Grimaud, A.Vardelle, M.Vardelle, "La projection par plasma : une revue", *Annales de Physique Fr.*, 14, (1989), 261-310.

[Fauchais et al, 2001, a]- P. Fauchais , A. Vardelle, B. Dussoubs, « Quo Vadis Thermal Spraying », *Journal of Thermal Spray Technology*, 10 (1) (2001), 44-66.

[Fauchais et al, 1993]-P. Fauchais, J.F. Coudert, M. Vardelle, A. Vardelle, A. Denoirjean, « Diagnostics of thermal spraying plasma jets », in *Plasma Spraying : Theory and application*, (ed) R.Suryanarayanan, (pub)World Scientific Publishing Co, USA, (1993), 61-94.

[Fauchais et al, 2001, b]- P. Fauchais , A. Vardelle, M. Vardelle, A. Denoirjean, B. Pateyron, M.El Ganaoui, « Formation and layering of alumina splats : thermal history of coating formation, resulting residual stresses and coating microstructure », in *Thermal Spray 2001 : new Surfaces for a New Millennium*,(Ed) C.C.Berndt, K.A.Khor, and E.F.Lugscheider, (pub) by ASM International, Materials Park, Ohio,USA,(2001), 865-874.

[Fauchais et al, 1989, b]- P .Fauchais, J.F. Coudert, M. Vardelle, « Diagnostics in thermal plasma processing », *Plasma Diagnostics, Discharge parameters and Chemistry*, (ed) Academic Press, Inc, N.Y, (1989), 349-445.

[Fauchais et al, 2003]- P. Fauchais , M. Fukumoto, A. Vardelle, M. Vardelle, « Knowledge concerning splat formation : an invited review », accepted in *Journal of Thermal Spray Technology*.

- [Fazilleau, 2003]**- J. Fazilleau, «Contribution à la compréhension des phénomènes impliqués dans la réalisation de dépôts finement structurés d'oxydes par projection de suspensions par plasma », Thèse de l'Université de Limoges n°ordre: (2002).
- [Fincke et al, 2000]**-J.R.Fincke, WD.Swank, D.C.Haggard, « More on the influence of injector geometry and carrier gas flow rate on spray pattern and particle temperature », in Thermal Spray : surface engineering via applied research, (ed) C.C. Berndt, (pub) ASM International, Materials Park, OH, USA, (2000), 9-14.
- [Fox, 1997]**- A.C FOX, " The gas permeability of plasma sprayed ceramic coatings", Thermal Spray 1997: A United Forum for Scientist and Technological Advances, (ed) C.C Berndt , (pub) ASM International, Materials Park Ohio-USA, (1997), 483-490.
- [Friis et al, 2001]**- M. Friis, C. Persson, J. Wigren, "Influence of particle in-flight characteristics on the microstructure of atmospheric plasma sprayed yttria stabilized zirconia", Surface and coatings technology, 141, (2001), 115-127
- [Fukanuma, 1996]**- H. Fukanuma," Mathematical modelling of flattening process on rough surfaces in thermal spray", in Thermal Spray : practical solutions for engineering problems, (Ed.) C.C.Berndt, (pub) by ASM International, Materials Park Ohio, USA, (1996), 647-656.
- [Fukumoto et al, 1995]**-M. Fukumoto, S. Katoh, I. Okane « Splat behavior of plasma sprayed particles on flat substrates », in Thermal Spraying : Current Status and Future Trends, (Ed) A.Ohmori, (Pub) Society of High Temp. of Japan, Osaka, Japan, (1995), 353-358.
- [Fukumoto, 2001]**- M. Fukumoto, « Proposal of new criterion for splashing of thermal sprayed particle onto flat substrate surface », in Thermal Spray 2001 : new Surfaces for a New Millennium,(Ed) C.C. Berndt, K.A. Khor, and E.F. Lugscheider,(pub) by ASM International, Materials Park, Ohio,USA, (2001), 841-848.
- [Funcke, 1997]**- C. Funcke, "Properties of ZrO₂-7wt%Y₂O₃ Thermal barrier coatings in relation to plasma spraying conditions", in Thermal Spray 1997.A United Forum for Scientist and Technological Advances, (ed) C.C. Berndt, (pub) ASM international, Material Park, Ohio, USA, (1997), 277-284
- [Ghafouri-Azar et al, 2001]**- R. Ghafouri- Azar, J. Mosthagimi, « Deposition model of thermal spray coatings », in Thermal Spray 2001 : new Surfaces for a New Millennium,(Ed) C.C.Berndt, K.A.Khor, and E.F.Lugscheider, (pub) ASM International, Materials Park, Ohio,USA,(2001), 951-958.

[Gitzhofer et al, 2000]- F. Gitzhofer, M. Boulos, J. Heberlein, R. Henne, T. Ishigaki et T.Yoshida, « Integrated fabrication processes for Solid-Oxide Fuel Cells Using Thermal Plasma Spray technology », MRS Bulletin, july (2000), 38-42.

[Gordon, 2003]- R.S.Gordon, "Ion conducting ceramic electrolytes: a century of progress", Electrochemical Society Proceedings, volume 2003-07; 141-152.

[Hadadi et al, 1996]- A. Hadadi , A. Grimaud, A. Denoirjean, F. Nardou, P. Fauchais," Crystalline Growth within alumina and zirconia coatings with coating temperature control during spraying", in Thermal spray : practical solutions for engineering problems, (ed) C.C Berndt, (pub) ASM International, Materials Park, Ohio,USA, (1996), 615-622.

[Hadadi et al, 1995]- A. Hadadi ,A. Grimaud, A. Denoirjean, F. Nardou, P. Fauchais, "Generation of the first layers of a zirconia plasma sprayed coating: correlation between splat layering and spraying parameters", in Thermal spray : , (ed) C.C Berndt, (pub) ASM International, Materials Park, Ohio,USA, (1995), , 249-254.

[Hale et Berry, 2001]- D.L. Hale, R.A. Berry ,« Development of a coupled model to predict droplet deformation and solidification during splatting », Thermal Spray 2001 : new Surfaces for a New Millennium,(Ed) C.C.Berndt, K.A.Khor, and E.F.Lugscheider, (pub) ASM International, Materials Park, Ohio,USA,(2001), 975-984.

[Henne et al, 1995]- R Henne, V. Borck, D. Siebold, A. Reusch, W. Mayr, M. Rahmane, G. Soucy, M. Boulos, "Converging-diverging nozzles for improved atmospheric plasma spraying", in the 3rd European Congress on Thermal Plasma Processes, VDI BERICHTE n° 1166, (pub) VDI VERLAG, Allemagne, (1995), 247-266.

[Henne et al, 1998]- R Henne , G. Schiller, V. Borck, M. Mueller, M. Lang, R. Ruckdaschel , "SOFC components production and interesting challenge for DC-and RF-plasma spraying", in Thermal Spray : Meeting the challenges of the 21st Century, (ed) C.Coddet, (pub) ASM International, Materials Park, OH,(1998), 933-938

[Ilavsky et al, 1999]- J. Ilavsky , G.G. Long, A.J. Allen, L. Leblanc, M. Pristay, C. Moreau, « Anisotropic Microstructure of Plasma Sprayed deposits », in journal of thermal spray technology, 8 (3) ,(1999) 414-420.

[Ilavsky et al, 1996]- J. Ilavsky , G.G Long, A.J. Allen, H. Herman ,C.C. Berndt , " The effect of spray distance and chemistry on pore and crack development in plasma sprayed ceramic deposits", in Thermal spray: practical solutions for engineering problems, (ed) C.C Berndt , (pub) by ASM International, Materials Park Ohio-USA, (1996),725-728.

[Ilavsky et al, 1998]- J. Ilavsky, G.G. Long, A.J. Allen, "Evolution of the microstructure of plasma sprayed deposits during heating", in *Thermal spray : Meeting the challenges of the 21st Century*, (ed) C.Coddet, (pub) ASM International, Materials Park, OH, USA,(1998), 1641-1644.

[Janisson, 1999]-S. Janisson, « Etude des jets de plasma et du traitement des particules en projection plasma avec des mélanges ternaires de gaz en atmosphère et températures contrôlées », Thèse de l'université de Limoges, 1999, n° ordre :

[Kittel, 1993]- Kittel, *Physique de L'état Solide*, 5ième édition, Dunod Université, Paris (1993)

[Knight et al, 1994]-R. Knight, R.W. Smith, Z. Xiao and T.T. Hoffman, "Particle velocity measurements in HVOF and APS Systems», in *Thermal Spray Industrial Applications Conference Proceedings*, (Ed) C.C Berndt, S.Sampath, (pub), ASM International, Materials Park, Ohio, (1994), 331-336.

[Kuroda et Clyne, 1991]-S. Kuroda, T.W. Clyne, « The quenching stress in thermally sprayed coatings », *Thin Solid Films*, 200, (1991), 49-66.

[Kuroda, 1998]- S. Kuroda, « properties and characterization of thermal sprayed coatings-A review of recent research progress » in *Thermal spray : meeting the challenge of the 21st century*, (Ed.) C. Coddet, (Pub.) ASM International, Materials Park, Ohio, USA,(1998), 539-550

[A.C.Léger, 1997]- A.C Léger"Contribution à l'étude expérimentale de la formation des lamelles de zircone, de leur empilement, et des contraintes résiduelles de dépôts projetés par plasma",Thèse de l'université de Limoges (1997)

[Léger et al, 1997]- A.C Léger , A Grimaud, P. Fauchais, C. Catteau , "New set up to measure residual stresses during plasma sprayed coating formation and cooling" , in *Thermal Spray: A United Forum for Scientist and Technological Advances*, (ed) C.C Berndt, (pub) ASM International, Materials Park, Ohio,USA, (1997), 891-896.

[Léger et al, 1996]- A.C Leger ,M. Vardelle, A. Vardelle, P. Fauchais, S. Sampath, " Plasma sprayed zirconia : relationships between particle parameters, splat formation and deposit generation-Part 1: impact et solidification", in *Thermal spray : practical solutions for engineering problems*, (ed) C.C Berndt, (pub) ASM International, Materials Park, Ohio, USA, (1996), 623-628.

- [Léveillé et al, 2003]- V. Léveillé, M.I.Boulos, D.V. Gravelle, « Diagnostic of supersonic high Frequency (HF) plasma Flow », in the 16th International Symposium on Plasma Chemistry, ISPC 16, Taormina, Italy, (2003),
- [Li et al, 1998, a]- C.J Li., Y He, A Ohmori, "Characterization of structure of thermally sprayed coating", in Thermal spray : Meeting the challenges of the 21st Century, (ed) C. Coddet, (pub) ASM International, Materials Park, OH, USA, (1998), 717-722
- [Li et al, 1998, b]- Li C.J , A. Vardelle, P. Fauchais, "The effect of substrate preheating and surface organic covering on splat formation", in Thermal spray : Meeting the Challenges of the 21st Century, (ed) C. Coddet, (pub) ASM International, Materials Park, OH,(1998), 473-480
- [Li et al, 2003, a]- C.J Li, H.L Liao, P. Gougeon, G. Montavon, C. Coddet, « Effect of Reynolds number of molten spray particles on splat formation in plasma spraying », In Thermal Spray 2003 : Advancing the sciences and applying the technology, (ed) C.Moreau and B.Marple, (pub) by ASM international, Materials Park, Ohio,USA, (2003), 875-882
- [Li et al, 2003, b]- C.J Li, H.L Liao, P. Gougeon, G. Montavon, C. Coddet, « Experimental correlation between flattening degree and Reynolds number of spray particles », in Thermal Spray 2003 : Advancing the sciences and applying the technology, (ed) C.Moreau and B.Marple, (pub) ASM international, Materials Park, Ohio,USA, (2003), 863-869.
- [Li, 1998]- Ke-i Li, « Contribution to the study of particle injection and vaporization in D-C Plasma spray Jets », Thèse de l'université de Limoges, 1998, n°ordre 98-
- [Llorca et al]-N.L. Lorca-Isern, M. Puig, M. Espanol, « Improving the methodology for coating defects detection », Journal of Thermal Spray Technology, 8(1), (1999), 73-78
- [Lombard, 1985]- D. Lombard, "Dépôts plasma de zircone et d'alliages métalliques utilisés dans les barrières thermiques. Corrélations: paramètres de projection-microstructure/structure-propriétés thermophysiques", Thèse de l'Université de Limoges, n°ordre:85-03, (1985)
- [Madesjski, 1976]- J.Madesjski, « Solidification of droplets on a cold surface », Int.J.Heat Mass Transfert, 19, (1976), 1009-1013
- [Mailhot, 1998]- K. Mailhot. « Déposition par plasma inductif de zircone stabilisée à l'yttrine » Mémoire de maîtrise de l'Université de Sherbrooke, Faculté de génie, 101 p.(1998).
- [Mailhot et al, 1997]- K. Mailhot , F. Gitzhofer, M.I. Boulos, "Supersonic induction plasma spraying of dense YSZ electrolyte membrane", in Thermal Spray, A United Forum for Scientist and Technological Advances, (ed) C.C. Berndt, (pub) by ASM Int., Materials Park, OHIO, USA, (1997), 21-24.

[**McGrann et Graves, 1997**]- R.T.R. McGrann , J.A.Graves, "Effect of substrate temperature and thermal cycle on residual stress in Yttria Stabilized Zirconia Thermal Barrier Coatings", in Thermal Spray: A United Forum for Scientist and Technological Advances, (ed) C.C Berndt, (pub) ASM International, Materials Park, Ohio,USA, (1997), 885-890.

[**Manning, 1997**]- P.S. Manning, J.D. Sirman, R.A de Souza, J.A. Kilner, "The kinetics of oxygen transport in 9,5mol% single crystal yttria stabilised zirconia", Solid State Ionic, 100, (1997), 1-10.

[**Minh, 1993**]- Nguyen Q. Minh, "Ceramic fuel Cells", Journal of American Ceramic Society, 76 (3), 1993, 563-588.

[**Moreau et al, 1995**]- C. Moreau, P. Gougeon, A. Burgess, D. Ross, « Characterization of particle flows in an axial injection plasma Torch », in Advances in Thermal Spray Science and Technology, (ed) C.C. Berndt et S. Sampath, (pub) ASM International, Materials Park, OH, USA, (1995), 140-147

[**Moreau et al, 1996**]- C. Moreau, P. Gougeon, M. Lamontagne, V. Lacasse G. Vaudreuil, P. Cielo, "On-line control of the plasma spraying process by monitoring the temperature, velocity and trajectory of the in-flight particles", in Thermal Spray: industrial applications, (ed.) C.C Berndt, (pub.) ASM International, Materials Park, Ohio, USA, (1994), 731-437.

[**Murphy, 1996**]- A.B. Murphy, « The influence of demixing on the properties of a free burning arc », Appl.Phys. Letter, 69 (3), (1996), 328-330.

[**Okumura et al, 2000**]- K. Okumura , Y. Aihara, S. Ito, S. Kawasaki « Developpment of thermal spraying sintering technology for Solid Oxide Fuel Cells », Journal of Thermal Spray Technology, 9 (3), (2000), 354-359.

[**Oseir®**]- <http://www.oseir.com>

[**Pasandideh et al, 1996**]- M. Pasandideh-fard et J. Mostaghini, "Droplet impact and solidification in a thermal spray process : droplet-substrate interactions", in Thermal Spray : practical solutions for engineering problems, (ed.) C.C. Berndt, (pub) ASM Int, Materials Park, Ohio, USA, (1996), 637-646.

[**Pawlowski, 1995**]- L. Pawlowski, « The science and engineering of thermal spray coatings », (pub) J. Wiley and sons, N.Y., (1995).

[**Pershin et al, 2001**]- V. Pershin, M. Pasandideh-Fard, J. Mostaghimi, « Effect of substrate properties on the formation of plasma-sprayed alumina splats », in Thermal Spray 2001: New Surfaces for a New Millennium,(Ed) C.C. Berndt, K.A. Khor, and E.F. Lugscheider, (pub) ASM Int., Materials Park, Ohio, USA,(2001), 813-820

[Philibert, 1985]- J.Philibert, Diffusion et transport de matière dans les solides, Monographie de physique, Les Editions de physique, Paris, France, (1985)

[Planche, 1995]-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 l'université de Limoges, 1995, n°ordre : 37-1995.

[Pristay et al, 1996]- M. Pristay , P. Gougeon, C. Moreau, "Correlation between particle temperature and velocity and the structure of plasma sprayed zirconia coatings", in Thermal spray: practical solutions for engineering problems, (ed) C.C Berndt, (pub) by ASM International, Materials Park, Ohio,USA Ohio-USA, (1996), 517-523.

[Proulx et al-1, 1985]-P.Proulx, J.Mostaghimi, M.I.Boulos, « Plasma Particle interaction effects in induction modelling under dense loading conditions » Int. J. Heat.Mass Trans, 28, (1985), 1327-1336.

[Quéré, 1988]- Y.Quéré, Physique des matériaux, édition Ellipses, Paris, France, (1988)

[Rahmane et al, 1998]- M. Rahmane, G. Soucy, M.I. Boulos, « Similarity Analysis and Scale-Up criteria for Thermal Plasma Jets », journal of High Temperature Material Process, 2 (2), (1998), 177-193.

[Rahmane et al, 1999]- M. Rahmane, G. Soucy, P. Proulx, « Heat and mass transfert under plasma conditions», Recent Research in Heat Mass and Momentum, 2, (1999), 103-120.

[Renault et al, 2001]- T. Renault, M. Vardelle, P. Fauchais, H. Hoffman, F. Braillard , "On-Line Monitoring (SDC) Through Coating Surface Temperature of Residual Stresses in APS WC-Co17wt% Coatings on Hastelloy X", in Thermal Spray 2001 : New Surfaces for a New Millennium, (ed) C.C. Berndt, (pub) ASM International, Materials Park, OH, USA, (2001)

[Sammes, 1997]- N.M.Sammes, Zhihong Cai, "Ionic conductivity of Ceria/Yttria stabilized zirconia electrolyte materials", Solid State Ionic, 100, (1997), 39-40.

[Sampath et al, 1996]- S. Sampath, J. Matejicek, C.C. Berndt, H. Herman, A.C. Leger, M.Vardelle, A.Vardelle, P.Fauchais, " Plasma sprayed zirconia : relationships between particle parameters, splat formation and deposit generation-Part 2: microstructure and properties", in Thermal Spray: practical solutions for engineering problems, (ed) C.C Berndt, (pub) ASM International, Materials Park Ohio-USA, (1996), 629-636.

[Samson Nesaray, 2002]- A. Samson Nesaray, I.Arul Ray, R.Pattabiraman, "Preparation of zirconia thin films by tape casting technique as electrolyte material for solid oxide fuel cells", Indian Journal of Engineering and Materials Sciences, 9, feb (2002), 58-64

[Schiller et al, 1997]- G. Schiller, M. Muller, R. Ruckdaschel, R. Henne, M. Lang , "Plasma spraying of Solid Oxide Fuel Cell components", in Thermal Spray: A United Forum for Scientist and Technological Advances,(ed) C.C.Berndt,(pub) ASM Int., Materials Park, OH, USA, (1997), 27-34.

[Schiller et al, 1999]- G. Schiller, M. Muller, F. Gitzhofer , "Preparation of perovskite powders and coatings by radiofrequency suspension plasma spraying", Journal of Thermal Spray Technology, 8 (3), (1999), 389-392

[Siemens-Westinghouse®]- <http://www.siemenswestinghouse.com>.

[Sobolev, 1998]- Sobolev V.V , "Morphologies of splats of thermally sprayed Coatings", in Thermal spray : Meeting the challenges of the 21st Century, (ed) C.C oddet, (pub) ASM International, Materials Park, OH, USA,(1998), 507-510.

[Sodeoka et al, 2003]-S. Sodeoka, M. Suzuki, T. Inoue, "Effect of chamber pressure and spray distance on the plasma sprayed alumina deposition", in Thermal Spray 2003: Advancing the Science & Applying the technology, (Ed.) C. Moreau and B. Marple, (Pub) ASM int., Materials Park, OH USA, (2003), 597-601.

[Stevens et al, 1995]- P.Stevens, F.Novel-Cattin,, A Hammou, C.Lamy, M.Cassir, "Piles à combustibles", techniques de l'ingénieur.

[Sulzer®]- <http://www.sulzer.com>

[Tanaka et al, 1995]- T. Tanaka, Y. Sakai and H. Kawaguchi, "effect of orifice diameter of torch injector tube in inductively coupled plasma mass spectrometry", Analytical Sciences, 11, (1995), 673-676.

[Tecnar®]- <http://tecnar-automation.com>

[Vardelle A et al,1 998, a]- A. Vardelle, P. Fauchais, B. Dussoubs, N.J. Themelis, « Heat generation and particle injection in a thermal plasma torch », Plasma Chemistry and Plasma Processes, 18 (4), (1998), 551-574.

[Vardelle A et al, 1998, b]- A. Vardelle, P. Fauchais, B. Dussoubs, N.J. Themelis, « Heat generation and particle injection in a thermal plasma torch », Plasma Chemistry and Plasma Processes, 18 (4), (1998), 551-574.

[Vardelle M et al, 2001]- M. Vardelle , A. Vardelle, P. Fauchais, K-I. Li, B. Dussoubs, N.J.Themelis « Controlling particle injection in plasma spraying », J. of Thermal Spray Technology, 10 (2), 2001, 267-284.

[Vardelle M, 1987]- M.Vardelle, « Etude expérimentale des transferts de chaleur, de quantité de mouvement et de masse entre un plasma d'arc à la pression atmosphérique et des particules solides », Thèse de doctorat es Sciences Physiques, Université de Limoges, (1987)

[Xue et al, 2003]- S. Xue, P. Proulx, M. Boulos, « effect of the coil angle in an inductively coupled plasma torch : A novel two dimensional model », in plasma chemistry and Plasma Processing, 23 (2), (2003), 245-263.

[Yoshida et al, 1992]-T. Yoshida, T. Okada, H. Hamatami, H. Humaoka, « Integrated fabrication process for solid oxide fuel cells using Novel plasma spraying », Plasma Sources Sciences Technology, 1,(1992), 195-201

Annexes

Annexe 1 : La conductivité ionique dans les solides

La conductivité ionique :

La conduction ionique et la conductivité électrique sont des phénomènes de transport. Des ions ou des électrons sont en mouvement sous l'action d'une ou plusieurs forces.

La conductivité électrique ou ionique est déterminée par la conjugaison du nombre de porteurs de charge et leur mobilité à concentration de porteurs égale. C'est la mobilité qui détermine le type de conductivité. En général, dans les oxydes, la mobilité des défauts électroniques est 10^2 - 10^3 fois plus grande que celle des défauts ioniques. Une bonne conduction ionique sera donc favorisée par l'augmentation de la mobilité des ions ou la diminution de celle des électrons. L'Equation A 1 est l'expression de la conductivité totale fonction de la mobilité et du nombre des porteurs de charge.

Equation A 1 : conductivité électrique en fonction de la mobilité et du nombre de porteurs de charge.

$$\sigma_{tot} = \sum_j \sigma_j = \sum_j C_j Z_j e \mu_j$$

avec σ_j conductivité électrique partielle de chaque porteur de charge (S/m), C_j densité de porteurs de type j (m^{-3}), Z_j nombre de charge électronique e (C) et μ_j mobilité des porteurs de charges dans le solide ($m^2 s^{-1} V^{-1}$)

Mécanismes de transport des ions :

Le transport des ions est assuré par la présence de défauts dans le cristal. Les défauts cristallins sont principalement des ruptures locales de la périodicité du cristal. Les plus inévitables des défauts sont les surfaces libres. Les surfaces libres peuvent être représentées par des marches atomiques et se créent soit lors de la cristallisation, soit par fracture ou clivage. Elles empruntent un nombre fini de familles de plans cristallins. L'autre type de défaut qui existe est le défaut ponctuel qui est une perturbation de la périodicité cristalline dans le volume. Quatre types de défauts ponctuels peuvent être distingués :

- *Les atomes étrangers ou impuretés* : atome de B dans un cristal de A.
- *Les lacunes* : absence d'un atome dans un site normalement occupé, elles peuvent être anioniques ou cationiques. L'ensemble lacune anionique plus lacune cationique est appelé paire de Schottky.
- *Les interstitiels* : atome en excès occupant un site normalement vide, une lacune associée à un interstitiel constituent une paire de Frenkel
- Les agrégats des défauts élémentaires précédents.

Ces défauts sont caractérisés par une énergie de formation. Leur présence augmente l'entropie de configuration car le défaut peut être placé en divers lieux et de diverses manières.

Les lacunes formées par les dopants sont liées à ces derniers pour former des associations de défauts. L'enthalpie de liaison est due aux forces de Coulomb créées par la charge effective du défaut dans la maille et par les effets de relaxation de la maille autour du défaut qui dépendent de la charge effective, de la grosseur du dopant et de la polarisabilité du cation.

Le transport des ions s'effectue par une succession de sauts élémentaires entre des positions d'équilibre bien définies dans le réseau.

Ces sauts dépendent des défauts ponctuels. Les sauts dépendent donc de la structure cristalline du matériau et du type de défaut qui prédomine.

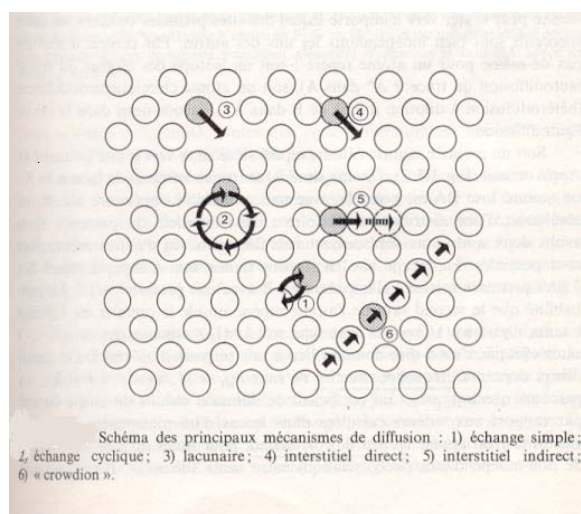


Figure A 1 : Mécanismes de transport [Kittel, 1993]

Les principaux mécanismes de transport sont présentés sur la Figure A 1 et décrits ci-dessous.

- L'échange simple : Le saut s'effectue entre des sites de même charge ou de charges similaires.
- L'échange cyclique : c'est un mécanisme assez similaire au précédent, mais il implique des mouvements simultanés
- Les mécanismes lacunaires : le déplacement s'effectue par le passage d'un atome d'un site normal à un site vacant voisin. Le déplacement de l'atome peut se poursuivre quand un nouveau site vacant (lacune) arrive dans son voisinage. Ce mécanisme a lieu dans des cristaux purs quand ceux-ci présentent un désordre de type Schottky, la lacune cationique est équilibrée par la présence d'une lacune anionique dans son voisinage. Ce mécanisme se retrouve dans les cristaux dopés ou les solutions solides lacunaires comme dans ce qui nous intéresse c'est à dire la zirconne dopée avec de l'oxyde d'yttrium.
- Mécanisme interstitiel direct : un atome interstitiel saute de site interstitiel en site interstitiel, ce mécanisme est typique des solutions solides interstitielles
- Mécanisme interstitiel indirect : c'est une variante du mécanisme précédent quand l'atome est en position substitutionnelle ou interstitielle au départ du mécanisme.
- Mécanisme crowdion ou interstitiel étendu : c'est une rangée d'atome complète qui entre en jeu.

Remarque : un solide est composé d'ions qui sont localisés sur des sites d'énergie libre G minimale séparés des sites voisins par des barrières de potentiel. Le transport des ions est donc possible quand une énergie minimale G égale à la hauteur du potentiel permet le franchissement de cette barrière sous réserve que le site voisin soit libre. Ceci entraîne l'expression de la mobilité des ions en fonction de l'enthalpie d'activation selon la relation de Nernst-Einstein exprimée par l'Equation A 2.

Equation A 2 : expression de la mobilité

$$\mu = \frac{q}{kT} * a^2 v_0 \exp(\Delta S_m / k) \exp(-\Delta H_m / kT)$$

Où: μ est la mobilité ($m^2/s.V$), ΔH_m l'enthalpie d'activation de diffusion (J/mol), q est la charge en C , k la constante de Boltzmann, T la température (K), a distance de saut d'une lacune en m , v_0 fréquence appropriée de vibration de la maille en Hz , ΔS_m entropie d'activation de diffusion ($J/mol.K$).

Dans le cas des conducteurs d'oxygène ionique, la conduction se produit via la conduction de lacune ionique ;

Equation A 3 : expression de la conduction ionique

$$\sigma_v = C_v q_v \mu_v$$

Où : v symbolise la lacune, C_v le nombre de lacunes d'anion par unité de volume (cm^{-3})

Le nombre de lacunes d'anion par volume peut être représenté par l'Equation A 4:

Equation A 4 : expression du nombre de lacunes

$$C_v = \left[V_o^{\bullet\bullet} \right] \left\{ 1 - \left[V_o^{\bullet\bullet} \right] \right\} N_o$$

Où : N_o est le nombre de sites d'oxygène par unité de volume et $\left[V_o^{\bullet\bullet} \right]$ la concentration de lacune anionique.

À partir des équations précédentes, il est possible d'obtenir l'Equation A 5.

Equation A 5 : expression de la conductivité ionique en fonction de la température

$$\sigma_T = A' \left[\frac{\dot{V}_o}{V_o} \right] \left\{ 1 - \left[\frac{\dot{V}_o}{V_o} \right] \right\} \exp(-\Delta H_m / kT)$$

avec :

$$A' = (q^2 / kT) a^2 v_0 N_0 \exp(\Delta S_m / k)$$

Où : σ_T est la conductivité totale ($S \cdot m^{-1}$), ΔH_m l'enthalpie d'activation de diffusion (J/mol), q est la charge ©, k la constante de Boltzmann, T la température (K), a la distance de saut d'une lacune (m), v_0 la fréquence appropriée de vibration de la maille (Hz), ΔS_m l'entropie d'activation de diffusion (J/mol.K), et N_0 le nombre de lacunes.

Domaine de ionicité :

La conduction ionique en fonction de la température ne peut pas être exprimée simplement par des fonctions exponentielles, elle dépend de trois régions.

A haute température, la conductivité ionique est fonction des défauts intrinsèques (Schottky ou Frenkel), c'est la région I.

Dans la région II, la conductivité est contrôlée par des défauts porteurs de charges et dans la troisième région, à basse température, elle dépend de l'équilibre thermodynamique entre les défauts libres et les paires associées.

La conductivité électrique totale est la somme de la conductivité ionique, de la conductivité des électrons et de la conductivité des trous :

Equation A 6 : conductivité totale dans un solide.

$$\sigma_t = \sigma_{ion} + \sigma_{e^-} + \sigma_h$$

Où: σ_{ion} conductivité ionique, σ_e conductivité des électrons, σ_h conductivité des trous

Chaque partie peut être exprimée par des équations exponentielles par analogie avec la diffusion:

Equation A 7 : conductivités électriques en fonction de la température

$$\sigma_{ion} = \sigma_{ion}^0 \exp\left(-\frac{Q_{ion}}{kT}\right)$$

$$\sigma_h = \sigma_h^0 p_{X_2}^{\frac{1}{n}} \exp\left(-\frac{Q_h}{kT}\right)$$

$$\sigma_e = \sigma_e^0 p_{X_2}^{\frac{1}{n}} \exp\left(-\frac{Q_e}{kT}\right)$$

Où :

P_{X_2} est la pression partielle du gaz, σ^0 le facteur pré-exponentiel, Q l'énergie d'activation en J/mol, n un facteur déterminé par une structure où les défauts prédominent.

Le domaine d'ionicité est défini en fixant le nombre de transport ionique t_i à 0,99. Comme permet de le voir l'Equation A 1, la conduction ionique ou électronique est proportionnelle à la concentration et la mobilité des porteurs qui sont elles-mêmes fonction de la température et de la pression partielle d'oxygène.

La Figure A 2 montre les domaines d'ionicité en fonction des pressions partielles et de la température.

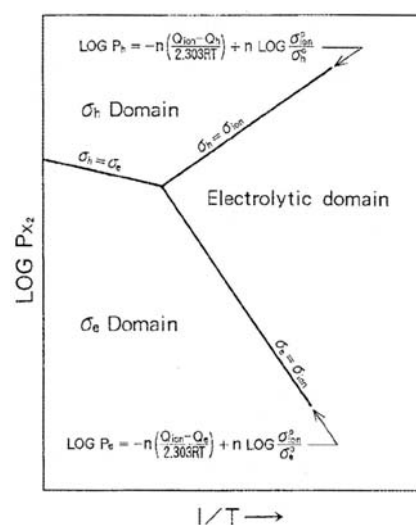


Figure A 2: Relation entre le domaine électrolytique et les domaines électroniques selon le $\log p_{X_2}$ en fonction de la température [Desportes, 1994]

En général, la conductivité ionique est inférieure à $1 \text{ } \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$ sauf pour les super conducteurs ioniques dont l'énergie d'activation pour la diffusion et la conductivité peut être très faible .

Les conducteurs superioniques, ont en règle générale, une structure cristalline ouverte qui permet une migration rapide d'ions « interstitiels », ils peuvent être décomposés en trois classes :

Classe I : réseau anionique fixe, réseau cationique désordonné tridimensionnel, transition de phase (ex : AgI)

Classe II : composés de structure hexagonale où les petits cations ne sont mobiles que dans des plans ou le long de canaux (ex : les alumines β)

Classe III : les composés à structure fluorite, qui sont superioniques au-delà de températures élevées.

Ce sont ces derniers composés qui sont utilisés comme électrolyte dans les piles à combustible.

Annexe 2 : analyse de la variance pour un plan 2^2 .

Démarche d'analyse de la variance

Plan d'expérience :

Le plan expérimental considéré est un plan avec 2 facteurs A et B tout les deux ayant un niveau haut et un niveau bas, le résultat est Y et les expériences sont effectuées avec une répétition.

Tableau A 1: plan factoriel

		B=j	
		+=1	-=2
A=i	+=1	y_{111}	y_{121}
		y_{112}	y_{122}
	-=2	y_{211}	y_{221}
		y_{212}	y_{222}

Les termes i et j représentent respectivement les variables A et B, k représente le nombre de répétition. Pour la suite, les $y_{i..}$ totalisent le total de toutes les observations du niveau i du facteur A, les $y_{.j.}$, le total de toutes les observations du niveau j du facteur B et $y_{...}$ le total de toute les observations.

On a alors :

Equation A 8 : Formules des $y_{i..}$ et des \bar{y}

$$y_{i..} = \sum_{j=1}^b \sum_{k=1}^n y_{ijk} \quad \bar{y}_{i..} = \frac{y_{i..}}{b \cdot n} \quad i=1,2,\dots,a$$

$$y_{.j.} = \sum_{i=1}^a \sum_{k=1}^n y_{ijk} \quad \bar{y}_{.j.} = \frac{y_{.j.}}{a \cdot n} \quad j=1,2,\dots,b$$

$$y_{.ij.} = \sum_{k=1}^n y_{ijk} \quad \bar{y}_{.ij.} = \frac{y_{.ij.}}{n} \quad k=1,2,\dots,n$$

$$y_{...} = \sum_{j=1}^b \sum_{k=1}^n \sum_{i=1}^a y_{ijk} \quad \bar{y}_{...} = \frac{y_{...}}{abn}$$

où les \bar{y} sont les moyennes.

Analyse de la variance :

Les sommes des carrés des écarts SS_X , nécessaires à l'analyse de la variance s'expriment alors par l'ensemble des équations suivantes.

Equation A 9 : expressions des sommes des carrés des écarts.

$$SS_T = \sum_{j=1}^b \sum_{k=1}^n \sum_{i=1}^a (y_{ijk} - \bar{y}_{...})^2 = \sum_{j=1}^b \sum_{k=1}^n \sum_{i=1}^a (y_{ijk})^2 - \frac{y_{...}^2}{abn}$$

$$SS_A = \frac{1}{bn} \sum_{i=1}^a y_{i..}^2 - \frac{y_{...}^2}{abn}$$

$$SS_B = \frac{1}{an} \sum_{j=1}^b y_{.j.}^2 - \frac{y_{...}^2}{abn}$$

$$SS_{\text{sous-total}} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b y_{.ij.}^2 - \frac{y_{...}^2}{abn}$$

$$SS_{AB} = SS_{\text{sous-total}} - SS_A - SS_B$$

$$SS_T = SS_A + SS_B + SS_{AB} + SS_E$$

$$SS_E = SS_T - SS_{\text{sous-total}}$$

où SS_A , SS_B , SS_{AB} , SS_E sont respectivement la somme des carrés des erreurs de A, B, l'interaction AB et l'erreur. Les degrés de liberté associés à A, B, AB, l'erreur et le total sont respectivement $a-1$, $b-1$, $(a-1) \cdot (b-1)$, $ab \cdot (n-1)$ et $abn-1$.

L'analyse de la variance est ensuite obtenue grâce au tableau suivant.

Tableau A 2: analyse de la variance pour un plan factoriel 2 facteurs

Source de variation	Somme des carrés des erreurs	Degré de liberté	Carrés moyens	Fo	F $_{\alpha}$
A	SS _A	a-1	MS _A =SS _A /(a-1)	MS _A / MS _E	F $_{\alpha,a-1,ab(n-1)}$
B	SS _B	b-1	MS _B =SS _B /(b-1)	MS _B / MS _E	F $_{\alpha,b-1,ab(n-1)}$
Interaction AB	SS _{AB}	(a-1)(b-1)	MS _{AB} =SS _{AB} /((a-1)*(b-1))	MS _{AB} / MS _E	F $_{\alpha,(a-1),(b-1)ab(n-1)}$
Erreur	SS _E	ab(n-1)	MS _E =SS _E /(ab(n-1))		
total	SS _T	Abn-1			

La variable Fo présentée dans le Tableau A 2, permet d'évaluer si le paramètre considéré a un effet majeur ou non en le comparant avec un F $_{\alpha}$ tabulé, α étant le pourcentage d'erreur acceptable (le plus souvent 5%). Si Fo est supérieure à F $_{\alpha}$, l'effet est considéré comme principal.

Validité du modèle :

Afin d'adopter les conclusions de l'analyse de la variance, il faut vérifier la validité du modèle. Cela se fait par l'intermédiaire de l'analyse des résidus dont la formule est donnée par l'Equation A 10.

Equation A 10: formule des résidus.

$$e_{ijk} = y_{ijk} - \hat{y}_{ijk} = y_{ijk} - \bar{y}_{ij.}$$

La représentation graphique de ces résidus en représentation probabilité normale permet de valider le modèle, si c'est une droite.

\hat{y} représente la réponse théorique obtenue grâce à un modèle de régression de type $\hat{y} = a_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + a_{12}x_1x_2$ où x_1 et x_2 sont les valeurs prises par les paramètres A et B.

Remarque : a_1 est égale à l'effet estimé de A/2, a_2 est égal à l'effet estimé de B/2 et a_{12} est égal à l'effet estimé de AB/2 dans le cas de l'utilisation de facteurs codés -1 et +1.

Le coefficient de corrélation $R^2 = SS_{\text{modèle}} / SS_{\text{total}}$

$$x_i = 2 \frac{X_i - \frac{X_{i\min} + X_{i\max}}{2}}{X_{i\max} - X_{i\min}} \text{ où } x_i \text{ est la variable codée comprise entre } -1 \text{ et } 1$$

Annexe 3 : Résultats complémentaires relatifs au chapitre III.

Analyse de la variance du plan d'expérience 2^4 :

L'analyse de la variance pour la vitesse des particules en vol est donnée par le Tableau A 3 et celle pour la température des particules en vol par le Tableau A 4. Les facteurs principaux sont en rouge dans ces tableaux.

Tableau A 3 : analyse de la variance pour la vitesse des particules en vol.

source de variation	degré de liberté	SS	MS	Fo
A: débit d'hélium	1	2049	2049	15,38
B: débit d'hydrogène	1	105	105	0,79
C: diamètre interne de l'injecteur	1	337	337	2,53
D: distance de projection	1	7505	7505	56,34
AB	1	40	40	0,30
AC	1	91	91	0,68
AD	1	199	199	1,49
BC	1	40	40	0,30
BD	1	3	3	0,02
CD	1	12	12	0,09
ABC	1	90	90	0,68
ABD	1	161	161	1,21
ACD	1	325	325	2,44
BCD	1	4	4	0,03
ABCD	1	28	28	0,21
erreur	16	2131	133	
total	31	13127		

Tableau A 4: analyse de la variance pour la température des particules en vol

source de variation	degré de liberté	SS	MS	Fo
A: débit d'hélium	1	2882,63693	2882,63693	7,8071428
B: débit d'hydrogène	1	2182,66206	2182,66206	5,91137725
C: diamètre interne de l'injecteur	1	12235,0787	12235,0787	33,1366761
D: distance de projection	1	97051,2266	97051,2266	262,847109
AB	1	1957,53996	1957,53996	5,30167148
AC	1	49,2964972	49,2964972	0,13351137
AD	1	2173,34293	2173,34293	5,88613793
BC	1	9670,31582	9670,31582	26,1904424
BD	1	1628,52666	1628,52666	4,41059368
CD	1	993,26917	993,26917	2,69010439
ABC	1	121,221784	121,221784	0,32830905
ABD	1	65,3155978	65,3155978	0,17689644
ACD	1	97,014099	97,014099	0,26274656
BCD	1	5839,62724	5839,62724	15,8156594
ABCD	1	3834,30495	3834,30495	10,3845774
erreur	16	5907,69147	369,230717	
total	31	146689,07		

En parallèle à cette analyse, on peut déterminer un modèle de régression grâce aux matrices suivantes.

Tableau A 5 : matrice [X] utilisée pour trouver le modèle de régression.

I	X ₁ (He)	X ₂ (H ₂)	X ₃ (diamètre)	X ₄ (distance de Travail)	X ₁ X ₂	X ₁ X ₃	X ₁ X ₄	X ₂ X ₃	X ₂ X ₄	X ₃ X ₄	X ₁ X ₂ X ₃	X ₁ X ₂ X ₄	X ₁ X ₃ X ₄	X ₂ X ₃ X ₄	X ₁ X ₂ X ₃ X ₄
1	-1	-1,00	-1,00	-1,00	1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	1
1	-1	-1,00	-1,00	1,00	1	1	-1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1
1	-1	-1,00	1,00	-1,00	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	1	-1
1	-1	-1,00	1,00	1,00	1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	1
1	-1	1,00	-1,00	-1,00	-1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	1	-1
1	-1	1,00	-1,00	1,00	-1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1
1	-1	1,00	1,00	-1,00	-1	-1	1	1	-1	-1	-1	1	1	-1	1
1	-1	1,00	1,00	1,00	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	-1
1	1	-1,00	-1,00	-1,00	-1	-1	-1	1	1	1	1	1	1	-1	-1
1	1	-1,00	-1,00	1,00	-1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	1
1	1	-1,00	1,00	-1,00	-1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	1
1	1	-1,00	1,00	1,00	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	-1	-1
1	1	1,00	-1,00	-1,00	1	-1	-1	-1	-1	1	-1	-1	1	1	1
1	1	1,00	-1,00	1,00	1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	-1	-1
1	1	1,00	1,00	-1,00	1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	-1	-1	-1
1	1	1,00	1,00	1,00	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1

Pour le modèle de régression, on a comme équation pour la réponse qui peut être soit la température soit la vitesse des particules en vol l'expression donnée par l'Équation A 11.

Équation A 11 : formule de régression

$$\begin{aligned}
 y = & b_0 + b_1 * X_1 + b_2 * X_2 + b_3 * X_3 + b_4 * X_4 + b_{12} * X_1 X_2 + b_{13} * X_1 X_3 + b_{14} * X_1 X_4 + b_{23} * X_2 X_3 + b_{24} * X_2 X_4 \\
 & + b_{34} * X_3 X_4 + b_{123} * X_1 X_2 X_3 + b_{124} * X_1 X_2 X_4 + b_{134} * X_1 X_3 X_4 + b_{234} * X_2 X_3 X_4 + \\
 & b_{1234} * X_1 X_2 X_3 X_4.
 \end{aligned}$$

Tableau A 6: matrices réponses [Y]

vitesse	température
440	2928
438	2972
440	2970
436	2988
425	2879
413	2848
389	2846
401	2888
442	2981
440	2850
425	2984
416	2930
414	2820
407	2809
395	2821
390	2811

