

UNIVERSITE DE LIMOGES

Faculté des Sciences et Techniques

Ecole Doctorale : Science, Technologie, Santé

Laboratoire Science des Procédés Céramiques et Traitements de Surfaces

N° 48 - 2004

THESE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LIMOGES

Discipline : Matériaux Céramiques et Traitements de Surfaces

Présentée et soutenue publiquement par

Cédric DELBOS

Le 30 Novembre 2004

Contribution à la compréhension de l'injection par voie liquide de céramiques (Y.S.Z., Pérovskite,...) ou métaux (Ni,...) dans un plasma d'arc soufflé afin d'élaborer des dépôts finement structurés pour S.O.F.Cs.

Directeurs de Thèse : Pierre FAUCHAIS & Jean-François COUDERT

|             |                      |              |   |
|-------------|----------------------|--------------|---|
| <b>Jury</b> | <u>Rapporteurs</u> : | G. MONTAVON  | Université de Technologie de Belfort<br>Montbéliard, U.T.B.M. |
|             |                      | M. JEANDIN   | Ecole des Mines de Paris                                      |
|             | <u>Examineurs</u> :  | J. AMOUROUX  | Université Pierre et Marie Curie de Paris                     |
|             |                      | T. CHARTIER  | E.N.S.C.I. Limoges  |
|             |                      | J.F. COUDERT | Université de Limoges   |
|             |                      | P. FAUCHAIS  | Université de Limoges   |
|             | <u>Invités</u> :     | V. RAT       | Université de Limoges   |
|             |                      | L. BIANCHI   | C.E.A. Le Ripault, Monts                                      |
|             |                      | S. ALEXANDRE | C.E.A. Le Ripault, Monts                                      |
|             |                      | F. BLEIN     | C.E.A. Le Ripault, Monts                                      |
|             |                      | A. FRESLON   | C.E.A. Le Ripault, Monts                                      |



UNIVERSITE DE LIMOGES

Faculté des Sciences et Techniques

Ecole Doctorale : Science, Technologie, Santé

Laboratoire Science des Procédés Céramiques et Traitements de Surfaces

N° 48 - 2004

THESE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LIMOGES

Discipline : Matériaux Céramiques et Traitements de Surfaces

Présentée et soutenue publiquement par

Cédric DELBOS

Le 30 Novembre 2004

Contribution à la compréhension de l'injection par voie liquide de céramiques (Y.S.Z., Pérovskite,...) ou métaux (Ni,...) dans un plasma d'arc soufflé afin d'élaborer des dépôts finement structurés pour S.O.F.Cs.

Directeurs de Thèse : Pierre FAUCHAIS & Jean-François COUDERT

|             |                      |              |   |
|-------------|----------------------|--------------|---|
| <b>Jury</b> | <u>Rapporteurs</u> : | G. MONTAVON  | Université de Technologie de Belfort<br>Montbéliard, U.T.B.M. |
|             |                      | M. JEANDIN   | Ecole des Mines de Paris                                      |
|             | <u>Examineurs</u> :  | J. AMOUROUX  | Université Pierre et Marie Curie de Paris                     |
|             |                      | T. CHARTIER  | E.N.S.C.I. Limoges  |
|             |                      | J.F. COUDERT | Université de Limoges   |
|             |                      | P. FAUCHAIS  | Université de Limoges   |
|             | <u>Invités</u> :     | V. RAT       | Université de Limoges   |
|             |                      | L. BIANCHI   | C.E.A. Le Ripault, Monts                                      |
|             |                      | S. ALEXANDRE | C.E.A. Le Ripault, Monts                                      |
|             |                      | F. BLEIN     | C.E.A. Le Ripault, Monts                                      |
|             |                      | A. FRESLON   | C.E.A. Le Ripault, Monts                                      |



## Remerciements

Voici venu le temps de mettre un point final à ce manuscrit et à ces trois ans de travaux de recherche effectués au sein du Laboratoire Sciences des Procédés Céramiques et Traitements de Surfaces de Limoges et en partenariat avec le département D.E.M.A.T./S.D.I./L.P.T.H. du Commissariat à l'Energie Atomique du Ripault. Il est également venu le temps de remercier tous les gens qui vous conseillent, vous aident, vous encouragent et vous supportent (parfois dans les deux sens du terme au moment de la rédaction du manuscrit), ces personnes irremplaçables et essentielles qui tendent à se fondre dans le décor de la vie quotidienne et sont parfois oubliées lorsque vient le moment d'exprimer officiellement sa reconnaissance. J'ai peur de commettre des impairs inexcusables. Dans l'éventualité où je me rendrais responsable d'un tel méfait, je prie par avance chacun de m'en excuser.

Je tiens d'abord à remercier Jean-François Coudert, directeur de thèse et membre du jury, pour l'accueil dans son laboratoire et pour sa disponibilité de tous les instants.

J'exprime toute ma gratitude à Pierre Fauchais, directeur de thèse et membre du jury, pour sa disponibilité sans faille pour répondre à mes questions et particulièrement aux nombreuses heures qu'ils m'a accordées, lors de la rédaction de ce mémoire et pour les corrections apportées, malgré son emploi du temps très chargé. Travailler sous sa direction a été un honneur pour moi. Je le remercie également pour m'avoir offert l'opportunité de participer au congrès international ITSC 2004 à Osaka, Japon. Cette intervention à l'autre bout de la Terre, dans la langue de Shakespeare, restera un souvenir inoubliable.

Je présente également ma profonde reconnaissance à Ghislain Montavon et Michel Jeandin qui ont accepté d'examiner mon travail en tant que rapporteurs, à Jacques Amouroux, en sa qualité de président du jury, ainsi qu'à Thierry Chartier, pour l'intérêt qu'ils ont témoigné pour mes recherches en me faisant l'honneur de participer au jury.

Je remercie tous les gens du laboratoire de Projection Thermique du CEA le Ripault qui m'ont accueilli à deux reprises pour des campagnes d'essais en milieu industriel et en tout premier lieu Luc Bianchi, Alain Freslon et Stéphane Alexandre pour m'avoir fait l'honneur de faire partie de mon jury. Je remercie tout particulièrement Franck Blein, membre du jury, qui m'a fait confiance pour mener à bien ce sujet d'étude et Karine Wittman Ténèze, formatrice de

l'injection de suspension céramique à l'Université de Limoges avec laquelle j'ai eu plaisir à travailler et qui m'a encadré lorsque j'étais étudiant en DEA.

Que Vincent Rat trouve dans ses lignes, tous les remerciements que je lui adresse en tant que membre du jury mais surtout en tant que collègue de travail. Je le remercie pour sa participation active et son aide précieuse dans ces travaux.

Une pensée toute particulière pour Claire Bonhome et Monique Tohoué Tognonvi que j'ai eu le plaisir d'encadrer au cours de leur DEA et qui ont pris une part active dans l'acquisition de mes derniers résultats. Je les félicite pour leurs travaux et leur rigueur scientifique.

Je tiens également à remercier les techniciens de l'atelier de mécanique générale Gilles Rochette, Pierre Martin, Nicolas Lory et Jacques Charbonnel pour leur amitié et pour les nombreuses pièces qu'ils ont élaborées pour moi et sans lesquelles mes travaux n'auraient pu arriver à leur terme. Merci à eux pour la qualité de leur travail et pour avoir souvent fait passer mes travaux en priorité, évitant ainsi des arrêts trop longs dans mes expérimentations.

Je tiens également à remercier Bernard Pateyron pour la patience et le temps qu'il m'a accordé au cours de ces trois années et pour les nombreux calculs qu'il a réalisés pour moi, ainsi que pour ses nombreuses invitations à discuter autour d'un café.

Que les membres permanents du SPCTS ou de l'Université de Limoges soient remerciés pour leur aide, leur disponibilité et leur gentillesse : Alain Grimaud, Michel Vardelle, Alain Denoirjean, Hélène Ageorges, Pierre Abélard, etc. Je tiens aussi à exprimer une pensée chaleureuse à Nadine Tchéfranoff et Hélène Mémy pour leur aide dans la gestion des méandres administratifs et pour leur gentillesse.

Mes remerciements vont aussi à Jean-Claude Vareille, Gaëlle Peyrat et Jacques Christen de l'Ecole Doctorale « Science, Technologie, Santé » pour leur accueil et leur volonté d'offrir à chaque doctorant de nombreuses formations annexes au sujet de thèse, mais tellement nécessaires à notre épanouissement dans le monde socio-économique. Je tiens également à leur exprimer le plaisir que j'ai eu à travailler avec eux lors de l'organisation du forum d'emploi des docteurs en 2004.

Je salue ici tous les doctorants qui ont contribué par leur sympathie à la réalisation de ce travail, avec une pensée particulière pour David Rigot et Cyril Baudry ainsi que Aurélien Tricoire, Christophe Chazelat, Sébastien Bansard, Julie Cedelle et Jérôme Fazilleau.

Je veux offrir ma gratitude et plus encore à Elise Noguès, pour son amour et sa part active dans la correction orthographique de ce manuscrit, ainsi qu'à sa famille pour m'avoir permis de garder le moral dans les moments difficiles de la rédaction.

Enfin, dans ces dernières lignes je tiens à remercier mes parents et ma sœur et à les assurer de ma plus profonde reconnaissance pour l'amour, les conseils et les encouragements qu'ils m'ont toujours prodigués ainsi que pour leur soutien tant moral que financier. Sans eux, je ne serais pas où j'en suis et ce que je suis.

Merci encore à tous....



## Résumé en français

Contribution à la compréhension de l'injection par voie liquide de céramiques (Y.S.Z., Pérovskite,...) ou métaux (Ni,...) dans un plasma d'arc soufflé afin d'élaborer des dépôts finement structurés pour S.O.F.Cs.

Ces travaux de recherche sont dédiés à l'élaboration, par un même et unique procédé, des différentes couches (électrolyte / anode / cathode) entrant dans la composition des piles à combustibles à oxyde solide (S.O.F.Cs : Solid Oxide Fuel Cells). L'électrolyte en zirconie yttrée (Y.S.Z. : Ytria Stabilised Zirconia) doit présenter une microstructure dense (imperméable aux gaz) d'une épaisseur comprise entre 5 et 20  $\mu\text{m}$ , tandis que les électrodes doivent être poreuses et plus épaisses (200-500  $\mu\text{m}$ ), en Ni-Y.S.Z. (anode) et  $\text{LaMnO}_3$  (cathode). La technique choisie pour atteindre ces objectifs est le procédé de projection par plasma d'arc soufflé, à pression atmosphérique, de céramiques ou de métaux injectés par voie liquide (précurseur ou suspension de poudre micrométrique ou sub-micronique). Pour mener à bien ces travaux, une bonne compréhension des phénomènes mis en jeu (paramètres plasma, injection de liquide, pénétration du jet de liquide et traitement de la suspension dans le plasma, nature et granulométrie des poudres employées pour la réalisation des suspensions,...) est nécessaire, et des modèles simples ont été utilisés pour déterminer des ordres de grandeurs et expliquer les résultats expérimentaux. Ces travaux ont ainsi permis la réalisation d'électrolytes denses d'épaisseurs comprises entre 5 et 20  $\mu\text{m}$  et d'électrodes poreuses finement structurés. De plus, les premiers résultats sur la réalisation d'assemblage de ces différentes couches (électrolyte-cathode et électrolyte-anode) sont très prometteurs.

**Mots-clés :** procédé, dépôt, plasma d'arc soufflé, injection par voie liquide, pile à combustibles, S.O.F.C., suspension, électrolyte, zirconie yttrée, Y.S.Z., cathode, pérovskite,  $\text{LaMnO}_3$ , anode, précurseur, nitrate de nickel.



# Abstract

Understanding contribution to the liquid injection of ceramics (Y.S.Z., Perovskite,...) or metals (Ni,...) in a direct current plasma jet in order to work out finely structured coatings for S.O.F.Cs.

The aim of this PhD work is the elaboration, by a same process, of the different constituents (electrolyte / anode / cathode) of Solid Oxide Fuel Cells (S.O.F.Cs). The yttria stabilised zirconia electrolyte (Y.S.Z.) should present a dense microstructure (gas impervious) with a thickness included between 5 and 20  $\mu\text{m}$ , whereas the electrodes should be porous and thicker (200-500  $\mu\text{m}$ ), in Ni-Y.S.Z. (anode) and  $\text{LaMnO}_3$  (cathode). The chosen process to reach these goals is the direct current plasma jet projection, under atmospheric pressure, of ceramics or metals by liquid injection (liquid precursor or micronic or submicronic powder suspensions). To bring this work to a successful conclusion, a good understanding of the acting event (plasma parameters, liquid injection, plasma liquid jet penetration and plasma suspension treatment, kind and granulometry of the powder used for the suspension production,...) is necessary, and simple models have been used in order to determine some magnitudes and explain experimental results. These works have also allowed the elaboration of dense electrolytes with a thickness included between 5 and 20  $\mu\text{m}$  and finely structured porous electrodes. Moreover, the first results on multi layered production of the fuel cell constituent (electrolyte-cathode and electrolyte-anode) are likely.

**Keywords :** process, coating, direct current plasma jet, liquid injection, fuel cell, S.O.F.C., suspension, electrolyte, yttria stabilised zirconia, Y.S.Z., cathode, perovskite,  $\text{LaMnO}_3$ , anode, liquid precursor, nickel nitrate.



# Table des matières

|           |  |    |
|-----------|--|----|
| I         | <u>Contexte du sujet de thèse</u> .....                          | 37 |
| I.1       | <u>Introduction</u> .....  | 37 |
| I.2       | <u>Les piles à combustible : P.A.Cs</u> .....                    | 37 |
| I.2.1     | <u>Aspects fondamentaux et perspectives</u> .....                | 38 |
| I.2.2     | <u>Les piles à combustible à oxyde solide (S.O.F.Cs)</u> .....   | 40 |
| I.2.2.1   | <u>Description générale</u> .....                                | 41 |
| I.2.2.2   | <u>Principe de fonctionnement</u> .....                          | 43 |
| I.2.2.3   | <u>Constituants de la cellule élémentaire</u> .....              | 44 |
| I.2.2.3.a | <u>L'électrolyte</u> .....                                       | 44 |
| I.2.2.3.b | <u>Anode</u> .....   | 46 |
| I.2.2.3.c | <u>Cathode</u> .....   | 48 |
| I.2.2.3.d | <u>Les interconnecteurs</u> .....                                | 49 |
| I.2.2.4   | <u>Avantages et limitations des S.O.F.Cs</u> .....               | 51 |
| I.2.3     | <u>Méthodes d'élaboration des S.O.F.Cs</u> .....                 | 53 |
| I.2.3.1   | <u>Electrolyte de première génération</u> .....                  | 54 |
| I.2.3.1.a | <u>Frittage</u> .....  | 54 |
| I.2.3.1.b | <u>Projection thermique au moyen d'une torche à plasma</u> ..... | 55 |
| I.2.3.2   | <u>Electrolytes de seconde génération</u> .....                  | 57 |
| I.2.3.2.a | <u>Dépôt à partir d'une phase vapeur</u> .....                   | 57 |
| I.2.3.2.b | <u>Dépôts à partir de poudre</u> .....                           | 59 |
| I.3       | <u>Injection de liquide dans un plasma</u> .....                 | 62 |
| I.3.1     | <u>A partir de précurseurs liquides</u> .....                    | 62 |
| I.3.2     | <u>A partir de suspensions</u> .....                             | 66 |
| I.4       | <u>Les suspensions</u> .....                                     | 72 |
| I.4.1     | <u>Composition d'une suspension</u> .....                        | 72 |
| I.4.1.1   | <u>Les poudres</u> .....   | 72 |
| I.4.1.1.a | <u>La zircone yttrée</u> .....                                   | 73 |
| I.4.1.1.b | <u>La structure perovskite</u> .....                             | 77 |
| I.4.1.1.c | <u>Le nickel</u> .....   | 78 |
| I.4.1.2   | <u>Les solvants</u> .....  | 79 |
| I.4.1.3   | <u>Les dispersants</u> .....                                     | 80 |

|          |  |     |
|----------|--|-----|
| I.4.2    | <a href="#">Mécanisme de stabilisation d'une suspension</a>                    | 81  |
| I.4.2.1  | <a href="#">Stabilisation électrostatique</a>                                  | 81  |
| I.4.2.2  | <a href="#">Stabilisation stérique</a>   | 82  |
| I.4.3    | <a href="#">Rhéologie des suspensions</a>                                      | 83  |
| I.5      | <a href="#">Les torches de projection à plasma à courant continu</a>           | 85  |
| I.5.1    | <a href="#">Principe de fonctionnement d'une torche à plasma d'arc soufflé</a> | 85  |
| I.5.1.1  | <a href="#">Les modes d'accrochage de l'arc</a>                                | 89  |
| I.5.1.2  | <a href="#">Entraînement d'air dans le jet plasma</a>                          | 91  |
| I.5.2    | <a href="#">Caractérisation du fonctionnement de la torche</a>                 | 92  |
| I.5.2.1  | <a href="#">La tension d'arc mesurée</a>                                       | 93  |
| I.5.2.2  | <a href="#">Les pertes thermiques</a>  | 94  |
| I.5.2.3  | <a href="#">Le rendement thermique</a>   | 95  |
| I.5.2.4  | <a href="#">L'enthalpie</a>  | 95  |
| I.5.3    | <a href="#">Les transferts plasma-particules</a>                               | 96  |
| I.5.3.1  | <a href="#">Pénétration des particules dans le jet de plasma</a>               | 97  |
| I.5.3.2  | <a href="#">Cisaillement du liquide</a>  | 97  |
| I.5.3.3  | <a href="#">Vaporisation du solvant</a>  | 99  |
| I.5.3.4  | <a href="#">Transfert de quantité de chaleur</a>                               | 99  |
| I.5.3.5  | <a href="#">Transfert de quantité de mouvement</a>                             | 102 |
| I.5.4    | <a href="#">Les transferts plasma-substrat</a>                                 | 104 |
| I.5.5    | <a href="#">Construction des dépôts conventionnels</a>                         | 104 |
| II       | <a href="#">Dispositifs et techniques expérimentaux</a>                        | 110 |
| II.1     | <a href="#">Introduction</a>   | 110 |
| II.2     | <a href="#">La suspension de zircone</a>                                       | 110 |
| II.2.1   | <a href="#">Constituants de la suspensions</a>                                 | 111 |
| II.2.1.1 | <a href="#">Les poudres</a>  | 111 |
| II.2.1.2 | <a href="#">Le solvant</a>   | 113 |
| II.2.1.3 | <a href="#">Le dispersant</a>  | 114 |
| II.2.2   | <a href="#">Réalisation de la suspension</a>                                   | 115 |
| II.2.3   | <a href="#">Techniques d'optimisation de la granulométrie des poudres</a>      | 116 |
| II.2.3.1 | <a href="#">Sédimentation</a>  | 116 |
| II.2.3.2 | <a href="#">Broyage par attrition</a>  | 118 |

|                   |  |     |
|-------------------|--|-----|
| <u>II.3</u>       | <u>Projection plasma de suspensions de céramiques</u>  | 119 |
| <u>II.3.1</u>     | <u>Description du dispositif expérimental</u>  | 119 |
| <u>II.3.2</u>     | <u>Dispositif de projection plasma</u>   | 120 |
| <u>II.3.2.1</u>   | <u>Description de la torche à plasma utilisée</u>  | 120 |
| <u>II.3.2.2</u>   | <u>Caractérisation des torches</u>   | 121 |
| <u>II.3.2.2.a</u> | <u>Description des grandeurs caractéristiques de la torche plasma</u>  | 121 |
| <u>II.3.2.2.b</u> | <u>Acquisition des données</u>   | 122 |
| <u>II.3.3</u>     | <u>Système d'injection des suspensions</u>   | 124 |
| <u>II.3.3.1</u>   | <u>Description générale et principe de fonctionnement</u>  | 125 |
| <u>II.3.3.2</u>   | <u>Caractérisation de l'injecteur</u>  | 126 |
| <u>II.3.4</u>     | <u>Dispositif de positionnement de l'injecteur</u>   | 129 |
| <u>II.3.5</u>     | <u>Dispositif optique de contrôle de l'injection</u>   | 130 |
| <u>II.3.6</u>     | <u>Dispositif de collecte des particules en vol</u>  | 131 |
| <u>II.3.7</u>     | <u>Dispositif de réalisation des dépôts</u>  | 132 |
| <u>II.3.8</u>     | <u>Dispositif de contrôle de la température</u>  | 134 |
| <u>II.3.8.1</u>   | <u>Pyromètre</u>   | 134 |
| <u>II.3.8.2</u>   | <u>Dispositif de refroidissement</u>   | 135 |
| <u>II.3.8.3</u>   | <u>Dispositif de mesure du flux thermique imposé au substrat</u>   | 136 |
| <u>II.4</u>       | <u>Préparation des échantillons pour analyses</u>  | 137 |
| <u>II.4.1</u>     | <u>Plaquettes de verre</u>   | 137 |
| <u>II.4.2</u>     | <u>Substrat métallique en acier inoxydable 316L</u>  | 138 |
| <u>II.5</u>       | <u>Techniques de caractérisation</u>   | 138 |
| <u>II.5.1</u>     | <u>Granulométrie laser</u>   | 138 |
| <u>II.5.2</u>     | <u>Caractérisation rhéologique des suspensions</u>   | 140 |
| <u>II.5.3</u>     | <u>Diffraction des Rayons X</u>  | 141 |
| <u>II.5.4</u>     | <u>Microscope électronique à balayage</u>  | 142 |
| <u>II.5.5</u>     | <u>Microscope à force atomique</u>   | 143 |
| <u>II.5.6</u>     | <u>Analyse d'images</u>  | 144 |
| <u>III</u>        | <u>Développement du procédé pour la réalisation de dépôts de zircone yttrée finement structurés par injection de suspensions de céramiques dans un plasma D.C.</u> | 149 |
| <u>III.1</u>      | <u>Introduction</u>  | 149 |
| <u>III.2</u>      | <u>Réduction de la distribution granulométrique de poudres commerciales</u>  | 150 |

|             |  |     |
|-------------|--|-----|
| III.2.1     | <a href="#">Technique de sédimentation</a>   | 150 |
| III.2.2     | <a href="#">Technique de broyage par attrition</a>   | 152 |
| III.3       | <a href="#">Choix des paramètres de fonctionnement de la torche</a>  | 154 |
| III.3.1     | <a href="#">Paramètres statiques</a>   | 154 |
| III.3.2     | <a href="#">Calcul de la vitesse</a>   | 156 |
| III.3.3     | <a href="#">Mesures du flux de chaleur imposé aux substrats</a>  | 158 |
| III.3.4     | <a href="#">Paramètres dynamiques</a>  | 160 |
| III.4       | <a href="#">Etude de l'injection des solutions</a>   | 162 |
| III.4.1     | <a href="#">Choix des suspensions</a>  | 162 |
| III.4.2     | <a href="#">Etude de l'injecteur en l'absence de plasma</a>  | 163 |
| III.4.2.1   | <a href="#">Mesure des débits et calcul des vitesses du jet de liquide</a>   | 163 |
| III.4.2.2   | <a href="#">Observation de la distance de fragmentation</a>  | 166 |
| III.4.2.3   | <a href="#">Mesures de la vitesse des gouttes de suspensions après fragmentation</a>   | 167 |
| III.4.3     | <a href="#">Etude de l'injection et de la fragmentation du jet de liquide dans le plasma</a>   | 168 |
| III.4.3.1   | <a href="#">Calcul de la taille des gouttelettes de liquide après fragmentation</a>  | 168 |
| III.4.3.2   | <a href="#">Calcul du temps de fragmentation et de vaporisation d'une goutte de liquide</a>  | 173 |
| III.4.3.2.a | <a href="#">Temps de fragmentation</a>   | 173 |
| III.4.3.2.b | <a href="#">Temps de vaporisation</a>  | 174 |
| III.4.3.2.c | <a href="#">Comparaison des temps de fragmentation et de vaporisation</a>  | 177 |
| III.4.3.3   | <a href="#">Observation de l'influence de la nature du jet de liquide</a>  | 178 |
| III.4.3.4   | <a href="#">Observation de l'influence des fluctuations du jet de liquide</a>  | 179 |
| III.4.3.5   | <a href="#">Observation de l'influence de la pression d'injection</a>  | 182 |
| III.5       | <a href="#">Choix du dispositif de réalisation des dépôts</a>  | 183 |
| III.6       | <a href="#">Etude de la construction de dépôts finement structurés au moyen de plusieurs poudres d'Y.S.Z. de natures différentes</a> | 185 |
| III.6.1     | <a href="#">Poudre Médipur broyée micronique</a>   | 185 |
| III.6.1.1   | <a href="#">Collecte des particules en vol</a>   | 185 |
| III.6.1.2   | <a href="#">Réalisation de dépôts</a>  | 189 |
| III.6.2     | <a href="#">Poudre commerciale Tosoh</a>   | 198 |
| III.6.2.1   | <a href="#">Collecte des particules en vol</a>   | 198 |
| III.6.2.2   | <a href="#">Réalisation des dépôts</a>   | 202 |
| III.6.3     | <a href="#">Poudre Tosoh sédimentée micronique</a>   | 204 |

|            |   |     |
|------------|---|-----|
| III.6.3.1  | <a href="#">Collecte des particules en vol</a> .....  | 204 |
| III.6.4    | <a href="#">Poudre Tosoh sédimentée nanométrique</a> .....  | 207 |
| III.6.4.1  | <a href="#">Collecte des particules en vol</a> .....  | 207 |
| III.6.4.2  | <a href="#">Réalisation de dépôts</a> .....   | 211 |
| III.7      | <a href="#">Diffraction de rayons X</a> .....   | 213 |
| III.8      | <a href="#">Conclusion sur la réalisation de dépôts par projection de suspension de zircone yttrée</a>                  | 214 |
| IV         | <a href="#">Travaux préliminaires sur l'élaboration des électrodes</a> .....  | 219 |
| IV.1       | <a href="#">Cathodes</a> .....  | 219 |
| IV.2       | <a href="#">Anodes</a> .....  | 221 |
| IV.2.1     | <a href="#">Dispositifs et techniques expérimentaux</a> .....   | 222 |
| IV.2.1.1   | <a href="#">Suspension Ni-YSZ</a> .....   | 222 |
| IV.2.1.2   | <a href="#">Précurseur liquide du nickel</a> .....  | 223 |
| IV.2.1.3   | <a href="#">Dispositif d'injection</a> .....  | 225 |
| IV.2.2     | <a href="#">Résultats</a> .....   | 226 |
| IV.2.2.1   | <a href="#">Caractérisation de l'injecteur</a> .....  | 226 |
| IV.2.2.2   | <a href="#">Suspension Ni-Y.S.Z.</a> .....  | 227 |
| IV.2.2.3   | <a href="#">Solution Ni</a> .....   | 229 |
| IV.2.2.4   | <a href="#">Collecte des particules en vol</a> .....  | 231 |
| IV.2.2.5   | <a href="#">Mise au point de dépôts finement structurés en Ni-YSZ</a> .....   | 233 |
| IV.2.2.5.a | <a href="#">Précurseur de Ni seul</a> .....   | 233 |
| IV.2.2.5.b | <a href="#">Co-projection Ni-Y.S.Z.</a> .....   | 234 |
| IV.3       | <a href="#">Conclusion sur l'étude préliminaire de la réalisation des électrodes et d'assemblage multicouches</a> ..... | 240 |
| V          | <a href="#">Conclusions et perspectives</a> .....   | 244 |



## Liste des tableaux

|  |     |
|--|-----|
| <a href="#">Tableau I.1 : Les différents types de pile à combustible</a> .....   | 40  |
| <a href="#">Tableau I.2 : Propriétés des matériaux utilisés pour l'électrolyte</a> .....   | 45  |
| <a href="#">Tableau I.3 : Poudres utilisées par Henne et al. pour l'élaboration de S.O.F.Cs par projection plasma d'arc soufflé à pression réduite [43]</a> .....    | 59  |
| <a href="#">Tableau I.4 : Principales propriétés de la zircone yttrée (13% massique)</a> .....   | 76  |
| <a href="#">Tableau I.5 : Principales propriétés de LaMnO<sub>3</sub></a> .....  | 78  |
| <a href="#">Tableau I.6 : Principales propriétés de Ni<sub>β</sub></a> .....   | 79  |
| <a href="#">Tableau II.1 : Propriétés de la poudre Tozoh TZ-8Y</a> .....   | 111 |
| <a href="#">Tableau II.2 : Propriétés de la poudre Médipur</a> .....   | 112 |
| <a href="#">Tableau II.3 : Quelques propriétés de l'eau et de l'éthanol</a> .....  | 113 |
| <a href="#">Tableau II.4 : Energie nécessaire à la vaporisation de l'eau et de l'éthanol</a> .....   | 114 |
| <a href="#">Tableau II.5 : Relation entre la tension mesurée V<sub>i</sub> (V) sur chaque canal et les grandeurs recherchées</a> .....                               | 123 |
| <a href="#">Tableau II.6 : Caractéristique principales du pyromètre IRCON MinIRT</a> .....   | 135 |
| <a href="#">Tableau III.1 : Conditions de projection</a> .....   | 156 |
| <a href="#">Tableau III.2 : Calcul de la vitesse axiale moyenne du jet plasma u en fonction des conditions de projection</a> .....                                   | 157 |
| <a href="#">Tableau III.3 : Mesures des débits massique et volumique et calcul de la vitesse du jet de liquide, en fonction de la pression d'injection</a> .....     | 163 |
| <a href="#">Tableau III.4 : Mesures de la vitesse du jet de suspension au moyen du Spray Watch en fonction de la pression d'injection</a> .....                      | 167 |
| <a href="#">Tableau III.5 : Calcul de la taille finale des gouttelettes après fragmentation</a> .....  | 170 |
| <a href="#">Tableau III.6 : Calcul de la taille finale des gouttelettes d'éthanol après fragmentation dans les conditions de projection N°1</a> .....                | 171 |
| <a href="#">Tableau III.7 : Calcul du nombre moyen de particules contenues dans une gouttelette de 2,1 µm de diamètre pour une taille de particule donnée</a> .....  | 173 |
| <a href="#">Tableau III.8 : Calcul du temps de fragmentation d'une gouttelette d'éthanol passant d'un diamètre D à d dans les conditions de projection N°1</a> ..... | 174 |
| <a href="#">Tableau III.9 : Calcul du temps de la complète vaporisation d'une gouttelette d'éthanol de diamètre D dans les conditions de projection N°1</a> .....    | 175 |

|   |     |
|---|-----|
| <a href="#"><u>Tableau III.10 : Calcul du temps de la vaporisation complète d'une gouttelette d'éthanol de diamètre D dans les conditions de projection N°1 en tenant compte de l'effet tampon.</u></a> | 176 |
| <a href="#"><u>Tableau IV.1 : Propriétés de la poudre de nickel INCO 110.</u></a>   | 222 |
| <a href="#"><u>Tableau IV.2 : Propriétés de <math>N_2O_6Ni, 6H_2O</math> de chez Rectapur.</u></a>  | 223 |
| <a href="#"><u>Tableau IV.3 : Mesures du débit massique et volumique et calcul de la vitesse du jet de liquide, en fonction de la pression d'injection de l'injecteur 200 <math>\mu m</math>.</u></a>   | 226 |

## Liste des figures

|   |    |
|---|----|
| <a href="#">Fig. 1.1 : Représentation schématique d'une pile à combustible</a> .....  | 38 |
| <a href="#">Fig. 1.2 : Cellule élémentaire d'une S.O.F.C.</a> .....   | 41 |
| <a href="#">Fig. 1.3 : Représentation des trois principales technologies de conception et d'assemblage des S.O.F.Cs, a) architecture tubulaire, b) architecture planaire et c) architecture monolithique.</a> .....   | 42 |
| <a href="#">Fig. 1.4 : Représentation schématique d'une pile à oxyde solide.</a> .....  | 44 |
| <a href="#">Fig. 1.5 : Principe du coulage en bande [28].</a> .....   | 54 |
| <a href="#">Fig. 1.6 : Micrographies, à deux grossissements différents, d'un dépôt électrolytique en zircone yttrée obtenu par coulage en bande puis fritté [27].</a> .....   | 55 |
| <a href="#">Fig. 1.7 : Cellule S.O.F.C. élaborée par L.P.P.S. : anode couche inférieure, électrolyte couche intermédiaire et cathode couche supérieure [43].</a> .....  | 60 |
| <a href="#">Fig. 1.8 : Principe d'injection des précurseurs du T.T.P.S.</a> .....   | 61 |
| <a href="#">Fig. 1.9 : Représentation 2D d'une modélisation numérique des perturbations du jet plasma entraînées par un débit de gaz porteur trop important [45].</a> .....   | 62 |
| <a href="#">Fig. 1.10 : Injection de précurseurs liquides dans un plasma d'arc soufflé [47].</a> .....  | 63 |
| <a href="#">Fig. 1.11 : Schéma de synthèse de particules par injection d'une solution de précurseurs dans un jet de plasma [47].</a> .....  | 64 |
| <a href="#">Fig. 1.12 : Principe de l'injection de solution précurseur dans un plasma d'arc soufflé (S.P.P.S) [50].</a> .....   | 65 |
| <a href="#">Fig. 1.13 : Micrographies d'un dépôt pour barrière thermique en zircone yttrée (7Y.S.Z.) réalisé par S.P.P.S. [50].</a> .....   | 65 |
| <a href="#">Fig. 1.14 : Micrographie d'une fracture d'un dépôt réalisé en 7Y.S.Z. par S.P.P.S. [50].</a> .....  | 66 |
| <a href="#">Fig. 1.15 : Micrographie d'une fracture d'un dépôt réalisé en projection A.P.S. conventionnelle.</a> .....  | 66 |
| <a href="#">Fig. 1.16 : Schéma expérimental du S.P.S. (Suspension Plasma Spraying).</a> .....   | 67 |
| <a href="#">Fig. 1.17 : Torche PL50 et PL35 avec tuyère de Laval</a> .....  | 67 |
| <a href="#">Fig. 1.18 : Description du montage expérimental de Kuroda et al [59].</a> .....   | 68 |
| <a href="#">Fig. 1.19 : Principe de Projection plasma de suspension du laboratoire S.P.C.T.S.</a> .....   | 69 |
| <a href="#">Fig. 1.20 : Distribution 2D (axes gradués en mm) de la température (K) du plasma (Ar-H<sub>2</sub> (45-15 l.min<sup>-1</sup>), I = 400 A, V = 61 V et un diamètre interne de tuyère 6 mm) à 5 mm et 15 mm de sortie de tuyère avec et sans injection d'eau.</a> ..... | 69 |

|   |     |
|---|-----|
| <a href="#">Fig. I.21 : Micrographies d'un cordon épais en zircone yttrée (Y.S.Z., 12% en masse Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), obtenue par injection de suspension dans un plasma d'arc soufflé à pression atmosphérique, à deux grossissements différents.</a> | 71  |
| <a href="#">Fig. I.22 : Historique du traitement dynamique (a) et thermique (b) des particules en fonction de leur taille et de leur distance en aval de sortie de tuyère (x en mm) [2].</a>  | 71  |
| <a href="#">Fig. I.23 : Principe d'une suspension.</a>  | 72  |
| <a href="#">Fig. I.24 : Diagramme de phase ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.</a>  | 74  |
| <a href="#">Fig. I.25 : Structure cubique de la zircone.</a>  | 74  |
| <a href="#">Fig. I.26 : Représentation de la structure pérovskite de type ABO<sub>3</sub>.</a>  | 78  |
| <a href="#">Fig. I.27 : Schéma descriptif de la stabilisation stérique [70].</a>  | 82  |
| <a href="#">Fig. I.28 : Représentation schématique des différents comportements rhéologiques des suspensions céramiques.</a>  | 84  |
| <a href="#">Fig. I.29 : Coupe d'une torche à plasma en fonctionnement.</a>  | 86  |
| <a href="#">Fig. I.30 : Conductivité électrique de différent gaz plasmagène en fonction de leur température à 10<sup>5</sup> Pa [75].</a>   | 88  |
| <a href="#">Fig. I.31 : Schéma descriptif de la formation du plasma en mode fluctuant [78].</a>   | 90  |
| <a href="#">Fig. I.32 : Evolution de la tension d'arc pour un plasma d'arc soufflé Ar-H<sub>2</sub> [78].</a>   | 90  |
| <a href="#">Fig. I.33 : Représentation schématique de l'entraînement de l'air dans le plasma [76].</a>  | 92  |
| <a href="#">Fig. I.34 : Evolution de la viscosité en fonction de la température à p = 0,1 MPa pour différentes compositions de gaz plasmagènes [75].</a>  | 92  |
| <a href="#">Fig. I.35 : Caractérisation de la torche à plasma d'arc soufflé.</a>  | 93  |
| <a href="#">Fig. I.36 : Tension d'arc selon une ligne de courant.</a>   | 94  |
| <a href="#">Fig. I.37 : Evolution de l'enthalpie massique en fonction de la température pour différentes compositions de gaz plasmagène [75].</a>   | 96  |
| <a href="#">Fig. I.38 : Comparaison des temps de fragmentation et de vaporisation pour une goutte d'éthanol de 300 μm de diamètre.</a>  | 97  |
| <a href="#">Fig. I.39 : Destruction d'une goutte liquide contenant peu de particules solides [92].</a>  | 98  |
| <a href="#">Fig. I.40 : Destruction d'une goutte liquide contenant énormément de particules solides.</a>  | 99  |
| <a href="#">Fig. I.41 : Flux imposé au substrat en fonction de la distance de projection [97].</a>  | 104 |
| <a href="#">Fig. I.42 : Coupe d'un dépôt réalisé par projection plasma D.C. conventionnelle.</a>  | 105 |
| <a href="#">Fig. I.43 : Particule étalée de zircone yttrée (splat).</a>   | 105 |
| <a href="#">Fig. II.1 : Micrographie de la poudre Tosoh TZ-8Y.</a>  | 112 |
| <a href="#">Fig. II.2 : Micrographie de la poudre Médipur.</a>  | 113 |

|   |     |
|---|-----|
| <a href="#">Fig. II.3 : Structure chimique d'un ester phosphorique (a) monoester, (b) diester.</a>  | 115 |
| <a href="#">Fig. II.4 : Schéma des forces agissantes dans le cas d'une particule sphérique dans un liquide.</a>   | 117 |
| <a href="#">Fig. II.5 : Schéma d'un système simple de dispersion de 40 particules avant et après 42h25min de sédimentation.</a>   | 118 |
| <a href="#">Fig. II.6 : Dispositif expérimental de projection de suspension du S.P.C.T.S. de Limoges.</a>   | 120 |
| <a href="#">Fig. II.7 : Représentation schématique de la torche PTF4 de Plasma Technick.</a>  | 121 |
| <a href="#">Fig. II.8 : Représentation 3D d'une tuyère PTF4.</a>  | 121 |
| <a href="#">Fig. II.9 : a) jet de liquide provenant d'un injecteur mécanique et b) pénétration du jet de liquide dans le plasma.</a>  | 124 |
| <a href="#">Fig. II.10 : a) liquide atomisé (« spray ») provenant d'un injecteur pneumatique et b) perturbation du plasma par le spray de liquide.</a>                        | 125 |
| <a href="#">Fig. II.11 : Dispositif expérimental d'injection.</a>   | 126 |
| <a href="#">Fig. II.12 : Orifice du diaphragme de l'injecteur mécanique (diamètre 150µm).</a>   | 126 |
| <a href="#">Fig. II.13 : Détermination du débit volumique moyen en cours d'expérimentation.</a>   | 127 |
| <a href="#">Fig. II.14 : Principe expérimental de l'observation de la fragmentation du jet de liquide.</a>  | 128 |
| <a href="#">Fig. II.15 : Photographie du montage expérimental pour l'étude de vitesse des gouttes de suspension en aval de l'injecteur mécanique au moyen du Spray Watch.</a> | 129 |
| <a href="#">Fig. II.16 : Photographie du montage expérimental pour l'étude de l'injection des suspensions dans le plasma au moyen du Spray Watch.</a>                         | 129 |
| <a href="#">Fig. II.17 : Photographie du dispositif de positionnement de l'injecteur mécanique.</a>   | 129 |
| <a href="#">Fig. II.18 : Schéma du dispositif de positionnement de l'injecteur mécanique.</a>   | 129 |
| <a href="#">Fig. II.19 : Schéma du dispositif optique du contrôle de l'injection.</a>   | 130 |
| <a href="#">Fig. II.20 : Mauvaise Injection.</a>  | 131 |
| <a href="#">Fig. II.21 : Bonne Injection.</a>   | 131 |
| <a href="#">Fig. II.22 : Représentation 3D du pendule pesant.</a>   | 131 |
| <a href="#">Fig. II.23 : Schéma du pendule pesant utilisé pour la collecte des particules.</a>  | 131 |
| <a href="#">Fig. II.24 : Représentation schématique de l'exposition du substrat au jet de plasma en fonction de sa largeur.</a>   | 132 |
| <a href="#">Fig. II.25 : Dispositif de réalisation des cordons épais.</a>   | 133 |
| <a href="#">Fig. II.26 : Dispositif de réalisation des dépôts par rotation.</a>   | 134 |
| <a href="#">Fig. II.27 : Dispositif de réalisation des dépôts au moyen d'un « robot » deux axes.</a>  | 134 |
| <a href="#">Fig. II.28 : Pyromètre IRCON MinIRT et buse de refroidissement.</a>   | 135 |

|   |     |
|---|-----|
| <a href="#">Fig. II.29 : Dispositif de mesure du flux imposé au substrat.</a>   | 136 |
| <a href="#">Fig. II.30 : Mesure locale de l'élévation de la température à 40 mm de sortie de tuyère pour un temps d'interception de 31,25 ms et avec un courant d'arc de 500 A, un mélange plasmagène Ar-H<sub>2</sub> (45-15 slm) et une tuyère de diamètre interne de 6 mm.</a> | 137 |
| <a href="#">Fig. II.31 : Schéma expérimental du granulomètre laser.</a>   | 139 |
| <a href="#">Fig. II.32 : Configuration du rhéomètre à contrainte imposée.</a>   | 140 |
| <a href="#">Fig. II.33 : Schéma de principe du microscope à force atomique.</a>   | 144 |
| <a href="#">Fig. III.1 : Comparaison de la morphologie des poudres avant et après sédimentation pendant 42h25min, d'une poudre commerciale (Tosoh TZ-8Y).</a>   | 151 |
| <a href="#">Fig. III.2 : Comparaison de la répartition granulométrique en nombre de la poudre commerciale (Tosoh TZ-8Y) avant et après sélection des particules par sédimentation.</a>  | 151 |
| <a href="#">Fig. III.3 : Comparaison de la répartition granulométrique en volume de la poudre commerciale (Tosoh TZ-8Y) avant et après sélection des particules par sédimentation.</a>  | 152 |
| <a href="#">Fig. III.4 : Répartition granulométrique en volume de la poudre Médipur avant et après broyage par attrition pendant 13h.</a>   | 153 |
| <a href="#">Fig. III.5 : Répartition granulométrique en nombre de la poudre Médipur après broyage par attrition pendant 13h.</a>  | 153 |
| <a href="#">Fig. III.6 : Comparaison de la morphologie des poudres avant et après broyage par attrition pendant 13 h, d'une poudre commerciale (Médipur).</a>   | 154 |
| <a href="#">Fig. III.7 : Cordon épais réalisé à partir de la poudre commerciale Tosoh, à 40 mm de sortie de tuyère, un courant d'arc de 500 A, un mélange plasmagène Ar-H<sub>2</sub>-He (40-15-50 L.min<sup>-1</sup>) et une tuyère de diamètre interne 6mm.</a>                 | 155 |
| <a href="#">Fig. III.8 : Distribution des températures calculée au moyen du logiciel Jets&amp;Poudres [107] pour les conditions de projection N°1.</a>  | 158 |
| <a href="#">Fig. III.9 : Profil transversal des vitesses calculé au moyen du logiciel Jets&amp;Poudres [107] pour les conditions de projection N°1, à 5 mm de sortie de tuyère.</a>   | 158 |
| <a href="#">Fig. III.10 : Mesures du flux imposé au substrat suivant les conditions de projection.</a>  | 160 |
| <a href="#">Fig. III.11 : Fluctuations du jet de plasma en fonction des conditions de projections : (a) conditions de projection N°1, (b) conditions de projection N°2 et (c) conditions de projection N°3.</a>   | 161 |

|   |     |
|---|-----|
| <a href="#">Fig. III.12 : Influence du pourcentage massique de dispersant (Beycostat C213) sur la viscosité d'une suspension d'Y.S.Z. (poudre Tosoh) chargé à 7 % massique dans de l'éthanol.....</a>   | 163 |
| <a href="#">Fig. III.13 : Vitesse du jet de suspension, calculée à partir du débit massique de suspension, en fonction de la racine carrée de la pression régnant dans les réservoirs.....</a>  | 164 |
| <a href="#">Fig. III.14 : Exemple de visualisation de la fragmentation du jet de liquide en sortie de l'injecteur mécanique (pour une pression d'injection 0,4 MPa).....</a>  | 166 |
| <a href="#">Fig. III.15 : Distance de fragmentation d'une suspension Tosoh brute (7% massique) en fonction de la pression d'injection.....</a>  | 166 |
| <a href="#">Fig. III.16 : Mesure de la vitesse des gouttes de suspension à l'aide du Spray Watch (temps d'ouverture de la matrice CCD de 50 <math>\mu</math>s, 2 flash laser de 0,3 <math>\mu</math>s espacé de 5 à 13 <math>\mu</math>s en fonction de la pression d'injection).....</a>   | 167 |
| <a href="#">Fig. III.17 : Comparaison entre les vitesses du jet de liquide calculées à partir des mesures de débit (Tableau III.3) et celles mesurées au moyen du Spray Watch (Tableau II.3).....</a>   | 168 |
| <a href="#">Fig. III.18 : Destruction d'une goutte de diamètre D en n gouttelettes de diamètre d.....</a>   | 169 |
| <a href="#">Fig. III.19 : Profils de température et de vitesse mesurés pour une torche PTF4 de diamètre interne de 6 mm, utilisée avec un mélange plasmagène Ar-H<sub>2</sub> (45-15) et une intensité de courant d'arc de 600A [78].</a>   | 171 |
| <a href="#">Fig. III.20 : Evolution de la fragmentation des gouttelettes d'éthanol, de diamètre initial 225 <math>\mu</math>m, en fonction de la distance r par rapport à l'axe du plasma dans les conditions de projection N°1.....</a>  | 172 |
| <a href="#">Fig. III.21 : Comparaison entre le temps de fragmentation et le temps de vaporisation de la gouttelette de solvant dans les conditions de projection N°1, en fonction de la distance z par rapport à l'axe du plasma.....</a>   | 177 |
| <a href="#">Fig. III.22 : Influence de la nature du jet de liquide sur sa fragmentation pour la condition N°1 de projection et les paramètres d'acquisitions Spray Watch suivants : temps d'ouverture de la matrice CCD 50<math>\mu</math>s, 5 flash laser de 1 <math>\mu</math>s espacé de 5 <math>\mu</math>s.....</a>  | 178 |
| <a href="#">Fig. III.23 Comparaison de la viscosité de l'éthanol et d'une suspension de zircone Tosoh brute chargé à 7% massique (2% dispersant) soumis à un gradient de cisaillement .....</a>   | 179 |
| <a href="#">Fig. III.24 : Influence des fluctuation d'un jet plasma sur un jet un jet de suspension dans la condition N°1 de projection, une pression d'injection 0,4 MPa et les paramètres d'acquisition Spray Watch suivants : temps d'ouverture de la matrice CCD 50<math>\mu</math>s, 2 flash laser de 1 <math>\mu</math>s espacé de 5 <math>\mu</math>s.....</a> | 180 |

|  |     |
|--|-----|
| <a href="#"><u>Fig. III.25 : Evolution de la taille des gouttelettes (a), du temps de fragmentation et de vaporisation (b) en fonction de la distance parcourue, le long d'une trajectoire parallèle au plasma (z = 3 mm) dans les conditions N°1 de projection.</u></a>   | 181 |
| <a href="#"><u>Fig. III.26 : Influence de la pression d'injection de la suspension sur sa fragmentation dans la condition N°1 de projection et les paramètres d'acquisitions Spray Watch suivants : temps d'ouverture de la matrice CCD 50µs, 5 flash laser de 1 µs espacé de 5 µs.</u></a>  | 182 |
| <a href="#"><u>Fig. III.27 : Courbe de suivi de la température de la surface du substrat, dans les conditions de projection N°1, au moyen du dispositif en rotation.</u></a>   | 183 |
| <a href="#"><u>Fig. III.28 : Dépôt réalisé à 40 mm de sortie de tuyère, dans les conditions N°1 de projection, à partir de la poudre TZ-8Y, au moyen du dispositif de réalisation des dépôts en rotation.</u></a>  | 184 |
| <a href="#"><u>Fig. III.29 : Courbe de suivi de la température de surface du substrat, dans les conditions de projection N°1, au moyen du dispositif en translation.</u></a>   | 185 |
| <a href="#"><u>Fig. III.30 : Lamelles et particules sphériques récoltés, dans la condition N°1 de projection, à partir de la poudre Médipur broyée micrométrique collectés à 40 mm de sortie de tuyère.</u></a>  | 186 |
| <a href="#"><u>Fig. III.31 : Comparaison de la répartition granulométrique en pourcentage numérique de la poudre Médipur broyée micronique et des particules collectées à partir de l'injection de cette même poudre sous forme de suspension (suspension chargé à 7% massique (2% dispersant)) dans les conditions de projection N°1.</u></a> | 187 |
| <a href="#"><u>Fig. III.32 : Mécanisme 1 de traitement des gouttelettes de suspension dans le plasma.</u></a>  | 187 |
| <a href="#"><u>Fig. III.33 : Mécanisme 2 de traitement des gouttelettes de suspension dans le plasma.</u></a>  | 187 |
| <a href="#"><u>Fig. III.34 : Lamelles et particules sphériques récoltés, dans la condition N°2 de projection, à partir de la poudre Médipur broyée micrométrique collectés à 40 mm de sortie de tuyère.</u></a>  | 188 |
| <a href="#"><u>Fig. III.35 : Dépôt réalisé à 40 mm de sortie de tuyère, dans les conditions N°1 de projection, à partir de la poudre Médipur broyée micronique, à deux grandissement différent.</u></a>  | 189 |
| <a href="#"><u>Fig. III.36 : Dépôt réalisé à 40 mm de sortie de tuyère, dans les conditions N°2 de projection, à partir de la poudre Médipur broyée micronique.</u></a>  | 190 |
| <a href="#"><u>Fig. III.37a : Fracture du dépôt réalisé à 40 mm de sortie de tuyère, dans les conditions N°2 de projection, à partir de la poudre Médipur broyée micronique.</u></a>   | 191 |
| <a href="#"><u>Fig. III.38 : Représentation schématique de la croissance colonnaire.</u></a>   | 193 |

|   |     |
|---|-----|
| <a href="#"><u>Fig. III.39 : Schéma du traitement thermique utilisé pour révéler la microstructure des dépôts.</u></a>  | 193 |
| .....   |     |
| <a href="#"><u>Fig. III.40 : Représentation schématique du dépôt tri-couches (dépôt conventionnel-dépôt suspension-dépôt conventionnel) utilisé pour la révélation thermique de la microstructure.</u></a>  | 194 |
| <a href="#"><u>Fig. III.41a : Micrographie de la fracture du dépôt tri-couches avant traitement thermique.</u></a>  | 195 |
| <a href="#"><u>Fig. III.42a : Micrographie de la coupe du dépôt tri-couches avant traitement thermique.</u></a>   | 196 |
| <a href="#"><u>Fig. III.43a : Micrographies de la coupe du dépôt tri-couches après traitement thermique flash (1400°C pendant 6 min).</u></a>   | 197 |
| <a href="#"><u>Fig. III.44 : Post traitement Spark plasma.</u></a>  | 198 |
| <a href="#"><u>Fig. III.45 : Lamelles et particules sphériques récoltés, dans la condition N°1 de projection, à partir de la poudre TZ-8Y collectés à 40 mm de sortie de tuyère.</u></a>  | 199 |
| <a href="#"><u>Fig. III.46 : Comparaison de la répartition granulométrique en pourcentage numérique de la poudre Tosoh brute et des particules collectées à partir de l'injection de cette même poudre sous forme de suspension (suspension chargée à 7% massique (2% dispersant)) dans les conditions de projection N°1.</u></a>                 | 199 |
| <a href="#"><u>Fig. III.47 : Mécanisme 3 de traitement des gouttelettes de suspension dans le plasma.</u></a>   | 200 |
| <a href="#"><u>Fig. III.48 : Image A.F.M. d'une lamelle de diamètre 0,8 µm et de hauteur 60 nm.</u></a>   | 201 |
| <a href="#"><u>Fig. III.49 : Visualisation des micro-colonnes à la surface d'une lamelle de diamètre 1 µm, à partir d'une image A.F.M.</u></a>  | 201 |
| <a href="#"><u>Fig. III.50a : Dépôt réalisé à 40 mm de sortie de tuyère, dans les conditions N°1 de projection, à partir de la poudre TZ-8Y, au moyen du dispositif en translation et sans refroidissement.</u></a>   | 202 |
| <a href="#"><u>Fig. III.51 : Dépôt réalisé à 40 mm de sortie de tuyère, dans les conditions N°1 de projection, à partir de la poudre TZ-8Y.</u></a>   | 204 |
| <a href="#"><u>Fig. III.52 : Lamelles et particules sphériques récoltés, dans la condition N°1 de projection, à partir de la poudre TZ-8Y sédimentée micronique collectés à 40 mm de sortie de tuyère.</u></a>  | 205 |
| .....   |     |
| <a href="#"><u>Fig. III.53 : Comparaison de la répartition granulométrique en pourcentage numérique de la poudre Tosoh sédimentée micronique et des particules collectées à partir de l'injection de cette même poudre sous forme de suspension (suspension chargée à 7% massique (2% dispersant)) dans les conditions de projection N°1.</u></a> | 205 |

|  |     |
|--|-----|
| <a href="#">Fig. III.54 : Comparaison de la répartition en nombre de la taille des particules collectées à partir de la poudre Tosoh brute (0,1 <math>\mu\text{m}</math> – 3 <math>\mu\text{m}</math>) et la même poudre sédimentée micronique (1 <math>\mu\text{m}</math> – 3 <math>\mu\text{m}</math>).</a>                                | 206 |
| <a href="#">Fig. III.55 : Mécanisme 4 de traitement des gouttelettes de suspensions dans le plasma.</a>  | 207 |
| <a href="#">Fig. III.56 : Lamelles et particules sphériques récoltés, dans la condition N°3 de projection, à partir de la poudre TZ-8Y sédimentée nanométrique collectés à 40 mm de sortie de tuyère.</a>  | 208 |
| <a href="#">Fig. III.57 : Comparaison de la répartition granulométrique en pourcentage numérique de la poudre Tosoh sédimentée nanométrique et des particules collectées à partir de l'injection de cette même poudre sous forme de suspension (suspension chargée à 7% massique (2% dispersant)) dans les conditions de projection N°1.</a> | 209 |
| <a href="#">Fig. III.58 : Comparaison de la répartition en nombre de la taille des particules collectées à partir de la poudre Tosoh brute (0,1 <math>\mu\text{m}</math> – 3 <math>\mu\text{m}</math>) et la même poudre sédimentée nanométrique (0,1 <math>\mu\text{m}</math> – 0,2 <math>\mu\text{m}</math>).</a>                          | 210 |
| <a href="#">Fig. III.59 : Lamelles et particules sphériques récoltés, dans la condition N°2 de projection, à partir de la poudre TZ-8Y sédimentée nanométrique collectés à 40 mm de sortie de tuyère.</a>  | 210 |
| <a href="#">Fig. III.60 : Comparaison de la répartition en nombre de la taille des particules collectées à partir de la poudre Tosoh sédimentée nanométrique (0,1 <math>\mu\text{m}</math> – 0,2 <math>\mu\text{m}</math>) pour les deux conditions de projection N°2 et N°3.</a>  | 211 |
| <a href="#">Fig. III.61 : Dépôt réalisé dans les conditions N°3 de projection, à partir de la poudre Tosoh sédimentée nanométrique.</a>  | 212 |
| <a href="#">Fig. III.62 : Fracture du dépôt réalisé dans les conditions N°3 de projection, à partir de la poudre Tosoh sédimentée nanométrique.</a>  | 212 |
| <a href="#">Fig. III.63 : Diagramme de diffraction de rayons X sur un dépôt de zircone (Poudre Médipur broyée micronique dans les conditions de projection N°2).</a>   | 214 |
| <a href="#">Fig. III.64 : Comparaison de la répartition en nombre de la taille des particules collectées à partir de la poudre Tosoh sédimentée nanométrique (0,1 <math>\mu\text{m}</math> – 0,2 <math>\mu\text{m}</math>) et la e poudre Médipur broyée micronique (0,8 <math>\mu\text{m}</math> – 3 <math>\mu\text{m}</math>).</a>         | 214 |
| <a href="#">Fig. IV.1 : Micrographie d'un dépôt multicouches pérovskite (tuyère de diamètre interne 6 mm, un gaz plasmagène d'argon (45,8 L.min<sup>-1</sup>) et un courant d'arc 300 A) /zircone yttrée (condition de projection N°1).</a>  | 220 |
| <a href="#">Fig. IV.2 : Micrographie de la poudre de nickel INCO 110.</a>  | 222 |

|   |     |
|---|-----|
| <a href="#">Fig. IV.3 : Mécanisme I traitement Précurseur.....</a>  | 225 |
| <a href="#">Fig. IV.4 : Mécanisme II traitement Précurseur.....</a>   | 225 |
| <a href="#">Fig. IV.5 : Représentation schématique de l’injecteur mécanique, à corps en Y, de diamètre de diaphragme 200µm.....</a>   | 226 |
| <a href="#">Fig. IV.6 : Comparaison de la vitesse du jet de liquide en fonction de la taille du diaphragme et de la nature du liquide, calculée à partir du débit massique, en fonction de la racine carrée de la pression régnant dans les réservoirs.....</a>   | 227 |
| <a href="#">Fig. IV.7 : Représentation schématique de la sédimentation de la suspension de Ni.....</a>  | 228 |
| <a href="#">Fig. IV.8 : Distribution granulométrique en volume d’une suspension de Ni chargé à 7% massique (2,5% de dispersant Beycostat C213) deux minutes après sa conception.....</a>  | 228 |
| <a href="#">Fig. IV.9 : Diagramme d’oxydation de la poudre de nickel par analyse thermogravimétrique.....</a>   | 229 |
| <a href="#">Fig. IV.10 : Représentation schématique de la démixion de la solution de Ni de la suspension de zircone yttriée.....</a>  | 230 |
| <a href="#">Fig. IV.11 : Injection mixte Suspension-Précurseur.....</a>   | 231 |
| <a href="#">Fig. IV.12 : Collecte de particules de la solution de nitrate de nickel, dans les conditions de projection N°1, à 50 mm de sortie de tuyère et avec l’injecteur de liquide de diaphragme 200 µm.....</a>  | 232 |
| <a href="#">Fig. IV.13 : Collecte de particules de la co-projection de la solution de nitrate de nickel et de la suspension Tosoh brute, dans les conditions de projection N°1, à 50 mm de sortie de tuyère et avec l’injecteur de liquide de diaphragme 200 µm.....</a>  | 232 |
| <a href="#">Fig. IV.14 : Visualisation des vapeurs de Ni entourant le substrat au moment de l’interception.....</a>   | 233 |
| <a href="#">Fig. IV.15 : Dépôts de nickel vu de dessus à différents grossissements et réalisé dans les conditions de projection N°1, à 50 mm de sortie de tuyère, avec une pression d’injection de 0,25 MPa et l’injecteur de 200 µm.....</a>   | 234 |
| <a href="#">Fig. IV.16 : Dépôts mixtes Ni-Y.S.Z. vu de dessus à différent grossissement et réalisé par co-projection de solution de nitrate de nickel et suspension de la poudre Tosoh brute, dans les conditions de projection N°1, à 50 mm de sortie de tuyère, avec une pression d’injection de 0,25 MPA et l’injecteur de 200 µm.....</a> | 235 |
| <a href="#">Fig. IV.17 : Dépôt identique à celui de la Fig. IV.16 suivant un angle d’observation différent (angle de 60° par rapport à la verticale).....</a>   | 235 |
| <a href="#">Fig. IV.18 : Coupe transversale du dépôt de la Fig. IV.16.....</a>  | 236 |

|   |     |
|---|-----|
| <u>Fig. IV.19 : Cartographie E.D.S. d'une zone du dépôt de la Fig. IV.18, (a) Analyse B.S.E., (b) cartographie d'Y.S.Z., (c) cartographie du nickel et (d) diagramme E.D.S. ....</u>  | 237 |
| <u>Fig. IV.20 : Micrographie de la coupe du dépôt tri-couche Y.S.Z./Ni-Y.S.Z./Ni réalisé avec la solution de nitrate de nickel (27,7 % massique) et une suspension de poudre Médipur broyée micronique (7 % massique) dans les conditions N°1 de projection. ....</u> | 239 |
| <u>Fig. IV.21 : Comparaison de la microstructure du dépôt mixte Ni-Y.S.Z. réalisé par co-projection de solution de nitrate de nickel et deux suspensions de zircone : (a) Suspension Tosoh brute et (b) suspension Médipur broyée micronique. ....</u>                | 239 |

# **Introduction Générale**



# Introduction Générale

Ces dernières années, de nombreuses recherches ont été effectuées afin de trouver une alternative aux énergies d'origine fossile, dont les ressources mondiales pour les prochaines décennies sont incertaines. De plus, l'extraction de l'énergie de ces combustibles par combustion (selon le cycle de Carnot) se fait à faible rendement (inférieur à 50%) et les résidus de réactions ont un impact environnemental négatif. Ne suivant pas le cycle de Carnot, les procédés d'oxydation électrochimique, mis en jeu dans les piles à combustible, sont nettement plus propres et efficaces. Des rendements de 80% peuvent être atteints avec les piles à électrolytes solides haute température, appelées également S.O.F.Cs (Solid Oxide Fuel Cells), les rendant donc particulièrement séduisantes. Elles possèdent de nombreux avantages tels que la rapidité de leurs réactions électrochimiques, la possibilité de faire du réformage interne (action de libérer de l'hydrogène à partir d'un matériau qui en contient) et l'absence de catalyseurs coûteux à base de métaux nobles. Les S.O.F.Cs représentent donc l'une des technologies de conversion d'énergie actuellement envisagées, afin de remplacer les convertisseurs usuels tels que les chaudières domestiques, les moteurs à combustion...

Le principe de fonctionnement des S.O.F.Cs réside dans l'oxydation contrôlée d'un carburant gazeux par l'oxygène, au moyen d'un électrolyte céramique conducteur d'ions à hautes températures (1000°C), dont la conductivité ionique régit les performances de la pile. La mise en œuvre complexe de cet électrolyte, sa température de fonctionnement, ainsi que ses performances sont à l'origine des coûts prohibitifs de sa production. En effet les températures élevées de fonctionnement (1000°C), associées à des atmosphères oxydantes et réductrices, impliquent l'utilisation de matériaux complexes et coûteux, entraînant un vieillissement prématuré de ceux-ci. La durée de vie non optimisée des piles à électrolyte solide représente également un frein à leurs larges distributions et, plus particulièrement, dans le cas d'installations à usage domestique.

La diminution de la température de fonctionnement à des températures comprises entre 600 et 800°C permet de conserver les principaux attraits des S.O.F.Cs, d'augmenter leur durée de vie en diminuant les réactions de dégradation aux interfaces, et de faire baisser fortement leur prix en utilisant des matériaux plus économiques. Une réduction de l'épaisseur de l'électrolyte jusqu'à 5  $\mu\text{m}$ , contre 100 à 200  $\mu\text{m}$  dans les systèmes classiques, permet de

réduire la température de fonctionnement de celui-ci, sans en dégrader les performances. Cependant, cette perte en épaisseur se heurte à des difficultés technologiques telles que la fabrication de l'électrolyte et son imperméabilité aux gaz, ainsi que la résistance mécanique de la pile.

Afin de rendre cette technologie plus séduisante, il faut donc réduire les coûts de fabrication en réalisant l'intégralité de la pile par un même et unique procédé. Ce dernier doit permettre l'élaboration de dépôts céramiques denses de faible épaisseur (comprise entre 5 et 20  $\mu\text{m}$ ) pour l'électrolyte, et de dépôts poreux plus épais (200-500 $\mu\text{m}$ ) pour les électrodes.

A l'heure actuelle, les procédés de fabrication des composants des piles à combustible sont : le coulage en bande, les dépôts chimiques et physiques en phase vapeur (respectivement C.V.D. : Chemical Vapor Deposition et P.V.D. : Physical Vapor Deposition), la projection par flamme et par plasma. Cette dernière technique prend une part de plus en plus importante dans la réalisation des composants des S.O.F.Cs, du fait de ses caractéristiques intéressantes. Elle possède notamment des vitesses de production de dépôts importantes par rapport à celles qui peuvent être obtenues en C.V.D. ou P.V.D., ainsi que la facilité de produire consécutivement des couches électroactives à bas coûts (procédé multicouches permettant la réalisation de l'intégralité de la pile).

La projection plasma d'arc soufflé à courant continu (Direct Current : D.C.) permet de déposer des métaux et céramiques sur des pièces de géométries complexes et de grandes tailles. Conventionnellement, des particules micrométriques (généralement comprises entre 20 et 100  $\mu\text{m}$ ) sont introduites par le biais d'un gaz porteur dans un jet de plasma, où elles sont partiellement ou totalement fondues et accélérées avant d'impacter sur le substrat. Là, elles s'étalent et s'empilent, refroidissant en quelques microsecondes, pour former un dépôt de quelques centaines de micromètres à plusieurs millimètres.

Ce procédé est de plus en plus étudié pour élaborer des dépôts minces finement structurés. La difficulté est alors d'injecter des particules de taille nanométrique ou submicronique dans le plasma. En effet, le débit de gaz porteur, nécessaire pour leur donner une quantité de mouvement suffisante à leur pénétration dans le plasma, perturberait trop ce dernier et l'angle de dispersion en sortie d'injecteur augmenterait également. Néanmoins, deux méthodes peuvent être employées pour atteindre ce but.

La première consiste à projeter des particules nanométriques agglomérées pour former des particules « classiques » de projection de diamètre 20 à 60  $\mu\text{m}$ . En adaptant les conditions de projection, seule la périphérie des particules est fondue et le dépôt obtenu après impact est constitué d'une nanostructure au sein d'un « ciment » fondu. Les propriétés thermophysiques présentent alors des distributions bimodales. Cependant comme pour la projection conventionnelle, les épaisseurs obtenues sont de quelques centaines de microns.

La seconde solution consiste à ne plus utiliser un gaz porteur, mais un liquide porteur. Cette technique, qui a été choisie pour la suite de cette étude, a été développée au laboratoire des Sciences des Procédés Céramiques et de Traitements de Surfaces (S.P.C.T.S.) de l'Université de Limoges [1]. Elle consiste à injecter une suspension de poudre céramique micronique ou submicronique dans un plasma d'arc soufflé à pression atmosphérique. K. Wittmann-Ténèze a d'abord montré la faisabilité du procédé en étudiant l'injection d'eau et de suspension d'alumine. Les gouttes de suspension se fragmentent d'abord au contact du plasma, puis s'évaporent laissant des particules solides. Celles-ci sont ensuite accélérées et fondues, avant de s'écraser sur le substrat pour former le dépôt [1]. J. Fazilleau a ensuite étudié l'injection de suspensions de zircone totalement stabilisée (8% en mol d'yttrine) [2].

L'objectif de cette thèse est donc de réaliser des électrolytes denses de S.O.F.Cs en zircone yttrée (Y.S.Z. : Ytria Stabilised Zirconia) de quelques dizaines de microns, par injection de suspension dans un plasma d'arc soufflé à pression atmosphérique. La faisabilité de réaliser des électrodes poreuses en Ni-Y.S.Z. (anode) et  $\text{LaMnO}_3$  (cathode) sera également étudiée. Ces matériaux sont les plus utilisés pour l'élaboration des composants entrant dans la conception des piles à combustibles à oxyde solide. Ces travaux de recherche se sont déroulés dans le cadre d'une collaboration entre le laboratoire S.P.C.T.S. de l'Université de Limoges, et le laboratoire de projection thermique du Commissariat à l'énergie Atomique (C.E.A.) du Ripault, dont un des axes de recherche est l'élaboration de S.O.F.Cs à but domestique par projection plasma.

Le premier chapitre sera consacré au contexte général de l'étude. Le principe de fonctionnement des piles à combustible sera abordé et plus particulièrement celui des piles à électrolyte solide. Nous nous intéresserons à leurs techniques d'élaboration ainsi qu'aux matériaux utilisés. Nous verrons également les procédés utilisant l'injection de liquide dans

un plasma et les caractéristiques générales des suspensions. Enfin, nous traiterons du fonctionnement de la torche à plasma d'arc soufflé.

Les dispositifs expérimentaux et la méthodologie utilisés pour mener à bien cette étude, tant pour la métrologie du plasma, que pour l'élaboration et la caractérisation des particules collectées et des dépôts, feront l'objet du deuxième chapitre.

La troisième partie sera consacrée à la mise au point du dépôt électrolytique finement structuré, par l'injection de suspension de zircone cubique stabilisée, dans un plasma d'arc soufflé à pression atmosphérique. Les études antérieures [1] [2] ont montré l'importance de plusieurs paramètres sur la qualité des cordons épais tels que les conditions de projection (diamètre interne de la tuyère, les gaz plasmagènes utilisés, l'intensité du courant d'arc,...), la qualité de l'injection et l'influence de la nature des poudres utilisées pour la réalisation de la suspension. Ces différents paramètres seront étudiés tour à tour afin de comprendre les phénomènes régissant la construction et la qualité du dépôt.

Les travaux préliminaires sur l'élaboration des autres composants de la pile, c'est à dire l'anode et la cathode, ainsi que la réalisation de dépôts multicouches, seront abordés dans le quatrième chapitre.

Le dernier chapitre conclura cette étude et abordera les perspectives s'offrant à la poursuite de ce travail.

# **Première partie**

## **Contexte du sujet de thèse**



# I Contexte du sujet de thèse

## I.1 Introduction

Cette thèse est une contribution à l'étude d'un nouveau procédé de projection thermique (au moyen d'une torche à plasma d'arc soufflé), dont le but est la fabrication de couches « minces » dédiées à l'élaboration des nouvelles piles à oxyde solide (S.O.F.Cs). L'épaisseur des dépôts obtenus par ce procédé peut varier de quelques microns à une centaine de microns, contrairement aux épaisseurs réalisées par projection conventionnelle qui sont supérieures à une cinquantaine de microns.

Dans cette revue bibliographique, nous décrivons le fonctionnement des piles à combustible, les différents types existants et leurs caractéristiques. La technologie des piles à oxyde solide et leurs différents moyens d'élaboration seront plus particulièrement abordés. Nous nous intéresserons ensuite à l'injection de céramiques ou métaux par voie liquide dans un jet de plasma (précurseurs ou suspensions) et aux caractéristiques générales des suspensions. Nous conclurons cette étude bibliographique en traitant du principe de fonctionnement des torches de projection plasma d'arc soufflé.

## I.2 Les piles à combustible : P.A.Cs

L'utilisation des piles à combustible représente à l'heure actuelle une solution séduisante afin de remplacer les énergies d'origine fossile. En effet, celles-ci permettent de transformer directement l'énergie chimique provenant de la réaction entre un combustible ( $H_2$ ,  $CH_4$ , ...) et un oxydant ( $O_2$ ), en énergie électrique, sans passer par l'énergie thermique et sans émission de polluants [3].

Dans un premier temps, nous présenterons les aspects fondamentaux des piles à combustible et plus particulièrement des S.O.F.Cs.

## I.2.1 Aspects fondamentaux et perspectives

Les piles à combustible sont des générateurs électrochimiques d'énergie, permettant de transformer directement l'énergie chimique provenant de la réaction (issue de l'enthalpie libre de réaction  $\Delta G$ ,  $J.mole^{-1}$ ) entre un combustible ( $H_2$ ,  $CH_4, \dots$ ) et un oxydant ( $O_2$ ), en énergie électrique sans passer par l'énergie thermique, et calorifique. La réaction électrochimique peut s'écrire [3] [4] [5] [6] [7] [8] [9] :

$$\Delta G + n.F.E_{eq} = 0 \quad (\text{Eqn. I.1})$$

Où  $\Delta G < 0$  et  $E_{eq}$  est la force électromotrice en volts de la pile à l'équilibre (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 96 500 C (quantité d'électricité associée à une mole d'électrons).

Le concept des piles à combustible date du début du 19<sup>ème</sup> siècle et fut décrit par Sir Humphrey Davy. Cependant, la paternité de ce procédé revient à Sir William Grove, avocat anglais et chercheur amateur en électrochimie, qui montra la faisabilité de ce concept en 1939, en réalisant avec succès une pile hydrogène-oxygène [10]. Ce type de convertisseur d'énergie présente le principal avantage de posséder un très bon rendement énergétique, du fait de la conversion directe de l'enthalpie libre en énergie électrique. Contrairement aux dispositifs actuels, les pertes, qui sont généralement dues aux différentes conversions nécessaires à la transformation de l'énergie chimique en énergie électrique, sont évitées (conversion du combustible en chaleur, de la chaleur en énergie mécanique et de l'énergie mécanique en énergie électrique).

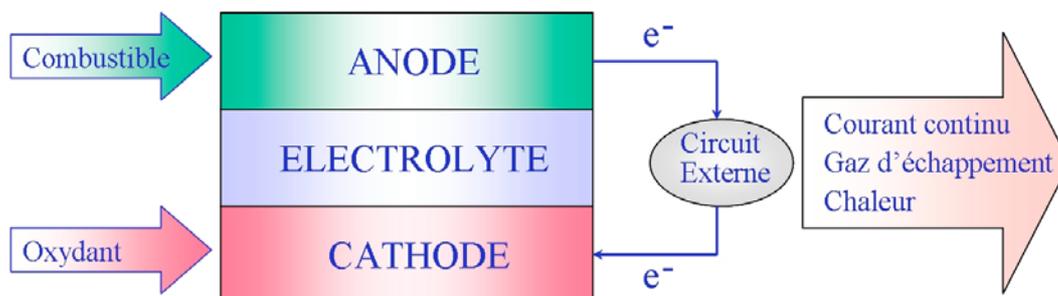


Fig. I.1 : Représentation schématique d'une pile à combustible

Les éléments de base classique d'une pile à combustible sont représentés sur la Fig. I.1 et consistent en un électrolyte en contact intime avec une anode (électrode négative) et une cathode (électrode positive) à structures poreuses. Le combustible (hydrogène, éthanol, méthanol, ou autre gaz fossile tel que le gaz naturel) est oxydé à l'anode, tandis que l'oxydant (oxygène ou air) est réduit à la cathode. Les réactions électrochimiques se déroulent aux points triples constitués par le gaz, l'électrolyte et les interfaces des électrodes. Les électrons circulent dans un circuit externe de l'anode vers la cathode, tandis que l'électrolyte conduit les ions de la cathode vers l'anode [3].

La pile construite par Grove était composée d'un électrolyte en acide sulfurique dilué et fonctionnait à température ambiante. La réaction entre l'hydrogène et l'oxygène produisait de l'eau et générait un courant continu. Il déclarait : « Une décharge est émise qui peut être ressentie par cinq personnes se tenant par la main, et qui, reçue par une seule personne, est douloureuse » [3].

Il existe plusieurs types de piles, présentées dans le Tableau I.1, qui sont généralement classées en fonction de la nature de leur électrolyte. Celui-ci détermine, entre autres, leur température de fonctionnement optimale, leur principe de fonctionnement étant sensiblement le même [4] [5] [6]. On peut distinguer :

- les piles à basse température ( $< 200^{\circ}\text{C}$ ) : avec les piles alcalines (A.F.C.), à membrane polymère (P.E.M.F.C.), à acide phosphorique (P.A.F.C.) ou à méthanol direct (D.M.F.C.),
- les piles haute température ( $> 500^{\circ}\text{C}$ ) : avec les piles à carbonate fondu (M.C.F.C.) ou à oxyde solide (S.O.F.C.).

L'utilisation des P.A.Cs est déterminée par leurs types. Il est pratique de comparer d'une part les S.O.F.Cs ou les M.C.F.Cs avec les générateurs traditionnels, et d'autre part les P.A.Cs miniaturisées, développées pour des applications telles que les ordinateurs ou les téléphones portables, avec les piles classiques.

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. Les piles à combustible à oxyde solide (S.O.F.Cs) sont les P.A.Cs les plus prometteuses du fait de leur

rendement pouvant atteindre 80% ainsi que de par leurs applications. Cependant, si leurs utilisations au niveau industriel deviennent une réalité, leur coût de fabrication pour usage domestique est relativement élevé et leurs performances ainsi que leur durée de vie ne sont pas optimisées. Par la suite, nous nous intéresserons donc plus particulièrement aux S.O.F.Cs.

Tableau I.1 : Les différents types de pile à combustible

| TYPE       | NOM  | ELECTROLYTE   | TEMPERATURE DE FONCTIONNEMENT | APPLICATIONS  |
|------------|--|---|-------------------------------|---|
| A.F.C.     | Pile à combustible alcalin (Alkaline Fuel Cell).                     | Liquide, KOH.   | ≈ 80°C                        | Espace-transport<br>1-100 kW                              |
| D.M.F.C.   | Pile à combustible au méthanol direct (Direct Methanol Fuel Cell).   | Solide, polymère conducteur protonique                                      | ≈ 60-90°C                     | Portable-transport-stationnaire<br>1W-10MW                |
| P.E.M.F.C. | Pile à combustible à membrane (Proton Exchange Membrane Fuel Cell).  | Solide, polymère conducteur protonique                                      | ≈ 90°C                        | Portable-transport-stationnaire<br>1W-10MW                |
| P.A.F.C.   | Pile à combustible à acide phosphorique (Phosphoric Acid Fuel Cell). | Liquide, acide phosphorique (H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> )               | ≈ 200°C                       | Stationnaire-transport<br>200kW-100MW<br>stade commercial |
| M.C.F.C.   | Pile à combustible à carbonates fondus (Molten Carbonate Fuel Cell). | Liquide, (Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> +K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ) | ≈ 650°C                       | Stationnaire<br>500kW-10MW<br>stade commercial            |
| S.O.F.C.   | Pile à combustible à oxyde solide (Solid Oxide Fuel Cell).           | Solide, céramique de type fluorite (YSZ..)                                  | ≈ 700-1000°C                  | Stationnaire-transport<br>100kW-10MW                      |

## I.2.2 Les piles à combustible à oxyde solide (S.O.F.Cs)

Au sein de la grande famille des piles à combustible, la technologie à oxyde solide semble recueillir une certaine unanimité tant pour ses potentialités techniques, que pour ses applications. Ceci est principalement dû à leur mode de fonctionnement qui permet d'atteindre des rendements électriques de l'ordre de 70% et des puissances pouvant aller de 10 kilowatts à quelques mégawatts.

Pour produire un courant électrique, les S.O.F.Cs doivent être soumises à des températures comprises entre 600°C et 1000°C. Cette gamme de températures permet de faire du réformage interne, c'est-à-dire de libérer de l'hydrogène à partir d'un matériau qui en contient. Des hydrocarbures, comme le gaz naturel, peuvent donc être directement utilisés en guise de combustible. Par ailleurs, la chaleur résiduelle contenue dans la vapeur d'eau est à son tour exploitable, soit directement pour le chauffage, soit pour produire de l'électricité par le biais d'une turbine à gaz par exemple. Dans ce cas, le rendement global peut atteindre 80%. Ceci en fait des mini centrales de proximité qui pourraient produire simultanément électricité et chaleur pour alimenter maisons individuelles, immeubles collectifs et industries... le tout proprement et en silence.

### I.2.2.1 Description générale

La pile à combustible à oxyde solide peut être définie comme un système électrochimique multicouche de céramiques fonctionnelles, utilisant un carburant et un comburant gazeux, et fonctionnant au voisinage de 1000°C. La cellule élémentaire (Fig. I.2), également appelée batterie (stack), est constituée d'un électrolyte solide positionné entre une électrode à oxygène (cathode), et une électrode à combustible (anode).

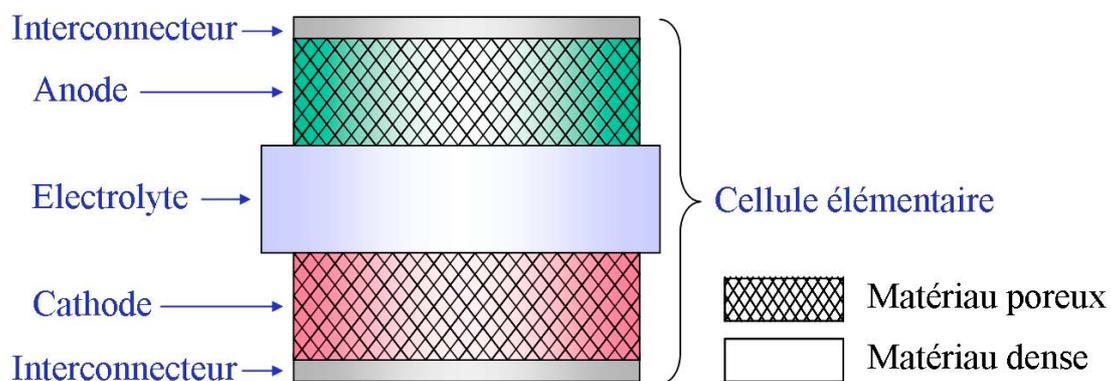


Fig. I.2 : Cellule élémentaire d'une S.O.F.C.

L'oxydant est réduit à la cathode et le combustible est oxydé à l'anode [3]. L'électrolyte, quant à lui, conduit ioniquement un des éléments présents dans le combustible (ions hydrogène) ou dans l'oxydant (ions oxygène).

Le composant appelé interconnecteur (ou séparateur bipolaire) permet de connecter l'anode d'une pile à la cathode de la suivante. En effet, la tension produite par une pile à combustible étant inférieure à 1 Volt, il est nécessaire, pour générer une puissance élevée, de relier les piles en série par l'intermédiaire de ces séparateurs bipolaires métalliques. Les batteries de S.O.F.Cs peuvent être configurées en série, en parallèle ou comme des unités simples selon leurs applications [11]. Il existe trois principales technologies de conception et d'assemblage des S.O.F.Cs : tubulaire, planaire et monolithique (Fig. I.3).

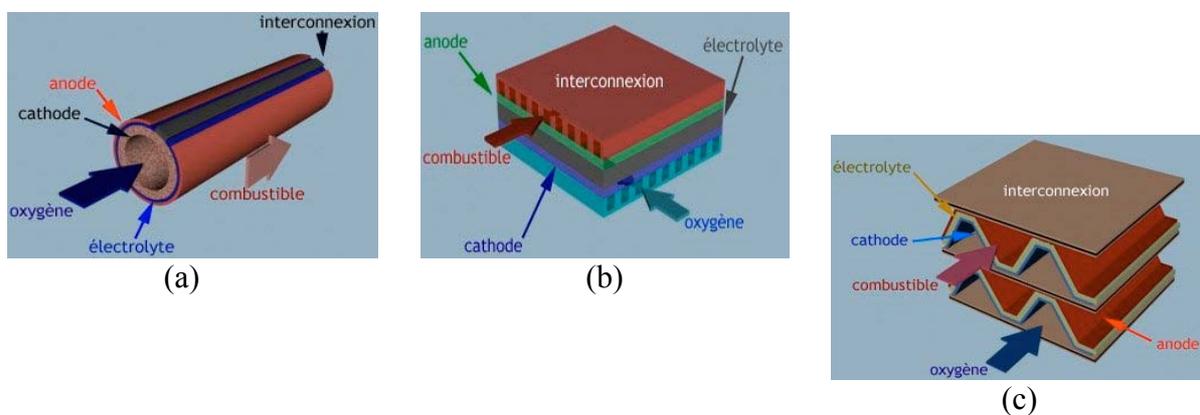


Fig. I.3 : Représentation des trois principales technologies de conception et d'assemblage des S.O.F.Cs, a) architecture tubulaire, b) architecture planaire et c) architecture monolithique.

En théorie, tous les gaz qui sont capable de s'oxyder et de se réduire peuvent être utilisés respectivement comme des combustibles et des oxydants dans une pile à combustible. Cependant, l'hydrogène est le combustible le plus couramment utilisé, car sa réactivité électrochimique est très élevée et il peut être obtenu à partir de combustibles communs tels que les hydrocarbures, les alcools ou le charbon par reformage interne. L'oxygène est l'oxydant le plus courant et le plus économique, car il est contenu dans l'air.

Par ailleurs, une S.O.F.C. conductrice des ions oxygène peut être considérée comme une pile de concentration d'oxygène et une S.O.F.C. conductrice de protons hydrogène comme une pile de concentration d'hydrogène. La grande différence, entre les deux types de S.O.F.Cs, est l'endroit où l'eau est produite (côté combustible dans les S.O.F.Cs conductrices d'ions oxygène et côté oxydant pour celles conductrices d'ions hydrogène). Certains gaz

comme le CO, ne peuvent être utilisés comme combustible que dans le cas de piles conductrices d'ions oxygène.

Actuellement, presque tous les travaux de développement des S.O.F.Cs sont dirigés vers les piles à électrolyte en ZrO<sub>2</sub> conducteur des ions oxygène. Les travaux sur les S.O.F.Cs conductrices de protons sont limités à l'étude des matériaux, à la clarification des mécanismes de conduction et aux essais de piles au niveau des laboratoires.

### I.2.2.2 Principe de fonctionnement

Si de l'hydrogène et de l'oxygène sont utilisés respectivement comme combustible et oxydant, dans une S.O.F.C. avec un électrolyte conducteur d'ion oxygène, la réaction dans la pile conduit à l'oxydation et à la réduction de l'oxygène aux électrodes (Eqn. I.2).



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<sup>2-</sup> a lieu. Les ions oxygène migrent par la suite par conductivité ionique à travers l'électrolyte pour venir réagir exothermiquement avec les protons H<sup>+</sup> en produisant de l'eau [5] [12].

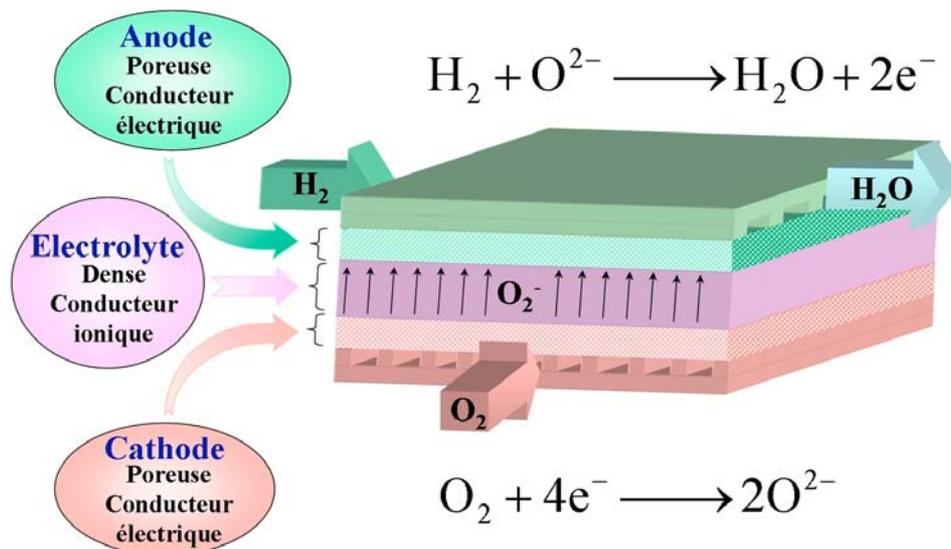


Fig. I.4 : Représentation schématique d'une pile à oxyde solide.

Les électrons apportés à l'anode et ceux consommés à la cathode sont à l'origine de la différence de potentiel aux bornes de la pile en fonctionnement. La différence de potentiel théorique entre le potentiel d'une électrode à oxygène et celui d'une électrode à hydrogène est de 1,23 Volt en circuit ouvert à 298 K. Cependant, cette différence de potentiel est abaissée en circuit fermé. Ceci est en partie dû à la cinétique des réactions électrochimiques et aux chutes ohmiques.

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 S.O.F.Cs, celle-ci est généralement comprise entre 600 et 1000°C.

### I.2.2.3 Constituants de la cellule élémentaire

#### I.2.2.3.a L'électrolyte

La principale fonction de l'électrolyte est de conduire des ions entre la cathode et l'anode tout en évitant les courts-circuits gazeux et électroniques. L'électrolyte doit posséder par conséquent, une conductivité ionique élevée ( $\sigma_i > 10 \text{ S.m}^{-1}$ ) à la température de fonctionnement, conjuguée à un faible nombre de transports électroniques, c'est à dire une conductivité électrique quasiment nulle ( $\sigma_e < 10^{-3} \text{ S.m}^{-1}$ ). Enfin, il doit posséder une structure dense (inférieure à 4 % de porosité ouverte) afin d'être imperméable aux gaz utilisés comme carburant et comburant [6] [13] [14] [15]. Il doit également présenter d'autres propriétés

importantes imposées par les conditions de fonctionnement, telles qu'une bonne stabilité chimique, mécanique et structurale en atmosphère réductrice et oxydante, ainsi qu'une compatibilité mécanique avec les autres constituants céramiques de la pile (coefficient de dilatation thermique). Par ailleurs, il est nécessaire qu'aucun changement de phase ne s'opère entre la température ambiante et la température de fonctionnement.

L'ensemble de ces contraintes a orienté les recherches vers les céramiques à base d'oxydes. Ce sont essentiellement des solutions solides de formule :  $MO_2-M'_2O_3$  avec  $M=Zr$ ,  $Ce$  et  $M'=Y$ ,  $Sc$  et  $Ln$  où  $M'$  désigne une terre rare (Tableau I.2). Les solutions solides cristallisent dans un système cubique de type fluorine, et la conduction ionique y est assurée par les ions  $O^{2-}$  selon un mécanisme lacunaire.

Les systèmes à base de  $Bi_2O_3$  et de  $CeO_2$  stabilisées ont une meilleure conductivité ionique que la zircone stabilisée à l'oxyde d'yttrium, mais ils sont malheureusement partiellement réduits par les gaz combustibles dans les conditions de fonctionnement des S.O.F.Cs.

Tableau I.2 : Propriétés des matériaux utilisés pour l'électrolyte.

| Matériaux | Dopant    | % molaire de dopant | Conductivité ionique ( $S.m^{-1}$ ) | Energie d'activation (kJ/mol) | Température* de fonctionnement ( $^{\circ}C$ ) |
|-----------|-----------|---------------------|-------------------------------------|-------------------------------|--|
| $ZrO_2$   | $Y_2O_3$  | 8                   | 10                                  | 96                            | 1000   |
| $ZrO_2$   | $Sc_2O_3$ | 10                  | 25                                  | 62                            | 1000   |
| $CeO_2$   | $Y_2O_3$  | 20                  | 5,5                                 | 26                            | 700  |
| $CeO_2$   | $Sm_2O_3$ | 20                  | 11,7                                | 49                            | 700  |
| $Bi_2O_3$ |           |                     | 10                                  |                               | 500  |
| $Bi_2O_3$ |           |                     | 1                                   |                               | 500  |

\* Ces températures sont valables pour une épaisseur standard d'environ 500  $\mu m$

Enfin, les électrolytes solides à base de  $LaGaO_3$ , de structure pérovskite, ont été récemment découverts, permettant de fonctionner au voisinage de  $750^{\circ}C$  avec les mêmes performances que la zircone stabilisée. Selon Yamaji, le système  $La_{1-x}Sr_xGa_{0,8}Mg_{0,2}O_3$  serait particulièrement prometteur [16].

A ce jour, au niveau technologique, le choix s'est porté sur les zircons stabilisées en phase cubique de formule générale  $(ZrO_2)_{1-x}(Y_2O_3)_x$  avec  $0,08 < x < 0,1$ , nommées par la suite Y.S.Z. (Ytria Stabilized Zirconia). La réaction de dopage par l'oxyde d'yttrium s'écrit en accord avec la relation de sito-neutralité ci-dessous :



La conductivité maximale est obtenue pour x compris entre 0,08 et 1 ( $\sigma = 2 \text{ S.m}^{-1}$  pour  $x = 0,09$  à  $800^\circ\text{C}$ ). Y.S.Z. possède une conductivité purement ionique sur un large intervalle de pression d'oxygène ( $0,1$  à  $10^{-21}$  MPa à  $1000^\circ\text{C}$ ).

L'utilisation d'Y.S.Z. comme électrolyte pose certains problèmes, tels qu'un coefficient de dilatation élevé ( $10,8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ), une résistance aux chocs thermiques faible et surtout une conductivité ionique faible ( $\sigma_i = 0,4$  à  $1,4 \text{ S.m}^{-1}$ ) aux températures intermédiaires ( $600\text{-}700^\circ\text{C}$ ). Enfin, ces électrolytes présentent une mauvaise tenue mécanique pénalisante si le rôle de support de cellule leur est destiné. Pour pallier à cet inconvénient, il a été fait appel à la fabrication d'électrolytes composites par addition de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ou de  $\text{MgO}$  [17]. L'introduction de 20% en poids de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  conduit à une augmentation de 50% de la résistance à la flexion. Une amélioration des propriétés mécaniques est également obtenue lors de la fabrication en éliminant les agglomérats présents dans les poudres de départ, après calcination.

Y.S.Z. reste l'électrolyte le plus communément utilisé pour les S.O.F.C.s, cependant les températures de travail nécessaires à son bon fonctionnement sont élevées ( $900\text{-}1000^\circ\text{C}$ ), ce qui induit des choix matériels contraignants [18]. Il serait désirable de réduire ces températures de fonctionnement ( $600\text{-}800^\circ\text{C}$ ) afin que les plaques bipolaires, les échangeurs de chaleurs et les éléments structuraux de la pile, puissent être fabriqués à partir de matériaux moins coûteux [19] [20], ce qui permettrait une plus large diffusion de cette technologie dans le monde industriel. Cependant comme nous l'avons vu, la diminution de la température de travail induit une augmentation de la résistivité de Y.S.Z., qui peut être abaissée en réduisant l'épaisseur de l'électrolyte ( $5\text{-}40 \mu\text{m}$  au lieu de plusieurs centaines de  $\mu\text{m}$  actuellement), ce qui est le but à atteindre exposé dans la suite de nos travaux. Ces électrolytes d'épaisseurs réduites sont appelés électrolytes de seconde génération.

#### I.2.2.3.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 [4] [6]. L'anode doit posséder une structure poreuse, suffisamment importante pour permettre le transport des gaz vers les sites réactifs, mais celle-ci ne doit pas restreindre sa 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 sortants. Aux températures de fonctionnement des S.O.F.Cs, les métaux utilisables sont limités au Nickel, Cobalt et métaux nobles. Mais si on tient compte de la volatilité, de la stabilité chimique, de l'activité catalytique et du coût, le nickel apparaît comme le meilleur candidat. A haute température (600-1000 °C) pendant de longues périodes (plusieurs milliers d'heures), la structure poreuse du nickel est difficilement conservée par le frittage qui intervient et, il s'est donc avéré indispensable d'utiliser un cermet (composite céramique métal) pour conserver la microstructure de l'anode. Le cermet nickel-zircone yttrée (Ni/YSZ) est à l'heure actuelle le matériau à la pointe de la recherche et du développement en matière d'anode. Le nickel joue le rôle de la phase électroniquement conductrice, nécessaire au transport des électrons depuis le lieu de la réaction jusqu'au collecteur de courant [3]. L'ajout de zircone yttrée permet de supporter les particules métalliques de nickel, d'inhiber le phénomène de coalescence et de frittage des particules métalliques. Il permet également de favoriser la compatibilité du coefficient de dilatation thermique avec ceux des autres constituants de la pile, et ainsi d'éviter la désolidarisation des différents composants de la pile à oxyde solide. Les propriétés attribuées à la zircone yttrée dans le fonctionnement de l'anode sont sujettes à discussion. Cette dernière pourrait jouer un rôle actif en formant une passerelle conductrice pour les ions oxygènes élargissant ainsi la surface active nécessaire à l'activité catalytique de l'anode. 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 qu'en comparaison celui de l'électrolyte est de l'ordre de  $10,8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ .

La nature de la poudre initiale et la technique de fabrication utilisée ont une forte influence sur les propriétés électrochimiques de l'électrode dans l'assemblage final. Par exemple, des paramètres tels que la morphologie de la poudre et la porosité de l'électrode

frittée agissent sur la conductivité électronique de l'électrode. Ces deux paramètres vont par ailleurs influencer le nombre total de particules qui occupent la surface active de l'électrode. La microstructure poreuse est également très importante, afin de faciliter la diffusion des phases gazeuses vers (hydrogène) et depuis (eau) les sites actifs. Ces cermets sont souvent fabriqués par frittage à partir de poudre de Y.S.Z. et de NiO. Ce dernier est réduit in situ en métal au contact du carburant pendant les premières phases de fonctionnement de la pile. Les paramètres tels que la température et le temps de frittage de l'électrode vont avoir un effet sur l'adhérence de l'électrode sur l'électrolyte et sur la possible formation de produits de réactions nuisibles entre eux. La conduction électrique et ionique de l'anode est fonction de la microstructure et du pourcentage volumique de Ni. Au-dessous de 30% en volume de nickel, la conduction du cermet est similaire à celle de l'électrolyte, c'est à dire une conduction ionique. Pour une concentration volumique supérieure à 30%, la conduction est électronique à travers la phase nickel. Afin d'obtenir les meilleures performances électrochimiques avec le cermet Ni/YSZ, l'épaisseur de l'anode doit être de 20  $\mu\text{m}$  avec une porosité de 20 à 40 % [21], la teneur en nickel de 40% en volume et la taille des particules doit être contrôlée.

La perte d'efficacité de la S.O.F.C. en cours de fonctionnement est souvent due au frittage de Ni aux hautes températures d'utilisation (1000 °C). Ce phénomène de frittage dépend essentiellement des propriétés de mouillabilité du nickel sur Y.S.Z. et de la répartition des particules de nickel dans le cermet.

D'autres matériaux sont à l'étude : le nickel sans ajout de YSZ, principalement en recherche pour réaliser des expérimentations avec des structures simples, ou le cermet ruthénium-Y.S.Z. Ce matériau offre, à vrai dire, une plus faible polarisation que le cermet Ni-Y.S.Z., mais le ruthénium a l'avantage d'avoir une meilleure résistance au frittage. L'inconvénient est le coût de ce matériau et l'évaporation de l'oxyde de ruthénium à haute température (1000°C).

#### I.2.2.3.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, ainsi qu'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 [4] [6] [22] [23] [24].

Il faut également que la cathode possède une porosité la plus importante possible afin de permettre le transport des gaz vers les sites réactifs, et ceci, sans restreindre la tenue mécanique.

Les hautes températures de fonctionnement des S.O.F.C.s (1000 °C) ne permettent que l'utilisation de métaux nobles (platine, argent, palladium) ou d'oxydes conducteurs électroniques comme cathode. Les métaux nobles sont très coûteux, rendant de ce fait impossible la commercialisation de piles les utilisant. De nombreux oxydes ont été étudiés, mais les inconvénients 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 ( $\text{LaMnO}_3$ ) dopé avec St, Ca, Ba, Ni ou Mg, à structure pérovskite de type p, semble le plus approprié.  $\text{LaMnO}_3$  dopé avec St est le plus utilisé, car il présente une grande conductivité électronique en atmosphère oxydante. Le pourcentage en masse de dopant est de l'ordre de 15 à 55 % (tout dépend du type de synthèse utilisée).

$\text{LaMnO}_3$  réagit avec la zircone au-dessus de 1200°C, ceci n'est donc pas limitant du fait des températures d'utilisation des S.O.F.Cs, mais il est intéressant de l'employer avec un défaut de La pour éviter toute réaction. Une autre possibilité est l'utilisation d'une solution solide de  $\text{LaCrO}_3$ - $\text{LaMnO}_3$  pour avoir une meilleure stabilité morphologique et améliorer la résistance de l'électrode aux phénomènes de réduction, ou encore de  $\text{LaCoO}_3$ - $\text{LaMnO}_3$  pour ajuster les coefficients linéaires de dilatation thermique et augmenter la conductivité électronique ou bien encore de YSZ- $\text{LaMnO}_3$  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.

#### I.2.2.3.d Les interconnecteurs

Les matériaux d'interconnexions servent à réaliser le contact électrique entre les cellules élémentaires (anode/électrolyte/cathode) pour la fabrication de batteries. De par cette

fonction, ils sont en contact avec les milieux oxydants et réducteurs de la cathode et de l'anode. Ceci implique une grande stabilité chimique des matériaux utilisés, une parfaite étanchéité (imperméabilité aux gaz) et une conductivité électrique élevée (pour supporter les flux d'électrons aux conditions d'utilisation) et tout ceci à haute température (1000°C).

Aujourd'hui, les matériaux satisfaisant aux mieux les conditions requises sont des solutions solides à base  $\text{LaCrO}_3$ . Cependant, il reste un problème majeur à résoudre lié à la densification de ces matériaux. Une densité voisine de la densité théorique est obtenue en atmosphère réductrice à une température relativement élevée (1775 °C), mais cette condition est totalement inadaptée pour un cofrittage, notamment avec les matériaux des cathodes. Le frittage sous air donne des matériaux inutilisables avec une porosité ouverte importante. Pour résoudre ce problème, il a été fait appel à des fondants ou à la substitution partielle de Cr par Ni et/ou Co. Ainsi, le système :  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Cr}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$  avec  $x > 0,1$  et  $y > 0,1$  donne des matériaux denses après frittage sous air à 1400 °C. Par ailleurs, l'existence d'une conduction mixte dans les chromites de lanthane, les rend sujet à une semi-perméabilité électrochimique dont il faut tenir compte dans le bilan énergétique.

Les matériaux d'interconnexions métalliques ont été développés plus particulièrement dans les S.O.F.Cs à configuration plane. En plus des qualités requises énoncées précédemment, ils ont l'avantage de présenter une conductivité thermique élevée, qui permet de minimiser les effets des points chauds et d'homogénéiser rapidement la température des cellules. Comme exemple de système, on peut citer  $\text{CrFe}_5\text{Y}_2\text{O}_3$  réalisé par ODS (Oxide Dispersion Strengthened) [25] et l'alliage  $\text{NiCr}_{25}\text{Fe}_{10}\text{Al}_2\text{Y}$  étudié par Siemens. Les matériaux d'interconnexions métalliques peuvent également être utilisés sous forme de cermets. Un exemple est fourni par le cermet formé de 60% en volume de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et 40% d'Inconel 600 qui aurait les mêmes performances que les alliages métalliques [26].

La forme des plaques bipolaires 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 est donc nécessaires après ou avant le frittage. A l'heure actuelle, leur coût de production est donc élevé et les matériaux onéreux. Néanmoins, l'utilisations d'électrolytes de seconde génération fonctionnant à plus basse température (600-800 °C), permettrait d'employer des matériaux métalliques moins coûteux tel que le Ni.

#### I.2.2.4 Avantages et limitations des S.O.F.Cs

Non soumises aux limitations du cycle de Carnot, le rendement énergétique des S.O.F.Cs peut atteindre en théorie 1. Ce rendement est défini comme étant le rapport de l'enthalpie libre de formation de l'eau  $\Delta G^0$  sur l'énergie thermique  $\Delta H^0$  délivrée par la réaction :

$$\Gamma_{\max} = \frac{\Delta G^0}{\Delta H^0} \quad (\text{Eqn.I.4})$$

En réalité, ce rendement est de 83% lors de la formation de l'eau liquide ( $\Delta H^0 = -283 \text{ kJ/mol}$ ) à 25 °C. A des températures plus élevées (1000 °C), celui-ci descend à 74 %. Il s'agit d'un rendement maximal ne tenant pas compte de l'abaissement de la tension délivrée par la pile en circuit fermé. En fonctionnement, les rendements observés sont de 70%. Cependant, la fabrication de l'eau générée par la réaction étant exothermique, celui-ci peut-être amélioré d'environ 10% par cogénération. La vapeur d'eau produite est alors valorisée, soit en chauffant un bâtiment, soit en faisant fonctionner une turbine électrique pour produire encore plus d'électricité.

De plus, les S.O.F.Cs possèdent une bonne compatibilité environnementale, puisqu'elles ne produisent pas ou peu de pollution, contrairement aux techniques de combustion, qui génèrent des gaz polluants et à effet de serre (CO, CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, oxydes de soufre, et hydroxydes non brûlés). Le seul rejet obtenu, lors du fonctionnement d'une pile à combustible fonctionnant avec H<sub>2</sub> et O<sub>2</sub> comme combustible, est de la vapeur d'eau. Dans le cas où CH<sub>4</sub> serait utilisé comme combustible, du CO<sub>2</sub> serait également émis. Une pile à combustible peut théoriquement produire de l'énergie électrique tant que du combustible et du comburant sont introduits dans les électrodes poreuses. Toutefois, la dégradation ou le mauvais fonctionnement de l'un de ses composants, limite souvent sa durée de vie pratique [3].

Les piles à oxydes solides présentent également une grande modularité, c'est à dire qu'elles peuvent être fabriquées dans une large gamme de taille, le rendement électrique étant relativement indépendant de celle-ci. Du fait de cette modularité, elles peuvent être utilisées dans une grande gamme d'applications, avec peu de contraintes sur le choix de l'emplacement. Comme elles sont dénuées de pièces mobiles, leur fonctionnement est

silencieux. Par conséquent, elles peuvent être placées à proximité de leur lieu d'utilisation, comme au sein d'un milieu urbain par exemple.

Malheureusement, ces piles possèdent également des inconvénients, qui jusqu'alors ont limité leur présence sur le marché énergétique [3]. Ces inconvénients sont principalement liés à des problèmes matériels en relation avec les coûts de production et de fonctionnement. En effet, ces derniers restent élevés et la durée de vie des S.O.F.Cs n'est pas encore optimisée et ne permet pas encore de remplacer les chaudières classiques pouvant être utilisées une quinzaine d'années en moyenne.

Les coûts de fabrication sont également liés au type d'architecture des piles : tubulaire, planaire ou monolithique (Fig. I.3). Par exemple, en ce qui concerne l'architecture tubulaire, les problèmes matériels sont faibles, mais les coûts de fabrication élevés, tandis que c'est l'inverse pour l'architecture planaire (coûts de fabrication moindres, mais problèmes matériels).

Un autre inconvénient majeur est lié aux hautes températures de fonctionnement des électrolytes solides (900-1000°C), entraînant un vieillissement prématuré des matériaux utilisés actuellement pour les différents composants. Il est donc nécessaire d'employer, dans l'élaboration des S.O.F.Cs, des matériaux complexes et coûteux pouvant fonctionner à ces hautes températures. De plus, ceux-ci doivent répondre aux critères de qualités décrits ci-après [4] [5] [6]. Les électrodes doivent être poreuses, alors que l'électrolyte doit être dense pour permettre une bonne étanchéité de l'assemblage. Un mélange des gaz provoquerait un court-circuit gazeux dans la pile et pourrait être très dangereux (risque d'explosion). 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. Une bonne compatibilité des coefficients de dilatation des composants (stabilité dimensionnelle) est également nécessaire pour supporter les arrêts et mises en fonctionnement.

Leur introduction à l'heure actuelle sur le marché énergétique impliquerait un fort coût financier par rapport aux avantages apportés. Afin de permettre une large diffusion des S.O.F.Cs et les rendre économiquement viables, leurs coûts de production doivent être abaissés. Pour cela l'intégralité du système anode-electrolyte-cathode doit être réalisé par une

technologie unique, de plus il faut augmenter leur rendement et diminuer leurs températures de fonctionnement.

La diminution de la température de fonctionnement des S.O.F.Cs, actuellement comprise entre 950 et 1050°C, peut permettre d'une part d'augmenter leur durée de vie, en diminuant les réactions de dégradation aux interfaces, et d'autre part d'utiliser des matériaux moins coûteux, faisant fortement baisser leur prix. Ceci les rendrait économiquement viable. Un fonctionnement à des températures de 600 à 800°C permettrait de conserver les principaux attraits des S.O.F.Cs, comme la rapidité des réactions électrochimiques, la possibilité de faire du réformage direct et l'absence de catalyseurs coûteux à base de métaux nobles. Cette température de fonctionnement étant fixée par la chute ohmique dans l'électrolyte, il serait intéressant de fabriquer des électrolytes ayant des performances équivalentes pouvant fonctionner à des températures plus faibles.

Deux possibilités existent : d'une part diminuer l'épaisseur de l'électrolyte, habituellement réalisé en zircone yttrée (Yttrium Stabilized Zirconia : YSZ), et d'autre part utiliser un autre électrolyte plus conducteur à température réduite. C'est sur la première méthode que nous avons choisi de travailler dans la suite de ces travaux de recherche.

La diminution de l'épaisseur de l'électrolyte jusqu'à 5 micromètres, contre 100 à 200  $\mu\text{m}$  dans les systèmes classiques, permet un fonctionnement correct à des températures de l'ordre de 850°C. Cependant, cette réduction d'épaisseur s'accompagne de difficultés technologiques : la fabrication d'un électrolyte dense et donc imperméable aux gaz, la compatibilité des coefficients de dilatation des différentes couches de la cellule et l'intégrité de la structure (problèmes mécaniques). L'électrolyte doit également conserver une conductivité ionique aussi élevée que possible et une conductivité électrique aussi faible que possible pour éviter tout court-circuit.

Les différentes techniques (PVD, CVD, plasma,...) qui sont déjà employées pour élaborer de tels électrolytes sont présentées dans le paragraphe suivant.

### I.2.3 Méthodes d'élaboration des S.O.F.Cs

Il existe de nombreuses techniques d'élaboration des S.O.F.Cs permettant la fabrication de la cellule complète. Toutefois, comme nous l'avons vu précédemment la

couche dense électrolytique en zircone stabilisée reste la plus difficile à réaliser. Dans un premier temps, nous présenterons les procédés de fabrication des électrolytes, d'épaisseur comprise entre 100-200  $\mu\text{m}$ , pour les piles dites de première génération. Puis nous nous intéresserons plus particulièrement aux techniques de fabrication des électrolytes de seconde génération, dont l'épaisseur est comprise entre 5-40  $\mu\text{m}$ .

### I.2.3.1 Electrolyte de première génération

#### I.2.3.1.a Frittage

Les composants des S.O.F.Cs sont le plus généralement produits par une série de procédés coûteux et longs à base de frittage de poudres céramiques, nécessitant de nombreuses étapes de fabrication et plusieurs phases de montée et descente en température. De plus, les températures nécessaires au frittage des poudres de zircone stabilisée sont relativement élevées (1400 °C). Cependant, ces techniques permettent d'élaborer des dépôts totalement denses d'épaisseurs comprises entre 50-200  $\mu\text{m}$  [27] [28] [29] [30]. Industriellement, il s'agit de la technique la plus utilisée à l'heure actuelle. La différence entre ces procédés réside dans les méthodes d'élaboration de la pièce à cru avant frittage et les techniques de chauffage.

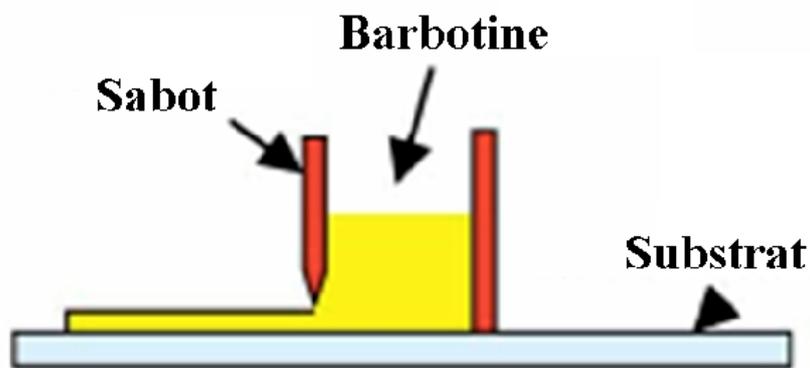


Fig. I.5 : Principe du coulage en bande [28].

L'une des techniques les plus utilisées est celle du coulage en bande, qui consiste à étaler une barbotine à l'aide d'un sabot qui permet de déposer des couches d'épaisseurs régulières sur de grandes surfaces (Fig. I.5). La barbotine est composée de la poudre céramique à fritter, d'eau distillée, d'un liant et d'un plastifiant. Les couches ainsi élaborées sont ensuite frittées dans des fours à des températures avoisinant les 1200-1400°C pendant

environ 4 heures. Les microstructures observées sur la Fig. I.6, présentent des structures granulaires denses où les quelques porosités sont cantonnées aux joints de grains [27] [28].

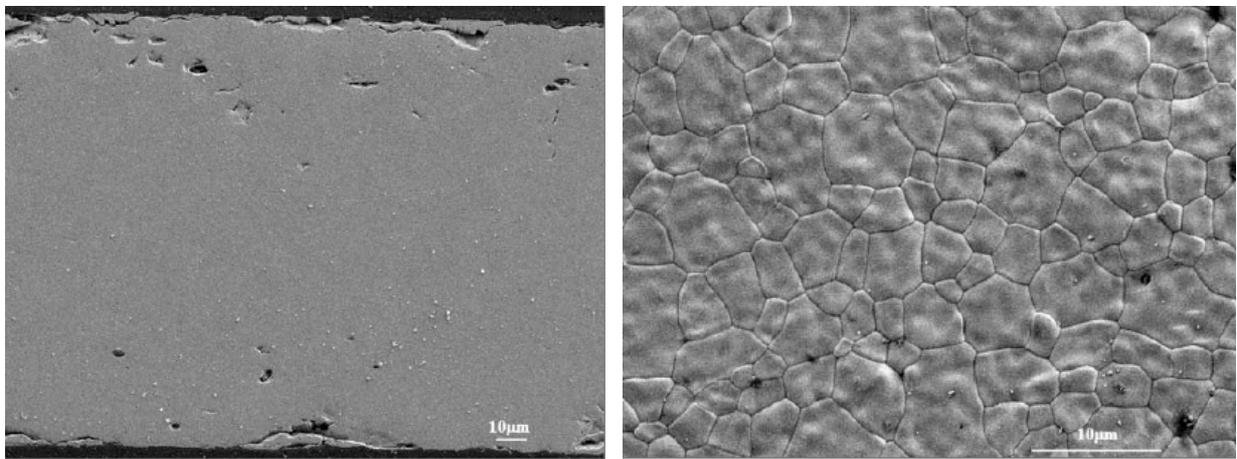


Fig. I.6 : Micrographies, à deux grandissements différents, d'un dépôt électrolytique en zircone yttrée obtenu par coulage en bande puis fritté [27].

Les procédés de frittage permettent donc l'élaboration de couches denses d'Y.S.Z. avec de très bonnes propriétés, cependant ils ne permettent pas, ou très difficilement, l'élaboration de dépôts inférieurs à 50 µm. De plus, la réalisation de la cellule complète nécessite de nombreuses opérations, ce qui en fait une technique relativement coûteuse et peu adaptée à la fabrication des électrolytes de seconde génération.

#### I.2.3.1.b Projection thermique au moyen d'une torche à plasma

En projection plasma, les dépôts sont formés de couches successives de lamelles fondues qui se chevauchent pour former un dépôt de quelques centaines de micromètres à plusieurs millimètres [31-36]. Ce procédé consiste conventionnellement à injecter des

particules micrométriques céramiques ou métalliques (généralement comprises entre 20 et 100  $\mu\text{m}$  selon les matériaux projetés), par le biais d'un gaz porteur, dans un jet de plasma. Là, les particules sont accélérées et partiellement ou totalement fondues avant d'impacter sur le substrat. Chaque particule projetée se solidifie rapidement et indépendamment des autres, sur la surface de projection. La difficulté réside dans le fait qu'il faut d'une part bien fondre les poudres injectées dans le plasma tout en gardant leurs propriétés chimiques et électriques, et d'autre part, fabriquer un dépôt avec une microstructure en adéquation avec son utilisation (c'est-à-dire une couche imperméable au gaz dans le cas de l'électrolyte, et des couches poreuses mais avec de bonnes propriétés mécaniques dans le cas des électrodes).

La projection plasma d'arc soufflé à pression atmosphérique (A.P.S. : Atmospheric Plasma Spraying) est une technique intéressante pour la production des piles à électrolyte solide, puisqu'elle permet d'élaborer la cellule complète. Les différents dépôts de nature distincte, entrant dans la composition de la cellule, sont déposés successivement les uns sur les autres sur un substrat. Ceci évite les réactions entre la cathode et l'électrolyte pendant la fabrication. L'adhésion et la cohésion des dépôts entre eux sont généralement dues à des accrochages de type mécanique.

Cependant, la porosité résiduelle dans les dépôts céramiques peut être difficilement diminuée en dessous de 5%. Celle-ci est généralement liée aux mauvais contacts ou chevauchement inter-lamellaires, à une mauvaise fusion des particules en particulier en zircon (un noyau solide peut rester au centre de la lamelle ou peut être extrait de celle-ci lors de l'impact), ou à un mauvais étalement de ces dernières (forme déchiquetée de la lamelle). De plus, des contraintes résiduelles [37] [38] [39] sont induites pendant la formation du revêtement. Celles-ci influent sur les propriétés mécaniques et thermiques du dépôt, en se relaxant, dans le cas des céramiques, par micro voire macro fissurations. Pour répondre aux critères de qualité des électrolytes des S.O.F.Cs, il est nécessaire que la couche électrolytique déposée présente une épaisseur relativement importante (plusieurs centaines de microns à quelque mm), ou qu'un post traitement de densification soit réalisé. Ce concept a déjà prouvé sa faisabilité dans différents types d'expériences.

W.T. Ju et al (1998), ont utilisé l'A.P.S. pour élaborer les trois couches fonctionnelles d'une S.O.F.C. de type tubulaire [40]. La cathode est réalisée à partir d'une pérovskite de type  $\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{0,35}\text{MnO}_3$ . Le dépôt obtenu présente une porosité suffisante, entre 23 et 28% de l'aire,

pour fournir l'oxygène aux sites de réaction électrochimique. Par contre, l'analyse par diffraction des rayons X montre que la pérovskite est en partie amorphe, du fait de la solidification rapide des particules fondues ( $\approx 10^7$ - $10^8$  K.s<sup>-1</sup>). Cependant, après la mesure de la conductivité électrique à 1000°C égale à  $9,3 \cdot 10^4$  S.m<sup>-1</sup>, la pérovskite a retrouvé sa cristallisation du départ. Par ailleurs, l'utilisation d'une puissance de torche plasma supérieure à 30 kW a un effet défavorable sur la conductivité électrique. Ceci s'explique par la décomposition chimique de la pérovskite due à la surchauffe des particules. L'électrolyte en zircone stabilisée à l'oxyde d'yttrium (13% massique), a une bonne conductivité ionique de 7 S.m<sup>-1</sup>. Il est plus dense par rapport aux autres composants, mais il reste un électrolyte poreux (12 à 17% de porosité) d'où la difficulté de réaliser une couche mince étanche aux gaz. L'anode, réalisée à partir d'un mélange de poudres de Ni et de zircone cubique stabilisée (12% massique Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), présente une structure homogène avec une porosité de 28 à 30% suffisante pour le passage du gaz. Sa conductivité électrique varie de 10<sup>3</sup> à 10<sup>6</sup> S.m<sup>-1</sup> selon la proportion de Ni et de zircone. La cellule complète présente une tension de circuit qui augmente avec le taux des réactifs jusqu'à une valeur maximale d'environ 850 mV obtenue pour un mélange d'hydrogène et d'oxygène dans les proportions 2/1.

### I.2.3.2 Electrolytes de seconde génération

Il existe de nombreuses techniques d'élaboration adaptées à la réalisation de dépôts d'Y.S.Z. denses et de faible épaisseur et ceci sur des substrats denses ou poreux. Celles-ci diffèrent par leur vitesse de dépôt, la température du substrat pendant la réalisation du dépôt, les matériaux précurseurs utilisés, les coûts d'installation et de production, et la qualité du dépôt final. Ces techniques sont principalement basées sur l'utilisation de vapeur ou de poudres céramiques. L'intérêt de ces procédés réside également dans le fait qu'ils permettent d'obtenir des dépôts finement structurés voire nanostructurés (matériaux où la taille de grain est comprise entre 1 et 100 nm dans au moins une dimension). Cette finesse au niveau de la microstructure permet d'obtenir des propriétés améliorées par rapport aux tailles de grains micrométriques (0,1-quelques  $\mu$ m). Cette caractéristique est liée au nombre croissant d'atomes présents aux joints de grains plutôt que dans la maille cristalline.

#### I.2.3.2.a Dépôt à partir d'une phase vapeur

Il existe de nombreuses techniques de dépôts réalisées à partir de la phase vapeur. Les plus connues sont la C.V.D. (Chemical Vapor Deposition), l'E.V.D. (Electrochemical Vapor Deposition), la P.V.D. (Physical Vapor Deposition) et la P.E.C.V.D. (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition), mais ceci est loin d'être une liste exhaustive [41]. Tous ces procédés ont en commun qu'ils permettent de contrôler la composition de la phase vapeur et de former des dépôts denses nanostructurés, mais ceci avec des vitesses de dépôt relativement faibles (environ 0,1 à quelques dizaines de  $\mu\text{m.h}^{-1}$ ).

Par exemple, la C.V.D. est un procédé chimique utilisant un ou plusieurs précurseurs gazeux. Les vapeurs réactives sont transportées jusqu'à la surface du substrat où elles sont adsorbées en surface. La réaction chimique conduit à la formation d'un film solide par croissance cristalline. Des composés halogénés tels que  $\text{ZrCl}_4$  et  $\text{YCl}_3$ , des organo-metalliques tels que les alcoxides métalliques ou  $\beta$ -diketones ont été utilisés comme précurseurs [41]. La vitesse de dépôt est comprise entre 1-10  $\mu\text{m.h}^{-1}$ , suivant le taux d'évaporation et la température du substrat. Généralement le substrat employé est en silice, préchauffé entre 600-1200 °C suivant la réactivité du précurseur. Cette technique permet de réaliser des dépôts uniformes, purs, reproductibles et adhérents. Elle est particulièrement adaptée pour réaliser des dépôts sur des pièces à géométries complexes qui ne peuvent pas être réalisées par d'autres techniques. Leurs principaux inconvénients sont les hautes températures de réactions, l'utilisation de gaz corrosifs, des vitesses de dépôt peu élevées et les limitations imposées par l'utilisation d'une enceinte appelée également réacteur.

L'E.V.D., originellement développée par Westinghouse et inspirée de la C.V.D. [18-19 (15)], conduit aux mêmes inconvénients que la C.V.D., même si les vitesses de dépôt sont plus importantes (3-50  $\mu\text{m.h}^{-1}$ ). Quand à la P.V.D., elle permet d'élaborer des dépôts sur mesure, denses et exempts de fissuration et ceci sur des substrats à basses températures. Malheureusement, les vitesses de dépôt sont très faibles (de 0,25 à 2  $\mu\text{m.h}^{-1}$ ) et il reste les inconvénients liés à l'utilisation d'un réacteur sous vide. La P.E.C.V.D. permet d'obtenir des vitesses de dépôt plus rapides, de l'ordre de 10  $\mu\text{m.h}^{-1}$ , mais toujours avec les mêmes inconvénients.

Le laboratoire High Temperature and Plasma (University of Minnesota) a développé une technique en phase vapeur innovante, utilisant un jet plasma supersonique. Ceci implique l'utilisation d'une enceinte basse pression (260 Pa). Les réactifs peuvent être injectés dans la

partie divergente de la tuyère supersonique, le procédé est alors appelé S.P.J.C.V.D. (Supersonic Plasma Jet Chemical Vapor Deposition). Ceci a permis la réalisation de dépôts de Si, C, SiC, ou B<sub>4</sub>C, avec des taux de dépôt de quelques microns par heure. Le substrat doit être maintenu à une température supérieure à 500°C. Si on applique une polarisation au substrat, le taux de dépôt peut être augmenté à quelques dizaines de microns par heure. Des réactifs peuvent également être injectés après formation du plasma, on parle alors de H.P.P.D. (Hypersonic Plasma Particule Deposition). Le mélange réactif est alors accéléré à des vitesses supersoniques dans une tuyère convergente-divergente, par la différence de pression entre l'amont (80 kPa) et la chambre en aval (330 Pa). Lors de l'accélération, le mélange se refroidit et subit une trempe qui contrôle la nucléation à partir de la phase vapeur. Les nanoparticules obtenues sont projetées sur le substrat à des vitesses de quelques km.s<sup>-1</sup> réalisant grâce à la vitesse d'impact, la densification des particules déjà déposées (SiC, TiC). Ce dernier procédé permet d'obtenir des vitesses de dépôt de quelques centaines de nanomètres par minute sur des substrats en forme de disque de 20 mm de diamètre. Quelques essais sur la zircone ont semblé prometteurs.

En conclusion, ces techniques, bien que répondant au cahier des charges des électrolytes pour S.O.F.C. de seconde génération, possèdent des vitesses de dépôt relativement faibles et de forts coûts d'installation (enceinte) et de fonctionnement (dépôt sous vide).

#### I.2.3.2.b Dépôts à partir de poudre

Au DLR de Stuttgart en Allemagne, l'équipe de R. Henne a mis au point un procédé, permettant de déposer les différents éléments d'une cellule [42] [43], par projection plasma d'arc soufflé à pression réduite (L.P.P.S. : Low Pressure Plasma Spraying ou D.C.V.P.S. : Direct Current Vacuum Plasma Spraying). L'utilisation d'une enceinte à pression réduite associée à une tuyère de Laval, permet de réaliser des jets de plasma supersoniques (2000-3000 m.s<sup>-1</sup>). Les poudres utilisées sont un peu plus fines qu'en projection conventionnelle (Tableau I.3).

Tableau I.3 : Poudres utilisées par Henne et al. pour l'élaboration de S.O.F.Cs par projection plasma d'arc soufflé à pression réduite [43].

|        |     |                          |                           |   |
|--------|-----|--------------------------|---------------------------|---|
| Poudre | NiO | ZrO <sub>2</sub> -7 %mol | ZrO <sub>2</sub> -10 %mol | (La <sub>0,8</sub> Sr <sub>0,2</sub> ) <sub>0,98</sub> MnO <sub>3</sub> |
|--------|-----|--------------------------|---------------------------|---|

|               |          | Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |          |
|---------------|----------|-------------------------------|--------------------------------|----------|
| Dépôt         | Anode    | Electrolyte                   | Electrolyte                    | Cathode  |
| granulométrie | 10-25 μm | 5-25 μm                       | 2-35 μm                        | 20-40 μm |

Les particules, injectées dans ces jets extrêmement rapides, pourraient atteindre des vitesses de l'ordre de 800 m.s<sup>-1</sup>, ce qui permet de fabriquer des dépôts denses relativement fins. Ces derniers sont réalisés sur un substrat métallique poreux, qui supporte l'ensemble de la pile, et apporte la résistance mécanique à l'architecture. Les dépôts présentent une épaisseur de 30 μm pour l'électrolyte et de 30 à 50 μm pour les électrodes. La taille totale de la cellule est donc comprise entre 100 et 120 μm.

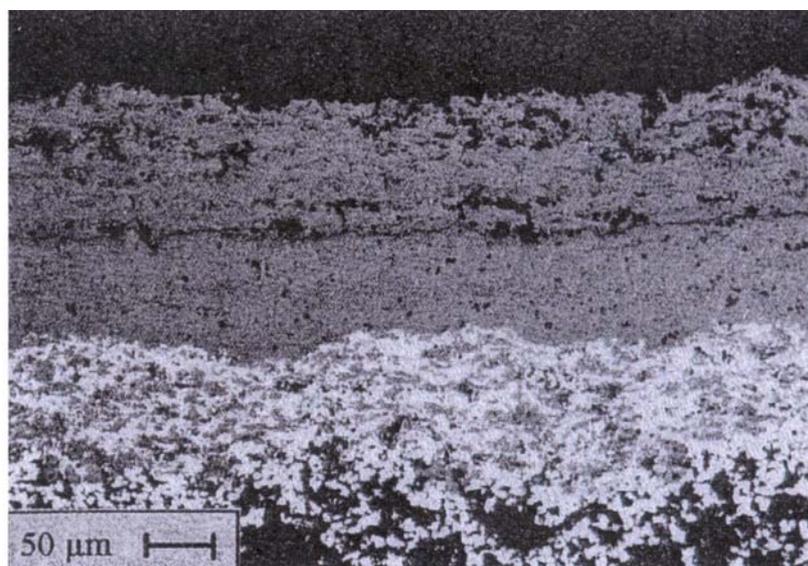


Fig. I.7 : Cellule S.O.F.C. élaborée par L.P.P.S. : anode couche inférieure, électrolyte couche intermédiaire et cathode couche supérieure [43].

Le procédé T.T.P.S. (Triple Torch Plasma Spraying) peut également être utilisé pour la production d'une cellule S.O.F.C. complète [44]. Cette technique, qui consiste à employer trois sources plasma D.C. montées dans une chambre à pression réduite, permet de projeter des poudres plus fines qu'en projection conventionnelle ou des précurseurs liquides. Ceux-ci sont injectés juste au dessus de la zone où coalescent les trois plasmas (Fig. I.8). L'anode, de 300 μm d'épaisseur, en Ni et zircone cubique stabilisée, est obtenue en injectant simultanément des poudres de NiO et Y.S.Z. dans des proportions 40/60% en volume. Le NiO est réduit à la température de fonctionnement de la pile. L'électrolyte en Y.S.Z. (14,6% massique de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) présente, quant à lui, une épaisseur comprise entre 40 et 70 μm et une porosité de 0,5%. La porosité engendrée par cette méthode est largement inférieure à celle

obtenue en projection plasma D.C. conventionnelle (A.P.S.). La cathode est réalisée en utilisant un processus C.V.D. assisté par plasma, à partir d'un mélange aqueux de nitrate de Sr, La et Mn à  $0,35 \text{ mol.L}^{-1}$  (précurseurs liquides bon marché). Le dépôt résultant est une pérovskite pure de manganèse, lanthane et strontium [44]. D'épaisseur variant de 160 à 200  $\mu\text{m}$ , il est formé en 30 min sur l'électrolyte. Les performances de la pile sont 1V de tension en circuit ouvert et une densité de puissance de  $3,25.10^3 \text{ V.m}^{-2}$  à  $900^\circ\text{C}$ .

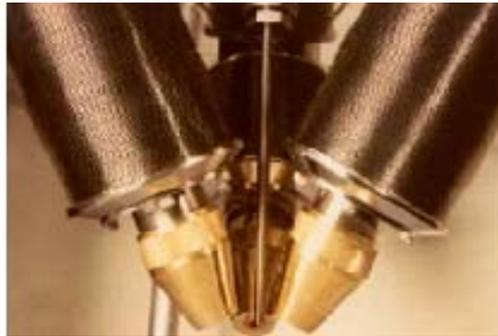


Fig. I.8 : Principe d'injection des précurseurs du T.T.P.S.

Toutes ces techniques, bien que très encourageantes, présentent comme précédemment l'inconvénient de travailler à basse pression et donc dans des enceintes refroidies.

Comme nous l'avons vu également, la projection par plasma atmosphérique (A.P.S.) présente de nombreux avantages (coûts d'installation et de production concurrentiels, rapidité de réalisation des dépôts, possibilité de réaliser l'intégralité de la pile, travail à pression atmosphérique...), mais ne permet pas de réaliser les épaisseurs d'électrolyte de seconde génération. Il est donc intéressant d'adapter cette technique afin de permettre la réalisation de dépôts finement structurés de faible épaisseur. La difficulté est alors d'injecter des particules de taille nanométrique ou submicronique dans le plasma. En effet, le débit de gaz porteur nécessaire pour leur donner une quantité de mouvement suffisante à leur pénétration dans le plasma ( $> 80 \text{ L.min}^{-1}$ ), perturberait trop ce dernier. Comme cela est illustré sur la Fig. I.9 où l'injection interne de seulement  $8 \text{ l.min}^{-1}$  d'Ar, dans un injecteur de 1,8 mm de diamètre interne, dévie un jet de plasma Ar-H<sub>2</sub> ( $45\text{-}15 \text{ l.min}^{-1}$ ) fonctionnant à 600 A avec une tuyère de diamètre interne 7mm. Deux méthodes peuvent cependant être employées pour atteindre ce but [45].

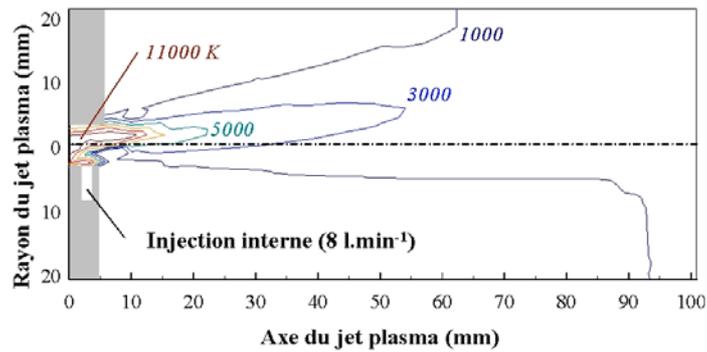


Fig. I.9 : Représentation 2D d'une modélisation numérique des perturbations du jet plasma entraînées par un débit de gaz porteur trop important [45].

La première consiste à projeter des particules nanométriques agglomérées pour former des particules « classiques » de projection de diamètre 20 à 60  $\mu\text{m}$ . En adaptant les conditions de projection, seule la périphérie des particules est fondue et le dépôt obtenu après impact est constitué d'une nanostructure au sein d'un « ciment » fondu. Les propriétés thermophysiques présentent alors des distributions bimodales. Cependant, comme pour la projection conventionnelle, les épaisseurs obtenues sont de quelques centaines de microns.

La seconde solution consiste à ne plus utiliser un gaz porteur, mais un liquide porteur.

### I.3 Injection de liquide dans un plasma

Dans ce chapitre, nous présenterons les différents travaux qui ont utilisé l'injection de liquide dans un plasma. Deux voies liquides d'injection des matériaux peuvent être employées : les précurseurs liquides (composé chimique, contenant le matériau à déposer, mis en solution) et les suspensions (particules maintenues dispersées dans un liquide à l'aide d'un dispersant).

#### I.3.1 A partir de précurseurs liquides

L'injection de précurseurs liquides dans des flammes, puis des jets plasma, a d'abord été envisagée comme un moyen simple et peu coûteux de produire des particules nanométriques. Boër et al. [46] ont ainsi produit des poudres de tailles comprises entre 15 et 70 nm par pyrolyse d'aérosols. Des précurseurs (alcoxydes, acétates...) mis en solution dans un solvant (l'acide acétique ou des alcools) sont injectés dans une flamme  $\text{O}_2\text{-H}_2$ . Les poudres sont ensuite collectées au moyen de filtres électrostatiques. Des poudres céramiques diverses

peuvent ainsi être obtenues :  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ , des spinelles comme  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$ , ou des pérovskites tel que  $\text{LaSrMnCoO}_3$ .

Karthikeyan et al [47] [48], ont également utilisé des sels précurseurs (isopropoxide, butoxide, acétates, oxalates et nitrates) pour fabriquer des nanopoudres (Fig. I.10). Les sels sont dissous, soit dans des solvants organiques (isopropanol ou butanol par exemple), soit dans de l'eau, avant d'être injectés par atomisation dans une flamme ou dans un jet plasma. Les gouttes de liquide après atomisation sont de taille micrométrique. Dans le plasma, le solvant est d'abord évaporé, puis il y a condensation du précurseur et réaction de synthèse, suivie d'une phase de nucléation-croissance des grains. Ces nano particules sont fondues et accélérées, puis collectées sous forme d'un dépôt sur un substrat (Fig. I.11). Ceux-ci sont poudreux avec une faible cohésion dans le cas d'utilisation de précurseurs organométalliques. Le taux de déposition est d'environ 20 mg/min. Les dépôts sont nettement plus denses et adhérents avec les solutions aqueuses, produisant des hydroxydes. Ces derniers nécessitent un traitement thermique pour obtenir des dépôts d'oxydes. En l'absence de substrat, on produit alors des nanopoudres. Par exemple les particules céramiques ainsi produites ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ ) ont une taille comprise entre 1 et 150 nm.

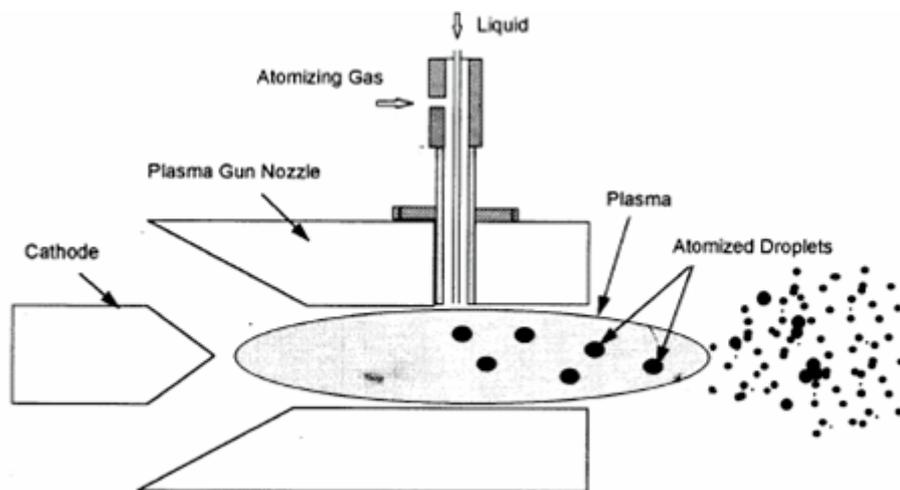


Fig. I.10 : Injection de précurseurs liquides dans un plasma d'arc soufflé [47].

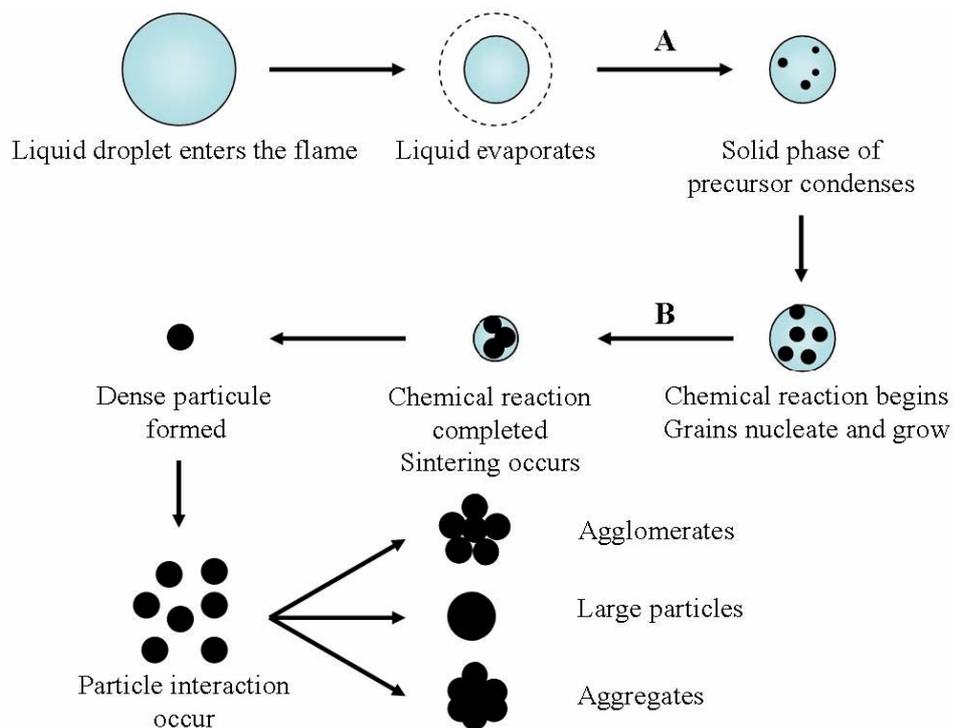


Fig. I.11 : Schéma de synthèse de particules par injection d'une solution de précurseurs dans un jet de plasma [47].

Kolman et al. [49] ont utilisé un procédé de T.P.C.V.D. (Thermal Plasma Chemical Vapor Deposition) où un précurseur liquide est injecté dans un plasma à courant continu (D.C.) ou radio fréquence (R.F.). Comme précédemment, le solvant est évaporé et les précurseurs sont décomposés pour former des radicaux (comme C, CH) qui se condensent sur le substrat pour former le dépôt (principalement diamant). La couche limite proche du substrat, très fine (quelques dixièmes de millimètres à quelques millimètres car proportionnelle à  $v^{-0.5}$  où  $v$  est la vitesse du jet plasma), permet d'obtenir des gradients de température et de concentration élevés, favorisant un taux de dépôt important par rapport à la CVD classique.

Xie and al [50] ont développé l'injection de solutions de précurseurs (Solution Precursor Plasma Spray : S.P.P.S.) pour élaborer des barrières thermiques en zircone stabilisée sous forme tétragonale non transformable (Y.S.Z., 7% massique  $Y_2O_3$ ), [50-54]. Dans ce procédé, un précurseur chimique aqueux est injecté dans un plasma d'arc à pression atmosphérique (A.P.S.) par injection pneumatique (atomisation du liquide précurseur sous forme de fines gouttelettes de taille comprise entre 20 et 50 $\mu$ m, ayant des vitesses supérieures à 100 m.s<sup>-1</sup> [55]) (Fig. I.12).

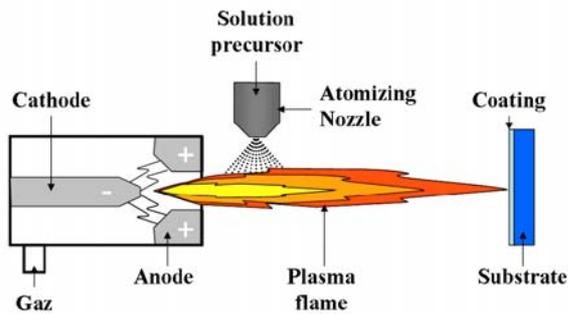


Fig. I.12 : Principe de l'injection de solution précurseur dans un plasma d'arc soufflé (S.P.P.S) [50].

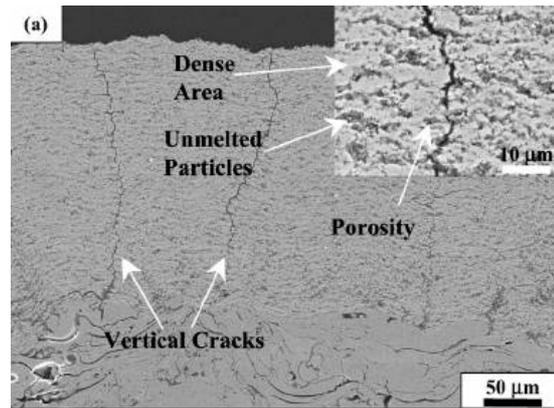


Fig. I.13 : Micrographies d'un dépôt pour barrière thermique en zircone yttriée (7Y.S.Z.) réalisé par S.P.P.S. [50].

Les conditions de projection plasma (puissance et débit gaz plasmagènes) sont comparables à celles employées en projection A.P.S. conventionnelle (projection de poudre). Le précurseur aqueux contient des sels d'yttrium et de zirconium. La céramique est produite par pyrolyse du précurseur avant d'atteindre la cible et dans certain cas après avoir atteint la surface. Les dépôts réalisés sur des substrats en superalliage polycristallin à base nickel présentent bien la structure tétragonale non transformable souhaitée. La matrice du dépôt est constituée de lamelles fondues ultra fines (0,5 à 5 µm de diamètre) et de particules infondues (incluant le précurseur non pyrolysé) formées dans le plasma (Fig. I.13) (Fig. I.14).

La structure des dépôts obtenue par S.P.P.S. (Fig. I.14) est assez semblable à celle pouvant être réalisée par projection A.P.S. conventionnelle (Fig. I.15), si ce n'est un effet d'échelle. Le diamètre des lamelles fondues produites par S.P.P.S. est compris entre 0.5 et 5 µm, contre 50 à 100 µm en projection conventionnelle. Les porosités et les particules infondues sont localisées préférentiellement à la limite entre deux passages consécutifs de la torche [54] (Fig. I.14).

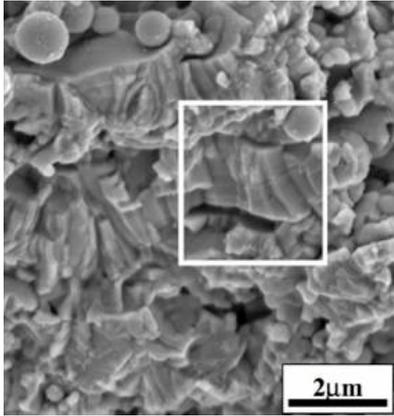


Fig. I.14 : Micrographie d'une fracture d'un dépôt réalisé en 7Y.S.Z. par S.P.P.S. [50].

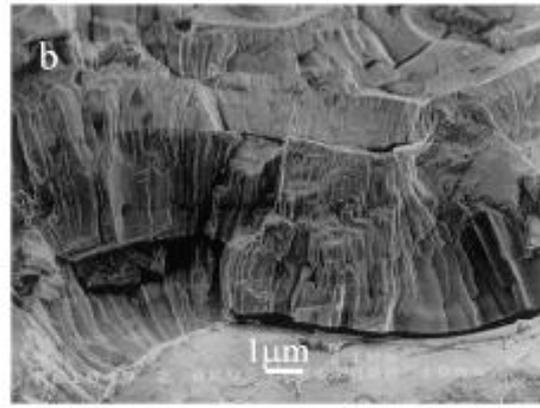


Fig. I.15 : Micrographie d'une fracture d'un dépôt réalisé en projection A.P.S. conventionnelle.

### I.3.2 A partir de suspensions

Une possibilité pour injecter des particules solides de faible diamètre est de les mettre en suspension dans un liquide. Celui-ci peut ensuite être injecté dans un jet de plasma à l'aide d'un nébuliseur adapté (formant des gouttes des suspensions de 100 à 300 µm de diamètre). Le procédé Suspension Plasma Spraying (S.P.S.) a fait l'objet d'un brevet (Boulos, Gitzhofer) [56]. Il consiste à injecter, par atomisation, des suspensions céramiques dans un plasma de type radio fréquence (Fig. I.16). Ce type de torche plasma à couplage inductif est dépourvu d'électrodes. Il permet l'injection axiale des matières premières (gaz, liquide, poudre) et de travailler en atmosphère oxydante. Les températures du jet de plasma obtenues sont comprises entre 5000 et 10 000K et les vitesses du jet sont classiquement 20 à 30 fois plus faibles que celles obtenues avec un plasma d'arc soufflé c.a.d inférieures à 100 m.s<sup>-1</sup>. Ceci est principalement dû aux grands diamètres des tuyères utilisées (35 à 50 mm contre 6 à 8 mm en projection D.C. pour la même puissance dissipée). Le solvant contenu dans les gouttes est évaporé, ce qui provoque un regroupement des particules incluses dans celles-ci. Ces agglomérats sont ensuite fondus et accélérés comme en projection conventionnelle. Des dépôts poreux sont fabriqués avec des torches de type PL50 (diamètre interne 50 mm), tandis que des dépôts très denses sont élaborés en utilisant des torches de plus petit diamètre, comme la PL35 (diamètre interne 35mm), combinées à une tuyère de Laval supersonique (Fig. I.17). Dans ce cas, le solvant est évaporé et les agglomérats sont fondus dans la partie aval de la tuyère, c. a. d. avant que les gouttes liquides soient accélérées dans la tuyère. Le plasma est généré par des torches radio-fréquence PL 50 ou PL 35 (Tekna Plasma Syst. Inc.) qui fonctionnent à une fréquence de 3 MHz. La suspension est amenée jusqu'à l'injecteur

pneumatique à l'aide d'une pompe péristaltique. La buse d'injection envoie directement le jet atomisé au cœur du plasma inductif (Fig. I.16). Avec ce montage expérimental et des conditions opératoires voisines, des dépôts d'hydroxyapatite [57] et des éléments de piles à combustible (S.O.F.Cs) [58] ont également été réalisés.

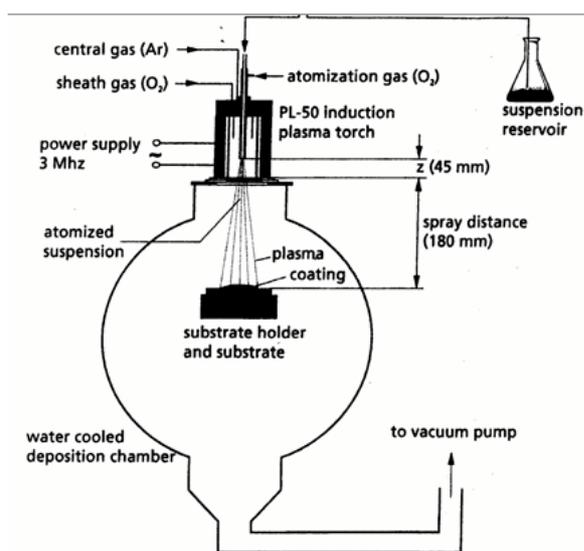


Fig. I.16 : Schéma expérimental du S.P.S. (Suspension Plasma Spraying).

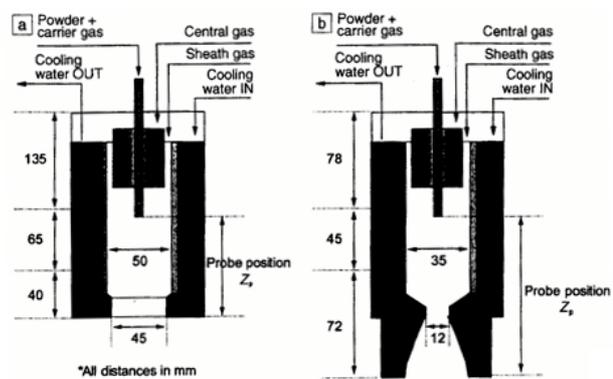


Fig. I.17 : Torche PL50 et PL35 avec tuyère de Laval

Par contre, lors de la mise en œuvre d'un plasma d'arc soufflé, deux points importants doivent être soulignés. Premièrement, l'injection ne peut être que radiale en sortie de tuyère. Ensuite, la vitesse d'écoulement (subsonique) est comprise entre 600 et 2200 m.s<sup>-1</sup>, ce qui signifie que le jet de plasma peut participer à la dispersion en gouttelettes des gouttes ou du jet injecté.

Blazdell et Kuroda [59] utilisent un injecteur semblable à ceux utilisés dans une imprimante à jet d'encre continu, pour injecter les suspensions au cœur d'un jet de plasma d'arc soufflé (Fig. I.18). Celles-ci, constituées de particules submicroniques céramiques, sont injectées sous l'effet d'une pression appliquée (jusqu'à 0,5 MPa) à travers un trou de 50  $\mu\text{m}$  de diamètre. Un cristal piézoélectrique superpose une onde de pression qui va provoquer la fragmentation du jet de liquide en gouttelettes individuelles d'environ 100  $\mu\text{m}$  de diamètre. L'étude du traitement thermique de ces gouttes par le jet de plasma a permis de montrer que pour obtenir un traitement efficace des particules dans le cas d'un jet de plasma composé d'argon, des intensités de courant supérieures à 1000A étaient nécessaires. Dans ce cas là, une majorité de lamelles de zircone sont recueillies sur le substrat (en acier inox poli), synonyme du bon traitement thermique des particules. Avec un mélange plasmagène argon-hydrogène (40-10  $\text{NL}\cdot\text{min}^{-1}$ ), des résultats identiques sont observés mais pour une intensité de courant d'arc de seulement 600A. La majorité des diamètres de lamelles collectées étaient inférieurs à 5  $\mu\text{m}$ .

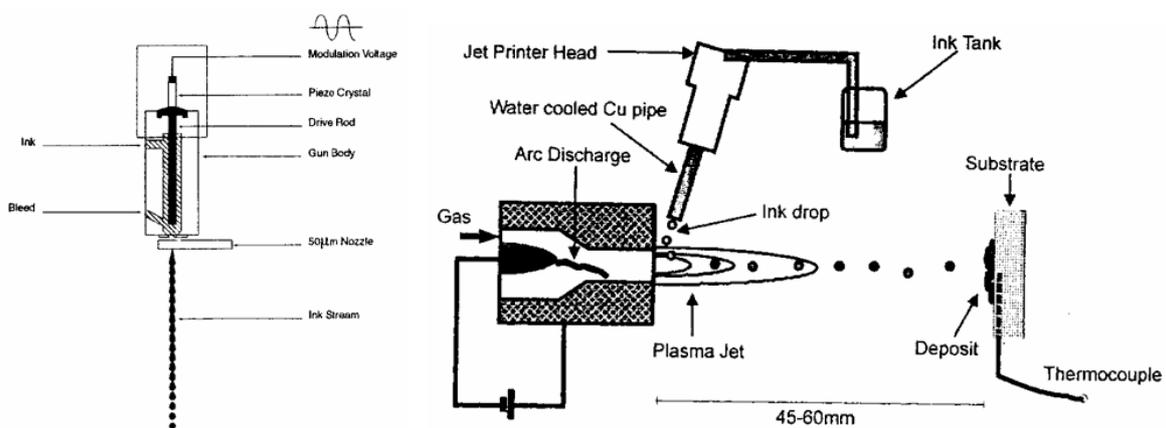


Fig. I.18 : Description du montage expérimental de Kuroda et al [59].

Un procédé relativement semblable à celui employé par Kuroda a été développé à la même époque au laboratoire des Sciences des Procédés Céramiques et de Traitements de Surfaces (S.P.C.T.S.) de l'Université de Limoges par K. Wittmann Ténèze [1]. Celui-ci consiste à injecter de façon mécanique à travers un trou de 150  $\mu\text{m}$  de diamètre, une suspension céramique dans un plasma d'arc soufflé à pression atmosphérique [1] (Fig. I.19).

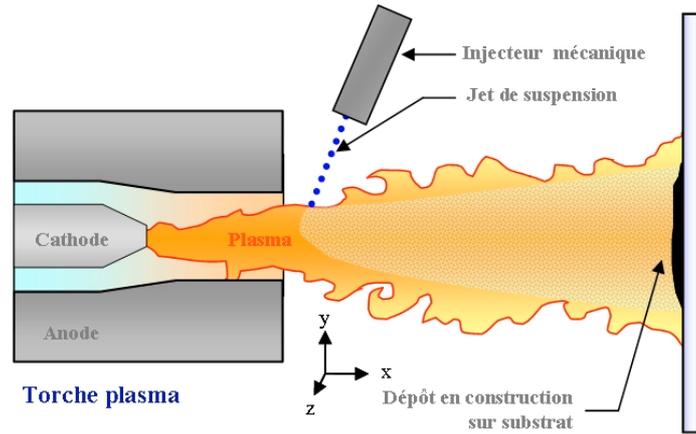


Fig. I.19 : Principe de Projection plasma de suspension du laboratoire S.P.C.T.S.

L'avantage du procédé est qu'il nécessite peu de modifications des installations industrielles existantes. Des études préliminaires, notamment par spectroscopie d'émission, sur la pénétration d'un jet d'eau dans un jet de plasma d'arc soufflé ont mis en évidence la rapidité du traitement thermique du liquide injecté par le jet de plasma et la chute de température du plasma relativement faible ( $\sim 1000\text{K}$ ). Après moins de 10 à 15 mm de la sortie de tuyère, l'eau est complètement vaporisée et transformé en un plasma argon-oxygène-hydrogène uniforme (Fig. I.20) (le plasma retrouve sa symétrie de distribution de température). Une suspension d'alumine de taille moyenne 300 nm, chargée à 20% massique a été réalisée puis injectée. La collecte des particules en vol a permis de mieux de comprendre le mécanisme global de traitement de la suspension par le jet plasma et de déterminer les paramètres influents de celui-ci sur le traitement thermique et dynamique des particules.

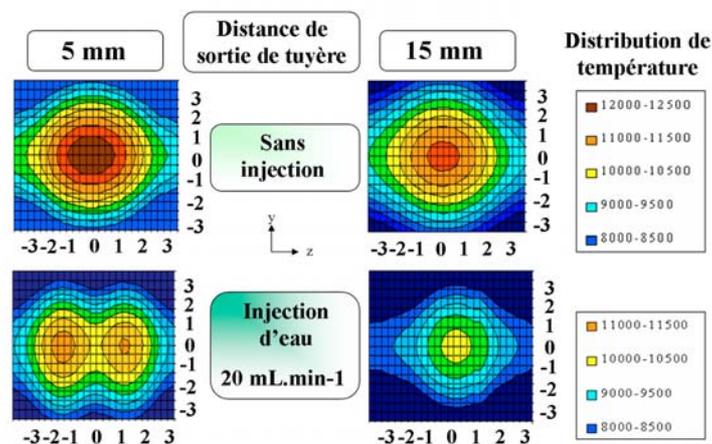
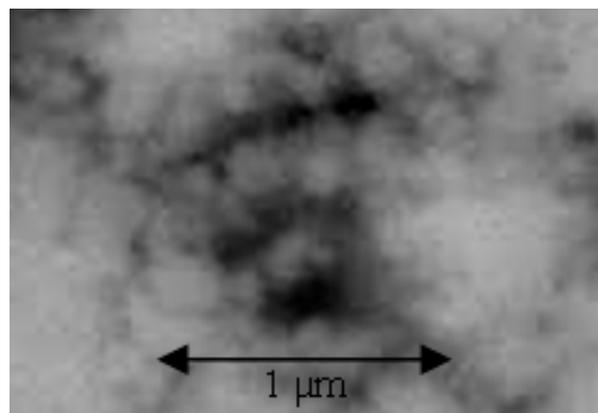


Fig. I.20 : Distribution 2D (axes gradués en mm) de la température (K) du plasma (Ar-H<sub>2</sub> (45-15 l.min<sup>-1</sup>), I = 400 A, V = 61 V et un diamètre interne de tuyère 6 mm) à 5 mm et 15 mm de sortie de tuyère avec et sans injection d'eau.

J. Fazilleau [2], qui a poursuivi les travaux de K. Wittmann-Ténèze, a fait de même avec de la zircone cubique stabilisée à l'oxyde d'yttrium (12% massique d' $Y_2O_3$ ). Des cordons épais relativement denses, d'une quarantaine de microns d'épaisseur, ont ainsi été réalisés avec succès, où aucune structure de type lamellaire ne peut être observé (Fig. I.21). A l'intérieur des porosités, on retrouve de petites particules solidifiées ou recondensées certainement à l'origine de celles-ci. J. Fazilleau a également montré par une série de calculs l'importance de la taille des particules sur le traitement thermique et dynamique des particules dans un plasma Ar- $H_2$  ( $45-15 \text{ l.min}^{-1}$ ),  $I = 500 \text{ A}$ ,  $V = 58 \text{ V}$  et avec une tuyère de diamètre interne 6 mm (Fig. I.22). Les particules de très petit diamètre ( $0,1 \mu\text{m}$ ) suivent très rapidement la vitesse du jet plasma, atteignant leur vitesse maximum de  $490 \text{ m.s}^{-1}$  en  $3 \mu\text{s}$  puis sont très rapidement vaporisées. Pour des particules de plus grande taille ( $5 \mu\text{m}$ ), une vitesse maximum plus faible ( $230 \text{ m.s}^{-1}$ ) est atteinte dans un délai plus long ( $250 \mu\text{s}$ ), mais les particules conservent plus longtemps cette vitesse. A la distance de collecte standard pour ce procédé, la distribution de vitesse des particules ( $0,1$  à  $5 \mu\text{m}$ ) est comprise entre  $200$  et  $350 \text{ m.s}^{-1}$ . A cette distance de collecte, les particules de diamètre inférieur à  $0,8 \mu\text{m}$  sont totalement ou partiellement vaporisées et celles de diamètre compris entre  $0,8$  et  $5 \mu\text{m}$  sont totalement fondues. Tous ceci montre l'importance primordiale de la répartition granulométrique des particules, le comportement des particules étant très différent selon leur taille, ce qui explique les résultats observés (Fig. I.21).



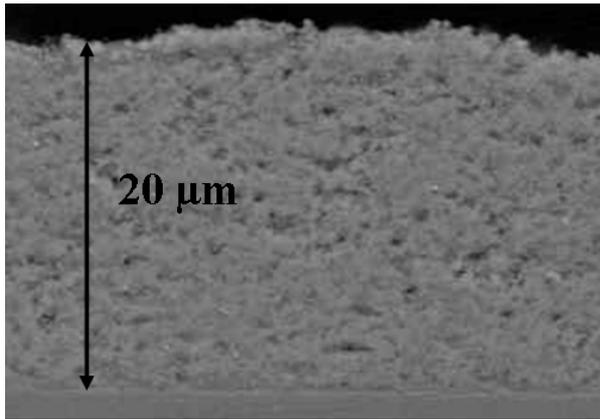
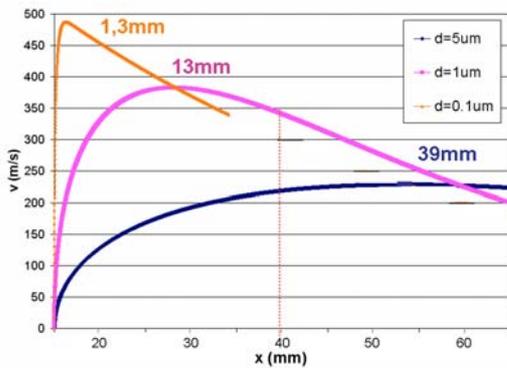
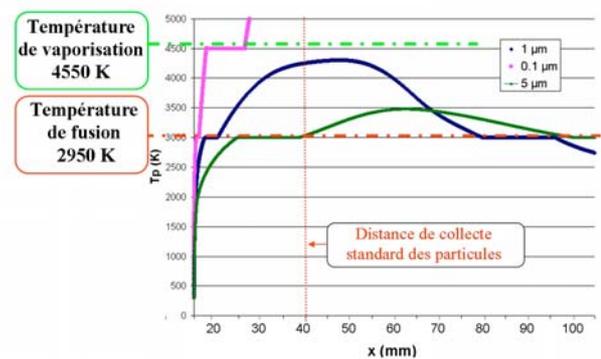


Fig. I.21 : Micrographies d'un cordon épais en zircone yttrée (Y.S.Z., 12% en masse  $Y_2O_3$ ), obtenue par injection de suspension dans un plasma d'arc soufflé à pression atmosphérique, à deux grossissements différents.



(a)



(b)

Fig. I.22 : Historique du traitement dynamique (a) et thermique (b) des particules en fonction de leur taille et de leur distance en aval de sortie de tuyère (x en mm) [2].

Le but de cette thèse est donc de comprendre, développer et optimiser ce procédé pour réaliser des dépôts d'Y.S.Z. adaptés aux électrolytes de seconde génération et d'effectuer un travail préliminaire sur l'élaboration des autres composants de la pile, c'est à dire l'anode et la cathode.

## I.4 Les suspensions

### I.4.1 Composition d'une suspension

Une suspension stable est constituée de particules solides maintenues dispersées dans un liquide à l'aide d'un dispersant (Fig. I.23).

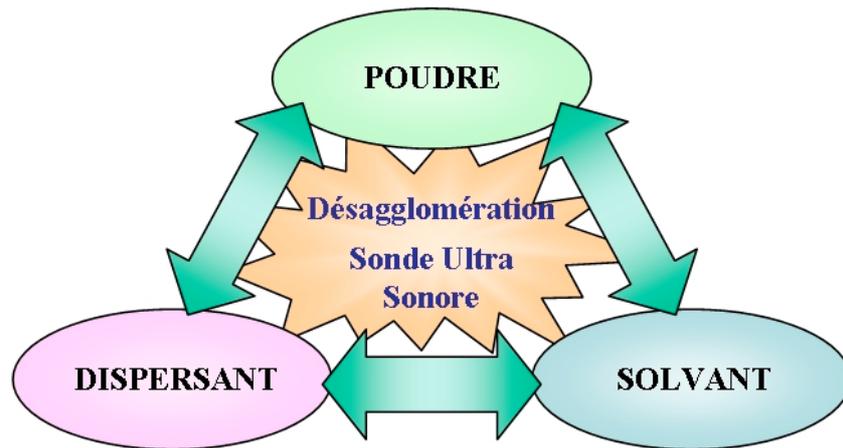


Fig. I.23 : Principe d'une suspension.

L'homogénéisation, la dispersion et la stabilité des particules dans un liquide sont donc des étapes importantes dans le processus de projection d'une suspension dans un jet de plasma. Elles influencent les propriétés finales du dépôt telles que la microstructure, la porosité, l'épaisseur, les phases cristallines,... L'instabilité de la suspension entraîne l'agglomération, la coagulation ou la floculation des particules, rendant la projection impossible.

#### I.4.1.1 Les poudres

Les propriétés chimiques et physiques de surface des particules contrôlent les mécanismes d'adsorption d'espèces et les mécanismes de dissolution. C'est elles qui vont gouverner les propriétés de dispersion, d'homogénéité et le comportement rhéologique des suspensions. Les caractéristiques physiques d'une poudre sont l'état d'agglomération, la forme et la distribution granulométrique des particules, la masse volumique (densité) et la surface spécifique. Les propriétés chimiques représentent la nature chimique de la surface et les impuretés. Ces dernières peuvent affecter la densification et les propriétés finales (formation d'une seconde phase, pores,...).

Suivant leur taille, la nature de leur surface et leur environnement, ces particules peuvent rester individualisées, former des groupes faiblement liés (des agglomérats) ou fortement liés (des agrégats). Les particules céramiques, dont la surface est généralement hydratée, ont une tendance à l'agglomération sous l'influence des forces de Van der Waals. L'élimination des agglomérats et des agrégats nécessite une étape préliminaire de désagglomération et de dispersion. Celle-ci est généralement effectuée par étuvage (pour éliminer l'eau en surface des particules), par broyage (pour casser mécaniquement les groupes de particules), et/ou onde de choc (ultra-son par exemple).

Typiquement, les poudres utilisées pour la projection plasma de suspension ont un diamètre inférieur à 5  $\mu\text{m}$ . La surface spécifique peut alors varier de quelques  $10^{-4} \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  à plusieurs  $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ , puisqu'elle dépend de la taille et de la densité de la poudre. La surface spécifique prend en compte la forme, la rugosité de surface et l'éventuelle porosité des particules. Plus celle-ci est élevée, plus la poudre aura tendance à avoir une forte agglomération. La distribution granulométrique et la forme des particules joueront un rôle prépondérant sur la rhéologie de la suspension [1] [2].

#### I.4.1.1.a La zircone yttrée

La zircone,  $\text{ZrO}_2$  est une céramique qui peut être produite à partir de la baddeleyite où elle se trouve sous sa forme quasiment pure ou combinée à la silice dans le silicate de zirconium (ou zircon)  $\text{ZrSiO}_4$ . La zircone pure ( $\text{ZrO}_2$ ) est caractérisée par son polymorphisme et se présente sous trois formes cristallographiques [Fig. I.24]. De la température ambiante jusqu'à  $1173^\circ\text{C}$ , la zircone se trouve sous forme monoclinique (m), puis sous forme quadratique (appelée également tétragonale) (t) entre  $1170^\circ\text{C}$  et  $2370^\circ\text{C}$ . La transformation de phase entre la phase monoclinique et tétragonale est similaire à une transformation martensitique et la forme quadratique peut se retrouver sous deux types de structures différentes, une structure de type  $\text{CaF}_2$  légèrement déformée et une autre tétragonale primitive de type  $\text{HgI}_2$ . Au delà de  $2370^\circ\text{C}$  et jusqu'à son point de fusion vers  $2710^\circ\text{C}$ , la zircone se présente sous sa forme cubique (c) de type fluorine ( $\text{CaF}_2$ ), soit cubique faces centrées

(Fig. I.25). Sous cette dernière forme, la zircone est un bon conducteur ionique du fait de la forte concentration en lacunes d'oxygène [60].

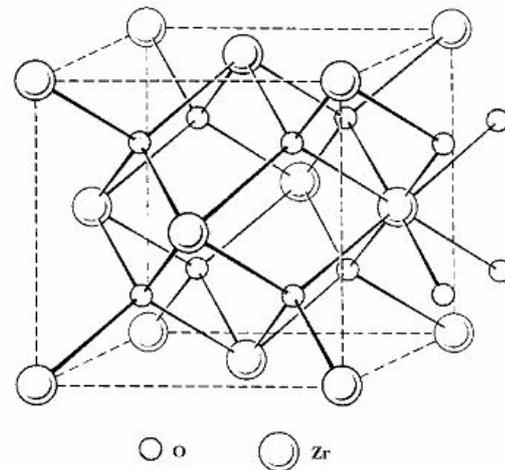
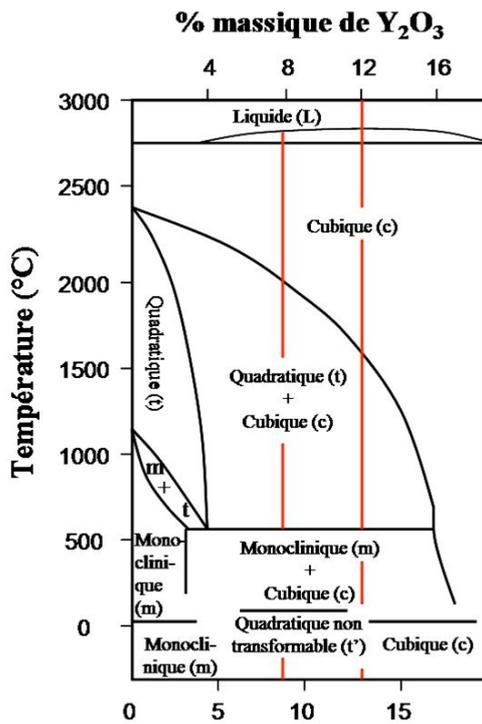


Fig. I.24 : Diagramme de phase ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Fig. I.25 : Structure cubique de la zircone.

Cependant, la phase cubique n'est pas stable à la température ambiante et le retour de la phase cubique à la phase monoclinique moins dense, s'effectue avec une augmentation de volume de l'ordre de 3 à 5 %, ce qui provoque des fissurations [60-62]. Cette anomalie dilatométrique provoque un effritement du matériau au cours de la transition et rend donc impossible la fabrication de pièces mécaniques à base de zircone pure. Ceci rend l'utilisation de la zircone pure inintéressante. Il faut donc stabiliser la forme cubique à la température ambiante.

Cette stabilisation de la phase cubique à température ambiante peut être réalisée par création de solutions solides de substitution où l'ion Zr<sup>4+</sup> est remplacé par des cations de valence inférieure (Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Y<sup>3+</sup>,...). L'équilibre des charges est respecté par la présence de lacunes anioniques, d'où une sous stœchiométrie en oxygène. Ceci permet de relaxer la structure et d'obtenir soit la phase cubique soit la phase tétragonale non transformable stabilisées (en fonction du pourcentage de dopant) à la température ambiante. La forte

concentration en lacunes d'oxygène 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 [7] [63-66]. Notons que la zircone a naturellement 4,1 % de lacunes d'oxygène.

Généralement, le dopage est réalisé avec de l'oxyde d'yttrium:  $Y_2O_3 \rightarrow 2Y'_{Zr} + V_o^{\circ\circ} + 3O_o^x$  avec la notation de Kroger Vink ( $V_o^{\circ\circ}$  est la concentration de lacunes anioniques). La poudre de zircone stabilisée à l'oxyde d'yttrium s'appelle alors Ytria Stabilized Zirconia (Y.S.Z.) ou zircone partiellement stabilisée à l'oxyde d'yttrium (Partially Ytria Stabilised Zirconia : P.Y.S.Z.), lorsqu'elle est sous forme tétragonale non transformable (Fig. I.24).

Le mécanisme de dopage, [67], association d'un cation 3+ avec une seule lacune en oxygène (Par exemple  $Y^{3+}$  dans  $ZrO_2$ ), est expliqué grâce à (Eqn. I.5).

$$\{Y'_M V_o^{\circ\circ}\}^{\circ} = Y'_M + V_o^{\circ\circ} \quad (\text{Eqn. I.5})$$

L'expression de la conductivité électrique dans la zircone stabilisée est donnée par les équations I.6 à 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°C ; au-delà elle devient négligeable [4] [6] [7].

$$\sigma_T = \left(\frac{A'}{W}\right) \exp\left(\frac{\Delta S_A}{k}\right) \exp\left(\frac{-\Delta H_m + \Delta H_A}{kT}\right) \quad (\text{Eqn. I.6})$$

Avec :  $\sigma_T$  la conductivité électrique totale de la zircone ( $S.m^{-1}$ ),

$W$  le nombre d'orientations des associés (-),

$\Delta S_A$  l'entropie d'association ( $J.mol^{-1}.K^{-1}$ ),

$\Delta H_A$  l'enthalpie d'association ( $J.mol^{-1}$ )

$\Delta H_m$  l'enthalpie d'activation de diffusion ( $J.mol^{-1}$ )

et :

$$A' = \left(\frac{q^2}{kW}\right) a^2 v_o N_o \exp\left(\frac{\Delta S_m}{k}\right) \exp\left(\frac{\Delta S_A}{k}\right) \quad (\text{Eqn. I.7})$$

Avec :  $q$  la charge (C),  
 $k$  la constante de Boltzmann ( $1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$ ),  
 $T$  la température (K),  
 $a$  la distance de saut d'une lacune (m),  
 $\nu_o$  la fréquence appropriée de vibration de la maille (Hz),  
 $\Delta S_m$  l'entropie d'activation de diffusion ( $\text{J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ),  
 $N_o$  le nombre de lacune.

L'énergie d'activation est donnée par l'équation suivante :

$$E_a = \Delta H_m + \Delta H_A \quad (\text{Eqn. I.8})$$

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

$$\sigma_T = A' C_M \exp\left(\frac{-\Delta H_m}{kT}\right) \quad (\text{Eqn. I.9})$$

Avec :  $C_M$  la concentration totale de dopant exprimée en fraction des sites de cations.

La conductivité ionique de la zircone stabilisée dépendant de la concentration en masse de dopant utilisée, une conductivité maximale est atteinte lorsque la stabilisation est complète avec un minimum de dopant. Pour l'oxyde d'yttrium, le pourcentage en masse nécessaire à la stabilisation de la zircone dans sa phase cubique à température ambiante est de 12%, comme le montre la Fig. I.24. Cette conductivité est indépendante de la pression partielle d'oxygène sur une grande plage de températures.

Le Tableau I.4 regroupe les principales caractéristiques de la zircone stabilisée à l'oxyde d'yttrium :

Tableau I.4 : Principales propriétés de la zircone yttrée (13% massique).

|  |         |
|--|---------|
| <b>Masse volumique (<math>\text{kg.m}^{-3}</math>)</b>   | 5900    |
| <b>Point de fusion (<math>^{\circ}\text{C}</math>)</b>   | 2590    |
| <b>Chaleur spécifique (<math>\text{J.K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}</math>)</b>                                      | 400-500 |
| <b>Conductivité thermique à <math>20^{\circ}\text{C}</math> (<math>\text{W.m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}</math>)</b> | 2.2-3.2 |

|  |                                    |
|--|------------------------------------|
| <b>Coefficient de dilatation thermique de 20 à 1000°C<br/>(x 10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup>)</b> | 10-11                              |
| <b>Résistivité électrique à 20°C (Ohm.cm)</b>  | 10 <sup>13</sup> -10 <sup>14</sup> |
| <b>Résistance diélectrique (kV/mm)</b>   | 9                                  |
| <b>Dureté (Vickers)</b>  | 1200                               |
| <b>Résistance à la flexion (MPa)</b>   | 800-1500                           |

L'électrolyte des S.O.F.Cs nécessite un conducteur ionique efficace, nous utiliserons donc pour la suite de cette étude une zircone stabilisée à l'oxyde d'yttrium, dopée à 13% en masse (8% molaire).

#### I.4.1.1.b La structure perovskite

Les pérovskites sont une vaste famille de céramiques cristallines, dont le nom dérive d'un minéral spécifique, le CaTiO<sub>3</sub>, nommé pérovskite et qui fut le premier à être caractérisé. Ce dernier, a été décrit en premier par le géologue Gustav Rose en 1830, mais c'est le minéraliste Lev Aleksevich von Perovski qui lui donnera son nom.

Leur formule générale est ABX<sub>3</sub>, où A est le plus fréquemment un alcalin ou alcalino-terreux, B un métal de transition et X un anion (généralement O<sup>2-</sup> ou F<sup>-</sup>). Leur diversité résulte du nombre important de combinaisons possibles pour A et B. Cette diversité induit un grand nombre de propriétés diélectriques, électriques, magnétiques, optiques, catalytiques et supraconductrices. Ceci explique la multitude et la variété de leurs applications.

Les perovskites de type ABO<sub>3</sub> possèdent, en général, une structure cubique à faces centrées (F.C.C. : Face Centered Cubic), où les atomes A sont localisés sur les sommets, les atomes d'oxygène au centre des faces et l'atome B au centre du cube (Fig. I.26). L'atome A est le plus gros des atomes et par conséquent il augmente la taille totale de la structure ABO<sub>3</sub>.

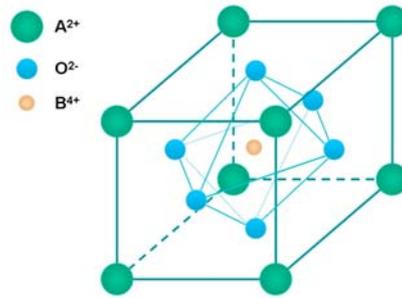


Fig. I.26 : Représentation de la structure pérovskite de type  $ABO_3$ .

Les manganites de lanthane  $LaMnO_3$  dopées sont très utilisées comme matériau cathodique dans les piles à combustible à oxyde solide. Ce matériau présente en effet de nombreux avantages pour ce type d'application. Premièrement, il possède une forte conductivité électrique dans des atmosphères oxydantes. De plus, il s'avère compatible avec l'électrolyte en zircone yttrée et présente un coefficient de dilatation thermique comparable aux autres constituants de la cellule.

$LaMnO_3$  cristallise dans une phase cubique, mais des distorsions atomiques peuvent conduire à une maille orthorhombique ou rhomboédrique. Ces propriétés principales sont regroupées dans le Tableau I.5.

Tableau I.5 : Principales propriétés de  $LaMnO_3$ .

|   |        |
|---|--------|
| <b>Densité (<math>kg.m^{-3}</math>)</b>   | 6570   |
| <b>Point de fusion (<math>^{\circ}C</math>)</b>   | 1880   |
| <b>Conductivité thermique à <math>20^{\circ}C</math> (<math>W.m^{-1}.K^{-1}</math>)</b>   | 4      |
| <b>Coefficient de dilatation thermique de <math>20</math> à <math>1000^{\circ}C</math> (<math>\times 10^{-6} K^{-1}</math>)</b>                                   | 11,2   |
| <b>Résistance à la flexion à <math>25^{\circ}C</math> (30% de porosité) (MPa)</b>   | 25 MPa |
| <b>Enthalpie molaire standard de réaction, depuis <math>La_2O_3(s)</math>, <math>MnO(s)</math> et <math>O_2(g)</math> 1064 à 1308K (<math>kJ.mol^{-1}</math>)</b> | -168   |
| <b>Entropie molaire standard (<math>J.mol^{-1}.K^{-1}</math>)</b>   | -65    |

#### I.4.1.1.c Le nickel

Le nickel est un élément métallique qui possède une très grande résistance à la corrosion. Il figure en 28<sup>ème</sup> position des éléments les plus répandus (la teneur de la croûte terrestre est d'environ 0.008 % en masse). Les minéraux contenant du nickel en faible concentration sont très répandus. Les gisements exploitables doivent être enrichis par des

procédés géochimiques afin de porter la teneur en masse de Ni à 0.5 % au moins. Les principaux composés naturels sont les suivants : magnétopyrite, pyrrhotine, garnièrite, millérite, nickéline, niccolite et ulmanite.

Le nickel est un métal lourd, insoluble dans l'eau, à réseau cubique dense (nickel bêta : Ni<sub>β</sub>), mais il existe également sous une configuration hexagonale moins stable (nickel alpha : Ni<sub>α</sub>). Les principales propriétés du nickel dans sa structure cubique sont regroupées dans le Tableau I.6 :

Tableau I.6 : Principales propriétés de Ni<sub>β</sub>.

|  |                       |
|--|-----------------------|
| <b>Densité (kg.m<sup>-3</sup>)</b>                                     | 8902                  |
| <b>Point de fusion (°C)</b>  | 1453                  |
| <b>Point d'ébullition (°C)</b>   | 2732                  |
| <b>Conductivité thermique à 20°C (W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>)</b> | 90,9                  |
| <b>Résistivité électrique à 20°C (Ohm.m)</b>                           | 6,84.10 <sup>-2</sup> |

Le nickel peut également se trouver sous ses formes oxydes appelées nickel vert (NiO) et nickel noir (Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Le nickel pur et encore plus ses oxydes sont dangereux pour la santé : ils sont toxiques par inhalation (sous forme de poussières ou de fumées) et tout contact avec la peau doit être évité. Ils sont classifiés cancérigène (groupe A1). Leurs utilisations sous forme pulvérulente nécessitent des gants et des vêtements de protection et leurs manipulations doit être réalisées sous hottes aspirantes.

Le nickel se trouve également sous forme de cristaux associés à du chlore. Le dichlorure de nickel (NiCl<sub>2</sub> (6H<sub>2</sub>O)), soluble dans l'eau (1,170 g.l<sup>-1</sup> (hexahydraté)), possède une masse volumique de 3550 kg.m<sup>-3</sup> (anhydre) et un point de fusion de 987 °C. Sous forme de solution, le NiCl<sub>2</sub> peut être alors utilisé comme précurseur liquide du nickel.

#### I.4.1.2 Les solvants

Les solvants assurent la mise en suspension de la poudre céramique ou métallique et la dissolution du dispersant. Les interactions entre le solvant et la surface des particules jouent un rôle important sur l'adsorption du dispersant et donc, sur la stabilité et le comportement rhéologique de la suspension.

Plusieurs solvants ont déjà été utilisés pour la réalisation des suspensions employées en projection plasma d'arc soufflé, telles que l'eau et l'éthanol [1] [2]. Le plus souvent, on opte pour les solvants organiques, qui n'hydrolysent pas les poudres et qui possèdent de nombreux avantages. En effet, la chaleur latente de vaporisation, la viscosité, la tension superficielle de l'éthanol sont beaucoup plus faibles que celles de l'eau. On comprend alors que la fragmentation du jet de suspension, les transferts thermiques et la cinétique de vaporisation soient beaucoup plus efficaces avec ce solvant. Ceci peut influencer de manière drastique la formation du dépôt [1] [2]. Cependant, les solvants organiques possèdent l'inconvénient de contenir du carbone qui peut polluer le dépôt, ce qui n'est pas le cas avec l'eau.

La stabilité d'une suspension dépend de la constante diélectrique du solvant. Cette dernière détermine l'épaisseur de la double couche et du potentiel zêta [67] [68]. De plus, les solvants à basse constante diélectrique conduisent à une faible dissociation des espèces ionisables. La tension de surface entre le solvant et la poudre permet de définir la mouillabilité du système. La tension de surface des solvants organiques est généralement plus faible que celle de l'eau, conduisant ainsi à un meilleur mouillage des particules. Ce dernier est un paramètre important, car le solvant a un rôle de vecteur. Il devra, en effet, permettre le contact entre les particules et les constituants de celui-ci qui vont s'adsorber (dispersant).

#### I.4.1.3 Les dispersants

Les dispersants assurent un bon état de dispersion des particules désagglomérées dans le solvant. Les particules sont soumises au mouvement brownien, aux forces répulsives résultant de l'interaction des doubles couches électriques et aux forces d'attraction de Van der Waals. Il s'agit donc de savoir si les particules, sous l'effet du mouvement brownien, peuvent s'approcher les unes des autres à une distance suffisamment faible pour former des associations permanentes ou non [68] [69] [70] [71]. Le rôle du dispersant est d'empêcher ces associations. La nature et la quantité de dispersant sont déterminées expérimentalement par des tests de sédimentation et par mesures de viscosité.

## I.4.2 Mécanisme de stabilisation d'une suspension

Une poudre en suspension dans un liquide s'agglomère, coagule ou floccule spontanément si elle n'est pas convenablement dispersée et stabilisée (utilisation d'un dispersant). Les mécanismes de stabilisation mettent en jeu trois étapes :

- le mouillage de la surface de la poudre par le liquide, qui se traduit par une substitution des interfaces Solide/Gaz par des interfaces Solide/Liquide ;
- la désagglomération, c'est à dire la rupture des agglomérats ou agrégats de particules élémentaires. La simple pression capillaire du solvant dans les pores peut détruire certains agglomérats (liaisons faibles). Cependant, l'apport d'une énergie mécanique supplémentaire, obtenue par l'intermédiaire d'impacts avec un corps broyant, ou d'une onde de choc (ultra son par exemple), est souvent nécessaire ;
- la stabilisation des particules dispersées dans le solvant pour éviter la sédimentation et la réagglomération.

Deux mécanismes peuvent agir pour créer des forces répulsives entre les particules : les stabilisations électrostatique et stérique.

### I.4.2.1 Stabilisation électrostatique

Lorsque les particules sont en contact avec un liquide polaire (par exemple l'eau), elles acquièrent une charge électrique à leur surface et la distribution des ions dans le milieu s'en trouve modifiée. Les forces coulombiennes font que les ions de même charge sont repoussés tandis que les ions de charge opposée sont attirés vers la surface pour assurer l'électroneutralité. L'agitation thermique tend, quant à elle, à distribuer ces charges dans l'espace disponible et perturbe la répartition des charges établie par les forces électrostatiques. Les deux effets combinés conduisent à la formation de la double couche électrique, qui va jouer un rôle important dans les propriétés du système telles que la stabilité des dispersions, la rhéologie et l'état d'agglomération. La charge de surface des particules qui résulte de ces équilibres va dépendre du pH. La stabilité de la suspension est contrôlée par le potentiel électrique de surface des particules et par l'épaisseur de la double couche [71].

#### I.4.2.2 Stabilisation stérique

La stabilisation stérique est due à l'adsorption à la surface de la particule de longues chaînes de polymères non ioniques qui s'étendent dans la phase liquide. Les chaînes de polymères se déploient dans le solvant et la particule s'entoure d'un réseau de macromolécules qui servent d'écran. La stabilisation d'une suspension dépend de l'épaisseur de la couche adsorbée. Les longues chaînes de polymères doivent empêcher le rapprochement des particules à moins de 10 à 20 nm les unes des autres, dans la zone d'action des forces de Van der Waals. Dans ce cas, un polymère non ionique vient s'adsorber à la surface des particules.

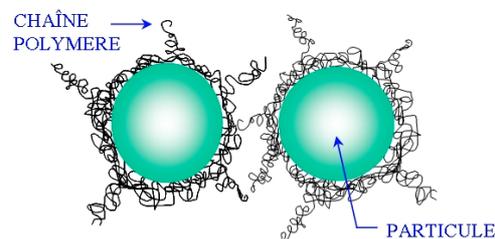


Fig. I.27 : Schéma descriptif de la stabilisation stérique [70].

Le succès d'une stabilisation stérique dépend en premier lieu de l'épaisseur de la couche adsorbée qui est fonction de l'extension des molécules dans le solvant et de la configuration des macromolécules. La liaison chimique entre le polymère et la surface de la particule doit être suffisamment forte pour qu'une désorption et donc une déstabilisation de la suspension ne se produise pas au cours du temps.

Une stabilisation stérique présente deux principaux avantages par rapport à la stabilisation électrostatique. Tout d'abord, le mécanisme stérique est aussi efficace dans les milieux organiques que dans les milieux aqueux. De plus, les suspensions stabilisées stériquement sont thermodynamiquement stables [71]. La combinaison de la stabilisation électrostatique et stérique est possible lorsque de longues chaînes de polymères permettent d'apporter une charge de surface à la particule. On parle de mécanisme mixte stérique/électrostatique ou de mécanisme électrostérique.

### I.4.3 Rhéologie des suspensions

La rhéologie décrit la réponse des matériaux à une contrainte ou à une déformation appliquée. De nombreux matériaux, comme les suspensions concentrées, se caractérisent par une réponse à la fois élastique et visqueuse, c'est à dire par un comportement viscoélastique. La viscosité représente quant à elle la résistance opposée au glissement, de deux couches de surfaces de substances proches l'une de l'autre sous l'effet d'une contrainte appliquée dans leur plan.

L'équation rhéologique d'état d'un fluide relie la déformation  $\gamma$  à la contrainte de cisaillement  $\tau$  (Pa ou N.m<sup>-2</sup>) :

$$\tau = f(\dot{\gamma}) \quad (\text{Eqn. I.10})$$

Avec :  $\dot{\gamma}$  la vitesse de déformation ou gradient de vitesse de cisaillement (s<sup>-1</sup>)

La viscosité dynamique,  $\eta$  (N.s.m<sup>-2</sup>), représente la résistance à l'écoulement d'un fluide et est définie par :

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (\text{Eqn. I.11})$$

La capacité d'écoulement d'un fluide est exprimée par une courbe appelée rhéogramme dans laquelle  $\eta$  est reportée en fonction de  $\dot{\gamma}$ . Comme le montre la Fig. I.28, plusieurs comportements peuvent être observés.

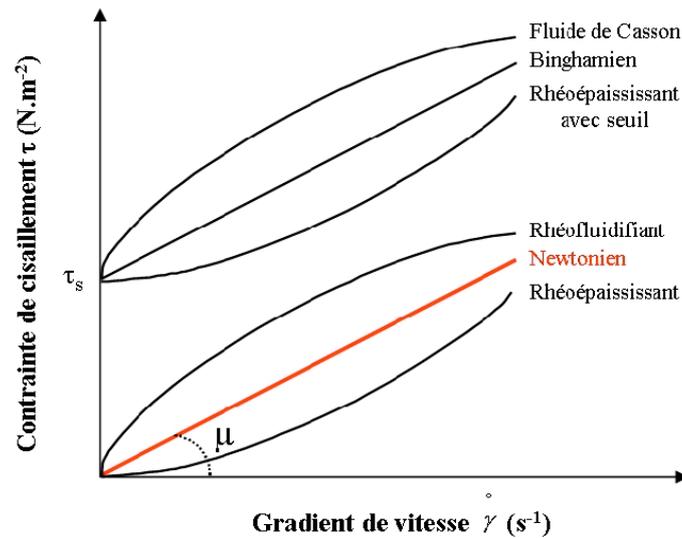


Fig. I.28 : Représentation schématisée des différents comportements rhéologiques des suspensions céramiques.

Les fluides normaux ou Newtoniens présentent une relation linéaire entre la contrainte de cisaillement et le gradient de vitesse de cisaillement. Leur rhéogramme est une droite passant par l'origine et de pente égale à la viscosité.

La viscosité apparente d'un fluide rhéofluidifiant diminue avec le cisaillement. Ce comportement, fréquent avec les céramiques, est généralement dû à l'orientation des particules, notamment anisotropes, et des chaînes polymériques (auxiliaires organiques de mise en forme) dans le sens de l'écoulement, ce qui réduit la résistance à l'écoulement.

A l'inverse, la viscosité apparente d'un fluide rhéoépaississant augmente avec le cisaillement. Cette situation n'est pas favorable pour l'injection de la suspension dans l'écoulement plasma. Ce comportement est rencontré dans le cas des systèmes fortement concentrés, contenant des agglomérats et/ou avec des particules anguleuses.

Les fluides plastiques ne s'écoulent qu'à partir d'une contrainte seuil  $\tau_s$ . C'est le cas des suspensions présentant une structure tridimensionnelle avec des liaisons fortes entre particules. Le seuil d'écoulement correspond à la contrainte nécessaire pour rompre cette cohésion.

Parmi les fluides plastiques, on distingue :

- les fluides de Bingham qui se comportent comme des fluides Newtoniens jusqu'à une contrainte seuil. Au delà, le comportement est celui d'un solide élastique ;
- les fluides de Casson qui présentent un comportement plastique fluidifiant ;
- les fluides rhéoépaississants avec seuil.

Dans le cadre de la mise en place de notre procédé, nous utiliserons des suspensions ayant un comportement newtonien ou rhéofluidifiant pour faciliter leur transport et leur injection dans le plasma.

## I.5 Les torches de projection à plasma à courant continu

Afin de mieux appréhender l'influence des paramètres de conception et de fonctionnement de la torche (comme la géométrie des électrodes, l'intensité du courant d'arc, la nature et le débit des gaz plasmagènes,...), sur le traitement thermique et dynamique des particules et donc sur la qualité des dépôts obtenus, il importe de comprendre globalement le fonctionnement de celle-ci.

### I.5.1 Principe de fonctionnement d'une torche à plasma d'arc soufflé

Un plasma d'arc soufflé à courant continu fonctionne selon le principe suivant : un arc électrique éclate entre une cathode et une anode qui sert de tuyère. Les gaz plasmagènes injectés en amont sont chauffés par effet Joule et partiellement ionisés, formant ainsi le plasma qui suit le sens de l'écoulement. Selon les conditions expérimentales, le plasma généré présente des températures supérieures à 10 000 K, une densité faible (environ 30 fois moins importante que celle des gaz injectés) et des vitesses subsoniques mais pouvant dépasser les 2000 m.s<sup>-1</sup> en sortie de tuyère. Ces fortes températures et vitesses permettent de fondre tous métaux ou céramiques ayant un point de fusion séparé d'au moins 300 K de son point de décomposition ou de vaporisation, puis de les accélérer jusqu'à un substrat, où un dépôt est réalisé par empilement de particules fondues.

Généralement les torches à plasma d'arc soufflé utilisées en projection sont constituées d'une cathode en tungstène thorié (2% en masse de thoringe) thermoémissive et d'une anode en cuivre électrolytique, avec éventuellement un insert cylindrique en tungstène afin de protéger le canal de la tuyère. Une circulation d'eau sous pression (0,1 à 0,2 MPa)

permet d'évacuer la grande quantité de chaleur dissipée par l'arc (environ 50% de la puissance) à la surface des électrodes et plus particulièrement à l'anode. Le plasma est initié à l'aide d'une décharge électrique haute tension (5-10 kV) et haute fréquence (quelques MHz), qui claque entre la pointe de la cathode conique et l'anode cylindrique. L'arc électrique se développe et se maintient ensuite en continu, sous faible tension et fort courant, selon le schéma représenté sur la Fig. I.29, où plusieurs zones peuvent être distinguées.

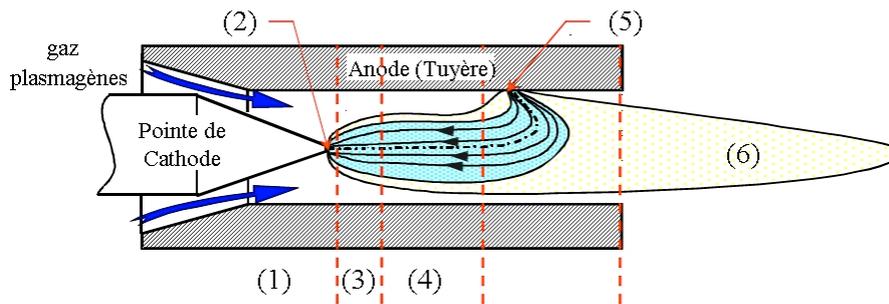


Fig. I.29 : Coupe d'une torche à plasma en fonctionnement.

- La zone (1) correspond à l'injection des gaz plasmagènes froids. Leur mode d'injection (semi-axial ou en vortex) conditionne l'écoulement au voisinage de la pointe de la cathode et influence fortement sur les propriétés et le comportement de l'arc [72].
- La tache cathodique, zone (2), située à la pointe de la cathode, correspond à une surface de l'ordre de quelques dixièmes de  $\text{mm}^2$ . Il s'agit du lieu d'émission des électrons nécessaires au fonctionnement de l'arc électrique. La densité de courant peut être calculée dans une première approximation par la loi de Richardson-Dushman [73] [74] qui s'écrit :

$$j = A.T^2.e^{-\frac{e.\phi}{k.T}} \quad (\text{Eqn. I.12})$$

- Avec :
- A une constante dépendant du matériau utilisé ( $\text{A.m}^{-2}.\text{K}^{-2}$ ),
  - j la densité de courant ( $\text{A.m}^{-2}$ ),
  - $e = 1,6.10^{-19}$  C la charge de l'électron,
  - $\phi$  le potentiel d'extraction du matériau (4,5 eV pour le tungstène pur et 2,5 eV pour du tungstène thorié avec 2% en masse de thorine),
  - T la température en Kelvin (K),
  - $k = 1,38.10^{-23}$  J.K<sup>-1</sup> la constante de Boltzmann.

Afin de disposer d'une densité de courant élevée, la température  $T$  doit être importante, ce qui implique d'utiliser des matériaux réfractaires comme le tungstène. La tache cathodique atteint des températures dépassant les 3800 K, cette zone se trouve donc dans un état de fusion. Etant donné que le tungstène a un potentiel d'extraction de 4,5 eV, il est couramment dopé avec de la thorie (2 % en masse de  $\text{ThO}_2$ ) à une densité de courant donnée. Ceci permet de réduire, tant que la thorie n'a pas disparue par diffusion vers la tache cathodique et évaporation, la température de quelques centaines de Kelvin, de limiter la taille de la zone de fusion et donc de réduire la vitesse d'érosion de la cathode.

- La zone (3) est la zone de développement de la colonne d'arc, caractérisée par un écoulement laminaire. Celle-ci est délimitée par une enveloppe isotherme ( $T > 7000$  K) à l'intérieur de laquelle la conductivité électrique des gaz est suffisamment élevée pour permettre le passage du courant (Fig. I.30). La température minimum nécessaire pour que le courant circule dépend de la nature des gaz plasmagènes utilisés. L'expansion plus ou moins importante de la colonne d'arc est fonction du mode d'injection du gaz plasmagène (Fig. I.29), de la géométrie de la cathode, du diamètre interne de la tuyère, de la nature et du débit masse des gaz plasmagènes. Comme l'indique la Fig. I.30, la température doit être d'au moins 14 000 K pour que l'hélium pur soit conducteur, alors qu'avec l'argon ou l'hydrogène 7000 K suffisent. Les plasmas Ar- $\text{H}_2$  et Ar-He ont une conductivité proche de celle de l'argon pur. Une partie relativement faible du gaz plasmagène introduit va être pompée par les forces magnéto-hydrodynamiques induites et ionisées par la colonne d'arc pour former le plasma. Le complément « froid » du gaz plasmagène qui s'écoule autour de celle-ci va participer à sa stabilisation.

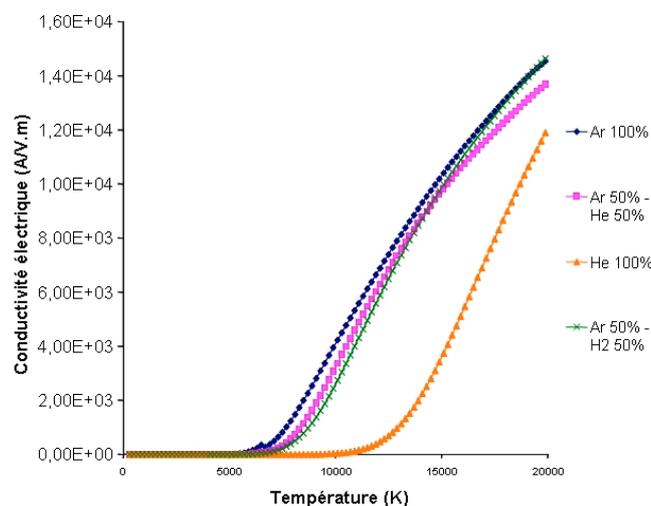


Fig. I.30 : Conductivité électrique de différent gaz plasmagène en fonction de leur température à  $10^5$  Pa [75].

- La zone (4) correspond à la colonne d'arc développée. Dans cette zone, des turbulences prennent progressivement naissance en périphérie de la colonne, ce qui favorise le mélange entre les gaz froids plasmagènes et celle-ci.
- La zone (5) est la zone d'accrochage anodique qui permet de boucler le circuit électrique. L'accrochage intervient lorsque la couche froide entourant la colonne d'arc s'est suffisamment réchauffée (en particulier du fait du développement des turbulences). La traversée de l'écoulement de gaz plus froids en périphérie de la tuyère provoque une constriction de la colonne d'arc, dite de connection, à la jonction avec celle-ci. La surface de la tache anodique étant faible, il se produit un échauffement intense conduisant localement à la fusion, voire à l'évaporation du matériau constituant l'anode. Même un refroidissement d'eau sous pression ne peut évacuer les flux (pouvant largement dépasser  $10^9$  W.m<sup>-2</sup>) imposés localement à l'anode. L'intégrité de la tuyère ne peut être conservée que si le point d'accrochage se déplace continuellement. La colonne d'arc de connection est soumise d'une part à la force de traînée due à l'écoulement dans la couche limite froide entourant le plasma, et d'autre part à des forces de Lorentz en  $\vec{j} \wedge \vec{B}$  ( $\vec{j}$  densité de courant,  $\vec{B}$  champ magnétique). Ces forces ont tendance à allonger la colonne de connection de l'arc et ainsi à augmenter la tension d'arc, jusqu'à ce que la tension de claquage de la couche de gaz froid soit atteinte. L'arc se réamorçait alors en un autre point de la tuyère. Ces mouvements continuels de la tache anodique permettent de préserver l'intégrité de la tuyère, qui comme nous l'avons déjà vu ne pourrait pas supporter un accrochage fixe.
- La zone (6) est l'écoulement du plasma en extinction qui va former le jet en sortie de tuyère. Le plasma, qui est à la fois un milieu possédant une densité faible (environ 1/30 de celle du gaz froid), une température et une vitesse élevées (avec des températures sur l'axe comprises entre 12 000 et 14 000 K et des vitesses entre 1000 et 2200 m.s<sup>-1</sup>), pénètre dans un milieu plus dense (30 fois plus élevé), à température ambiante et sans vitesse. La rencontre entre deux flux de vitesses et masses volumiques très différentes entraîne, par un mécanisme d'instabilité de type Kelvin-Helmoltz, la formation de rouleaux de tourbillons. Ces derniers

prennent naissance à la frontière du jet et coalescent, créant des tourbillons de grande amplitude [76]. Des bulles d'air, entraînées par ce tourbillon, s'engouffrent alors dans le jet.

#### I.5.1.1 Les modes d'accrochage de l'arc

Avec une telle configuration cathode-anode en projection thermique, il n'est pas possible d'observer l'accrochage de l'arc aux électrodes mais des expériences, réalisées notamment par Wutzke et al [77] sur une anode plane, ont montré qu'il existe différents modes de comportement de l'arc :

- **le mode stable** correspond à une colonne d'arc stationnaire. La tache anodique est fixe et la tension constante avec le temps mais ce mode est fatal en quelques minutes pour la tuyère ;
- **le mode oscillant** correspond à un accrochage où un pied d'arc naît pendant que l'autre s'éteint progressivement. Ceci se traduit par des oscillations presque sinusoïdales de la tension d'arc. Ce mode est appelé également « takeover », suivant la terminologie de Wutzke. Il est essentiellement observé avec des gaz plasmagènes monoatomiques tels que l'argon ou Ar-He ;
- **le mode fluctuant** ou de réamorçage (restrike en anglais) est caractérisé par un mouvement du point d'attachement de l'arc sur l'anode. La longueur de l'arc augmente jusqu'à ce qu'un court-circuit apparaisse et l'arc se réamorçe alors en un autre point (Fig. I.31).

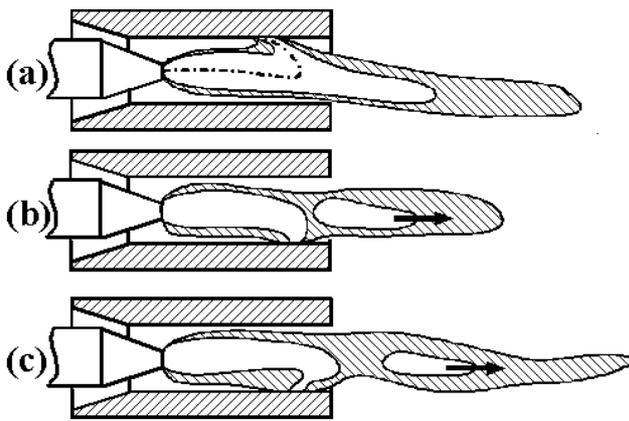


Fig. I.31 : Schéma descriptif de la formation du plasma en mode fluctuant [78].

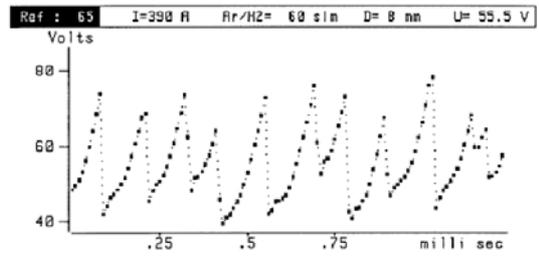


Fig. I.32 : Evolution de la tension d'arc pour un plasma d'arc soufflé Ar-H<sub>2</sub> [78].

Le réamorçage de l'arc se traduit par des variations importantes de la tension d'arc. La tension présente des variations en dents de scie (Fig. I.32). Ce mode de fonctionnement, qui a été largement étudié au sein du laboratoire S.P.C.T.S. de Limoges, est généralement observé pour des mélanges de gaz plasmagènes contenant des gaz diatomiques (H<sub>2</sub> par exemple). Ceci est le cas dans la majorité de nos expériences.

Des modes intermédiaires entre le « restrike » et le « takeover » ont été mis en évidence, notamment lors de l'utilisation de mélanges ternaires ou en faisant varier l'épaisseur de la couche limite froide entourant la colonne d'arc [79].

Ces phénomènes transitoires influent fortement sur le traitement des particules. Pour des gaz diatomiques, comme Ar-H<sub>2</sub> ou N<sub>2</sub>, des fluctuations périodiques de la tension d'arc de plus de 30% autour de la valeur moyenne [80] sont observées. Celles-ci induisent des variations de la puissance dissipée dans le jet plasma et provoquent des variations temporelles

et spatiales des distributions de température et de vitesse dans celui-ci. Ceci entraîne, d'une part, un refroidissement et un raccourcissement du jet plasma suivi d'un réchauffement et d'un allongement à des fréquences de quelques milliers d'Hertz [81], favorisant son mélange avec le gaz ambiant, et d'autre part, un traitement thermique inhomogène des particules qui sont soumises aux bouffées successives formant le jet [82].

### I.5.1.2 Entraînement d'air dans le jet plasma

Lorsqu'une torche à plasma fonctionne à l'air libre, de l'air est entraîné dans le jet de plasma [76] [83]. Ce phénomène est dû d'une part aux fluctuations du pied d'arc qui donnent au jet de plasma un effet « piston » (allongement et raccourcissement du jet), particulièrement important dans le cas d'un mélange contenant un gaz diatomique, et d'autre part aux tourbillons de grande amplitude [84] qui apparaissent à la frontière du jet et qui entraînent des bulles d'air au cœur du plasma (processus d'engouffrement) (Fig. I.33). Ces dernières, de fortes densités (30 à 40 fois plus importantes) par rapport à celles du jet de plasma, ne se mélangent avec celui-ci que plus en aval, lorsque leur chauffage a fortement réduit leurs densités, le plasma corrélativement se refroidissant par son expansion. C'est dans cette zone de création et de coalescence des vortex que s'effectue l'injection des particules et dans notre cas des suspensions.

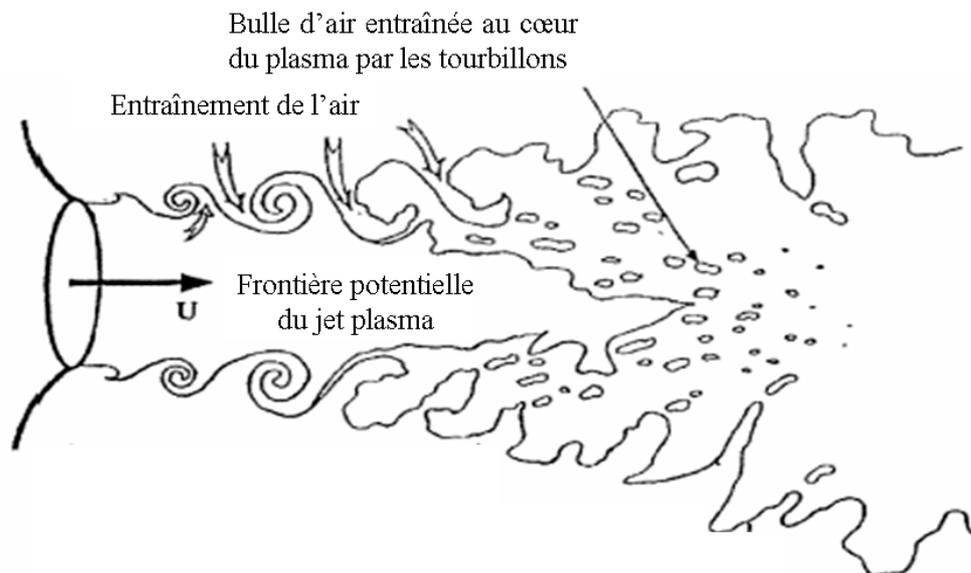


Fig. I.33 : Représentation schématique de l'entraînement de l'air dans le plasma [76].

L'entraînement de l'air est retardé dans le cas de mélanges plus visqueux. Par exemple, l'ajout d'hélium modifiant la viscosité au-delà de 10 000 K (Fig. I.34) dans un plasma Ar ou Ar-H<sub>2</sub>, permet à l'écoulement plasma de rester chaud sur une plus grande distance après la sortie de tuyère.

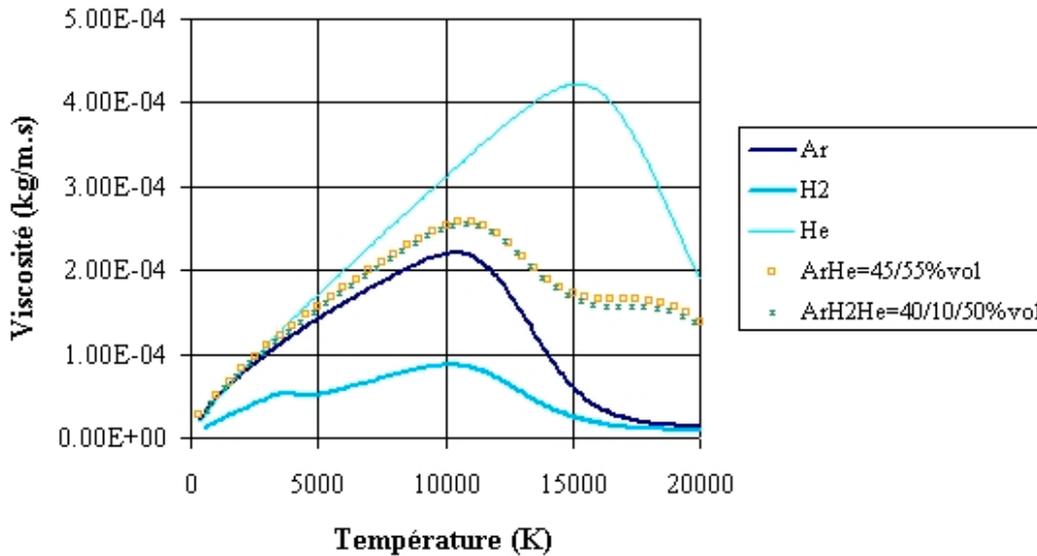


Fig. I.34 : Evolution de la viscosité en fonction de la température à  $p = 0,1$  MPa pour différentes compositions de gaz plasmagènes [75].

En conclusion, l'arc ne présente pas de symétrie particulière, et la forme de l'arc, très complexe, se modifie continuellement par la présence des instabilités, modifiant ainsi la puissance dissipée dans le jet. Ceci entraîne des variations temporelles et spatiales des distributions de température et de vitesse du jet de plasma [85]. Ces phénomènes transitoires, à quelques milliers de Hz, influent fortement sur le traitement des particules [86], surtout si celles-ci sont de petites tailles et ont donc une faible inertie thermique (puisqu'elles auront tendance à suivre toutes les fluctuations, notamment thermique, de leur environnement).

## I.5.2 Caractérisation du fonctionnement de la torche

Le fonctionnement de la torche est régi par de nombreux paramètres expérimentaux dépendant de sa configuration globale, tels que le type d'injection des gaz plasmagènes, le positionnement relatif des électrodes et le mode de refroidissement. Pour une configuration de

torche fixée, d'autres paramètres sont accessibles par l'utilisateur, tels que le diamètre interne de la tuyère, la nature et le débit massique des gaz plasmagènes, ainsi que l'intensité du courant d'arc. A ces paramètres d'entrée qui doivent être adaptés à l'application visée, correspondent des paramètres de sortie (Fig. I.35).

Les caractéristiques liées à l'arc lui même (tension, intensité du courant d'arc, débit et élévation de température du circuit d'eau de refroidissement) sont mesurées facilement et permettent de déterminer les pertes thermiques aux électrodes ( $P_{th}$ ), le rendement thermique de la torche ( $R_{th}$ ) et l'enthalpie massique moyenne du jet de plasma ( $\bar{h}$ ). Cependant, seules des mesures locales, plus sophistiquées, sur le jet de plasma permettent de déterminer les profils de température et de vitesse ou les concentrations en espèces (spectroscopie d'émission, méthodes laser, propagation lumineuse des fluctuations de l'arc, sondes,...) [87].

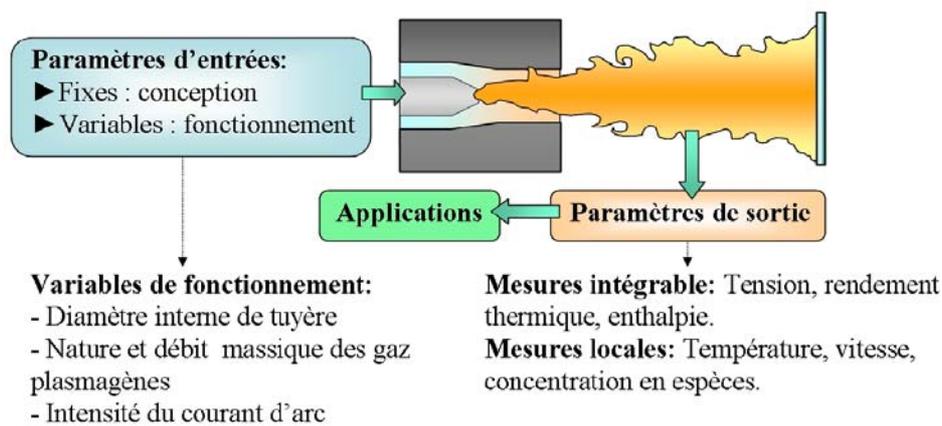


Fig. I.35 : Caractérisation de la torche à plasma d'arc soufflé.

### I.5.2.1 La tension d'arc mesurée

La tension aux bornes d'un arc de longueur  $l$  est donnée par (Eqn. I.13) :

$$U = U_a + U_c + \int_0^l E(z).dz \quad (\text{Eqn. I.13})$$

Avec :  $U_a$  la chute de potentiel à l'anode et  $U_c$  à la cathode (V),  
 $E(z)$  le champ électrique dans la colonne à la distance  $z$  de la cathode ( $V.m^{-1}$ ).

L'évolution du potentiel électrique peut être représentée schématiquement sur la Fig. I.36 en fonction d'une abscisse  $z$  prise sur une ligne de courant :

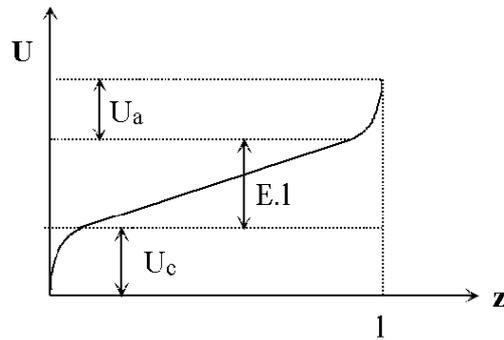


Fig. I.36 : Tension d'arc selon une ligne de courant.

L'épaisseur des zones correspondant à  $U_a$  et  $U_c$  n'est de quelques dixièmes de millimètre et pratiquement la colonne d'arc occupe tout l'espace entre la cathode et l'anode.

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

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

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

### I.5.2.2 Les pertes thermiques

Dans une torche à plasma, les pertes thermiques évacuées aux électrodes ( $P_{th}$ ), peuvent être mesurées à partir d'un bilan sur l'eau de refroidissement pouvant se mettre sous la forme :

$$P_{th} = (U_a + U_c).I + P_{C/R} + P_a + P_c = m_{eau} \cdot c_p \cdot \Delta T_{torche} \quad (\text{Eqn. I.14})$$

Avec :  $P_{th}$  les pertes thermiques (J)

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

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

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

$P_a$  et  $P_c$  les pertes thermiques à l'anode et à la cathode (W),

$\dot{m}_{eau}$  le débit massique de l'eau (kg.s<sup>-1</sup>),  
 $c_p$  la chaleur massique de l'eau ( $c_p = 4180 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ),  
 $\Delta T_{torche}$  la différence de température de l'eau entre l'entrée et la sortie du circuit de refroidissement due à l'arc électrique (K).

### I.5.2.3 Le rendement thermique

Le rendement thermique peut ensuite être calculé à partir de la tension mesurée aux bornes de la torche, de l'intensité de l'arc électrique et des pertes thermiques :

$$R_{th} = 1 - \frac{P_{th}}{U.I} \quad (\text{Eqn. I.15})$$

Avec :  $R_{th}$  le rendement thermique (%),  
 $P_{th}$  les pertes thermiques (J)  
 $I$  l'intensité du courant d'arc (A),  
 $U$  la tension aux bornes de la torche (V).

### I.5.2.4 L'enthalpie

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

$$\bar{h} = \frac{P - P_{th}}{\dot{m}_p} = \frac{R_{th} \cdot U \cdot I}{\dot{m}_p} \quad (\text{Eqn. I.16})$$

Avec :  $\bar{h}$  l'enthalpie massique moyenne du jet de plasma (J.kg<sup>-1</sup>),  
 $P$  la puissance électrique dissipée (W),  
 $P_{th}$  les pertes thermiques (J),  
 $R_{th}$  le rendement thermique (%),  
 $\dot{m}_p$  le débit massique de gaz plasmagène (kg.s<sup>-1</sup>).

Le rendement thermique représente le pourcentage de la puissance électrique dissipée, vraiment utilisé pour chauffer les gaz plasmagènes. Il permet de déterminer l'enthalpie massique moyenne du plasma, qui est une fonction de la température et varie suivant la composition chimique du mélange de gaz plasmagènes. Une correspondance entre les paramètres opératoires et la température peut être établie. La Fig. I.37 donne l'exemple de l'évolution de l'enthalpie massique en fonction de la température, de trois gaz purs Ar, H<sub>2</sub>, He et de mélanges Ar-H<sub>2</sub> et Ar-He à la pression atmosphérique.

Nous pouvons noter la forte variation de l'enthalpie massique lors de la dissociation de  $H_2$  à 3 500 K, puis l'accroissement important qui survient lors de l'ionisation à partir de 10 000 K (environ 2,5% en mole d'électrons pour l'hydrogène et l'argon).

Pour une température supérieure à 8000K, une forte augmentation de l'enthalpie d'un plasma Ar, Ar- $H_2$  ou He entraîne une élévation beaucoup plus modeste de la température (Fig. I.37). Ceci signifie qu'une forte augmentation de la puissance dissipée dans le gaz à débit massique constant (par exemple, lors du passage de l'argon pur à un mélange Ar- $H_2$ ), ne se traduira pas par une forte augmentation de température (moins de 2000 K environ lorsque l'enthalpie du gaz est triplée) mais par un fort accroissement de la vitesse de l'écoulement.

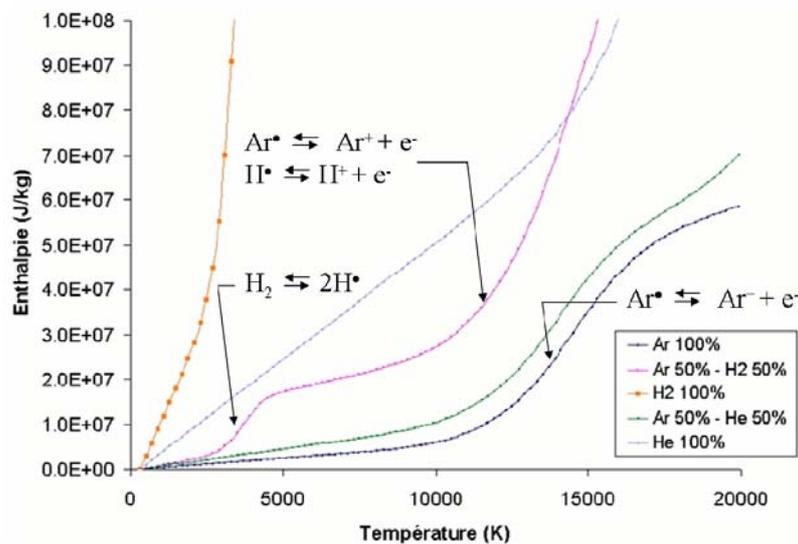


Fig. I.37 : Evolution de l'enthalpie massique en fonction de la température pour différentes compositions de gaz plasmagène [75].

### I.5.3 Les transferts plasma-particules

Le plasma généré par la torche est utilisé pour transmettre de l'énergie thermique et cinétique aux matériaux pulvérulents injectés dans celui-ci. Ce processus, commun à tous les procédés de projection thermique, est difficile à définir compte tenu des couplages existants entre les distributions de température et de vitesse entre le plasma et les particules, ainsi que les problèmes d'évaporation et de raréfaction [88] [89].

Les échanges de chaleur et de quantité de mouvement entre le jet de plasma et les particules [90] dépendent essentiellement du temps de séjour des particules dans le jet de plasma, des propriétés thermophysiques et des conditions de génération du plasma [90].

Dans le cas de projection de suspensions, d'autres processus sont encore ajoutés, du fait de la succession d'étapes préliminaires avant d'obtenir des particules solides comme en projection conventionnelle. Il y a d'abord la pénétration des gouttes de suspension au cœur du plasma, puis la fragmentation de celles-ci en gouttelettes, suivie de l'évaporation du solvant. Ensuite, comme en projection conventionnelle, les particules sont fondues et accélérées jusqu'au substrat.

Dans un premier temps, nous décrivons les phénomènes inhérents à la projection de suspension, puis dans un second temps nous traiterons des transferts thermiques et cinétiques des particules, communs à la projection conventionnelle.

### I.5.3.1 Pénétration des particules dans le jet de plasma

Pour qu'un liquide porteur contenant des particules, pénètre dans le jet de plasma, sa densité de quantité de mouvement doit être du même ordre de grandeur que celle du plasma :

$$(\rho.v^2)_{liquide} \approx (\rho.v^2)_{plasma} \quad (\text{Eqn. I.17})$$

Avec :  $\rho$  la masse volumique ( $\text{kg.m}^{-3}$ ),  
 $v$  la vitesse ( $\text{m.s}^{-1}$ ).

### I.5.3.2 Cisaillement du liquide

K. Wittmann-Ténèze a montré que les gouttes de suspensions, qui entrent en contact avec le plasma, sont d'abord fragmentées en gouttelettes avant d'être vaporisées. En effet, des calculs ont montré que, pour une goutte de suspension de  $300 \mu\text{m}$  de diamètre, le temps de fragmentation est de  $0,3 \mu\text{s}$  alors que le temps de vaporisation est de  $500 \mu\text{s}$  [1] (Fig. I.38).

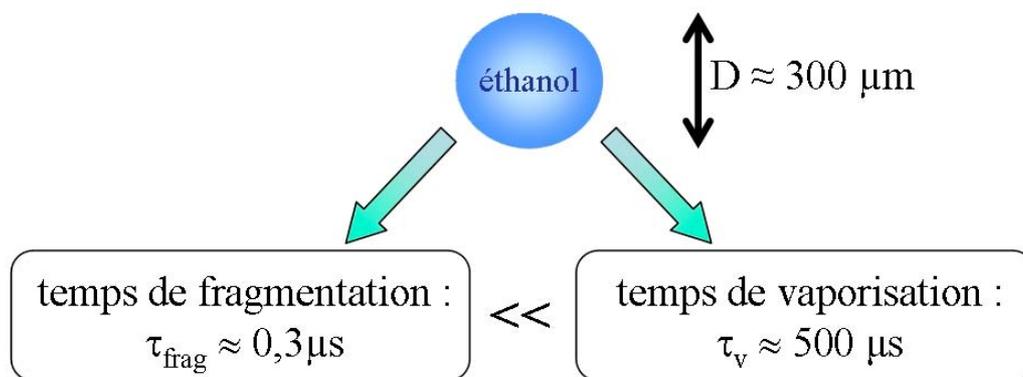


Fig. I.38 : Comparaison des temps de fragmentation et de vaporisation pour une goutte

d'éthanol de 300  $\mu\text{m}$  de diamètre.

Le plasma, du fait de la vitesse élevée de son écoulement, joue le rôle de nébulisateur. L'ensemble de ces processus est schématisé dans les Fig. I.39 et Fig. I.40. Cette fragmentation intervient du fait que la force aérodynamique due au gaz devient supérieure à la force de tension de surface de la goutte, c'est à dire lorsque le nombre de Weber dépasse un seuil critique,  $We^*$ , donné par l'expression suivante :

$$We^* = \frac{\rho.v^2.D}{\sigma} = \frac{8}{C_D} \quad (\text{Eqn. I.18})$$

Avec :  $We^*$  le nombre de Weber critique pour lequel la destruction commence (-),  
 $\rho$  la masse volumique du gaz ( $\text{kg.m}^{-3}$ ),  
 $v$  la vitesse relative du gaz par rapport à celle de la goutte ( $\text{m.s}^{-1}$ ),  
 $D$  le diamètre de la goutte de liquide initial (m),  
 $\sigma$  la tension de surface du liquide ( $\text{N.m}^{-1}$ ),  
 $C_D$  le coefficient de traînée (-).

Lorsque le liquide contient des grains solides, comme c'est le cas pour les suspensions céramiques, la destruction secondaire se fait comme dans la Fig. I.39.

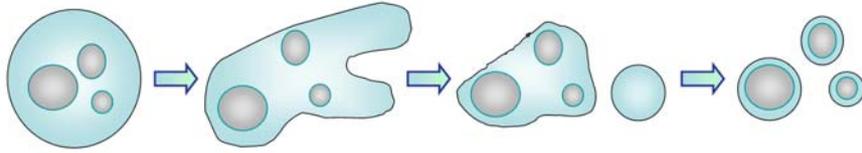


Fig. I.39 : Destruction d'une goutte liquide contenant peu de particules solides [92].

Chaque grain est enrobé d'une couche de liquide d'épaisseur  $\delta_{\text{max}}$  [92] définie par l'équation ci-dessous :

$$\delta_{\text{max}} = \frac{d}{2} \left[ \frac{\sigma.We^*}{d\rho.v^2} - 1 + \sqrt{\left( \frac{\sigma.We^*}{d\rho.v^2} \right)^2 + 1} \right] \quad (\text{Eqn. I.19})$$

Avec :  $d$  le rayon du grain solide (m),  
 $\sigma$  la tension de surface du liquide ( $\text{N.m}^{-1}$ ),  
 $We^*$  le nombre de Weber critique pour lequel la destruction commence (-),  
 $\rho$  la masse volumique du gaz ( $\text{kg.m}^{-3}$ ),  
 $v$  la vitesse relative du gaz par rapport aux gouttes ( $\text{m.s}^{-1}$ ).

Dans le cas où la goutte contient un grand nombre de particules solides, la destruction secondaire se fait comme dans la Fig. I.40.

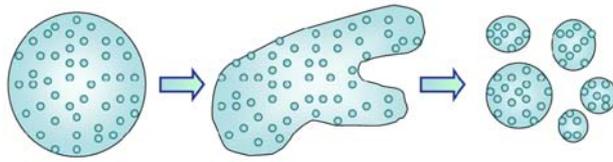


Fig. I.40 : Destruction d'une goutte liquide contenant énormément de particules solides.

### I.5.3.3 Vaporisation du solvant

Le transfert thermique va permettre au jet de plasma de vaporiser le liquide. K. Wittmann-Ténèze a montré que le temps de vaporisation, pour une gouttelette d'une dizaine de micron de diamètre, est de  $0,1 \mu\text{s}$  [1]. La complexité des phénomènes qui interviennent, tels que la vaporisation du liquide, la couche de vapeur formée ou l'effet de raréfaction, rend difficile leur prise en compte dans un modèle de traitement thermique.

### I.5.3.4 Transfert de quantité de chaleur

C'est le transfert thermique qui permet au plasma de chauffer et de fondre les particules en vol. Différents mécanismes influencent ce transfert thermique [93] :

- le gradient de température à l'intérieur de la couche limite thermique,
- l'évaporation du matériau,
- la conduction de chaleur à l'intérieur de la particule,
- l'effet de raréfaction dans le cas de petites particules,
- la forme et l'état de surface de la particule.

Différentes études ont montré que le chauffage par conduction-convection dans la couche limite thermique, duquel on soustrait les pertes radiatives des particules vers l'environnement extérieur, était le mécanisme prépondérant. Il dépend donc essentiellement de la température locale du jet de plasma et de sa conductivité thermique.

$$Q = h \cdot \pi \cdot d_p^2 (T_\infty - T_s) - \pi \cdot d_p^2 \cdot \varepsilon \cdot \sigma_s \cdot (T_s^4 - T_a^4) \quad (\text{Eqn. I.20})$$

Avec :  $h$  le coefficient de transfert thermique ( $\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ ),  
 $T_\infty$  la température du plasma (K),  
 $T_s$  la température de la particule (K),

$T_a$  la température ambiante (K),  
 $\varepsilon$  l'émissivité de la particule (-),  
 $d_p$  le diamètre de la particule (m),  
 $\sigma_S$  la constante de Stephan-Boltzmann ( $W.m^{-2}.K^{-3}$ ).

Ceci a donné lieu à de nombreuses corrélations qui amènent à considérer principalement le transfert conductif donné par l'équation I.20 , par exemple en considérant une conductivité moyenne intégrée comme  $\bar{K}$ . Le choix de la conductivité thermique moyenne intégrée pour le plasma se justifie du fait des gradients thermiques considérables existants au niveau de la couche limite de la particule, ce qui rend délicat le calcul des propriétés thermiques du plasma au voisinage de cette dernière [89].

$$\bar{K} = \frac{1}{T_p - T_s} \int_{T_s}^{T_p} K(s).ds \quad (\text{Eqn. I.21})$$

Avec :  $\bar{K}$  la conductivité moyenne intégrée ( $W.m^{-1}.K^{-1}$ ),  
 $T_s$  la température de surface de la particule ( $K^{-1}$ ),  
 $T_p$  la température du plasma loin de la particule ( $K^{-1}$ ).

Le flux thermique convecto-conductif est décrit par le nombre de Nusselt par le biais de l'équation I.22 :

$$Nu = 2 + 0,66.R_e^{0,5} P_r^{0,33} = \frac{h.d_p}{\bar{K}} \quad (\text{Eqn. I.22})$$

Avec : Nu le nombre de Nusselt (-),  
 $R_e < 200$ ,  
 $P_r$  le nombre adimensionnel de Prandtl (de l'ordre de 0,5 à 1).

$$\text{Où } P_r = \frac{\mu.c_p}{\bar{K}} \quad (\text{Eqn. I.23})$$

Avec :  $\mu$  la viscosité du plasma ( $kg.m^{-1}.s^{-1}$ ),  
 $c_p$  la chaleur spécifique ( $J.kg^{-1}.K^{-1}$ ),  
 $\bar{K}$  la conductivité moyenne intégrée ( $W.m^{-1}.K^{-1}$ ).

Lorsque Re tend vers 0, la vitesse des particules est quasiment égale à celle du plasma et Nu=2. Le régime est, alors, un régime de conduction pure.

Les phénomènes de propagation de la chaleur dans la particule sont à prendre en considération, dès que le nombre de Biot ( $B_i$ ) est supérieur à 0,03. Ceci est le cas avec de la

zircon, matériau céramique réfractaire, dans un plasma Ar-H<sub>2</sub> quand celui-ci contient plus de 10% en volume d'H<sub>2</sub>. Le nombre de Biot correspond au rapport de la conductivité thermique moyenne intégrée du plasma  $\bar{K}$  sur la conductivité thermique du matériau  $K_p$  (Eqn. I.24). La propagation de la chaleur est d'autant plus facile que  $B_i$  est grand [88].

$$B_i = \frac{d_p \cdot R}{K} = \frac{\bar{K}}{K_p} \quad (\text{Eqn. I.24})$$

Avec :  $h$  le coefficient d'échange thermique particule/plasma ( $\text{W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$ ),  
 $d_p$  le diamètre de la particule (m),  
 $K$  la conductivité thermique ( $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ),  
 $\bar{K}$  la conductivité moyenne intégrée ( $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ),  
 $K_p$  la conductivité thermique du matériau ( $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ).

La température de la particule est uniforme lorsque  $\kappa_p \gg \bar{\kappa}$  et donc  $B_i < 0,01$ . Lorsque  $B_i$  est supérieur à 0,01, il existe alors une différence de température entre le cœur de la particule et sa surface. Pour un matériau avec un  $K_p$  élevé, l'équation de la chaleur devient :

$$\pi \cdot d_p^2 \cdot h \cdot (T_\infty - T_p) = \frac{1}{6} \cdot \pi \cdot \rho_p \cdot C_p \cdot d_p^3 \cdot \frac{dT_p}{dt} \quad (\text{Eqn. I.25})$$

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

Il faut également tenir compte de l'effet Knudsen et d'évaporation de la particule qui peuvent réduire très sensiblement le transfert thermique entre le plasma et celle-ci suivant sa taille. De plus, les petites particules qui possèdent une inertie dynamique moins forte que celle des grosses particules, se retrouvent dispersées dans le jet du fait des turbulences. Elles subissent des phénomènes de surfusion et vaporisation pour celles qui passent au cœur du jet [94] [95]. 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 zircon).

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). Enfin, il faut tenir compte de la distribution en taille des particules pour avoir une idée de leur distribution de vitesses et de leur traitement thermique.

#### I.5.3.5 Transfert de quantité de mouvement

La vitesse atteinte par les particules dépend de la vitesse du jet de 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  $\mu\text{m}$  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) [94] [95].

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

- la force de traînée (qui est très prépondérante devant toutes les autres dans ce cas ci),
- la force d'inertie,
- la force de gravité,
- la force due au gradient de pression.

L'accélération des particules, découlent de la solution de Stokes pour un écoulement autour d'une sphère, est donnée par l'équation ci-dessous :

$$\frac{1}{6} \cdot \rho_p \cdot \pi \cdot d_p^3 \frac{dv}{dt} = \frac{1}{8} \cdot C_D \cdot \pi \cdot d_p^2 \cdot \rho_g \cdot (U - U_p)^2 \quad (\text{Eqn. I.26})$$

Avec :  $C_D$  le coefficient de traînée (-),  
 $d_p$  le diamètre des particules (m),  
 $\rho_p$  la masse volumique de la particule ( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ),  
 $\rho_g$  la masse volumique du gaz ( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ),  
 $U$  la composante axiale de la vitesse du gaz ( $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ),  
 $U_p$  la composante axiale de la vitesse de la particule ( $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ).

$$\text{Où : } C_D = \frac{\frac{F_D}{A}}{\frac{1}{2} \cdot \rho_g \cdot U_R^2} \quad (\text{Eqn. I.27})$$

Avec :  $F_D$  la force de traînée exercée par le fluide sur la particule (N),  
 $A$  l'aire de la particule perpendiculaire à l'écoulement ( $\text{m}^2$ ),  
 $U_R$  la vitesse relative fluide/particule ( $\text{m.s}^{-1}$ ),  
 $\rho_g$  la masse volumique du gaz ( $\text{kg.m}^{-3}$ ).

$$\text{Où : } U_R = \sqrt{(U - U_p)^2 + (V - V_p)^2} \quad (\text{Eqn. I.28})$$

Avec :  $U$  la composante axiale de la vitesse du gaz ( $\text{m.s}^{-1}$ ),  
 $U_p$  la composante axiale de la vitesse de la particule ( $\text{m.s}^{-1}$ ),  
 $V$  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 :

$$\text{Re} = \frac{\rho \cdot d_p \cdot U_R}{\mu} \quad (\text{Eqn. I.29})$$

Avec :  $\mu$  est la viscosité du fluide ( $\text{kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$ ),  
 $\rho$  la masse volumique du fluide ( $\text{kg.m}^{-3}$ ),  
 $d_p$  le diamètre de la particule (m),  
 $U_R$  la vitesse relative fluide/particule ( $\text{m.s}^{-1}$ ).

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

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

$$\text{Kn} = \frac{\lambda}{d_p} \quad (\text{Eqn. I.30})$$

Avec :  $\text{Kn}$  le nombre de Knudsen,  
 $d_p$  le diamètre de la particule (m),  
 $\lambda$  le libre parcours moyen (m).

Si  $0,01 \leq \text{Kn} \leq 1$  le milieu n'est plus considéré comme continu et un terme correctif doit être introduit dans  $C_D$ , on a alors :

$$C_D = C_{D0} \cdot \gamma^{0,45} \quad (\text{Eqn. I.31})$$

Avec :  $\gamma$  le terme correctif.

En général, quand Kn augmente de 0,01 à 1,  $\gamma$  augmente de 1 à 4.

#### I.5.4 Les transferts plasma-substrat

Le chauffage du substrat par le jet de plasma se fait essentiellement par convection et conduction, le rayonnement du plasma étant négligeable, pour ce transfert.

Beaucoup d'attention a été accordée à la mesure des flux thermiques transmis par le jet de plasma à un substrat [86] [96], car ils conditionnent la qualité des dépôts ainsi élaborés. En combinant ces mesures du flux et des mesures de température du jet de plasma, le coefficient de transfert thermique entre le jet de plasma et le substrat a pu être calculé ; sa valeur est comprise entre 200 et 1200 W.m<sup>-2</sup>.K<sup>-1</sup>.

En projection conventionnelle, le flux imposé au substrat par le plasma à une distance classique pour la réalisation d'un dépôt dense en YSZ (10 cm), est d'environ 2 MW.m<sup>-2</sup>. Ce flux augmente considérablement si on se rapproche de la sortie de tuyère (Fig. I.41) [97].

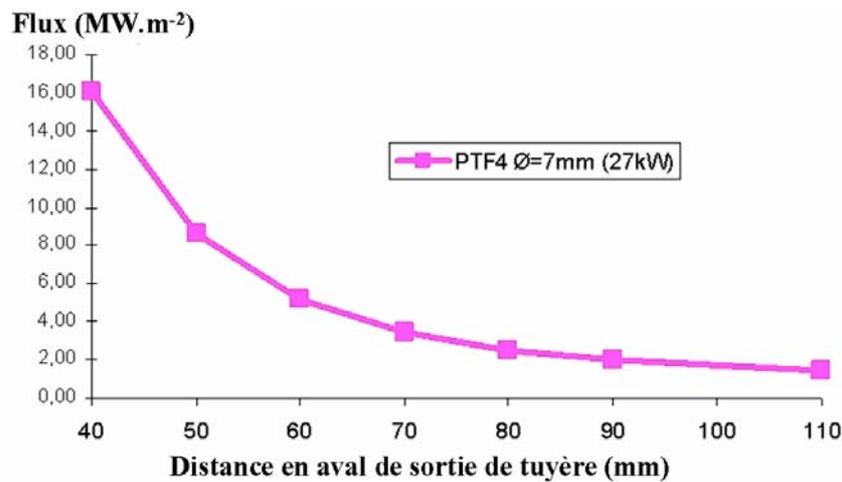


Fig. I.41 : Flux imposé au substrat en fonction de la distance de projection [97].

#### I.5.5 Construction des dépôts conventionnels

Le traitement thermique subi par les particules, lors de leur séjour dans le jet plasma, conditionne leur état de fusion et donc leur empilement sur le substrat (Fig. I.42). La structure

des dépôts dépend donc des paramètres des particules à l'impact (vitesse, température, taille), mais également des paramètres liés au substrat (nature, rugosité, température de préchauffage, chimie de surface). Toutefois, cette structure garde toujours le même aspect : des dépôts épais constitués d'empilements de lamelles écrasées (appelées conventionnellement splats en anglais). Celles-ci ont des épaisseurs comprises entre 1 et 3  $\mu\text{m}$  et des diamètres variant entre 50 et 100  $\mu\text{m}$ . Cette structure lamellaire, et donc anisotrope, conditionne les propriétés thermomécaniques du dépôt. L'étude d'une lamelle élémentaire, sur un substrat lisse ( $R_a < 0,05 \mu\text{m}$ ) porté rapidement (vitesse de chauffage  $> 4-5 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$ ) à une température supérieure à la température de transition, montre qu'il présente un réseau de microfissures dû à la relaxation des contraintes de trempe lors du refroidissement brutal de la particule liquide jusqu'à la température du substrat ( $\approx 10^7-10^8 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$ ) (Fig. I.43).

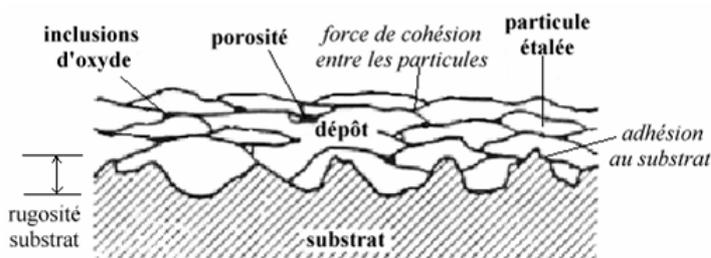


Fig. I.42 : Coupe d'un dépôt réalisé par projection plasma D.C. conventionnelle.

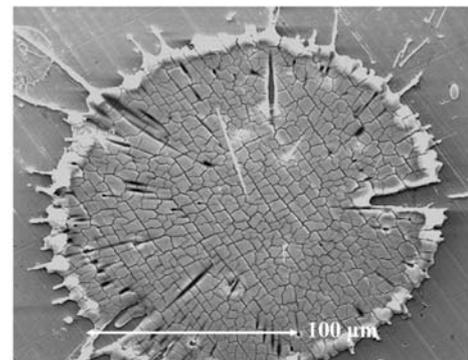


Fig. I.43 : Particule étalée de zircone yttrée (splat).

La structure lamellaire du dépôt, composée de particules plus ou moins bien fondues, contient essentiellement des pores, des fissurations interlamellaires (macrofissuration), des fissures intralamellaires (microfissuration), des aires de contact plus ou moins parfaites (en général de 10 à 50%) 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 [31] [33] [98] [99] [100].

Dans le cas de substrats lisses, le contact lamelle-substrat ou lamelle-dépôt est amélioré d'un facteur 3 à 4 si la température de surface  $T_s$  est supérieure à température d'évaporation des condensats et adsorbats de surfaces [101]. Dans les mêmes conditions, pour des substrats plus rugueux ou des dépôts plus tourmentés, les lamelles suivent les irrégularités de la surface, mais il existe les mêmes phénomènes d'amélioration de contact. Ceci entraîne

également une amélioration de l'adhésion-cohésion des dépôts 3 à 4 fois plus importante que sur un substrat froid.



## **Deuxième partie**

### **Dispositifs et techniques expérimentaux**



## II Dispositifs et techniques expérimentaux

### II.1 Introduction

Afin de réaliser des électrolytes denses en zircone yttrée de quelques dizaines de microns, c'est la technique de projection de suspension dans un plasma d'arc soufflé à pression atmosphérique qui a été choisie. Les montages expérimentaux de projection et d'injection ont été initialement mis au point par K. Wittmann-Ténèze. Cependant, ceux-ci ont été améliorés et automatisés en grande partie afin de faciliter l'expérimentation. L'ensemble des commandes a été centralisé au niveau du pupitre de commande afin d'augmenter la sécurité et de réduire le nombre d'opérateurs nécessaire au bon fonctionnement du procédé. Enfin, de nombreux systèmes de contrôle lui ont été greffés pour mieux comprendre et contrôler le procédé. Dans un premier temps, nous décrirons la réalisation de suspension de zircone, puis le dispositif de projection, et enfin nous parlerons des techniques de caractérisation des poudres, des lamelles écrasées et des cordons ou des dépôts.

### II.2 La suspension de zircone

Préparer une suspension consiste à disperser une poudre de manière uniforme dans un liquide et à la conserver ainsi le plus longtemps possible. Le moyen choisi pour stabiliser les particules, vis-à-vis de l'agglomération et de la sédimentation, est l'adsorption de molécules à leur surface pour favoriser la répulsion plutôt que l'attraction entre elles. Une première partie sera donc consacrée aux constituants de la suspension, c'est-à-dire les poudres, le solvant et le dispersant. Une deuxième partie sera dédiée à la réalisation, à proprement parler, de la suspension. Enfin, la dernière partie traitera des techniques d'optimisation de la granulométrie des poudres.

## II.2.1 Constituants de la suspensions

### II.2.1.1 Les poudres

Deux poudres de zircon stabilisée (phase cubique) à l'oxyde d'yttrium à 13% massique (8% molaire) ont été utilisées.

- La première poudre est la TZ-8Y commercialisée par Tosoh Corporation dont les données fabricant sont listées dans le Tableau II.1 :

Tableau II.1 : Propriétés de la poudre Tozoh TZ-8Y.

|   |           |
|---|-----------|
| <b>Granulométrie (<math>\mu\text{m}</math>)</b>                   | 0,1-3     |
| <b>Masse volumique (<math>\text{kg.m}^{-3}</math>)</b>            | 5900      |
| <b><math>\text{Y}_2\text{O}_3</math> (% massique)</b>             | 13,54     |
| <b><math>\text{SiO}_2</math> (% massique)</b>                     | Max 0,005 |
| <b><math>\text{Fe}_2\text{O}_3</math> (% massique)</b>            | Max 0,002 |
| <b><math>\text{Na}_2\text{O}</math> (% massique)</b>              | 0,072     |
| <b>Surface spécifique (<math>\text{m}^2.\text{g}^{-1}</math>)</b> | 13,0      |
| <b>Taille des cristallites (nm)</b>                               | 25        |

D'autres analyses effectuées par spectrométrie de fluorescence X montrent que la poudre contient environ 1,7% massique de  $\text{HfO}_2$  et que le contenu ( $\text{ZrO}_2 + \text{HfO}_2 + \text{Y}_2\text{O}_3$ ) atteint 99,8% massique [102].

Une analyse par rayons X effectuée sur la poudre a montré que la structure cristalline de la zircon est cubique et une analyse de Williamson-Hall sur le spectre obtenu a donné une taille moyenne de cristallites proche de 50 nm et un taux de microdéformation de 3%.

La Fig. II.1 montre la morphologie de cette poudre

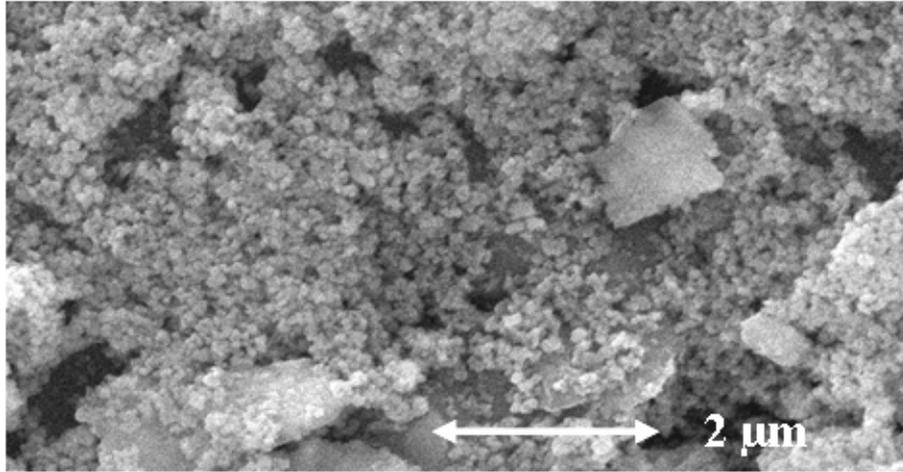


Fig. II.1 : Micrographie de la poudre Tosoh TZ-8Y.

- La seconde poudre utilisée est la Médipur commercialisée par Médicoat AG. Les données du fabricant concernant cette poudre sont listées dans le Tableau II.2 :

Tableau II.2 : Propriétés de la poudre Médipur.

|   |        |
|---|--------|
| <b>Granulométrie (μm)</b>                       | 5-25   |
| <b>Masse volumique (kg.m<sup>-3</sup>)</b>      | 5700   |
| <b>Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (% massique)</b>  | 12.30  |
| <b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (% massique)</b> | 0.1    |
| <b>TiO<sub>2</sub> (% massique)</b>             | 0.05   |
| <b>Fe<sub>2</sub>O (% massique)</b>             | < 0.05 |
| <b>CaO (% massique)</b>                         | 0.02   |
| <b>MgO (% massique)</b>                         | 0.02   |

La morphologie de cette poudre peut être observée sur la Fig. II.2.

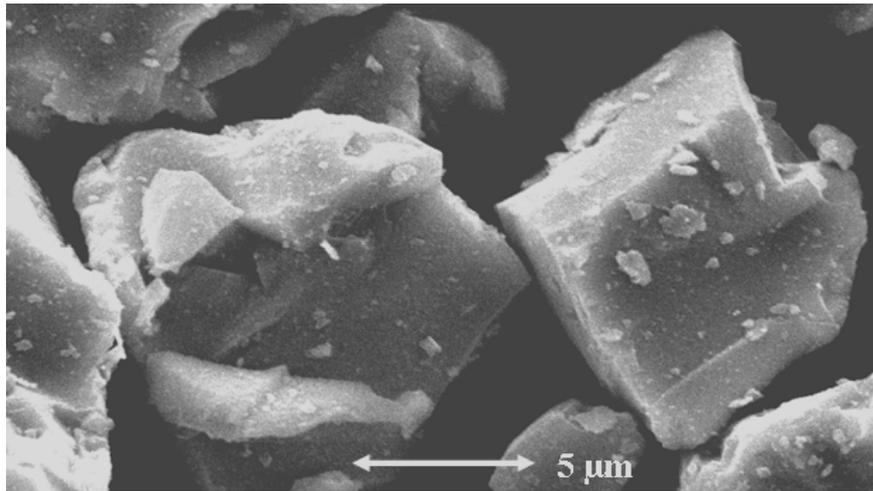


Fig. II.2 : Micrographie de la poudre Médipur.

### II.2.1.2 Le solvant

Des études ultérieures, sur l'importance du choix du solvant pour la réalisation des suspensions, ont indiqué que l'éthanol était l'un des meilleurs candidats. En effet, K. Wittmann-Ténèze [1] a montré, avec une suspension d'alumine, que ce solvant est plus facile à vaporiser que l'eau (Tableau II.3). Dans des conditions identiques, il permet d'obtenir essentiellement des particules fondues, alors que dans le cas de l'eau on observe de nombreux infondus. Le but étant de réaliser à terme des dépôts denses, il faut donc limiter la présence de particules infondues qui sont à l'origine des porosités.

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

| Solvant  |                  | Eau (H <sub>2</sub> O) | Ethanol (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH) |
|--|------------------|------------------------|--|
| Masse molaire (kg.mol <sup>-1</sup> )  |                  | 18.10 <sup>-3</sup>    | 46.10 <sup>-3</sup>                        |
| Masse volumique (kg.m <sup>-3</sup> )  |                  | 998                    | 787  |
| Température d'évaporation T <sub>e</sub> (K)                                     |                  | 373                    | 351,3                                      |
| Tension de surface σ (J.m <sup>-2</sup> )  | à 293 K          | 72,75.10 <sup>-3</sup> | 21,98.10 <sup>-3</sup>                     |
|  | à T <sub>e</sub> | 58,91.10 <sup>-3</sup> |  |
| Viscosité η (kg.m <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )                               | à 293 K          | 1,0.10 <sup>-3</sup>   | 1,2.10 <sup>-3</sup>                       |
|  | à T <sub>e</sub> | 0,28.10 <sup>-3</sup>  | 0,48.10 <sup>-3</sup>                      |
| Enthalpie de vaporisation à T <sub>e</sub> (J.kg <sup>-1</sup> )                 |                  | 2,265.10 <sup>6</sup>  | 0,84.10 <sup>6</sup>                       |
| Chaleur spécifique c <sub>p</sub> à 293 K (J.kg <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> ) |                  | 4,18.10 <sup>3</sup>   | 2,44.10 <sup>3</sup>                       |
| Chaleur latente de vaporisation (J.kg <sup>-1</sup> )                            |                  | 2,3.10 <sup>6</sup>    | 0,87.10 <sup>6</sup>                       |

Une comparaison avec l'eau, Tableau II.4, montre que l'énergie à fournir pour évaporer de l'eau est 2,6 fois plus importante que pour évaporer de l'éthanol ( $2,63.10^6 \text{ J.kg}^{-1}$  pour l'eau et  $1,01.10^6 \text{ J.kg}^{-1}$  pour l'éthanol).

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

|   |             |             |
|---|-------------|-------------|
| <b>Chaleur latente de vaporisation <math>L_v</math> (<math>\text{J.kg}^{-1}</math>)</b> | $2,3.10^6$  | $0,87.10^6$ |
| <b><math>c_p.(T_e-T_g)</math> (<math>\text{J.kg}^{-1}</math>)</b>                       | $0,33.10^6$ | $0,14.10^6$ |
| <b><math>L_v + c_p.(T_e-T_g)</math> (<math>\text{J.kg}^{-1}</math>)</b>                 | $2,63.10^6$ | $1,01.10^6$ |

De plus, l'enthalpie de combustion de l'éthanol apporte une quantité de chaleur. Doring et al. ont observé, à 80 mm de la sortie de tuyère, une augmentation de température et de vitesse lors de l'injection d'éthanol dans un jet de plasma Ar-H<sub>2</sub> s'écoulant dans l'air [103]. Ceci a été expliqué par l'énergie introduite par la combustion. Celle-ci est de  $29,8.10^6 \text{ J.kg}^{-1}$  pour l'éthanol tandis que son enthalpie de vaporisation est de  $0,84. 10^6 \text{ J.kg}^{-1}$ . Cependant, dans nos conditions expérimentales avec des distances de tir de l'ordre de 40 mm très peu d'oxygène de l'air a encore pénétré dans le jet et on ne peut donc pas s'attendre à une combustion significative de l'éthanol.

### II.2.1.3 Le dispersant

Une poudre en suspension dans un liquide s'agglomère, coagule ou floccule spontanément si elle n'est pas convenablement dispersée (au moyen d'une sonde ultra-sonore par exemple) et stabilisée par le biais d'un dispersant. Dans l'éthanol, le dispersant le plus efficace (permettant de stabiliser une quantité maximale de particules de poudre) est l'ester phosphorique Beycostat C213 composé à 50% d'un monoester et à 50% d'un diester [104] (Fig. II.3).

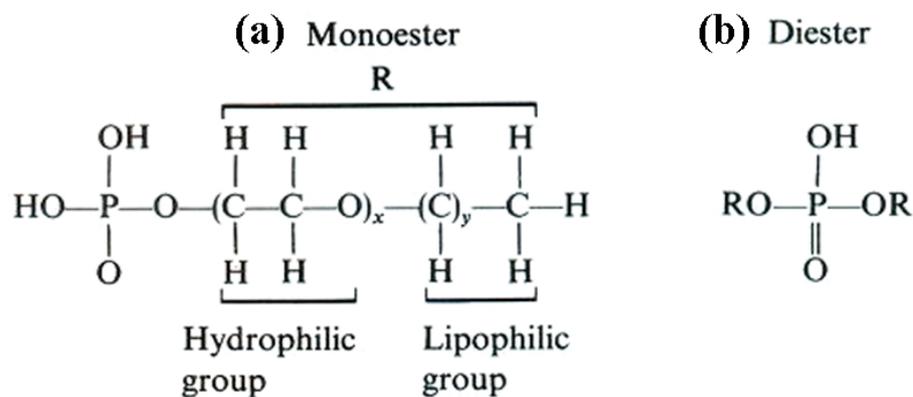


Fig. II.3 : Structure chimique d'un ester phosphorique (a) monoester, (b) diester.

Le Beycostat C213 agit par une combinaison de répulsions électrostatiques et stériques. Les chaînes moléculaires viennent s'adsorber à la surface des particules, développant une charge de surface (répulsion électrostatique) et s'étendant dans le solvant peu polaire (répulsion stérique).

## II.2.2 Réalisation de la suspension

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

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

Ces propriétés étant souvent antagonistes (par exemple une teneur importante en poudre va augmenter la viscosité de la suspension et donc les risques de colmatage de l'injecteur), il faut réaliser un compromis entre elles. J. Fazilleau a montré que ce résultat était atteint avec une suspension possédant une charge massique de 7% de zircone yttrée et une concentration en dispersant (Beycostat C213) de 2% massique (par rapport à la masse de poudre à mettre en suspension).

La réalisation des suspensions se déroule en trois étapes :

- un mélange dispersant-solvant est effectué dans un bécher à l'aide d'un agitateur magnétique. Le dispersant, qui a la forme d'un liquide très visqueux, est introduit en premier, puis le solvant est ajouté progressivement. L'agitation est maintenue jusqu'à dissolution complète du solvant ;
- la poudre est ensuite ajoutée au mélange précédent, jusqu'à ce que la masse nécessaire pour avoir la charge massique de suspension désirée soit atteinte. La charge massique est donnée par l'équation II.1 :

$$CM = \frac{m_{poudre}}{m_{poudre} + m_{solvant}} \quad (\text{Eqn. II.1})$$

Avec : CM la charge massique de la suspension (%),  
 $m_{poudre}$  la masse de poudre (kg),  
 $m_{solvant}$  la masse de solvant (kg) ;

- les particules sont à ce stade majoritairement dans un état aggloméré et la poudre sédimente en quelques heures. La dernière étape consiste donc à casser en grande partie ces agglomérats pour obtenir des particules isolées en suspension. L'utilisation d'une sonde ultra-sonore pendant 2 à 3 minutes permet d'obtenir une suspension stable pendant plusieurs semaines et homogène de particules élémentaires.

### II.2.3 Techniques d'optimisation de la granulométrie des poudres

Comme nous l'avons vu dans le § I.3.2, une répartition granulométrique large des poudres utilisées entraîne des traitements dynamique et thermique très différents entre les particules de 5  $\mu\text{m}$  et 0,1 $\mu\text{m}$  (contenues par exemple dans la poudre TZ-8Y). Afin de s'affranchir de ce problème, deux techniques ont été employées pour resserrer la répartition granulométrique des poudres commerciales existantes. Ces méthodes sont la sédimentation et le broyage par attrition.

#### II.2.3.1 Sédimentation

Cette technique consiste en une sédimentation contrôlée de la poudre dans un solvant, afin de réaliser une sélection en taille des particules et obtenir ainsi une répartition resserrée de la granulométrie.

Comme explicité schématiquement sur la Fig. II.4, une particule sphérique dans un liquide tombe sous l'effet de la gravité ( $F_G$ ) et est freinée dans sa chute par la résistance visqueuse du liquide ( $F_V$ ). Dans ces conditions, Stokes [105] a montré que la vitesse de sédimentation était donnée par l'équation II.2 :

$$v = \frac{2.r^2 . (\rho_s - \rho_l) . g}{9\eta} \quad (\text{Eqn. II.2})$$

Avec : r le rayon de la particule (m),

$\rho_s$  la masse volumique de la particule ( $\text{kg.m}^{-3}$ ),  
 $\rho_l$  la masse volumique du liquide ( $\text{kg.m}^{-3}$ )  
 $g$  l'accélération de la pesanteur ( $\text{m.s}^{-2}$ ),  
 $\eta$  la viscosité dynamique du liquide ( $\text{kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$ ).

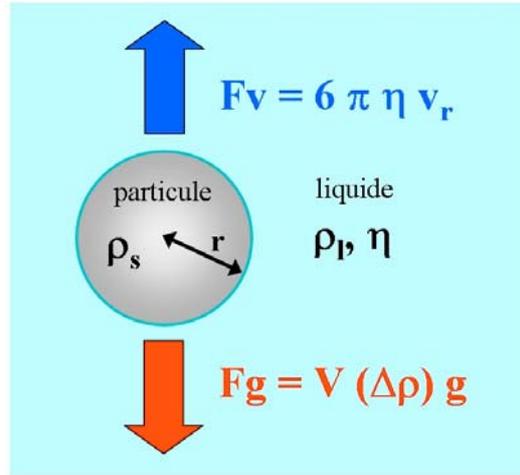


Fig. II.4 : Schéma des forces agissantes dans le cas d'une particule sphérique dans un liquide.

Théoriquement, l'équation de Stokes (Eqn. II.2) n'est valide que pour des particules sphériques. La plupart des poudres céramiques n'ont pas des formes régulières, et même lorsqu'il s'agit de sphère, elles sont souvent dans un état aggloméré. Cependant, des particules agglomérées ou avec des formes irrégulières vont chuter avec une vitesse équivalente à une sphère de volume identique. La difficulté de ce procédé réside dans l'obtention d'une dispersion homogène des particules.

Le temps ( $t$ ) nécessaire pour une particule de diamètre ( $d_\mu$ ) pour chuter d'une hauteur  $h$  est donné par l'équation II.3 :

$$t = \frac{h \cdot \eta}{d_\mu^2 \cdot C} \quad (\text{Eqn. II.3})$$

Avec :  $t$  le temps de chute de la particule pour effectuer la distance  $h$  (s),  
 $h$  la hauteur de sédimentation (m),  
 $d_\mu$  le diamètre de la particule (m),  
 $g$  l'accélération de la pesanteur ( $\text{m.s}^{-2}$ ),  
 $\eta$  la viscosité dynamique du liquide ( $\text{kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$ ),  
 $C$  une constante  $\left( C = \frac{(\rho_s - \rho_l) \cdot g}{18} \right)$  ( $\text{kg.m}^{-2}.\text{s}^{-2}$ ).

En utilisant un réservoir rempli de suspension (sans dispersant et avec les particules dispersées par sonde ultra-sonore) d'une hauteur de 34 cm, il faut 42h25min pour que l'intégralité des particules de diamètre égal ou supérieur à 1  $\mu\text{m}$  soit sédimentée (Fig. II.5). Dans le cas des particules de diamètre 0,5  $\mu\text{m}$ , seulement 30% des particules ont sédimentées. Quant aux particules de très faible diamètre (0,1  $\mu\text{m}$  par exemple), elles n'ont pratiquement pas sédimenté dans le réservoir. Par conséquent, en récoltant la suspension non sédimentée, on peut sélectionner les particules de faible diamètre, tandis qu'en récupérant la poudre sédimentée, on sélectionne les particules supérieures à 1  $\mu\text{m}$ , permettant ainsi de resserrer la distribution granulométrique de la poudre sur une taille donnée.

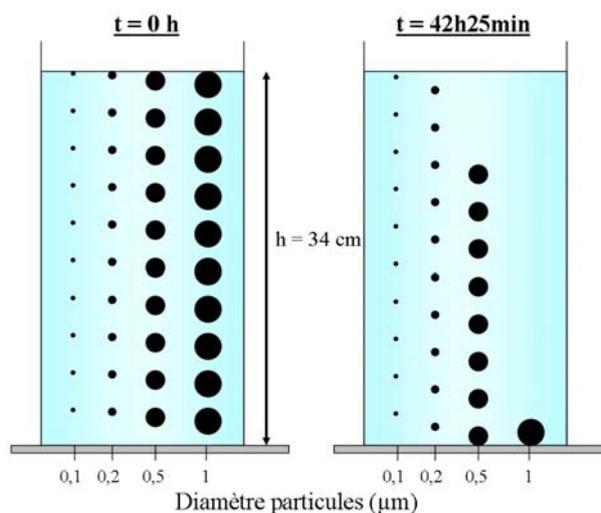


Fig. II.5 : Schéma d'un système simple de dispersion de 40 particules avant et après 42h25min de sédimentation.

L'opération peut être répétée autant de fois que désiré jusqu'à ce que la distribution granulométrique soit suffisamment resserrée. Cette technique simple donne de très bons résultats, mais présente l'inconvénient de nécessiter des temps de sédimentation longs et un rendement dans une taille sélectionnée faible.

### II.2.3.2 Broyage par attrition

Cette technique consiste à broyer et attriter par action mécanique en voie humide (solvant) des particules entre elles et entre des billes en zircon ( $\text{ZrSiO}_4$ ) d'un diamètre de l'ordre du millimètre. Ceci permet de diminuer la taille des particules initiales autour d'une valeur qui dépend du temps de broyage, de la taille des billes utilisées et de la proportion bille-poudre-solvant employée. Le dispositif consiste en une jarre (de volume 450 mL) dans

laquelle se trouve la poudre à broyer, les billes de zircon de diamètre compris entre 0,8 et 0,9 mm et l'éthanol utilisé comme solvant. Ces ingrédients sont introduits dans des proportions bien définies (la fraction volumique de la poudre est de 1/3 et celle des billes de 2/3). Le niveau de la jarre doit toujours rester constant, c'est pourquoi de l'éthanol est ajouté régulièrement lors du broyage. Un arbre de broyage tournant à  $450 \text{ tr.min}^{-1}$  provoque le déplacement des billes et des particules engendrant le broyage de ces dernières. La jarre est refroidie par une circulation d'eau à l'extérieur. Des prélèvements réguliers soumis à des tests granulométriques (granulomètre laser) permettent de déterminer le temps nécessaire pour obtenir la taille de particules désirée. Une fois broyée, la poudre est séparée des billes de zircon par tamisage. Le solvant est ensuite évaporé dans une étuve à  $70^\circ\text{C}$ . La taille minimum de  $0,8 \mu\text{m}$  est atteinte, à partir de la poudre Médipur, après 13h25min de broyage.

## II.3 Projection plasma de suspensions de céramiques

### II.3.1 Description du dispositif expérimental

Le dispositif de projection de suspensions de céramiques dans un jet de plasma D.C. s'articule autour de cinq grands éléments (Cf. Fig. II.6) :

- un système de projection plasma atmosphérique composé d'une torche plasma sur laquelle peuvent être montées différents types de tuyères,
- un dispositif d'injection mécanique des suspensions,
- un ensemble de quatre réservoirs pressurisés par air comprimé (entre 0,2 MPa et 0,6 MPa) contenant le solvant pur ainsi que les différentes suspensions ou précurseurs liquides,
- un dispositif de collecte des particules, réglable en distance, qui permet de comprendre les phénomènes physiques qui interviennent dans le traitement des gouttes de suspension ainsi que l'étalement des particules sur un substrat,
- un dispositif de réalisation des dépôts.

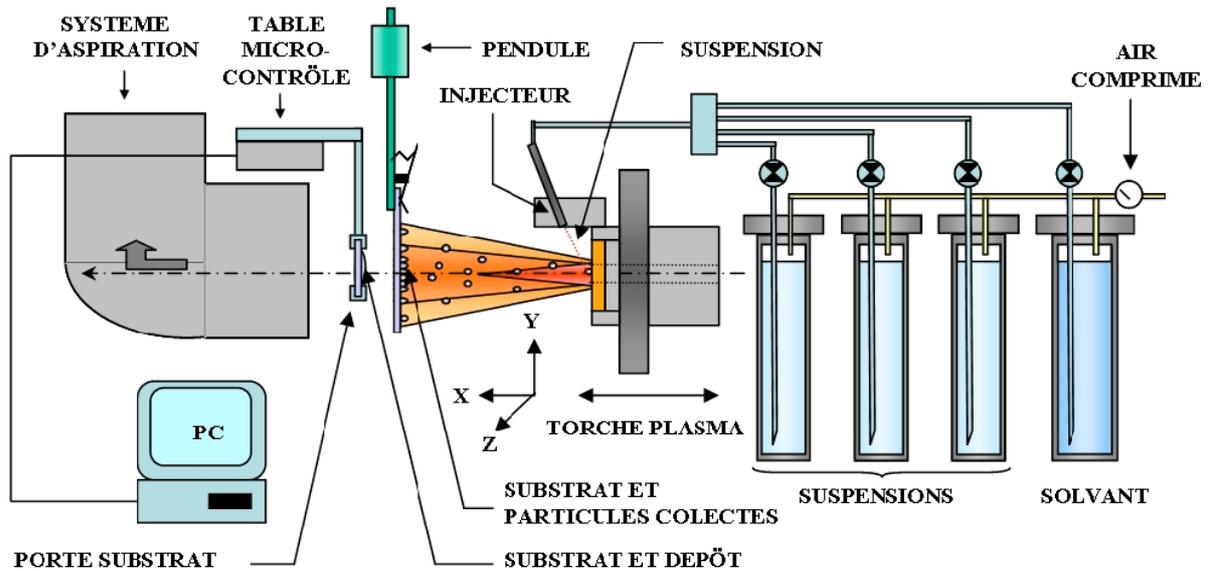


Fig. II.6 : Dispositif expérimental de projection de suspension du S.P.C.T.S. de Limoges.

## II.3.2 Dispositif de projection plasma

### II.3.2.1 Description de la torche à plasma utilisée

C'est le modèle de torche à plasma PTF4 de Plasma Technik (Sultzer-Metco), également utilisée par le laboratoire de projection thermique du C.E.A. le Ripault, qui a été choisi pour cette étude, ceci, principalement pour se placer au plus près des conditions industrielles (Fig. II.7).

Le refroidissement des électrodes est assuré par une circulation d'eau à haute pression à 1,6 MPa, avec un débit moyen de  $17,8 \text{ l.min}^{-1}$ . Quant à l'alimentation électrique, elle consiste en une source SNMI de type P130 dont la tension à vide est de 180 V. Cette dernière délivre un courant pouvant atteindre 1000 A, sous une tension maximale de 100 V en charge. Les débits des gaz plasmagènes sont mesurés et réglés par un débitmètre massique Alphagaz CRDM 280/2216. Un mélangeur placé en aval de ce dernier permet de combiner les gaz. Le mélange plasmagène est ensuite introduit dans la chambre d'arc de la torche par l'intermédiaire d'une bague percée de 16 trous de diamètre 1 mm et inclinés de  $45^\circ$ , permettant une injection semi-vortex.

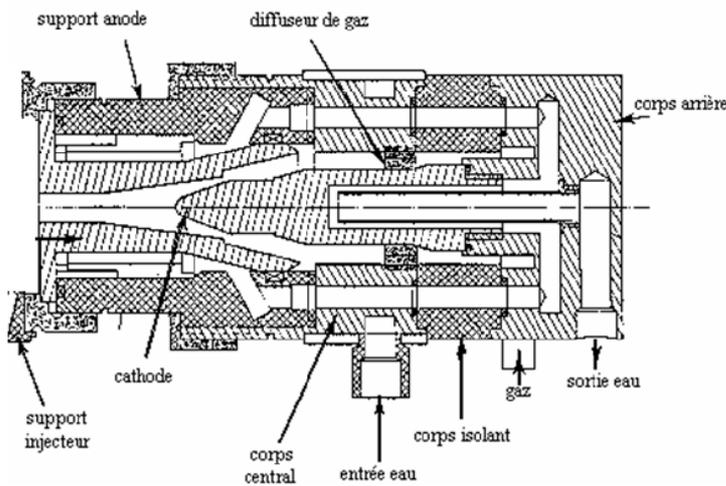


Fig. II.7 : Représentation schématique de la torche PTF4 de Plasma Technik.

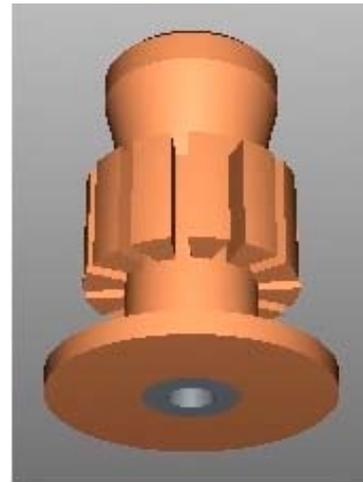


Fig. II.8 : Représentation 3D d'une tuyère PTF4.

Plusieurs anodes en cuivre électrolytique chemisées de tungstène ont été expérimentées (Fig. II.8). Celles-ci diffèrent par le diamètre interne du col de tuyère : 6, 5 et 4 mm (cette dernière n'est pas chemisée). Les diamètres ( $d$ ) utilisés sont plus petits qu'en projection conventionnelle (8 ou 7 mm) dans le but d'avoir des vitesses de jet plasma ( $v$ ) plus élevées ( $v \approx 1/d^2$ ). L'augmentation de ces vitesses permet de favoriser d'une part le cisaillement des grosses gouttes de suspension en gouttelettes de quelques micromètres (très rapidement évaporées) et d'autre part d'accroître la vitesse des particules solides contenues dans la suspension et donc leur étalement à l'état fondu sur le substrat (réalisation de dépôts denses).

### II.3.2.2 Caractérisation des torches

L'étude bibliographique a mis en évidence l'importance jouée par le fonctionnement de la torche à plasma sur le traitement des particules injectées. Dans ce paragraphe, nous rappellerons les grandeurs qui caractérisent et influent sur les propriétés du jet de plasma. Nous présenterons ensuite le système d'acquisition des données opératoires.

#### II.3.2.2.a Description des grandeurs caractéristiques de la torche plasma

Comme nous l'avons vu dans l'étude bibliographique, des grandeurs moyennées dans le temps mesurées et celles calculées à partir des précédentes permettent de caractériser une torche à plasma. Celles-ci sont :

- la tension d'arc moyenne aux bornes de la torche ( $U$ ),
- l'intensité du courant d'arc ( $I$ ),
- le débit massique du circuit de refroidissement ( $\dot{m}_{eau}$ ),
- la différence de température entre l'entrée et la sortie du circuit d'eau de refroidissement de la torche ( $\Delta T_{torche}$ ),
- le débit massique de gaz plasmagène ( $\dot{m}_p$ ),
- les pertes thermiques ( $P_{th}$ ) [calculé],
- le rendement thermique ( $R_{th}$ ) [calculé],
- l'enthalpie massique du jet de plasma ( $\bar{h}$ ) [calculée].

$U$ ,  $I$ ,  $\dot{m}_{eau}$ ,  $\Delta T_{torche}$  et  $\dot{m}_p$  sont des grandeurs mesurées, tandis que l'enthalpie massique moyenne, les pertes et le rendement thermique sont calculés (respectivement par les équations I.14 à I.16).

#### II.3.2.2.b Acquisition des données

L'acquisition des données ( $U$ ,  $I$ ,  $\dot{m}_{eau}$ ,  $\Delta T_{torche}$ ) est effectuée par le biais d'un multimètre KEITHLEY 2000 relié à un ordinateur PC. Les signaux sont lus sur différents canaux et le temps d'acquisition d'un signal est normalement une période secteur soit 20 ms. Les mesures sont effectuées à partir d'un programme sous LabView développé par V. Rat.

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

Comme nous l'avons vu, les débits des gaz plasmagènes sont mesurés par des débitmètres massiques Alphagaz CRDM 280/2216. Les valeurs sont ensuite saisies manuellement dans le programme sous Labview.

Les relations entre les tensions mesurées et les grandeurs affichées par le programme, sont obtenues, après étalonnages, à partir du Tableau II.5 :

Tableau II.5 : Relation entre la tension mesurée  $V_i$  (V) sur chaque canal et les grandeurs recherchées.

| Grandeur affichée                                 | U (V)              | I (A)              | $\Delta T$ (K)                  | $\dot{m}_{eau}$ (L.min <sup>-1</sup> )          |
|---|--------------------|--------------------|---------------------------------|---|
| Calcul effectué pour obtenir la grandeur affichée | $V=22,5 \times V1$ | $I=1000 \times V2$ | $\Delta T = \frac{V3}{52.10^6}$ | $\dot{m}_{eau} = \frac{1,25 \times V4 - 5}{60}$ |

A la fin du cycle d'acquisition, la tension moyenne, l'intensité moyenne du courant d'arc et le  $\Delta T$  moyen sont affichés. Le  $\Delta T_{torche}$  est calculé à partir du  $\Delta T$  moyen pour tenir compte des échauffements par frottements à l'intérieur de la torche et par effet Joule lors du passage du courant dans la tresse noyée :

$$\Delta T_{torche} = \Delta T - \Delta T_{frottements} - \Delta T_{joule} \quad (\text{Eqn. II.4})$$

Avec :  $\Delta T_{torche}$  la différence de température de l'eau entre l'entrée et la sortie du circuit d'eau de refroidissement (K),

$\Delta T$  la différence de température moyenne mesurée de l'eau entre l'entrée et la sortie du circuit d'eau de refroidissement (K),

$\Delta T_{frottements} = 0,34$  K,

$$\Delta T_{joule} = \frac{R.I^2}{\dot{m}_{eau} . c_p} \quad \text{où } R = 5.10^{-3} \Omega,$$

I l'intensité du courant d'arc (I),

$\dot{m}_{eau}$  le débit massique de l'eau (kg.s<sup>-1</sup>),

$c_p$  la chaleur massique de l'eau ( $c_p = 4180$  J.kg<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>).

Le rendement et les pertes thermiques, ainsi que l'enthalpie massique moyenne sont ensuite calculés.

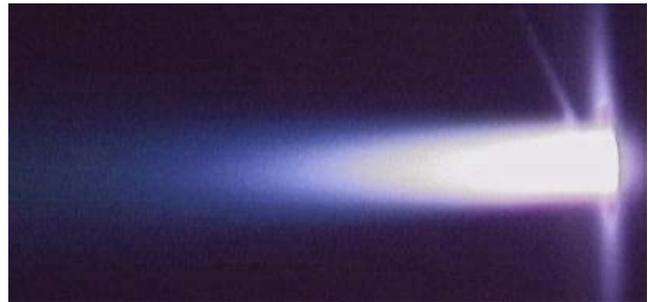
La précision des mesures est d'environ 1% pour  $\Delta T$ , mesuré par thermocouples. Le débit d'eau, tout comme le débit des gaz plasmagène sont connus à 0,1 L.min<sup>-1</sup> près. L'incertitude est de 0,1 A pour l'intensité du courant d'arc. Les tensions moyennes mesurées lors des expériences sont reproductibles avec une erreur de 2 Volt, du fait des fluctuations de l'arc et de l'usure des électrodes.

### II.3.3 Système d'injection des suspensions

Le dispositif d'injection des suspensions est constitué d'une part d'un ensemble de réservoirs pressurisés et d'autre par d'un injecteur mécanique. Une étude ultérieure a guidé notre choix sur ce type d'injecteur, car il présente l'avantage de posséder un jet directionnel avec une taille et une vitesse de gouttes uniques, ce qui permet de perturber très peu le jet de plasma (Fig. II.9). Quant aux injecteurs à nébulisation pneumatique, ils ont été écartés du fait de la large distribution en taille et en vitesse des gouttes, ainsi que la perturbation du jet plasma par le gaz d'atomisation (Fig. II.10).



(a)



(b)

Fig. II.9 : a) jet de liquide provenant d'un injecteur mécanique et b) pénétration du jet de liquide dans le plasma.



(a)



(b)

Fig. II.10 : a) liquide atomisé (« spray ») provenant d'un injecteur pneumatique et b) perturbation du plasma par le spray de liquide.

### II.3.3.1 Description générale et principe de fonctionnement

Le dispositif de quatre réservoirs en acier inoxydable, est pressurisé par air comprimé avec une pression réglable jusqu'à 0,8 MPa (Fig. II.11). Celle-ci est ajustée avec précision à l'aide d'un système de régulation et d'une jauge de pression. Un des réservoir est dédié au solvant pur, afin d'assurer le nettoyage du réseau de canalisation et de l'injecteur après tir, évitant ainsi tout risque de colmatage intempestif de l'injecteur mécanique. Les trois autres réservoirs sont réservés aux différents types de suspensions ou de précurseurs liquides, permettant la réalisation de gradients de composition ou d'assemblages multi matériaux.

L'injecteur mécanique est composé d'un tube en inox percé par électroérosion à son extrémité d'un trou parfaitement cylindrique de 150  $\mu\text{m}$  de diamètre et d'une épaisseur d'environ 0,5 mm (Fig. II.12).

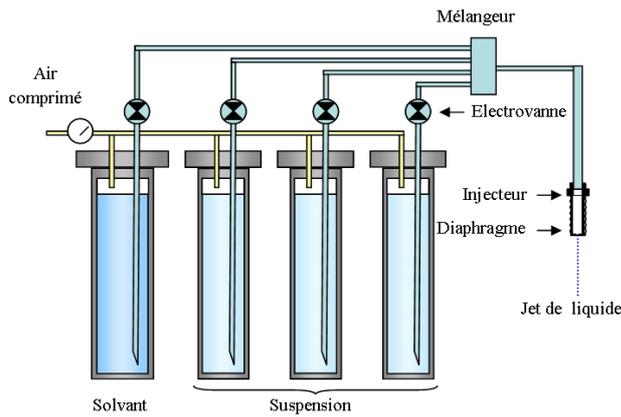


Fig. II.11 : Dispositif expérimental d'injection.

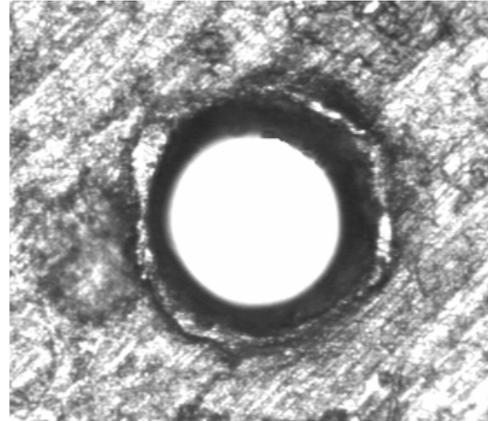


Fig. II.12 : Orifice du diaphragme de l'injecteur mécanique (diamètre 150 $\mu\text{m}$ ).

Un système de canalisations et d'électrovannes relie les différents réservoirs à un mélangeur, qui est lui-même raccordé à l'injecteur. Lorsque la vanne correspondant à un réservoir est actionnée, sous l'action de la pression, le liquide remonte dans la canalisation jusqu'à l'injecteur, d'où il sort sous la forme d'un jet unidirectionnel de 300  $\mu\text{m}$  de diamètre. Si plusieurs vannes sont ouvertes en même temps, les différents liquides seront combinés au niveau du mélangeur.

### II.3.3.2 Caractérisation de l'injecteur

Pour que des gouttes accélérées pénètrent dans le jet de plasma, leur densité de quantité de mouvement doit être un peu près la même que celle du jet de plasma. Le diamètre et l'épaisseur du trou d'injection fixent à la fois la taille des gouttes de liquide injectées mais aussi, à une pression donnée, le débit et donc la quantité de mouvement de celles-ci. Pour caractériser l'injecteur, différents paramètres ont été étudiés, tels que le débit de liquide, la distance de fragmentation, la taille et la vitesse des gouttes.

Le débit volumique et le débit massique de l'injecteur en fonction de la pression d'injection ont été mesurés avec précision, en l'absence de jet de plasma, au moyen d'une burette graduée et d'une balance. La vitesse du liquide en sortie d'injecteur sur l'axe de la conduite peut être calculée à partir de l'équation II.5 :

$$v = \frac{\dot{M}}{\pi \cdot \rho \cdot \left(\frac{d_0}{2}\right)^2} \quad (\text{Eqn. II.5})$$

Avec :  $\dot{M}$  le débit massique de liquide ( $\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}$ ),  
 $\rho$  la masse volumique du liquide ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ) ( $\rho_{\text{suspension}} = 820 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ),  
 $d_0$  le diamètre du diaphragme de l'injecteur ( $d_0 = 150 \cdot 10^{-6} \text{ m}$ ).

Les réservoirs sont équipés de tubes transparents en P.V.C. qui permettent de connaître, en temps réel, le niveau de liquide dans les réservoirs. Ces derniers permettent en cours de projection de suivre l'évolution du débit volumique moyen, celui-ci étant une fonction linéaire de la descente du front de liquide au cours du temps (Fig. II.13). Ce système permet ainsi d'avertir, en cas de chute du débit volumique, d'un bouchage partiel de l'injecteur.

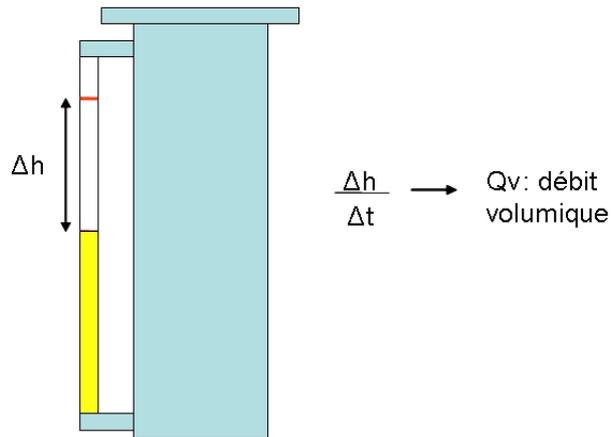


Fig. II.13 : Détermination du débit volumique moyen en cours d'expérimentation.

La fragmentation du jet de liquide en sortie de l'injecteur mécanique a été étudiée à l'aide du montage expérimental décrit sur la Fig. II.13.

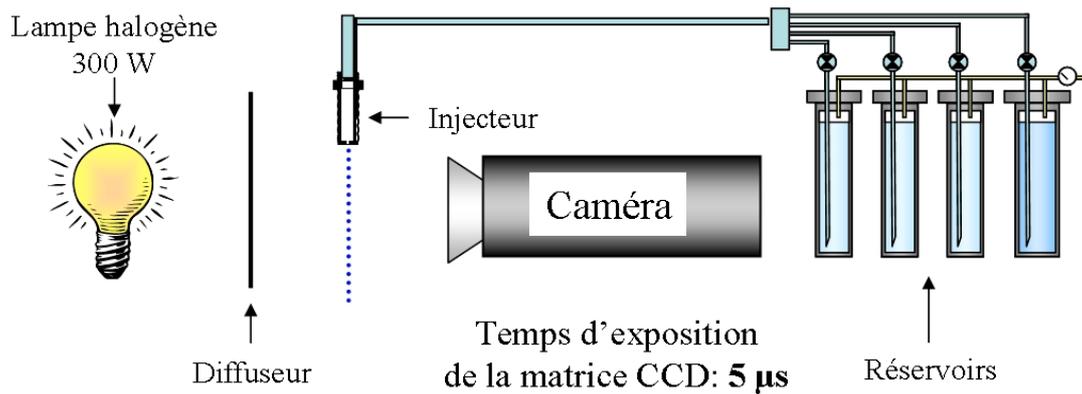


Fig. II.14 : Principe expérimental de l'observation de la fragmentation du jet de liquide.

Le grandissement de l'objectif de cette caméra permet de visualiser la distance de fragmentation. Cependant, il est insuffisant pour observer précisément les gouttes de suspension après la fragmentation et ne permet donc pas de déterminer la vitesse de ces dernières.

La vitesse des gouttes a été déterminée au moyen du dispositif Spray Watch. Ce système, développé par la société finlandaise Oseir, est destiné à la mesure de la température et de la vitesse des particules en vol, en projection plasma conventionnelle. Il est basé sur le traitement d'images obtenues à l'aide d'une caméra CCD sensible (12 bit) et rapide (temps d'exposition typique de 5 à 10 ms), refroidie par effet Pelletier, garant d'un bon rapport signal/bruit. Un dispositif optique permet de visualiser une surface réduite de  $34 \times 28 \text{ mm}^2$ . Une série de filtres, couplée à un flash laser Infra Rouge (I.R.), permet de visualiser les particules chaudes et froides dans le plasma, sans que la caméra soit éblouie. Les informations provenant de la caméra sont traitées et affichées au moyen d'un PC qui contrôle le flash. Les tailles des particules employées dans le cas de l'injection de suspension sont trop petites pour pouvoir les distinguer, cependant ce système permet de visualiser les gouttes de suspension et de mesurer leur vitesse. Ce dispositif a donc été utilisé, dans un premier temps, sans jet de plasma pour déterminer la vitesse des gouttes de suspension après fragmentation (Fig. II.15), puis dans un second temps, pendant l'injection de suspension dans un jet de plasma d'arc soufflé à pression atmosphérique, pour étudier la fragmentation du jet de liquide par le plasma (Fig. II.16).

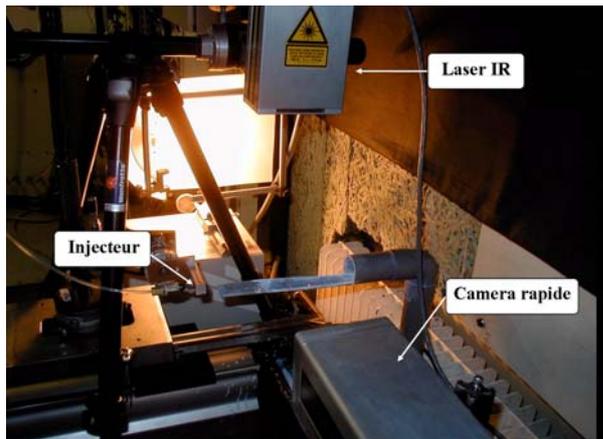


Fig. II.15 : Photographie du montage expérimental pour l'étude de vitesse des gouttes de suspension en aval de l'injecteur mécanique au moyen du Spray Watch.

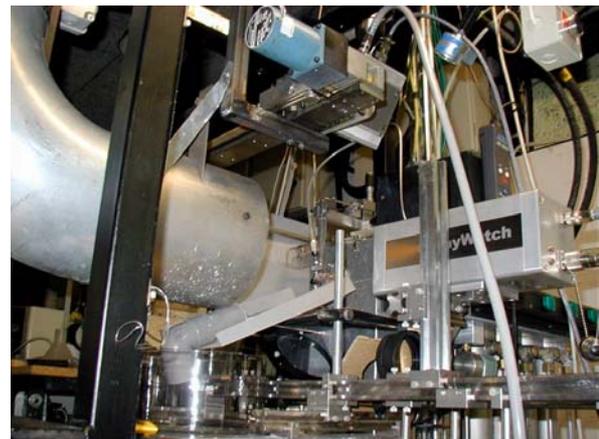


Fig. II.16 : Photographie du montage expérimental pour l'étude de l'injection des suspensions dans le plasma au moyen du Spray Watch.

### II.3.4 Dispositif de positionnement de l'injecteur

Initialement, l'injecteur était vissé sur une bague fixe montée sur la torche. Le jeu de vissage, provoquant une variation de l'angle d'injection, entraînait une injection non reproductible, voire, dans les cas extrêmes, une mauvaise trajectoire d'injection. Un système 4 axes de déplacement micrométrique, couplé à un système de visualisation du jet de suspension pendant la projection (voir chapitre suivant), a permis de pallier ce problème (Fig. II.17).

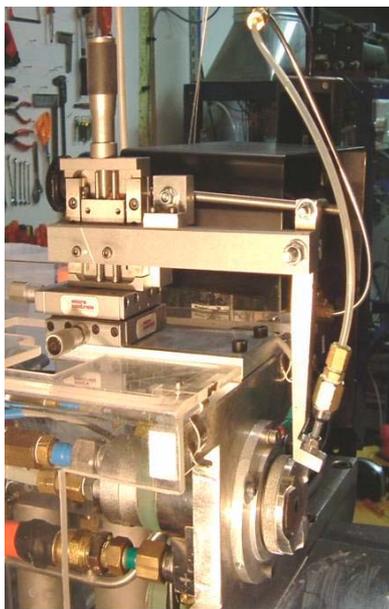


Fig. II.17 : Photographie du dispositif de positionnement de l'injecteur mécanique.

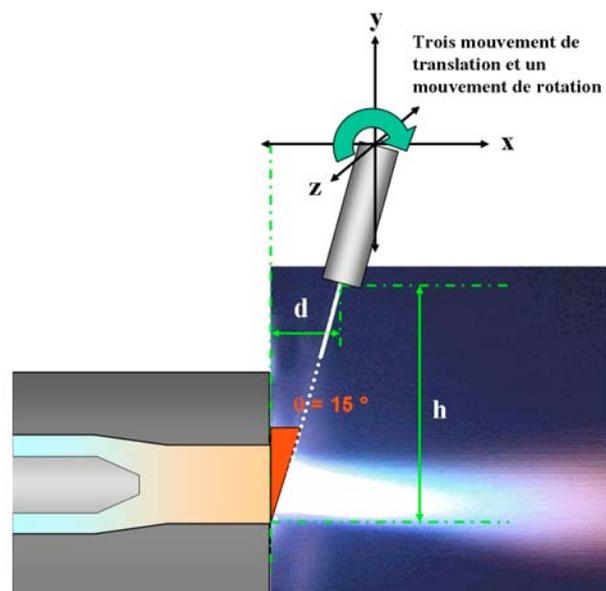


Fig. II.18 : Schéma du dispositif de positionnement de l'injecteur mécanique.

Les 3 mouvements de translation, combinés à un mouvement de rotation, offrent un positionnement très précis et reproductible de l'injecteur et ainsi du jet de suspension (Fig. II.18).

### II.3.5 Dispositif optique de contrôle de l'injection

Afin de contrôler la reproductibilité et la qualité de l'injection, le dispositif optique est constitué de deux vues perpendiculaires. L'une, positionnée en vis-à-vis de l'injection par rapport au plasma, permet de vérifier le centrage de l'injection. L'autre, perpendiculaire à l'injection, permet de contrôler la hauteur, l'angle et la distance d'injection (Fig. II.19).

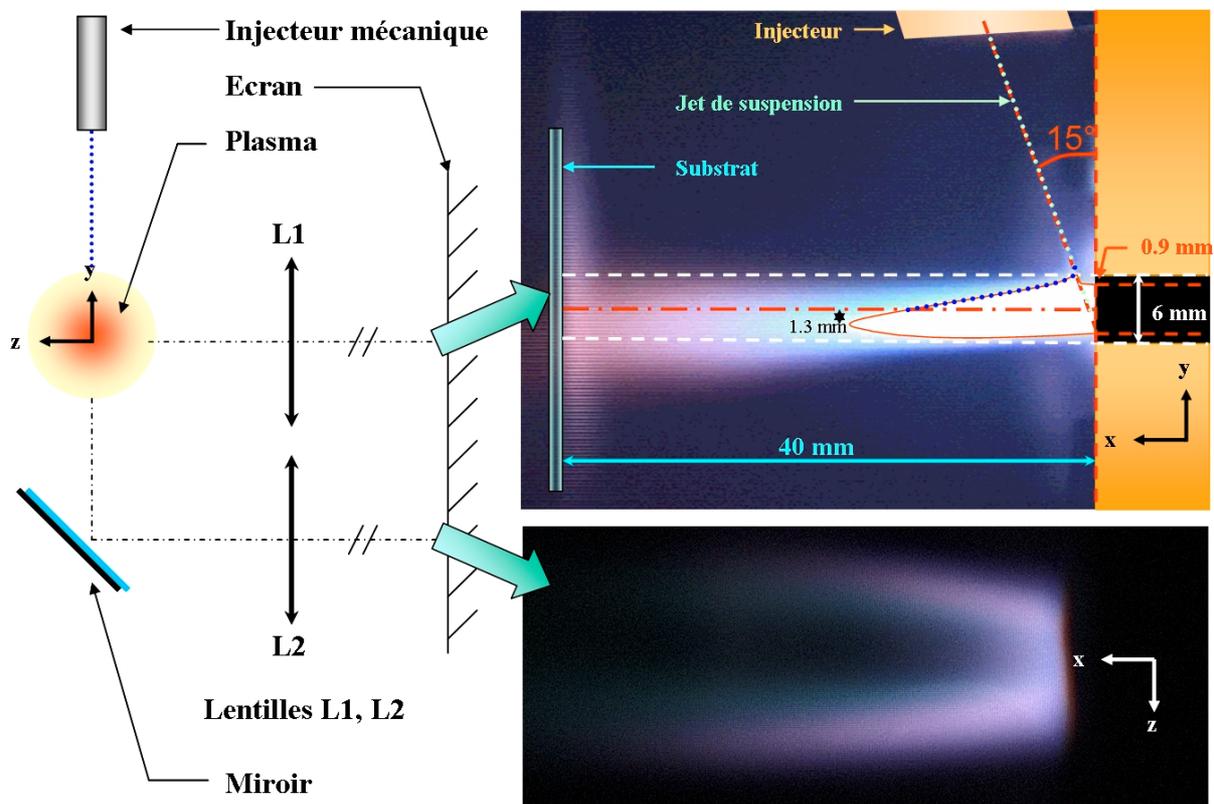


Fig. II.19 : Schéma du dispositif optique du contrôle de l'injection.

La Fig. II.20 montre un exemple de mauvaise orientation du jet (sur le haut de la tuyère au lieu du plasma) en comparaison avec une bonne injection (le jet de suspension est orienté de façon à ce qu'il vienne frapper l'extrémité basse de la sortie de tuyère avec un angle d'injection de  $15^\circ$ , en l'absence de jet de plasma) (Fig. II.21).



Fig. II.20 : Mauvaise Injection.



Fig. II.21 : Bonne Injection.

### II.3.6 Dispositif de collecte des particules en vol

Avant de réaliser des dépôts avec ce procédé, il est au préalable important d'observer et de comprendre l'interaction entre la suspension et le jet de plasma, ceci afin de déterminer l'influence des paramètres de tir sur le traitement des particules et les conditions optimales de projection. Pour réaliser ces expériences, un système de pendule oscillant dans un plan perpendiculaire à l'axe de la torche, a été conçu (Fig. II.22). Celui-ci permet de récolter un nombre limité de particules fondues, à des distances précises de sortie de tuyère.



Fig. II.22 : Représentation 3D du pendule pesant.

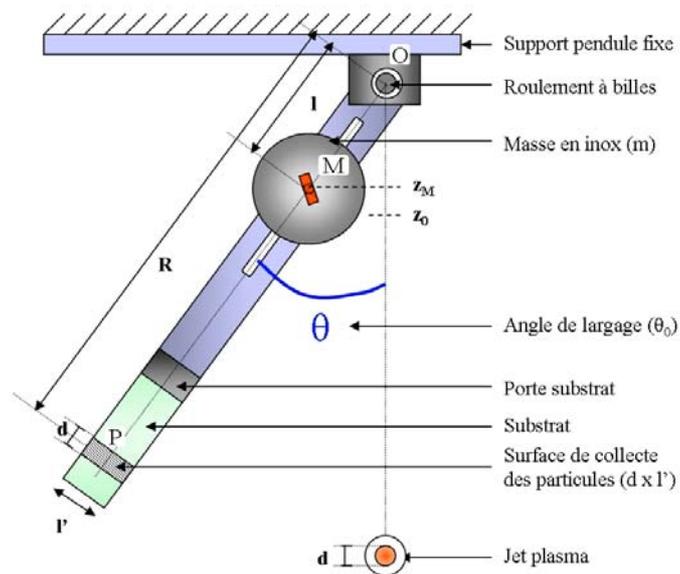


Fig. II.23 : Schéma du pendule pesant utilisé pour la collecte des particules.

Le pendule est constitué d'une tige en aluminium munie d'une glissière sur sa longueur servant au positionnement d'une masselotte en acier inoxydable et d'un porte-échantillon fixé à son extrémité permettant le positionnement d'un substrat (Fig. II.23).

Dans la majorité des cas, les substrats employés étaient des plaquettes de verre, mais pour certaines études, des substrats en acier inoxydable 316L ont également été utilisés. Le centre d'inertie du pendule peut être modifié au moyen du positionnement de la masselotte à une distance  $l$  du point de rotation  $O$  ( $OM = l$ ). Combiné à l'angle  $\theta_0$  de largage du pendule (par rapport à la verticale), ceci permet d'ajuster la vitesse de celui-ci et donc le temps d'interception des particules.

Dans les conditions expérimentales retenues, les paramètres sont les suivants :  $R = 50 \text{ cm}$ ,  $l = 15 \text{ cm}$  et  $\theta_0 = 50^\circ$ . Par conséquent,  $v_M = 1,025 \text{ m.s}^{-1}$  et  $v_P = 3,420 \text{ m.s}^{-1}$ .

La vitesse de passage du pendule (substrat) devant la torche est donc de  $3,42 \text{ m.s}^{-1}$  et le temps d'interception moyen pour un substrat de largeur  $l'$  de  $2,5 \text{ cm}$  est de  $7,3 \text{ ms}$  ( $l'/v$ ). Le temps d'éclairement, qui correspond au temps durant lequel une zone donnée de la plaquette est soumise au flux de la torche, dépend du diamètre du jet ( $d$ ), qui est lui même fonction de la distance de collecte. Pour un diamètre de jet de  $1 \text{ cm}$ , le temps d'éclairement est de  $3,4 \text{ ms}$  ( $d/v$ ). Dans ces conditions, le temps écoulé entre la première et la dernière particule collectée, correspondant à  $(l'+d)/v$ , est de  $10,7 \text{ ms}$ . Quant au temps où le plasma est complètement occulté par le substrat ( $(l'-d)/v$ ), il est de  $3,9 \text{ ms}$  (Fig. II.24).

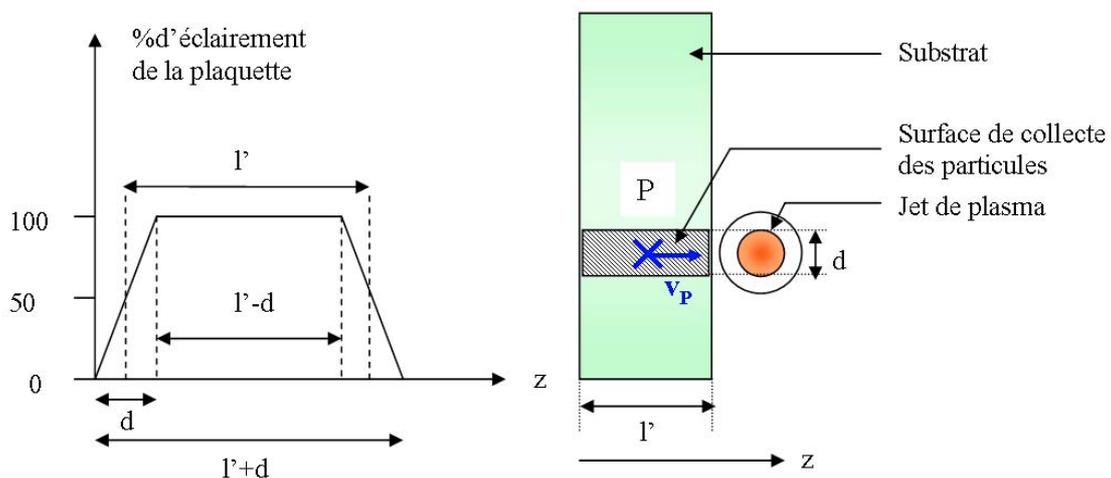


Fig. II.24 : Représentation schématique de l'exposition du substrat au jet de plasma en fonction de sa largeur.

### II.3.7 Dispositif de réalisation des dépôts

Pour étudier la croissance des dépôts, un système permettant la réalisation de cordons épais a d'abord été construit. Celui-ci consiste en une table de type Micro-Contrôle à

déplacement latéral, piloté par ordinateur, sur laquelle est fixé un porte-échantillons. Ce dernier permet de positionner des substrats en acier inoxydable 316L. Ces substrats, de 1 mm d'épaisseur, sont au préalable polis au papier SiC 120, 320, 500, 1000 et 4000 (avec de l'eau comme lubrifiant), afin d'obtenir un Ra de 0,05  $\mu\text{m}$ . Ce dernier correspond à un Rt de 0,4  $\mu\text{m}$  environ, c'est-à-dire deux fois moins que le diamètre moyen d'une lamelle étalée, ce qui est utilisé en projection conventionnelle. Un tel Ra permet d'avoir une rugosité surface en adéquation avec la taille des lamelles fondues déposées. La surface de l'échantillon est ensuite nettoyée à l'acétone, afin d'éliminer tous résidus organiques (dégraissage).

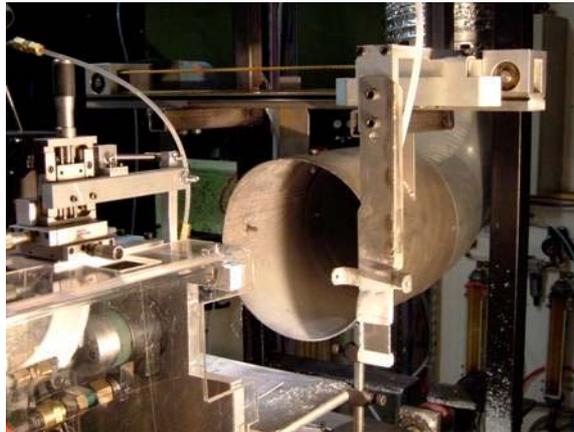


Fig. II.25 : Dispositif de réalisation des cordons épais.

La vitesse d'interception du substrat peut être réglée entre 0,3 et 1,3  $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ . C'est ce système qui a permis d'obtenir les premiers résultats sur la construction des dépôts (Fig. II.25). Cependant, la réalisation de cordons épais ne permet pas d'effectuer certaines analyses sur la qualité des dépôts produits, nécessitant des surfaces minimum de 2 ou 3  $\text{cm}^2$  (étude de la porosité, de la conductivité,...).

Un premier dispositif (Fig. II.26), s'inspirant de ceux utilisés au C.E.A. (tambour en rotation), a été développé. La vitesse linéaire de rotation du tambour et la vitesse de translation du système devant la torche sont respectivement de 0,86  $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$  et de 0,05  $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ . Ce dispositif présente l'avantage de pouvoir réaliser cinq échantillons (disque en acier inoxydable 316L de 30 mm de diamètre et de 1 mm d'épaisseur, soit une surface de dépôt légèrement inférieure à 7  $\text{cm}^2$ ) dans les mêmes conditions. Toutefois la courte distance torche-substrat (40 mm) a entraîné une évaporation de la graisse du moteur et donc le grippage de celui-ci. Afin de protéger le tambour et le moteur, une barrière thermique en acier inoxydable, refroidie par circulation d'eau, a été installée devant le système, ne laissant apparaître que les

substrats. Cette barrière, gênant l'évacuation du surplus de particules, entraîne la formation d'un nuage de particules resolidifiées qui s'insèrent par la suite dans le dépôt, produisant ainsi des structures très poreuses. Pas conséquent, ce système s'est avéré inadapté pour la réalisation de dépôts par projection de suspension, du fait des problèmes matériels liés à la courte distance de projection et à l'utilisation de systèmes d'aspiration complexes non disponibles pour évacuer le nuage.



Fig. II.26 : Dispositif de réalisation des dépôts par rotation.

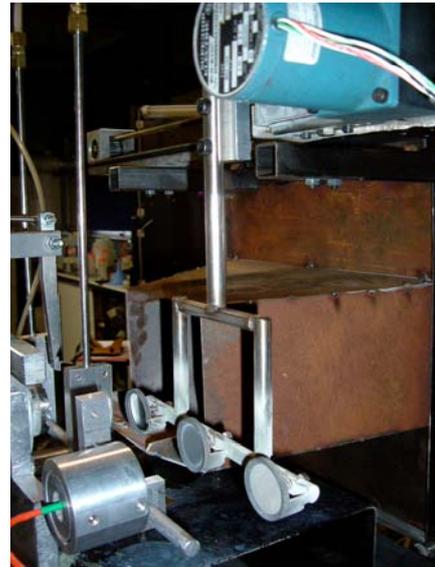


Fig. II.27 : Dispositif de réalisation des dépôts au moyen d'un « robot » deux axes.

Un second dispositif (Fig. II.27) a été alors développé à partir du système de réalisation des cordons en lui adjoignant un déplacement vertical de vitesse fixe ( $4.10^{-4} \text{ m.s}^{-1}$ ). Ce robot 2 axes a permis de réaliser des dépôts sur des substrats de diamètre 30 mm. Le porte-substrat a été modifié pour pouvoir traiter 3 échantillons à la fois, sans gêner le système d'évacuation (Fig. II.27).

## II.3.8 Dispositif de contrôle de la température

### II.3.8.1 Pyromètre

Le pyromètre a été choisi d'après les travaux de T. Renault [106] pour pouvoir suivre l'évolution de la température de surface du dépôt en cour de projection. C'est le pyromètre large bande MinIRT (Mini Infra Red Thermometer) de IRCOM qui a été sélectionné

(Tableau II.6). Le capteur est séparé de l'électronique par un câble de 3 m, ce qui autorise une taille réduite de la tête du système (Fig. II.28). Les mesures de tension sont effectuées par le biais d'un multimètre KEITHLEY 2000 relié à un ordinateur PC. Les mesures sont effectuées à partir d'un programme LabView développé par V. Rat.

Tableau II.6 : Caractéristique principales du pyromètre IRCON MinIRT.

|  |   |
|--|---|
| <b>Réponse spectrale (<math>\mu\text{m}</math>)</b>              | 8-14  |
| <b>Intervalle de température (<math>^{\circ}\text{C}</math>)</b> | 0-600                                       |
| <b>Résolution optique</b>  | D/10 (où D est la distance pyromètre-cible) |
| <b>Emissivité</b>  | Réglable de 0,1 à 1 par pas de 0,01         |
| <b>Temps de réponse minimum (pour 95% de l'échelle)</b>          | 150 ms                                      |

Le pyromètre est placé à une distance de 5 cm de la cible.

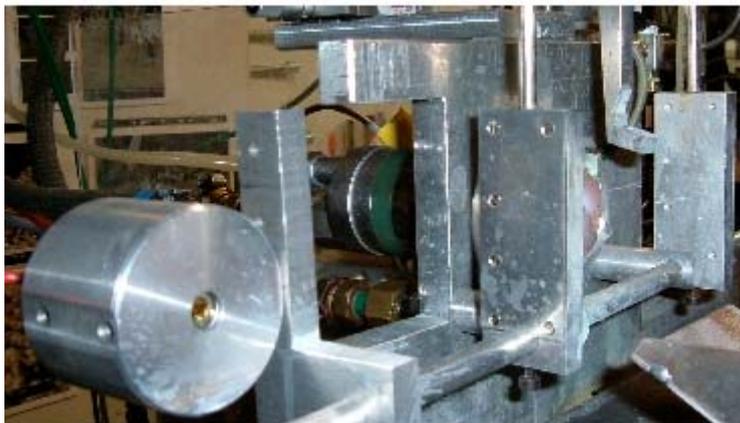


Fig. II.28 : Pyromètre IRCON MinIRT et buse de refroidissement.

### II.3.8.2 Dispositif de refroidissement

Le refroidissement des substrats est assuré par l'avant grâce à deux buses de refroidissement fixes disposées de part et d'autre du jet de plasma, soufflant de l'air comprimé sur les substrats à leur passage (Fig. II.28). Derrière ceux-ci, des contre-substrats en cuivre d'épaisseur plus ou moins grande (1 mm – 10 mm) permettent d'évacuer le flux de chaleur de façon plus ou moins importante. Ceci permet de maintenir la surface des substrats à des températures modérées ( $< 500^{\circ}\text{C}$ ).

### II.3.8.3 Dispositif de mesure du flux thermique imposé au substrat

Afin de mesurer le flux thermique imposé aux dépôts en fonction des conditions expérimentales, lors de la réalisation de ces derniers, un substrat en cuivre de 10 mm d'épaisseur et de 30 mm de diamètre a été muni de deux thermocouples (l'extrémité de ces derniers étant à une profondeur de 0,1 mm de la surface), comme illustré sur la Fig. II.29. Le thermocouple n°1 est positionné au centre du substrat, au niveau de la surface exposée au jet de plasma, tandis que le second (n°2) est placé en périphérie, en dehors de cette trajectoire d'interception. Ces derniers sont reliés à une carte d'acquisition qui permet de mesurer l'élévation locale de température au niveau de la zone de dépôt (n°1) et la vitesse de transfert de chaleur sur l'ensemble du substrat (n°2). Les mesures d'élévation locale de température sont réalisées sans injection de suspension aux distances de collecte, par rapports à la sortie de tuyère, suivantes : 40, 50 et 60 mm.

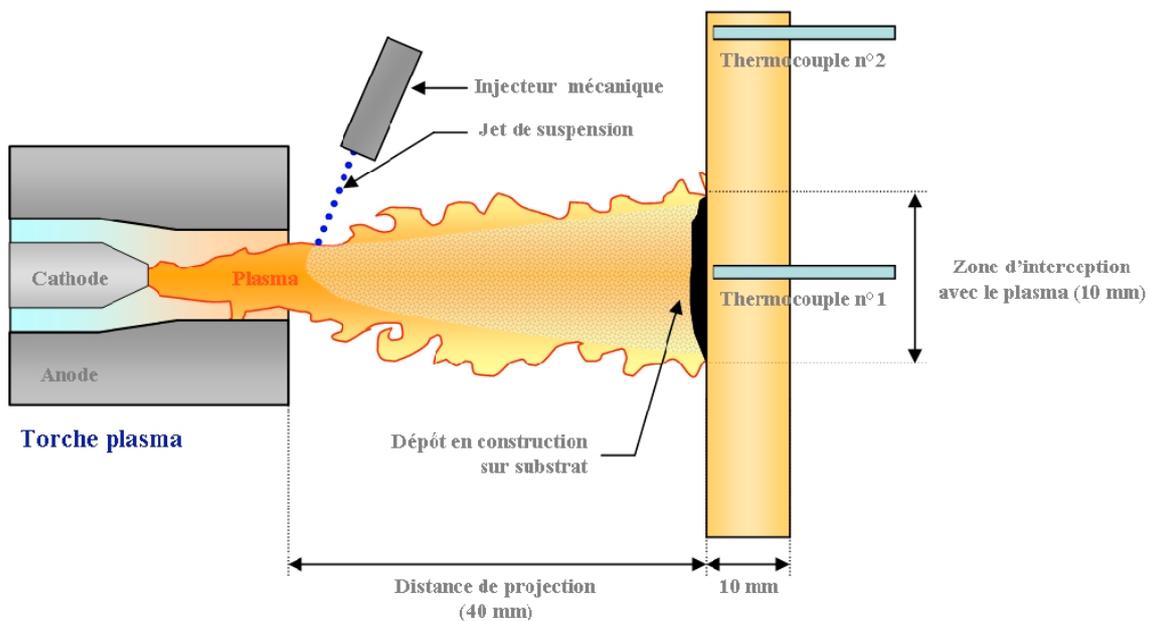


Fig. II.29 : Dispositif de mesure du flux imposé au substrat.

La Fig. II.30 représentant l'élévation locale de température (à 40 mm de sortie de tuyère dans le cas d'un courant d'arc de 500 A, un mélange plasmagène Ar-H<sub>2</sub> (45-15 slm) et une tuyère de diamètre interne de 6 mm, montre que la température se stabilise au bout de 10 s. En effet, il a été considéré que la mesure de variation de température était valide lorsque la différence de température avec la cible était homogène. Ce dernier point est contrôlé au moyen du thermocouple n°2.

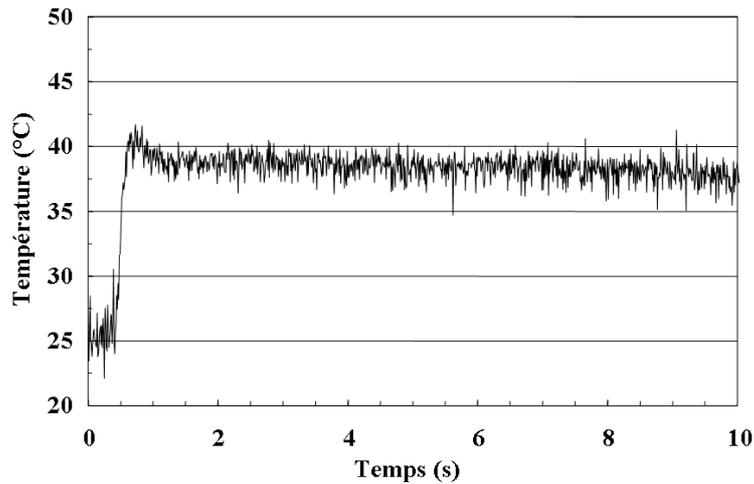


Fig. II.30 : Mesure locale de l'élévation de la température à 40 mm de sortie de tuyère pour un temps d'interception de 31,25 ms et avec un courant d'arc de 500 A, un mélange plasmagène Ar-H<sub>2</sub> (45-15 slm) et une tuyère de diamètre interne de 6 mm..

Le l'énergie transmise au substrat est ensuite calculé au moyen de l'Eqn. II.6.

$$\Delta Q = mc_p \cdot \Delta T \quad (\text{Eqn. II.6})$$

Avec :  $\Delta Q$  l'énergie transmise au substrat en cuivre (J),

$\Delta T$  l'évolution locale de température (K),

$m$  la masse de la cible en cuivre (kg),

$c_p$  la chaleur massique du cuivre ( $c_p = \text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ).

Connaissant le temps d'interception de la cible (31,25 ms) et la surface exposée au flux thermique du plasma (de l'ordre de  $2 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$ , surface estimée d'après la trace laissée par le jet de plasma sur la cible en cuivre), le flux thermique imposé au substrat est ensuite calculé.

## II.4 Préparation des échantillons pour analyses

### II.4.1 Plaquettes de verre

Les plaquettes de verre utilisées pour la collecte des particules en vol sont découpées au moyen d'une pointe diamant afin d'isoler la zone centrale de collecte sur une surface d'environ  $1 \text{ cm}^2$ . Pour les études morphologiques des lamelles réalisées au microscope à force atomique (§ II.5.5), les échantillons n'ont pas besoin de préparations supplémentaires. Dans le

cas des études réalisées au moyen du microscope électronique à balayage (§ II.5.4), les échantillons sont collés sur des portes-substrats métalliques au moyen d'un scotch carbone double-face, puis sont métallisés à l'or-palladium pour l'imagerie et au carbone pour les analyses chimiques (§ II.5.4).

## II.4.2 Substrat métallique en acier inoxydable 316L

Pour les études au microscope électronique à balayage, les substrats revêtus sont en premier lieu imprégnés et enrobés sous vide (dispositif Epovac de Struers) au moyen d'une résine à polymérisation sans retrait et avec une température maximum de durcissement de 75 °C (résine Epofix de Struers), pour éviter la déformation des dépôts et limiter l'arrachement de particules lors des découpes après solidification. Pour l'observation de la structure (fractographie), le dépôt est d'abord arraché du substrat (celui-ci restant fixé à la résine), puis cassé pour analyser sa tranche. Pour l'étude de la structure et de la porosité, d'autres échantillons sont découpés au moyen d'une scie diamantée selon la tranche à étudier, puis polis au papier SiC 120, 320, 500, 1000 et 4000 (avec de l'eau comme lubrifiant). Dans tous les cas, les tranches sont métallisées avant observation.

Certains dépôts sont simplement métallisés (sans imprégnation ni polissage au préalable) pour observer leur surface brute.

## II.5 Techniques de caractérisation

### II.5.1 Granulométrie laser

La granulométrie a pour objet la détermination de la taille des particules élémentaires, ainsi que la fréquence statistique de ces différentes tailles (répartition granulométrique).

Lorsqu'on souhaite définir la taille d'une particule, le problème de sa forme apparaît immédiatement. En effet, une particule non poreuse parfaitement sphérique peut être caractérisée par une seule grandeur, son rayon  $r$ . De cette valeur, il est possible de déterminer avec exactitude son volume, sa surface,... Mais si les particules ne sont pas sphériques, le nombre de paramètres permettant de définir la particule augmente rapidement. Il est alors plus aisé de décrire la particule soit par la sphère de plus petit diamètre contenant la particule, soit

par la sphère de plus grand diamètre inscrite dans la particule, soit dans une sphère dont la masse serait équivalente à celle de la particule. Il est donc clair que la notion de taille devient ambiguë.

Selon la théorie de Fraunhofer, l'intensité du rayonnement diffracté est une fonction du rayon des particules (si on considère des particules sphériques, non poreuses et opaques, si celles-ci sont suffisamment éloignées les unes des autres et si l'intensité de la lumière diffractée est la même quelque soit la taille des particules). Cette théorie constitue une bonne approximation pour des oxydes métalliques ou des particules de diamètre supérieur à 30  $\mu\text{m}$ , mais elle est complètement fautive pour des émulsions de quelques microns ou des particules solides de moins de 3  $\mu\text{m}$ . Généralement, la limite de validité de cette théorie est atteinte pour des diamètres de particules de l'ordre de la longueur d'onde utilisée. La théorie de Mie se substitue alors. La lumière laser n'est pas seulement diffractée par la particule, mais aussi réfléchiée et diffusée. L'intensité de la lumière diffractée dépend donc de la taille des particules.

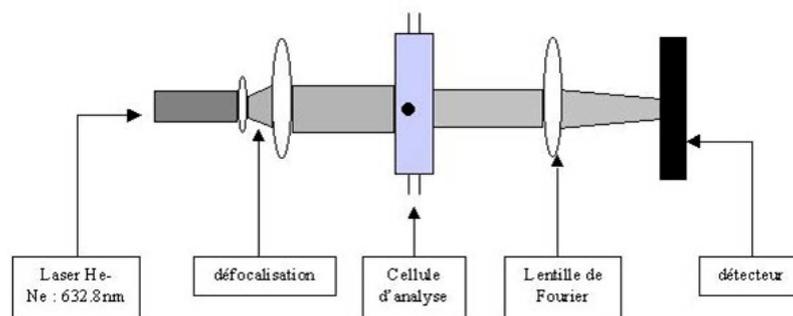


Fig. II.31 : Schéma expérimental du granulomètre laser.

La technique de la granulométrie laser repose sur le principe de diffraction et de diffusion d'un faisceau laser (suivant la théorie de Mie). Les particules, éclairées par le laser, dévient la lumière de son axe principal. La quantité de lumière déviée et l'importance de l'angle de déviation permettent de mesurer la taille des particules. Les grosses particules dévient une quantité importante de lumière sur des angles faibles, tandis que les petites particules dévient une quantité infime de lumière sur des angles plus large. Les intensités reçues aux différents angles par les détecteurs (photodiodes en Si positionnées pour des angles de  $0,01^\circ$  à  $150^\circ$ ) sont numérisées puis analysées par le calcul sur des matrices inverses.

Les granulomètres utilisés sont le CILAS 1064 et le Mastersizer 2000 qui possèdent respectivement une gamme de mesure de 0,04-500  $\mu\text{m}$  et 0,02-2000  $\mu\text{m}$ . Ces deux granulomètres fonctionnent selon la théorie de Mie. Le nombre de particules injectées pour une mesure peut être estimé à plusieurs millions. Les résultats ne sont donc pas des valeurs absolues mais des valeurs statistiques qui peuvent fortement varier d'un appareil à un autre. Il sera donc difficile par la suite de faire correspondre la statistique sur la répartition des lamelles étalées avec celle réalisée pour la granulométrie des poudres.

De manière à valider les résultats obtenus, il est toujours préférable de les comparer à des observations en microscopie électronique.

## II.5.2 Caractérisation rhéologique des suspensions

L'évolution de la viscosité des suspensions, pour différentes concentrations de dispersants, a été étudiée au moyen d'un rhéomètre à contrainte imposée, de marque Carrimed modèle CSL100 en configuration cône-plan (Fig. II.32).

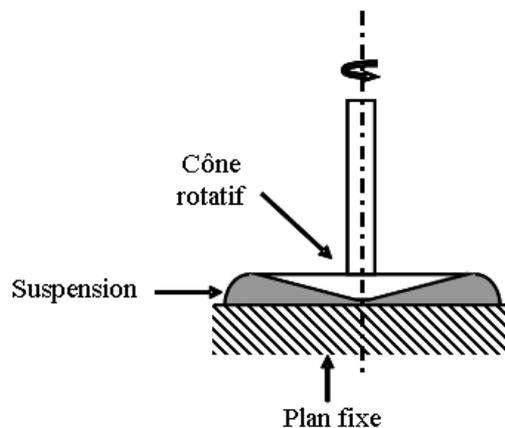


Fig. II.32 : Configuration du rhéomètre à contrainte imposée.

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

$$\tau = f(\dot{\gamma}) \quad (\text{Eqn. II.7})$$

Avec :  $\dot{\gamma} = \frac{d\gamma}{dt}$  la vitesse de déformation ou gradient de vitesse de cisaillement ( $s^{-1}$ ).

La viscosité dynamique ou apparente ( $\eta$ ) ( $kg.m^{-1}.s^{-1}$ ) est le rapport de la contrainte de cisaillement  $\tau$  ( $kg.m^{-1}$ ) sur le gradient de vitesse de cisaillement  $\left(\dot{\gamma}\right)$  et représente la résistance à l'écoulement d'un fluide.

### II.5.3 Diffraction des Rayons X

Les diagrammes de diffraction des rayons X ont été réalisés à L'E.N.S.C.I. avec un montage Debye-Scherrer équipé d'un détecteur à gaz CPS120. Un faisceau monochromatique, de longueur d'onde  $\lambda$ , irradie l'échantillon polycristallin à caractériser. Pour une famille de plans réticulaires quelconques, à condition que la distance interréticulaire correspondante  $d$  soit supérieure à  $\lambda/2$ , il existe un certain nombre, supposé grand, de grains pour lesquels cette famille de plans diffracte dans une direction caractérisée par l'angle  $\theta$  tel que :  $n.\lambda=2.d.\sin\theta$  (loi de Bragg). L'angle  $\theta$  est défini comme étant celui existant entre le faisceau diffracté et les plans qui le diffractent. L'orientation des grains étant quelconque, les faisceaux diffractés par ces derniers se répartissent sur un cône ayant pour axe le faisceau direct et de demi-angle au sommet  $2\theta$ . Chaque famille de plans donne ainsi lieu à un cône de diffraction, tous ces cônes ayant les mêmes axe et sommet. L'enregistrement d'une section cylindrique de ces cônes permet d'obtenir le diagramme de l'intensité diffracté en fonction de  $2\theta$ , permettant ainsi de caractériser la structure cristalline de l'échantillon.

- Identification de phase :

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

- Taille des grains et distorsion de réseaux :

La largeur, et plus généralement le profil des raies de diffraction résultent de la convolution de trois fonctions : la largeur spectrale, la fonction d'appareil et la fonction correspondant à la diffraction pour un échantillon parfait. Les raies de diffraction obtenues sur un échantillon réel sont différentes. Il existe deux causes de déformation des raies qui conduisent toutes les deux à l'augmentation de leur largeur à mi-hauteur : la taille des grains et la distorsion du réseau cristallin. Soit  $\beta$  la largeur de la raie due à la taille et aux microcontraintes, on a, si le profil est lorentzien pour les deux effets :

$$\beta = \Delta(2\theta)_T + \Delta(2\theta)_D \quad (\text{Eqn. II.8})$$

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

Cette largeur  $\beta$  s'obtient à partir de la largeur de raie expérimentale étant donné que la largeur spectrale et celle due à l'appareil sont connues. D'où les relations suivantes :

$$\Delta(2\theta)_T = \frac{k\lambda}{L \cos \theta} \text{ et } \Delta(2\theta)_D = -2 \frac{\Delta d}{d} \tan \theta \quad (\text{Eqn. II.9})$$

Avec : L la dimension des grains,

$\frac{\Delta d}{d}$  la distorsion du réseau.

Le tracé de  $\beta \frac{\cos \theta}{\lambda}$  en fonction de  $\frac{\sin \theta}{\lambda}$  permet de déterminer L et  $\frac{\Delta d}{d}$ . Ce tracé est connu sous le nom de tracé de Williamson et Hall.

#### II.5.4 Microscope électronique à balayage

Un microscope électronique à balayage (M.E.B.) fournit des informations sous forme d'images lumineuses, résultant de l'interaction d'un faisceau d'électrons avec un volume microscopique de l'échantillon étudié. En contact avec la matière, ces électrons interagissent de différentes façons. Le M.E.B. employé (Philips XL 30) permet d'exploiter trois informations distinctes, dont deux sont traduites sous forme d'images :

- une image en électrons secondaires (Secondary Electron : S.E.) provenant de l'interaction entre les électrons du faisceau incident et les électrons des couches électroniques

des atomes du matériau étudié. Cette image nous donnera une information topographique de l'échantillon.

- une image en électrons rétrodiffusés (Back Scattering Electron : B.S.E.) qui résulte de l'interaction entre les électrons du faisceau incident, le noyau et le nuage électronique des atomes de l'échantillon étudié. Cette interaction dépend donc de la nature chimique des atomes, ce qui permet de créer une image par contraste chimique.

- la troisième information est une analyse élémentaire de la composition chimique locale de l'échantillon observé, le M.E.B. étant couplé à un détecteur de rayons X à dispersion d'énergie.

L'échantillon devant conduire superficiellement l'électricité pour éviter la formation de charges électriques (électricité statique), qui perturberaient les émissions électroniques déformant ainsi l'image, les matériaux isolants sont métallisés afin de rendre leur surface conductrice. La meilleure méthode consiste à déposer une fine pellicule (quelques dizaines de nanomètres) métallique par évaporation sous vide, permettant de réaliser des dépôts de quelques dizaines de nanomètre. Pour les observations, on privilégie des dépôts or-palladium, tandis que pour les analyses locales, le carbone est plus approprié (les raies de l'or pouvant gêner l'analyse des raies des matériaux à identifier).

### II.5.5 Microscope à force atomique

La technique de microscopie à force atomique (Atomic Force Microscopy : A.F.M.) donne accès à la topographie de la surface des particules étalées. Ce dernier est constitué d'une pointe, dont l'extrémité est composée de seulement quelques atomes, fixée sur une tige fixe servant de micro levier (cantilever) (Fig. II.33). En fonctionnement, l'échantillon placé à une distance très faible de la pointe (1 nm), est déplacé sous celle-ci selon les trois axes, au moyen d'un ensemble de translateurs piézoélectriques. La déflexion d'un signal laser, focalisé sur la partie supérieure du micro levier au dessus de la pointe, associée à un système électronique d'asservissement permettant de garder la distance entre la pointe et la surface constante. Ceci permet de reconstituer une image tridimensionnelle de la surface de l'échantillon.

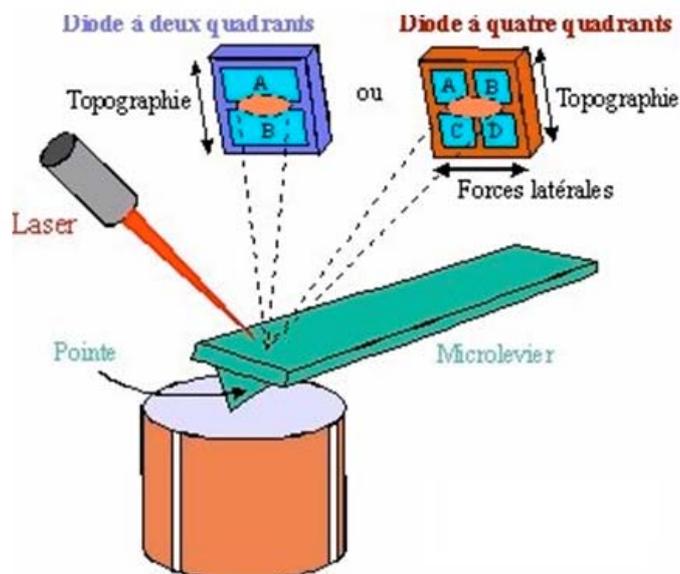


Fig. II.33 : Schéma de principe du microscope à force atomique.

Le modèle de microscope A.F.M. utilisé dans cette étude est le Nanoscope II de Digital Instruments. Celui-ci possède une résolution horizontale de 0,2 nm pour un champ de mesure maximum de  $130 \mu\text{m}^2$  et une résolution verticale de 0,01 nm avec un débattement maximum de  $7,5 \mu\text{m}$ .

### II.5.6 Analyse d'images

Pour l'étude statistique de la répartition de la taille des lamelles et des particules sphériques récoltées au moyen du pendule oscillant, le logiciel Inspector de Matrox a été utilisé. Une étude automatique n'ayant pu être réalisée du fait du recouvrement des particules récoltées, un cerclage manuel a été effectué. Le logiciel a ensuite servi à déterminer le diamètre équivalent des particules à partir de l'aire (nombre de pixels) des objets cerclés, puis la répartition en taille de ces particules.

Ces analyses relativement longues ont été effectuées sur des micrographies représentatives de chaque collecte des particules et non sur plusieurs. Dans chacun des cas, il s'agit de valeurs absolues réalisées sur une quantité relativement faible de particules collectées (environ 200 lamelles et 150 particules sphériques) par rapport aux plusieurs milliers de particules dans le cas de l'analyse granulométrique des poudres. Il aurait fallu réaliser une statistique sur un plus grand nombre de particules (plusieurs micrographies) pour réduire le risque d'erreur.





## **Troisième partie**

**Développement du procédé pour la  
réalisation de dépôts de zircone yttrée  
finement structurés par injection de  
suspensions de céramiques dans un  
plasma D.C.**



# III Développement du procédé pour la réalisation de dépôts de zircone yttrée finement structurés par injection de suspensions de céramiques dans un plasma D.C.

## III.1 Introduction

L'objectif de ce chapitre est la réalisation d'électrolytes denses de S.O.F.Cs en zircone yttrée de quelques dizaines de microns d'épaisseur, par injection d'une suspension dans un jet de plasma d'arc soufflé s'écoulant à l'air ambiant. Des études antérieures [1] [2] ont montré l'importance de plusieurs paramètres sur la nature des cordons épais obtenus en ne déplaçant la torche que dans une seule direction, au nombre desquels on trouve la qualité de l'injection et l'influence de la nature des poudres utilisées pour la réalisation de la suspension.

Les résultats obtenus sur les poudres et l'obtention de granulométries resserrées seront d'abord présentés. Nous parlerons ensuite des conditions de projections utilisées, puis des paramètres du jet de liquide en sortie d'injecteur (vitesse du jet, distance de fragmentation) en l'absence de plasma.

Puis nous étudierons l'influence de tous ces paramètres sur la fragmentation du jet de liquide par le plasma au moyen de calculs simples et d'observations grâce aux dispositifs décrits dans le § II.3.3.2.

Enfin, nous présenterons l'influence de la nature des poudres sur la taille des lamelles collectées et sur la réalisation des dépôts.

## III.2 Réduction de la distribution granulométrique de poudres commerciales

Afin de s'affranchir des problèmes liés à une dispersion granulométrique trop importante des poudres commerciales existantes, néfastes à la qualité des dépôts (Fig. I.21), deux techniques d'optimisation de la distribution granulométrique ont été employées (en fonction des poudres d'origine). Dans le cas de la nanopoudre Tosoh TZ-8Y, c'est la méthode de sédimentation qui a été choisie et pour la poudre micrométrique Médipur, la technique de broyage par attrition.

### III.2.1 Technique de sédimentation

La poudre commerciale Tosoh TZ-8Y est constituée en majorité de nanoparticules plus ou moins agglomérées, d'agrégats dans une proportion moindre et de quelques particules massives (Fig. III.1).

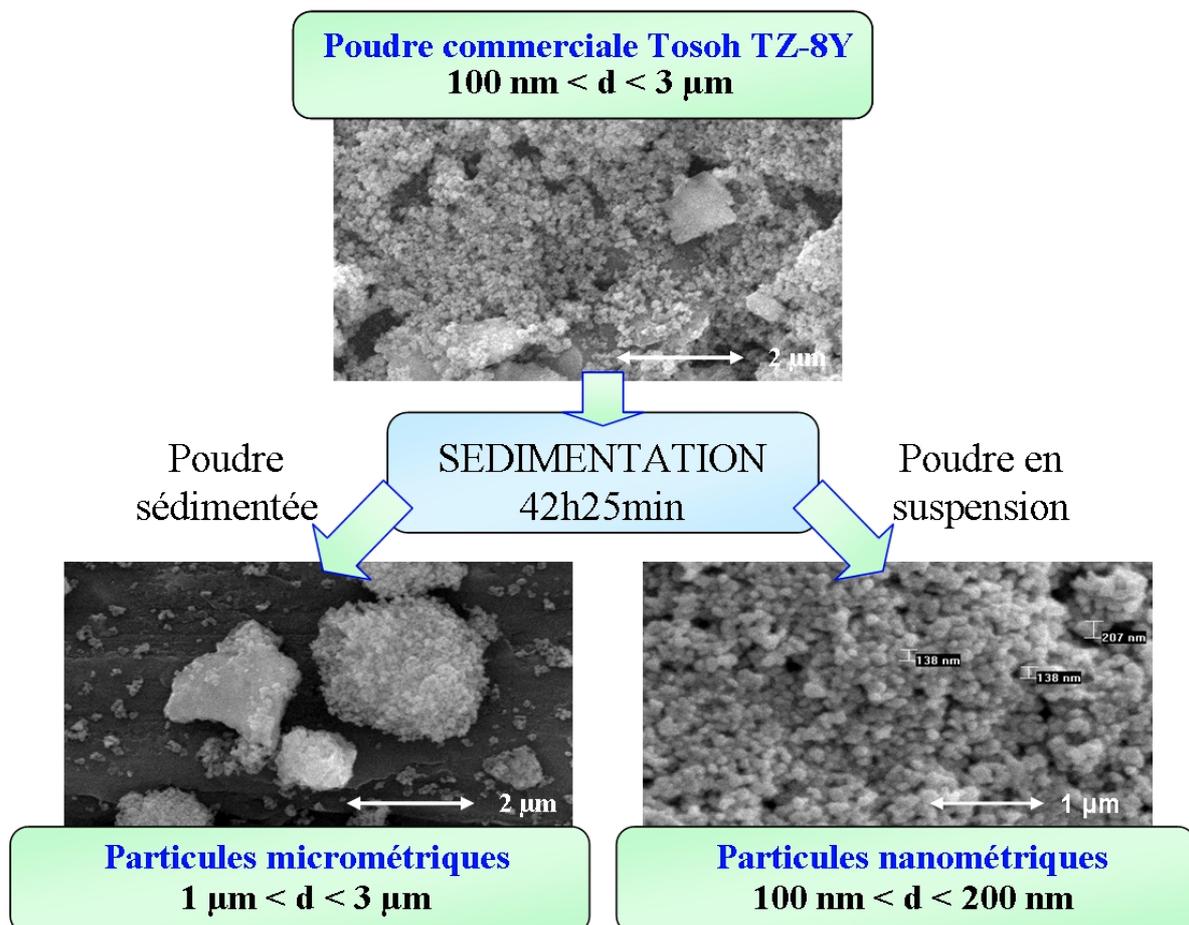


Fig. III.1 : Comparaison de la morphologie des poudres avant et après sédimentation pendant 42h25min, d'une poudre commerciale (Tosoh TZ-8Y).

Cette poudre présente donc une large distribution granulométrique (entre 0,1 et 5  $\mu\text{m}$ ). La technique de sédimentation a été employée dans le but de séparer les particules les plus « fines » (nanoparticules et agglomérats) des plus grosses (agrégats et particules massives). Pour cela, une suspension d'éthanol est réalisée sans dispersant, puis les agglomérats sont cassés au maximum au moyen d'une sonde ultrasonore ( $P = 500 \text{ W}$ ) pendant une période de 120 secondes. Cette suspension est mise à sédimenter dans un réservoir pendant 42h25min (le temps nécessaire pour que toutes les particules de taille supérieure au micron sur une hauteur de 34 cm soient sédimentées) (Cf § II.2.3.1).

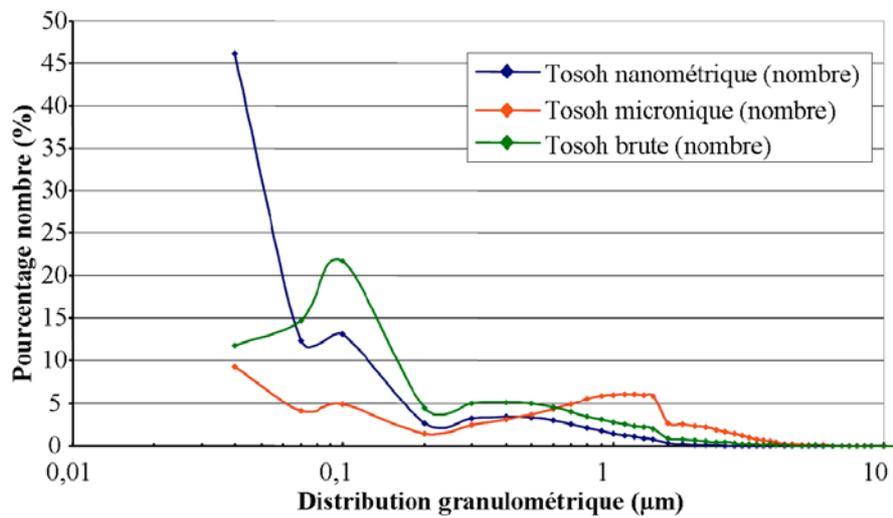


Fig. III.2 : Comparaison de la répartition granulométrique en nombre de la poudre commerciale (Tosoh TZ-8Y) avant et après sélection des particules par sédimentation.

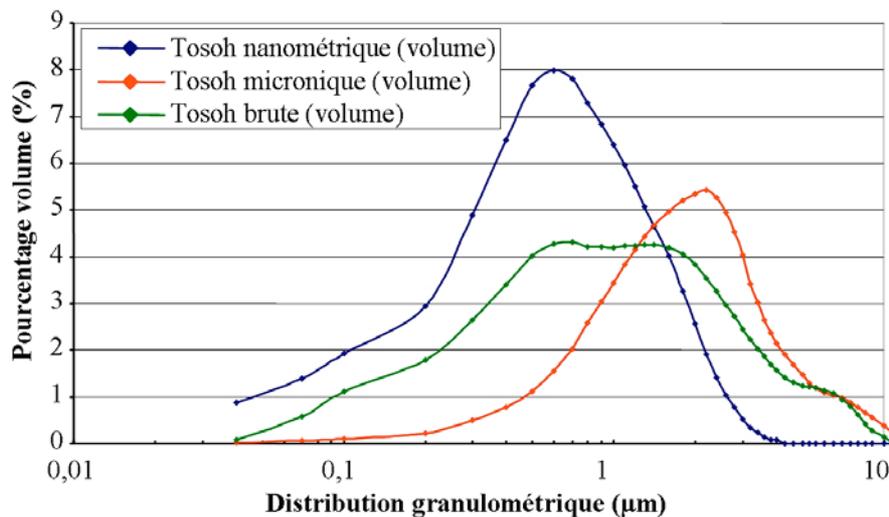


Fig. III.3 : Comparaison de la répartition granulométrique en volume de la poudre commerciale (Tosoh TZ-8Y) avant et après sélection des particules par sédimentation.

Comme le montre la Fig. III.1, les particules nanométriques ont été effectivement dans leur grande majorité séparées des particules micrométriques. Les plus grosses particules sont sélectionnées en récoltant la poudre sédimentée au fond du réservoir et les plus fines, en ponctionnant la suspension et en évaporant le solvant. Les figures III.2 et III.3 présentent la distribution granulométrique en nombre et en volume des trois poudres obtenues : la poudre initiale Tosoh appelée brute, la poudre constituée d'agrégats de nanoparticules et de grosses particules, appelée micrométrique, et la poudre constituée de particules et d'agglomérats de particules d'environ 100 nm de diamètre, dite nanométrique.

Considérant la répartition en nombre de la Fig. III.2, la distribution de la poudre nanométrique trouve son maximum pour des particules de diamètre inférieur à 0,1  $\mu\text{m}$ . Par contre, la distribution de la poudre micrométrique présente deux maximums : l'un autour de 1  $\mu\text{m}$  et l'autre en dessous de 0,3  $\mu\text{m}$ , mais beaucoup moins marqué toutefois que pour la nanométrique. Enfin, la poudre brute possède une distribution en taille très dispersée avec un maximum autour de 0,1  $\mu\text{m}$  et un autre entre 0,2 et 0,5  $\mu\text{m}$ . Naturellement, en considérant la répartition en volume (Fig. III.3), les particules de moins de 0,1  $\mu\text{m}$  représentent un volume négligeable et la poudre nanométrique a alors une distribution centrée sur 0,7-0,8  $\mu\text{m}$  alors que la poudre micrométrique est centrée sur 2  $\mu\text{m}$ . Bien sûr, la distribution de poudre brute présente un maximum assez étendu entre 0,7 et 2  $\mu\text{m}$ . Cependant, ces résultats ne sont qu'indicatifs et comparatifs, les dispositifs de mesure ne donnant jamais de valeurs absolues.

### III.2.2 Technique de broyage par attrition

Afin de s'affranchir de l'effet des particules submicronique, une poudre commerciale, uniquement constituée de particules massives, de tailles comprises entre 5 et 25  $\mu\text{m}$  (poudre Médipur de chez Médicoat AG), a été employée.

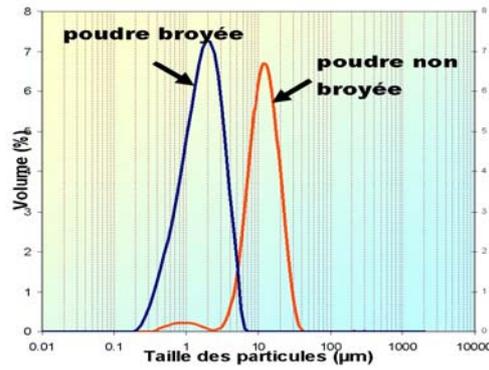


Fig. III.4 : Répartition granulométrique en volume de la poudre Médipur avant et après broyage par attrition pendant 13h.

Cette poudre a préalablement subi un broyage par attrition pendant 13 heures (Cf § II.2.3.2), pour obtenir une distribution granulométrique en volume (0,8-3 µm) assez comparable à celle de la poudre sédimentée micrométrique (1-3 µm). La Fig. III.4 illustre la répartition granulométrique en volume de la poudre avant et après broyage. La Fig. III.5, correspondant à la distribution en nombre après broyage, indique cependant que cette poudre contient aussi des particules nanométriques (mais en relativement petite quantité par rapport aux poudres Tosoh).

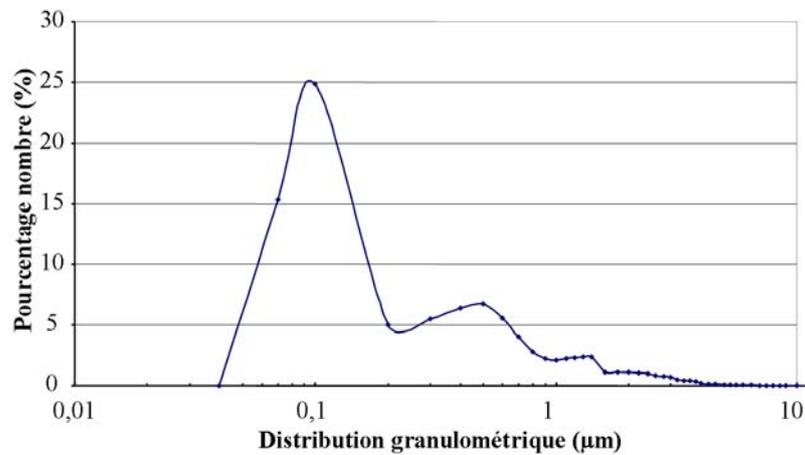


Fig. III.5 : Répartition granulométrique en nombre de la poudre Médipur après broyage par attrition pendant 13h.

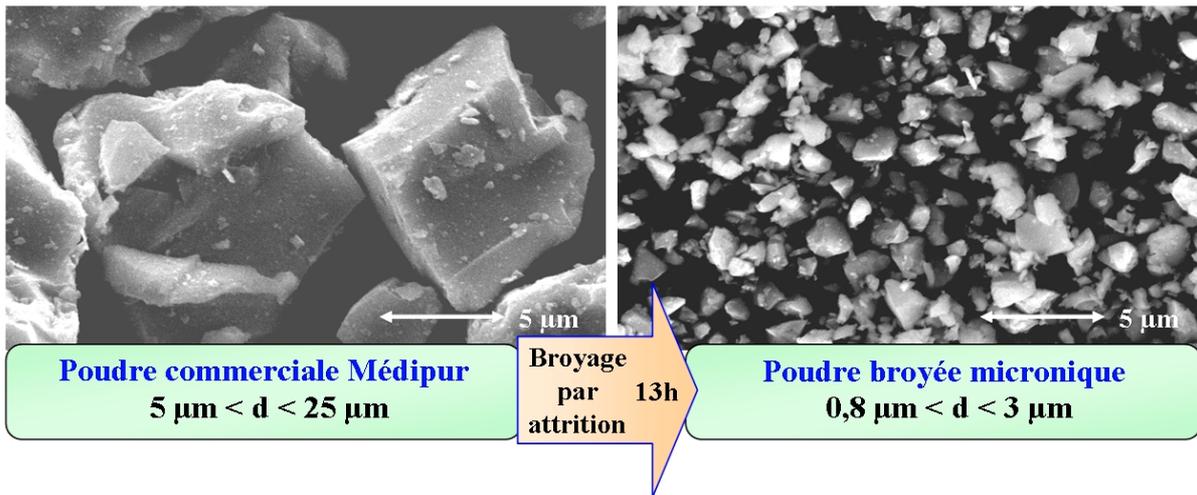


Fig. III.6 : Comparaison de la morphologie des poudres avant et après broyage par attrition pendant 13 h, d'une poudre commerciale (Médipur).

Par contre, contrairement aux micrographies de la Fig. III.1, la Fig. III.6 montre que la poudre broyée présente uniquement des particules massives et anguleuses avec des tailles en adéquation avec la courbe granulométrique. On peut cependant distinguer sur les particules et entre elles de toutes petites particules submicroniques, en accord avec les résultats de la Fig. III.5.

### III.3 Choix des paramètres de fonctionnement de la torche

#### III.3.1 Paramètres statiques

Lors d'une étude précédente sur l'injection de suspensions d'Y.S.Z. dans un jet de plasma d'arc soufflé [2], J. Fazilleau a travaillé uniquement sur la poudre commerciale Tosoh à large distribution granulométrique, traitée avec deux mélanges plasmagènes (Ar-H<sub>2</sub> (45-15 L.min<sup>-1</sup>) et Ar-H<sub>2</sub>-He (40-15-50 L.min<sup>-1</sup>)) associés à une intensité de courant d'arc de 500 A et une tuyère de 6 mm de diamètre. Les résultats obtenus pour la réalisation de cordons épais se sont avérés particulièrement intéressants dans le cas du mélange ternaire (Fig. III.7), ces derniers présentant une structure quasiment dense (cependant on observe à l'intérieur des porosités des petites particules sphériques solidifiées ou recondensées certainement à leur origine (Fig. I.21)). Les cordons épais réalisés avec le mélange binaire se sont avérés moins denses et les rendements pondéraux moins importants (avec les mêmes

temps de projection, l'épaisseur observée pour le mélange Ar-H<sub>2</sub> est de 2/3 de celle obtenue pour le mélange Ar-H<sub>2</sub>-He).

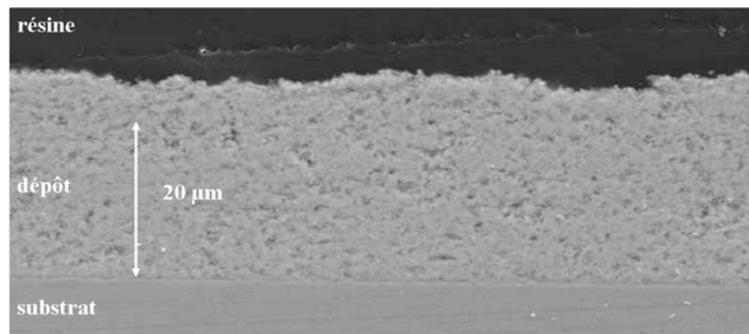


Fig. III.7 : Cordon épais réalisé à partir de la poudre commerciale Tosoh, à 40 mm de sortie de tuyère, un courant d'arc de 500 A, un mélange plasmagène Ar-H<sub>2</sub>-He (40-15-50 L.min<sup>-1</sup>) et une tuyère de diamètre interne 6mm.

J. Fazilleau [2] a également montré par une série de calculs l'importance de la taille des particules sur leurs traitements dynamique et thermique de (Fig. I.22, calculs réalisés dans le cas du mélange binaire Ar-H<sub>2</sub>). Les particules de faibles diamètres (0,1 µm) sont très sensibles à la vitesse, atteignant leur vitesse maximale très rapidement (490 m.s<sup>-1</sup> en 3 µs). Les particules de diamètres plus importants (5 µm) atteignent quant à elles une vitesse moins importante dans un délai plus grand (230 m.s<sup>-1</sup> en 250 µs), mais la conservent plus longtemps. D'un point de vue thermique, toutes les particules de diamètre inférieur à 5 µm sont dans un état fondu en atteignant la distance de collecte (40 mm), mais celles de diamètre inférieur à 0,5 µm sont vaporisées avant d'atteindre le substrat, cette vaporisation étant sans doute à l'origine des petites particules recondensées au niveau des pores et elles participent certainement à la formation de ces derniers.

L'objectif de cette thèse étant l'élaboration d'électrolytes denses de S.O.F.Cs de quelques dizaines de micromètres d'épaisseur, nous avons choisi de travailler avec les deux mélanges plasmagènes possédant une forte enthalpie massique (un mélange Ar-H<sub>2</sub> (45-15 L.min<sup>-1</sup>) et Ar-H<sub>2</sub>-He (40-10-50 L.min<sup>-1</sup>) associés à une intensité de courant d'arc de 500 A et une tuyère de diamètre interne de 6 mm (Tableau III.1)). Ces essais ont été conduits en contrôlant mieux la répartition granulométrique des poudres utilisées pour la préparation des suspensions (c'est-à-dire en éliminant le plus possible les particules inférieures à 0,5 µm de diamètre). Dans ces conditions, nous comparerons les poudres broyées et les poudres agglomérées (Tosoh micronique), ainsi que les poudres agglomérées à large

distribution granulométrique (Tosoh brute). Pour étudier le comportement des plus petites particules ( $< 0,3 \mu\text{m}$ ) et limiter leur évaporation, nous utiliserons un mélange plasmagène Ar-He ( $40-80 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ ) associé à une intensité de courant d'arc de 300 A. Cette condition de projection génère un plasma possédant une enthalpie massique moindre par rapport aux deux précédentes ainsi qu'un transfert thermique plus faible à  $T < 10\,000\text{K}$ , tout en conservant des vitesses de jet plasma relativement importantes. Ces propriétés sont donc en principe plus favorables au traitement des petites particules ( $0,1 \mu\text{m}$ ).

Tableau III.1 : Conditions de projection.

| Condition de projection | Paramètres de projection        |                       |  |                                | Grandeurs caractéristiques |                         |   |
|-------------------------|---------------------------------|-----------------------|--|--------------------------------|----------------------------|-------------------------|---|
|                         | Diamètre interne de tuyère (mm) | Gaz plasmagènes       |  | Intensité du courant d'arc (A) | Tension d'arc moyenne (V)  | Rendement thermique (%) | Enthalpie massique moyenne ( $\text{MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) |
|                         |                                 | Nature                | Débit ( $\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$ ) |                                |                            |                         |   |
| N°1                     | 6                               | Ar-H <sub>2</sub>     | 45-15                                    | 500                            | 69,4                       | 65                      | 17,9  |
| N°2                     |                                 | Ar-H <sub>2</sub> -He | 40-10-50                                 | 500                            | 75,1                       | 75                      | 22,3  |
| N°3                     |                                 | Ar-He                 | 40-80                                    | 300                            | 62                         | 79                      | 13,0  |

Pour plus de clarté dans la suite du document, les différentes conditions (diamètre interne de tuyère, nature et débit des gaz plasmagènes, intensité du courant d'arc) sont numérotées et les grandeurs caractéristiques les plus importantes associées (tension d'arc moyenne, rendement thermique et enthalpie massique moyenne du jet plasma) sont données dans le Tableau III.1.

### III.3.2 Calcul de la vitesse

K. Wittmann-Ténèze [1] a montré que la vitesse du jet de plasma pouvait être estimée, à partir d'un modèle d'écoulement compressible isentropique du plasma dans une tuyère, au moyen de l'équation suivante :

$$u \approx R_{th} \cdot \frac{V \cdot I}{P_s \cdot S} \cdot \left( \frac{\gamma - 1}{\gamma} \right) \quad (\text{Eqn. III.1})$$

Avec :  $u$  la vitesse axiale moyenne du jet plasma ( $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ),  
 $R_{th}$  le rendement thermique du jet plasma (%),  
 $V$  la tension d'arc (V),  
 $I$  l'intensité du courant d'arc (I),

$P_s$  la pression en sortie de tuyère ( $P_s = 1.013.10^5$  Pa),  
 $S$  la section de sortie de tuyère ( $m^2$ ),  
 $\gamma$  le coefficient isentropique de Poisson ( $\gamma = 1,2$  [75]).

Au moyen de ce modèle, la vitesse axiale moyenne du jet plasma ( $u$ ) a pu être déterminée (Tableau III.2) pour les différentes conditions expérimentales décrites dans le paragraphe précédent (Tableau III.1).

Tableau III.2 : Calcul de la vitesse axiale moyenne du jet plasma  $u$  en fonction des conditions de projection.

| Condition de projection | Paramètres de projection       |                       |                        |                                | Calcul<br><br>$u$ vitesse moyenne plasma ( $m.s^{-1}$ ) |
|-------------------------|--------------------------------|-----------------------|------------------------|--------------------------------|---|
|                         | Diamètre interne de tuyère (m) | Gaz plasmagènes       |                        | Intensité du courant d'arc (A) |   |
|                         |                                | Nature                | Débit ( $l.min^{-1}$ ) |                                |   |
| N°1                     | 6                              | Ar-H <sub>2</sub>     | 45-15                  | 500                            | 1312  |
| N°2                     |                                | Ar-H <sub>2</sub> -He | 40-10-50               | 500                            | 1639  |
| N°3                     |                                | Ar-He                 | 40-80                  | 500                            | 1425  |

D'après les calculs, la vitesse moyenne du plasma la plus élevée est observée dans le cas N°2 de projection et la plus faible dans le cas N°1. Il s'agit ici de vitesses moyennes bien entendu. En fait, le profil des vitesses dans une section du jet normale à son écoulement est parabolique et les vitesses maximales pouvant être atteintes à l'axe du jet sont presque deux fois plus importantes. Ces calculs toutefois sont en bonne adéquation avec ceux réalisés au moyen du logiciel Jets & poudres [107].

Un exemple de cartographie des températures est donné sur la Fig. III.8. Ce logiciel permet également d'estimer la vitesse des « gaz froids » en périphérie du jet de plasma à la sortie de la tuyère, gaz de forte densité qui sont les premiers à agir sur le cisaillement des gouttes injectées dans le plasma. Cette vitesse est de  $35 m.s^{-1}$  dans le cas N°1 de projection, de  $60 m.s^{-1}$  dans le cas N°2 et de  $71 m.s^{-1}$  dans le cas N°3.

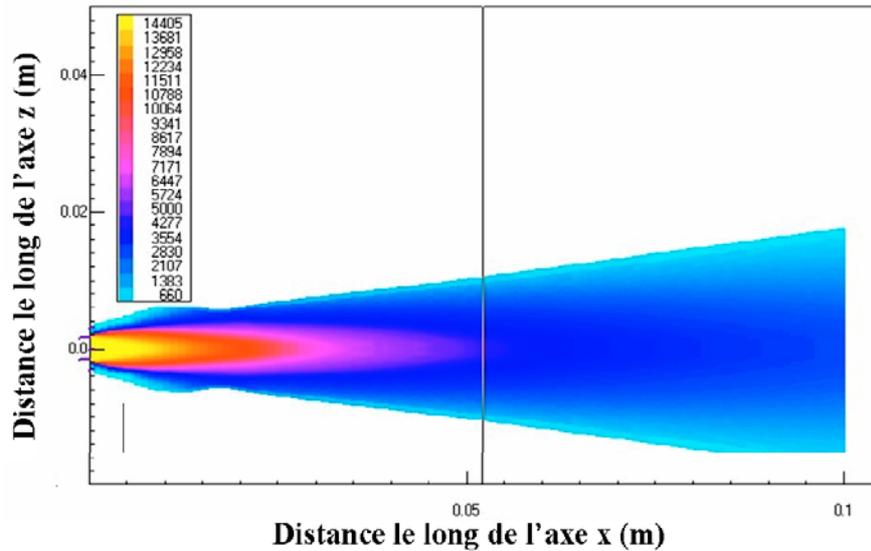


Fig. III.8 : Distribution des températures calculée au moyen du logiciel Jets&Poudres [107] pour les conditions de projection N°1.

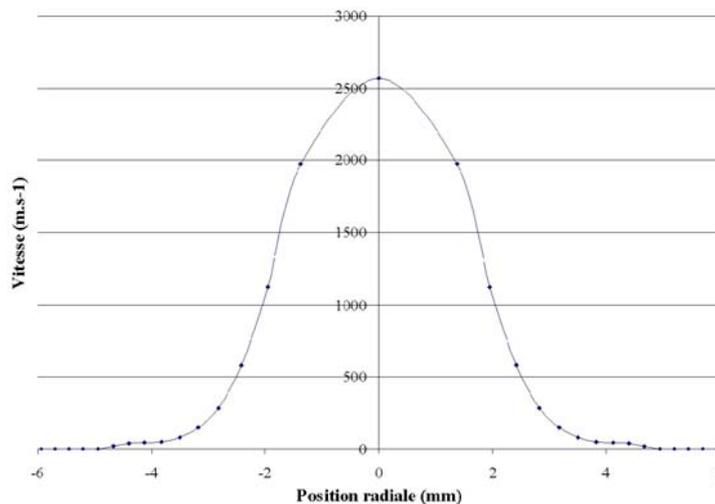


Fig. III.9 : Profil transversal des vitesses calculé au moyen du logiciel Jets&Poudres [107] pour les conditions de projection N°1, à 5 mm de sortie de tuyère.

### III.3.3 Mesures du flux de chaleur imposé aux substrats

La mesure du flux de chaleur transmis au dépôt en construction est normalement effectuée en utilisant un calorimètre, comme l'a montré par exemple Monerie-Moulin [97]. Cependant, ces mesures montrent que pour une tuyère de diamètre interne 7 mm, un plasma à base d'Argon et Hydrogène ( $45-15 \text{ L.min}^{-1}$ ) et une puissance de 32 kW avec un rendement thermique de 55%, le flux mesuré est de  $8 \text{ MW.m}^{-2}$  à la distance la plus proche permettant de respecter l'intégrité du calorimètre, c'est à dire 60 mm en aval de la sortie de tuyère. Cette approche n'est donc pas utilisable dans le cas présent.

C'est pourquoi une autre méthode de mesure simple a été utilisée pour obtenir approximativement le flux de chaleur reçu à des distances plus proches de sortie de tuyère (40 mm). Celle-ci consiste à mesurer la chaleur totale reçue par une cible en cuivre interceptant le jet de plasma à une vitesse de  $0,82 \text{ m.s}^{-1}$ , identique à celle qui sera utilisée ultérieurement pour la construction des dépôts. Cette vitesse correspond à un temps d'interception moyen de la cible de 33,7 ms. L'augmentation de température dans la cible par son passage devant le plasma est mesurée au moyen de deux thermocouples insérés dans celle-ci (dispositif expérimental décrit sur la Fig. II.29). Il est supposé que la chaleur est rapidement et de manière homogène transmise à travers tout le substrat. Une température pseudo-stationnaire est atteinte après l'exposition au flux, le temps de refroidissement étant de 3 ou 4 ordres de grandeur plus grand que celui de chauffage. La mesure de la différence de températures ( $\Delta T$ ) est réalisée lorsque la température est homogène dans l'ensemble de la cible (ce qui est vérifié par le second thermocouple placé en périphérie de la cible en dehors de la zone d'interception du plasma). La chaleur ( $\Delta Q$ ) transférée à la cible en cuivre est calculée au moyen de l'équation  $\Delta Q = m \cdot c_p \cdot \Delta T$  où  $m$  ( $24,8 \cdot 10^{-3} \text{ kg}$ ) et  $c_p$  ( $385 \text{ J.kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ) sont respectivement la masse et la chaleur spécifique de la cible en cuivre. Connaissant le temps d'interception (33,7 ms) et la surface d'interception du plasma avec la cible ( $2,16 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$ ), il est possible de calculer le flux de chaleur reçu par la cible. Il existe cependant, une certaine incertitude quant à la surface d'interception. En effet, celle-ci a été déterminée au moyen de la trace laissée sur les substrat, mais la surface d'interception à prendre en compte pour le calcul est peut être inférieure. Dans ce cas là, ces calculs sous-estimeraient la valeur réelle du flux de chaleur reçue.

La Fig. III.10 représente les flux reçus par un substrat en cuivre à différentes distances, en aval de la sortie de tuyère pour les trois conditions de projection.

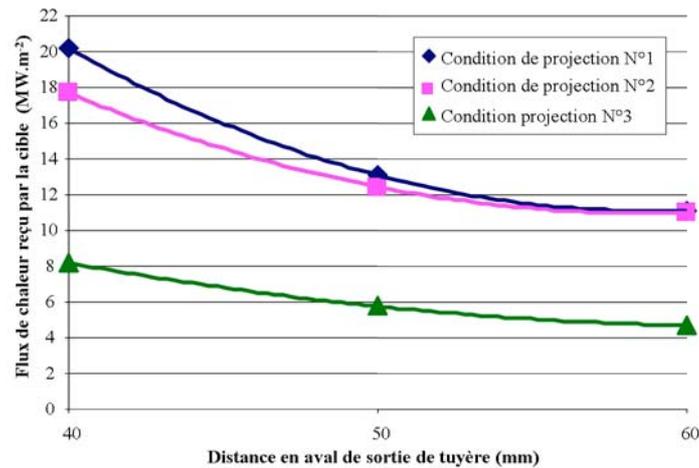


Fig. III.10 : Mesures du flux imposé au substrat suivant les conditions de projection.

Dans les conditions de projection N°1 et à une distance de 40 mm de sortie de tuyère, les flux mesurés peuvent atteindre plusieurs dizaines de MW.m<sup>-2</sup>. Ces flux sont dix fois plus importants que ceux imposés dans les conditions de projection conventionnelles et qui sont de l'ordre de 2 MW.m<sup>-2</sup> à 100 mm de sortie de tuyère (Fig. I.41). Ce flux est relativement comparable au cas N°2 (18 MW.m<sup>-2</sup>), mais presque 3 fois moins important dans les conditions de projection N°3 (8 MW.m<sup>-2</sup>) où il reste cependant très largement supérieures à ceux obtenus en projection conventionnelle (2 MW.m<sup>-2</sup>).

### III.3.4 Paramètres dynamiques

La tension moyenne de l'arc est un paramètre statique de la torche qui ne tient pas compte des fluctuations dynamiques du plasma. La Fig. III.11 représente les fluctuations de la tension du courant d'arc pour les différentes conditions de projection et donc la dynamique du plasma. Ces fluctuations correspondent au mode d'accrochage du pied d'arc à l'intérieur de la tuyère.

Les fluctuations les plus importantes sont observées dans le cas N°1 de projection (Fig. III.11a), c'est à dire pour le mélange Ar-H<sub>2</sub>. Les variations de la tension autour de la valeur moyenne sont de plus ou moins 30 V (soit des variations de tension  $\frac{\Delta V}{\bar{V}}$  de 85,7 %), et leur forme correspond à un mode fluctuant ou claquage-réamorçage de l'arc (restrike en terminologie anglaise) associé à des variations de type takeover. Ces variations entraînent la formation de bouffées de plasma relativement importantes (§ I.5.1.1) avec une fréquence de

fluctuations de 4200 Hz. Le jet continu de suspension ne verra donc pas toujours le même état du jet de plasma (« bouffée », « creux » ou état intermédiaire du jet plasma).

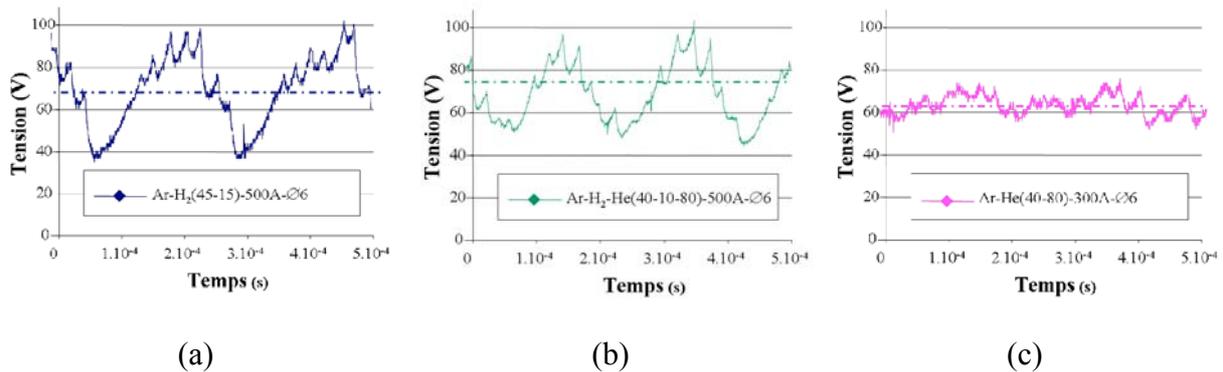


Fig. III.11 : Fluctuations du jet de plasma en fonction des conditions de projections : (a) conditions de projection N°1, (b) conditions de projection N°2 et (c) conditions de projection N°3.

Le jet le plus « stable » correspond donc aux conditions N°3 de projection (Fig. III.11c), où les oscillations de tension sont quasiment sinusoïdales, avec des amplitudes de plus ou moins 5 V (soit des variations de tension de 16,1 %). La fréquence des oscillations est d'environ 5000 Hz. Ceci correspond à un accrochage où un pied d'arc naît pendant que l'autre s'éteint progressivement. Ce mode est appelé oscillant (ou takeover en terminologie anglaise).

Le mélange ternaire, quant à lui, (Fig. III.11b) présente un mode de fluctuation de type mixte (avec une variation de type take-over sur laquelle se superposent des modes restrikes), avec une variation de tension autour de la valeur moyenne comprise entre les deux cas précédents (plus ou moins 22 V, ce qui correspond à des variations de tension de 58,7 %) avec une fréquence de 5000 Hz. Cette condition de projection offre une tension et une enthalpie massique moyenne plus élevées que dans le cas N°1. Cette différence de comportement est due pour le mélange ternaire au pourcentage élevé (90% en volume) de gaz monoatomiques.

## III.4 Etude de l'injection des solutions

### III.4.1 Choix des suspensions

Comme nous l'avons vu au § III.2.1, quatre types de poudres ont été utilisées pour la réalisation des suspensions.

Le moyen choisi pour stabiliser les particules vis-à-vis de l'agglomération et de la sédimentation est l'adsorption de molécules de dispersant (50% monoester et 50% diester (figure II.3) constituant le beycostat C213) à leur surface pour favoriser la répulsion plutôt que l'attraction entre elles. Ce dispersant agit par une combinaison de répulsions électrostatiques et stériques. Dans tous les cas le solvant utilisé pour la réalisation des suspensions est l'éthanol.

Les quatre suspensions ont été réalisées avec une charge massique de 7% de zircone yttrée et de 2% en dispersant (par rapport à la masse de poudre à mettre en suspension). C'est pour cette concentration en dispersant que la poudre Tosoh commerciale, Tosoh sédimentée micrométrique et la poudre broyée Médipur présentent la viscosité la plus faible (Fig. III.12).

Bien sûr, la poudre Tosoh sédimentée nanométrique offre une surface spécifique de poudre plus importante que les autres poudres. La concentration en dispersant dépendant de la surface spécifique de poudre, il aurait fallu vérifier la concentration optimale de dispersant pour cette poudre, ce qui n'a pas pu être fait pour ce manuscrit. Les résultats obtenus par la suite dans le cas de la poudre Tosoh nanométrique pourront donc avoir pour origine la concentration en dispersant *a priori* insuffisante.

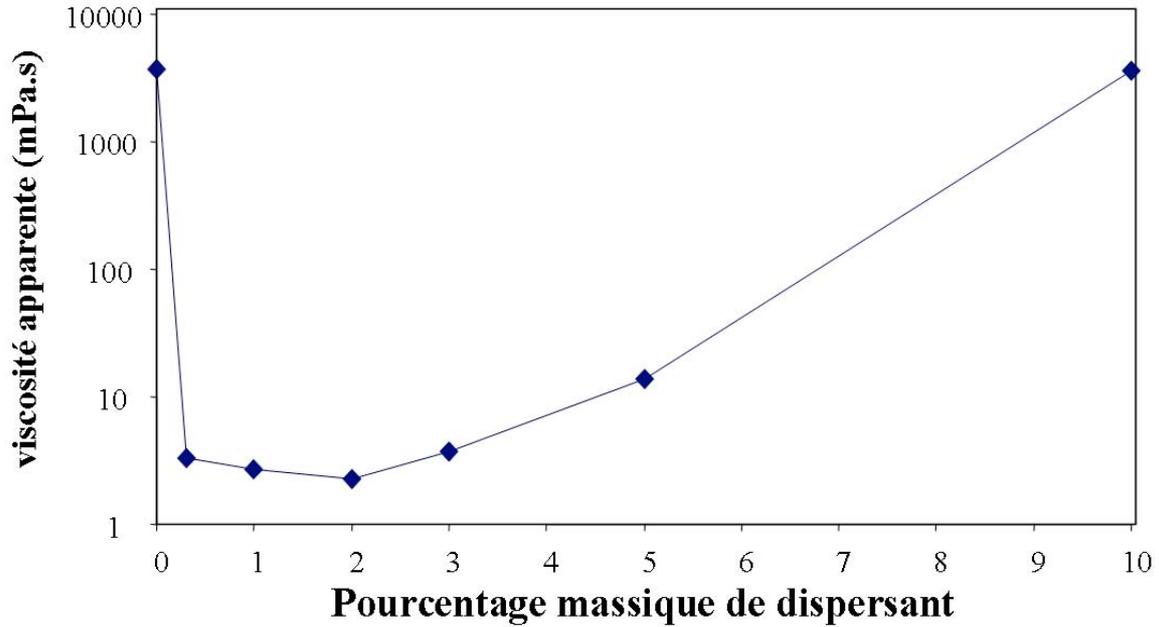


Fig. III.12 : Influence du pourcentage massique de dispersant (Beycostat C213) sur la viscosité d'une suspension d'Y.S.Z. (poudre Tosoh) chargé à 7 % massique dans de l'éthanol.

### III.4.2 Etude de l'injecteur en l'absence de plasma

#### III.4.2.1 Mesure des débits et calcul des vitesses du jet de liquide

L'injecteur a été préalablement étalonné, ainsi les valeurs du débit et de la vitesse (Eqn. II.5) du liquide (suspension et éthanol) sont connues en fonction de la pression qui règne à l'intérieur des réservoirs (Tableau III.3).

Tableau III.3 : Mesures des débits massique et volumique et calcul de la vitesse du jet de liquide, en fonction de la pression d'injection.

| Pression P des réservoirs (MPa)   |            | 0,05 | 0,1  | 0,2  | 0,3  | 0,4  | 0,5  | 0,6  |
|---|------------|------|------|------|------|------|------|------|
| $\sqrt{P}$ ( $\sqrt{MPa}$ )   |            | 0,22 | 0,32 | 0,45 | 0,55 | 0,63 | 0,71 | 0,77 |
| Débit massique<br>( $\times 10^{-4} \text{ kg.s}^{-1}$ )                | Ethanol    | 0,95 | 1,49 | 2,09 | 2,67 | 3,12 | 3,51 | 3,85 |
|   | Suspension | 1,01 | 1,53 | 2,18 | 2,63 | 3,19 | 3,61 | 3,93 |
| Débit volumique<br>( $\times 10^{-7} \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$ )       | Ethanol    | 1,27 | 1,94 | 2,69 | 3,44 | 3,97 | 4,47 | 4,89 |
|   | Suspension | 1,29 | 1,94 | 2,47 | 3,19 | 3,83 | 4,42 | 4,79 |
| Vitesse ( $\text{m.s}^{-1}$ )<br>(calculée au moyen de l'équation II.5) | Ethanol    | 6,9  | 10,9 | 15,2 | 19,5 | 22,7 | 25,6 | 28,1 |
|   | Suspension | 6,95 | 10,1 | 15,1 | 18,1 | 22   | 24,9 | 27,1 |

La Fig. III.13 montre que la vitesse, dans le cas du solvant pur (éthanol) ou de la suspension, est bien une fonction linéaire de la racine carrée de la pression d'injection comme d'après l'équation de Bernoulli (Eqn. III.2).

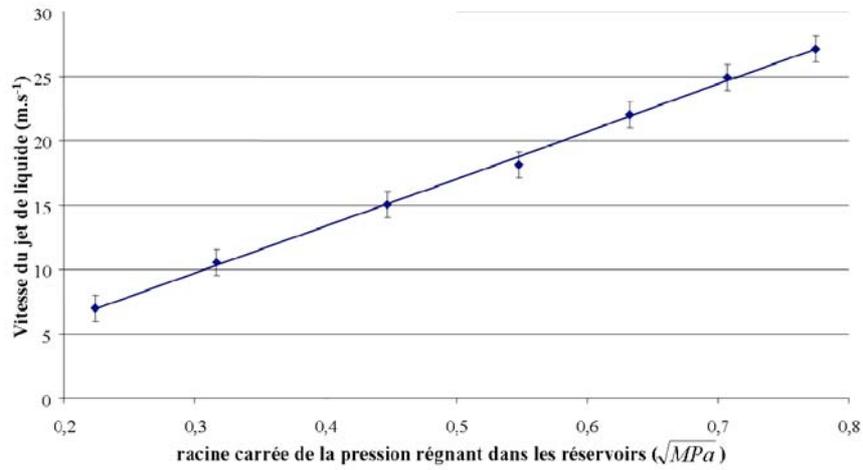


Fig. III.13 : Vitesse du jet de suspension, calculée à partir du débit massique de suspension, en fonction de la racine carrée de la pression régnant dans les réservoirs.

L'équation de Bernoulli, qui s'applique en fait pour des fluides idéaux non visqueux et non conducteurs de chaleur, décrit la mise en mouvement d'un fluide soumis à une pression.

$$p = \frac{1}{2} \cdot \rho_L \cdot v^2 \quad (\text{Eqn. III.2})$$

Avec :  $p$  la pression exercée sur le fluide (Pa),  
 $\rho_L$  la masse volumique du liquide ( $\text{kg.m}^{-3}$ ),  
 $v$  la vitesse du fluide ( $\text{m.s}^{-1}$ ).

$$\text{Comme } v = \frac{q_V}{S} \quad (\text{Eqn. III.3})$$

Avec :  $q_V$  le débit volumique ( $\text{m}^3.\text{s}^{-1}$ ),  
 $S$  la surface du tuyau ( $\text{m}^2$ ).

$$\text{Alors en théorie on a } q_V = \left( \frac{2 \cdot p}{\rho_L} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot S \quad (\text{Eqn. III.4})$$

Or le solvant et les suspensions sont des fluides réels qui possèdent une viscosité. De plus, ils passent dans un trou où ils perdent de l'énergie cinétique par frottement. Il y a donc des pertes de charges, qui dépendent du diamètre et de l'épaisseur du diaphragme de l'injecteur.

On peut donc définir un coefficient de décharge :

$$CD = \frac{q_{V \text{ mesuré}}}{q_{V \text{ théorique}}} < 1 \quad (\text{Eqn. III.5})$$

Avec :  $CD$  le coefficient de décharge (-),  
 $q_{V \text{ mesuré}}$  et  $q_{V \text{ théorique}}$  les débits volumiques mesurés et théoriques ( $\text{kg.m}^{-3}$ ).

Dans notre cas, ce coefficient est d'environ 0,6. Toute la pression n'est donc pas transformée en vitesse et l'équation de Bernoulli donne donc une vitesse surestimée par rapport à celle déterminée à partir des mesures de débit ou de diagnostics optiques (Spray Watch). La vitesse du jet de liquide que l'on fixe au moyen de la pression d'injection n'a donc de sens que pour l'injecteur utilisé dans cette étude (puisqu'elle dépend des pertes de charges et donc de l'épaisseur et du diamètre du diaphragme de l'injecteur).

### III.4.2.2 Observation de la distance de fragmentation

Le jet de suspension en sortie du diaphragme a été étudié au moyen du dispositif décrit sur la Fig. II.14. Le diamètre du jet en sortie d'injecteur est globalement égal au diamètre du diaphragme de ce dernier, c'est à dire environ  $150\mu\text{m}$  (Fig. III.14).

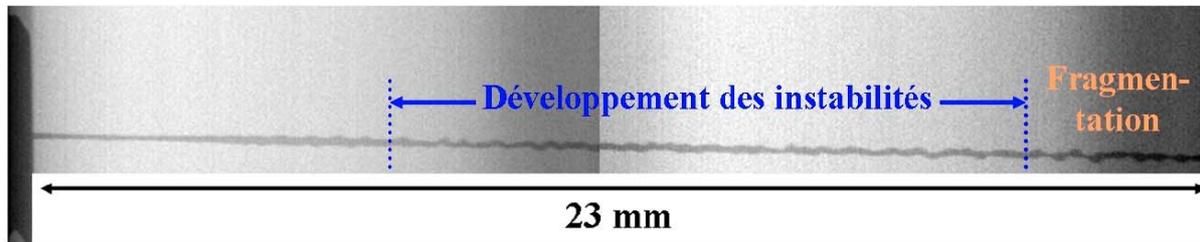


Fig. III.14 : Exemple de visualisation de la fragmentation du jet de liquide en sortie de l'injecteur mécanique (pour une pression d'injection  $0,4\text{ MPa}$ ).

La longueur de fragmentation dépend de la pression d'injection de la suspension comme le montre la Fig. III.15 (valeurs résultant de moyennes faites sur une dizaine de mesures et réalisées avec une suspension Tosoh brute 7% massique).

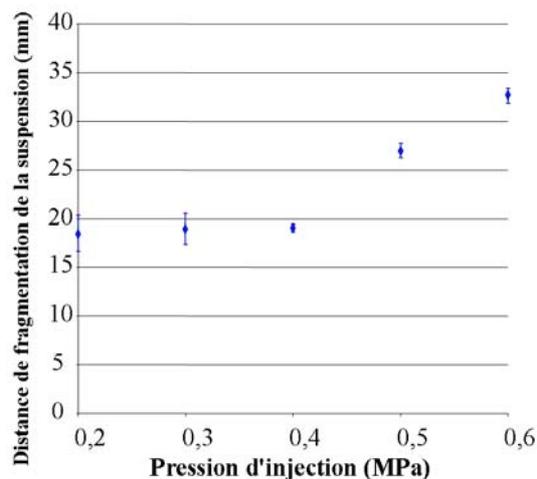


Fig. III.15 : Distance de fragmentation d'une suspension Tosoh brute (7% massique) en fonction de la pression d'injection.

La fragmentation progressive du jet de liquide en gouttes de  $300\mu\text{m}$  de diamètre intervient après une distance d'environ  $19\text{ mm}$  en aval du diaphragme pour une pression d'injection de  $0,4\text{ MPa}$ . La distance d'interception entre l'injecteur et le plasma étant inférieure à cette distance, c'est en fait un jet perturbé de suspension, de diamètre compris entre  $150$  et  $300\mu\text{m}$ , où les premières gouttes apparaissent, qui pénètre dans le jet de plasma.

### III.4.2.3 Mesures de la vitesse des gouttes de suspensions après fragmentation

A l'aide du dispositif Spray Watch (Fig. II.15), la vitesse des gouttes de suspension (Tosoh 7% massique), en fonction de la pression d'injection, a été déterminée au moyen de photos réalisées avec un temps d'ouverture de la caméra de 50  $\mu\text{s}$ . Pendant cet intervalle de temps, un flash infra-rouge (duré d'éclairement de 0,3  $\mu\text{s}$ ) est déclenché à deux reprises espacées de 5 à 13  $\mu\text{s}$  selon les pressions d'injection utilisées. La photo résultante est donc la superposition de l'image des gouttes à deux instants donnés, permettant ainsi de déterminer la vitesse (Fig. III.16). Ces mesures ont été réalisées à une distance très supérieure à la distance de fragmentation du jet afin que les gouttes soient bien formées et puissent être ainsi identifiées aux deux instants (flash) sur les photos.



Fig. III.16 : Mesure de la vitesse des gouttes de suspension à l'aide du Spray Watch (temps d'ouverture de la matrice CCD de 50  $\mu\text{s}$ , 2 flash laser de 0,3  $\mu\text{s}$  espacé de 5 à 13  $\mu\text{s}$  en fonction de la pression d'injection).

Les mesures statistiques des vitesses des gouttes de suspension pour différentes pressions d'injection (dans chaque cas les valeurs représentent une moyenne de mesures réalisées sur une vingtaine de gouttes, sélectionnées aléatoirement sur plusieurs mesures et captures vidéos)) sont rassemblées dans le Tableau III.4. Aucune mesure n'a pu être réalisée dans le cas du solvant pur (éthanol), les gouttes ne réfléchissant pas assez la lumière émise par le flash laser.

Tableau III.4 : Mesures de la vitesse du jet de suspension au moyen du Spray Watch en fonction de la pression d'injection.

| Pression d'injection (MPa)                       | 0,2  | 0,3  | 0,4  | 0,5  | 0,6  |
|--|------|------|------|------|------|
| Vitesse mesurée ( $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ) | 17,9 | 24,0 | 26,3 | 29,6 | 34,5 |

La comparaison entre ces résultats et ceux obtenus par calcul au moyen de la mesure du débit est présentée sur la Fig. III.17. Les valeurs trouvées par calculs et par mesures donnent des résultats relativement proches, permettant d'estimer une valeur moyenne de la vitesse du jet. Par exemple, elle est en moyenne (entre la vitesse calculé et mesuré) de  $24,15 \pm 2,2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  pour une pression d'injection de 0,4 MPa. La différence entre les calculs et

les mesures provient notamment de l'incertitude existant sur le diamètre réel du trou de l'injecteur dans le cas des calculs.

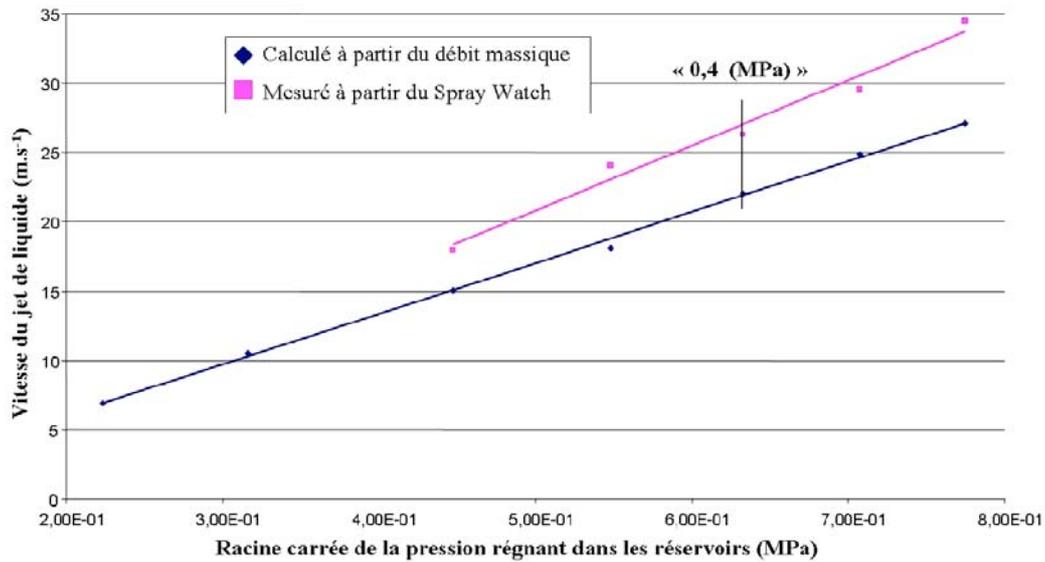


Fig. III.17 : Comparaison entre les vitesses du jet de liquide calculées à partir des mesures de débit (Tableau III.3) et celles mesurées au moyen du Spray Watch (Tableau II.3).

### III.4.3 Etude de l'injection et de la fragmentation du jet de liquide dans le plasma

L'étude de la fragmentation du jet de liquide dans le plasma a été réalisée au moyen du dispositif Spray Watch décrit sur la Fig. II.16 et de calculs simplifiés à partir du modèle proposé par K. Wittmann-Ténèze [1].

#### III.4.3.1 Calcul de la taille des gouttelettes de liquide après fragmentation

Soit une goutte de liquide (diamètre  $D$ , tension de surface  $\sigma_L$ , masse volumique  $\rho$  et une vitesse  $v_L$ ) plongée dans un écoulement plasma (vitesse  $v_g$ , masse volumique  $\rho_g$ ) (Fig. III.18).

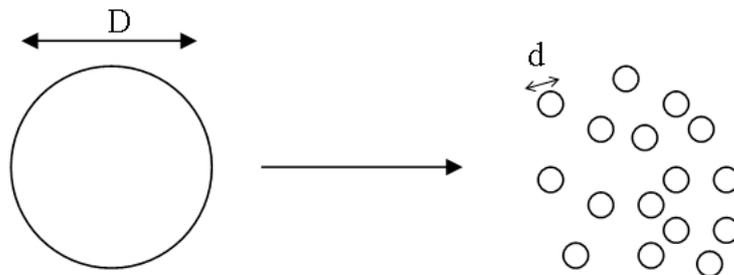


Fig. III.18 : Destruction d'une goutte de diamètre D en n gouttelettes de diamètre d.

La vitesse relative entre la goutte et le jet de plasma  $U=v_g-v_L$  peut être assimilée à la vitesse du jet de plasma qui est environ deux ordres de grandeur plus élevée que la vitesse de la goutte. On ne considère pas, dans ce cas, les caractéristiques thermiques du jet de plasma. La goutte est donc principalement soumise à la force aérodynamique du jet de plasma qui tend à la fragmenter en plus fines gouttelettes. La force de tension de surface (Eqn. III.6) s'oppose alors à la force aérodynamique (Eqn. III.7).

$$F_G = \pi.D.\sigma_L \quad (\text{Eqn. III.6})$$

Avec :  $F_G$  la force de tension de surface (N),  
 $\sigma_L$  la tension de surface du liquide ( $\text{N.m}^{-1}$ ),  
D le diamètre de la goutte de liquide avant fragmentation (m).

$$F_P = \frac{\pi}{8}.C_D.D^2.\rho_g.U^2 \quad (\text{Eqn. III.7})$$

Avec :  $F_P$  la force de traînée (N),  
 $C_D$  le coefficient de traînée (nombre adimensionnel fonction du nombre de Reynolds  $C_D = \frac{24}{\text{Re}} + \frac{6}{1 + \text{Re}^{0.5}} + 0.4$ ),  
 $\rho_g$  la masse volumique du plasma ( $\text{kg.m}^{-3}$ ),  
U la vitesse relative entre la goutte et le plasma ( $\text{m.s}^{-1}$ ).

$$\text{Re} = \frac{\rho_g.u.D}{\mu_g} \quad (\text{Eqn. III.8})$$

Avec : Re le nombre de Reynolds (-)  
u la vitesse axiale moyenne du jet plasma ( $\text{m.s}^{-1}$ ),  
 $\mu_g$  la viscosité du plasma ( $\text{kg.m}^{-3}$ ).

Pour la goutte initiale, les forces de tension de surface sont très petites devant la force de traînée du plasma ( $F_P \gg F_G$ ). La fragmentation a lieu jusqu'à ce que soit atteinte une taille finale de gouttelette, pour laquelle les forces de tension de surface sont égales aux forces aérodynamiques. L'égalité entre les deux forces permet donc de calculer un diamètre minimum des gouttelettes résultant de la fragmentation, avant que celles-ci, selon notre hypothèse et celle de K. Wittmann-Ténèze, ne soient vaporisées (Eqn. III.9).

$$d_{\min} = \frac{8\sigma_L}{C_D \cdot \rho_g \cdot U^2} \quad (\text{Eqn. III.9})$$

Avec :  $d_{\min}$  le diamètre minimum des gouttelettes après fragmentation (m).

Si on considère que la goutte initiale est constituée uniquement d'éthanol ( $\sigma_L = 21,98 \cdot 10^{-3} \text{ N.m}^{-1}$ ) et que cette dernière est soumise directement à la vitesse moyenne du jet de plasma, il est alors possible de déterminer la taille des gouttelettes après fragmentation au moyen de l'Eqn. III.5 (Tableau III.5).

Dans ce tableau, deux tailles extrêmes de gouttes contenues dans le jet de liquide sont considérées, ainsi qu'une gouttelette fragmentée. Le diamètre des gouttes est respectivement de 150  $\mu\text{m}$  (correspondant à la taille du diaphragme de l'injecteur) et 300  $\mu\text{m}$  (taille des gouttes mesurées par K. Wittmann-Ténèze et vérifiant l'inégalité de Rayleigh sur la destruction d'un jet de liquide non visqueux et laminaire). Quant au diamètre des gouttelettes déjà fragmentées en périphérie du jet, il est de l'ordre de 50  $\mu\text{m}$ .

Tableau III.5 : Calcul de la taille finale des gouttelettes après fragmentation.

| Conditions projections | $U^{*1}$<br>( $\text{m.s}^{-1}$ ) | D<br>( $\mu\text{m}$ ) | $\rho_g^{*2}$<br>( $\text{kg.m}^{-3}$ ) | $\mu_g^{*2}$<br>( $\text{kg.m}^{-3}$ ) | Re   | $C_D$ | $d_{\min}$<br>( $\mu\text{m}$ ) |
|------------------------|-----------------------------------|------------------------|---|--|------|-------|---------------------------------|
| N°1                    | 1312                              | 50                     | $2,2 \cdot 10^{-2}$                     | $2,1 \cdot 10^{-4}$                    | 6,87 | 5,55  | 0,84                            |
|                        |                                   | 150                    |   |  | 20,6 | 2,65  | 1,75                            |
|                        |                                   | 300                    |   |  | 41,2 | 1,79  | 2,6                             |
| N°2                    | 1639                              | 50                     | $1,5 \cdot 10^{-2}$                     | $2,1 \cdot 10^{-4}$                    | 5,85 | 6,10  | 0,72                            |
|                        |                                   | 150                    |   |  | 17,6 | 2,92  | 1,49                            |
|                        |                                   | 300                    |   |  | 35,1 | 1,95  | 2,24                            |
| N°3                    | 1425                              | 50                     | $1,5 \cdot 10^{-2}$                     | $2,3 \cdot 10^{-4}$                    | 4,64 | 7,31  | 0,79                            |
|                        |                                   | 150                    |   |  | 13,9 | 3,40  | 1,70                            |
|                        |                                   | 300                    |   |  | 27,9 | 2,22  | 2,6                             |

\*1 données provenant du Tab. III.2 et \*2 calculées au moyen du logiciel ADEP [75].

En moyenne, les gouttelettes provenant de la fragmentation des gouttes initiales ont un diamètre moyen d'environ 2  $\mu\text{m}$ , et celles provenant des gouttelettes déjà fragmentées ont un diamètre moyen de 0,8  $\mu\text{m}$ . Ces calculs sont, bien entendu, des approximations puisqu'ils ne tiennent pas compte de la charge en particules de la goutte de solvant (suspension et non

liquide pur) ni des fluctuations dynamiques du jet de plasma et du gradient des vitesses. En effet, si on considère une goutte de suspension de 150  $\mu\text{m}$  de diamètre, celle-ci est soumise, d'après les calculs effectués avec « Jets&Poudres », à un gradient de vitesses entre le haut et le bas de la goutte de plus de 50  $\text{m.s}^{-1}$  ce qui doit la déformer, voire la fragmenter, de façon très importante et modifier considérablement les calculs simples présentés précédemment.

Afin d'affiner ces résultats, les fragmentations en chaîne ainsi que les profils de température et de vitesse (Fig. III.19) du jet plasma ont été intégrés au calcul. Aucune mesure de profil n'ayant été faite dans nos conditions expérimentales, ce sont celles réalisées par M.P. Planche [78], où l'intensité de courant d'arc est supérieure à la nôtre (600 A au lieu de 500 A), qui ont été utilisées. Les résultats de M.P. Planche surestiment donc la vitesse de notre jet dans le rapport  $\sqrt{600/500} = 1,1$  d'après les expressions établies par celle-ci.

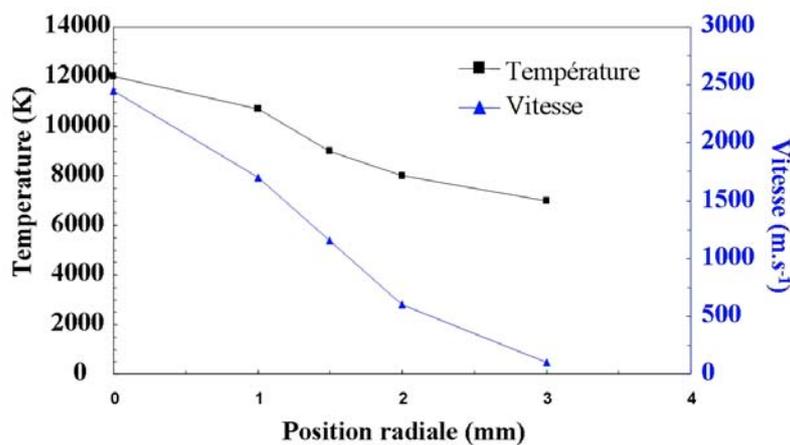


Fig. III.19 : Profils de température et de vitesse mesurés pour une torche PTF4 de diamètre interne de 6 mm, utilisée avec un mélange plasmagène Ar-H<sub>2</sub> (45-15) et une intensité de courant d'arc de 600A [78].

Les calculs ont donc été repris dans le cas N°1 de projection par itération, en prenant comme diamètre de goutte initial 225  $\mu\text{m}$  (taille moyenne des gouttes contenues dans le jet de liquide en sortie de l'injecteur). Les résultats sont présentés dans le Tableau III.6 suivant, où  $r$  est la distance par rapport à l'axe du jet plasma (torche de diamètre 6 mm).

Tableau III.6 : Calcul de la taille finale des gouttelettes d'éthanol après fragmentation dans les conditions de projection N°1.

| $r$<br>(mm) | $D$<br>( $\mu\text{m}$ ) | $T$<br>(K) | $U$<br>( $\text{m.s}^{-1}$ ) | $\rho_g^*$<br>( $\text{kg.m}^{-3}$ ) | $\mu_g^*$<br>( $\text{kg.m}^{-3}$ ) | $Re$ | $C_D$ | $d_{\min}$<br>( $\mu\text{m}$ ) |
|-------------|--------------------------|------------|------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------------|------|-------|---------------------------------|
|-------------|--------------------------|------------|------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------------|------|-------|---------------------------------|

|     |                     |       |      |                      |                      |      |                   |                      |
|-----|---------------------|-------|------|----------------------|----------------------|------|-------------------|----------------------|
| 3   | 225                 | 2000  | 100  | $1,85 \cdot 10^{-1}$ | $1,95 \cdot 10^{-4}$ | 50,2 | 1,62              | 58,67                |
| 2   | 58,67               | 8000  | 600  | $3,68 \cdot 10^{-2}$ | $2,13 \cdot 10^{-4}$ | 6,08 | 6,08              | 2,18                 |
| 1,5 | 2,18                | 9000  | 1150 | $3,28 \cdot 10^{-2}$ | $2,30 \cdot 10^{-4}$ | 3,58 | 71,02             | $5,7 \cdot 10^{-2}$  |
| 1   | $5,7 \cdot 10^{-2}$ | 10700 | 1700 | $2,67 \cdot 10^{-2}$ | $2,42 \cdot 10^{-4}$ | 1,07 | $2,25 \cdot 10^3$ | $1,01 \cdot 10^{-3}$ |
| 0   | $1,0 \cdot 10^{-3}$ | 12000 | 2450 | $2,22 \cdot 10^{-2}$ | $2,12 \cdot 10^{-4}$ | 2,60 | $9,25 \cdot 10^4$ | $1,43 \cdot 10^{-5}$ |

\* calculé au moyen du logiciel (ADEP) [75].

La représentation graphique de ces calculs montre que la taille des gouttelettes décroît de manière exponentielle dans le plasma au fur et à mesure que les gouttelettes s'enfoncent vers le cœur du jet plasma Fig. III.20.

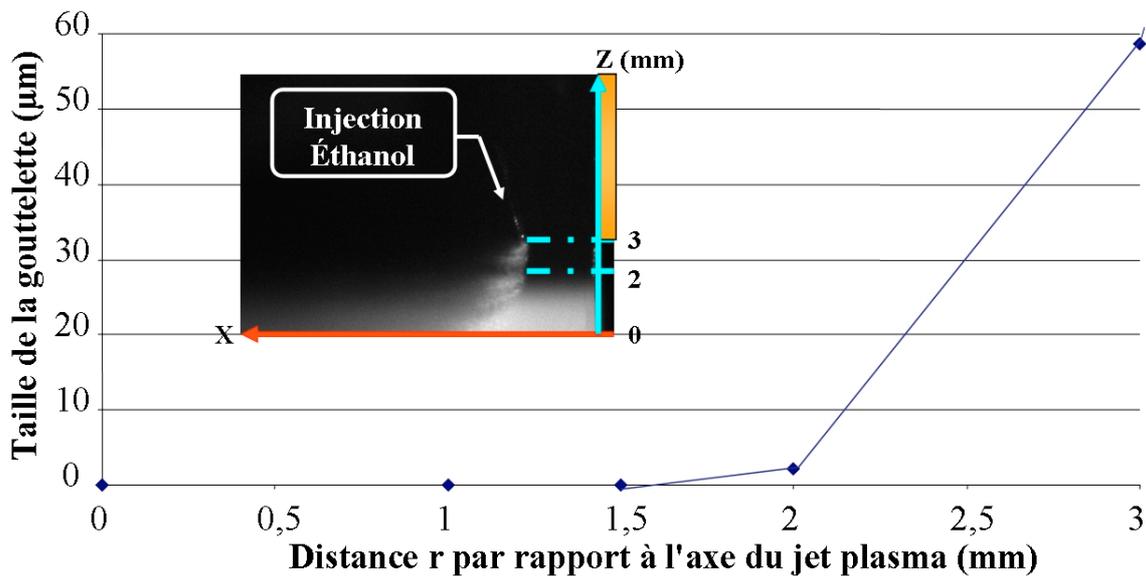


Fig. III.20 : Evolution de la fragmentation des gouttelettes d'éthanol, de diamètre initial 225 µm, en fonction de la distance r par rapport à l'axe du plasma dans les conditions de projection N°1.

La Fig. III.20 montre, grâce à la photo obtenue avec le Spray Watch, également que la fragmentation principale intervient dès le premier mm dans la zone dite « froide » du jet plasma. En deçà de 1,5 mm, les calculs doivent être erronés puisque l'effet de vaporisation de la gouttelette de solvant n'est pas pris en compte (Cf § III.4.3.2). La fragmentation de la goutte initiale n'intervient donc pas jusqu'à destruction complète de cette dernière en gouttelette de taille infinitésimale. On peut alors estimer la taille des gouttelettes finales aux environs de 2 µm (résultats comparables avec ceux obtenus dans le Tableau III.5).

Le nombre de particules contenues dans une gouttelette de solvant pur peut être calculé. En considérant une gouttelette de 2,1 µm de diamètre (diamètre moyen d'une gouttelette calculé pour les conditions 1 de projection Tableau III.5) et connaissant la densité de l'éthanol, la masse de cette dernière peut être déduite ( $3,8 \cdot 10^{-15}$  kg). Les suspensions utilisées étant chargées à 7% massique en zircone yttrée, on peut alors déterminer la masse moyenne de zircone contenue dans une gouttelette de suspension ( $2,67 \cdot 10^{-16}$  kg). Si on considère que celle-ci est constituée uniquement d'une seule taille de particules, alors il est possible d'estimer leur nombre moyen en déterminant la masse d'une particule du diamètre considéré.

Tableau III.7 : Calcul du nombre moyen de particules contenues dans une gouttelette de 2,1 µm de diamètre pour une taille de particule donnée.

| Diamètre des particules (µm)  | 0,1 | 0,2 | 0,5 | 1 |
|---|-----|-----|-----|---|
| Nombre de particules contenues dans une gouttelette de 2,1 µm de diamètre | 86  | 11  | 1   | 1 |

Ces calculs ne sont qu'indicatifs, la suspension étant composée de plusieurs tailles de particules, dans les proportions de la granulométrie de la poudre initiale. Théoriquement une seule particule est contenue dans une gouttelette, pour des particules de tailles supérieures à 0,5 µm

### III.4.3.2 Calcul du temps de fragmentation et de vaporisation d'une goutte de liquide

#### III.4.3.2.a Temps de fragmentation

K. Wittmann-Ténèze [1] a montré que le temps de fragmentation  $\tau_f$ , pour passer d'une goutte de diamètre D en n gouttelettes de diamètre d, pouvait être déterminé au moyen de l'équation suivante :

$$\tau_f = \frac{8 \cdot \sigma_L \cdot \left( \frac{D}{d} - 1 \right)}{C_D \cdot \rho_g \cdot U^3} \quad (\text{Eqn. III.10})$$

Avec :  $\tau_f$  le temps de fragmentation (s),  
 $\sigma_L$  la tension de surface du liquide ( $\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$ ) ( $\sigma_L$  Ethanol =  $2,2 \cdot 10^{-2}$ ),  
D le diamètre de la goutte (m),  
d le diamètre de la gouttelette (m),

$\rho_g$  la masse volumique plasma ( $\text{kg.m}^{-3}$ ),

$U$  la vitesse relative entre la goutte et le g plasma ( $\text{m.s}^{-1}$ ),

$C_D$  le coefficient de traînée (nombre adimensionnel fonction du nombre de Reynolds).

$$\text{où } C_D = \frac{24}{\text{Re}} + \frac{6}{1 + \text{Re}^{0,5}} + 0,4 \text{ et } \text{Re} = \frac{\rho_g \cdot U \cdot D}{\mu_g} \quad \begin{array}{l} \text{(Eqn. III.11) et} \\ \text{(Eqn. III.12)} \end{array}$$

Avec :  $C_D$  le coefficient de traînée (nombre adimensionnel fonction du nombre de Reynolds),

$\text{Re}$  le nombre de Reynolds (-),

$D$  le diamètre de la goutte (m),

$\mu_g$  la viscosité du plasma ( $\text{kg.m}^{-3}$ ).

Le Tableau III.8 regroupe les calculs de temps de fragmentation des gouttelettes déterminées dans le Tableau III.6.

Tableau III.8 : Calcul du temps de fragmentation d'une gouttelette d'éthanol passant d'un diamètre  $D$  à  $d$  dans les conditions de projection N°1.

| r<br>(mm) | T<br>(K) | U<br>( $\text{m.s}^{-1}$ ) | D<br>( $\mu\text{m}$ ) | d<br>( $\mu\text{m}$ ) | $\rho_g^*$<br>( $\text{kg.m}^{-3}$ ) | $\mu_g^*$<br>( $\text{kg.m}^{-3}$ ) | $C_D$             | $\tau_f$<br>( $\mu\text{s}$ ) |
|-----------|----------|----------------------------|------------------------|------------------------|--------------------------------------|-------------------------------------|-------------------|-------------------------------|
| 3         | 2000     | 100                        | 225                    | 58,67                  | $1,85 \cdot 10^{-1}$                 | $1,95 \cdot 10^{-4}$                | 1,62              | 1,7                           |
| 2         | 8000     | 600                        | 58,67                  | 2,18                   | $3,68 \cdot 10^{-2}$                 | $2,13 \cdot 10^{-4}$                | 6,08              | $9,41 \cdot 10^{-2}$          |
| 1,5       | 9000     | 1150                       | 2,18                   | $5,7 \cdot 10^{-2}$    | $3,28 \cdot 10^{-2}$                 | $2,30 \cdot 10^{-4}$                | 71,02             | $1,85 \cdot 10^{-3}$          |
| 1         | 10700    | 1700                       | $5,7 \cdot 10^{-2}$    | $1,0 \cdot 10^{-3}$    | $2,67 \cdot 10^{-2}$                 | $2,42 \cdot 10^{-4}$                | $2,25 \cdot 10^3$ | $3,29 \cdot 10^{-5}$          |
| 0         | 12000    | 2450                       | $1,0 \cdot 10^{-3}$    | $1,42 \cdot 10^{-5}$   | $2,22 \cdot 10^{-2}$                 | $2,12 \cdot 10^{-4}$                | $9,25 \cdot 10^4$ | $4,07 \cdot 10^{-7}$          |

\* calculé au moyen du logiciel (ADEP) [75].

Les résultats de ces calculs seront commentés dans le § III.4.3.2.c.

#### III.4.3.2.b Temps de vaporisation

La température du jet plasma à cœur étant proche de 10 000 K, une goutte de liquide qui le pénètre va être rapidement vaporisée. K. Wittmann-Ténèze [1] a montré que le temps de vaporisation  $\tau_v$  pour lequel la goutte passe de son diamètre initial  $D$  à un diamètre nul est donné par l'équation suivante :

$$\tau_v = \frac{[H_v + c_{p,l} \cdot (T_s - T_g)] D^2 \cdot \rho_L}{2 \cdot (T_\infty - T_s) \cdot \kappa \cdot Nu} \quad (\text{Eqn. III.13})$$

Avec :  $\tau_v$  le temps de vaporisation (s),  
 $H_v$  la chaleur latente de vaporisation ( $\text{J.kg}^{-1}$ )  
( $H_v$  éthanol =  $8.70.10^5 \text{ J.kg}^{-1}$ ),  
 $c_{p,l}$  la chaleur spécifique du liquide ( $\text{J.kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )  
( $c_{p,l}$  éthanol =  $2,44.10^3 \text{ J.kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ),  
 $T_s$  la température de surface du liquide, assimilé à sa température de vaporisation (K) ( $T_s$  éthanol = 351,3 K),  
 $T_g$  la température de la goutte injectée (K) ( $T_g = 293,2 \text{ K}$ ),  
 $D$  le diamètre initial de la goutte de liquide (m),  
 $\rho_L$  masse volumique du liquide ( $\text{kg.m}^{-3}$ ) ( $\rho_L$  éthanol =  $787 \text{ kg.m}^{-3}$ ),  
 $T_\infty$  la température du plasma (K),  
 $\kappa$  la conductivité thermique du plasma ( $\text{W.m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ),  
 $Nu$  le nombre de Nusselt ( $Nu = 2 + 0,6 \cdot \text{Pr}^{1/3} \cdot \text{Re}^{1/2}$  pour  $\text{Re} < 200$ ).

$$\text{Et } \text{Pr} = \frac{\mu_g \cdot c_p}{\kappa} \text{ à } T_{\text{film}} = \frac{T_\infty - T_s}{2} \quad (\text{Eqn. III.14 et III.15})$$

Avec :  $\text{Pr}$  le nombre de Prandtl (-),  
 $c_p$  la capacité calorifique du plasma ( $\text{J.kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ),  
 $\mu_g$  la viscosité du plasma ( $\text{kg.m}^{-3}$ ),  
 $\kappa$  la conductivité thermique du plasma ( $\text{W.m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ),  
 $T_{\text{film}}$  la température de film (K),  
 $T_\infty$  la température du plasma (K),  
 $T_s$  la température de surface du liquide, assimilé à sa température de vaporisation (K) ( $T_s$  éthanol = 351,3 K).

Les résultats sont présentés dans le Tableau III.9.

Tableau III.9 : Calcul du temps de la complète vaporisation d'une gouttelette d'éthanol de diamètre  $D$  dans les conditions de projection N°1.

| r (mm) | D ( $\mu\text{m}$ ) | T film (K) | $\mu_g^*$ à T film ( $\text{kg.m}^{-3}$ ) | $\kappa^*$ à T film ( $\text{W.m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ) | $c_p^*$ à T film ( $\text{J.kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ) | Pr   | Nu   | $\tau_v$ ( $\mu\text{s}$ ) |
|--------|---------------------|------------|---|---|---|------|------|----------------------------|
| 3      | 225                 | 824,35     | $4,46.10^{-5}$                            | $7,81.10^{-2}$  | $6,98.10^2$   | 0,40 | 5,13 | $3,1.10^4$                 |
| 2      | 58,67               | 3824,35    | $1,28.10^{-4}$                            | 2,62  | $2,38.10^3$   | 0,12 | 2,72 | $2,5.10^1$                 |
| 1,5    | 2,18                | 4324,35    | $1,39.10^{-4}$                            | 1,28  | $1,28.10^3$   | 0,14 | 2,19 | $7,9.10^{-2}$              |
| 1      | $5,7.10^{-2}$       | 5174,35    | $1,59.10^{-4}$                            | $6,33.10^{-1}$  | $8,28.10^2$   | 0,21 | 2,04 | $9,7.10^{-5}$              |
| 0      | $1,0.10^{-3}$       | 5824,35    | $1,71.10^{-4}$                            | $6,22.10^{-1}$  | $7,89.10^2$   | 0,22 | 2,01 | $2,8.10^{-8}$              |

\* calculé au moyen du logiciel (ADEP) [75].

Il faut également tenir compte d'un facteur correctif  $\lambda$  sur le temps de vaporisation dû à l'effet tampon et ayant pour origine le nuage de vapeur généré lors de la vaporisation du solvant. Ce facteur correctif est donné par l'équation suivante :

$$\lambda = \frac{H_v}{h'_\infty} \cdot \text{Ln} \left( 1 + \frac{h'_\infty}{H_v} \right) \quad (\text{Eqn. III.16})$$

Avec :  $\lambda$  le facteur correctif (-),  
 $H_v$  la chaleur latente de vaporisation ( $H_v$  éthanol =  $0,87 \cdot 10^6 \text{ J.kg}^{-1}$ )  
 $h'_\infty$  l'enthalpie massique du plasma ( $\text{J.kg}^{-1}$ ).

La valeur du temps de vaporisation corrigé est alors donnée par l'équation suivante :

$$\tau_{v, \text{corrigé}} = \frac{\tau_v}{\lambda} \quad (\text{Eqn. III.17})$$

Avec :  $\tau_{v, \text{corrigé}}$  le temps de vaporisation tenant compte de l'effet tampon (s),  
 $\tau_v$  temps de vaporisation calculé au moyen de l'éqn. III.14 (s),  
 $\lambda$  le facteur correctif (-).

Les résultats sont présentés dans le Tableau III.10.

Tableau III.10 : Calcul du temps de la vaporisation complète d'une gouttelette d'éthanol de diamètre D dans les conditions de projection N°1 en tenant compte de l'effet tampon.

| r (mm) | D (μm)              | $h'_\infty$ (J.kg <sup>-1</sup> ) | $\lambda$ | $T_v$ (μs)          | $T_v$ corrigé (μs)  |
|--------|---------------------|-----------------------------------|-----------|---------------------|---------------------|
| 3      | 225                 | $1,31 \cdot 10^6$                 | 0,61      | $3,1 \cdot 10^4$    | $5,0 \cdot 10^4$    |
| 2      | 58,67               | $1,03 \cdot 10^7$                 | 0,22      | $2,5 \cdot 10^1$    | $1,2 \cdot 10^2$    |
| 1,5    | 2,18                | $1,15 \cdot 10^7$                 | 0,20      | $7,9 \cdot 10^{-2}$ | $3,9 \cdot 10^{-1}$ |
| 1      | $5,7 \cdot 10^{-2}$ | $1,53 \cdot 10^7$                 | 0,17      | $9,7 \cdot 10^{-5}$ | $5,8 \cdot 10^{-4}$ |
| 0      | $1,0 \cdot 10^{-3}$ | $2,15 \cdot 10^7$                 | 0,13      | $2,8 \cdot 10^{-8}$ | $2,1 \cdot 10^{-7}$ |

Les résultats de ces calculs seront commentés dans le § III.4.3.2.c.

### III.4.3.2.c Comparaison des temps de fragmentation et de vaporisation

La Fig. III.21 qui compare les temps de fragmentation, les temps de vaporisation et les temps de vaporisation corrigés calculés dans les Tableaux III.8, III.9 et III.10, montre qu'à 3 mm de l'axe du jet plasma, le temps de vaporisation total (avec ou sans correction) d'une gouttelette de 225  $\mu\text{m}$  est très supérieur au temps de fragmentation de cette même gouttelette en une gouttelette de 58,6  $\mu\text{m}$ . Comme plusieurs ordres de grandeurs séparent les deux temps, la particule peut être considérée comme étant fragmentée et non vaporisée. Au diamètre de gouttelette suivant, les mêmes remarques peuvent être faites. Entre 1,5 et 1 mm de l'axe du jet plasma, la différence entre les temps n'est pas assez significative pour savoir quel phénomène prend le pas sur l'autre (même si on prend le temps corrigé). Il y a probablement combinaison des deux. Plus proche de l'axe plasma, c'est le phénomène de vaporisation qui est prédominant. Cependant, ces calculs sont des approximations, de plus, il faudrait également prendre en compte les corrections dues à l'effet Knudsen pour les particules de quelques micromètres et moins.

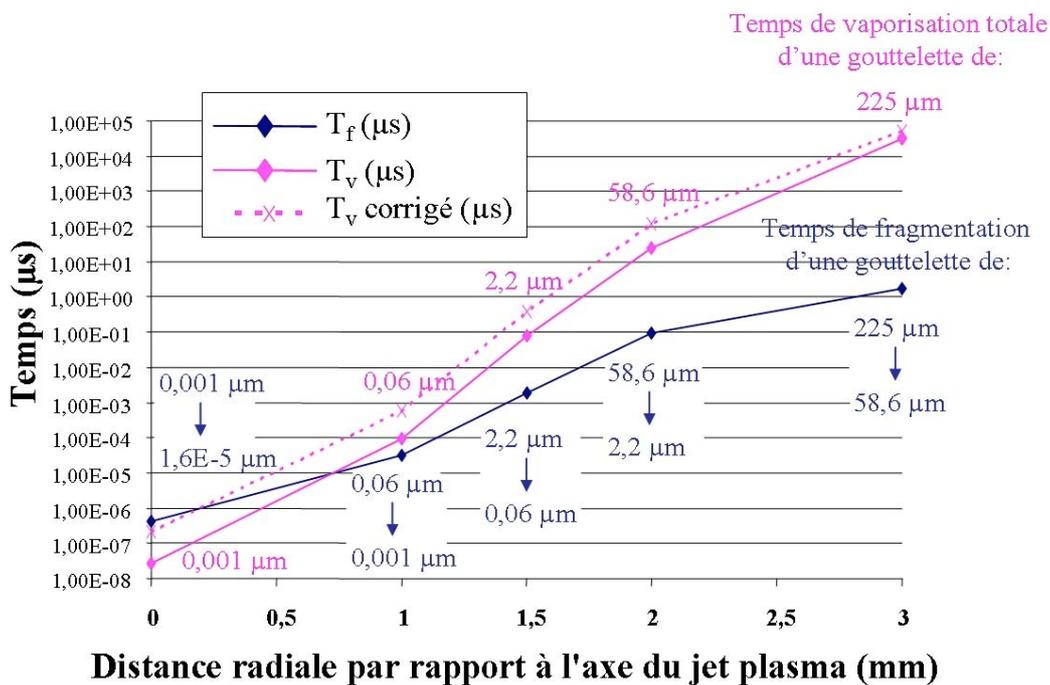


Fig. III.21 : Comparaison entre le temps de fragmentation et le temps de vaporisation de la gouttelette de solvant dans les conditions de projection N°1, en fonction de la distance  $z$  par rapport à l'axe du plasma.

### III.4.3.3 Observation de l'influence de la nature du jet de liquide

Contrairement au § III.4.2.3, la fragmentation du jet d'éthanol a pu être observée grâce à l'éclairage supplémentaire provenant du plasma. Les photographies de la Fig. III.22 ont été réalisées avec un temps d'ouverture de la caméra de 50  $\mu\text{s}$ , 5 flashes infra-rouge (de 1  $\mu\text{s}$ ) espacés de 5  $\mu\text{s}$  et les conditions N°1 de projection plasma (§ III.1).

L'observation de l'interaction du jet d'éthanol et du plasma (Fig. III.22) est en adéquation avec les calculs du § III.4.3.1 et de la Fig. III.20, la fragmentation des gouttes de solvant intervenant dès la périphérie du jet plasma, dans la zone dite froide. Dans le cas de la suspension (Tosoh brute 7% massique), le phénomène intervient plus tard, presque 1 mm plus loin par rapport au solvant pur, quasiment au niveau de la bouffée plasma.

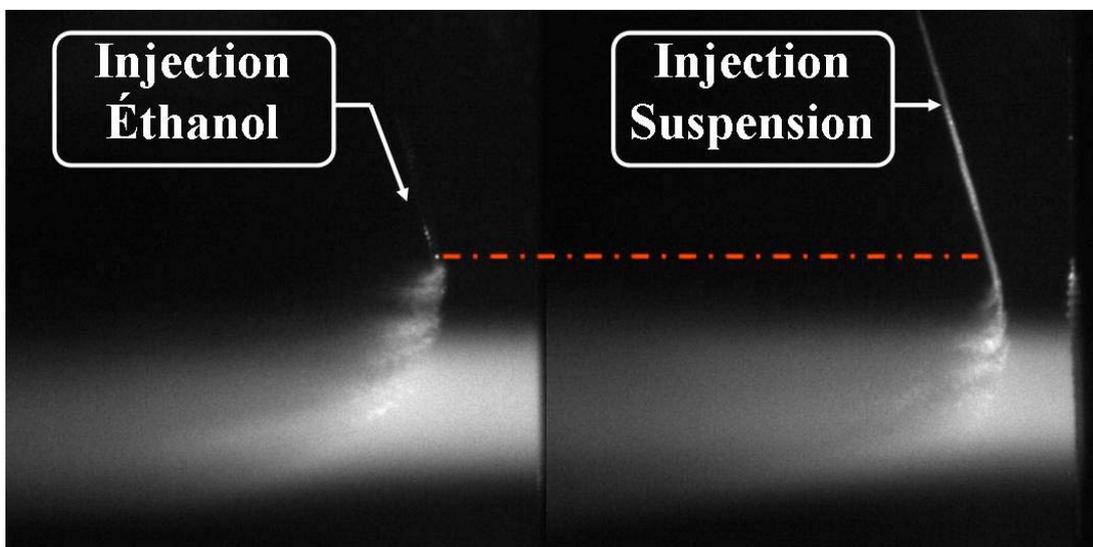


Fig. III.22 : Influence de la nature du jet de liquide sur sa fragmentation pour la condition N°1 de projection et les paramètres d'acquisitions Spray Watch suivants : temps d'ouverture de la matrice CCD 50 $\mu\text{s}$ , 5 flash laser de 1  $\mu\text{s}$  espacé de 5  $\mu\text{s}$ .

Cette différence de comportement entre les deux liquides (solvant pur / suspension) peut s'expliquer par leur différence de viscosité et de comportement rhéologique (Fig. III.23).

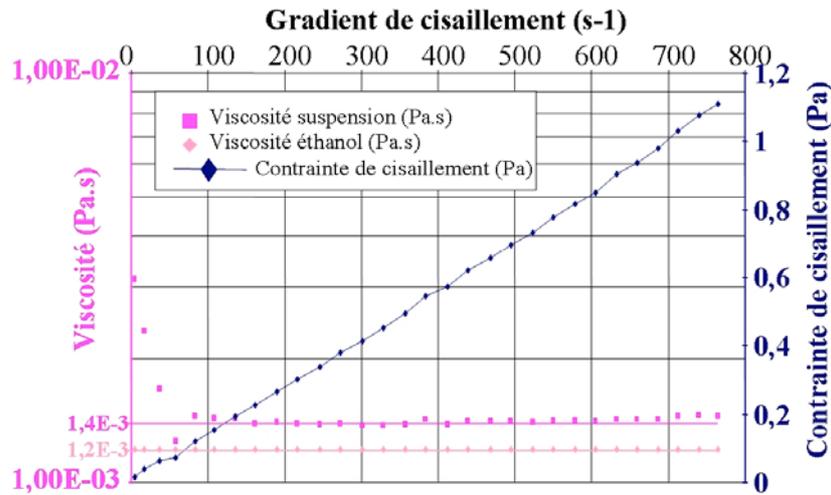


Fig. III.23 Comparaison de la viscosité de l'éthanol et d'une suspension de zircone Tosoh brute chargée à 7% massique (2% dispersant) soumis à un gradient de cisaillement

En effet, les suspensions utilisées, comme par exemple la suspension de poudre commerciale Tosoh chargée à 7% massique, présentent des profils de type rhéofluidifiant. Par conséquent, en périphérie du jet de plasma, sur le premier millimètre où les forces de cisaillement sont relativement faibles, la viscosité des suspensions est alors beaucoup plus importante que celle du solvant pur ( $1,2 \cdot 10^{-3}$  Pa.s) (cf Fig. III.23), ce qui ralentit les phénomènes de fragmentation. Au-delà d'un certain seuil de contrainte, la viscosité des suspensions tend vers une constante ( $1,4 \cdot 10^{-3}$  Pa.s), qui reste cependant supérieure à celle du solvant pur. Ceci expliquerait les phénomènes de fragmentation plus tardifs dans le cas des suspensions.

#### III.4.3.4 Observation de l'influence des fluctuations du jet de liquide

La Fig. III.24 représente l'injection de suspension à 0,4 MPa, dans les conditions N°1, en plusieurs instants aléatoires, révélant le mode fluctuant du jet plasma (Fig. I.31) d'une fréquence 4200 Hz (§ III.3.4). En fonction de l'état du jet de plasma, le jet de suspension ne pénètre pas de façon identique.

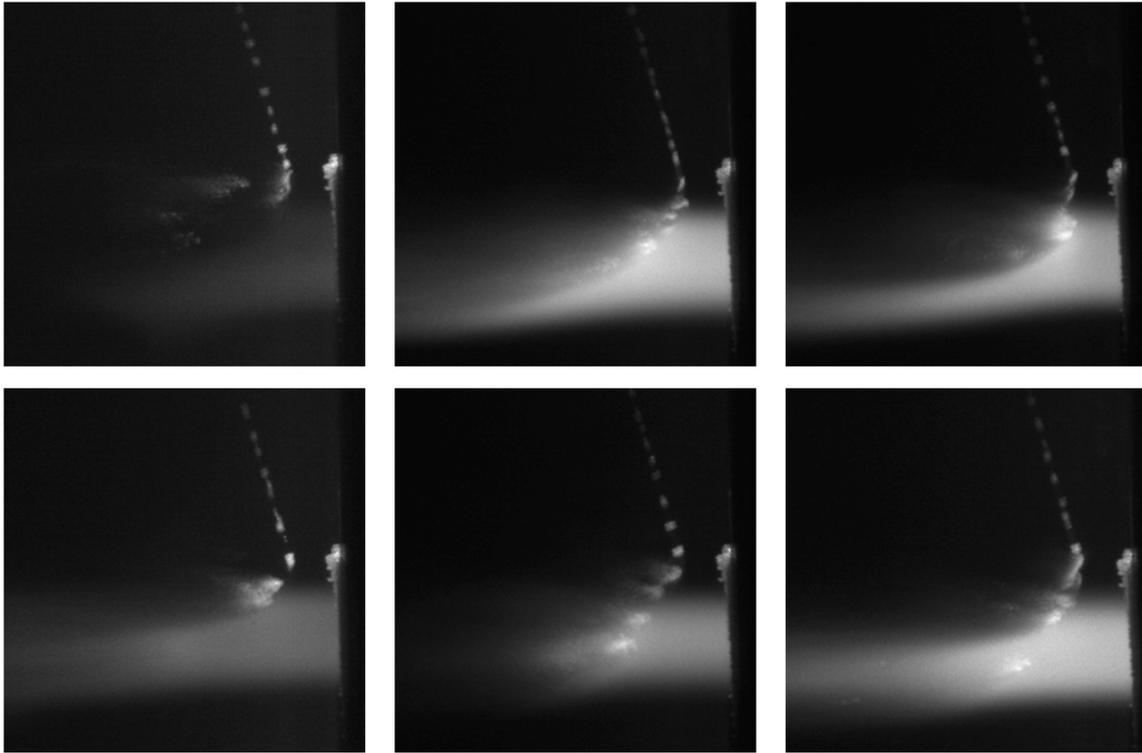


Fig. III.24 : Influence des fluctuations d'un jet plasma sur un jet un jet de suspension dans la condition N°1 de projection, une pression d'injection 0,4 MPa et les paramètres d'acquisition Spray Watch suivants : temps d'ouverture de la matrice CCD 50 $\mu$ s, 2 flash laser de 1  $\mu$ s espacé de 5  $\mu$ s.

Ceci a pour conséquence des traitements dynamique et thermique de la suspension inhomogène au cours du temps. Les jets rebondissant ou traversant le jet plasma vont générer alors des particules non traitées en périphérie du jet. Comme aucune particule sphérique de diamètre supérieur à 1  $\mu$ m n'a été récoltée sur le substrat au cours des expériences (collecte sur les plaquettes de verre ou les dépôts), on peut donc supposer que ces dernières rebondissent sur le substrat. Les particules les plus fines (0,1  $\mu$ m), quant à elles, sont piégées. Ces dernières sont, de plus, particulièrement sensibles aux fluctuations de la vitesse et de la température (Fig. I.22). La distance de projection étant relativement proche (40 mm de sortie de tuyère), les re-circulations de ces particules seront d'autant plus importantes que la cible possèdera une grande surface d'impact.

Si on considère une goutte de solvant de diamètre 225  $\mu$ m, dans les conditions de projection N°1, ne pénétrant pas dans le plasma et suivant une trajectoire parallèle au plasma en  $z = 3$  mm, il est possible de calculer les fragmentations répétées de la gouttelette d'origine (calculs identiques au Tableau III.6), les temps de fragmentation (calculs identiques au

Tableau III.8) ainsi que les temps de vaporisation (données et calculs identiques à  $z = 3$  mm du Tableau III.9). De plus, si l'on considère que toutes ces gouttelettes se déplacent à une vitesse moyenne de  $50 \text{ m.s}^{-1}$  et que les distances parcourues correspondent aux distances effectuées pendant le temps de fragmentation entre deux états, il est alors possible de tracer l'évolution du diamètre des gouttelettes d'éthanol (Fig. III.25a), du temps de fragmentation et du temps de vaporisation (Fig. III.25b), en fonction de la distance parcourue. Cependant comme la viscosité des suspensions est supérieure à celle du solvant pur, le temps de fragmentation et donc les distances seront plus importants dans le cas de la suspension.

Les Fig. III.25 montrent que même si les vitesses et les températures en périphérie du plasma sont relativement faibles ( $T = 2000 \text{ K}$  et  $v = 100 \text{ m.s}^{-1}$ ), la gouttelette initiale est entièrement fragmentée et le solvant vaporisé avant d'atteindre la cible (située à  $40 \text{ mm}$ ). Au vu de la distance calculée ( $< 0,5 \text{ mm}$ ) par rapport à celle de la cible, ceci doit être également le cas pour les suspensions (fragmentation et vaporisation jusqu'à obtention de particules individuelles), malgré la viscosité plus importante. De plus, les températures régnant dans cette zone de l'écoulement (environ  $2000 \text{ K}$ ) sont *a priori* insuffisantes pour traiter thermiquement les particules ainsi générées (la température de fusion de la zircone est d'environ  $3000 \text{ K}$ ). Les particules de dimensions importantes ( $> 1 \text{ }\mu\text{m}$ ) rebondiront alors sur la cible, tandis que les plus fines seront piégées dans le dépôt.

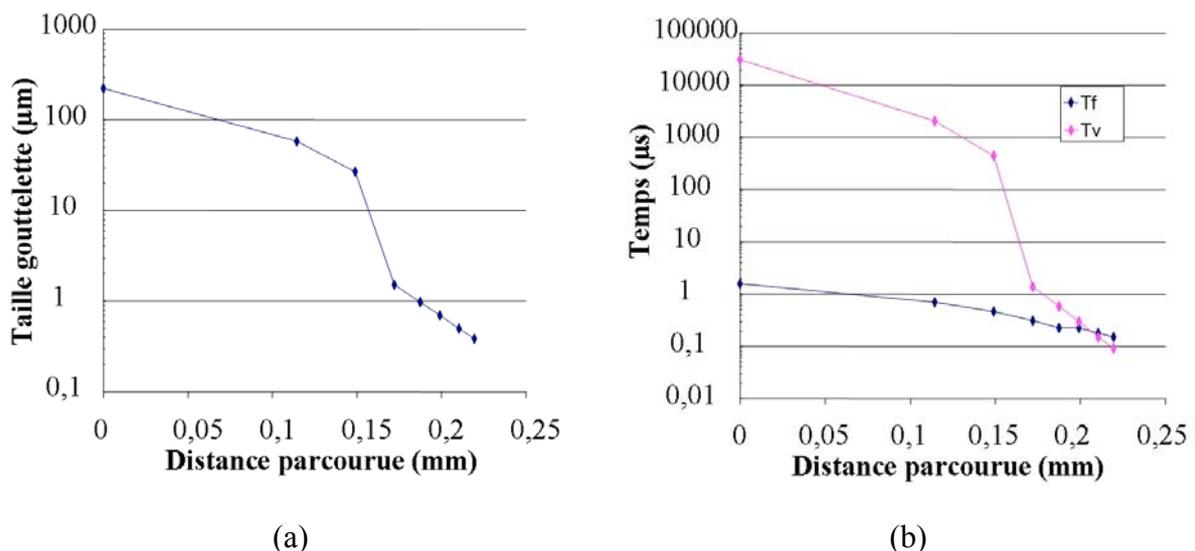


Fig. III.25 : Evolution de la taille des gouttelettes (a), du temps de fragmentation et de vaporisation (b) en fonction de la distance parcourue, le long d'une trajectoire parallèle au plasma ( $z = 3 \text{ mm}$ ) dans les conditions N°1 de projection.

Les particules observées à l'intérieur des porosités, des cordons épais, peuvent donc avoir pour origine la re-circulation des particules n'ayant pas pénétrées dans le jet de plasma, mais également les particules vaporisées (dans la zone centrale de l'écoulement) qui se recondensent en périphérie du jet plasma [108] (le nombre de particules recondensées étant d'autant plus important que l'on s'éloigne de l'axe).

Par la suite, pour comparer l'influence de la pression d'injection, les photos furent prises uniquement dans le cas des bouffées plasma, correspondant à la tension transitoire d'arc maximum.

#### III.4.3.5 Observation de l'influence de la pression d'injection

Comme le montre la Fig. III.26, dans les conditions de projection N°1, à 0,2 MPa, le jet de suspension est dévié par les gaz "froids" et ne pénètre pas dans le plasma. A l'opposé, à 0,6 MPa il traverse pratiquement le plasma. La condition optimale d'injection a été observée pour une pression dans les réservoirs de 0,4 MPa. Ce sera donc notre pression de référence dans les conditions N°1. Elle sera, par la suite, adaptée pour les autres conditions de projection. Comme indiqué Fig. III.17, dans ces conditions optimales (condition N°1 et 0,4 MPa), la vitesse moyenne du jet de liquide est d'environ  $24,2 \text{ m.s}^{-1}$ . Cette pression optimale dépend de la géométrie de l'injecteur et plus particulièrement des pertes de charges au niveau du diaphragme de ce dernier (Cf § III.4.2.1).

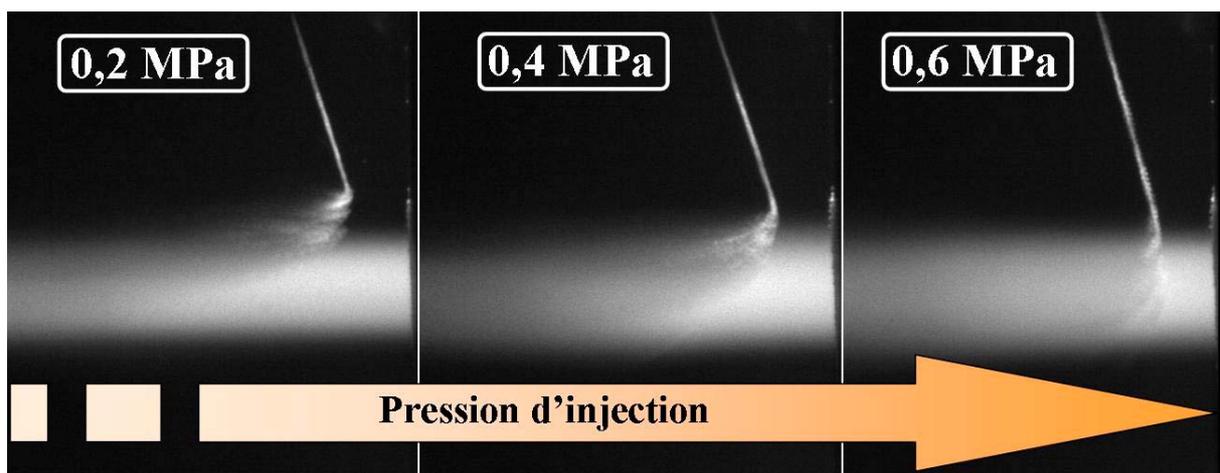


Fig. III.26 : Influence de la pression d'injection de la suspension sur sa fragmentation dans la condition N°1 de projection et les paramètres d'acquisitions Spray Watch suivants : temps d'ouverture de la matrice CCD 50 $\mu$ s, 5 flash laser de 1  $\mu$ s espacé de 5  $\mu$ s.

### III.5 Choix du dispositif de réalisation des dépôts

Le dispositif de réalisation des dépôts en rotation (Fig. II.26) a d'abord été étudié. Celui-ci présente l'avantage de pouvoir réaliser cinq échantillons (disque en acier inoxydable 316L de 30 mm de diamètre et de 1 mm d'épaisseur, soit une surface de déposition légèrement inférieure à  $7 \text{ cm}^2$ ) dans les mêmes conditions. La vitesse linéaire de rotation du tambour et la vitesse de translation du système devant la torche sont respectivement de  $0,86 \text{ m.s}^{-1}$  et de  $0,05 \text{ m.s}^{-1}$ .

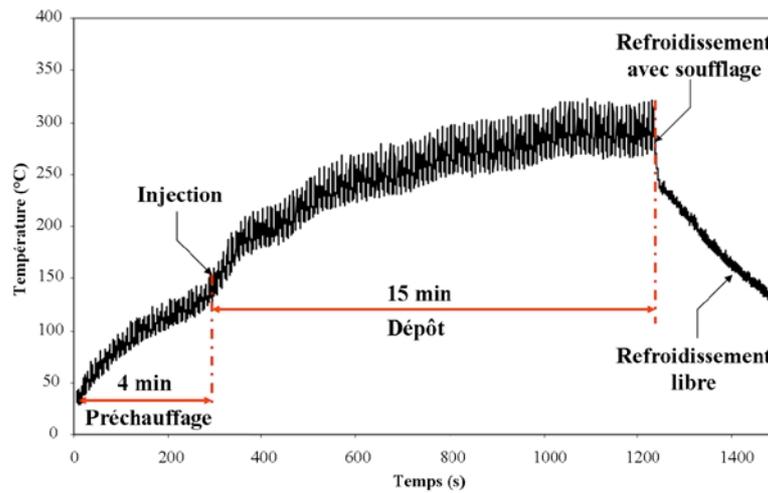


Fig. III.27 : Courbe de suivi de la température de la surface du substrat, dans les conditions de projection N°1, au moyen du dispositif en rotation.

Avant projection de la suspension, les substrats sont préchauffés pendant 4 min dans les conditions précédemment citées, ce qui permet de porter la température de surface des substrats à environ  $150^\circ\text{C}$  (Fig. III.49). Cependant cette valeur est relative, car le pyromètre est réglé sur l'émissivité de la zircone et non de l'acier inoxydable, mais elle permet de comparer les différents préchauffages entre eux. De l'éthanol est injecté pendant toute la phase de préchauffage, afin d'éviter les risques de colmatage de l'injecteur. L'injection de suspension dure 15 min. La Fig. III.49 montre la courbe de suivi de température, au moyen du pyromètre décrit dans le § III.3.8.3. Dans ce dispositif, le pyromètre est embarqué (placé vis-à-vis de la torche de l'autre côté du tambour porteur des échantillons) et suit en permanence la température du tambour et des substrats. Le refroidissement est assuré par une buse à air comprimé fixe soufflant sur les substrats et le tambour. Après une douzaine de minutes de projection, la température de surface se stabilise à près de  $300^\circ\text{C}$ .

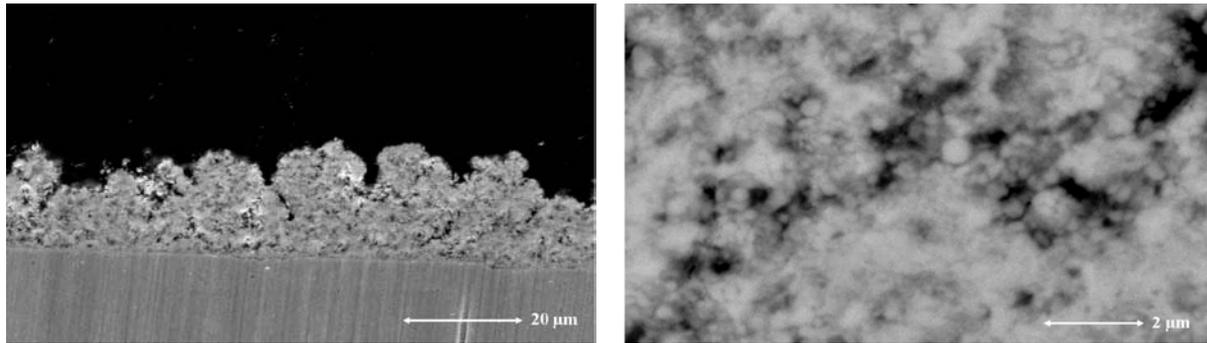


Fig. III.28 : Dépôt réalisé à 40 mm de sortie de tuyère, dans les conditions N°1 de projection, à partir de la poudre TZ-8Y, au moyen du dispositif de réalisation des dépôts en rotation.

Une suspension de la poudre commerciale Tosoh a été injectée dans les conditions de projection N°1 (tuyère de diamètre interne 6 mm, un mélange Ar-H<sub>2</sub> (45-15 L.min<sup>-1</sup>) et un courant d'arc 500 A) et collectée à 40 mm de sortie de tuyère (Fig. III.28), au moyen de ce dispositif de réalisation des dépôts. Le dépôt présente une surface très tourmentée sur une épaisseur d'une quinzaine de microns. La microstructure semble relativement poreuse et un fort grossissement révèle un grand nombre de particules sphériques. Ces sphérules proviennent très certainement de la ré-aspiration par le plasma de particules non évacuées par l'aspiration. En effet, le bouclier, nécessaire pour protéger l'installation de la température, gêne l'évacuation des particules non déposées créant un nuage de particules réentraînées dans le jet de plasma, qui s'insèrent ensuite dans le dépôt.

Ce dispositif s'avère donc inadapté à la réalisation de dépôts par projection de suspension, du fait des problèmes matériels liés à la courte distance de projection et à l'utilisation d'aspirations complexes pour évacuer le nuage. Notre choix s'est donc porté sur un système en translation qui permet de rester moins longtemps devant la torche (la vitesse de déplacement verticale lente s'effectuant en dehors de la zone de projection). Il n'est donc pas nécessaire d'utiliser de bouclier de protection, ce qui permet d'employer un porte-substrat très aéré qui ne perturbe pas l'aspiration.

Tous les dépôts ont été réalisés dans les mêmes conditions. Tout d'abord, les substrats sont préchauffés par des passages successifs devant la torche plasma pendant 4 min (vitesse horizontale = 0.82 m.s<sup>-1</sup>, vitesse verticale = 4.10<sup>-4</sup> m.s<sup>-1</sup>). Comme précédemment, de l'éthanol est projeté pendant la phase de préchauffage. La suspension est ensuite injectée pendant 25 min pour produire les dépôts, dans les mêmes conditions de déplacement et de vitesses que le préchauffage. 25 min de projection correspondent en réalité à 625 passages horizontaux de

la torche et à 15 déplacements verticaux, soit environ 41 passages horizontaux de torche au même endroit du substrat.

Les dépôts sont réalisés sur une surface de 7 cm<sup>2</sup> en acier inoxydable 316L, présentant un Ra ne dépassant pas 0,05 µm (ce qui correspond à un Rt de 6,25.10<sup>-3</sup> µm, état de surface favorable au bon étalement des particules d'après J. Fazilleau [2]), et préchauffée à une température comprise entre 150°C et 300°C suivant les conditions de projection. La Fig. III.29 montre un exemple de suivi de température au moyen du pyromètre décrit dans le § III.3.8.3, pour une durée de projection de 25 min.

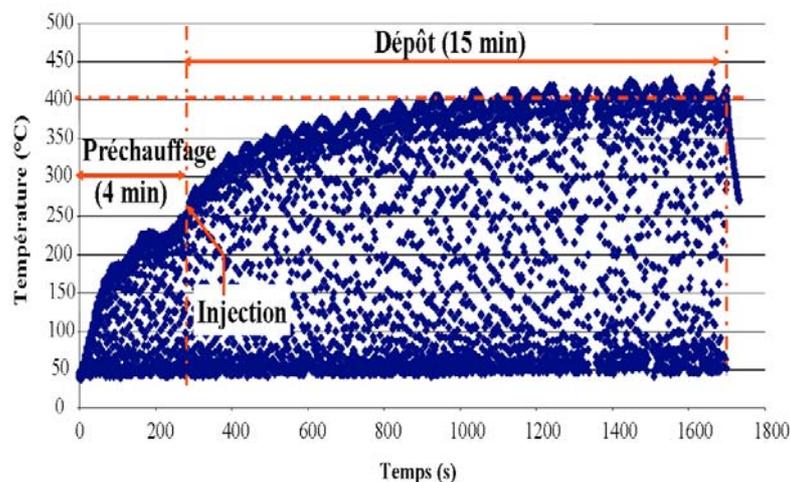


Fig. III.29 : Courbe de suivi de la température de surface du substrat, dans les conditions de projection N°1, au moyen du dispositif en translation.

## III.6 Etude de la construction de dépôts finement structurés au moyen de plusieurs poudres d'Y.S.Z. de natures différentes

### III.6.1 Poudre Médipur broyée micronique

#### III.6.1.1 Collecte des particules en vol

Une suspension de particules micrométriques, obtenues par broyage-attribution de la poudre commerciale Médicoat, a été injectée dans des conditions de projection N°1 (Tuyère de diamètre interne 6 mm, un mélange Ar-H<sub>2</sub> (45-15 L.min<sup>-1</sup>) et un courant d'arc 500 A) et collectée à 40 mm de sortie de tuyère (distance optimale de collection déterminée par J. Fazilleau [2]). La micrographie résultante (Fig. III.30), réalisée en microscopie

électronique, présente des lamelles bien étalées (taille comprise entre 0.3  $\mu\text{m}$  et 4  $\mu\text{m}$  de diamètre) et exemptes de microfissurations.

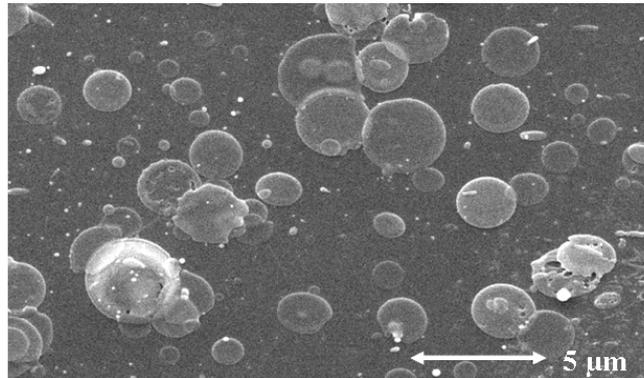


Fig. III.30 : Lamelles et particules sphériques récoltés, dans la condition N°1 de projection, à partir de la poudre Médipur broyée micrométrique collectés à 40 mm de sortie de tuyère.

L'analyse d'image conduite sur micrographie (Fig. III.30) (procédure décrite dans le § II.5.6) a permis de distinguer 76 lamelles (dont la majorité possède un diamètre supérieur à 1  $\mu\text{m}$ ) et seulement 20 particules sphériques de taille inférieure à 0,4  $\mu\text{m}$ .

La Fig. III.31 permet de comparer la répartition granulométrique de la poudre initiale (poudre Médipur broyée micronique) et la distribution en diamètre des particules collectées, dans les conditions de projection N°1, à partir de l'analyse d'image de la micrographie de la Fig. III.30. Toutes ces études statistiques sont effectuées en pourcentage numérique de particules collectées.

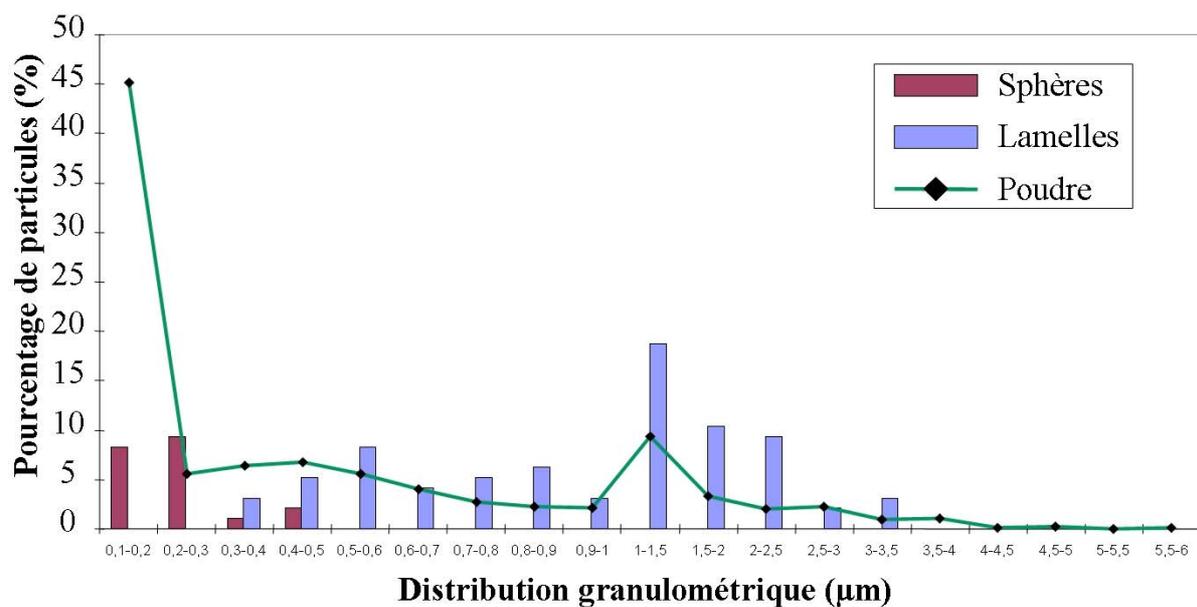


Fig. III.31 : Comparaison de la répartition granulométrique en pourcentage numérique de la poudre Médipur broyée micronique et des particules collectées à partir de l'injection de cette même poudre sous forme de suspension (suspension chargée à 7% massique (2% dispersant)) dans les conditions de projection N°1.

La distribution en taille des lamelles est en adéquation avec la distribution granulométrique de la poudre initiale. Celle-ci étant composée uniquement de particules massives avec des formes relativement anguleuses, on peut donc supposer qu'à une lamelle correspond un grain de la poudre originelle. La taille moyenne des gouttelettes traitées dans le jet de plasma étant d'environ  $2\mu\text{m}$  (§ III.4.3.1), dans le cas des plus grosses particules ( $> 0,5\mu\text{m}$ ), une gouttelette contient uniquement une particule. Celles-ci étant massives, après traitement thermique et dynamique par le plasma, elles donneront donc une seule particule étalée sur le substrat (Fig. III.32).

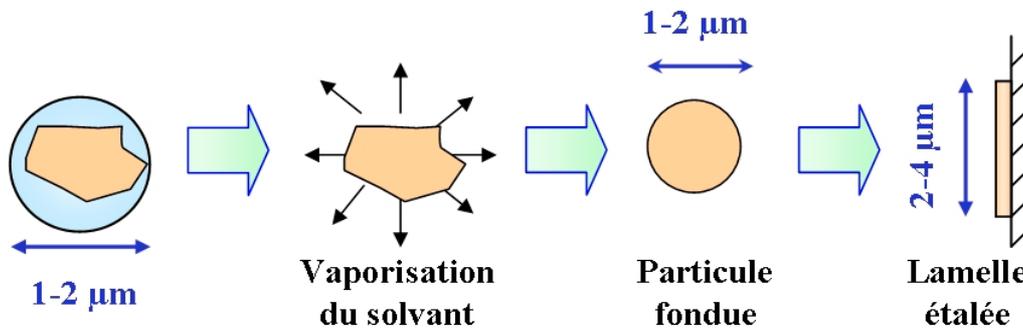


Fig. III.32 : Mécanisme 1 de traitement des gouttelettes de suspension dans le plasma.

Dans le cas de particules de tailles plus faibles, le nombre de particules contenues dans une gouttelette est plus important, mais la forme irrégulière des particules pourrait empêcher leur agglomération dans la plupart des cas et ainsi la fusion de l'ensemble en une unique particule de taille plus importante (Fig. III.33).

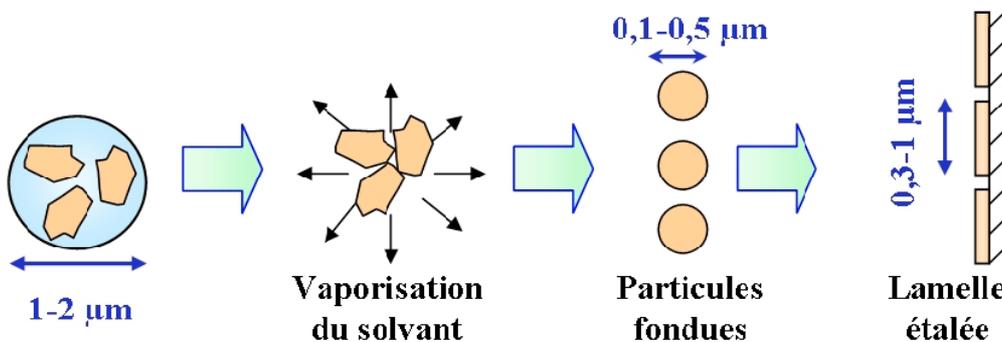


Fig. III.33 : Mécanisme 2 de traitement des gouttelettes de suspension dans le plasma.

On peut cependant remarquer qu'aucune lamelle de dimension supérieure à 4  $\mu\text{m}$  n'est collecté, alors que la poudre d'origine comporte des particules pouvant atteindre 5  $\mu\text{m}$ . On peut donc supposer que dans le cas de particules de grande taille, celles-ci ne sont pas suffisamment traitées thermiquement et vont rebondir sur la cible.

La même suspension de particules micrométriques a été injectée dans des conditions de projection N°2 (Tuyère de diamètre interne 6 mm, un mélange Ar-H<sub>2</sub>-He (40-10-50 L.min<sup>-1</sup>) et un courant d'arc 500 A) et collectée à 40 mm de sortie de tuyère (Fig. III.34). L'influence du gaz plasmagène peut être observée en comparant la Fig. III.30 et Fig. III.34.

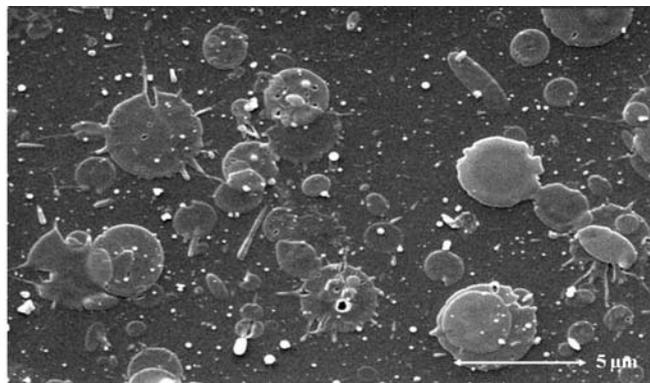


Fig. III.34 : Lamelles et particules sphériques récoltés, dans la condition N°2 de projection, à partir de la poudre Médipur broyée micrométrique collectés à 40 mm de sortie de tuyère.

Une augmentation du nombre de petites particules est visible dans le cas du mélange ternaire de gaz. Celles-ci sont probablement dues, dans l'ensemble, à une vitesse d'impact des particules plus importante et un meilleur étalement des particules par rapport aux conditions de projection N°1, comme le suggère la présence d'éclaboussures périphériques. Ces nombreuses billes pourraient également avoir pour origine une certaine évaporation des particules au sein du jet de plasma, plus énergétique que le mélange binaire (de plus, l'hélium favorise les transferts thermiques et dynamiques du plasma sur les particules) recondensées ensuite sur le substrat ou en périphérie du plasma. Du fait de la forme très irrégulière des lamelles de la figure III.27, aucune analyse d'image n'a pu être effectuée.

L'utilisation de la poudre Médipur broyée micronique permet donc un resserrement de la distribution granulométrique des splats. De plus, dans le cas du mélange binaire, très peu de particules sphériques sont récoltées et l'amplitude des fluctuations est plus importante que pour le mélange ternaire (Figure III.11). L'utilisation des conditions de projection N°2 permet

donc aux particules d'acquérir une plus grande quantité de mouvement (ce qui favorise l'empilement des lamelles et donc la densité du dépôt). Cependant la vitesse d'impact de celles-ci sur le substrat provoque des éjections de matière qui pourraient nuire à la réalisation de dépôts denses. La technique de broyage par attrition, appliquée à une poudre massive de granulométrie supérieure à celle désirée pour tendre vers une répartition granulométrique serrée inférieure, semble donc être une bonne approche pour contrôler avec précision la taille des lamelles. Cette technique peut également être associée à la technique de sédimentation pour resserrer plus encore la granulométrie ou éliminer les résidus de fin de broyage. En conclusion, en réalisant une poudre monodispersée de particules massives (par exemple de  $0,5 \mu\text{m}$  en moyenne) et en ajustant les conditions de projection pour que la taille des gouttelettes de suspension fragmentées soit du même ordre de grandeur que les particules constituant la poudre, il serait possible d'obtenir uniquement des lamelles d'environ  $1 \mu\text{m}$ .

### III.6.1.2 Réalisation de dépôts

La poudre Médipur broyée micronique a été projetée dans un premier temps dans les conditions de projection N°1 et dans la configuration décrite dans le paragraphe précédent (Fig. III.30). La courbe de suivi de température est présentée sur la Fig. III.29. La température de la surface du dépôt se stabilise aux environs de  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ .

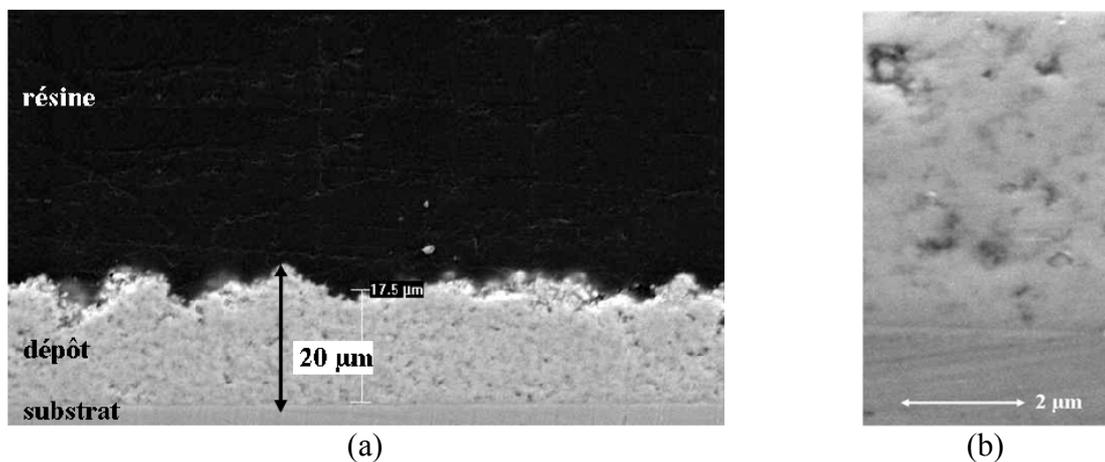


Fig. III.35 : Dépôt réalisé à 40 mm de sortie de tuyère, dans les conditions N°1 de projection, à partir de la poudre Médipur broyée micronique, à deux grandissements différents.

Le dépôt résultant (Fig. III.35) épais d'une vingtaine de microns d'épaisseur, présente une structure relativement dense, homogène et ne semble pas contenir de porosité interconnectée. Le diamètre maximal des pores mesurés, au microscope électronique à

balayage, ne dépasse pas  $1,5 \mu\text{m}$  de diamètre. La Fig. III.35b montre que très peu de particules sphériques sont visibles à l'intérieur des porosités contrairement aux observations réalisées sur les cordons épais de suspension de poudre Tosoh brute (Fig. I.21). L'utilisation d'une poudre à distribution granulométrique resserrée contribue donc à augmenter la densité des dépôts.

Cette poudre a été ensuite projetée dans les conditions de projection N°2 (Fig. III.36). L'allure de la courbe de suivi de température est, là aussi, similaire au cas précédent (Fig. III.29), mais elle se stabilise à plus haute température (aux environ de  $450^\circ\text{C}$ ).

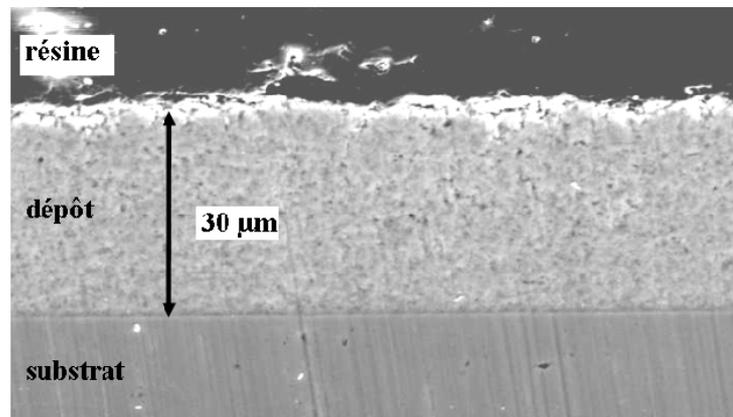


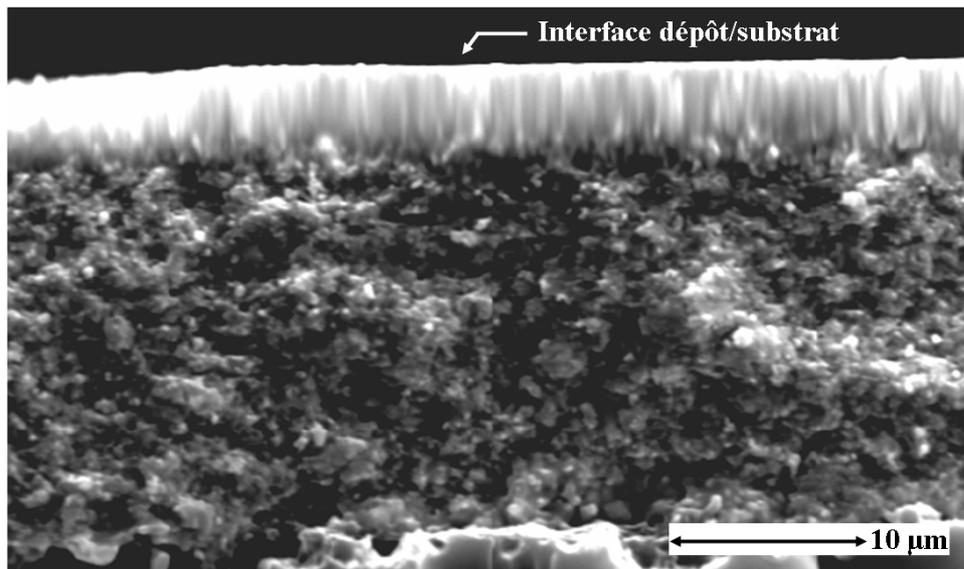
Fig. III.36 : Dépôt réalisé à 40 mm de sortie de tuyère, dans les conditions N°2 de projection, à partir de la poudre Médipur broyée micronique.

Ce dépôt présente une épaisseur ( $32 \mu\text{m}$ ) deux fois plus importante que dans le cas d'un mélange binaire de gaz plasmagène ( $17 \mu\text{m}$  (Fig. III.35)). Cette différence d'épaisseur provient certainement des pertes de matière en périphérie du plasma, plus élevées dans le cas du mélange binaire, où les fluctuations de l'arc sont plus importantes. La structure semble également plus homogène et le diamètre maximal des pores n'excède pas les  $900 \text{ nm}$ . L'épaisseur du dépôt correspond à 41 passages de torches (avec un temps d'interception moyen de  $36,6 \text{ ms}$  pour un substrat de largeur  $30 \text{ mm}$  se déplaçant à  $0,82 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ). On peut donc estimer qu'environ  $0,8 \mu\text{m}$  de dépôt sont déposés en une passe.

Comme l'a montrée l'étude sur les lamelles étalées (paragraphe précédent), l'utilisation du mélange plasmagène ternaire permet de communiquer une plus grande quantité de mouvement aux particules et donc leurs conférer un meilleur étalement sur le substrat (ou les couches déjà déposées). Ceci est confirmé par la diminution de la taille des

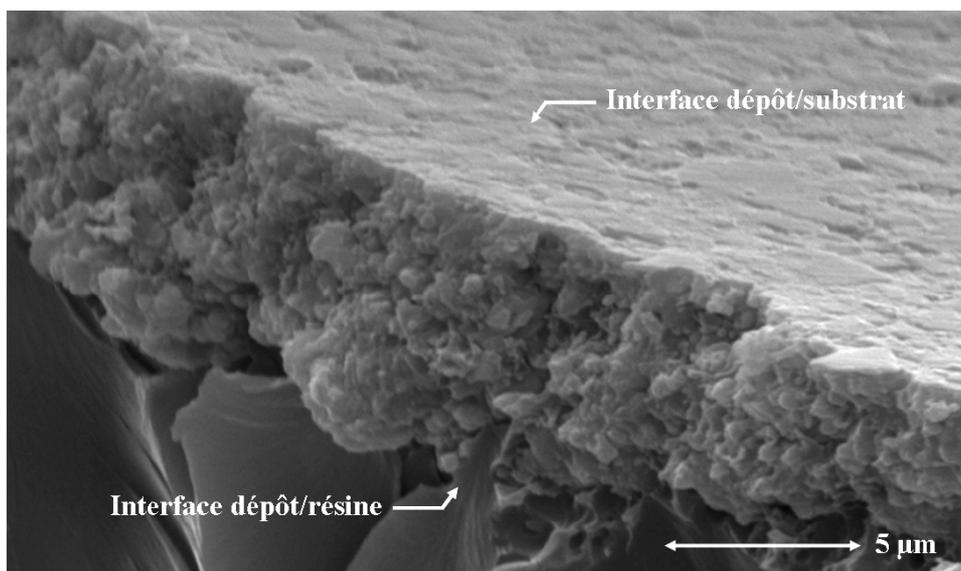
pores entre les deux conditions de projection. De plus, les sphérules observées lors de l'étude des lamelles ne semblent pas entraver la formation d'un dépôt dense.

Contrairement à la projection conventionnelle et quelles que soient les conditions de projection, aucune structure lamellaire n'est observée. Afin de mieux comprendre la microstructure, une fracture du dépôt présentée sur la Fig. III.36 a été réalisée, puis étudiée au microscope électronique à balayage (Fig. III.37).



(a)

Fig. III.37a : Fracture du dépôt réalisé à 40 mm de sortie de tuyère, dans les conditions N°2 de projection, à partir de la poudre Médipur broyée micronique.



(b)

Fig III.37b: Fracture du dépôt réalisé à 40 mm de sortie de tuyère, dans les conditions N°2 de projection, à partir de la poudre Médipur broyée micronique. et observée suivant un angle

d'observation différent de la Fig. III.36a.

Sur les deux micrographies de la Fig. III.37, une croissance colonnaire à l'interface avec le substrat est visible sur une épaisseur d'environ  $4 \mu\text{m}$ , ce qui correspond d'après les calculs à 5 passages de torches. Au delà de cette zone, aucune structure lamellaire n'est visible, mais plutôt une structure granulaire. Rappelons qu'à une distance de 40 mm de sortie de tuyère correspond un flux d'environ  $20 \text{ MW}\cdot\text{m}^{-2}$  contre 1 à  $2 \text{ MW}\cdot\text{m}^{-2}$  en projection conventionnelle (à la distance optimale de projection, c'est-à-dire 100 mm de sortie de tuyère). Ce flux plus important ainsi que la diminution de l'épaisseur d'une passe pourraient expliquer les résultats obtenus. Un tel flux est à même de maintenir les splats, empilés pendant la passe, dans un état fondu. Lorsque la torche se retire, l'évacuation des calories par le substrat métallique induit une croissance colonnaire de la passe déposée pendant le refroidissement. Pour la deuxième passe, le phénomène est quasi identique, la résistance thermique d'une couche de zircone de  $0,8 \mu\text{m}$  d'épaisseur est de seulement  $0,8 \cdot 10^6 \text{ K}\cdot\text{m}^2\cdot\text{W}^{-1}$ , ce qui permet toujours une évacuation rapide des calories vers le substrat (Fig. III.38). La nucléation de la deuxième couche liquide, après le passage de la torche, se fait à partir des colonnes déjà existantes dans la première couche, d'où la structure colonnaire observée sur la Fig. III.37. Après l'empilement de 5 couches ( $4 \mu\text{m}$ ), la résistance thermique du dépôt ne permet plus d'évacuer la chaleur aussi facilement et la croissance colonnaire cesse. Cependant, le flux thermique de la torche à chaque passage étant toujours présent, il peut induire un frittage important, responsable de la structure « granulaire » dense observée au delà de la structure colonnaire.

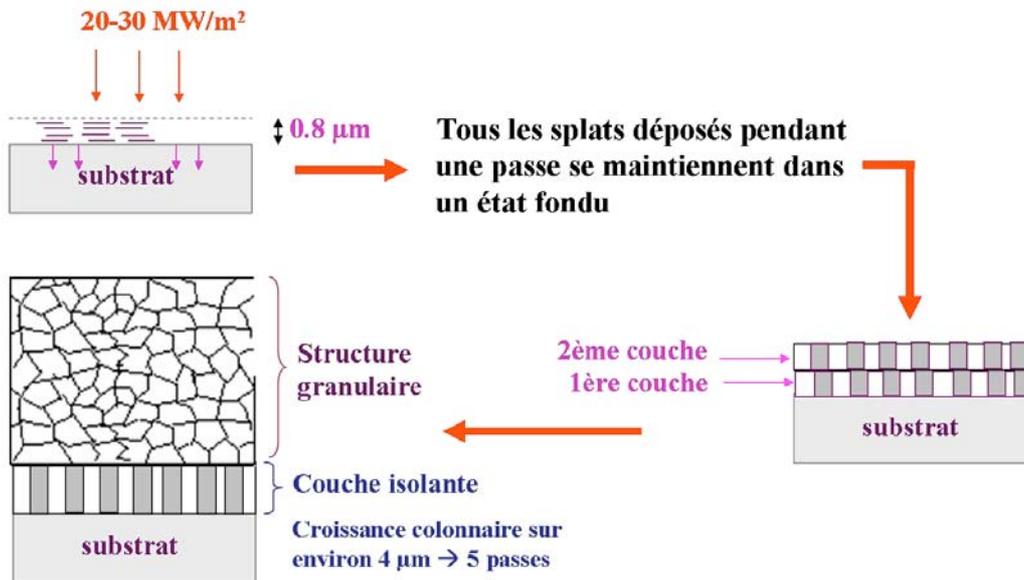


Fig. III.38 : Représentation schématique de la croissance colonnaire.

Afin de confirmer nos hypothèses, une étude complémentaire a été réalisée. Elle consiste en un traitement thermique flash du dépôt (6 min) à une température de 1400°C (Fig. III.39), afin de mettre au jour les éventuels joints de grains et la structure, invisible sur la coupe du dépôt (Fig. III.36). La rampe de montée en température est la plus grande possible (15,5 °C.s<sup>-1</sup>) afin de révéler la microstructure sans la modifier.

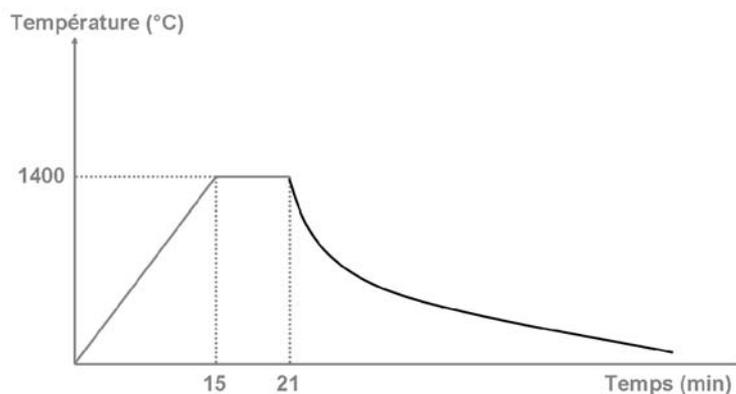


Fig. III.39 : Schéma du traitement thermique utilisé pour révéler la microstructure des dépôts.

La température nécessaire à cette étude ne permet plus d'utiliser des substrats métalliques, ni des résines d'enrobage. Le recours à des substrats en céramique (en Y.S.Z. pour une bonne résistance thermique et pour que le coefficient de dilatation soit le même entre les différentes couches) est donc nécessaire. Ceux-ci sont réalisés par projection conventionnelle sur un substrat en aluminium (mélange Ar-H<sub>2</sub> (45-15 L.min<sup>-1</sup>)), qui est

ensuite dissout dans de l'acide chlorhydrique. Les pastilles de zircone sont ensuite polies au papier SiC 120, 320, 500, 1000 et 4000 (avec de l'eau comme lubrifiant), afin d'obtenir un Ra inférieur à  $0,1 \mu\text{m}$  (pour avoir une surface en adéquation avec la taille des lamelles fondues déposées par projection de suspension).

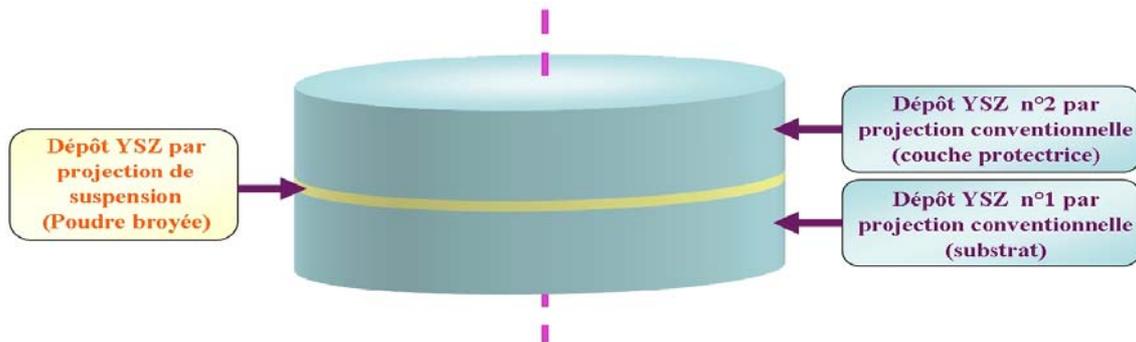
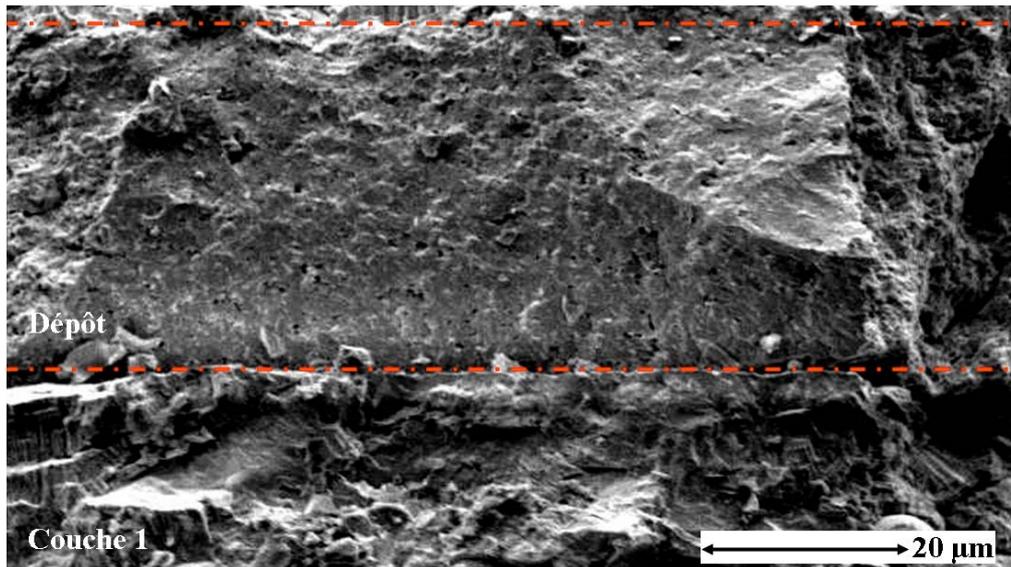


Fig. III.40 : Représentation schématique du dépôt tri-couches (dépôt conventionnel-dépôt suspension-dépôt conventionnel) utilisé pour la révélation thermique de la microstructure.

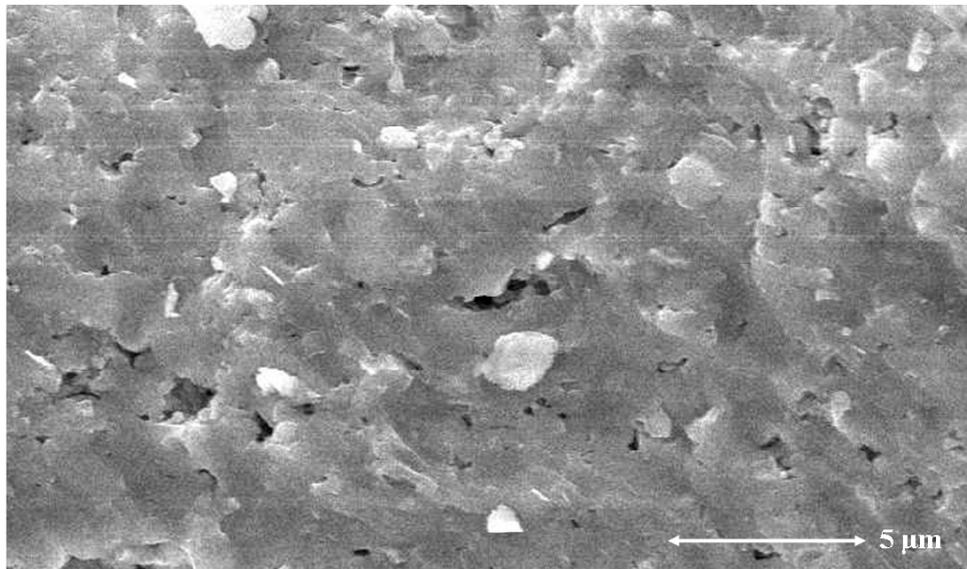
La poudre Médipur broyée micronique est ensuite projetée, pendant 30 min, sur ce substrat dans les conditions de projection N°1 à 40 mm de sortie de tuyère. La température maximale alors atteinte par le dépôt est d'environ  $450^{\circ}\text{C}$ . Puis les dépôts sont recouverts par une couche en Y.S.Z. réalisée par projection conventionnelle dans les mêmes conditions que le substrat (Fig. III.40). Cette dernière couche est élaborée afin de protéger le dépôt et faciliter le polissage. Plusieurs échantillons ont été ainsi fabriqués dans les mêmes conditions.

Les dépôts tri-couches ont d'abord été étudiés avant révélation thermique. La Fig. III.41 présente la fracture du dépôt à deux grossissements différents. Tandis que la couche 1 réalisée en projection conventionnelle présente une structure lamellaire (splats nettement visibles), le dépôt réalisé par projection de suspension révèle une structure granulaire qui semble presque monobloc, et ne présente pas la structure colonnaire observée dans le cas de substrats en acier inoxydable. Ceci confirme l'effet du substrat sur l'évacuation de la chaleur, qui influe, elle-même, sur la microstructure générée (bonne évacuation : structure colonnaire, évacuation plus lente : structure granulaire). A fort grossissement, le dépôt (Fig. III.41b) montre des porosités inférieures au micromètre et une structure granulaire exempte de faciès lamellaire. Ces résultats sont en adéquation avec ceux observés sur les substrats en acier inoxydable 316L.



(a)

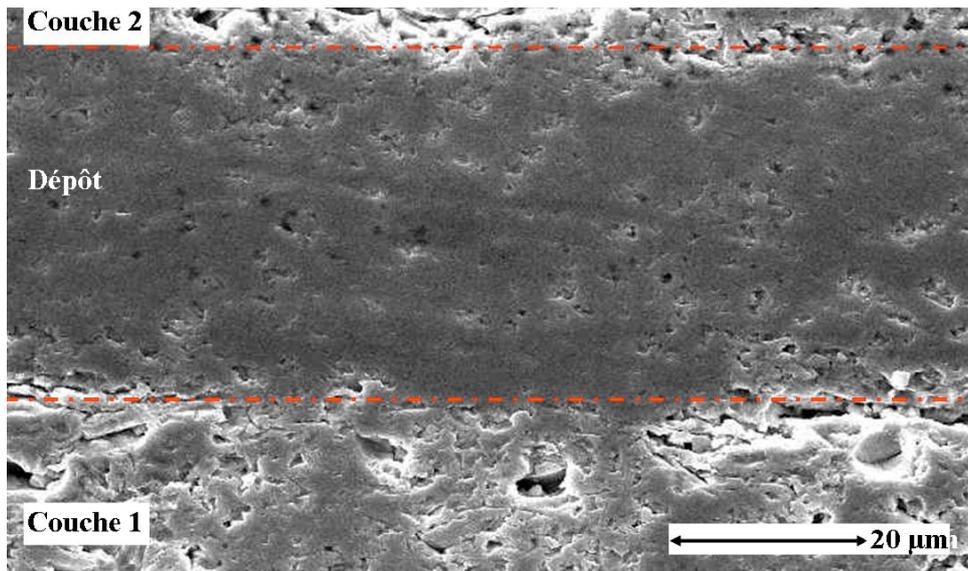
Fig. III.41a : Micrographie de la fracture du dépôt tri-couches avant traitement thermique.



(b)

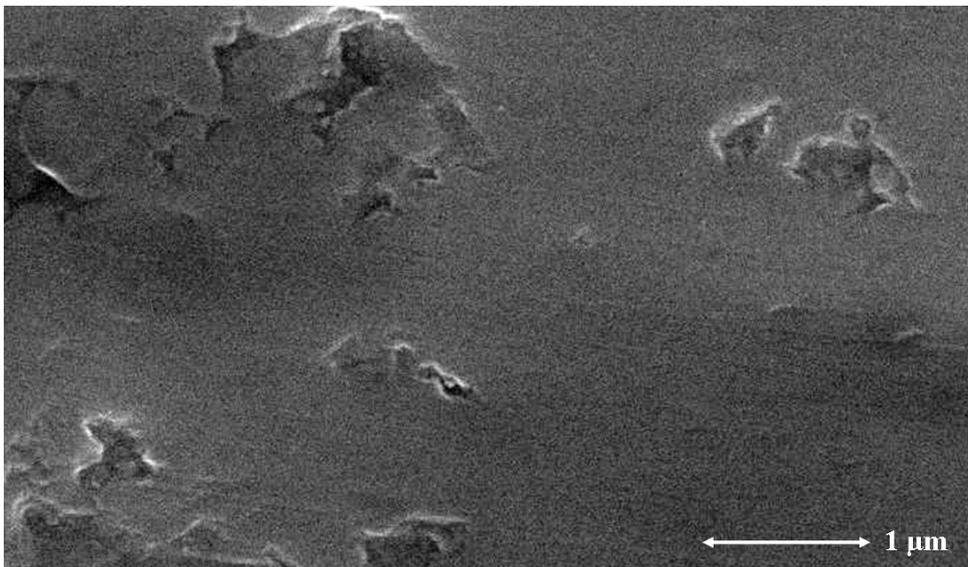
Fig. III.41b : Micrographie de la fracture du dépôt tri-couches avant traitement thermique, à un grandissement différent de la Fig. III.40a.

Ce même dépôt a été ensuite poli pour une observation de la coupe (Fig. III.42). Ces micrographies présentent une structure massive dense avec quelques porosités noyées dans la masse. L'aspect du dépôt réalisé par projection de suspension diffère totalement du dépôt réalisé par projection conventionnelle.



(a)

Fig. III.42a : Micrographie de la coupe du dépôt tri-couches avant traitement thermique.



(b)

Fig. III.42b : Micrographies de la coupe du dépôt tri-couches avant traitement thermique, à un grandissement différent de la Fig. III.41a.

Ce même échantillon a de nouveau été poli, afin d'éliminer la couche d'or déposée en surface pour l'observation au microscope électronique à balayage, puis a subi le cycle thermique illustré sur la Fig. III.39. L'échantillon a été ensuite de nouveau observé au M.E.B. (Fig. III.43). La micrographie de la Fig. III.43a ne présente pas concernant le dépôt de réelles différences avec la Fig. III.42a (tandis que dans le cas des couches 1 et 2, le traitement thermique a révélé les mauvais contacts entre les lamelles et une porosité plus importante). Le dépôt paraît dense avec des porosités inférieures au micron qui ne semblent pas être

interconnectées. A plus fort grossissement, le dépôt (Fig. III.43b) montre une microstructure granulaire comparable à celle observée dans le cas de frittage (Fig. I.6) mais avec des tailles de grains légèrement plus petites. Cette microstructure correspond vraisemblablement à la nucléation granulaire des couches successives à l'état de fusion. Chaque couche reste fondue pendant le passage de la torche puis se solidifie (nucléation granulaire), jusqu'à ce qu'une nouvelle couche fondue soit déposée. Ce cycle est répété autant de fois qu'il y a de passes. Les grains formés accommodent leur géométrie (ici pentagonale) pour limiter leur énergie interne.

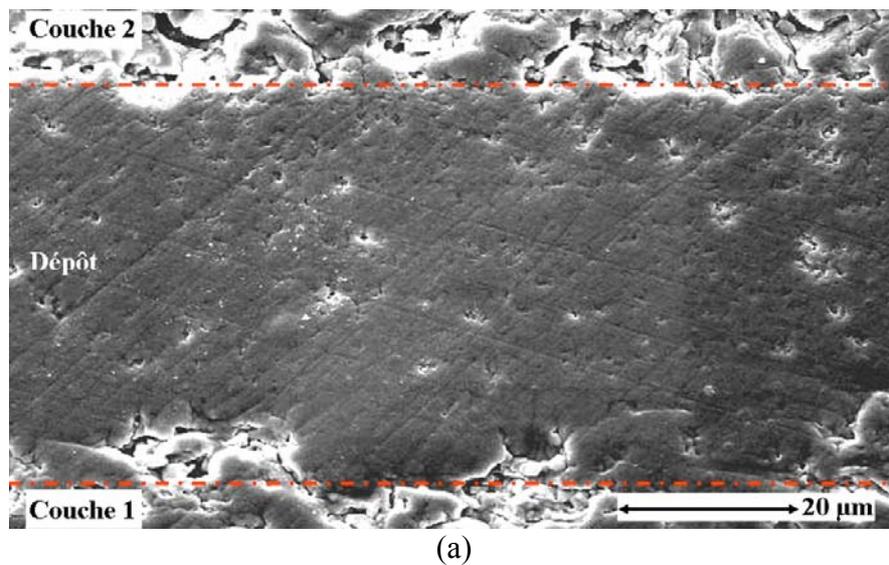


Fig. III.43a : Micrographies de la coupe du dépôt tri-couches après traitement thermique flash (1400°C pendant 6 min).

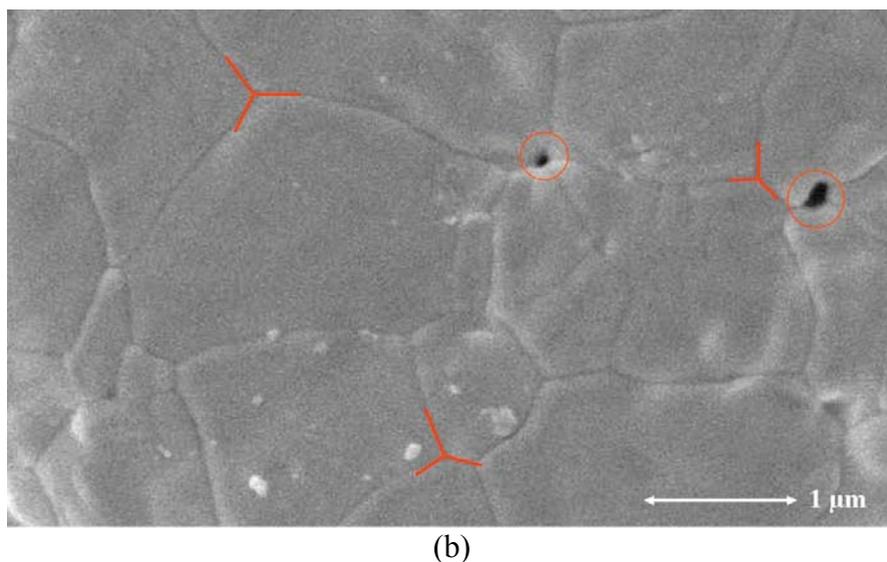


Fig. III.43b : Micrographies de la coupe du dépôt tri-couches après traitement thermique flash (1400°C pendant 6 min), à un grandissement différent de la Fig. III.42a.

Le comportement est similaire à celui obtenu en associant un laser de puissance avec la torche qui refond les passes successives pratiquement en ligne [109]. Un dépôt de zircone yttrée a été ainsi fabriqué et sa structure est constituée d'une alternance de couches refondues par le laser et de couches non traitées. Les couches refondues sont denses et ont une morphologie colonnaire tandis que les couches non traitées ont une forme lamellaire poreuse.

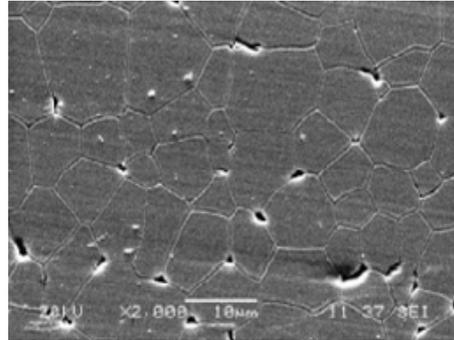


Fig. III.44 : Post traitement Spark plasma.

Des post-traitements par Spark Plasma de dépôts réalisés par projection conventionnelle ont également donné des résultats comparables à ceux observés sur nos micrographies [113] (Fig. III.44). Cependant cette technique nécessite de nombreuses manipulations et l'utilisation d'une chambre basse pression

Si les micrographies des dépôts semblent très proches de ceux réalisés par S.P.P.S. (Fig. I.13), les microstructures sont totalement différentes puisque celles du S.P.P.S. sont constituées de lamelles fondues de 0,5 à 5  $\mu\text{m}$  de diamètre tandis que les dépôts réalisés ici présentent une structure similaire à celle observée en frittage (Fig. I.6).

## III.6.2 Poudre commerciale Tosoh

### III.6.2.1 Collecte des particules en vol

Au moyen du pendule, des particules ont été collectées à partir d'une suspension de poudre commerciale TZ-8Y, dans les conditions de projection N°1 (Tuyère de diamètre interne 6 mm, un mélange Ar-H<sub>2</sub> (45-15 L.min<sup>-1</sup>) et un courant d'arc 500 A) et à 40 mm de sortie de tuyère. La micrographie résultante (Fig. III.45), réalisée en microscopie électronique, présente de nombreuses lamelles bien étalées (tailles comprises entre 300 nm et 5  $\mu\text{m}$  de diamètre) et exemptes de microfissurations. Cependant de nombreuses petites sphérules

sphériques sont également visibles, celles-là même à l'origine des défauts observés dans les cordons épais par J. Fazilleau (Fig. I.21). Il est intéressant de remarquer l'existence de lamelles très petites (jusqu'à 300 nm de diamètre), parfaitement étalés. De plus, le recouvrement entre les lamelles est excellent, la forme de la lamelle recouverte étant parfaitement visible.

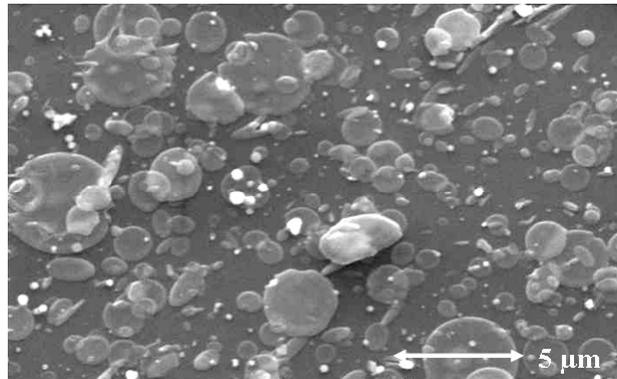


Fig. III.45 : Lamelles et particules sphériques récoltés, dans la condition N°1 de projection, à partir de la poudre TZ-8Y collectés à 40 mm de sortie de tuyère.

Une étude statistique de la taille des particules collectées par analyse d'images a été réalisée à partir de la photo de la Fig. III.45. 186 lamelles et 95 particules sphériques ont pu être identifiés (soit 2,5 fois plus de lamelles et presque 5 fois plus de particules sphériques, que dans le cas de la suspension Médipur broyée micronique).

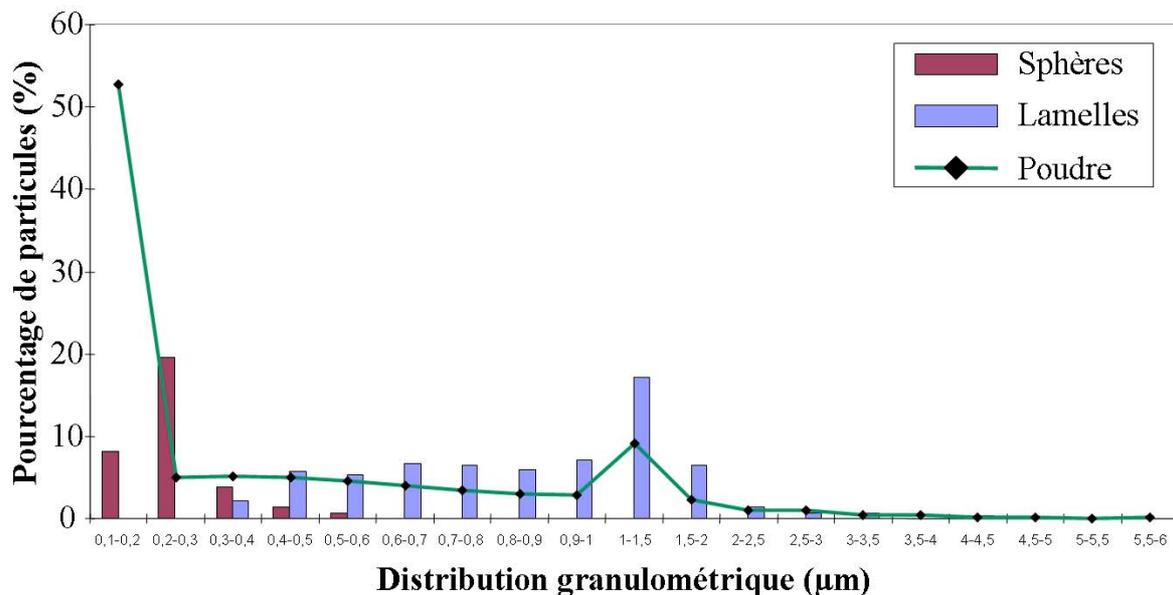


Fig. III.46 : Comparaison de la répartition granulométrique en pourcentage numérique de la poudre Tosoh brute et des particules collectées à partir de l'injection de cette même poudre

sous forme de suspension (suspension chargée à 7% massique (2% dispersant)) dans les conditions de projection N°1.

La Fig. III.46 présente l'étude statistique en pourcentage numérique de la répartition granulométrique de la poudre initiale (poudre Tosoh brute) et la distribution en diamètre des particules collectées, dans les conditions de projection N°1, à partir de l'analyse d'image de la micrographie de la Fig. III.45.

La distribution des lamelles et des sphérules est là encore comparable à la distribution granulométrique de la poudre initiale. Cependant, contrairement à la poudre Médipur, la large distribution granulométrique et la forme sphérique de ces particules ne permettent pas de conclure quant à l'origine des lamelles. Pour une taille de splats donnée, on ne peut pas dire si ce splat provient d'une gouttelette contenant une particule unique (agrégats ou particules massives) ou de l'agglomération de particules fines dans cette gouttelette (mécanisme N°3, Fig. III.47).

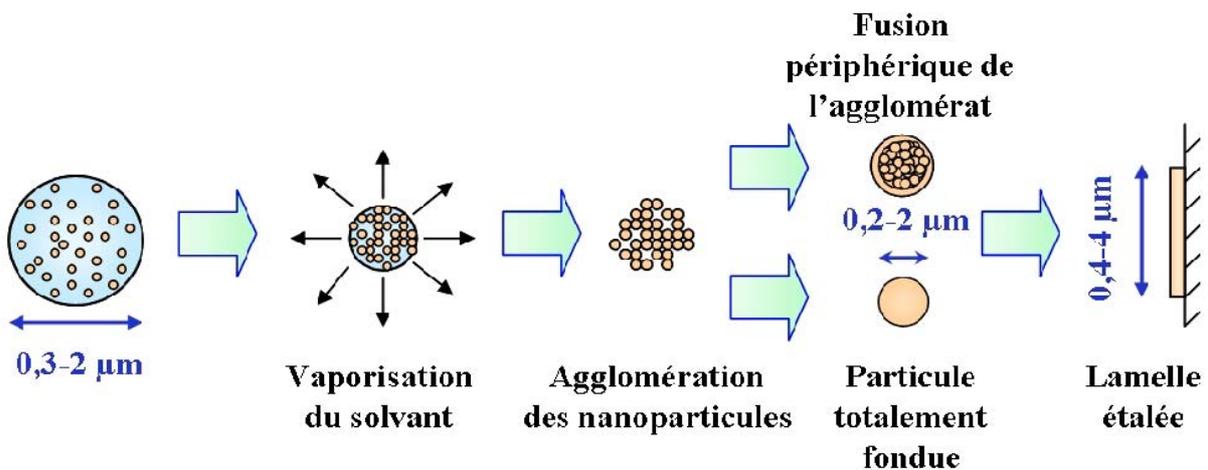


Fig. III.47 : Mécanisme 3 de traitement des gouttelettes de suspension dans le plasma.

L'étude de ces mêmes lamelles au microscope à force atomique (A.F.M.) montre avec une grande précision sur morphologie (Fig. III.48) et donne accès au paramètre de la hauteur (inaccessible en microscopie électronique à balayage). Si on considère chaque lamelle comme un cylindre parfait et en formulant l'hypothèse de conservation de masse, on peut déterminer le diamètre initial des particules sphériques avant impact sur le substrat et le degré d'étalement  $\xi$ , à partir des relations suivantes :

$$d = \sqrt[3]{1,5.D^2.h} \quad (\text{Eqn. III.18})$$

Avec : d le diamètre initial de la particule sphérique avant impact (m),  
 D le diamètre de la particule après impact (m),  
 h la hauteur de la particule après impact (m).

$$\xi = \frac{D}{d} \quad (\text{Eqn. III.19})$$

Avec :  $\xi$  le degré d'étalement de la particule (-),  
 D le diamètre de la particule après impact (m),  
 d le diamètre initial de la particule sphérique avant impact (m).

Par exemple pour la lamelle présentée Fig. III.48 (0,8  $\mu\text{m}$  de diamètre et 60 nm de hauteur), le diamètre initial de la particule sphérique avant impact sur le substrat est de 386 nm et le degré d'étalement est donc de 2,07.

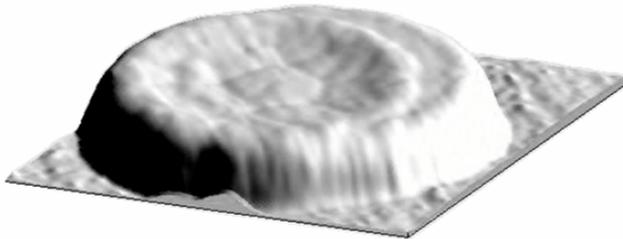


Fig. III.48 : Image A.F.M. d'une lamelle de diamètre 0,8  $\mu\text{m}$  et de hauteur 60 nm.

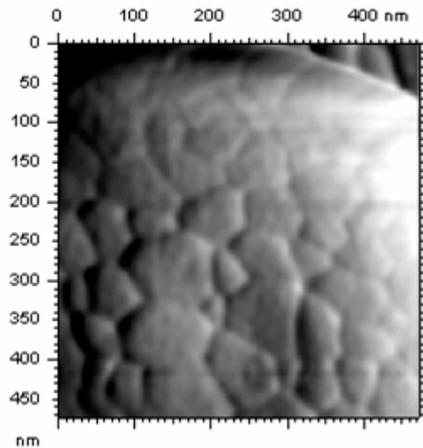


Fig. III.49 : Visualisation des micro-colonnes à la surface d'une lamelle de diamètre 1  $\mu\text{m}$ , à partir d'une image A.F.M.

Les images A.F.M. de ces lamelles (Fig. III.49) montrent une microstructure similaire à celles des lamelles obtenues en projection conventionnelle, avec des micro-colonnes croissant perpendiculairement au substrat. Leurs tailles sont comprises entre 20 et 100 nm pour une lamelle de 1  $\mu\text{m}$  de diamètre et sont plus fines qu'en projection conventionnelle (100-400 nm selon le taux de refroidissement de la lamelle). De plus, leur distribution en taille est plus irrégulière, ce qui correspond probablement à un refroidissement non uniforme de la lamelle. Ceci est probablement dû à la pression d'impact beaucoup plus faible et aux effets de

tension superficielle importants en fin d'étalement. Les colonnes étant de la même dimension que les particules les plus fines, il se peut qu'elles proviennent des particules fines englobées dans une enveloppe fondue étalée (Fig. III.47).

### III.6.2.2 Réalisation des dépôts

La poudre commerciale Tosoh a été injectée dans les conditions de projection N°1 (tuyère de diamètre interne 6 mm, un mélange Ar-H<sub>2</sub> (45-15 L.min<sup>-1</sup>) et un courant d'arc 500 A) et collectée à 40 mm de sortie de tuyère (Fig. III.50), au moyen du dispositif décrit sur la Fig. II.26, sans les dispositifs de refroidissement de la surface des substrats (§ II.3.8.2).

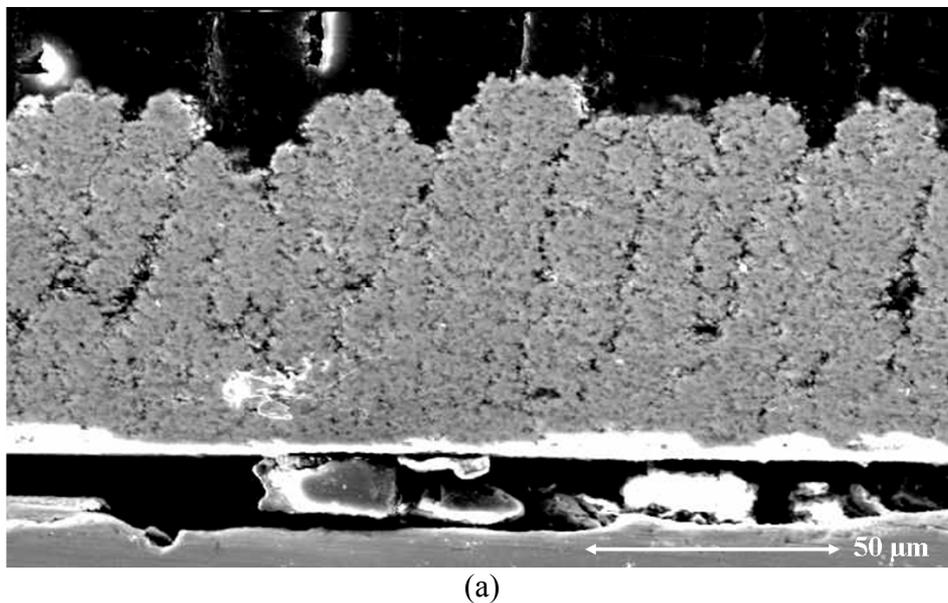
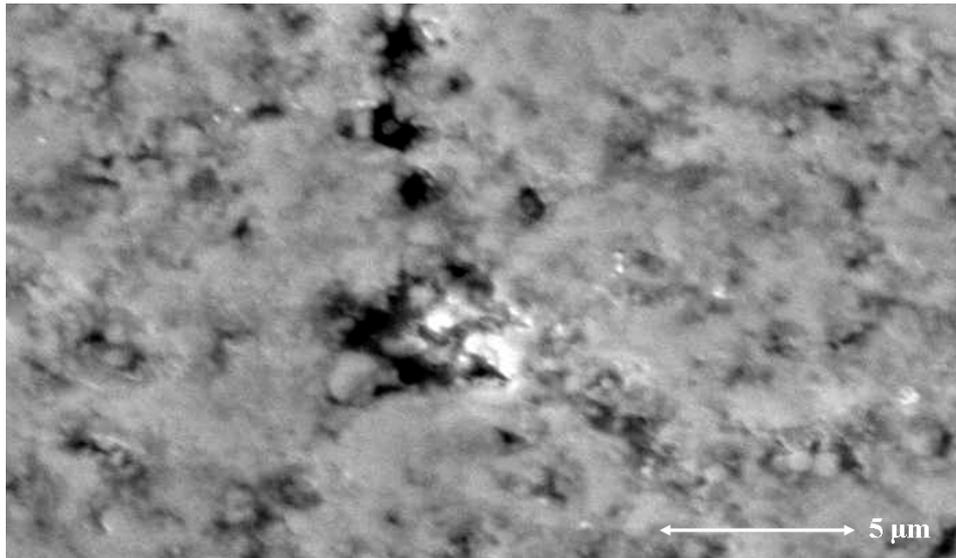


Fig. III.50a : Dépôt réalisé à 40 mm de sortie de tuyère, dans les conditions N°1 de projection, à partir de la poudre TZ-8Y, au moyen du dispositif en translation et sans refroidissement.



(b)

Fig. III.50b : Dépôt réalisé à 40 mm de sortie de tuyère, dans les conditions N°1 de projection, à partir de la poudre TZ-8Y, au moyen du dispositif en translation et sans refroidissement, à un grandissement différent de la Fig. III.50a.

Sur la première dizaine de microns à partir du substrat, le dépôt présente une structure relativement homogène et relativement dense. Au delà de cette zone, une orientation de la porosité est observée avec une forte porosité interconnectée. Cette orientation met en évidence une structure en colonne, de largeur comprise entre 10 et 20 μm. Cette structure n'a jamais été observée dans le cas de la réalisation de cordons épais. Cette porosité serait due à un traitement inhomogène des particules dans le jet plasma du fait de la répartition granulométrique large de la poudre utilisée. Les particules les plus fines pourraient s'intercaler entre les colonnes, ralentissant la croissance du dépôt et générant ainsi cette porosité orientée. Des travaux sont en cours afin de mieux comprendre l'origine de la formation de cette structure. Le dépôt présente également un décollement par rapport au substrat, probablement dû aux trop fortes contraintes résiduelles d'origine thermique. En effet, la température de surface de ce dépôt n'a pu être suivie, car elle dépassait le seuil de résolution du pyromètre (600°C).

Par la suite, des dépôts ont été réalisés dans les mêmes conditions, mais cette fois avec les dispositifs de refroidissement des substrats (Fig. III.51). Les dépôts obtenus présentent une structure très similaire au cas précédent, cependant la microstructure est plus poreuse et l'orientation des porosités plus marquée. La courbe de suivi de la température est présentée

sur la Fig. III.29. La température de surface en cours de projection se stabilise dans ce cas à environ 400°C.

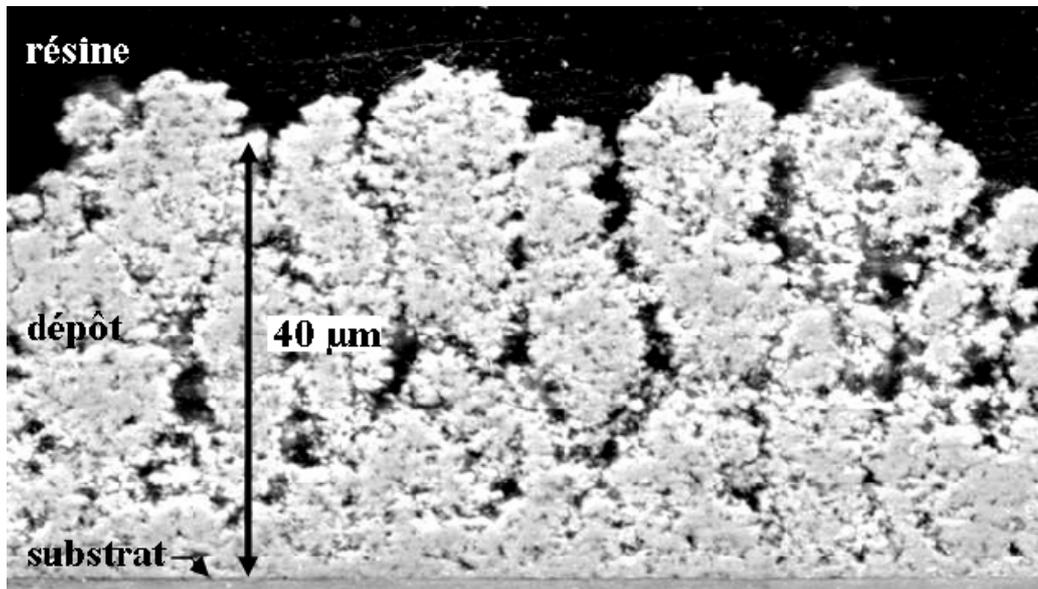


Fig. III.51 : Dépôt réalisé à 40 mm de sortie de tuyère, dans les conditions N°1 de projection, à partir de la poudre TZ-8Y.

Ce type de structure ne convient pas aux desseins fixés, la structure étant trop poreuse pour une utilisation en tant qu'électrolyte de piles à combustible. C'est pourquoi la réduction de la distribution granulométrique des poudres, à l'origine de ces porosités, est nécessaire.

### III.6.3 Poudre Tosoh sédimentée micronique

#### III.6.3.1 Collecte des particules en vol

Une suspension de particules micrométriques obtenues par sédimentation de la poudre commerciale Tosoh, a été injectée dans des conditions de projection identiques au paragraphe précédent (N°1, distance de collecte des particules 40 mm de sortie de tuyère). Contrairement aux attentes, de nombreuses particules sphériques sont encore collectées, ainsi que des splats de dimensions inférieures à la poudre injectée.

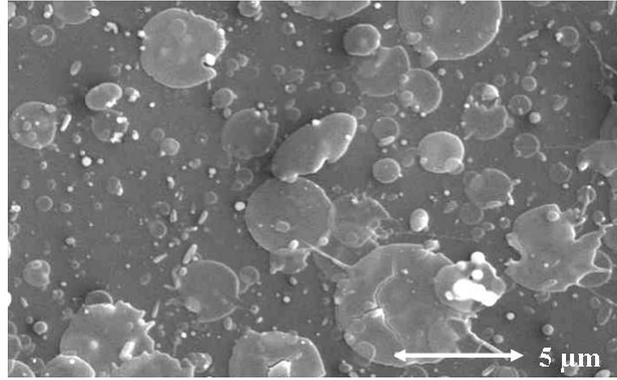


Fig. III.52 : Lamelles et particules sphériques récoltés, dans la condition N°1 de projection, à partir de la poudre TZ-8Y sédimentée micronique collectés à 40 mm de sortie de tuyère.

L'analyse d'image de la micrographie (Fig. III.52) a permis de distinguer 123 lamelles et 104 particules sphériques.

La Fig. III.53 présente l'étude statistique en pourcentage numérique de la répartition granulométrique de la poudre Tosoh sédimentée micronique et la distribution en diamètre des particules collectées, dans les conditions de projection N°1, à partir de l'analyse d'image de la micrographie de la Fig. III.52. En comparant avec l'analyse granulométrique de la poudre et des lamelles collectées, la quantité de lamelle de taille supérieure à 1 μm est inférieure à nos attentes.

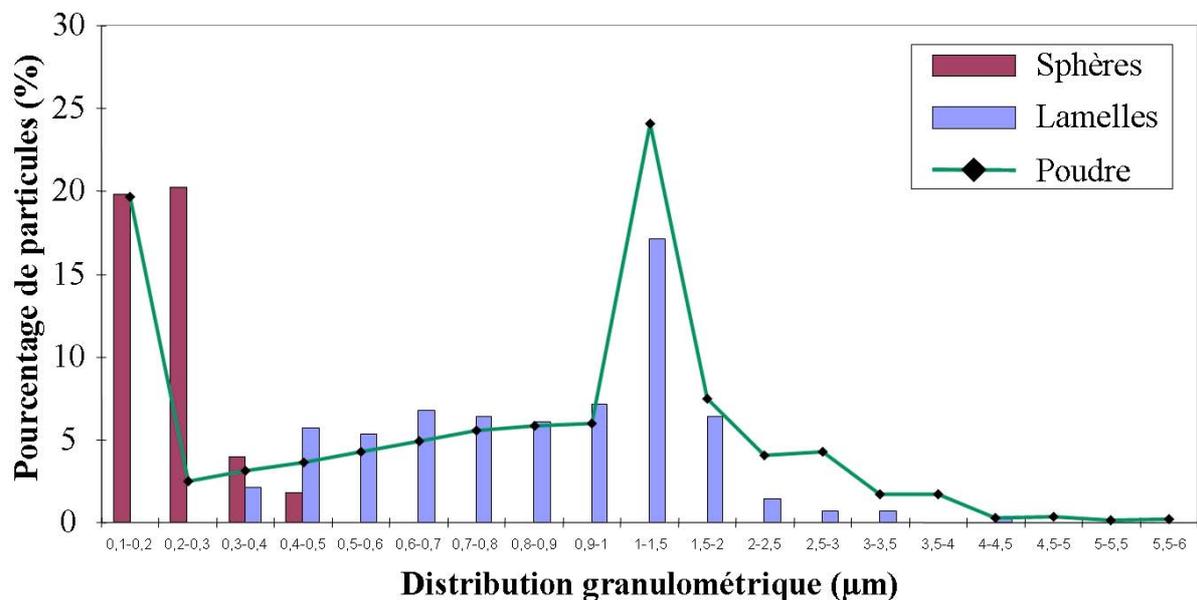


Fig. III.53 : Comparaison de la répartition granulométrique en pourcentage numérique de la poudre Tosoh sédimentée micronique et des particules collectées à partir de l'injection de cette même poudre sous forme de suspension (suspension chargée à 7% massique (2%

dispersant)) dans les conditions de projection N°1.

La Fig. III.53 présente des différences significatives entre la poudre d'origine et les lamelles récoltées principalement dans la gamme de 2 à 4  $\mu\text{m}$ . Très peu de lamelles sont récoltées dans cette zone contrairement aux attentes.

La comparaison de la répartition de la taille des lamelles collectées entre la poudre Tosoh brute et celle sédimentée micronique est présentée dans le digramme III.54. La différence principale entre ces deux poudres est l'élimination quasi totale des particules et agglomérats nanométriques dans le cas de la seconde poudre. Il ne reste donc plus que des particules supérieures à 1  $\mu\text{m}$  composées de particules massives et d'agrégats de nanoparticules. Comme la taille des gouttelettes de suspension dans le plasma est du même ordre de grandeur que la taille des particules micrométriques, avec un degré d'étalement d'environ 2, seuls des lamelles de 2  $\mu\text{m}$  ou plus auraient dû être obtenus. Cependant ce n'est pas le cas, puisque toutes les tailles de lamelles sont présentes comme dans le cas de la poudre commerciale. De 0,3 à 0,7  $\mu\text{m}$ , il y a même une augmentation du nombre de lamelles. Trois zones peuvent donc être mises en évidence :

- Zone 1 : de 0,3 à 0,7  $\mu\text{m}$ ,
- Zone 2 : de 0,7 à 2  $\mu\text{m}$ ,
- Zone 3 : 2  $\mu\text{m}$  et plus.

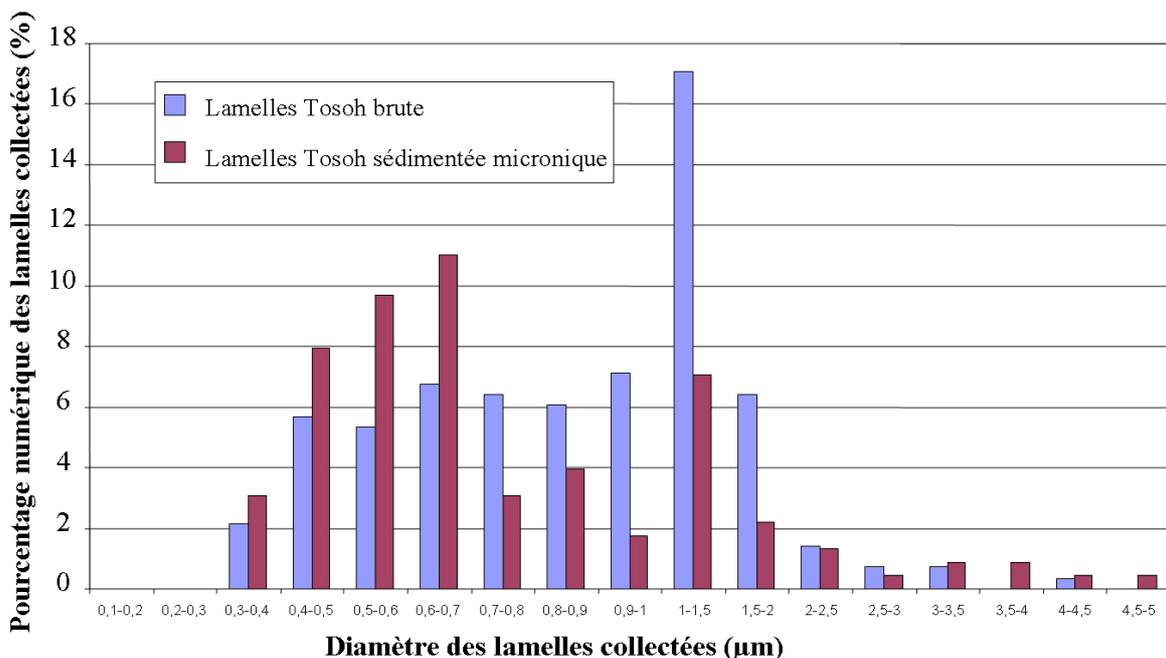


Fig. III.54 : Comparaison de la répartition en nombre de la taille des particules collectées à 206

partir de la poudre Tosoh brute ( $0,1 \mu\text{m} - 3 \mu\text{m}$ ) et la même poudre sédimentée micronique ( $1 \mu\text{m} - 3 \mu\text{m}$ ).

Cette dispersion peut s'expliquer par l'explosion des agrégats, à cause de l'évaporation brutale du solvant « emprisonné à l'intérieur » (mécanisme 4 : Fig. III.55). Les résidus d'explosion donnent alors des lamelles de taille comprise dans la zone 1. Les plus petits résidus (particules nanométriques) peuvent être vaporisés et être recondensés à la surface du substrat ou des lamelles (particules sphériques). Par contre, la forte différence entre les 2 poudres, dans la zone 2, peut s'expliquer par le fait que ces lamelles sont en majorité issues, pour cette zone, du mécanisme 3 (Fig. III.47). Dans la zone 3, c'est principalement le mécanisme 1 décrit dans la Fig. III.32 qui est mis en jeu.

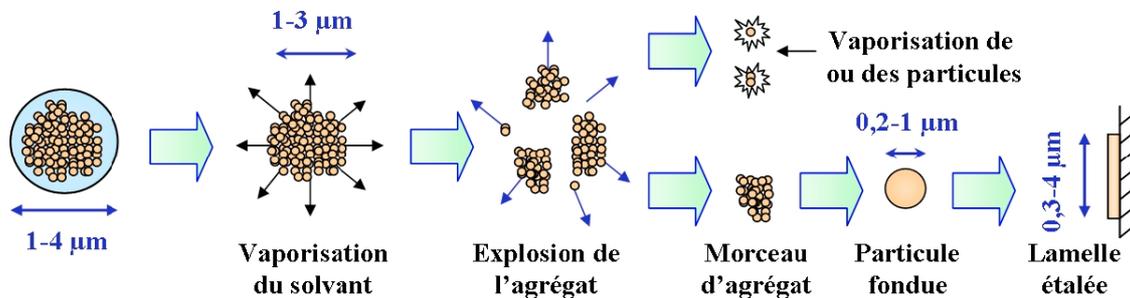


Fig. III.55 : Mécanisme 4 de traitement des gouttelettes de suspensions dans le plasma.

A cause de la large distribution granulométrique, identique à celle de la poudre brute, aucun dépôt n'a été réalisé avec la poudre sédimentée micronique.

### III.6.4 Poudre Tosoh sédimentée nanométrique

#### III.6.4.1 Collecte des particules en vol

Une suspension de particules submicroniques ( $\cong 100 \text{ nm}$ ), obtenues par sédimentation de la poudre commerciale Tosoh, a été injectée dans des conditions de projection N°3 (Tuyère de diamètre interne 6 mm, un mélange Ar-He ( $40-80 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ ) et un courant d'arc 300 A) et collectée sous forme de lamelles principalement à 40 mm de sortie de tuyère (Fig. III.56). Le mélange Ar-He a été employé pour générer un jet de plasma avec une vitesse d'écoulement moyenne et une viscosité importante, pour favoriser au mieux la fragmentation des gouttes de suspension et le courant d'arc de 300 A a été choisi pour limiter au maximum la vaporisation des fines particules. Malgré le fait que la poudre soit uniquement composée de particules

nanométriques, tous les diamètres de lamelles sont retrouvés (Fig. III.56), ce qui confirme le mécanisme N°3 (Fig. III.47) de traitement des gouttelettes de suspension.

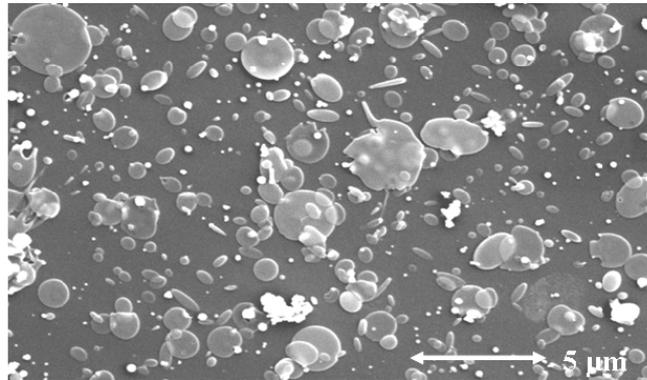


Fig. III.56 : Lamelles et particules sphériques récoltés, dans la condition N°3 de projection, à partir de la poudre TZ-8Y sédimentée nanométrique collectés à 40 mm de sortie de tuyère.

L'analyse d'image de la micrographie (Fig. III.56) a permis de distinguer 305 lamelles et 146 particules sphériques (soit 1,5 fois plus de lamelles et de particules sphériques que la poudre Tosoh brute). Comme la charge massique est identique dans tous les cas, l'augmentation du nombre de lamelles, dans ce dernier cas, est dû au glissement de la répartition en taille vers les faibles diamètres.

La Fig. III.57 présente l'étude statistique en pourcentage de la répartition en nombre de la distribution granulométrique de la poudre Tosoh sédimentée micronique et la distribution en diamètre des particules collectées, dans les conditions de projection N°1, à partir de l'analyse d'image de la micrographie de la Fig. III.52. Contrairement à la poudre initiale constituée presque essentiellement de particules inférieures à 0,2 µm, on observe une répartition très large des lamelles récoltées.

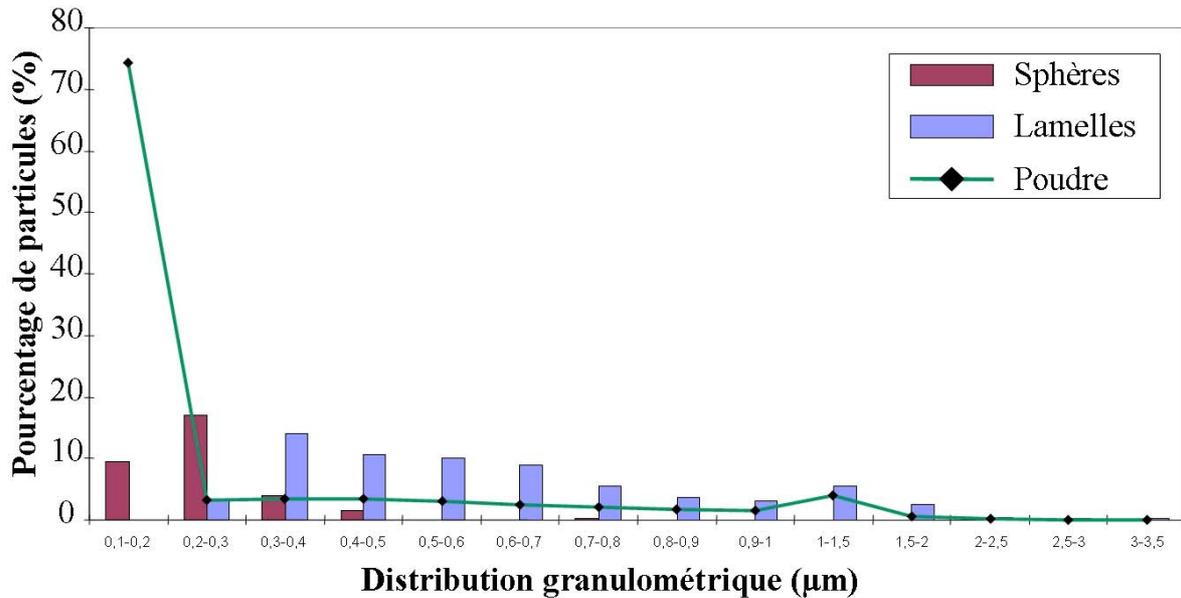


Fig. III.57 : Comparaison de la répartition granulométrique en pourcentage numérique de la poudre Tosoh sédimentée nanométrique et des particules collectées à partir de l'injection de cette même poudre sous forme de suspension (suspension chargée à 7% massique (2% dispersant)) dans les conditions de projection N°1.

La comparaison de la répartition de la taille des lamelles collectées entre la poudre Tosoh brute et celle sédimentée nanométrique est présentée dans le diagramme III.59.

La poudre d'origine étant constituée principalement de particules de taille 0,1 μm, c'est le mécanisme de traitement N°3 (Fig. III.47) qui devrait intervenir. Avec ce traitement, les lamelles élaborées devraient avoir une taille comprise principalement dans la zone 2 du diagramme (0,7 - 2 μm). Or ce n'est pas le cas, même si c'est ce mécanisme qui intervient. La grande majorité des splats se trouve dans la zone 1, entre 0,3 et 0,7 μm, et leur présence diminue progressivement au-delà (Fig. III.58). Ceci s'explique par une meilleure fragmentation des gouttes de suspension dans le plasma, grâce au mélange plasmagène Ar-He (car l'hélium favorise les transferts thermiques et dynamiques du jet de plasma vers les particules) et aux vitesses élevées du jet (vitesse moyenne = 1427 m.s<sup>-1</sup>, Tableau III.2), ce qui entraîne moins de particules à l'intérieur des gouttelettes et donc des lamelles plus petites.

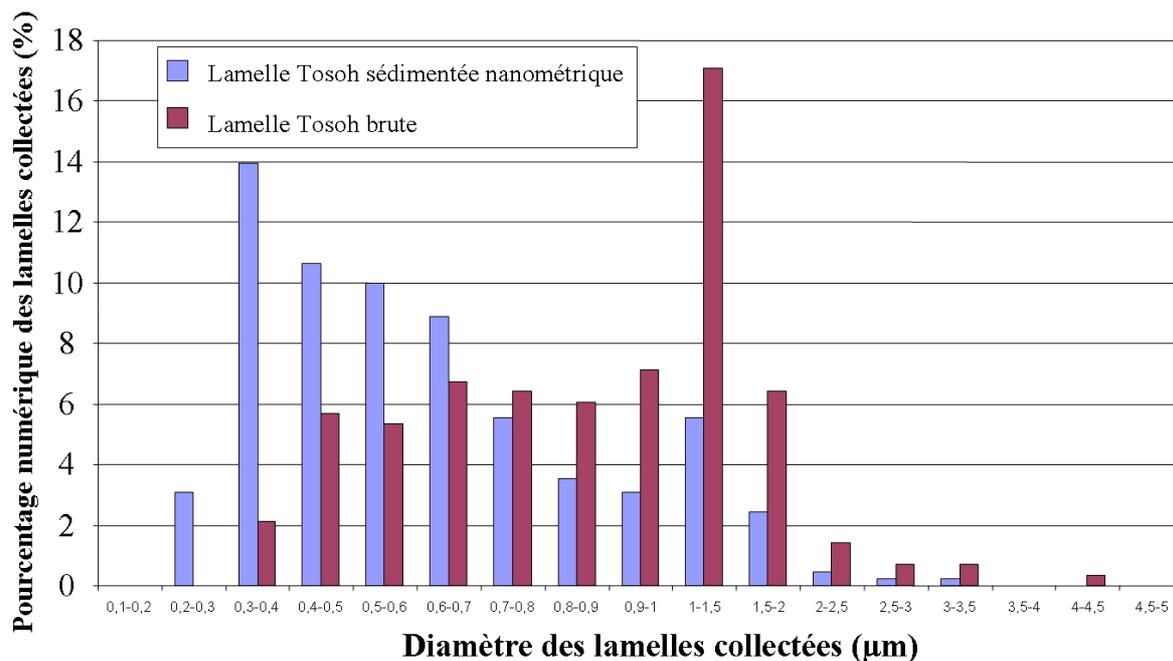


Fig. III.58 : Comparaison de la répartition en nombre de la taille des particules collectées à partir de la poudre Tosoh brute (0,1 µm – 3 µm) et la même poudre sédimentée nanométrique (0,1 µm – 0,2 µm).

La même suspension de particules nanométriques a été injectée dans des conditions de projection N°2 (Tuyère de diamètre interne 6 mm, un mélange Ar-H<sub>2</sub>-He (40-10-50 L.min<sup>-1</sup>) et un courant d'arc 500 A) et collectée à 40 mm de sortie de tuyère. Contrairement au cas précédent, ces conditions ont été choisies pour favoriser au maximum la vaporisation des nanoparticules. Néanmoins, comme indiqué sur la Fig. III.59, peu de différences visuelles ont pu être notées par rapport au cas précédent.

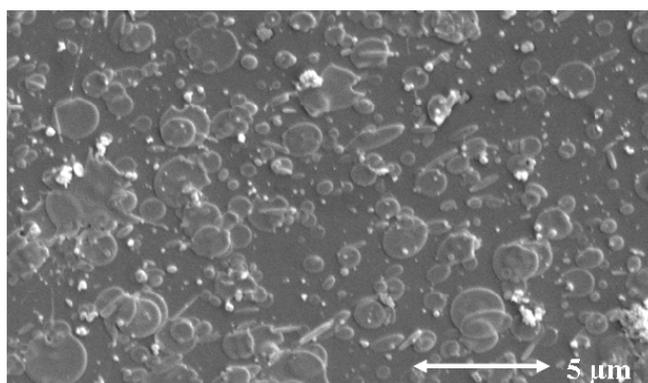


Fig. III.59 : Lamelles et particules sphériques récoltés, dans la condition N°2 de projection, à partir de la poudre TZ-8Y sédimentée nanométrique collectés à 40 mm de sortie de tuyère.

L'analyse d'image de la micrographie (Fig. III.59) a permis de distinguer 318 lamelles et 133 particules sphériques, soit des valeurs comparables au cas précédent.

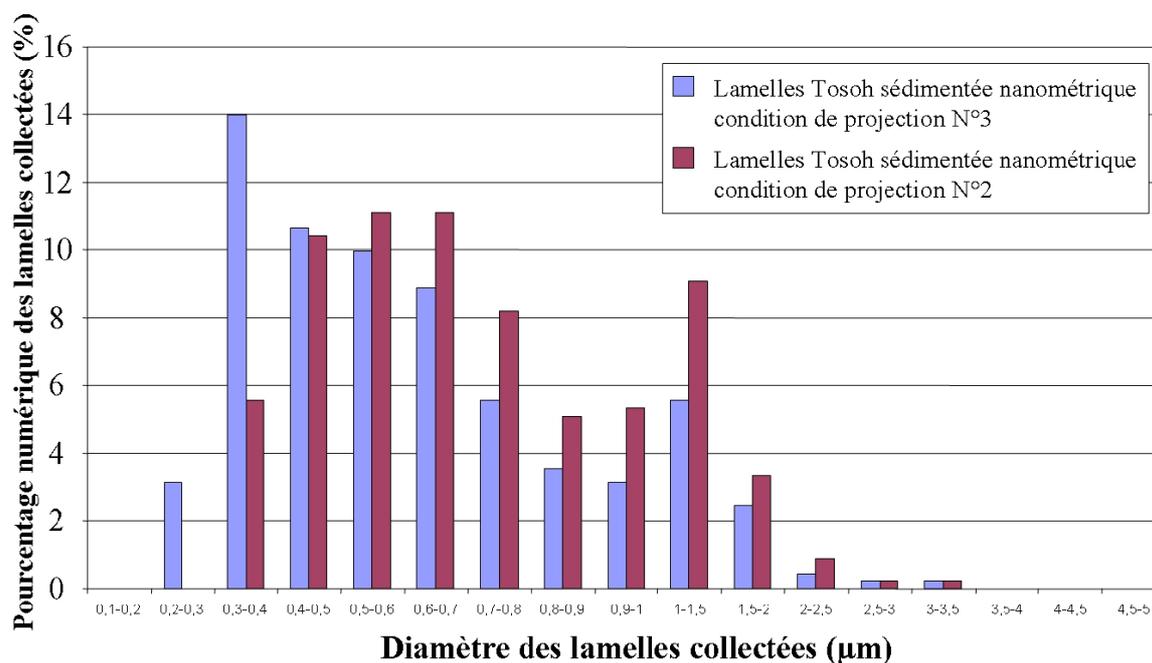


Fig. III.60 : Comparaison de la répartition en nombre de la taille des particules collectées à partir de la poudre Tosoh sédimentée nanométrique (0,1 µm – 0,2 µm) pour les deux conditions de projection N°2 et N°3.

En comparant la répartition en nombre de la taille des particules collectées, dans ces deux dernières conditions (Fig. III.60), nous pouvons remarquer une légère différence au niveau des lamelles de plus faibles diamètres. En effet, des forts débits d'hélium, en conditions de projection N°3, favorisent la gamme de lamelles située entre 0,3 et 0,4 µm, tandis que le mélange Ar-H<sub>2</sub>-He (conditions de projection N°2) favorise légèrement le nombre de lamelles de 1 à 1,5 µm (les gouttes de suspension étant moins bien fragmentées qu'avec le mélange Ar-He), comme dans les conditions de projection N°1. En jouant sur les conditions de projection, on peut donc jouer sur la fragmentation des gouttes et donc sur la taille des lamelles.

#### III.6.4.2 Réalisation de dépôts

La poudre Tosoh sédimentée nanométrique a été projetée pendant (30 min) dans un premier temps dans les conditions de projection N°3 (tuyère de diamètre interne 6 mm, un

mélange Ar-He ( $40-80 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ ) et un courant d'arc 300 A). La température maximale atteinte par le dépôt est de l'ordre de  $350^\circ\text{C}$ .

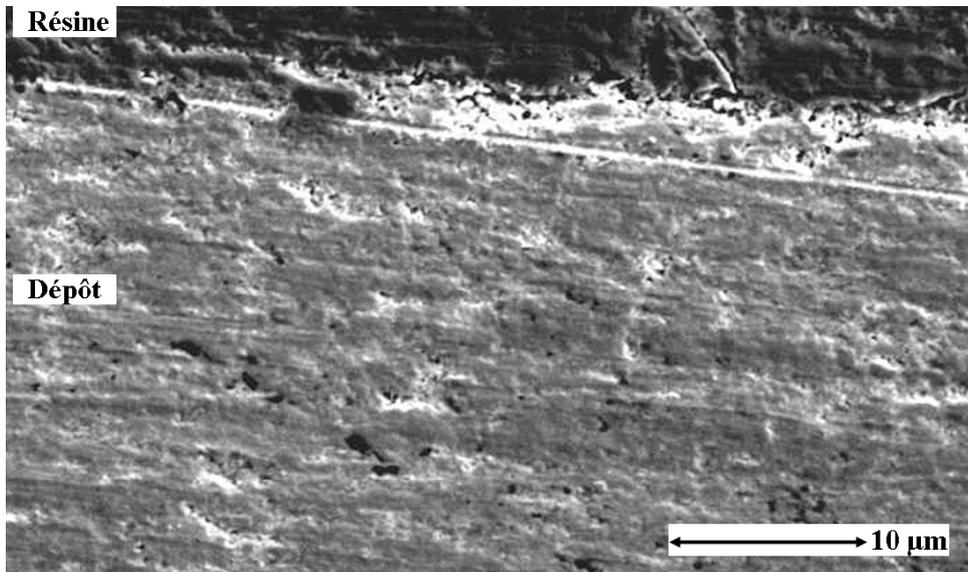


Fig. III.61 : Dépôt réalisé dans les conditions N°3 de projection, à partir de la poudre Tosoh sédimentée nanométrique.

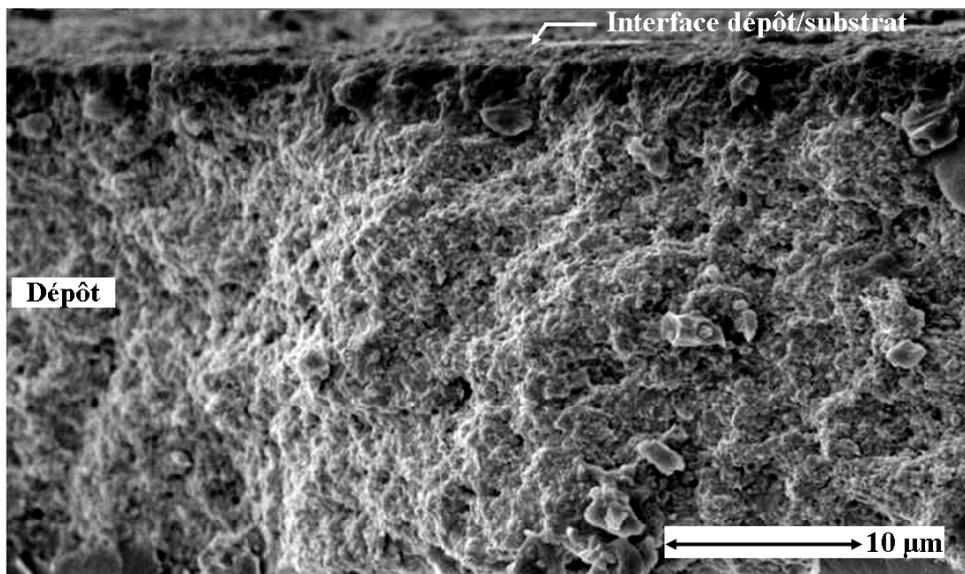


Fig. III.62 : Fracture du dépôt réalisé dans les conditions N°3 de projection, à partir de la poudre Tosoh sédimentée nanométrique.

Le dépôt d'une trentaine de microns d'épaisseur est relativement dense, mais présente quelques grosses porosités (Fig. III.61). La fracture de ce même dépôt (Fig. III.62) montre une microstructure granulaire ainsi qu'une structure colonnaire à l'interface avec le substrat comme dans le cas de la poudre Médipur broyée micronique (Fig. III.37). Cependant la taille

des grains semble plus fine. La révélation de la microstructure par traitement thermique n'a pas encore pu être réalisée.

Dans un deuxième temps, la même poudre a été projetée dans les conditions de projection N°2. Les micrographies ne présentent pas de réelles différences avec celles observées pour le mélange binaire.

Les dépôts ne présentent pas la structure en colonne observée dans le cas de la poudre commerciale Tosoh (Fig. III.51), alors que le nombre de particules fines est plus important. Néanmoins, la collecte des lamelles ne montre pas de différence notable entre les deux cas (large répartition de taille des lamelles étalées). Cette différence peut donc s'expliquer par les fluctuations de l'arc plasma moins importantes dans le cas des conditions N°2 et surtout N°3 de projection, par rapport aux conditions N°1. Ces jets plus stables réduisent considérablement le nombre de particules non traitées en périphérie du plasma et donc les recirculations de particules fines (très sensibles aux fluctuations de vitesse et de température) pouvant être piégées dans le dépôt. Cependant la proportion beaucoup plus importante de particules de 0,1  $\mu\text{m}$  de la poudre sédimentée nanométrique par rapport à la poudre Tosoh brute, devrait compenser en partie ces phénomènes de fluctuations différents. Les colonnes observées avec la poudre commerciale ont donc certainement pour origine les fluctuations importantes du jet plasma dans les conditions de projection N°1 ou N°2 (Cf § III.3.4), ainsi que la large répartition granulométrique de la poudre.

### III.7 Diffraction de rayons X

Des analyses par diffraction de rayons X faites sur les dépôts montrent que la zircone stabilisée à 13% en masse d'yttrine cristallise, dans tous les cas, sous la forme cubique (Fig. III.63). La structure cristalline des poudres initiales est donc conservée.

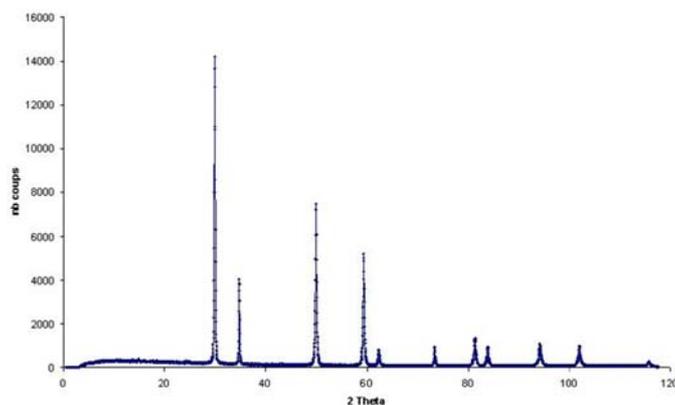


Fig. III.63 : Diagramme de diffraction de rayons X sur un dépôt de zircone (Poudre Médipur broyée micronique dans les conditions de projection N°2).

### III.8 Conclusion sur la réalisation de dépôts par projection de suspension de zircone yttrée

La Fig. III.64 permet de comparer les deux cas extrêmes, c'est-à-dire la poudre Tosoh sédimentée nanométrique dans les conditions de projection N°3 (favorisant une fragmentation la plus importante possible des gouttes de suspension) et la poudre Médicoat broyée micronique dans les conditions de projection N°1 (favorisant des tailles de gouttelettes de suspension comparable à celles des particules).

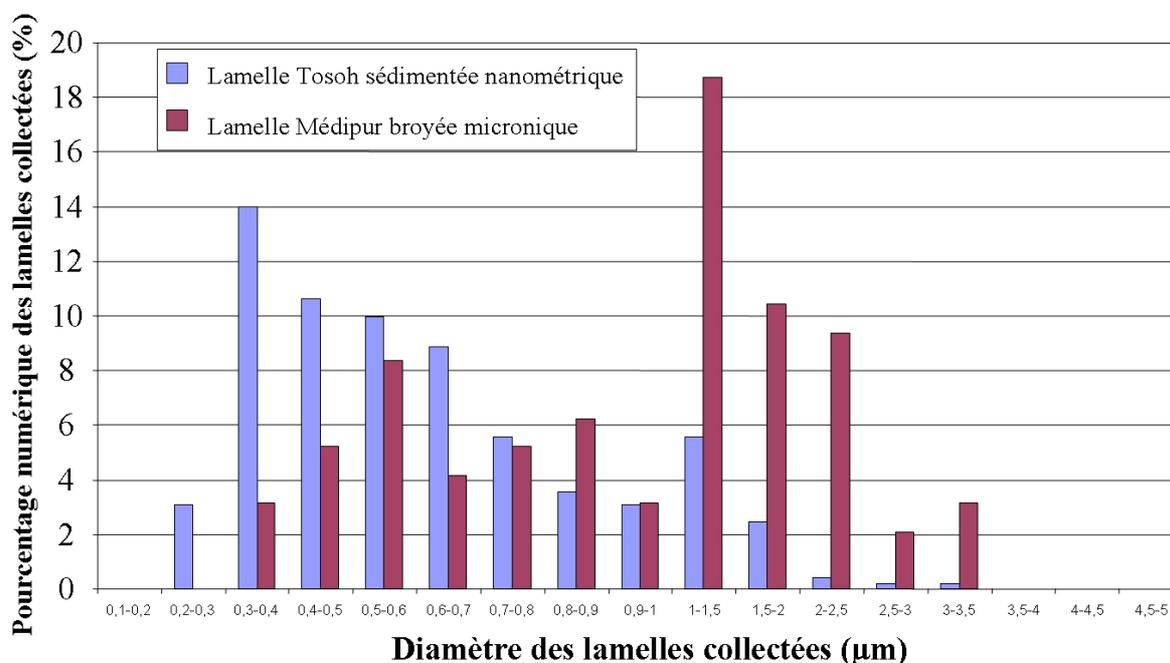


Fig. III.64 : Comparaison de la répartition en nombre de la taille des particules collectées à partir de la poudre Tosoh sédimentée nanométrique (0,1 µm – 0,2 µm) et la e poudre Médicoat

broyée micronique ( $0,8 \mu\text{m} - 3 \mu\text{m}$ ).

La Fig. III.64 montre que les particules massives évitent la formation de sous ensembles (comme avec les agrégats) et une répartition « aléatoire » de la taille des lamelles liée à la taille de fragmentation des gouttelettes contenant des nanoparticules. La technique de broyage par attrition semble être la meilleure méthode pour contrôler avec précision la taille de ces lamelles. De plus, cette technique peut être associée à la technique de sédimentation pour resserrer la granulométrie ou éliminer les résidus de fin de broyage. En réalisant des poudres monodispersées de particules massives et en ajustant les conditions de projections, il est donc possible de jouer sur la taille des lamelles récoltés.

Les dépôts réalisés au moyen de la suspension de poudre Médipur broyée micronique dans les conditions de projection N°2 donnent des résultats très encourageants (dépôts denses avec une structure colonnaire à l'interface avec le substrat). Quant aux dépôts réalisés avec la poudre Tosoh sédimentée nanométrique, ils semblent présenter une structure dense avec des tailles de grains plus fines que dans le cas de la poudre Médipur. Cependant, des révélations thermiques semblables à celles réalisées pour les dépôts de poudre Médipur doivent être effectuées afin de confirmer ces observations.

En conclusion, les résultats obtenus dans ce chapitre montrent que la réalisation de dépôts électrolytiques finement structurés en zircone yttrée à structure cubique (pour S.O.F.Cs), par injection de suspension dans une torche à plasma d'arc soufflé, est possible. Ceci est permis en utilisant de la poudre à répartition granulométrique serrée et en adaptant les conditions d'injection et de projection à celle-ci.



## **Quatrième partie**

# **Travaux préliminaires sur l'élaboration des électrodes**



## IV Travaux préliminaires sur l'élaboration des électrodes

Comme nous l'avons vu précédemment, les piles à combustibles sont constituées de trois couches distinctes : la cathode, l'électrolyte et l'anode. Dans le chapitre précédent, la faisabilité de réaliser des électrolytes denses de quelques dizaines de microns d'épaisseur, par injection de suspension dans un plasma à pression atmosphérique, a été démontrée. Cependant, pour rendre ce procédé rentable, il faut que ce dernier permette non seulement de construire la couche électrolytique, mais l'ensemble de la pile, et ceci en un seul tir. Dans ce chapitre, les travaux préliminaires sur la réalisation de la cathode (travaux réalisés par C. Monterrubio-Badillo pour la réalisation des poudres et en collaboration avec nous même pour la réalisation des dépôts) ainsi que sur l'anode vont être présentés. Ces travaux ont également pour but de réaliser les assemblages de ces couches.

### IV.1 Cathodes

C. Monterrubio Badillo [110] a travaillé sur la réalisation de plusieurs poudres fines de  $\text{LaMnO}_3$  en vue de leur injection sous forme de suspensions dans un jet de plasma d'arc soufflé à pression atmosphérique (dispositif expérimental décrit § II.3).

La principale difficulté de l'injection de cette pérovskite est le fait que sa température de fusion ( $T_f(\text{LaMnO}_3) = 1880^\circ\text{C}$ ) est très proche de sa température de fusion et de dissociation de l'oxyde de manganèse ( $T_f(\text{MnO}) = 1840^\circ\text{C}$ ). Or, en atmosphère hautement réductrice, la pérovskite se décompose en oxydes de lanthane ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ) et de manganèse ( $\text{MnO}$ ). Par conséquent, fondre les particules de pérovskite engendre une certaine dissociation de cette dernière (et la vaporisation du manganèse, ce qui entraîne la formation de phases secondaires ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{La}(\text{OH})_3$ , et  $\text{La}_4\text{Mn}_4\text{O}_{11}$  par exemple). Ces phénomènes ont été limités en utilisant des particules de pérovskite plus grosses ( $D_{50} = 3 \mu\text{m}$ ) que celles utilisées usuellement dans le procédé de projection de l'électrolyte, afin que les particules de pérovskite ne soient pas décomposées à cœur mais uniquement en surface. De plus les poudres ont été dopées en oxyde de manganèse (20% en masse) pour compenser les pertes. Enfin, les poudres ont été projetées avec un jet de plasma rapide et peu énergétique (meilleurs

résultats obtenues avec une tuyère de diamètre interne 6 mm, un plasma d'argon à  $60 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$  et un courant d'arc de 300 A). Dans ces conditions, on obtient des couches de pérovskite pure à 95 %. De plus, les particules de  $3 \mu\text{m}$  donnent des dépôts nettement plus poreux que ceux obtenus avec des particules de  $1 \mu\text{m}$ .

Pour l'étude préliminaire, un cordon épais multi-couches de zircone yttriée/pérovskite a été réalisé. Ce dépôt a été produit en un seul tir avec la tuyère de diamètre interne 6 mm, une injection de suspension de zircone yttriée pendant 10 min (suspension chargée à 7% massique de Tosoh brute) avec un mélange plasmagène Ar-H<sub>2</sub> ( $45\text{-}15 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ ), un courant d'arc de 500A et à 40 mm de sortie de tuyère, suivi d'une injection de pérovskite (poudre de pérovskite avec  $D_{50} = 1 \mu\text{m}$  sans dopage en oxyde de manganèse) pendant 5 min dans un plasma d'argon ( $45,8 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ ), un courant d'arc de 300 A et à 50 mm de sortie de tuyère.

La coupe du dépôt résultant (Fig. IV.1) montre une bonne adhésion entre les deux couches, la cathode (pérovskite) étant intimement liée avec l'électrolyte (Y.S.Z.). Cette liaison est, a priori, uniquement mécanique, puisque le spectre de diffraction des rayons X ne présente aucune phase composée des deux matériaux (ce qui indiquerait une liaison chimique). La couche d'Y.S.Z. présente une structure poreuse, cependant au moment de l'expérimentation, les conditions de projection n'avaient pas encore été optimisées pour la réalisation de dépôts épais. La couche de pérovskite présente une épaisseur de l'ordre de  $15 \mu\text{m}$  relativement poreuse, ce qui est intéressant pour la cathode (une porosité de 25% étant requise pour le bon fonctionnement de la pile à combustible). La microstructure n'a cependant pas été encore optimisée.

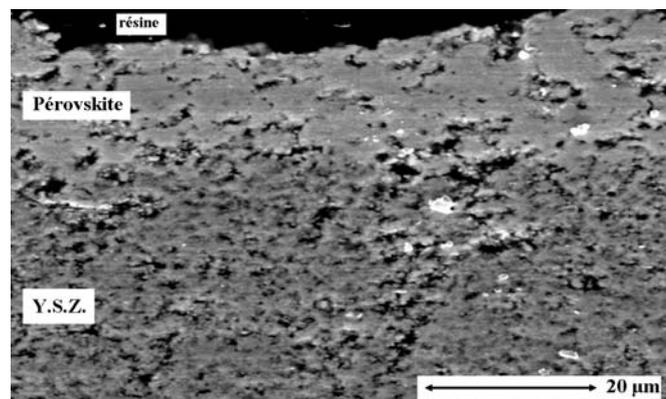


Fig. IV.1 : Micrographie d'un dépôt multicouche pérovskite (tuyère de diamètre interne 6 mm, un gaz plasmagène d'argon ( $45,8 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ ) et un courant d'arc 300 A) /zircone yttriée (condition de projection N°1).

Ces travaux, réalisés en collaboration avec C. Monterrubio Badillo, ont été initiés avant l'optimisation de la poudre de pérovskite, de l'élaboration du dispositif de réalisation des dépôts et l'optimisation de la couche électrolytique. Il serait intéressant de réaliser de nouveaux travaux sur la réalisation de dépôts multi-couches de pérovskite/Y.S.Z. avec des microstructures optimisées pour les deux couches. Par exemple, poudre Médipur broyée micronique, dans les conditions de projection N°2, à 40 mm de sortie de tuyère pour la couche électrolytique et dépôts de particules de pérovskite (diamètre moyen 3  $\mu\text{m}$ ) dopées avec 20 % massique d'oxyde de manganèse en plasma d'argon avec optimisation du débit d'argon, de la distance de tir et du courant d'arc. De plus, d'autres pérovskites moins sensibles à la décomposition devraient être testées. Une approche à partir des précurseurs liquides de la pérovskite et non plus à partir de poudre, comme J. Amouroux and al [111] [112], serait également à entreprendre.

## IV.2 Anodes

L'anode est le lieu de la réaction électrochimique du carburant. De ce fait, elle doit posséder 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. L'anode doit avoir une structure poreuse, suffisamment importante pour permettre le transport des gaz vers les sites réactifs, mais celle-ci ne doit pas restreindre son intégrité mécanique. Enfin, son activité catalytique doit-être suffisante pour permettre une oxydation électrochimique efficace. C'est le cermet Ni-Y.S.Z. qui est le plus fréquemment utilisé pour la production d'anodes pour S.O.F.Cs.

Cette partie sera consacrée à l'étude préliminaire de faisabilité de cette couche poreuse en Ni-Y.S.Z. par injection liquide (suspension ou précurseur liquide de Ni associé en mélange ou séparément avec une suspension de zircone yttrée) dans un jet de plasma à l'air libre.

## IV.2.1 Dispositifs et techniques expérimentaux

### IV.2.1.1 Suspension Ni-YSZ

Pour cette étude sur la réalisation de suspension de Ni-Y.S.Z., deux poudres de zircone yttrée précédemment étudiées et une poudre de Ni ont été utilisées.

Les poudres de zircone yttrée employées sont la poudre Tosoh brute à large répartition granulométrique et la poudre Médipur broyée micronique dont la granulométrie a été resserrée dans la gamme 0,8-3  $\mu\text{m}$ . Celles-ci ont déjà été largement décrites dans les § I.4.1.1a, § I.4.1.1b, II.2.1.1, III.2.1 et III.2.2.

Pour la poudre de nickel, c'est celle de type 110, distribuée par INCO qui a été choisie et dont les données fabricant sont listées dans le Tableau IV.1.

Tableau IV.1 : Propriétés de la poudre de nickel INCO 110.

|   |                   |
|---|-------------------|
| Granulométrie ( $\mu\text{m}$ )                       | 0,8-1,5           |
| Taille moyenne de particule                           | 1,1 $\mu\text{m}$ |
| Forme des particules                                  | sphérique         |
| Masse volumique ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ )     | 8900              |
| Surface spécifique ( $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ) | 0,9-2             |

La Fig. IV.2 présente la morphologie de cette poudre constituée de particules à morphologies sphériques :

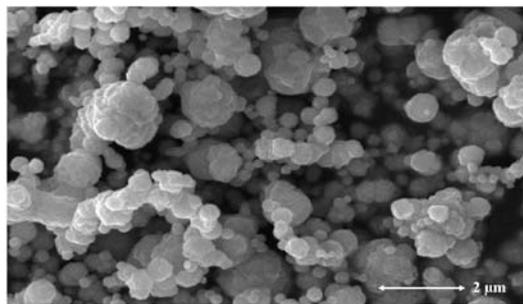


Fig. IV.2 : Micrographie de la poudre de nickel INCO 110.

Le solvant utilisé pour la réalisation des suspensions est l'éthanol, ce dernier étant facile à vaporiser et à manipuler.

Pour étudier la stabilité des suspensions de Ni seul ou en mélange avec Y.S.Z., trois dispersants ont été retenus (la stabilisation de suspension de d'Y.S.Z. seul ne présentant aucune difficulté) :

- l'ester phosphorique Beycostat C213,
- le glycol trioleate,
- le propylène glycol (KD-6, ICI Surfactant, USA).

Le Beycostat C213 agit par une combinaison de répulsions électrostatiques et stériques (§ II.2.1.3), tandis que le glycol trioleate et le propylène glycol agissent uniquement par répulsions stériques.

Toutes les suspensions sont réalisées à 7% massique, avec le même protocole expérimental que celui décrit dans le § II.2.2.

#### IV.2.1.2 Précurseur liquide du nickel

C'est le nitrate de nickel (pureté de 97%) distribué par Rectapur qui a été choisi comme précurseur du nickel. Sa composition chimique est  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  et il possède une structure cristalline monoclinique. Ce composé se présente sous forme de cristaux de couleur verte solubles dans l'éthanol et dont les données fabricant sont listées dans le Tableau IV.2.

Tableau IV.2 : Propriétés de  $\text{Ni}_2\text{O}_6\text{Ni}, 6\text{H}_2\text{O}$  de chez Rectapur.

|  |                            |
|--|----------------------------|
| Masse molaire                            | 290,81 g.mol <sup>-1</sup> |
| Point de fusion (°C)                     | 56,7                       |
| Point d'ébullition (°C)                  | 137                        |
| Pureté                                   | 97 %                       |
| Métaux lourds (% maximal)                | 0,0100                     |
| Substance non électrolysable (% maximal) | 1,0000                     |
| Cl (% maximal)                           | 0,0200                     |
| SO <sub>4</sub> (% maximal)              | 0,0500                     |

Le nitrate de nickel a été choisi car dans l'éthanol il se décompose suivant l'équation suivante :



De plus, dans un jet de plasma Ar-H<sub>2</sub> ou Ar-H<sub>2</sub>-He, le milieu peut être considéré comme réducteur jusqu'à 50 mm de la sortie de tuyère, car très peu d'oxygène est présent dans le cœur du plasma (l'engouffrement d'air extérieure par effet vortex décrit dans le § I.5.1.2 commence à se développer dans un jet libre, c'est-à-dire sans interception par un substrat, à environ 30 mm de la sortie de tuyère). On a alors :



Selon l'éqn. IV.2, le nombre de moles de nitrate au départ est égal au nombre de moles de nickel à l'arrivée.

La solution de nitrate de nickel est obtenue par dissolution des cristaux de nitrate de nickel dans de l'éthanol, dans des proportions qui dépendent du rapport Ni/YSZ que l'on veut avoir. Pour la suite des travaux, nous travaillerons avec une proportion ½ par rapport à la zircone.

Soit une suspension de zircone yttrée chargée à 7% massique dans 1000g d'éthanol. Ceci correspond à une masse d'Y.S.Z. de 75,26g. Pour avoir une proportion massique de 50% de Ni et 50 % d'YSZ dans le dépôt final, et si on considère que toute la suspension est injectée sans perte, alors il faut réaliser une solution de nitrate de nickel contenant 75,26 g (soit 1,28 mol) de nickel dans 1000 g d'éthanol. Comme le nombre de moles de nickel est identique au nombre de moles de nitrate de nickel et que la masse molaire de ce dernier est de 290,7 g.mol<sup>-1</sup>, il faut donc 372,2 g de précurseur. Ce dernier n'étant pur qu'à 97%, il faut tenir compte de la masse d'impuretés qui est donc de 11,2 g. Il est alors nécessaire de dissoudre 383,25 g de nitrate de nickel dans 1000 g d'éthanol ce qui correspond à une charge massique de 27,7%.

Une fois le jet de solution en interaction avec le plasma, deux phénomènes pourraient avoir lieu [51] :

- le solvant s'évapore et le nitrate de nickel se décompose. Les particules de nickel formées coalescent et se frittent, puis fondent avant de s'étaler sur le substrat sous forme de lamelles (Fig. IV.3) ;

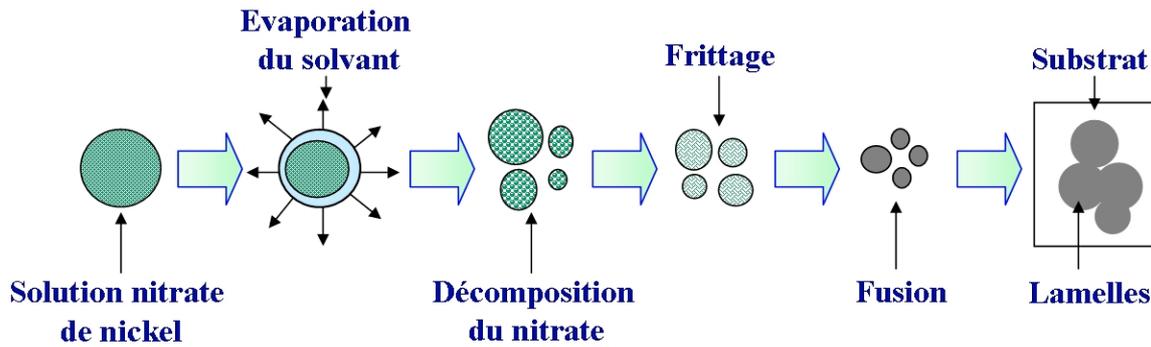


Fig. IV.3 : Mécanisme I traitement Précurseur.

- le solvant s'évapore et le nitrate de nickel se décompose. Le nickel résultant se vaporise. Les vapeurs de nickel se condensent sur le substrat et éventuellement sur les particules de zircone en vol. Ce mécanisme engendre la formation de dépôts poudreux (Fig. IV.4).

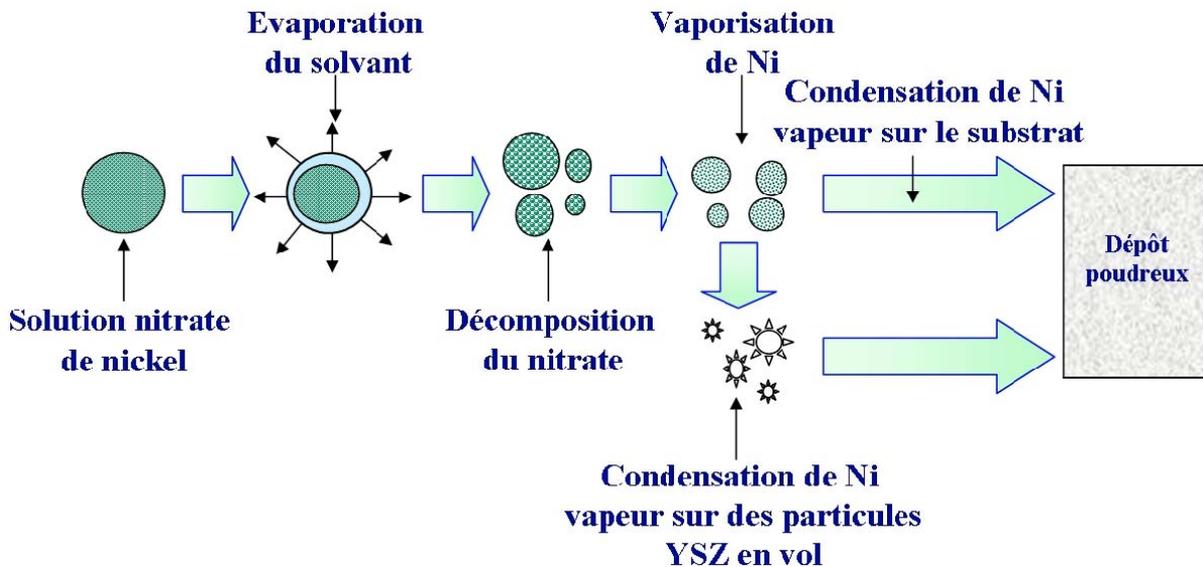


Fig. IV.4 : Mécanisme II traitement Précurseur.

#### IV.2.1.3 Dispositif d'injection

Le dispositif expérimental utilisé est semblable à celui décrit dans le § II.3.1, à l'exception de l'injecteur qui est un modèle commercial distribué par Emani. Ce dernier diffère principalement par son diaphragme d'injection, de diamètre supérieur à celui décrit dans le § II.3.3.1 (150  $\mu\text{m}$ ), et qui est de 200  $\mu\text{m}$ . Ce dernier a été choisi pour éviter les colmatages observés avec l'injecteur 150  $\mu\text{m}$  dans le cas de l'injection de la solution de nitrate chargée à 25% en masse. Ce diaphragme en acier inoxydable se positionne sur deux corps en acier inoxydable possédant une ou deux entrées (disposés en Y) (Fig. IV.5).

Le dispositif à entrée double en Y permet d'injecter deux fluides simultanément pour réaliser des mélanges, ou séparément au moyen des électrovannes. Pour cela, un des réservoirs est relié directement à cet injecteur sans passer par le mélangeur décrit sur la Fig. II.11.

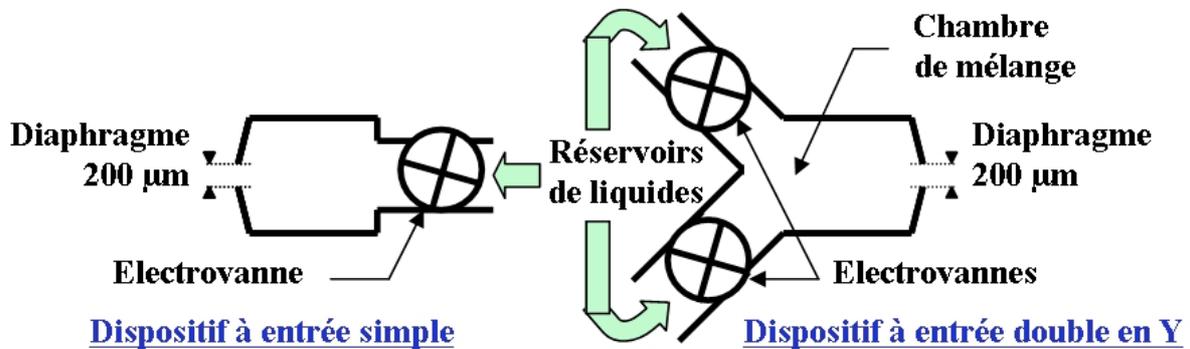


Fig. IV.5 : Représentation schématique de l'injecteur mécanique, à corps en Y, de diamètre de diaphragme 200µm.

## IV.2.2 Résultats

### IV.2.2.1 Caractérisation de l'injecteur

L'injecteur a été préalablement étalonné. Ainsi, les valeurs du débit et de la vitesse (Eqn. II.5) du liquide (suspension et éthanol et solution de nitrate de nickel) sont connues en fonction de la pression qui règne à l'intérieur des réservoirs (Tableau III.3).

Tableau IV.3 : Mesures du débit massique et volumique et calcul de la vitesse du jet de liquide, en fonction de la pression d'injection de l'injecteur 200 µm.

| Pression P des réservoirs (MPa)   | 0,05       | 0,1  | 0,2  | 0,3  | 0,4  | 0,5  | 0,6  |      |
|---|------------|------|------|------|------|------|------|------|
| $\sqrt{P} (\sqrt{MPa})$   | 0,22       | 0,32 | 0,45 | 0,55 | 0,63 | 0,71 | 0,77 |      |
| Débit massique<br>( $\times 10^{-4} \text{ kg.s}^{-1}$ )                | Ethanol    | 1,95 | 2,38 | 3,19 | 3,97 | 4,55 | 5,22 | 5,47 |
|   | Suspension | 1,67 | 2,5  | 3,2  | 3,97 | 4,5  | 5,07 | 5,57 |
|   | Solution   | -    | 2,44 | 3,34 | 4,0  | 5,22 | 5,37 | 5,8  |
| Débit volumique<br>( $\times 10^{-7} \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$ )       | Ethanol    | 2,58 | 3,08 | 4,08 | 5,17 | 6,0  | 6,83 | 7,17 |
|   | Suspension | 2,25 | 3,17 | 3,91 | 5,17 | 5,83 | 6,5  | 7,0  |
|   | Solution   | -    | 2,83 | 3,75 | 4,67 | 5,83 | 6,0  | 6,5  |
| Vitesse ( $\text{m.s}^{-1}$ )<br>(calculée au moyen de l'équation II.5) | Ethanol    | 7,9  | 9,6  | 12,9 | 16   | 18,4 | 21,1 | 22,1 |

|  |            |     |     |      |      |      |      |      |
|--|------------|-----|-----|------|------|------|------|------|
|  | Suspension | 6,5 | 9,7 | 12,4 | 15,4 | 17,5 | 19,7 | 21,6 |
|  | Solution   | -   | 8,8 | 12,1 | 14,5 | 18,8 | 19,4 | 21   |

La Fig. IV.6 présente la comparaison de la vitesse du jet de liquide en fonction de la taille du diaphragme et de la nature du liquide en fonction de la racine carrée de la pression régnant dans les réservoirs. Dans tous les cas, les vitesses sont bien des fonctions linéaires de la racine carrée de la pression (§ III.4.2.1). Les vitesses de jet dans le cas du diaphragme de 200  $\mu\text{m}$  sont, comme attendu, moins importantes que pour celui de 150  $\mu\text{m}$ .

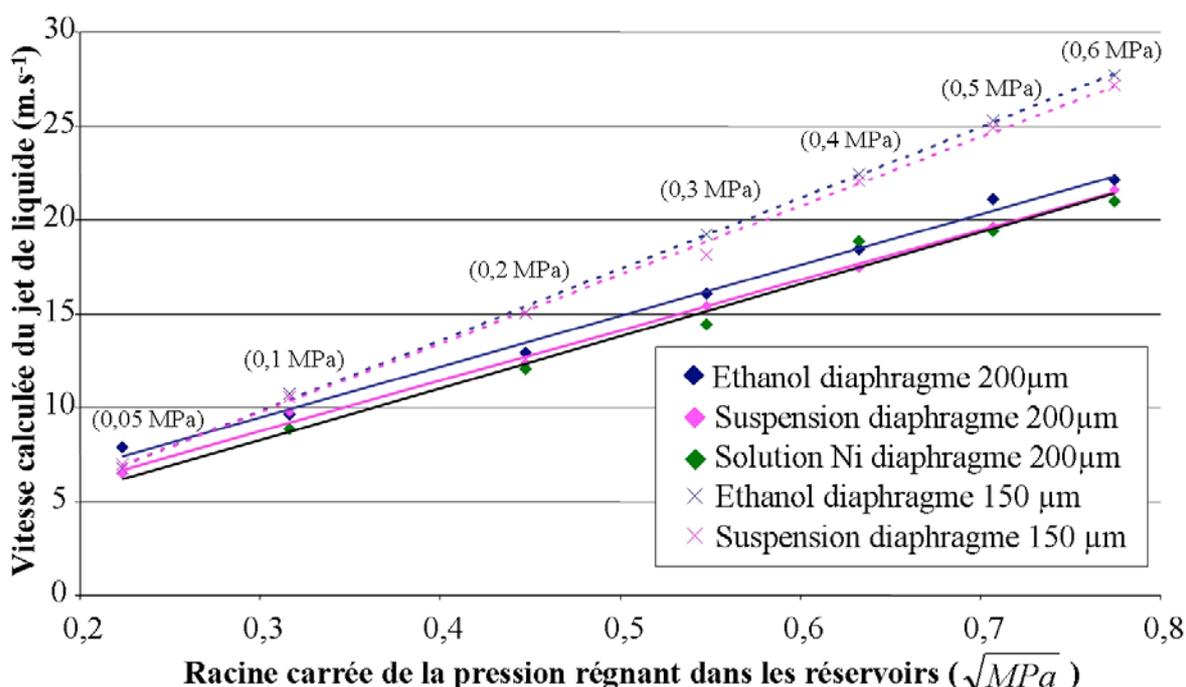


Fig. IV.6 : Comparaison de la vitesse du jet de liquide en fonction de la taille du diaphragme et de la nature du liquide, calculée à partir du débit massique, en fonction de la racine carrée de la pression régnant dans les réservoirs.

#### IV.2.2.2 Suspension Ni-Y.S.Z.

La réalisation d'une suspension stable de zircone yttrée seule ne présentant pas de difficulté majeure. Nous avons donc préalablement souhaité étudier la suspension de Ni seul avant de réaliser un mélange plus complexe de Ni-Y.S.Z. (mélange de poudre métallique et céramique). Cette étude a été initiée par une étude de sédimentation.

Quel que soit le dispersant et la concentration utilisés, on observe une rapide sédimentation des suspensions de Ni comme illustré sur la Fig. IV.7. Cette sédimentation est probablement due à la densité du nickel ( $8900 \text{ kg.m}^{-3}$ ) ainsi qu'à une agglomération de la

poudre observée sur l'analyse de distribution granulométrique effectuée sur une des suspensions environ 2 min après sa conception (Fig. IV.13). En effet, la poudre de Ni de type 110 qui avait au départ une taille moyenne de particule de 1,1  $\mu\text{m}$ , présente d'après cette analyse une distribution comprise entre 1 et 100  $\mu\text{m}$ .

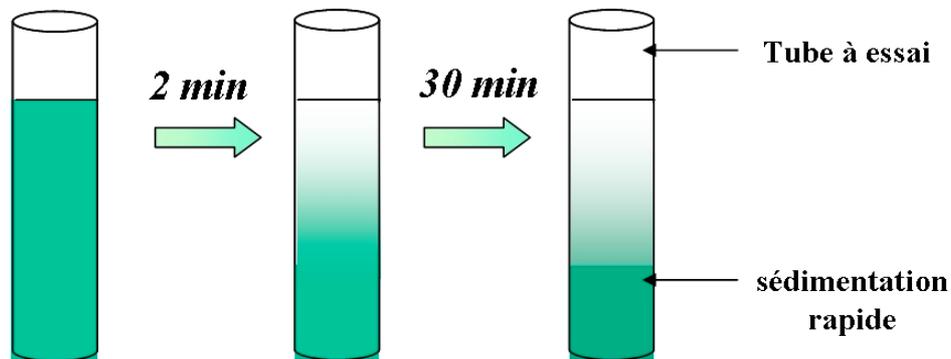


Fig. IV.7 : Représentation schématique de la sédimentation de la suspension de Ni.

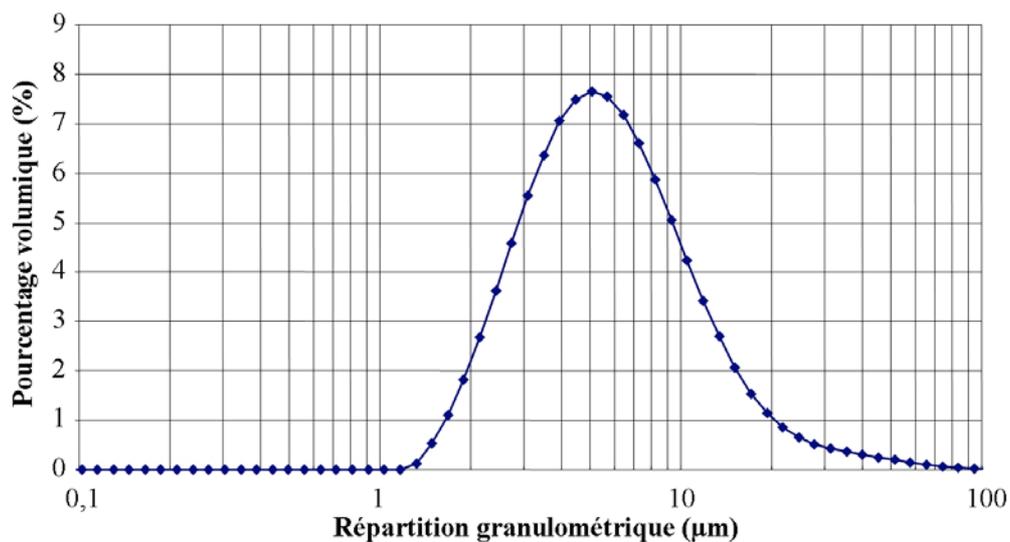


Fig. IV.8 : Distribution granulométrique en volume d'une suspension de Ni chargée à 7% massique (2,5% de dispersant Beycostat C213) deux minutes après sa conception.

Afin de favoriser la dispersion du nickel en suspension, une préoxydation de la poudre de Ni a été effectuée, afin de favoriser l'adsorption en surface des chaînes polymères entrant dans la composition des différents dispersants. Une analyse thermogravimétrique (A.T.G.) sous air a été faite sur la poudre de nickel afin de déterminer la température à partir de laquelle cette dernière commence à s'oxyder (Fig. IV.9). La poudre de nickel commence à s'oxyder aux alentours de 170°C.

Le but est d'oxyder le nickel uniquement en surface et non en profondeur. La préoxydation de la poudre de Ni a donc été réalisée à 170°C sous air. Les vitesses de montée et descente en température ont été fixées à 5 °C.min<sup>-1</sup> avec un palier de 15 minutes à 170°C. Ce délai est en théorie suffisamment long pour une oxydation complète de surface. Après traitement thermique, la poudre préoxydée a été mise en suspension comme précédemment. Les résultats obtenus sont semblables aux précédents, c'est à dire une sédimentation rapide de la suspension, cette dernière apparaît cependant légèrement plus tard (1h30min au lieu d'une trentaine de minutes sans préoxydation). La stabilité des suspensions est insuffisante pour pouvoir utiliser la suspension de Ni seul ou en mélange, avec le procédé utilisé dans cette étude.

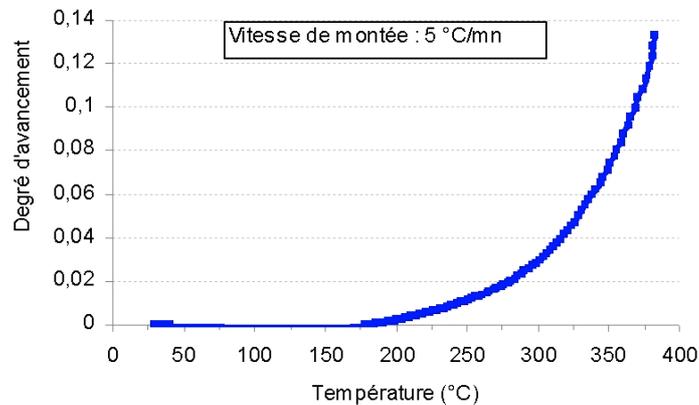


Fig. IV.9 : Diagramme d'oxydation de la poudre de nickel par analyse thermogravimétrique.

#### IV.2.2.3 Solution Ni

La solution de nickel utilisée est chargée à 27,7% massique de nitrate de nickel. Cette dernière a été mélangée, dans des proportions 50/50, avec des suspensions de zircone à base de poudre Tosoh brute et Médipur broyée micronique chargée à 7 % massique (2% massique de dispersant). Le mélange est ensuite soumis pendant deux minutes à une dispersion à la sonde ultra-sonore. On observe une démixion entre la suspension de zircone et la solution de Ni seulement 5 minutes après le mélange, comme décrit sur la Fig. IV.10.

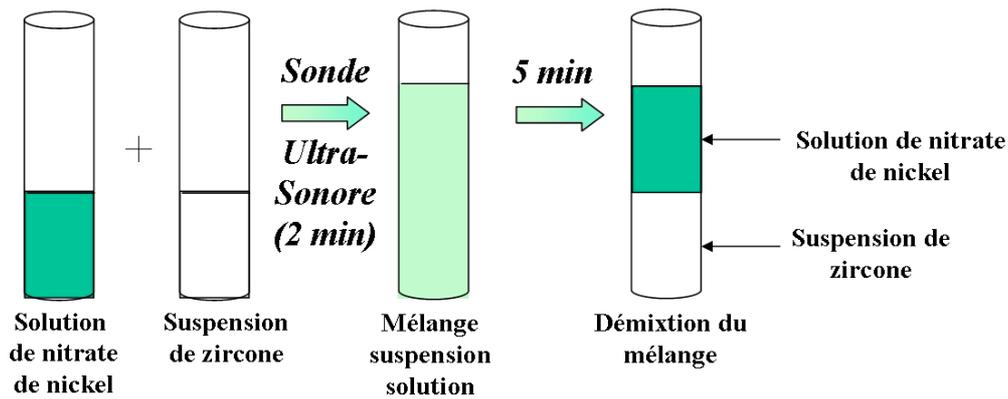


Fig. IV.10 : Représentation schématique de la démixion de la solution de Ni de la suspension de zirconium yttrée.

Du fait de cette instabilité du mélange, les suspensions d'Y.S.Z. et les solutions de nickel sont préparées et stockées séparément au niveau des réservoirs. Le mélange est réalisé au dernier instant, au niveau de l'injecteur au moyen du dispositif à entrée double en Y (décrit dans le § IV.1.2.3) comme décrit sur la Fig. IV.11. Ce dispositif permet de réaliser ainsi une co-projection de la solution de nickel et de la suspension de zirconium en évitant les problèmes de démixion du mélange. Cependant, la quantité de suspension et de solution injectée n'est pas proportionnelle. Ceci est certainement dû à la différence de viscosité entre les deux liquides (la viscosité de la solution de nitrate de nickel n'a pas pu être mesurée). On injecte en volume 2/3 de suspension pour 1/3 de solution. Or, à volume constant, la masse de Ni est proportionnelle à la masse d'Y.S.Z., la proportion massique de zirconium yttré par rapport au nickel n'est donc plus de 50/50 mais de 66,6/33,3 du fait des débits volumiques différents. Il est donc impossible avec le matériel existant d'injecter les deux liquides dans les mêmes proportions.

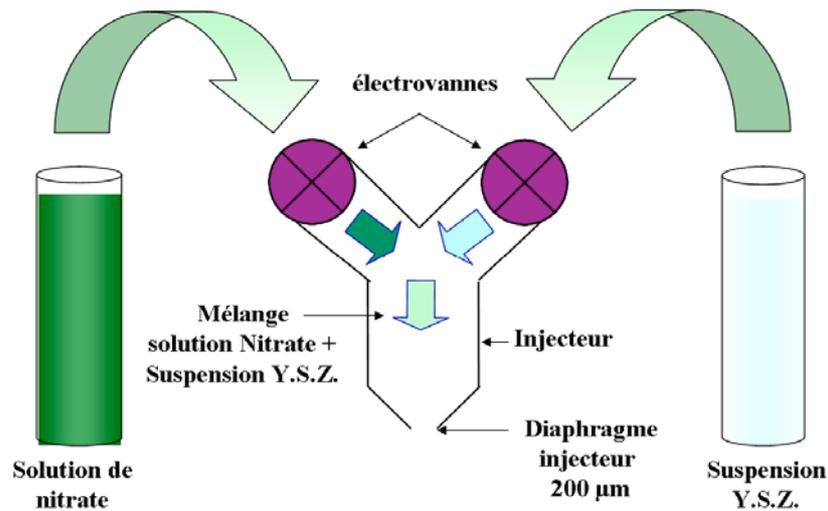


Fig. IV.11 : Injection mixte Suspension-Précurseur.

#### IV.2.2.4 Collecte des particules en vol

Compte tenu du fait que le dépôt à réaliser doit être à structure poreuse et des observations faites par J. Fazilleau [2], il a été déterminé que la distance de projection optimale est de 50 mm en sortie de tuyère. En effet, au-delà de cette distance, les cordons épais sont poudreux, ne respectant pas ainsi les critères d'intégrité mécanique du dépôt (I.2.2.3.b). Pour les mêmes raisons, cette étude préliminaire a été réalisée dans les conditions de projection N°1 (Tuyère de diamètre interne 6 mm, un mélange Ar-H<sub>2</sub> (45-15 L.min<sup>-1</sup>) et un courant d'arc 500 A), conditions moins favorables à la densification des dépôts. La pression d'injection a été fixée visuellement à 0,25 MPa, qui semble permettre une bonne injection.

Dans un premier temps, seule la solution de précurseur de nickel a été injectée. La collecte des particules correspondant à cette expérience (Fig. IV.12) montre uniquement la formation de quelques lamelles. Cette observation semble donc confirmer la présence du mécanisme 1 décrit sur la Fig. IV.3. Cependant, la quantité de lamelles récoltées semble limitée par rapport à la quantité de solution injectée et à la trace sur la lamelle de verre (trace noirâtre bien prononcée). Il y a donc certainement présence du mécanisme 2 décrit sur la Fig. IV.4. Cependant, le grandissement de la Fig. IV.12 n'est pas suffisant pour pouvoir observer la condensation du nickel à la surface.

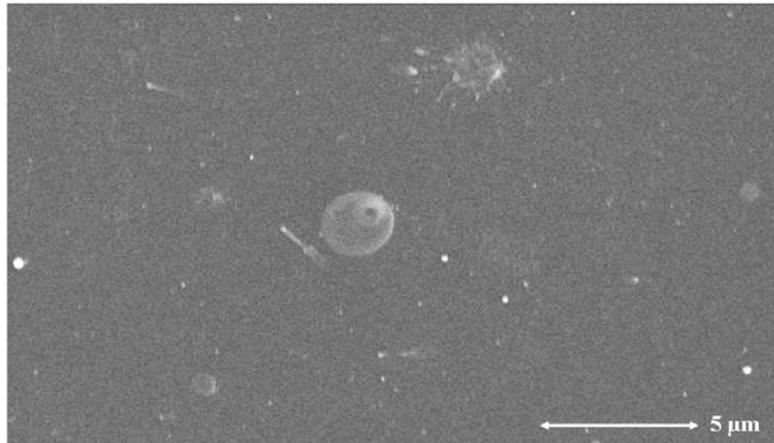


Fig. IV.12 : Collecte de particules de la solution de nitrate de nickel, dans les conditions de projection N°1, à 50 mm de sortie de tuyère et avec l'injecteur de liquide de diaphragme 200 μm.

La solution de nickel (chargée à 27,7 % massique) a été ensuite co-injectée avec la suspension de zircone yttrée à base de poudre Tosoh brute (chargée à 7 % massique). La différence de viscosité entre les deux liquides entraîne un débit volumique non proportionnel (2/3 de suspension pour 1/3 de solution). La collecte des particules correspondant à cette expérience (Fig. IV.13), montre une multitude de lamelles étalées. Cependant, il est impossible de différencier les lamelles de nickel de celles d'Y.S.Z., même avec les images réalisées en contraste chimique (B.S.E. § II.5.4). Seul l'aspect visuel de la trace laissée sur la lamelle de verre (grisâtre pour la co-projection au lieu de blanchâtre pour la suspension ou noirâtre pour la solution) ainsi que l'évolution du débit dans les réservoirs confirment la présence du dépôt mixte de nickel et de zircone yttrée.

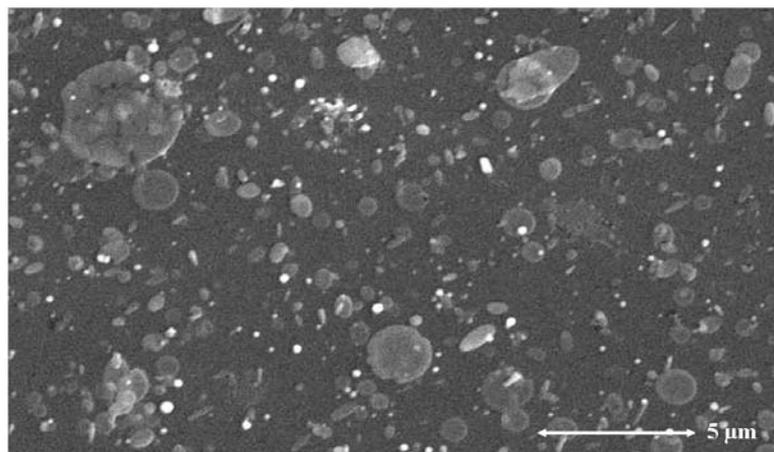


Fig. IV.13 : Collecte de particules de la co-projection de la solution de nitrate de nickel et de la suspension Tosoh brute, dans les conditions de projection N°1, à 50 mm de sortie de tuyère et avec l'injecteur de liquide de diaphragme 200 μm.

#### IV.2.2.5 Mise au point de dépôts finement structurés en Ni-YSZ

Comme pour la collecte des particules, les dépôts ont été réalisés avec le nitrate de nickel seul, puis en co-projection avec une suspension de zircone yttrée, afin de mieux appréhender les mécanismes de construction des dépôts.

##### IV.2.2.5.a Précurseur de Ni seul

La solution de nitrate a été injectée dans les conditions de projection N°1 (tuyère de diamètre interne 6 mm, un mélange Ar-H<sub>2</sub> (45-15 L.min<sup>-1</sup>) et un courant d'arc de 500A) et collectée à 50 mm de sortie de tuyère. Lors de la réalisation du dépôt, on a pu observer un nuage important (probablement de vapeur de nickel) autour du substrat lors de l'interception (Fig. IV.14).

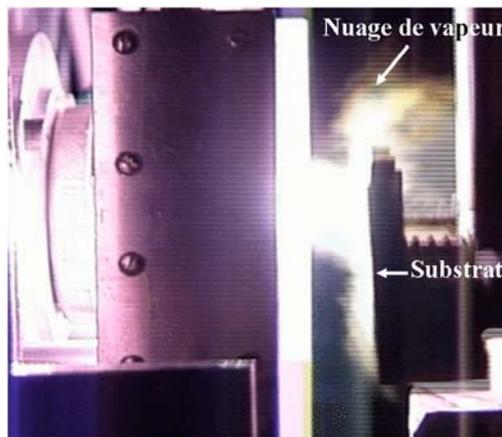
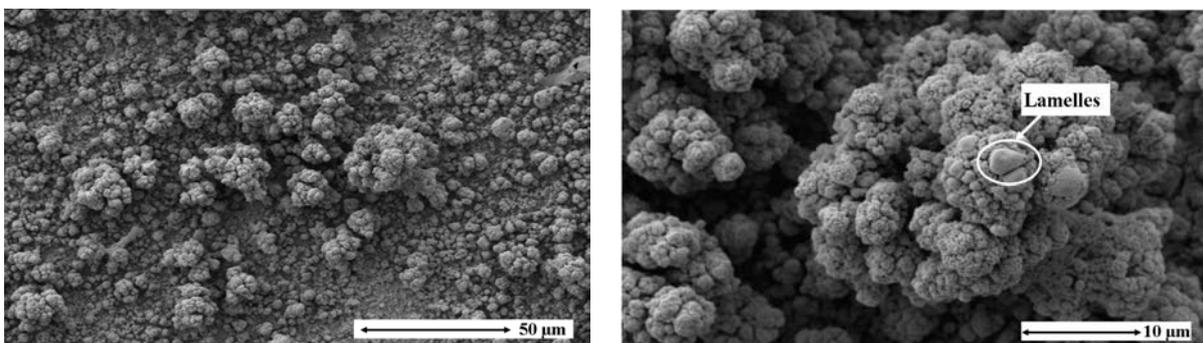


Fig. IV.14 : Visualisation des vapeurs de Ni entourant le substrat au moment de l'interception.

La Fig. IV.15a, représentant l'observation de la surface du dépôt de nickel, montre que celle-ci est irrégulière avec des amas plus ou moins importants. Sur la Fig. IV.15b, on observe quelques lamelles disséminées en très faibles quantités au sein d'une structure en îlot ressemblant à un cervelet, plus visible sur la Fig. IV.15c.



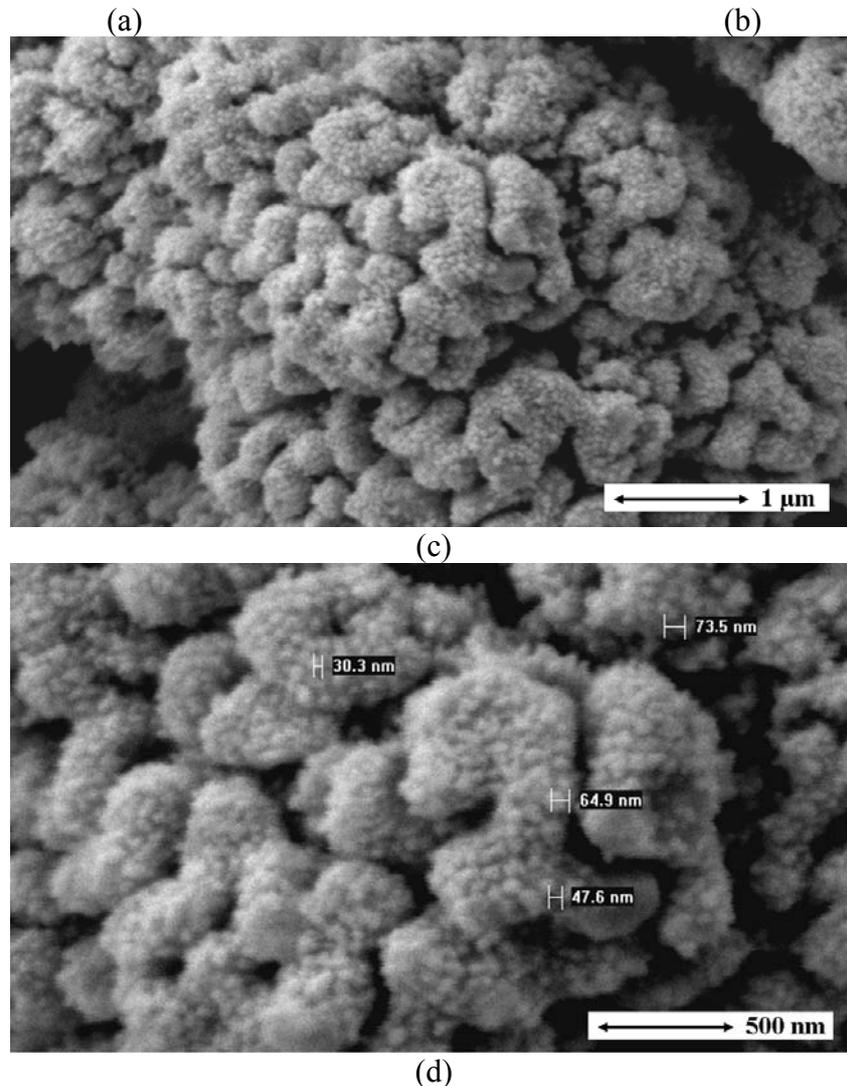


Fig. IV.15 : Dépôts de nickel vu de dessus à différents grossissements et réalisé dans les conditions de projection N°1, à 50 mm de sortie de tuyère, avec une pression d'injection de 0,25 MPa et l'injecteur de 200 μm.

Une observation à un grossissement encore plus important de cette structure (Fig. IV.15d) montre une structure secondaire, constituant la structure en îlot, encore plus fine composée de petits grains duveteux. Cette structure inhomogène provient donc principalement de la condensation de la vapeur de nickel sur le substrat (nucléation hétérogène). Sur les rares lamelles présentes, on peut également voir quelques unes de ces particules duveteuses en surface.

Du fait de la quantité très faible des gros amas et des propriétés mécaniques de l'ensemble, aucune coupe transversale de ce dépôt n'a pu être réalisée.

La solution de nitrate et la suspension d'Y.S.Z. (Tosoh brute) ont été co-projetées dans les conditions de projection N°1 (tuyère de diamètre interne 6 mm, un mélange Ar-H<sub>2</sub> (45-15 L.min<sup>-1</sup>) et un courant d'arc de 500A) et collectées à 50 mm de sortie de tuyère.

Des vues de dessus du dépôt, obtenues à différents grossissements (Fig. IV.16), ont d'abord été réalisées. La Fig. IV.16a montre une structure régulière et très poreuse, constituée d'amas de tailles plus ou moins importantes (d'environ 20 µm à 50 µm de diamètre) très proches les uns des autres, formant ainsi un réseau d'anfractuosités. Un plus fort grossissement de ces amas (Fig. IV.16b) révèle une structure ne ressemblant ni à un empilement de lamelle, ni à la structure observée dans le cas de l'injection de précurseur de nickel seul (Fig. IV.15b).

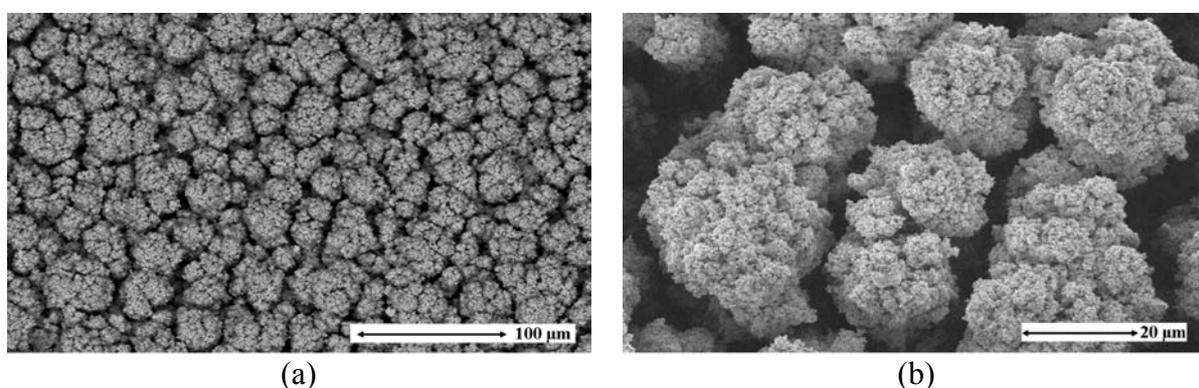


Fig. IV.16 : Dépôts mixtes Ni-Y.S.Z. vu de dessus à différent grossissement et réalisé par co-projection de solution de nitrate de nickel et suspension de la poudre Tosoh brute, dans les conditions de projection N°1, à 50 mm de sortie de tuyère, avec une pression d'injection de 0,25 MPA et l'injecteur de 200 µm.

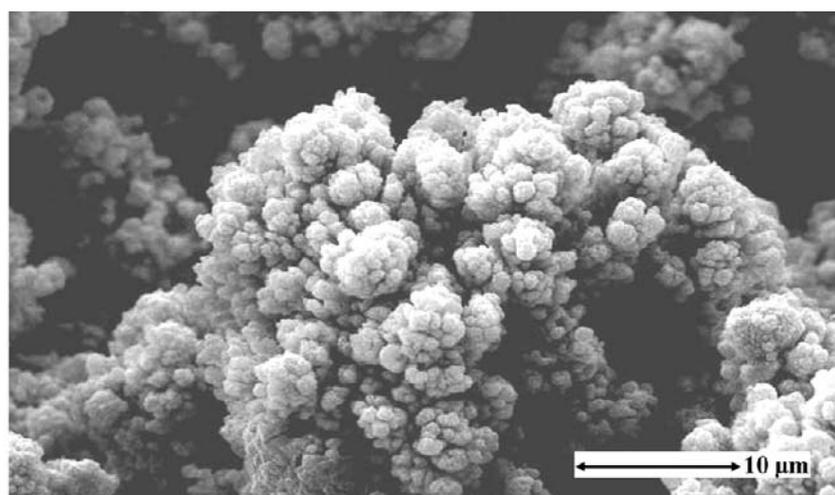


Fig. IV.17 : Dépôt identique à celui de la Fig. IV.16 suivant un angle d'observation différent (angle de 60° par rapport à la verticale).

Une observation de ces agglomérats suivant un angle d'environ 60° par rapport à la verticale permet de mettre en valeur la structure de ces amas (Fig. IV.17). Cette micrographie montre une croissance globulaire de l'amas, ressemblant à un « chou-fleur ». Cette microstructure semble poreuse et elle présente une très grande surface de contact.

Une coupe transversale de ce dépôt est présentée sur la Fig. IV.18. Cette micrographie révèle la structure en amas ainsi que les anfractuosités observés sur les vues de dessus. La structure générale est très poreuse. Cependant, les anfractuosités entourant les amas ne s'étendent pas jusqu'au substrat. Une épaisseur d'une vingtaine de microns entre le substrat et la structure en amas, présente une microstructure homogène et poreuse.

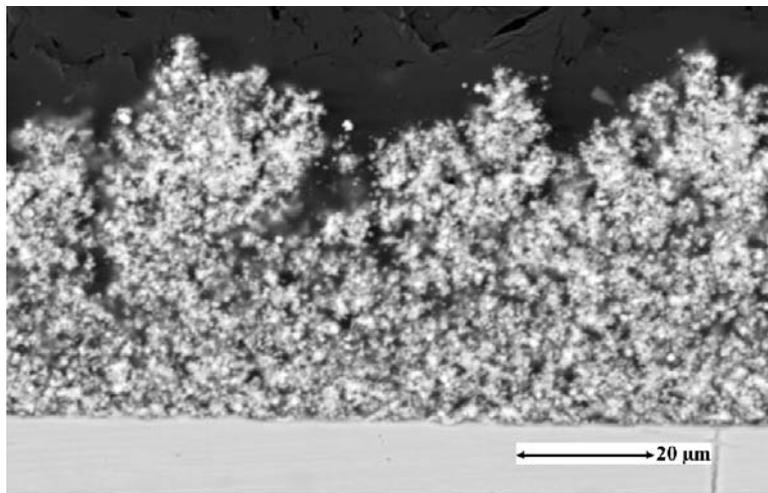


Fig. IV.18 : Coupe transversale du dépôt de la Fig. IV.16.

Des analyses spectrométriques, par dispersion d'énergie des rayons X (E.D.S.) (Fig. IV.19), ont été réalisées au microscope électronique à balayage sur une zone de la coupe transversale du dépôt de Ni-Y.S.Z. (de la Fig. IV.18). Cette technique permet d'obtenir une cartographie des différents éléments et de visualiser leur répartition dans le dépôt. Les Fig. IV.19b et c montrent respectivement une distribution homogène de la zirconie et du nickel dans le dépôt.

La structure générale de ce dépôt est donc très favorable à son utilisation en tant qu'anode de pile à combustible. En effet, elle est très poreuse et offre une surface de réaction importante. De plus les anfractuosités pourraient permettre à l'hydrogène de pénétrer en profondeur dans le dépôt et à la vapeur d'eau de s'évacuer. La répartition homogène du nickel

et de la zircone yttrée dans le dépôt semble également très favorable à son activité catalytique et devrait permettre ainsi une oxydation électrochimique efficace.

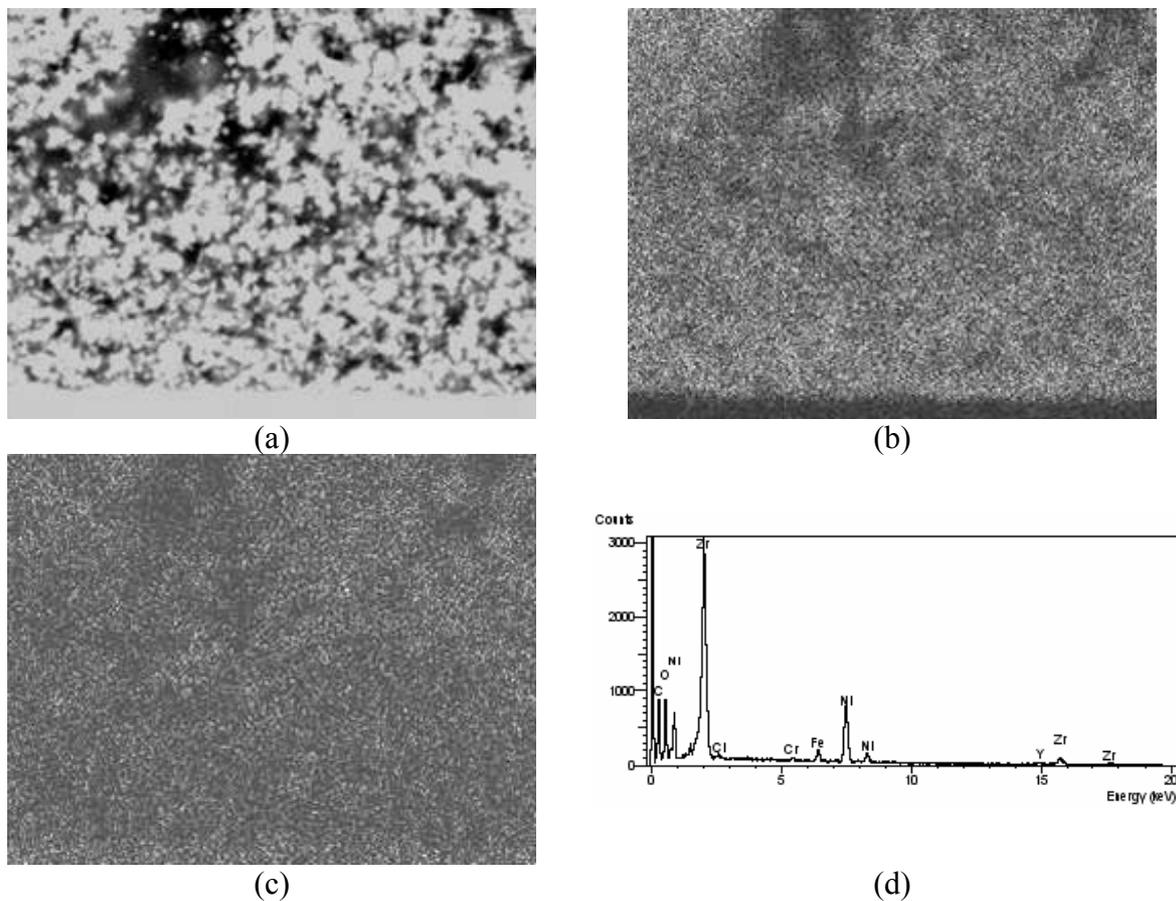


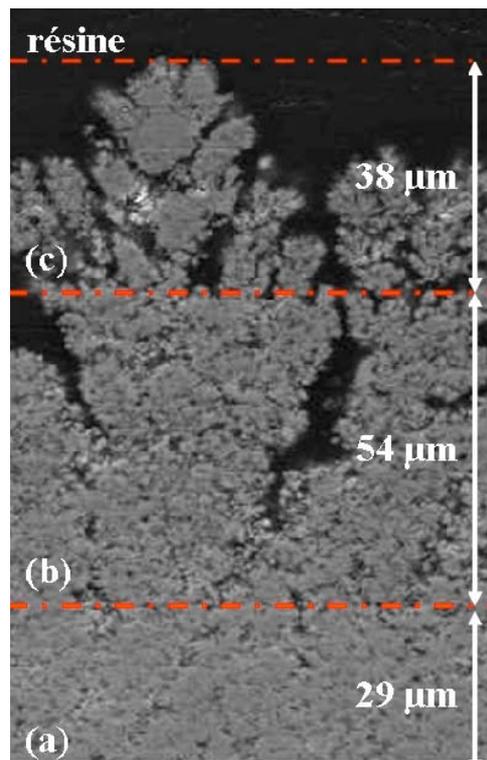
Fig. IV.19 : Cartographie E.D.S. d'une zone du dépôt de la Fig. IV.18, (a) Analyse B.S.E., (b) cartographie d'Y.S.Z., (c) cartographie du nickel et (d) diagramme E.D.S.

Cependant, des études complémentaires doivent-êtré réalisées pour vérifier si le nickel jouera bien son rôle de transport depuis la zone de réaction jusqu'au collecteur de courant (continuité de la structure nickel). De plus, il faudra vérifier si cette structure très poreuse possède des propriétés de tenue mécanique suffisantes.

Des essais avec une co-projection de solution de nitrate et une suspension à base de poudre Médipur micronique ont été réalisés dans des conditions de projection identiques au cas précédent. Afin d'étudier la réalisation d'assemblages de dépôts de structures et de natures différentes, cette projection a été réalisée en trois étapes, sans interruption. La suspension d'Y.S.Z. a d'abord été projetée seule pendant 25 min à 40 mm de sortie de tuyère, puis en co-projection avec la solution de nitrate de nickel à 50 mm de sortie de tuyère pendant une

durée identique et enfin le précurseur de Ni a été projeté seul pendant 10 min à la même distance de projection, réalisant ainsi un assemblage de trois couches consécutives.

Le dépôt tri-couches est présenté sur la Fig. IV.20. La micrographie du dépôt dans son intégralité présente une bonne interconnection entre les différentes couches. Ceci est très prometteur pour la réalisation de la pile à combustible à électrolyte solide. La coupe de la couche de nickel seul, Fig. IV.20a, qui n'avait pu être réalisée précédemment, présente une structure relativement dense à cœur et très torturée en surface, avec d'importantes colonnes de porosités délimitant des arborescences dendritiques. La couche mixte Ni-Y.S.Z., Fig. IV.20b, présente une structure générale assez semblable à celle observée sur la Fig. IV.18 (amas + anfractuosités), mais avec une microstructure plus dense dans l'ensemble. Le dépôt d'Y.S.Z. seul, Fig. IV.20c, montre une microstructure moins dense que ceux réalisés dans des conditions identiques avec l'injecteur 150  $\mu\text{m}$ . Cependant, les conditions de projections n'ont pas encore été optimisées pour réaliser des dépôts denses avec cet injecteur.



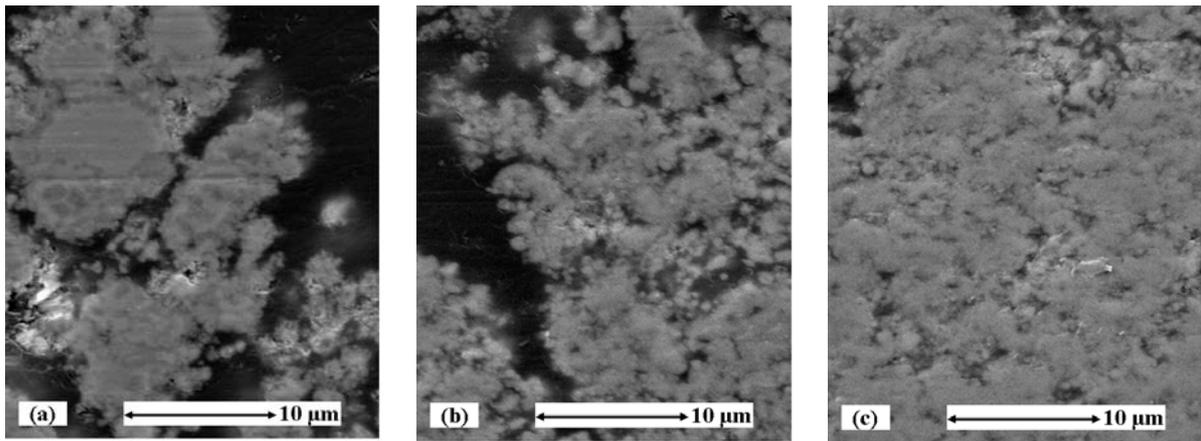


Fig. IV.20 : Micrographie de la coupe du dépôt tri-couche Y.S.Z./Ni-Y.S.Z./Ni réalisé avec la solution de nitrate de nickel (27,7 % massique) et une suspension de poudre Médipur broyée micronique (7 % massique) dans les conditions N°1 de projection.

La Fig. IV.21 présente la comparaison entre la co-projection de Ni et d'Y.S.Z. réalisée à partir d'une suspension à base de poudre à large répartition granulométrique (Tosoh brute) ou d'une poudre à répartition granulométrique resserrée (Médipur broyée micronique). Le dépôt réalisé avec la poudre Tosoh brute (Fig. IV.21a) présente une microstructure très poreuse qui favorise les réactions électrochimiques mais qui réduit ses propriétés mécaniques. En comparaison, le dépôt réalisé avec la poudre Médipur présente une microstructure moins poreuse, qui favorise ses propriétés mécaniques mais réduit également la surface de réactions électrochimiques. Des études ultérieures devront donc être menées pour déterminer la microstructure la plus adaptée à son utilisation en tant qu'anode pour S.O.F.Cs.

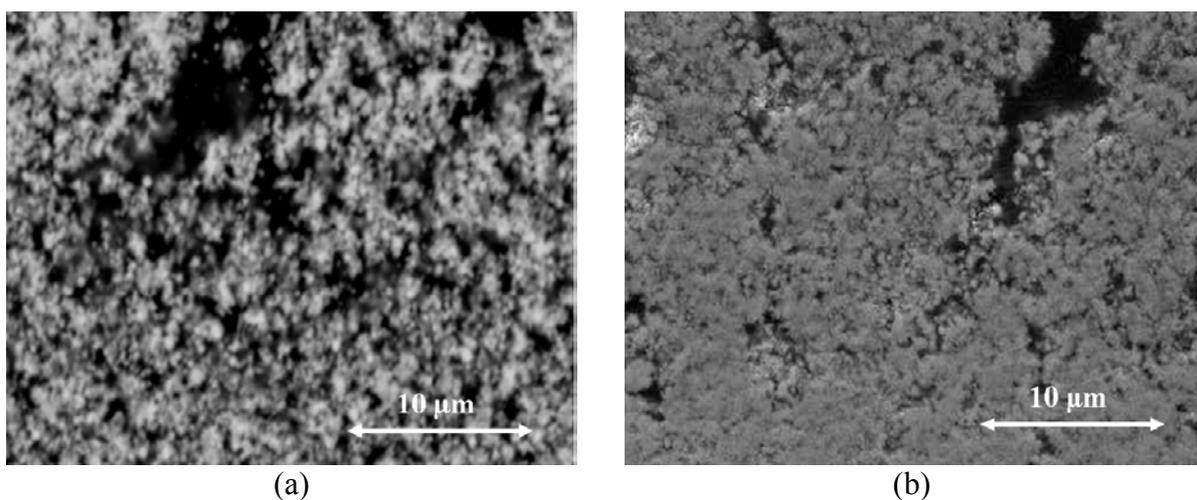


Fig. IV.21 : Comparaison de la microstructure du dépôt mixte Ni-Y.S.Z. réalisé par co-projection de solution de nitrate de nickel et deux suspensions de zircone : (a) Suspension Tosoh brute et (b) suspension Médipur broyée micronique.

### IV.3 Conclusion sur l'étude préliminaire de la réalisation des électrodes et d'assemblage multicouches

La réalisation de la cathode au moyen d'une suspension de poudre pérovskite ( $\text{LaMnO}_3$ ) dopée en oxyde de manganèse (20% en masse), ainsi que de l'anode par co-projection de précurseur liquide de nickel et de suspension de zircone yttriée, est très prometteuse malgré le fait que ces travaux ne soient pas encore aboutis.

Les travaux de C. Monterrubio Badillo ont montrés qu'il était possible d'obtenir des dépôts de pérovskite  $\text{LaMnO}_3$  pure à 95% (valeur pouvant certainement être encore optimisée) par injection de suspension dans un jet de plasma d'arc soufflé à pression atmosphérique, en dépit des difficultés liées à la nature chimique du matériau. Un travail reste également à faire pour optimiser la microstructure de la cathode (porosité) à son utilisation.

Les travaux effectués sur l'anode ont montré que la réalisation de suspension de nickel était très difficile, cependant, l'utilisation d'un précurseur liquide de nickel donne d'excellents résultats. La non-miscibilité de la solution de nickel et de la suspension de zircone yttriée implique l'utilisation d'une co-injection des deux liquides. L'utilisation d'un injecteur en Y (Fig. IV.5) donne des résultats satisfaisants, mais ne permet pas de contrôler facilement la proportion des liquides injectés. Cependant, les dépôts réalisés présentent une microstructure adaptée à son utilisation en tant qu'électrode de pile à combustible et le nickel est présent de manière homogène. De plus, la granulométrie de la poudre Y.S.Z. entrant dans la composition de la suspension permet de contrôler la microstructure. Une poudre à large répartition granulométrique (Tosoh brute) permet la réalisation d'une structure très poreuse, tandis qu'une poudre à granulométrie resserrée permet d'obtenir une structure moins poreuse mais aux propriétés mécaniques supérieures. La réalisation de tests de conductivité électrique et de résistance mécanique reste cependant à effectuer pour valider les dépôts ainsi obtenus. L'utilisation de deux injecteurs semble être un développement intéressant de la co-projection dans le cadre de la validation des dépôts. Ceci permettrait de contrôler efficacement le débit de chaque liquide et donc la proportion d'Y.S.Z. et de Ni dans le dépôt. La réalisation de gradients de concentration dans l'anode serait alors possible.

Enfin, les premiers essais sur la réalisation de dépôts multi-couches cathode/électrolyte ou électrolyte/anode sont également prometteurs, la liaison entre les

couches étant a priori excellente. De plus, la réalisation de ces assemblages étant faite en continu (un seul tir), les changements de microstructure se font progressivement (dense-poreux). Ceci est favorable pour éviter une délamination des couches, en accommodant ainsi les coefficients de dilatation thermique existant entre les différents matériaux, lors des nombreuses montées et descentes en température liées au fonctionnement de ce genre de pile à combustible. L'utilisation de 2 à trois injecteurs permettrait d'adapter les conditions de projection à la nature des liquides projetés ainsi qu'aux diamètres des injecteurs, et donc réaliser en un seul tir les différentes couches de manière optimale.

**Cinquième partie**  
**Conclusions et perspectives**



## V Conclusions et perspectives

Les piles à combustibles à électrolyte solide haute température (Solid Oxide Fuel Cell : S.O.F.Cs) sont une source énergétique séduisante afin de trouver une alternative aux énergies d'origine fossile, polluantes et aux ressources mondiales déclinantes. Cependant, cette technologie possède des coûts de production encore prohibitifs. Afin de rendre les S.O.F.Cs plus séduisantes, il faut réduire ces coûts en réalisant l'intégralité de la pile, par un même et unique procédé permettant d'obtenir des dépôts céramiques denses et imperméables au gaz de faibles épaisseurs (5-20  $\mu\text{m}$ ) pour l'électrolyte et des dépôts poreux plus épais (200-500 $\mu\text{m}$ ) pour les électrodes.

La technique choisie pour atteindre cet objectif est le procédé d'injection de suspensions de céramiques dans un plasma d'arc soufflé à pression atmosphérique. Cette technique est développée depuis quelques années par le laboratoire Sciences des Procédés Céramiques et de Traitements de Surface de l'Université de Limoges (S.P.C.T.S.) pour la réalisation de couches minces céramiques finement structurées. Elle possède l'avantage de permettre la réalisation des dépôts avec une vitesse bien supérieure (un à deux ordres de grandeur) à celles des autres techniques de dépôts de couches minces et de pouvoir s'installer facilement sur des installations de projection thermique par torche à plasma déjà existantes.

L'objectif premier de ces travaux de recherche était la mise au point du procédé d'élaboration de la couche dense électrolytique en zircone yttrée, d'une épaisseur comprise entre 5 et 20  $\mu\text{m}$ . Ceci va de pair avec la compréhension des phénomènes mis en jeu (plasma, injection de liquide, pénétration du jet de liquide et traitement de la suspension dans le plasma,...), et des modèles simples ont été utilisés pour expliquer les résultats expérimentaux. Une bonne compréhension de ces paramètres est en effet nécessaire afin de déterminer les plus pertinents pour l'obtention de jets de liquide et de plasma les mieux adaptés au procédé et aux résultats souhaités.

Le second objectif était de réaliser une étude préliminaire sur la réalisation des deux autres constituants de la pile (la cathode en  $\text{LaMnO}_3$  (travaux réalisés en collaboration avec C. Monterrubio Badillo) et l'anode en cermet nickel/zircone yttrée), ainsi que la réalisation

de l'assemblage de ces différentes couches (électrolyte-cathode, électrolyte-anode par exemple). La cathode ainsi que l'anode doivent présenter une microstructure poreuse et une épaisseur d'une centaine de micromètre.

Compte tenu de la bibliographie des travaux antérieurs sur l'injection de liquide dans un plasma, et plus particulièrement ceux réalisés par K. Wittmann-Ténèze [1] et J. Fazilleau [2] du S.P.C.T.S., les paramètres influents étudiés ont été les conditions de projection plasma, au nombre desquels, les paramètres de fonctionnement de la torche, les flux thermiques imposés au substrat, la qualité de l'injection et l'influence de la nature des poudres utilisées pour la réalisation des suspensions.

Dans le procédé d'injection de particules microniques ou submicroniques en suspension, comme dans le comportement de la suspension dans le plasma, l'influence de la granulométrie de la poudre est très importante. Différentes techniques, telles que la sédimentation ou le broyage par attrition, ont été étudiées pour réaliser des poudres nanométriques ou microniques (agglomérées ou non) à distributions granulométriques resserrées. Les résultats montrent qu'il est possible de resserrer la granulométrie de poudres commerciales existantes à large distribution granulométrique par sédimentation, ou de générer de nouvelles poudres à partir de poudre de granulométrie supérieure par broyage-attrition. Le solvant choisi pour la réalisation des suspensions est l'éthanol, qui possède l'avantage de se fragmenter et de se vaporiser facilement par rapport à l'eau notamment. Les différentes suspensions de zircone yttrée ont donc été réalisées dans l'éthanol, avec une charge massique de 7% en poudre et de 2% en dispersant par rapport à la masse de poudre mise en suspension (Beycostat C213). Ces quantités ont été déterminées au moyen d'études rhéologiques et de sédimentation sur la poudre commerciale Tosoh dite nanométrique mais à large distribution ( $100 \text{ nm} < d < 3 \text{ }\mu\text{m}$ ). Elles ont été ensuite appliquées aux diverses poudres produites : la Tosoh sédimentée micronique ( $1 \text{ }\mu\text{m} < d < 3 \text{ }\mu\text{m}$ ), la Médipur broyée micronique ( $0,8 < d < 3 \text{ }\mu\text{m}$ ) et la Tosoh sédimentée nanométrique ( $100 \text{ nm} < d < 200 \text{ nm}$ ). Notons que pour cette dernière poudre, les paramètres de la suspension auraient du être redefinis, ce que nous n'avons malheureusement pas eu le temps de faire.

La compréhension des résultats expérimentaux ne peut se faire correctement sans une étude préliminaire du fonctionnement des torches à plasma (paramètres statiques et dynamiques). Le choix du dispositif de projection s'est porté sur une torche PTF4 de Sultzer

Metco associée à une tuyère de diamètre interne de 6 mm (matériel utilisé en conditions industrielles au C.E.A. le Ripault) et trois conditions de projection ont été a priori sélectionnées en fonction des tailles des poudres traitées. Les deux premières conditions, pour des poudres à dominante micronique, correspondent à une intensité de courant d'arc de 500 A, associée à un mélange plasmagène binaire d' Ar-H<sub>2</sub> (45-15 L.min<sup>-1</sup>) ou un mélange ternaire d'Ar-H<sub>2</sub>-He (40-10-50 L.min<sup>-1</sup>). Toutes les deux présentent une forte enthalpie, respectivement de 17,9 MJ.kg<sup>-1</sup> et de 22,3 MJ.kg<sup>-1</sup>. Cependant, au plan dynamique, la tension moyenne du mélange binaire est de 69,4 V avec des variations de tension de 85,7 % et une fréquence de fluctuation de 4200 Hz. Dans le cas du mélange ternaire, la tension moyenne est de 75,1 V avec des variations de tension de 58,7 % et une fréquence de fluctuation de 5000 Hz (jet légèrement plus stable que le mélange Ar-H<sub>2</sub>). La troisième condition, pour des poudres nanométriques (< 0,3 μm), est un mélange Ar-He (40-80 L.min<sup>-1</sup>) associé à un courant d'arc de 300 A, ce qui induit une enthalpie massique (13,0 MJ.kg<sup>-1</sup>) plus faible que les deux conditions précédentes. De plus, il s'agit d'un jet de plasma très stable, puisque sa tension moyenne est 62 V avec des variations de tension de seulement 16,1 % (fréquence de fluctuation de 5000 Hz). Les vitesses moyennes du jet plasma ont pu être estimées en utilisant un modèle d'écoulement compressible isentropique du plasma dans une tuyère. La vitesse moyenne la plus faible est observée pour le mélange Ar-H<sub>2</sub> avec 1312 m.s<sup>-1</sup>, tandis que la plus grande est obtenue avec le mélange ternaire (1639 m.s<sup>-1</sup>). Le mélange Ar-He, malgré sa plus faible enthalpie massique, conserve une vitesse moyenne de 1425 m.s<sup>-1</sup> relativement importante, et même supérieure au mélange Ar-H<sub>2</sub>. Les flux de chaleur imposés aux substrats mesurés à 40 mm de sortie de tuyère (distance de tir optimale pour la réalisation de dépôt dense, déterminée par J. Fazilleau [1]) sont d'une vingtaine de MW.m<sup>-2</sup> pour le mélange Ar-H<sub>2</sub>, de 18 MW.m<sup>-2</sup> pour le mélange Ar-H<sub>2</sub>-He et de seulement 8 MW.m<sup>-2</sup> pour le mélange Ar-He. Ces valeurs, selon les conditions de projection, sont jusqu'à 10 fois plus importantes que pour la distance optimale de tir en projection conventionnelle (100 mm de sortie de tuyère). Ceci entraîne des problèmes de refroidissement et de contrôle de la température du substrat.

Les phénomènes liés à l'injection et à l'interception du jet de liquide par le plasma sont également des paramètres clés du procédé. Ceux-ci ont été étudiés au moyen de mesures et de modèles simples afin de déterminer des ordres de grandeurs et des temps caractéristiques. L'utilisation d'une caméra a permis d'observer (en l'absence de plasma) la fragmentation du jet de liquide en sortie de l'injecteur (diaphragme 150 μm). Les images

prises montrent que celle-ci intervient à une distance ( $> 18$  mm), légèrement supérieure à celle où le jet intercepte le jet de plasma ( $T > 8000$  K). Il s'agit donc d'un jet de liquide déjà perturbé (avec des « gouttes » comprises entre 150 et 300  $\mu\text{m}$ ) qui pénètre dans le plasma. La bonne pénétration du jet de suspension dans le plasma dépend de sa densité de quantité de mouvement, contrôlée par la pression régnant dans les réservoirs, par rapport à celle du plasma. L'utilisation d'une caméra spécifique (Spray Watch) couplée à un flash laser, a permis de montrer qu'une pression de 0,4 MPa, pour l'injecteur 150  $\mu\text{m}$ , était nécessaire pour obtenir une bonne pénétration du jet de liquide dans le jet de plasma. A cette pression, la vitesse du jet de liquide est de  $24,2 \pm 2,2$   $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ . Ceci correspond, dans nos conditions expérimentales, à une densité de quantité de mouvement 10 fois supérieure à celles des jets plasma considérés, alors qu'en projection conventionnelle l'optimum correspond aux deux quantités de mouvement quasi égales. Cette différence peut s'expliquer par le fait que le jet de suspension est fragmenté, au fur et à mesure de sa pénétration dans le jet de plasma, en gouttelette de plus en plus fine, où le solvant sera rapidement vaporisé. Un modèle simple de fragmentation a été utilisé sur une goutte de solvant (éthanol) de 225  $\mu\text{m}$  de diamètre (taille moyenne des gouttes contenues dans le jet de liquide au point d'interception avec la périphérie du plasma), afin de déterminer la taille des gouttelettes dans le jet plasma. La goutte initiale subit une fragmentation en chaîne, en tenant compte du profil de vitesse et de température du plasma, au fur et à mesure qu'elle se rapproche de l'axe du jet plasma. La distance radiale entre l'axe du jet plasma et sa périphérie est de 3 mm. Les résultats obtenus par exemple avec le jet Ar-H<sub>2</sub> (500 A) montrent que la fragmentation du jet de solvant intervient dès le 1<sup>er</sup> mm d'interception avec le plasma (confirmé par l'observation avec le Spray Watch), c'est à dire dans la zone dite froide du jet ( $T \cong 2000$  K). En effet, après 1 mm, la taille de gouttelette de solvant fragmentée est de seulement 2,1  $\mu\text{m}$ . Lorsqu'elle pénètre dans le cœur même du jet (c'est-à-dire à une température supérieure à 8000 K), à 1,5 mm de l'axe plasma, cette taille n'est plus que de  $5,7 \cdot 10^{-2}$   $\mu\text{m}$  compte tenu du modèle simplifié utilisé ! De plus, si on compare les temps de fragmentations et les temps nécessaire à une vaporisation complète de la gouttelette de solvant, ces derniers sont de plusieurs ordres de grandeurs supérieures (même en tenant compte de l'effet tampon ayant pour origine le nuage de vapeur généré lors de la vaporisation) au temps de fragmentation, jusqu'à environ 1 mm de l'axe du jet (où les temps deviennent comparables). Ceci permet de dire que la fragmentation des gouttes, issues du jet de suspension, a lieu avant la vaporisation jusqu'à cette distance. Par

conséquent, la taille des gouttelettes de suspension subissant le traitement thermique du plasma est comprise entre 0,06  $\mu\text{m}$  et 2,1  $\mu\text{m}$ . Une estimation du nombre de particules contenues dans une gouttelette de suspension de 2,1  $\mu\text{m}$  de diamètre chargée à 7% massique en particules, et dans le cas où cette dernière ne contient qu'une seule taille de particule, montre que très peu de particules sont contenues à l'intérieur de la gouttelette (seulement une dizaine de particules de 0,2  $\mu\text{m}$  et seulement 1 pour des particules de dimensions supérieures ou égales à 0,5  $\mu\text{m}$ ). Le Spray Watch a également permis de mettre en évidence l'influence des fluctuations du jet de plasma sur le traitement de la suspension. En fonction de l'état instantané du jet plasma, le jet de suspension ne pénètre pas de façon identique ce qui a pour conséquence un traitement dynamique et thermique hétérogène de la suspension au cours du temps. Ceci génère donc des particules non ou mal traitées en périphérie du jet. Des calculs de fragmentation et de vaporisation de ces gouttes passant en périphérie du plasma montrent que même si les vitesses et les températures sont relativement faibles dans cette zone ( $v = 100 \text{ m.s}^{-1}$  et  $T = 2000 \text{ K}$ ), les gouttes de suspension sont entièrement fragmentées et le solvant vaporisé avant d'atteindre la cible (situé à 40 mm de sortie de tuyère). Par conséquent, les particules provenant des gouttes de suspension ne pénètrent pas au cœur du jet de plasma ainsi que celles vaporisées dans la zone chaude du jet et qui se recondensent en périphérie vont former un nuage de particules non fondues en périphérie du plasma. Les particules les plus grosses ( $> 1 \mu\text{m}$ ) rebondiront sur la cible, tandis-que les plus fines (0,1  $\mu\text{m}$ ) seront piégées dans le dépôt ou réentraînées dans le jet de plasma au passage du substrat.

Ce nuage de particules non fondues entourant le plasma, ainsi que les flux de chaleur importants imposés au substrat à 40 mm de sortie de tuyère, ne nous ont pas permis d'utiliser un dispositif de réalisation des dépôts conventionnels en rotation. En effet, le bouclier thermique nécessaire pour protéger l'installation des flux thermiques imposés, gêne l'évacuation des particules non déposées créant un nuage de particules réentraînées dans le plasma, qui s'insèrent ensuite dans le dépôt. Ceci rend ce dispositif inadapté à ce procédé sans l'utilisation d'aspirations complexes auxquelles nous n'avons pas accès. Notre choix s'est donc porté sur un dispositif en translation qui permet de rester moins longtemps devant la torche (la vitesse lente de déplacement verticale s'effectuant en dehors du plasma). Il n'est alors pas nécessaire d'utiliser de bouclier de protection, ce qui permet d'employer un porte substrat très aéré qui ne perturbe pas l'aspiration. Le refroidissement des substrats est assuré par l'avant grâce à deux buses de refroidissement fixes disposées de part et d'autre du jet de plasma,

soufflant de l'air comprimé sur les substrats à leur passage. Derrière ceux-ci, des contre-substrats en cuivre (de 1 à 10 mm d'épaisseur) permettent d'évacuer le flux de chaleur de façon plus ou moins importante. Ceci permet de maintenir la surface des substrats à des températures modérées (c'est-à-dire  $< 600$  °C).

Les collectes de particules de différentes poudres de zircone yttrée, écrasées sous forme de lamelles sur des substrats de verre, ont permis de comprendre les différents mécanismes pouvant intervenir dans le traitement des gouttelettes de suspensions. Ainsi, la poudre sédimentée micronique ( $1 < d < 3$   $\mu\text{m}$ ), constituée principalement d'aggrégats de nanoparticules, a montré que ces derniers pouvaient littéralement exploser dans le jet de plasma lors de la vaporisation du solvant, générant un élargissement de la répartition en taille des lamelles. L'utilisation de poudres broyées microniques ( $0,8 < d < 3$   $\mu\text{m}$ ), constituées uniquement de particules massives, permet quant à elle un ressèment de la taille des lamelles. La forme irrégulière de cette poudre semble empêcher leur agglomération dans la plupart des cas. Les lamelles récoltées à partir de la poudre sédimentée nanométrique ( $100 \text{ nm} < d < 200 \text{ nm}$ ) présentent quant à elles une large distribution en taille. Ceci confirme la présence d'un mécanisme d'agglomération en vol des particules contenues dans une gouttelette de suspension. Cependant on ne peut pas conclure si les lamelles proviennent de la fusion complète ou périphérique de ces agglomérats.

L'étude de la construction de dépôts finement structurés au moyen de plusieurs poudres de zircone yttrée de natures différentes a montré que ces dernières jouaient un rôle important dans la morphologie des dépôts obtenus. L'utilisation de poudres à large répartition granulométrique ( $100 \text{ nm} < d < 3$   $\mu\text{m}$ ) a entraîné la formation de dépôts poreux et présentant des porosités orientées. Ceci peut s'expliquer par un traitement inhomogène des particules dans le jet de plasma du fait de leur différence de taille qui implique un rapport de masse de 8000 (si l'on considère que les fines ont une taille de 100 nm et les plus grosses de 2 $\mu\text{m}$ ). Par contre, l'utilisation de poudres massives à répartitions granulométriques resserrées (micrométrique ou sub-micronique) associées à des conditions de projection adaptées, permet la réalisation de dépôts denses. Les dépôts réalisés avec le mélange ternaire donnent des résultats particulièrement encourageants (dépôts denses avec des porosités a priori non interconnectées et une structure colonnaire à l'interface avec le substrat d'acier) pour la réalisation de dépôts électrolytiques finement structurés pour S.O.F.Cs. Cette microstructure

provient des importants flux imposés aux substrats ( $20 \text{ MW.m}^{-2}$ ) qui maintiennent les lamelles empilées, pendant une passe, dans un état fondu (épaisseur totale d'une passe :  $0,8 \mu\text{m}$ ), et de l'évacuation des calories de la couche déposée en dehors du passage du plasma. Ceci induit lors des premières passes une évacuation rapide des calories vers le substrat, et donc une croissance colonnaire. Lorsque la résistance thermique des passes déjà déposées ne permet plus d'évacuer la chaleur aussi facilement, la croissance colonnaire cesse et est remplacée par une croissance granulaire. Les dépôts, ayant subi un traitement thermique flash, ont ainsi révélés une microstructure semblable à celle observée sur des dépôts élaborés par frittage.

La réalisation des autres éléments de la pile à combustible (cathode en pérovskite ou anode en Ni-Y.S.Z.) sont également très prometteurs, malgré le fait que ces travaux n'en soient qu'à leurs prémices. Les travaux réalisées avec Carmen Monterrubio, ont montré qu'il était possible d'obtenir des dépôts purs à 95% (valeurs pouvant certainement être encore optimisées) par injection de suspension dans un plasma d'arc soufflé à pression atmosphérique, en dépit des difficultés liées à la nature chimique du matériau.

Les travaux effectués sur l'anode ont montré que la réalisation de suspensions de nickel est très difficile. Cependant, l'utilisation d'un précurseur liquide de nickel donne d'excellents résultats. La non miscibilité de la solution de nickel et de la suspension de zircone yttrée implique toutefois l'utilisation d'une co-injection des deux liquides. L'utilisation d'un injecteur à entrée double en Y donne des résultats satisfaisants, mais ne permet pas de contrôler facilement la proportion des liquides injectés. Cependant, les dépôts réalisés présentent une microstructure adaptée à son utilisation en tant qu'électrode de pile à combustible et le nickel y est présent de manière homogène. De plus, la granulométrie de la poudre Y.S.Z. entrant dans la composition de la suspension permet de contrôler la microstructure. Une poudre à large répartition granulométrique (Tosoh brute) permet la réalisation d'une structure très poreuse, tandis qu'une poudre à granulométrie resserrée permet d'obtenir une structure moins poreuse mais aux propriétés mécaniques supérieures.

Enfin, les premiers essais sur la réalisation de dépôts multi-couches cathode / électrolyte ou électrolyte / anode sont également très prometteurs, la liaison entre les couches étant excellente d'après l'examen au M.E.B. des coupes. De plus, la réalisation de ces assemblages étant faite en continu (un seul tir), les changements de microstructure se font

progressivement (dense-poreux). Ceci est favorable pour éviter une délamination des couches, en accommodant ainsi les coefficients de dilatation thermique existant entre les matériaux, lors des nombreuses montées et descentes en température liées au fonctionnement de ce genre de pile à combustible. La réalisation de l'intégralité d'une pile de type S.O.F.C., par injection par voie liquide dans un plasma d'arc soufflé à pression atmosphérique, est donc a priori envisageable après optimisation de ces travaux.

Le procédé d'injection de liquide dans un plasma d'arc soufflé à pression atmosphérique a été développé pour la réalisation de dépôts pour piles à combustible et les résultats obtenus laissent entrevoir des possibilités de développement. Par ailleurs, cette technologie pourrait être utilisée avec de nombreux autres matériaux (céramiques ou métaux) et pour diverses applications (barrières thermiques, par exemple). Cependant, comme l'ont montré ces travaux, ce procédé met en jeu de nombreux phénomènes complexes, jouant tous sur la qualité des résultats. De nombreux travaux complémentaires restent donc à réaliser et des améliorations doivent être apportées. Ainsi, il reste un travail important à faire sur les suspensions et les poudres utilisées. Des tests de conductivité électrique, de résistance mécanique et de fonctionnement de piles doivent être menés à bien pour valider les dépôts. L'utilisation, par exemple, de la technique de broyage associée à une sédimentation sélective de cette dernière permettrait la réalisation de poudres quasi monodispersées. Une étude approfondie sur la suspension de poudres nanométriques reste également à faire. De plus, l'utilisation de tuyères de diamètre 4 ou 5 mm serait intéressante, de manière à augmenter la vitesse du jet de plasma et ainsi favoriser la fragmentation des gouttes de suspension et par conséquent la formation de lamelles de dimensions plus réduites. Les résultats obtenus avec le précurseur de Ni pourraient ouvrir la voie à l'utilisation de précurseurs de la zircone et de l'yttrine. Il serait également intéressant de jouer sur les flux de chaleurs imposés aux substrats, les temps d'interception et sur le refroidissement du substrat. De nombreux travaux restent à faire dans ce domaine pour contrôler à terme la microstructure du dépôt (réalisation de structure colonnaire ou granulaire,...). Enfin, l'utilisation de plusieurs injecteurs, avec des diaphragmes adaptés à la nature du liquide injecté, permettrait de contrôler indépendamment le débit de chaque liquide (proportion d'Y.S.Z. et de Ni par exemple), et de réaliser en un seul tir les différentes couches de manière optimale. Ceci permettrait également la réalisation de structures à gradients de concentration des éléments à l'interface avec l'électrolyte.

L'utilisation d'aspirations plus complexes, permettant d'éviter de déposer les particules non fondues en périphérie, devrait encore améliorer la réalisation des dépôts.



## Bibliographie

- [1] K. Wittmann-Teneze, “*Etude de l’élaboration de couches minces par projection plasma*”, Thèse de 3<sup>e</sup> cycle, Université de Limoges, n° 60-2001, (2001).
- [2] 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 3<sup>e</sup> cycle, Université de Limoges, n° 56-2003, (2003).
- [3] B. De Boer, “Hydrogen oxidation at porous nickel and nickel/yttria-stabilised zirconia cermet electrodes”, (9 Octobre 1998).
- [4] Nguyen Q. Minh, “Ceramic fuel Cells”, *Journal of American Ceramic Society*, 76 (3), (1993), 563-588.
- [5] P.Stevens, F.Novel-Cattin,, A Hammou, C.Lamy, M.Cassir, “*Piles à combustibles*”, techniques de l’ingénieur, (1995).
- [6] R.S.Gordon, “*Ion conducting ceramic electrolytes: a century of progress*”, *Electrochemical Society Proceedings*, 07, (2003), 141-152.
- [7] Kittel, *Physique de L’état Solide*, 5ième édition, Dunod Université, Paris, (1993).
- [8] Y.Quéré, *Physique des matériaux*, édition Ellipses, Paris, France, (1988).
- [9] J. Philibert, *Diffusion et transport de matière dans les solides*, Monographie de physique, Les Editions de physique, Paris, France, (1985).
- [10] R. Grove, *Philos. Mag*, 14, (1839), 127.
- [11] M. Dokiya, M. Morita, T. Saki, N. Kawada, H. Yokokawa, B.A. Van Hassel, C.S. Montross, “*Fuel cells*”, in *Proceedings of the Jacobsen, E. Skou et M.J.L. Ostergard Eds,Riso International Laboratory, Danemark* (1993), 33-40.
- [12] 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).

- [13] 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.
- [14] N.M. Sammes, Zhihong Cai, “*Ionic conductivity of Ceria/Yttria stabilized zirconia electrolyte materials*”, *Solid State Ionic*, 100, (1997), 39-40.
- [15] 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.
- [16] K. Yamaji, T. Horata, M. Ishikawa, N. Sakai, “*Compatibility of  $La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{2.85}$  as the electrolyte for SOFCs*”, *Solid State Ionic*, 108, (1998), 415-420.
- [17] M. Mori, T. Abe, H. Itoh, O. Yamamoto, Y. Takeda, T. Kawahara, “*Cubic-stabilized zirconia and alumina composites as electrolytes in planar type solid oxide fuel cells*”, *Solid State Ionic*, 74, (1994), 157-164.
- [18] J. Will, A. Mitterdorfer, C. Kleinlogel, D. Perednis, L.J. Gauckler, “*Fabrication of thin electrolytes for second-generation solid oxide fuel cells*”, *Solid State Ionic*, 131, (2000), 79-96.
- [19] H.P. Buchkremer, U. Diekmann, L.G.J. De Haart, H. Kabs, U. Stimming, D. Stöver, in: U. Stimming, S.C. Singhal, H. Tagawa, W. Lehnert (Eds.), *Proc. 5<sup>th</sup> Int. Conf. Solid Oxide Fuel Cells*, Electrochemical Society, Pennington, NJ, (1997), 160.
- [20] B.C. Steele, in: U. Bossel (Ed.), *Proc. 1st European Solid Oxide Fuel Cell Forum*, European SOFC Forum, Oberrohrdorf, Switzerland, (1994), 375.
- [21] M. Brown, S. Prindhal, M. Mogensen, “*Structure/performance relations for Ni/yttria stabilized zirconia anodes for Solid Oxide Fuel Cell*”, *Journal of the Electrochemical Society*, 147, (2000), 475-485.
- [22] 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.

- [23] 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.
- [24] G. Schiller, M. Muller, F. Gitzofer, "*Preparation of perovskite powders and coatings by radiofrequency suspension plasma spraying*", *Journal of Thermal Spray Technology*, 8 (3), (1999), 389-392.
- [25] M.R. De Guire, S.E. Dorris, R.B. Poeppel, S. Morisette, U. Balachandran, *J. Mater. Res.*, 8, (1993), 2327-2335.
- [26] S. Seto, T. Miyata, A. Tsunoda, T. Yoshida, S. Sakurada, in *Proceedings of the Third International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells*, May 16-21, (1993), Honolulu, HI, (Ed.) S.C. Singhal and H. Iwahara, Electrochemical Society, Pennington, NJ, (1993), 395.
- [27] F. Snijkers, A. De Wilde, S. Mullens, J. Luyten, "*Aqueous tape casting of yttria stabilised zirconia using natural product binder*", *Journal of the European Ceramic Society*, 24, (2004), 1107-1110.
- [28] C. Lu, W.L. Worrel, C. Wang, S. Park, H. Kim, J.M. Vohs, R.J. Gorte, "*Development of solid oxide fuel cells for the direct oxidation of hydrocarbon fuels*", *Solid State Ionics*, 152-153, (2002), 393-397.
- [29] J. Liu, W. Liu, L. Pei, L. Jia, L. He, W. Su, "*Study on the properties of YSZ electrolyte made by plaster casting method and the applications in solid oxide fuel cells*", *Solid State Ionics*, 118, (1999), 67-72.
- [30] Y. Zhang, J. Gao, D. Peng, M. Guangyao, X. Liu, "*Dip-coating thin Yttria-stabilised zirconia films for solid oxide fuel cell applications*", *Ceramic International*, 30, (2004), 1049-1053.
- [31] P. Fauchais, A. Grimaud, A. Vardelle, M. Vardelle, "*La projection par plasma : une revue*", *Annales de Physique Fr.*, 14, (1989), 261-310.

- [32] 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.
- [33] P. Fauchais , A. Vardelle, B. Dussoubs, *"Quo Vadis Thermal Spraying"*, Journal of Thermal Spray Technology, 10 (1), (2001), 44-66.
- [34] P. Fauchais , A. Vardelle, M. Vardelle, A. Denoirjean, B. Pateyron, M.E. 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, OH, USA, (2001), 865-874.
- [35] A. Haddadi, 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, OH, USA, (1995), 249-254.
- [36] A. Haddadi , 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, OH, USA, (1996), 615-622.
- [37] S. Kuroda, T.W. Clyne, *"The quenching stress in thermally sprayed coatings"*, Thin Solid Films, 200, (1991), 49-66.
- [38] T.W. Clyne, 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.
- [39] N. Baradel, L. Bianchi, F. Blein, A. Freslon, *"Evaluation of residual stresses within plasma-sprayed zirconia (ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>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.

- [40] W.T. Ju, S.H. Hong, “*Development of fabrication processes for tubular solid oxide fuel cell (SOFC) by plasma spraying*”, in *Thermal Spray: Meeting the challenges of the 21<sup>st</sup> Century*, (Ed.) C. Coddet, (Pub.) ASM International materials Park, OH, USA, (1998), 1067-1071.
- [41] J. Will, A. Mitterdorfer, C. Kleinlogel, D. Perednis, L.J. Gauckler, “*Fabrication of thin electrolytes for second generation solid oxide fuel cells*”, *Solid State Ionic*, 131, (2000), 79-96.
- [42] R. Henne, G. Schiller, V. Borck, M. Mueller, M. Lang, R. Ruckdäschel, “*SOFC components production-an interesting challenge for dc and rf plasma spraying*”, in *Thermal Spray : Meeting the Challenges of the 21<sup>st</sup> Century*, Nice, France, (Ed.) C. Coddet, (Pub.) ASM International, Materials Park, OH, USA, (1998), 933-938.
- [43] G. Schiller, M. Müller, R. Ruckdäschel, R. Henne, M. Lang, “*Plasma spraying of solid fuel cell components*”, in *Thermal Spray : A united forum for scientific and Technological Advances*, (Ed.) C.C. Berndt, (Pub.) ASM International, Materials Park, OH, USA, (1997), 27-34.
- [44] H.C. Chen, J. Heberlein, T. Yoshida, in *Proc. 13<sup>th</sup> Int. Symp. on Plasma Chemistry*, (Ed.) C.K. Wu, (Pub.) IUPAC Subcommittee on Plasma Chemistry, Beijing, China, (1997), 320-326.
- [45] M. Vardelle, A. Vardelle, P. Fauchais, K.-I. Li, B. Dussoubs, N. Themelis, “*Controlling particle injection in plasma spraying*”, *JTTEE5*, ASM International, Materials Park, OH, USA, 10 (2), (2001), 267-284.
- [46] J. Boer, W. Burckhardt, “*Nanosize powders prepared by flame pyrolysis*”, *Key Engineering Materials*, Trans Tech Publications, Switzerland, 132-136, (1997), 153-156.
- [47] J. Karthikeyan, C.C. Berndt, J. Tikkanen, J. Reddy, H. Herman, “*Plasma spray of nanomaterial powders and deposits*”, *Mater. Science Engineering*, A238, (1997), 275-286.
- [48] J. Karthikeyan, C.C. Berndt, J. Reddy, Y.J. Wang, A. King, H. Herman, “*Nanomaterial Deposits Formed by DC Plasma Spraying of Liquid Feedstock*”, *J. Am. Ceram. Soc.* 81, 1 (1998), 121-128.

- [49] D. Kolman, J. Heberlein, E. Pfender, *"Influence of deposition parameters on diamond thermal plasma chemical vapor deposition with liquid feedstock injection"*, *Diamond and Related Materials*, 7, 6 (1998), 794-801.
- [50] L. Xie, E.H. Jordan, N.P. Padture, M. Gell, *"Phase and microstructural stability of solution precursor plasma sprayed thermal barrier coatings"*, *Materials Science and Engineering*, A 381, (2004), 189-195.
- [51] E.H. Jordan, L. Xie, X. Ma, M. Gell, N.P. Padture, B. Cetegen, A. Ozturk, J. Roth, D.T. Xiao, P.E.C. Bryant *"Superior thermal barrier coatings using solution precursor plasma spray"*, *JTTEE5*, 13 (1), (2004), 57-65.
- [52] L. Xie, X. Ma, A. Ozturk, E.H. Jordan, N.P. Padture, B.M. Cetegen, D.T. Xiao, M. Gell, *"Processing parameter effects on solution precursor plasma spray process spray patterns"*, *Surface and Coatings Technology*, 183, (2004), 51-61.
- [53] L. Xie, X. Ma, E.H. Jordan, N.P. Padture, D.T. Xiao, M. Gell, *"Deposition mechanisms of thermal barrier coatings in the solution precursor plasma spray process"*, *Surface and Coatings Technology*, 177-178, (2004), 103-107.
- [54] M. Gell, L. Xie, X. Ma, E.H. Jordan, N.P. Padture, *"Highly durable thermal barrier coatings made by the solution precursor plasma spray process"*, *Surface and Coatings Technology*, 177-178, (2004), 97-102.
- [55] A. Ozturk, B.M. Cetegen, *"Plasma assisted deposition of nano-structured yttria stabilised zirconia coatings from liquid precursors"*, in *Chemical and Physical Processes of Combustion: The 2001 Technical Meeting of Eastern States Section of Combustion*, Hilton Head, SC, (2001), 304-307.
- [56] E. Bouyer, F. Gitzhofer, M.I. Boulos, *"Suspension plasma spraying of hydroxyapatite"*, *Proceeding of the 12<sup>th</sup> International Symposium on Plasma Chemistry*, (Ed.) J. Heberlein, D.W. Erine, J.T. Roberts, (Pub.) University of Minnesota, Minneapolis, 2, (1995), 865-870.
- [57] F. Gitzhofer, E. Bouyer, M.I. Boulos, *"Suspension Plasma Spraying"*, U.S. Patent No. 5,609,921 (1997).

- [58] R. Kumar, P. Cheang, K.A. Khor, "*RF Plasma processing of ultra-fine hydroxyapatite powders*", Journal of Materials Processing Technology, 113, (2001), 456-462.
- [59] P. Blazdell, S. Kuroda, "*Plasma spraying of submicron ceramic suspensions using a continuous ink jet printer*", Surface and Coatings Technology, 123, (2000), 239-246.
- [60] 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 3<sup>e</sup> cycle, Université de Limoges, n° 85-1985, (1985).
- [61] 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 3<sup>e</sup> cycle, Université de Limoges, (1997).
- [62] 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, OH, USA, (1997), 891-896.
- [63] Y. Quéré, Physique des matériaux, édition Ellipses, Paris, France, (1988).
- [64] 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.
- [65] N.M. Sammes, Zhihong Cai, "*Ionic conductivity of Ceria/Yttria stabilized zirconia electrolyte materials*", Solid State Ionic, 100, (1997), 39-40.
- [66] J. Philibert, "*Diffusion et transport de matière dans les solides*", Monographie de physique, Les Editions de physique, Paris, France, (1985).
- [67] 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).
- [68] G. Baudet, "*La barbotine de coulage, les mécanismes de la défloculation*", L'industrie Céramique, 174, (1981), 712-723.

- [69] R.J. Pugh, L. Bergstrom, “*Surface and colloid chemistry in advanced ceramics processing*“, Surface science series, (Ed.) Marcel Dekker Inc., 51, (1994), 127-192.
- [70] T. Chartier, “*Les suspension céramiques*“, cours du D.E.A. Matériaux céramiques et traitements de Surface de l’Université de Limoges, (2001).
- [71] R. Moreno, “*The role of slip additives in tape-casting technology, Part I : Solvent and Dispersant*“, American Society Bulletin, 71 (10), (1992), 1521-1531.
- [72] J.F Coudert, C. Delalondre, P. Roumilhac, O. Simonin, P. Fauchais, “*Modeling and experimental study of a transferred arc stabilized with argon and flowing in a controlled atmosphere chamber filled with argon at atmospheric pressure*“, Plasma Chem. Plasma Proc., Vol. 13, 3, (1993), 399.
- [73] E. Pfender, “*Electric arcs and arc gas heaters*“, In Gaseous electronics, (Ed.) M.N. Hirsch, H.J. Oskam, Academic New York, Vol.1, (1978), 291.
- [74] E. Pfender, “*Generation and properties of non equilibrium plasmas*“, International Summer School on Plasma Chemistry, chap. 2, (Ed.) E. Pfender, Japan, (1987), 65.
- [75] J. Aubreton, G. Delluc, M-F. Elchinger, B. Pateyron, “*ADEP : Banque de données de l’Université de Limoges et du CNRS*“, (Ed.) Direction des Bibliothèques, des Musées et de l’Information Scientifique et Technique, France, (1986).
- [76] E. Pfender, J. Fincke, R. Spores, “*Entrainment of cold gas into thermal plasma jets*“, Plasma Chem. Plasma Proc., Vol. 11, 4, (1991), 529-543.
- [77] S.A Wutzke, E. Pfender, E.R.Geckert. “*Study of electric arc behaviour with superimposed flow*“, A.I.A.A. Journal, 5 (4), (1967), 707-713.
- [78] M.P. Planche, “*Contribution à l’étude des fluctuations dans une torche à plasma. Application à la dynamique de l’arc et aux mesures de vitesse d’écoulement*“, Thèse de 3<sup>ème</sup> cycle, Université de Limoges, n°37-1995, (1995).
- [79] S. Janisson, “*Etude des jets de plasma et du traitement des particules en projection plasma avec mélanges ternaires de gaz en atmosphère et température contrôlées*“, Thèse de 3<sup>ème</sup> cycle, Université de Limoges, (1999).

- [80] J.F. Coudert, M.P. Planche, P. Fauchais, “*Velocity measurements of dc plasma jets based on arc root fluctuations*“, Plasma Chemistry and Plasma Processing, 15 (1), (1995), 47–69.
- [81] O. Lagnoux, “*Projection de poudres métalliques par plasma d’arc soufflé à l’air libre - Etude de l’entraînement de l’air et de son influence sur l’oxydation des poudres en vol et des dépôts*“, Thèse de 3<sup>ème</sup> cycle, Université de Limoges, n° 47-1999, (1999).
- [82] A. Vardelle, P. Fauchais, B. Dussoubs, N.J. Themelis, “*Heat generation and particle injection in a thermal plasma torch*“, In Plasma Chemistry and Plasma Processing, 18 (4), (1998), 551-574.
- [83] P. Roumilhac, J.F. Coudert, P. Fauchais, “*Influence of the arc chamber design and of the surrounding atmosphere on the characteristics and temperature distributions of Ar-H<sub>2</sub> and Ar-He spraying plasma jets*“, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., (Pub.) Materials Research Society, 190, (1991), 227-237.
- [84] P.C. Huang, J.V. Heberlein, E. Pfender, In Plasma Chemistry and Plasma Processing, 15 (1), (1995), 25-46.
- [85] Coudert, M.P. Planche, P. Fauchais, “*Velocity measurements of d.c. plasma jets based on arc root fluctuations*“, Plasma Processing and Plasma Chemistry, 15 (1), (1995), 47-69.
- [86] J.F. Coudert, M.P. Planche, O. Betoule, M. Vardelle, P. Fauchais, “*Measurement of flow velocity and correlation to particle velocity under plasma spraying conditions, of Thermal Spray Coatings: Research, design and application*“, (Ed.) C.C. Berndt, (Pub.) ASM Int., OH., (1993), 19-24.
- [87] P. Fauchais, A.Vardelle, “*Thermal Plasmas*“, I.E.E.E. Transactions on Plasma Science, 25 (6), (1997), 1258-1280.
- [88] 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.

- [89] M.I. Boulos, "The inductively coupled radio-frequency plasma", *High Temp. Mat. Proc.*, 1, (1997), 17-34.
- [90] 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.
- [91] B. Pateyron, M.F. Elchinger, G. Delluc, P. Fauchais, "*Athermodynamic and transport properties of Ar/H<sub>2</sub> and Ar/He plasma gases used for spraying at atmospheric pressure : Properties of the mixtures*", *Plasma Chem. And Plasma Proc.*, 12, (1992), 421.
- [92] R. Peleta, A. Zajdel, "*Calculation of a mean droplet diameter of an atomized mixture of dust and liquid*", *Fuel*, 59, (1980).
- [93] X. Chen, E. Pfender, "*Behavior of small particles in a thermal plasma flow*", *Plasma Proc.*, 3 (3), (1983), 351-366.
- [94] 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.
- [95] C.J. Li, 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, USA, (1998), 473-480.
- [96] J.M. Badie, B. Garnier, B. Bonduelle, "*Caractérisation des flux échangés entre un écoulement de plasma d'argon dans l'air et une cible plane froide*", (Ed.) *Colloque de physique CS*, Paris, 51, (1990), 273-279.
- [97] F. Monerie-Moulins, "*contribution to the study of heat fluxes imposed by plasma spraying on substrates and coatings*", Ph.D. Thesis, University of Limoges, (1993).
- [98] L. Pawlowski, "*The science and engineering of thermal spray coatings*", (Pub.) J. Wiley and sons, N.Y., (1995).

- [99] M.I. Boulos, "*RF induction plasma spraying : State-of-the-art review*", Journal. of Thermal Spray Technology., 1 (1), (1992), 33-40.
- [100] M.I. Boulos, "*The inductively coupled radio-frequency plasma*", High Temp. Mat. Proc, 1, (1997), 17-34.
- [101] P. Fauchais, M. Fukumoto, M. Vardelle, A. Vardelle, "*Knowledge concerning splat formation*", an invited review in Journal of Thermal Spray Technology, 13 (3), (2004), 337-360.
- [102] R. Greenwood, K. Kendall, "*Acoustophoretic studies of aqueous suspensions of alumina and 8 mol% Ytria stabilised zirconia powders*", Journal of European Ceramic Society, 20, (2000), 77-84.
- [103] J.E. Döring, R. Vaßen, D. Stöver, "*Influence of Carrier Gas Flow and Liquid Injection in the Plasma Jet on Plasma Characteristics During the Atmospheric Plasma Spray Process*", In Thermal Spray 2003: Advancing the Science & Applying the Technology, (Ed.) C. Moreau and B. Marple, (Pub.) ASM International, Materials Park, OH, USA, (2003), 641-647.
- [104] T. Chartier, E. Streicher, P. Boch, "*Phosphate esters as dispersants for the tape casting of alumina*", Am. Ceram. Soc. Bull, 66 (11), (1987), 1653-1655.
- [105] M.M. Denn, "*Process Fluid Mechanis*", Prentice-Hall Inc., NJ, (1980).
- [106] T. Renault, "*Contrôle des propriétés d'un dépôt élaboré par projection thermique : mise au point d'un appareil de diagnostique « in situ » du procédé sur site industriel*", Thèse de 3<sup>e</sup> cycle, Université de Limoges, (2001).
- [107] G. Delluc, G. Mariaux, A Vardelle., P.Fauchais, B. Pateyron, "*A numerical tool for plasma spraying. Part I: modelling of plasma jet and particle behaviour*" Abstracts and full paper Cd the 16th ISPC Taormina, Italy, June 22-27, 2003 Edited by R. d'Agostino, P. Favia, F. Fracassi, F. Palumbo, 6 pages et G. Delluc, L. Perrin, H. Ageorges, P. Fauchais, B. Pateyron, "*A numerical tool for plasma spraying. Part II: Model of statistic distribution of alumina multi particle powder*", CD the 16th ISPC Taormina, Italy, June 22-27, 2003 Edited

by R. d'Agostino, P. Favia, F. Fracassi, F. Palumbo 6 pages. Jets&Poudres peut être téléchargé depuis <http://www.unilim.fr/spcts>.

[108] K.A. Gross, P. Fauchais, M. Vardelle, J. Tikkanen, J. Keskinen, “*Vaporization and Ultra-Fine Particle Generation during the Plasma Spraying Process*”, In Thermal Spray: a United Forum for Scientific and Technological Advances, (Ed.) C.C. Berndt, (Pub.) ASM International, Materials Park, OH, USA, (1997), 543-548.

[109] G. Antou, “*Améliorations de revêtements barrières thermiques par un procédé de refusion laser in situ utilisant un laser à diodes*”, Thèse de 3<sup>e</sup> cycle, ULP-INSA de Strasbourg-ENGEES-URS, N°4574-2004, (2004).

[110] C. Monterrubio Badillo, “*Contribution à la réalisation de dépôts de pérovskite pour piles à combustible : synthèse et dépôt par projection plasma de suspensions*”, Thèse de 3<sup>e</sup> cycle, Université de Limoges, (2003).

[111] S.F. Miraläi, R. Avni, E. Francke, D. Morvan, J. Amouroux, H. Nickel, “*LaMnO<sub>3</sub> perovskite thin film deposition, from aqueous nitrate solutions of La and Mn, in a low pressure plasma expanded through a nozzle (PETN)*”, Thin Solid Films, 303, (1997), 17-26.

[112] M. Nikravech, F. Rousseau, D. Morvan, J. Amouroux, “*Production of perovskite deposits for fuel cells by plasma process*”, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 64, (2003), 1771-1775.

[113] K.A. Khor, L.G. Yu, S.H. Chan, X.J. Chen, “*Densification of plasma sprayed YSZ electrolytes by spark plasma sintering (SPS)*”, Journal of the European Society, 23, (2003), 1855-1863.





## Résumé en français

Contribution à la compréhension de l'injection par voie liquide de céramiques (Y.S.Z., Pérovskite,...) ou métaux (Ni,...) dans un plasma d'arc soufflé afin d'élaborer des dépôts finement structurés pour S.O.F.Cs.

Ces travaux de recherche sont dédiés à l'élaboration, par un même et unique procédé, des différentes couches (électrolyte / anode / cathode) entrant dans la composition des piles à combustibles à oxyde solide (S.O.F.Cs : Solid Oxide Fuel Cells). L'électrolyte en zircone yttrée (Y.S.Z. : Ytria Stabilised Zirconia) doit présenter une microstructure dense (imperméable aux gaz) d'une épaisseur comprise entre 5 et 20  $\mu\text{m}$ , tandis que les électrodes doivent être poreuse et plus épaisses (200-500  $\mu\text{m}$ ), en Ni-Y.S.Z. (anode) et  $\text{LaMnO}_3$  (cathode). La technique choisie pour atteindre ces objectifs est le procédé de projection par plasma d'arc soufflé, à pression atmosphérique, de céramiques ou de métaux injectés par voie liquide (précurseur ou suspension de poudre micrométrique ou sub-micronique). Pour mener à bien ces travaux, une bonne compréhension des phénomènes mis en jeu (paramètres plasma, injection de liquide, pénétration du jet de liquide et traitement de la suspension dans le plasma, nature et granulométrie des poudres employées pour la réalisation des suspensions,...) est nécessaire, et des modèles simples ont été utilisés pour déterminer des ordres de grandeurs et expliquer les résultats expérimentaux. Ces travaux ont ainsi permis la réalisation d'électrolytes denses d'épaisseurs comprises entre 5 et 20  $\mu\text{m}$  et d'électrodes poreuses finement structurés. De plus, les premiers résultats sur la réalisation d'assemblage de ces différentes couches (électrolyte-cathode et électrolyte-anode) sont très prometteurs.

**Mots-clés :** procédé, dépôt, plasma d'arc soufflé, injection par voie liquide, pile à combustibles, S.O.F.C., suspension, électrolyte, zircone yttrée, Y.S.Z., cathode, pérovskite,  $\text{LaMnO}_3$ , anode, précurseur, nitrate de nickel.

## Abstract

Understanding contribution to the liquid injection of ceramics (Y.S.Z., Perovskite,...) or metals (Ni,...) in a direct current plasma jet in order to work out finely structured coatings for S.O.F.Cs.

The aim of this PhD work is the elaboration, by a same process, of the different constituents (electrolyte / anode / cathode) of Solid Oxide Fuel Cells (S.O.F.Cs). The yttria stabilised zirconia electrolyte (Y.S.Z.) should present a dense microstructure (gas impervious) with a thickness included between 5 and 20  $\mu\text{m}$ , whereas the electrodes should be porous and thicker (200-500  $\mu\text{m}$ ), in Ni-Y.S.Z. (anode) and  $\text{LaMnO}_3$  (cathode). The chosen process to reach these goals is the direct current plasma jet projection, under atmospheric pressure, of ceramics or metals by liquid injection (liquid precursor or micronic or submicronic powder suspensions). To bring this work to a successful conclusion, a good understanding of the acting event (plasma parameters, liquid injection, plasma liquid jet penetration and plasma suspension treatment, kind and granulometry of the powder used for the suspension production,...) is necessary, and simple models have been used in order to determine some magnitudes and explain experimental results. These works have also allowed the elaboration of dense electrolytes with a thickness included between 5 and 20  $\mu\text{m}$  and finely structured porous electrodes. Moreover, the first results on multi layered production of the fuel cell constituent (electrolyte-cathode and electrolyte-anode) are likely.

**Keywords :** process, coating, direct current plasma jet, liquid injection, fuel cell, S.O.F.C., suspension, electrolyte, yttria stabilised zirconia, Y.S.Z., cathode, perovskite,  $\text{LaMnO}_3$ , anode, liquid precursor, nickel nitrate.