

UNIVERSITE DE LIMOGES

Faculté de Sciences et Techniques

Ecole Doctorale Science, Technologie, Santé

Laboratoire Science des Procédés Céramiques et Traitements de Surfaces

Thèse N° 50 - 2007

THESE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LIMOGES

Discipline : Matériaux Céramiques et Traitements de Surfaces

Présentée et soutenue publiquement par

**Ramuntxo ETCHART-SALAS**

Le 17 octobre 2007

**Projection par plasma d'arc de particules submicroniques en  
suspension.**

**Approche expérimentale et analytique des phénomènes impliqués  
dans la reproductibilité et la qualité des dépôts.**

Directeurs de Thèse : Pierre FAUCHAIS & Jean-François COUDERT

Co-encadrant: Vincent RAT

Jury	<u>Rapporteurs :</u>	Ghislaine BERTRAND	LERMPS, Belfort
		Alain GLEIZES	Université Paul Sabatier, Toulouse
	<u>Examineurs :</u>	Jacques AMOUROUX	Université Pierre et Marie Curie, Paris
		Jean-François COUDERT	SPCTS, Université de Limoges
		Pierre FAUCHAIS	SPCTS, Université de Limoges
		Vincent RAT	SPCTS, Université de Limoges
	<u>Invités :</u>	Samuel ALEXANDRE	CEA Le Ripault, Monts
		Nadège CARON	CEA Le Ripault, Monts



*A George Abitbol...*





## **Remerciements :**

Voilà déjà trois ans de ma vie qui s'achèvent au terme de ce traditionnel manuscrit de thèse. Trois années pendant lesquelles j'ai appris de nombreuses choses aussi bien au niveau relationnel que scientifique et technique. Ce travail s'est déroulé au sein du laboratoire SPCTS de Limoges, en collaboration avec le laboratoire de projection thermique du CEA le Ripault.

Je tiens à remercier :

- Mes encadrants de thèse à qui j'exprime ma profonde gratitude : Messieurs Pierre Fauchais et Jean-François Coudert.
- Mon co-encadrant de thèse pour ses précieux conseils et son encadrement permanent : Mr Vincent Rat.
- Nicolas et Gilles de l'atelier mécanique pour avoir consacré une partie de leur temps à la réalisation de différents montages expérimentaux.

J'exprime ma sincère reconnaissance à J. Amouroux, S. Alexandre et N. Caron pour avoir accepté de faire partie de mon jury, et plus particulièrement à G. Bertrand et A. Gleizes pour m'avoir fait l'honneur d'être mes rapporteurs.

Je remercie bien sûr tous les thésards, professeurs et membres du bâtiment céramique qui ont contribué à rendre ces trois années très agréables.

Je fais une spéciale dédicace aux trois personnes qui m'ont fait apprécier la vie nocturne de Limoges pendant ces trois années : Olivier, Viking et petit Seb.

Et pour finir un dernier mot pour ma petite Marie-Laure et toute ma famille.



## Résumé en français

### Projection par plasma d'arc de particules submicroniques en suspension.

### Approche expérimentale et analytique des phénomènes impliqués dans la reproductibilité et la qualité des dépôts.

Aujourd'hui, les « nanomatériaux » ouvrent des perspectives importantes dans diverses applications : énergie, aéronautique, automobile, etc... Un procédé relativement récent, la projection plasma de suspension, permet la formation de dépôt céramique finement voire nanostructuré avec de faibles épaisseurs (entre 5  $\mu\text{m}$  et 10  $\mu\text{m}$ ). Néanmoins, la microstructure des dépôts obtenus passe par la compréhension d'un grand nombre de paramètres, et notamment l'injection de la suspension.

Ces travaux ont particulièrement montré l'intérêt de l'injection et de la fragmentation de la suspension pour son traitement dans le plasma. L'injection de la suspension a été observée à l'aide d'un système optique qui permet de déclencher l'acquisition de l'image sur une valeur de tension d'arc de la torche. Ce système permet d'observer la trajectoire et la fragmentation de la suspension correspondante à un état instantané du jet de plasma. Cette étude a montré l'importance des fluctuations du jet de plasma sur la fragmentation et la trajectoire de la suspension. Il a été observé une grande différence de traitement de la suspension selon que l'on utilise un plasma Ar/H<sub>2</sub> ou Ar/He. Le traitement des gouttes avec un plasma argon-hydrogène se fait de manière hétérogène, cette différence de traitement est due aux fluctuations de tension de la torche,  $\frac{\Delta V}{V} \approx 1$ , et la porosité des dépôts formés en est directement liée. La diminution de ces instabilités avec un plasma Ar/He ( $\frac{\Delta V}{V} \approx 0,3$ ), par exemple, permet d'homogénéiser le traitement des gouttes de suspension. La diminution de la dispersion des trajectoires dans le plasma limite les particules infondues dans le dépôt, et par conséquent sa porosité.

Ces travaux ont permis d'élaborer des dépôts de zircone avec une épaisseur de l'ordre de 10  $\mu\text{m}$  et une faible porosité (~ 4%). Plusieurs dépôts denses (porosité de 4%) ont été formés que ce soit avec un plasma argon-hydrogène ou argon-hélium, à condition d'adapter l'injection de suspension avec les conditions plasmagènes de tir.

Mots clefs : dépôts nanostructurés, suspension, projection plasma, électrolyte, SOFC, fluctuation de tension, fragmentation, trajectoires de gouttes.

## Abstract

### Suspension Plasma Spraying. Analytical and experimental approach of the phenomena imply in the reproducibility and the quality of the deposits

Nanostructured coatings exhibits unique properties in various applications, such as aeronautics, energy, automotive, etc... Suspension Plasma Spraying (SPS) seems to be a promising technique to elaborate finely structured coatings with low thickness (between 5  $\mu\text{m}$  to 10  $\mu\text{m}$ ). Nevertheless, SPS parameters which lead to control the microstructure of the deposit are not yet clearly identify, particularly for the injection of suspension.

It has been shown that injection and fragmentation of the suspension into the plasma jet plays a key role in their further heat treatment. The injection of the suspension has been observed with a fast shutter camera coupled with a laser flash and triggered by a defined instantaneous voltage level of the plasma torch. Hence, the trajectories and fragmentations of the drops can be observed and correlated to an instantaneous plasma state. A particular attention is paid to the treatment of suspension jet or drops according to the importance of voltage fluctuations (linked to those of arc root) and depending on the different spray parameters such as the plasma forming gas mixture and the suspension momentum. A significant difference has been highlighted between argon-hydrogen and argon-helium plasma, mainly due to their strong fluctuation particularities. The heterogeneity of drops treatment using argon-hydrogen plasma is due to arc voltage fluctuations,  $\frac{\Delta V}{V} \approx 1$ , and the enhancement of the coating porosity has been observed in this case. The stabilization of the interaction plasma jet-suspension increases when using plasmas with low arc voltage instabilities like Ar-He,  $\frac{\Delta V}{V} \approx 0,3$ . The reduction of the drops dispersion into the plasma flow decreases the rate of unmelted particles into the coating and thus it porosity.

These works have also allowed the formation of zirconia coatings with low thicknesses ( $\sim 10 \mu\text{m}$ ) and dense structure ( $\sim 4\%$  of porosity). Different dense deposits have been elaborated using either argon-hydrogen or argon-helium plasma, when the interaction plasma-suspension is controlled and adapted.

Keywords: nanostructured coatings, suspension, plasma spraying, electrolyte, SOFC, voltage fluctuations, fragmentation, drop trajectories.

# Table des matières

<b>INTRODUCTION</b>	<b>1</b>
<b>I. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE</b>	<b>7</b>
I.1. INTRODUCTION.....	7
I.2. APPLICATION : LA PILE A COMBUSTIBLE.....	7
I.2.1. Historique	7
I.2.2. Principe de fonctionnement	9
I.2.3. Différents types de piles à combustible	10
I.2.4. La pile SOFC	12
I.2.4.1. Principe de fonctionnement	12
I.2.4.2. Electrolyte de la pile SOFC	15
I.3. PROCEDE DE FABRICATION DE DEPOT PAR PROJECTION PLASMA D'ARC.....	17
I.3.1. Principe de la projection plasma	17
I.3.2. Fonctionnement d'une torche à plasma d'arc conventionnelle	19
I.3.2.1. Principe	19
I.3.2.2. Les caractéristiques statiques des plasmas produits	24
I.3.2.3. Comportement dynamique de l'arc	27
I.3.3. La torche Triplex	30
I.3.4. La torche Mettech	32
I.4. LA PROJECTION DE PARTICULES SOLIDES.....	33
I.4.1. L'injection des particules	33
I.4.1.1. En stationnaire	33
I.4.1.2. En transitoire	34
I.4.1.3. Transfert de quantité de mouvement et de chaleur plasma-particule	36
I.4.1.4. Lamelles ou « splats »	39
I.4.1.5. Formation des dépôts	41
I.5. INJECTION DE LIQUIDE.....	43
I.5.1. Injection d'un liquide : fragmentation	43
I.5.1.1. Mécanisme de rupture d'un jet de liquide à basse vitesse	44
I.5.1.2. Fragmentation d'une goutte par un jet gazeux	48
I.5.2. Remarques générales : fragmentation/vaporisation	50
I.5.3. Fragmentation d'un liquide par un jet de plasma	52
I.5.3.1. En régime stationnaire	52
I.5.3.2. En régime transitoire	53
I.6. EXEMPLES DE TRAVAUX EN PROJECTION PLASMA DE LIQUIDE.....	56

I.6.1.	Solution	56
I.6.2.	Suspension	61
I.6.2.1.	Laboratoire SPCTS de Limoges, France	62
I.6.2.1.a.	<i>Traitement des particules</i>	62
I.6.2.1.b.	<i>Dépôts réalisés</i>	63
I.6.2.2.	Natl. Research Institute for Metals, Frontier Res. Ctr. for Struct. Mat., Tsukuba-Shi, Ibaraki-ken, Japan	64
I.6.2.3.	Forschungszentrum Jülich GmbH, Jülich, Germany	65
I.6.2.4.	Industrial Materials Institute, NRC, Boucheville, Québec, Canada	68
I.6.2.5.	LERMPS-UTBM, Site de Sévenans, Belfort, France	70
I.7.	CONCLUSION .....	72
<b>II.</b>	<b>DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX</b>	<b>75</b>
II.1.	MONTAGES EXPERIMENTAUX .....	75
II.1.1.	Dispositif de projection de suspension	75
II.1.1.1.	Les Torches de projection	76
II.1.1.2.	Système d'injection de la suspension	78
II.1.1.3.	Déplacement X-Y du substrat	78
II.1.2.	Dispositif expérimental d'observation de l'injection	79
II.1.3.	Montage de type « line-scan »	82
II.1.4.	Dispositif de mesure du flux thermique de la torche	83
II.1.5.	Elaboration de la suspension	85
II.2.	TECHNIQUES DE CARACTERISATIONS .....	85
II.2.1.	Microscope électronique à balayage	85
II.2.2.	Mesure de porosité : analyse d'images	86
II.2.3.	Analyse par DRX	88
II.2.4.	Granulométrie laser	89
II.2.5.	Mesure de tension de surface	89
<b>III.</b>	<b>COMPREHENSION DES PHENOMENES IMPLIQUES DANS LA PROJECTION PLASMA DE SUSPENSION.</b>	<b>93</b>
III.1.	ETUDE DES FLUCTUATION DES JETS DE PLASMA .....	93
III.1.1.	Caractérisation générale des mélanges plasmagènes	95
III.1.2.	Comparaison au niveau des fluctuations de tension	96
III.1.3.	Comparaison des grandeurs statiques	97
III.1.4.	Choix des gaz plasmagènes	98
III.2.	ETUDE DE LA FRAGMENTATION DE LA SUSPENSION .....	99
III.2.1.	Interaction plasma-suspension (torche PTF4)	99
III.2.1.1.	Caractérisation du jet de suspension sans plasma	99

III.2.1.2.	Plasma argon-hydrogène	105
III.2.1.3.	Plasma argon-hélium	114
III.2.2.	Etude de l'injection de suspension par analyse d'images	119
III.2.2.1.	Paramètres plasma de la torche PTF4	123
III.2.2.1.a.	<i>Plasma argon-hydrogène</i>	123
III.2.2.1.b.	<i>Plasma argon-hélium</i>	124
III.2.2.2.	Paramètres d'injections	125
III.2.2.2.a.	<i>Vitesse d'injection (suspension chargée à 7%masse)</i>	125
III.2.2.2.b.	<i>Charges massique en poudre (Vinj=26,6 m/s)</i>	130
III.2.3.	Conditions retenues avec la torche PTF4	134
III.2.4.	Comparaison torche PTF4/Laboratoire	136
III.3.	TRANSFERT THERMIQUE ET TEMPS CARACTERISTIQUES .....	141
III.3.1.	Evaluation du flux thermique transféré par une torche de projection	141
III.3.1.1.	Mesure du flux transféré	142
III.3.1.2.	Influence des paramètre de tir sur la valeur du flux	144
III.3.2.	Température et temps caractéristiques	149
III.3.2.1.	Evolution de la température de surface	149
III.3.2.2.	Temps caractéristiques entre deux impacts de particules	151
III.3.2.3.	Temps caractéristiques de solidification d'une lamelle	153
III.3.2.4.	Temps de recouvrement du substrat	156
III.3.2.5.	Température de contact avec une passe	157
III.3.3.	Simulation des transferts thermiques en SPS	159
III.3.3.1.	Méthode de calcul et validation	159
III.3.3.2.	Impact du flux sur la température de surface	163
III.3.3.3.	Refroidissement d'une passe	166
III.3.3.4.	Refroidissement d'une lamelle	167
III.3.3.5.	Conclusion	169
III.4.	ETUDE DU TRAITEMENT DES PARTICULES (LINE-SCAN TEST) .....	170
III.4.1.	Substrat non préchauffé	170
III.4.2.	Substrat préchauffé	175
III.5.	CONCLUSION .....	176
<b>IV.</b>	<b>DEPOTS ET CARACTERISATIONS.</b>	<b>181</b>
IV.1.	REALISATION DE LA SUSPENSION .....	181
IV.1.1.	Poudre de zircon.	181
IV.1.2.	Suspension et sédimentation	185
IV.1.2.1.	U.C. 002h	187
IV.1.2.2.	U.C. 001h	188
IV.1.2.3.	Marion technologies	188
IV.2.	DEPOTS REALISES AVANT L'ETUDE SUR LES INSTABILITES ET L'ANALYSE D'IMAGES.	189

IV.3. DEPOTS EN RELATION AVEC LES RESULTATS DE L'ETUDE SUR L'INJECTION POUR UNE TORCHE PTF4.....	192
IV.3.1. Résultats	192
IV.3.2. Formation des porosités inter-passes	194
IV.4. EFFET DE LA GRANULOMETRIE DES POUDRES .....	199
IV.5. DEPOT DENSES DE ZIRCON (POROSITE ~ 5%) .....	201
IV.6. DEPOTS EFFECTUES AVEC LA TORCHE LABORATOIRE .....	203
IV.6.1. Substrat inox	203
IV.6.2. Substrat zircone	206
IV.7. ANALYSE DES DEPOTS DE YSZ.....	207
IV.7.1. Structure cristalline	207
IV.7.2. Etat d'oxydation	208
IV.8. CONCLUSION .....	211
<b>CONCLUSION GENERALE</b>	<b>213</b>



## Liste des tableaux

Tableau I-1 : Les différents types de piles à combustible. ....	11
Tableau I-2 : Paramètres de formation du dépôt de la Figure I-37. ....	67
Tableau I-3 : Conditions de tir pour la formation du dépôt de zircon de la Figure I-39. ....	69
Tableau I-4 : Paramètre de formation du dépôt de zircon de la Figure I-40. ....	71
Tableau III-1 : Récapitulatif des différentes caractéristiques des gaz plasmagènes étudiées.	95
Tableau III-2 : Caractéristique du jet de suspension pour une pression d'injection de 0,4 et 0,6 MPa. Suspension de zircon chargée à 7% et 20% en masse de poudre. ....	103
Tableau III-3 : Récapitulatif des résultats d'analyse d'images avec la torche PTF4. Les paramètres de tir choisis lors de la réalisation des dépôts (Chapitre IV) sont en rouge.	135
Tableau III-4 : Récapitulatif des différents résultats du traitement d'images pour les deux torches de projection. Les paramètres de tir choisis lors de la réalisation des dépôts (Chapitre IV) sont en rouge. ....	140
Tableau III-5 : Evaluation de l'élévation de la température de surface pendant le passage de la torche. Avec 8039 SI pour l'effusivité ( $\sqrt{\kappa \cdot \rho \cdot C_p}$ ) de l'inox à 500°C, et 2647 SI celle de la zircon de 500°C. ....	150
Tableau III-6 : Temps entre deux impacts de lamelles en fonction des conditions relatives à l'injection de suspension. ....	152
Tableau III-7 : Comparaison du temps de solidification d'une lamelle avec le temps entre deux impacts de particules pour deux résistances thermiques de contact différentes. $T_m=2973$ K et $T_{sub}=623$ K. ....	154
Tableau III-8 : Evaluation de la possibilité de superposer des lamelles liquides en fonction du substrat et de sa température. ....	155
Tableau III-9 : Temps de recouvrement de la surface. ....	156

Tableau III-10 : Propriétés thermiques des matériaux utilisés pour les calculs de simulation. .....	161
Tableau III-11 : Tableau de conclusions sur les transferts thermiques lors de la formation d'un dépôt de céramique. ....	170
Tableau IV-1 : Répartitions granulométriques en nombre et en volume des différentes poudres utilisées pour la formulation des suspensions.....	185
Tableau IV-2 : Paramètres de tir de référence avant l'étude sur les instabilités de l'arc et de l'injection, le dépôt correspondant est à la Figure IV-8. ....	190
Tableau IV-3 : Granulométries en nombre des poudres, Marion Technologies et U.C. 002h. .....	199
Tableau IV-4 : Granulométries des poudres utilisées pour la formation des dépôts de la Figure IV-17.....	202

## Liste des figures

Figure I-1 : Cellule élémentaire des piles à combustible.....	9
Figure I-2 : Schéma de principe de la pile à combustible SOFC .....	13
Figure I-3 : Schémas de structure d'une pile SOFC d'architecture planaire [].....	14
Figure I-4 : Conductivité ionique de quelques matériaux d'électrolyte à basse température (a) et à haute température (b) []. .....	16
Figure I-5 : Schéma du procédé de projection thermique à la pression atmosphérique.....	18
Figure I-6 : Schéma d'une torche de projection à plasma d'arc soufflé.....	20
Figure I-7 : tension d'arc selon une ligne de courant .....	23
Figure I-8 : Conductivité thermique en fonction de la température pour différents gaz plasmagènes []. .....	24
Figure I-9 : Viscosité en fonction de la température pour différents gaz plasmagènes [15]... ..	25
Figure I-10 : Enthalpie en fonction de la température pour différents gaz plasmagènes [15].	26
Figure I-11 : Claquage de l'arc électrique dans une torche à plasma [] .....	27
Figure I-12 : Mode de fluctuation d'une torche à plasma (a) modes simples (b) modes mixtes []. .....	28
Figure I-13 : Description de la formation d'une bouffée de plasma pour un mode claquage-réamorçage []. .....	29
Figure I-14 : a) Schéma de principe de la torche Triplex de Sulzer Metco, b) Injection de particules dans le plan normal à la torche. ....	31
Figure I-15 : a) Schéma de la torche Axial III, b) vue de face de la torche. ....	32
Figure I-16 : Trajectoires des particules injectées dans un jet de plasma en fonction de sa stabilité (fluctuations de tension de la torche).....	34

Figure I-17 : Images de particules de molybdène injectées dans un jet de plasma avec une impulsion laser de 5 $\mu$ s [].	35
Figure I-18 : Dépôts d'alumine (25-45 $\mu$ m) formés avec un plasma peu fluctuant ( $\Delta P_e/P_e=0.27$ ) et un plasma fluctuant ( $\Delta P_e/P_e=1$ ) [37].	38
Figure I-19 : Temps caractéristiques de formation de lamelle en projection conventionnelle.	40
Figure I-20 : Morphologie d'une lamelle de zircone, avec un substrat froid (100°C) (a, c), et un substrat chauffé à 300°C (b, d) [].	41
Figure I-21 : Fracture d'un dépôt de zircone formé par projection plasma, (A) structure générale du dépôt, (B) superposition des lamelles [44].	42
Figure I-22 : Evolution de la longueur de rupture d'un jet cylindrique avec la vitesse de jet [].	44
Figure I-23 : Colonne de liquide perturbée par la déformation $\eta(x,t)=\eta_0\exp(\omega t+ikx)$	45
Figure I-24 : Différents régimes de fragmentation de goutte par un jet d'air en fonction du nombre de Weber gazeux [57].	49
Figure I-25 : Evolution du diamètre des gouttes d'éthanol fragmentées en fonction de la distance radiale dans le plasma. Diamètre de torche : 6mm, plasma : Ar/H <sub>2</sub> [58].	51
Figure I-26 : Evolution du temps de fragmentation et de vaporisation de gouttes d'éthanol en fonction de son diamètre [58].	52
Figure I-27 : Fragmentation d'une goutte de suspension (centaines de micron) en plusieurs gouttelettes microniques.	53
Figure I-28 : Différentes zones de traitement de la suspension dans un jet de plasma.	54
Figure I-29 : Schéma du montage expérimental de projection plasma de solution [60].	57
Figure I-30 : Microstructure d'un dépôt de zircone réalisé avec un système de projection plasma de solution. Plasma Ar/H <sub>2</sub> (50/0.7 L/min à 600A), distance de tir de 100 mm, débit de liquide de 5 mL/min [60].	58

Figure I-31 : Procédé SPPS avec une buse d'atomisation externe et une torche à plasma [63]. .....	58
Figure I-32 : Micrographies de la structure du dépôt de zircone réalisé par SPPS (a) faible grandissement, (b) fort grandissement [64].....	59
Figure I-33 : Dépôt de YSZ réalisé en SPPS sans fissures verticales avec une porosité de 12%, après optimisation de l'injection de solution [68].....	60
Figure I-34 : Traitements dynamique (a) et thermique (b) des particules en fonction de leur taille et de leur distance à partir de 15 mm de la sortie de tuyère [72]. ....	63
Figure I-35 : Dépôt réalisés en SPS avec une distance de tir de 40 mm, (a) à partir d'une poudre de granulométrie large [72]. Plasma Ar/H <sub>2</sub> (45/15 L/min) à 500 A, torche PTF4, et suspension de zircone yttriée à 7% en masse, (b) à partir d'une poudre de granulométrie serrée [72]. ....	64
Figure I-36 : Montage de projection de suspension par plasma d'arc développé par Blazell et Kuroda []. ....	65
Figure I-37 : Dépôts de zircone réalisés par Siegert et al avec les paramètres du Tableau I-2, (a) torche F4, (b) torche Triplex II [76]. ....	67
Figure I-38 : Signal de tension des photodétecteurs de l'Accuraspray pendant le traitement des particules céramiques dans un plasma Ar/H <sub>2</sub> à 50 mm de la sortie de tuyère (MB-F4 torche) [70]. ....	69
Figure I-39 : Dépôt de zircone réalisé dans les conditions décrites au Tableau I-3 ci-dessus [70]. ....	70
Figure I-40 : Dépôt de zircone yttriée formé par le procédé SPS avec les conditions décrites au Tableau I-4. (a) Vue générale, (b) Vue locale. ....	71
Figure II-1 : Montage expérimental SPS développé au laboratoire SPCTS.....	76
Figure II-2 : Système d'injection du procédé de projection plasma de suspension « SPS »...	78
Figure II-3 : Déplacement du substrat par rapport à le torche de projection.....	79

Figure II-4 : Montage expérimental du système optique « Spray Watch® ».....	80
Figure II-5 : Synchronisation de la caméra avec le signal de tension de la torche. (a) exemple de variation de tension d'arc avec un plasma Ar-H <sub>2</sub> (45-15 L/min) à 500 A, (b) synchronisation du système d'observation.....	81
Figure II-6 : Description de la zone de focalisation de la feuille de laser pendant l'acquisition d'images. ....	82
Figure II-7 : Montage expérimental de collecte de particules, « line-scan test ».....	83
Figure II-8 : Dispositif de mesure du flux thermique de la torche .....	84
Figure II-9 : Exemple de relevé de mesure permettant l'évaluation du flux transféré au substrat. ....	84
Figure II-10 : Méthode d'évaluation du taux de porosité par analyse d'image. Logiciel « Matrox inspector 2.2 ». ....	87
Figure II-11 : Méthode de la plaque de Wilhelmy utilisée pour la mesure de la tension de surface. ....	90
Figure III-1 : Etat d'usure des électrodes après 19 heures et 30 minutes d'utilisation.....	94
Figure III-2 : Evolution des signaux de tension pour un plasma Ar-H <sub>2</sub> (45-15 L/min) et Ar-He (30-30 L/min) à 500 et 700 A.....	98
Figure III-3 : Dispositif expérimental pour les mesures de longueurs de fragmentation et les mesures de vitesses des gouttes.....	100
Figure III-4 : Observation de la fragmentation du jet à l'aide du Spray-Watch. Suspension de zirconne chargée à 7% en masse de poudre. Injecteur de 150 µm de diamètre interne...	100
Figure III-5 : Longueur de fragmentation du jet de suspension en fonction de la pression dans les réservoirs. Suspension de zirconne yttrée chargée à 7% en masse de poudre. Injecteur de 150 µm de diamètre interne.....	101
Figure III-6 : Image du jet de suspension fragmenté pour une pression de 0,6 MPa dans le réservoir. Temps d'ouverture de l'obturateur : 100 µs, Δt entre les deux impulsions de	

laser : 7 $\mu$ s, distance focale : 192 mm, soit 1 pixel = 30 $\mu$ m. Suspension de zircone chargée à 7% en masse de poudre. Injecteur de 150 $\mu$ m de diamètre interne.....	102
Figure III-7 : Caractérisation de l'injecteur pour une suspension chargée à 7% en masse de poudre.....	102
Figure III-8 : Images de l'injection de suspension sans le jet de plasma prises à deux temps différents. Temps d'ouverture de l'obturateur de 10 $\mu$ s. Distance entre la sortie d'injection et le haut de la tuyère de 30 mm. Suspension de zircone chargée à 7% en masse de poudre. Injecteur de 150 $\mu$ m de diamètre. ....	104
Figure III-9 : Interaction entre un jet de suspension à 0,4 MPa et un débit de gaz froid de 60 L/min (Ar-H <sub>2</sub> 45-15 L/min) dans la tuyère de la torche. Temps d'ouverture de l'obturateur de 10 $\mu$ s. Distance entre la sortie d'injection et le haut de la tuyère de 30 mm. Suspension de zircone chargée à 7% en masse de poudre. Injecteur de 150 $\mu$ m de diamètre. Torche PTF4.....	105
Figure III-10 : Signal de tension d'arc d'un plasma Ar/H <sub>2</sub> (45/15 L/min) à 500A, avec une torche PTF4 et un diamètre de tuyère de 6 mm. ....	106
Figure III-11 : Images de plasma Ar-H <sub>2</sub> (45-15 L/min) à 500 A déclenchées à 100 V (a) et 40 V (b). Un filtre gris est placé devant la caméra pour atténuer la luminosité du plasma. Le temps d'ouverture de l'obturateur est de 5 $\mu$ s ( $\Delta V=4V$ ).....	107
Figure III-12 : Images de plasma Ar-H <sub>2</sub> (45-15 L/min) à 500 A déclenchées à 100 V (a) et 40 V (b). Un filtre gris est placé devant la caméra pour atténuer la luminosité du plasma. Le temps d'ouverture de l'obturateur est de 30 $\mu$ s ( $\Delta V=12V$ ).....	108
Figure III-13 : Interaction plasma-suspension pour une tension d'arc de 65 V, la suspension est chargée à 7% massique en poudre YSZ et injectée à 26,6 m/s. Temps d'ouverture de la caméra de 10 $\mu$ s.....	109
Figure III-14 : Interaction plasma-suspension pour différentes tensions d'arc, la suspension est chargée à 7% massique en poudre YSZ et injectée à 26,6 m/s. Temps d'ouverture de la caméra de 10 $\mu$ s. (a) niveau du déclencheur : 40 V, (b) niveau du déclencheur : 80V. ....	111

Figure III–15 : Schéma représentatif de l'interaction entre le jet de suspension et un plasma Ar-H <sub>2</sub> à 500 A. ....	113
Figure III–16 : Signal de tension d'arc d'un plasma Ar/He (30/30 L/min) à 700A, avec une torche PTF4 et un diamètre de tuyère de 6 mm. ....	114
Figure III–17 : Interaction plasma-suspension pour un gaz Ar/He, la suspension est chargée à 7% massique en poudre et injectée à 26,6 m/s. Temps d'ouverture de la camera de 10 $\mu$ s. ....	115
Figure III–18 : Evolution du rapport de la vitesse moyenne entre le gaz Ar/He et Ar/H <sub>2</sub> en fonction du coefficient isentropique du gaz Ar/He. ....	116
Figure III–19 : (a) Mesures spectroscopiques des températures avec et sans injection d'eau dans un plasma Ar/H <sub>2</sub> (45/15 L/min) à 500 A [58], (b) Interaction plasma-suspension pour un gaz Ar/He (30/30 L/min) à 700 A, le débit de la suspension est de 28,2 mL/min (cf paramètres Figure III–17). ....	118
Figure III–20 : Protocole de traitement d'image effectué pour chaque condition expérimentale. Avec i=10 en général (i, le nombre d'images). ....	121
Figure III–21 : Protocole du traitement d'images, (a) image originale, (b) image après filtrage (médian + vertical edge), (c) résultat final de la superposition de plusieurs images traitées pour des paramètres fixes du procédé. ....	121
Figure III–22 : Filtres matriciels pour le traitement d'images. ....	123
Figure III–23 : Interaction plasma-suspension, la suspension est chargée à 7% massique en poudre YSZ et injectée à 26,6 m/s. Temps d'ouverture de la caméra de 10 $\mu$ s. (a) niveau haut de tension, (b) niveau bas de tension. ....	123
Figure III–24 : Interaction plasma-suspension pour un plasma Ar/He, la suspension est chargée à 7% massique en poudre et injectée à 26,6 m/s. Temps d'ouverture de la caméra de 10 $\mu$ s. ....	125
Figure III–25 : Evolution de l'interaction plasma-suspension avec la vitesse d'injection. Paramètres plasma Ar-H <sub>2</sub> (45-15 L/min) 500 A ( $\bar{V}$ =60V $\Delta V$ =60 V). La suspension est	



chargée à 7% massique en poudre YSZ. $\theta$ : angle de dispersion, $\alpha$ : angle de déviation. .....	126
Figure III–26 : Schéma explicatif de l’injection de suspension en fonction de la vitesse du jet de suspension.....	128
Figure III–27 : Evolution de l’interaction plasma-suspension avec la vitesse d’injection. Paramètres plasma Ar-He (30-30 L/min) 700 A ( $\bar{V}$ =40 V $\Delta V$ =12V). La suspension est chargée à 7% massique en poudre.(a) Vitesse d’injection de la suspension de 26,6 m/s. (b) Vitesse d’injection de la suspension de 33,5 m/s. ....	129
Figure III–28 : Formation de gouttes issues d’un orifice circulaire de 0,16 cm de diamètre. (a) sans particules dans le solvant, (b) avec 30% de particules en volume ( $d=106-125$ $\mu\text{m}$ )[85]. ....	131
Figure III–29 : Evolution de l’interaction plasma-suspension avec le taux de charge en poudre de la suspension. Paramètres plasma Ar-H <sub>2</sub> (45-15 L/min) 500 A ( $\bar{V}$ =60V $\Delta V$ =60 V). Vitesse d’injection de 26,6 m/s. $\theta$ : angle de dispersion, $\alpha$ : angle de déviation.....	132
Figure III–30 : Evolution des angles de dispersion et déviation pour deux suspensions chargées à 7% et 20% en poudre de zircone. Paramètres plasma Ar-He (30-30 L/min) 700 A ( $\bar{V}$ =40 V $\Delta V$ =12 V). ....	134
Figure III–31 : Comparaison des signaux de tensions pour une torche de projection PTF4 (à gauche) et laboratoire (à droite). ....	137
Figure III–32 : Interaction plasma-suspension pour le gaz Ar/He (30/30 L/min) à 700 A, la suspension est chargée à 20% massique en poudre et injectée à 26,6 m/s. Temps d’ouverture de la caméra de 10 $\mu\text{s}$ . (a) torche laboratoire, (b) torche PTF4. $\theta$ : angle de dispersion, $\alpha$ : angle de déviation.....	138
Figure III–33 : Montage expérimental permettant d’évaluer le flux transféré à la surface. ..	142
Figure III–34 : Flux thermique mesuré pour différentes conditions de génération du plasma. Distance de tir de 40, 50 et 60 mm.....	143
Figure III–35 : Jet à l’impact.....	144

Figure III–36 : Variation de la conductivité thermique de quelques mélanges gazeux [15].	145
Figure III–37 : Evolution du potentiel de conduction en fonction de l'enthalpie massique pour un mélange Ar-H <sub>2</sub> entre 500 et 12000 K.....	145
Figure III–38 : Evolution de l'enthalpie avec, (a) la distance par rapport à la torche et (b) la température [15]. .....	147
Figure III–39 : Propriétés thermophysiques des gaz utilisés [15]. .....	148
Figure III–40 : (a) Flux thermique transféré au substrat et (b) flux normalisés par rapport aux conditions de fonctionnement de la torche.....	149
Figure III–41 : Schéma de l'évolution de la température de surface d'un dépôt en cours de formation pour une distance de projection courte. Avec un substrat en acier de 1 mm, un contre-substrat en cuivre de 2 mm, et un dépôt en construction entre 1 et 30 μm.....	150
Figure III–42 : Evolution de la température de contact entre une couche liquide de zircon et un dépôt de zircon solide. ....	157
Figure III–43 : Simulation correspondant à un passage de la torche devant le substrat. ....	160
Figure III–44 : Modèle analytique permettant de valider les calculs de simulations numériques : Evolution de la température d'un mur semi-infini soumis à un flux de chaleur []. .....	162
Figure III–45 : Evolution de la température de surface de la zircon sous l'impact d'un flux thermique de 20 MW/m <sup>2</sup> . .....	162
Figure III–46 : Evolution de la température de surface avec 40 passages successifs de la torche (20 MW/m <sup>2</sup> ) devant le substrat. T <sub>0</sub> =300°C. ....	163
Figure III–47 : Evolution de la température de surface avec 40 passages successifs de la torche (20 MW/m <sup>2</sup> ) devant un substrat en inox et un substrat en zircon. R <sub>th</sub> (zircon/inox)=10 <sup>-6</sup> m <sup>2</sup> .K/W et R <sub>th</sub> (inox/cuivre)=10 <sup>-4</sup> m <sup>2</sup> .K/W. T <sub>0</sub> =300°C. ....	164
Figure III–48 : Profils de température avec différentes résistances thermiques de contact entre le contre-substrat et le substrat. Avec le tricouche « zircon(30μm)/substrat-	

inox(1mm)/contre-substrat-cuivre(2mm) »,  $T_0=300^\circ\text{C}$ ,  $R_{th}(\text{zircone/inox})=10^{-6} \text{ m}^2.\text{K/W}$ .

La distance (m) en abscisse est présentée par rapport à la surface du dépôt de zircone. 165

- Figure III-49 : Refroidissement d'une passe de zircone liquide de  $0,8 \mu\text{m}$  déposée sur 1 mm de zircone à  $350^\circ\text{C}$ .  $R_{th}(\text{zircone-liquide/zircone-solide})=10^{-6} \text{ m}^2.\text{K/W}$ . ..... 166
- Figure III-50 : Refroidissement d'une lamelle ( $h=166 \text{ nm}$ ), avec,  $R_{th}(\text{zircone/inox})=10^{-6} \text{ m}^2.\text{K/W}$  et  $R_{th}(\text{inox/cuivre})=10^{-3} \text{ m}^2.\text{K/W}$ .  $T_0=300^\circ\text{C}$ . ..... 167
- Figure III-51 : Refroidissement d'une lamelle sur un dépôt de  $30\mu\text{m}$  de zircone pour différentes températures.  $R_{th}(\text{zircone-liquide/zircone-solide})=10^{-10} \text{ m}^2.\text{K/W}$ . ..... 168
- Figure III-52 : Substrat en acier inoxydable 316L, avec des cercles concentriques gravés tous les millimètres. .... 171
- Figure III-53 : Exemple d'observation de collecte de lamelles sur les zones 1 et 13 de l'échantillon en inox. .... 173
- Figure III-54 : Représentation schématique de l'étalement des particules sur le substrat à l'aide du dispositif « linescantest ». .... 174
- Figure III-55 : Exemple d'observations microscopiques de la collecte de lamelles sur la zone 1 et 9. .... 175
- Figure IV-1 : Granulométrie et images microscopiques de la poudre de zircone yttrée U.C. 002h. .... 183
- Figure IV-2 : Granulométrie et images microscopiques de la poudre de zircone yttrée « Marion Technologies ». .... 184
- Figure IV-3 : Répartition granulométrique de la poudre U.C. 001h. .... 185
- Figure IV-4 : Schéma représentant un exemple de sédimentation de deux suspensions. .... 186
- Figure IV-5 : Résultat du test de sédimentation de la suspension chargée à 7% en masse de poudre U.C. 002h, après 19 jours. Le taux de dispersant varie entre 1,1% et 3,3% en masse par rapport à celle de la poudre. .... 187

Figure IV–6 : Résultat du test de sédimentation de la suspension chargée à 20% en masse de poudre U.C. 001h, après 14 jours. Le taux de dispersant varie entre 0,5% et 3,1% en masse par rapport à celle de la poudre. ....	188
Figure IV–7 : Résultat du test de sédimentation de la suspension chargée à 20% en masse de poudre Marion Technologies, après 14 jours. Le taux de dispersant varie entre 0,5% et 3,1% en masse par rapport à celle de la poudre. ....	189
Figure IV–8 : Dépôt réalisé avec le procédé SPS avant l'étude sur l'injection, les paramètres de tir sont présentés dans le Tableau IV–2. Torche PTF4, diamètre interne de tuyère de 6 mm, distance de tir de 40 mm <b>(a)</b> structure générale du dépôt, <b>(b)</b> structure de la surface du dépôt en coupe, <b>(c)</b> structure à l'interface substrat/dépôt, <b>(d)</b> détail de structure de l'image b.....	191
Figure IV–9 : Microstructure des dépôts formés par SPS avec une torche PTF4, le diamètre interne de la tuyère est de 6 mm et la distance de tir de 40 mm. La suspension est chargée à 20% en poudre "Unitec Ceramics 002h". <b>(a)</b> : vitesse d'injection de 26,6 m/s, Ar/H <sub>2</sub> (45/8 L/min) , I=500 A, h=14,5 MJ/kg, flux thermique sur le substrat de 21 MW/m <sup>2</sup> . <b>(b)</b> : vitesse d'injection de 33,5 m/s, Ar/H <sub>2</sub> (45/8 L/min), I=500, h=14,5 MJ/kg, flux thermique sur le substrat de 21 MW/m <sup>2</sup> . <b>(c)</b> : vitesse d'injection de 33,5 m/s, Ar/He (30/30 L/min) plasma, I=700 A, h=19,6 MJ/kg, flux thermique sur le substrat de 16 MW/m <sup>2</sup> .....	192
Figure IV–10 : Exemple de décrochements inter-passes des dépôts formés avec une suspension chargée à 20% en poudre "Unitec Ceramics 002h". <b>(a)</b> : vitesse d'injection de 33,5 m/s, Ar/H <sub>2</sub> (45/8 L/min), I=500, h=14,5 MJ/kg, flux thermique sur le substrat de 21 MW/m <sup>2</sup> . <b>(b)</b> : vitesse d'injection de 33,5 m/s, Ar/He (30/30 L/min) plasma, I=700 A, h=19,6 MJ/kg, flux thermique sur le substrat de 16 MW/m <sup>2</sup> .....	193
Figure IV–11 : <b>(a)</b> Dépôt de zircone, vitesse d'injection de 33,5 m/s, plasma Ar/He, I=700 A, h=19,6 MJ/kg, flux thermique sur le substrat de 16 MW/m <sup>2</sup> . <b>(b)</b> dépôt après avoir été soufflé avec de l'air comprimé.....	195
Figure IV–12 : Formation du dépôt en début de tir (première passe).....	196
Figure IV–13 : Formation du dépôt en milieu de la première passe.....	196

Figure IV–14 : Formation du dépôt en fin de la première passe.....	197
Figure IV–15 : Formation du dépôt au début de la deuxième passe.....	198
Figure IV–16 : Microstructure des dépôts formés par SPS avec une torche PTF4, le diamètre interne de la tuyère est de 6 mm et la distance de tir de 40 mm. La suspension est chargée à 20% en poudre et la vitesse d'injection est de 26,6 m/s. Plasma Ar/H <sub>2</sub> (45/8 L/min), I=500 A, h=14,5 MJ/kg, flux thermique de 21 MW/m <sup>2</sup> . (a) Poudre U.C. 002h, (b) Poudre Marion technologies.....	200
Figure IV–17 : Microstructure des dépôts formés par SPS avec une torche PTF4, le diamètre interne de la tuyère est de 6 mm et la distance de tir de 40 mm. La suspension est chargée à 20% en poudre. Vitesse d'injection de 33,5 m/s, plasma Ar/He, I=700 A, h=19,4 MJ/kg, flux thermique sur le substrat de 16 MW/m <sup>2</sup> . (a) poudre Marion Technologies, (b) poudre U.C. 001h.....	202
Figure IV–18 : Microstructure des dépôts formés par SPS, avec un diamètre interne de la tuyère de 6 mm et une distance de tir de 40 mm. La suspension est chargée à 20% en poudre « Marion Technologies ». Vitesse d'injection de 33,5 m/s. (a) Ar/H <sub>2</sub> plasma, I=500 A, h=11,2 MJ/kg, flux thermique de 11,2 MW/m <sup>2</sup> . (b) Ar/He plasma, I=700 A, h=12,8 MJ/kg, flux thermique de 4 MW/m <sup>2</sup> .....	204
Figure IV–19 : Microstructure des dépôts formés par SPS, avec un diamètre interne de la tuyère de 6 mm et une distance de tir de 40 mm. La suspension est chargée à 20% en poudre « Marion Technologies ». Vitesse d'injection de 33,5 m/s. Plasma Ar-He (30-30 L/min) à 700 A. (a) torche PTF4, h=19,4 MJ/kg, flux thermique sur le substrat de 16 MW/m <sup>2</sup> . (b) torche labo, h=12,8 MJ/kg, flux thermique de 4 MW/m <sup>2</sup> .....	205
Figure IV–20 : Microstructure du dépôt formé par SPS sur un substrat en zircone. Avec une torche laboratoire, un diamètre interne de la tuyère de 6 mm et une distance de tir de 40 mm. La suspension est chargée à 20% en poudre « Marion Technologies », sa vitesse d'injection est de 33,5 m/s. Plasma Ar-He (30-30 L/min) à 700 A, h=12,8 MJ/kg, flux thermique de 4 MW/m <sup>2</sup> .....	207
Figure IV–21 : Spectre de diffraction de rayons X du dépôt réalisée par SPS.....	208

Figure IV–22 : Analyse thermogravimétrique « ATG » sous air d'un dépôt de zircone. La montée en température est de 10°C/min avec un palier d'une heure à 1400°C..... 210







# Introduction générale

Dès 1959, le développement des nanotechnologies avait été annoncé par Richard P. Feynman lors de la célèbre communication intitulée « There's Plenty of Room at the Bottom » qu'il avait présenté devant la société américaine de physique.

Aujourd'hui, les « nanomatériaux » (un nanomètre = un milliardième de mètre) sont à l'origine de multiples projets de recherche appuyés par une demande industrielle croissante dans le monde entier. Ces nanomatériaux ouvrent des perspectives importantes dans diverses applications tous secteurs d'activité confondus. En structurant les matériaux à une échelle nanométrique, leurs propriétés et leurs performances sont fortement modifiées. Certaines applications font déjà partie de notre quotidien (circuits intégrés, puces électroniques, téléphones portables...), et bien d'autres sont en cours de développement dans des secteurs très divers (domaine de l'énergie, du transport, médical, environnement...).

Il est donc indispensable de développer de nouveaux procédés de fabrication pour former des édifices nanométriques ou des matériaux massifs nanostructurés (constitués de nanoparticules). De nombreuses méthodes d'élaboration existent déjà, chacune ayant ses propres avantages et inconvénients. Par exemple, les techniques de dépôts chimiques et physiques en phase vapeur, CVD (Chemical Vapor Deposition) et PVD (Physical Vapor Deposition), permettent de former des couches minces entre 50 nm et 10  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. Cependant ces techniques restent assez coûteuses du fait de la nécessité d'opérer sous vide poussé, et du faible taux de croissance des dépôts ( $\sim\mu\text{m}/\text{h}$ ). D'autres techniques utilisent des poudres nanométriques comme matière première pour l'élaboration de matériaux, c'est le cas des procédés de mise en forme par voie humide, suivi d'une étape de frittage. Cette dernière étape de consolidation induit un grossissement des grains, il est donc difficile de conserver à l'échelle du matériau ( $\mu\text{m}$ ) les propriétés des nano-poudres qui les constituent. Un autre problème est la difficulté actuelle d'intégrer des procédés longs et coûteux au niveau industriel.

La projection plasma sous pression atmosphérique permet de former des dépôts rapidement avec un coût de production compétitif à partir de matériaux pulvérulents. Cette technique permet de synthétiser et consolider le matériau en une seule étape. Les particules

sont fondues et accélérées par le plasma de manière individuelle, et leur projection sur un substrat permet de former un dépôt par empilement de lamelles. Ce procédé permet donc de conserver les propriétés des poudres au sein de l'édifice final. En projection plasma conventionnelle, des particules de 10 à 100  $\mu\text{m}$  sont injectées radialement via un gaz porteur dans le jet de plasma. Ces dépôts peuvent présenter des épaisseurs comprises entre 50  $\mu\text{m}$  et quelques mm, avec de nombreux défauts de taille micrométrique : fissures, particules infondues, porosités. Le caractère finement, voire nano-structuré, des dépôts obtenus en projection plasma ne peut se faire qu'en utilisant des poudres nanométriques en tant que matière première. Or, en abaissant la granulométrie des poudres (entre 10 nm-1  $\mu\text{m}$ ) à injecter, un problème apparaît : la vitesse qui doit être transmise aux particules, pour conserver la quantité de mouvement, varie comme  $1/r^3$ , ce qui induit un débit de gaz porteur élevé,  $> 8-10 \text{ L/min}$  avec un injecteur de 1,8 mm de diamètre. Un tel débit de gaz froid va fortement perturber le jet de plasma, et donc le traitement des particules. Il est alors impossible d'injecter des particules de taille micrométriques ou submicrométriques dans un plasma en projection conventionnelle.

Une solution consiste à injecter des particules nanométriques à l'aide d'un liquide porteur, en élaborant une suspension. Cependant de nouvelles difficultés liées à l'injection de la suspension se posent. La suspension doit être injectée au cœur du plasma pour permettre aux particules des transferts thermique et dynamique efficaces. Il faut donc éviter une fragmentation et une évaporation prématurées du liquide en périphérie du jet de plasma. Les particules solides de céramiques résultant de ces deux étapes sont alors chauffées et accélérées pour venir s'étaler sur un substrat. Pour cela, il est indispensable d'analyser et de comprendre les processus liés à l'injection et la fragmentation de la suspension, puisque les trajectoires des particules en découlent.

En projection plasma de suspension (Suspension Plasma Spraying) les mécanismes de fragmentation du jet de liquide ne sont pas clairement identifiés du fait de l'instabilité du jet de plasma et de ses gradients de propriétés (vitesse, enthalpie, masse volumique...). Les instabilités de l'arc induisent de fortes variations de la puissance  $P$  dissipée dans la torche,  $\Delta P/P > 1$ , il en résulte des variations instantanées importantes de l'enthalpie et de la vitesse du plasma. Le rapport entre le temps de résidence de la particule dans le jet de plasma ( $d=40 \text{ mm}$ , de la torche au substrat) et la période des fluctuations, va fortement influencer les

trajectoires des particules. La fragmentation du liquide est un phénomène complexe qui dépend aussi des propriétés de la suspension et de sa qualité d'injection. De plus, les propriétés rhéologiques du liquide évoluent au cours de sa pénétration, du fait de la constante variation des propriétés du plasma le long de son rayon. La contrainte de cisaillement du plasma augmente en s'approchant de l'axe de la torche, la viscosité et le diamètre des gouttes fragmentées va donc diminuer. La distribution des trajectoires de particules résultant de tous ces phénomènes joue un rôle déterminant sur la qualité du dépôt en terme de densification.

En projection de suspension, les particules résultant de la vaporisation du liquide sont submicroniques (10 nm – 1 µm). Compte tenu de leur faible inertie thermique, la distance de projection est courte, entre 40 mm et 60 mm avec une torche de projection classique. Cela veut dire que les flux de chaleur transmis au substrat sont de l'ordre de 5 à 20 MW/m<sup>2</sup> suivant le type de plasma et de torche. Compte tenu des propriétés thermiques du substrat, ces sévères transferts de chaleur peuvent modifier la construction et la densification du dépôt en cours de tir.

Le premier chapitre est consacré au contexte de l'étude. L'application visée pour les dépôts de zircon étant un électrolyte de pile à combustible, son principe de fonctionnement sera brièvement rappelé. Nous verrons également les procédés de projection par plasma d'arc soufflé, et plus particulièrement dans le cas d'injection de liquide.

Les différents dispositifs expérimentaux, ainsi que les techniques de caractérisation utilisées au cours de ces travaux seront présentés au deuxième chapitre.

Le troisième chapitre analysera les différents phénomènes impliqués dans la projection plasma de suspension. L'interaction plasma-suspension en fonction des paramètres d'injection et des fluctuations de la torche à plasma sera détaillée. Puis, des calculs permettront d'évaluer les transferts thermiques au substrat en cours de tir.

La réalisation des dépôts de zircon et leurs caractérisations feront l'objet d'une quatrième partie. L'influence des paramètres de tir en relation avec les résultats du chapitre III sera présentée. Ensuite, différents dépôts réalisés avec une torche conçue au laboratoire et avec une torche commerciale (PTF4) seront comparés.

Le dernier chapitre conclura sur les principaux résultats de cette étude, puis des perspectives de recherches seront abordées.

Première partie  
Etude bibliographique



# **I. Etude bibliographique**

## **I.1. Introduction**

Cette thèse a pour but la compréhension des phénomènes impliqués dans la réalisation des dépôts de zircone en projection plasma de suspension. Ce procédé permet de réaliser rapidement (<5min) et avec un faible coût de production, des dépôts de zircone partiellement ou totalement stabilisés et finement structurés de faible épaisseur (5 à 50  $\mu\text{m}$ ). Le domaine d'application visé est la production d'énergie à travers les piles à combustible à électrolyte solide, en effet la maîtrise du procédé SPS (Suspension Plasma Spraying) permettrait de former un électrolyte mince (5-10  $\mu\text{m}$ ) de pile à combustible Solid Oxide Fuel cell (SOFC) avec un coût compétitif.

Dans cette revue bibliographique, nous décrirons brièvement le principe de fonctionnement des piles à combustible en nous intéressant plus particulièrement aux piles SOFC. Les procédés de projection par plasma seront ensuite présentés avec les caractéristiques des principales torches de projection. Nous rappellerons ensuite les problèmes liés à l'injection de particules céramiques via un gaz porteur dans un jet de plasma. L'injection de liquide (solution ou suspension) ainsi que ses mécanismes de fragmentation et de vaporisation seront développés dans une quatrième partie. Nous concluons cette étude bibliographique en présentant différents travaux de projection plasma de liquide tout en soulignant l'importance des paramètres d'injection de ce dernier.

## **I.2. Application : la pile à combustible**

### **I.2.1. Historique**

C'est en 1839 que le principe de la pile à combustible fut mis en évidence par un avocat anglais, Sir William Grove [1], chercheur amateur en électrochimie (1811-1896). Il

réalise la réaction inverse de l'électrolyse de l'eau en construisant la première cellule électrochimique et démontre la possibilité de produire du courant électrique par conversion de l'énergie chimique du combustible (l'hydrogène). Pendant une certaine d'années l'intérêt pour ce type de générateur électrochimique et les travaux de recherche inhérents restent très aléatoires. Vers la fin des années 1950 les piles à combustible ont commencé à être utilisées et le scientifique britannique Francis Thomas Bacon a démontré le fonctionnement d'une série de piles à combustible utilisant un électrolyte alcalin, système innovant permettant d'obtenir des puissances de quelques kilowatts. Il concéda par la suite la licence à Pratt & Whitney (firme d'aviation américaine). Au cours des années 1960, la National Aeronautics and Space Administration (NASA) et les forces armées américaines élaborent des piles à combustible pour les engins spatiaux et les établissements militaires éloignés. Les batteries lourdes et encombrantes sont remplacées par des piles à combustible. L'efficacité de ce type de générateurs électrochimiques a ensuite été prouvée lors de différentes missions spatiales : Gemini en 1963 (piles de type PEMFC de Général Electric), et Appolo en 1968 (piles AFC de Pratt et Withney).

A la suite du premier choc pétrolier de 1973, les problèmes énergétiques ont un impact grandissant sur le développement des piles à combustible. L'épuisement des ressources fossiles (charbon, pétrole, gaz), l'augmentation de la consommation mondiale d'énergie, et les problèmes environnementaux, orientent les programmes de recherche et développement vers de nouvelles sources d'énergie renouvelables. En 1992, le protocole de Kyoto a reconnu que la pile à combustible est une solution d'avenir puisque ses ressources de base (hydrogène et oxygène) sont inépuisables, et elle contribue à la diminution des gaz à effet de serre. L'hydrogène en tant que vecteur énergétique est une alternative envisageable, cependant l'hydrogène n'existe pas à l'état libre dans la nature mais sous forme combinée, avec l'eau et les hydrocarbures. L'hydrogène doit alors être produit par différents procédés : le reformage [2], l'électrolyse, la photolyse, ou décomposition chimique de la biomasse. Le développement et l'industrialisation des piles à combustible demandent donc un certain nombre de progrès au niveau de la production et du stockage de d'hydrogène. Actuellement beaucoup de travaux sont menés pour diminuer la température de fonctionnement de la pile à combustible à électrolyte solide en dessous de 800°C [3] [4] [5]. L'abaissement de cette température de fonctionnement permettrait d'utiliser des matériaux moins coûteux et d'augmenter la durée de



vie des piles. Les études concernant l'optimisation et le développement des procédés d'élaboration et la mise en forme de matériaux, ont pour objectif la diminution des coûts de production et de fonctionnement des piles.

### I.2.2. Principe de fonctionnement

La pile à combustible repose sur le principe de la conversion de l'énergie chimique en énergie électrique. La réaction de combustion à partir de l'oxygène et de l'hydrogène produit de l'électricité directement utilisable par un circuit externe, le bilan réactionnel de la pile est :



La réaction est exothermique et l'enthalpie libre de la réaction est de 230 kJ/mol, et la tension maximale récupérable est alors de [6] :

$$E = -\frac{\Delta G}{n.F} \quad \text{Équation I-2}$$

Avec :

E, force électromotrice de la pile (V)

$\Delta G$ , variation d'enthalpie libre (J/mol)

n, nombre d'électrons échangés dans la réaction

F, nombre de Faraday (96500 C)

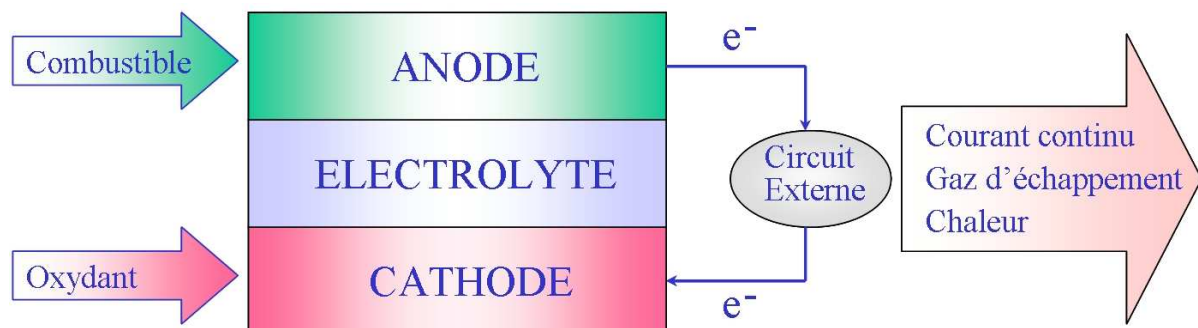


Figure I-1 : Cellule élémentaire des piles à combustible

Une cellule élémentaire de pile à combustible est composée (Figure I-1) :

- d'un électrolyte étanche au gaz qui permet le passage des ions. Si l'on est en présence d'un conducteur de protons (polymère), les ions,  $H^+$ , se déplacent de l'anode vers la cathode, pour un conducteur anionique, par exemple  $((ZrO_2)_{0.92}(Y_2O_3)_{0.08})$ , le déplacement des anions,  $O^{2-}$ , se fait en sens inverse.
- d'une électrode poreuse où diffuse le combustible (hydrogène, méthanol...). L'anode qui est le siège des réactions d'oxydation de l'hydrogène. Cet élément doit être stable en atmosphère réductrice ( $10^{-15}$  Pa), il doit être conducteur électronique et avoir un coefficient de dilatation proche de celui de l'électrolyte pour diminuer les contraintes mécaniques. Des cermets métal/céramique peuvent être utilisés.
- d'une électrode poreuse où diffuse l'oxygène, et où sa réduction s'opère. La cathode doit être conductrice électronique, stable en atmosphère oxydante et avec un coefficient de dilatation proche du matériau d'électrolyte. Des oxydes dopés de type p (dopage avec des cations de valence inférieure) sont généralement utilisés, notamment des perovskites.

### I.2.3. Différents types de piles à combustible

On peut distinguer plusieurs filières dans le domaine des piles à combustible, par la température d'utilisation de la pile, la nature de l'électrolyte, et les combustibles utilisés. Il y a principalement deux groupes de piles à combustible :

- Les piles dites de « basse température » utilisent une membrane échangeuse de protons comme électrolyte (PEMFC, DMFC, PAFC, AFC).
- Les piles « haute température » sont caractérisées par un électrolyte qui est conducteur anionique (MCFC, SOFC).

Type de pile	PEMFC	DMFC	PAFC	AFC	MCFC	SOFC
Réaction à l'anode	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	$CH_3OH + H_2O \rightarrow CO_2 + 6H^+ + 6e^-$	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	$H_2 + 2OH^- \rightarrow 2H_2O + 2e^-$	$H_2 + CO_3^{2-} \rightarrow H_2O + CO_2 + 2e^-$	$H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^-$
Electrolyte et porteur de charges	Membrane polymère $H^+$	Membrane polymère $H^+$	$H_3PO_4$ $H^+$	KOH $OH^-$	$Li_2CO_3/K_2CO_3$ / $Na_2CO_3 CO_3^{2-}$	$ZrO_2-Y_2O_3$ $O^{2-}$
Réaction à la cathode	$\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$	$\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$	$\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$	$\frac{1}{2}O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^-$	$\frac{1}{2}O_2 + CO_2 + 2e^- \rightarrow CO_3^{2-}$	$\frac{1}{2}O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}$
Température de fonctionnement	60-90 °C	60-90 °C	160-220°C	20-250°C	600-700°C	700-1000°C
Puissance	0.1 à 500 kW	mW à 100 kW	Jusqu'à 10MW	10 à 100 kW	Jusqu'à 100MW	Jusqu'à 100MW
Rendement	50-60%	20-30%	40%	50-60%	50%	70%
Applications	Portable transport stationnaire	Portable transport	Stationnaire	Spatial transport	Stationnaire	Stationnaire transport

Tableau I-1 : Les différents types de piles à combustible.

Le Tableau I-1 présente les différentes caractéristiques des piles et les réactions aux électrodes. Toutes les piles fonctionnent sur le même principe de conversion d'énergie chimique en électricité, mais les matériaux, les porteurs de charges, et les puissances sont très diverses. En fonction du rapport coût/performance de la conception des piles, leur maturité peut aller du prototype à la commercialisation.

Dans ce qui suit nous ne décrivons que la pile de type SOFC sur laquelle nous allons travailler. Les SOFC sont des piles à électrolyte solide dites à « haute température », elles ont un champ d'application très diversifié : application stationnaire domestique, cogénération, production centralisée de courant, automobile... Leur rendement électrique est élevé (50 à 70%), mais les températures d'utilisation (>750°C) imposent de nouvelles exigences au niveau des matériaux.

## I.2.4. La pile SOFC

### I.2.4.1. Principe de fonctionnement

La filière des piles SOFC semble être la plus prometteuse en terme d'applications. La haute température de fonctionnement ( $>750^{\circ}\text{C}$ ) qui est nécessaire pour activer la conductivité ionique de l'électrolyte, permet d'une part d'utiliser directement des hydrocarbures (gaz naturel) comme combustible, et d'autre part d'éviter l'utilisation de catalyseurs en métaux nobles pour activer la réaction de combustion de l'hydrogène. La chaleur dégagée par la pile SOFC peut être exploitée en cogénération (production de chaleur et d'électricité), avec l'utilisation d'une turbine à gaz le rendement de la pile peut atteindre 70-80%. Dans le cas des piles à membrane oxyde (Solid Oxide Fuel Cell SOFC), le principe de fonctionnement est basé sur le mécanisme suivant :

A la cathode, la molécule d'oxygène  $\text{O}_2$  est dissociée et réduite sous forme d'ions  $\text{O}^{2-}$ , grâce aux électrons du circuit extérieur (Figure I-2) :



L'oxygène gazeux est réduit en présence d'électrons au niveau de l'électrolyte, cette réaction a donc lieu aux points triples de la pile (gaz/cathode/électrolyte). Quand les cathodes réunissent les deux types de porteurs (ion  $\text{O}^{2-}$  et électrons), la réaction de réduction de l'oxygène peut alors avoir lieu en tout point de la surface de la cathode, la puissance de la pile est donc plus importante. Ensuite, les anions  $\text{O}^{2-}$  migrent à travers l'électrolyte conducteur ionique pour se combiner à l'anode avec de l'hydrogène, cette réaction produit de l'eau et libère des électrons vers le circuit extérieur :



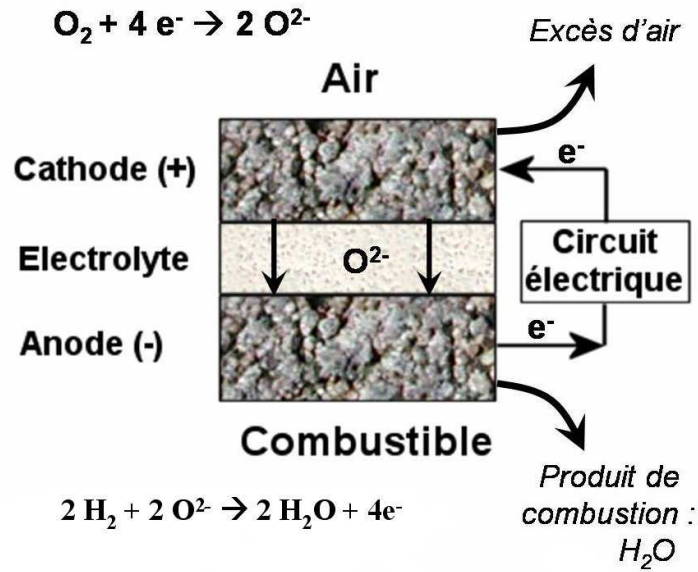
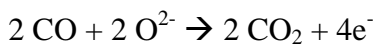


Figure I-2 : Schéma de principe de la pile à combustible SOFC

Comme les piles SOFC fonctionnant à haute température (700-1000°C), une étape de reformage interne peut se faire directement au sein de l'anode, la réaction de vapo-reformage qui est classiquement utilisée, est présentée ci-dessous :



Le monoxyde de carbone provenant de la réaction de vapo-reformage est ensuite oxydé, cette réaction contribue au rendement électrochimique de la pile puisqu'elle libère des électrons :



Le reformage embarqué reste une solution transitoire puisqu'il rejette du  $CO_2$  provenant des hydrocarbures. Cependant, comme le rendement de la pile à combustible peut atteindre 70 à 80%, le rejet de ces gaz à effet de serre reste acceptable comparé à celui d'un moteur à essence. L'objectif est à terme de se passer des ressources fossiles pour la production d'hydrogène.

A l'anode, le combustible est apporté en continu sous forme d'hydrogène ou de méthanol (avec un reformage interne à l'anode), on alimente la cathode avec de l'oxygène ou de l'air. La différence de potentiel d'une seule cellule de pile à combustible étant trop faible (<1 V), pour obtenir une différence de potentiel suffisante, un empilement de plusieurs

cellules élémentaires est indispensable (Figure I-3). Enfin, entre la cathode, l'anode et l'électrolyte, les interconnecteurs ont pour rôle de récolter les charges électriques et de permettre l'assemblage des cellules entre elles, ils doivent aussi assurer la circulation des différents gaz (hydrogène et oxygène). Les spécifications de ces matériaux sont très élevées en termes de : conductivité électrique et thermique, résistance mécanique, imperméabilité aux gaz, propriétés chimiques lors des cycles thermiques d'utilisation de la pile. Un matériau utilisé en tant que plaque bipolaire (interconnecteurs) dans les piles à combustible est un oxyde de structure pérovskite, le chromite de lanthane [7]  $\text{LaCrO}_3$ , mais le coût élevé de ces matériaux freine la commercialisation des piles à combustible.

La Figure I-3 ci-dessous présente un exemple d'empilement de cellules élémentaires de piles à combustible (SOFC) montées en série avec une architecture planaire [8].

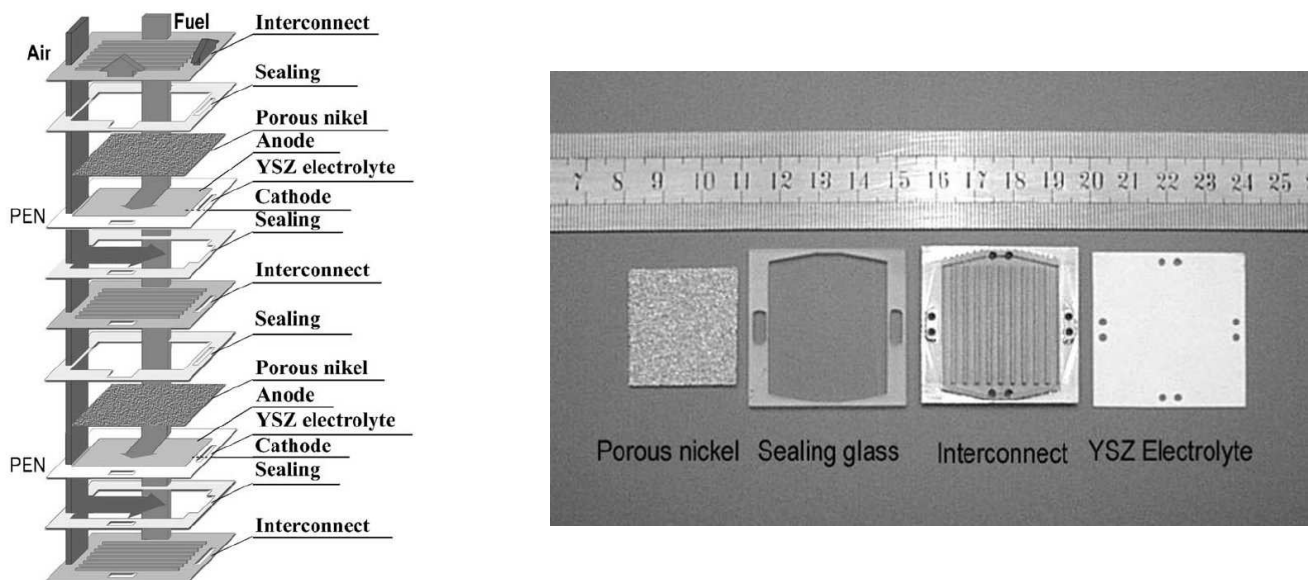


Figure I-3 : Schémas de structure d'une pile SOFC d'architecture planaire [8]

L'électrolyte (cf Figure I-3) est en zircone dopée à l'yttrine (13% en masse), son épaisseur est de  $150\ \mu\text{m}$  et sa conductivité ionique est de  $1,02\ \text{S}\cdot\text{m}^{-1}$  à  $850^\circ\text{C}$ . L'anode est un cermet poreux de  $\text{Ni}+\text{YSZ}$  avec une épaisseur de  $30$  à  $40\ \mu\text{m}$ . La cathode est un oxyde de lanthane  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  de  $100\ \mu\text{m}$ , l'interconnecteur est un composite formé d'une base chrome avec un revêtement ( $50\ \mu\text{m}$ ) de  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$  qui permet d'obtenir une bonne stabilité chimique en atmosphère réductrice et oxydante. Un film de nickel poreux est inséré entre l'anode et l'interconnecteur pour assurer la connexion du courant et la circulation du

combustible. Ce type de technologie permet de réaliser des générateurs délivrant une puissance de 800 W [9].

#### **I.2.4.2. Electrolyte de la pile SOFC**

La pile à combustible est une solution prometteuse pour la production d'électricité et de chaleur, cette nouvelle technologie implique beaucoup de recherches et développements sur des nouveaux matériaux céramiques (anode/électrolyte/cathode). Chaque constituant de la pile doit répondre à un lourd cahier des charges en terme de microstructure, stabilité chimique, tenue mécanique, comportement électrique, rentabilité économique...

Dans le cadre de cette étude on s'intéresse plus particulièrement aux matériaux utilisés comme électrolyte dans la pile SOFC. Les nouveaux matériaux d'électrolyte céramique ont pour objectif de présenter des conductivités ioniques de l'ordre de 1 S/m pour des gammes de température entre 700 et 800°C. La conductivité ionique détermine la température d'utilisation de la pile et donc les propriétés des différents matériaux qui la constituent. La Figure 4 présente les conductivités ioniques des principaux matériaux utilisés en tant qu'électrolyte.

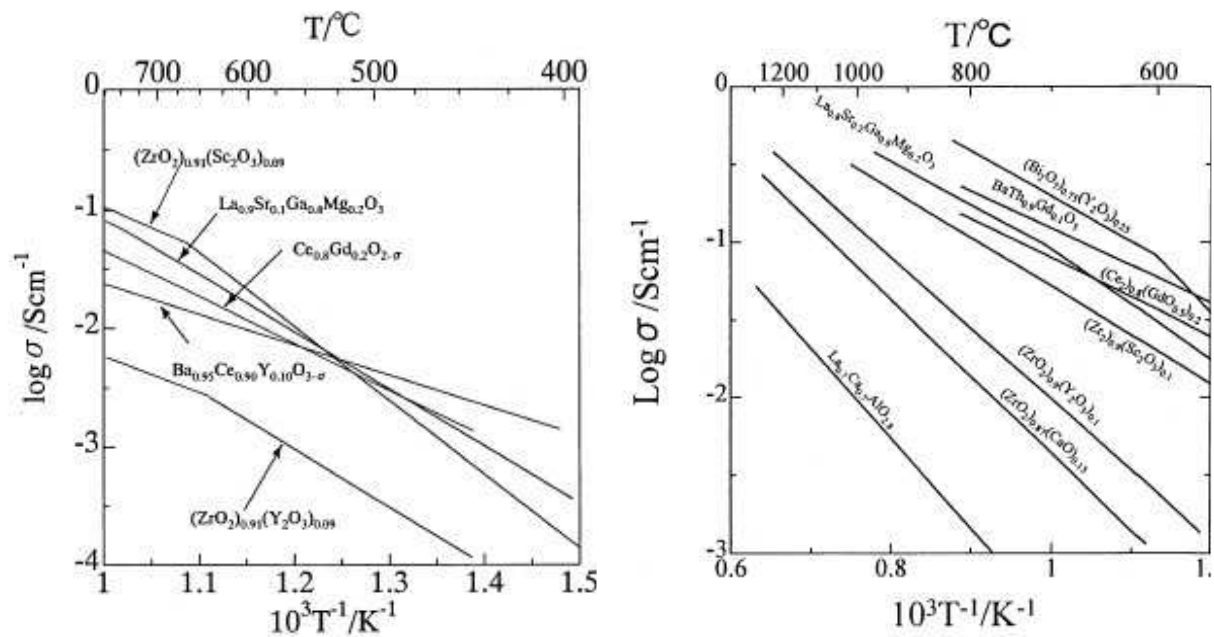


Figure I-4 : Conductivité ionique de quelques matériaux d'électrolyte à basse température (a) et à haute température (b) [10].

L'électrolyte d'une pile à combustible doit présenter une faible conductivité électronique, une forte stabilité en milieu oxydant et réducteur, et le coût de sa mise en forme doit être faible. L'abaissement de la température d'utilisation de la pile peut se faire en diminuant l'épaisseur de l'électrolyte pour limiter sa résistance électrique (diminution de la chute de tension). Par exemple, la réduction de l'épaisseur d'un électrolyte de zircon de 100  $\mu\text{m}$  à 40  $\mu\text{m}$  permet d'augmenter la densité de puissance de la pile SOFC de 0.47 à 0.76  $\text{W.cm}^2$  [11]. Le matériau d'électrolyte le plus utilisé est la zircone stabilisée à l'oxyde d'yttrium (13% en masse), ses propriétés physico-chimique (stabilité thermodynamique, conductivité ionique, propriété mécanique...) et son coût de revient permettent de répondre au cahier des charges.

Les procédés d'élaboration sont multiples : coulage en bande, extrusion, ablation laser, C.V.D. (Chemical Vapor Deposition), E.V.D. (Electrochemical Vapor Deposition)..... Cependant, ces procédés nécessitent la plupart du temps des enceintes sous vide, ou bien des temps d'élaboration des couches céramiques supérieurs à 10 heures. Le procédé de projection plasma sous pression atmosphérique est une alternative intéressante, puisque à terme il pourrait permettre de fabriquer des dépôts de céramique finement structurés (dizaine de micromètre) rapidement ( $t < 5\text{min}$ ) avec un coût de production compétitif. Par conséquent, la



suite de cette bibliographie présente les différentes techniques de projection par plasma d'arc soufflé sous pression atmosphérique.

### I.3. Procédé de fabrication de dépôt par projection plasma d'arc

#### I.3.1. Principe de la projection plasma

Les plasmas peuvent être produits soit par des arcs à courant continu (d.c.), soit par des décharges radiofréquences (r.f.), ces dernières ne représentant que 3 à 4% du parc des torches. Dans la projection à arc, plus de 96-97% des installations industrielles utilisent des torches à courant continu conventionnelles, c'est-à-dire avec une cathode conique sous forme de tige et une tuyère anode concentrique. Dans ce type d'installations, l'injection de matière se fait via un injecteur placé perpendiculairement à l'axe de la torche (cf Figure I-5) en aval du pied d'arc, soit à l'intérieur, soit à l'extérieur de l'anode tuyère. Des torches de projection d'une conception différente de celle des torches classiques sont apparues ces dernières années sur le marché. Leur but est d'améliorer la stabilité du jet de plasma en limitant les mouvements du pied d'arc. La Triplex de Sulzer Metco, qui est en cours de développement utilise trois cathodes combinées avec une anode segmentée afin de fixer le point d'accrochage de l'arc bien en aval, et de limiter ainsi le pourcentage des fluctuations de tension  $\Delta V$  par rapport à la tension moyenne  $\bar{V}$  qui dépasse alors la centaine de volts. La torche Axial III (torche Northwest Mettech) est quant à elle constituée de trois torches conventionnelles (trois anodes et trois cathodes), les trois jets de plasma convergent vers une seule tuyère, l'injection de particules se fait alors axialement au point de convergence des jets.

Dans ce qui suit nous décrirons très en détail le procédé avec une torche conventionnelle car c'est celui que nous utiliserons dans le cadre de cette thèse. La projection par plasma d'arc soufflé sous pression atmosphérique est une technique de traitement de surface qui permet de former des dépôts rapidement (de l'ordre de  $10 \mu\text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{min}$ ).

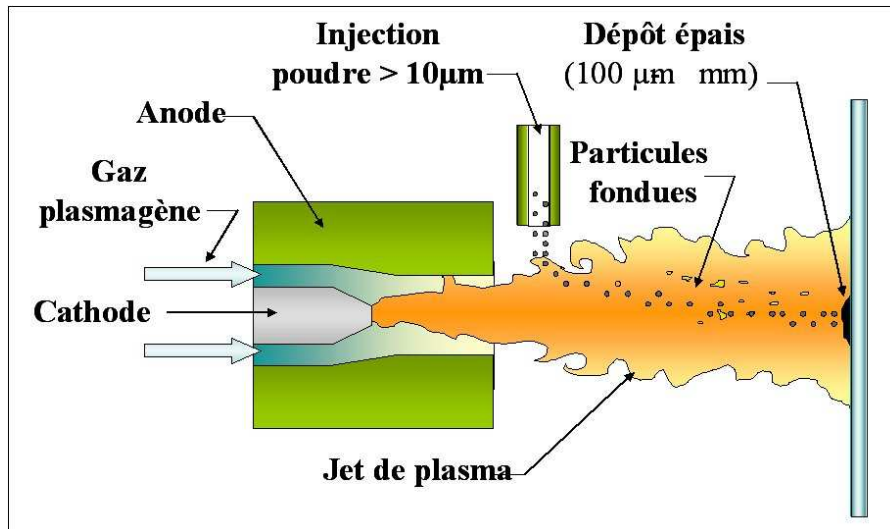


Figure I-5 : Schéma du procédé de projection thermique à la pression atmosphérique

Ce procédé comporte trois éléments principaux : une torche à plasma (source de chaleur), un injecteur de particules céramiques (apport de matière première), et un substrat où se forme le dépôt. Le principe de fonctionnement d'une torche de projection à arc soufflé est le suivant : un arc électrique est initié entre la cathode thermo-émissive (en tungstène thorié) et la tuyère en cuivre (anode). L'arc électrique est soufflé par les gaz plasmagènes qui sont injectés en amont de la torche entre les deux électrodes. Ces gaz sont ensuite chauffés (effet Joule) et partiellement ionisés, ils forment alors un écoulement de plasma en extinction en sortie de tuyère. Suivant les conditions expérimentales, et le diamètre interne de la tuyère anode la température du jet de plasma sur l'axe en sortie de tuyère varie entre 12000 à 14000 K, et la vitesse d'éjection des gaz plasmagènes en sortie de tuyère sur l'axe est de 600 à 2200 m/s. Un injecteur externe ou interne permet d'introduire des particules solides dans le jet de plasma via un gaz porteur. Ces particules, de taille comprise entre 10 et 100 µm, sont accélérées et fondues dans le jet de plasma avant d'impacter le substrat placé à 100-120 mm de la sortie de tuyère. Le dépôt est ainsi formé par l'empilement des différentes particules écrasées (lamelles ou splats) et resolidifiées sur le substrat. Ce procédé peut donc être décomposé en plusieurs étapes : la génération de la source thermique, l'injection de particules, les transferts thermique et dynamique du plasma vers les particules, puis la formation du dépôt sur le substrat.

## I.3.2. Fonctionnement d'une torche à plasma d'arc conventionnelle

### I.3.2.1. Principe

Une torche à plasma transforme l'énergie électrique du générateur de courant en énergie thermique développée par effet Joule au sein des gaz plasmagènes qui sont en contact avec l'arc électrique formé. Le démarrage de la torche se fait par une décharge radiofréquence (quelques MHz) haute tension (5-10 kV), l'arc électrique est ensuite maintenu sous faible tension (<100 V) et fort courant (300 à 900 A) entre l'anode et la cathode. L'énergie fournie par l'arc permet d'élever la température du gaz injecté en amont, de dissocier les molécules et d'ioniser les atomes. La recombinaison exothermique des atomes ou des ions et des électrons permet de maintenir, en aval du pied d'arc, un plasma en extinction qui forme le jet de plasma en sortie de tuyère (cf Figure I-6). Deux éléments principaux constituent une torche de projection :

- La cathode : Elle permet de fournir les électrons à l'arc électrique, le tungstène est utilisé pour son point de fusion élevé (3680 K) car les densités de courant ( $> 10^7 \text{ A.m}^{-2}$ ) requises pour le fonctionnement de l'arc induisent des températures de fonctionnement voisines de son point de fusion. Le tungstène est thorié à 2% (en masse), le potentiel d'extraction de la thorie étant de 2,5 eV (contre 4,5 eV pour celui du tungstène), ceci permet de diminuer (de 200 à 300 K) la température de fonctionnement pendant quelques heures, tant que la thorie n'a pas complètement diffusé vers la pointe de cathode où elle est évaporée. La cathode est essentiellement refroidie par l'émission des électrons, et les pertes à la cathode représentent moins de 5% des pertes totales dans la torche. Pour limiter les phénomènes de diffusion, elle doit être conçue de façon à limiter le plus possible les gradients de température à son extrémité et un faible refroidissement est suffisant. Toutefois afin de simplifier le circuit de refroidissement de la torche, la totalité de l'eau de refroidissement (cathode et anode) sous une pression de 0,1 à 0,15 MPa circule à l'arrière de la cathode proprement dite en tungstène thorié.

- L'anode: L'anode collecte les électrons, le matériau utilisé est du cuivre électrolytique (conductibilité thermique élevée :  $358 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  et diffusivité thermique :  $114 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$  à  $25 \text{ °C}$ ), avec éventuellement un insert cylindrique en tungstène afin de protéger le canal de la tuyère. Elle est soumise à des flux thermiques très élevés (jusqu'à  $10^{11} \text{ W/m}^2$ ) au point d'accrochage de l'arc électrique. La paroi externe de l'anode est refroidie par circulation d'eau sous pression (0.1 à 0.15 MPa) soit en écoulement laminaire soit en écoulement turbulent l'anode comportant alors des ailettes.

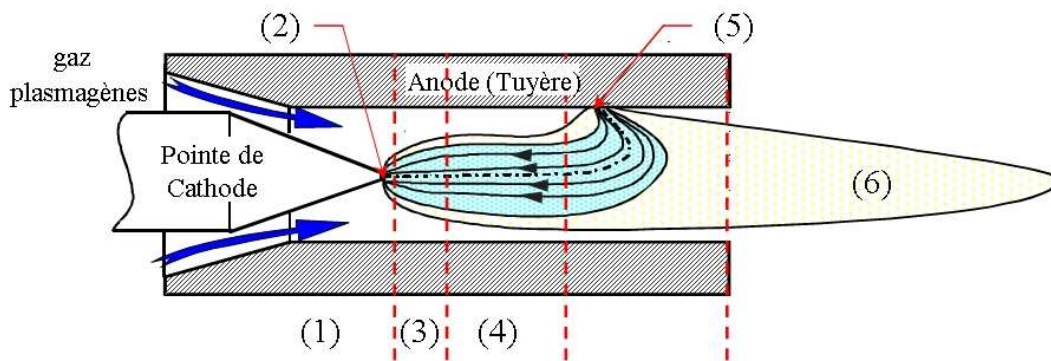


Figure I-6 : Schéma d'une torche de projection à plasma d'arc soufflé.

La génération de l'écoulement plasma par une torche de projection peut être divisée en plusieurs parties comme le montre la Figure I-6 ci-dessus :

**(1)** : C'est le point d'injection des gaz plasmagènes froids. Leur mode d'injection (axial, vortex, radial) conditionne l'écoulement au voisinage de la pointe de cathode et influence le comportement de l'arc :

*Injection axiale* : la bague d'injection est percée de trous parallèles à l'axe de l'anode. Les gaz possèdent une composante de vitesse longitudinale.

*Injection en vortex* : la bague d'injection est percée de trous qui présentent un certain angle par rapport à l'axe longitudinal, une composante de rotation des gaz plasmagènes est ainsi ajoutée.

*Injection radiale* : la bague d'injection est percée de trous perpendiculaires à l'axe de la torche. La vitesse des gaz présente donc une forte composante radiale qui diminue ensuite.

**(2)** : Les électrons sont émis à partir d'une surface, appelée tache cathodique, qui regroupe un ensemble de sites émissifs. La surface de la tache est en général de quelques dixièmes de mm<sup>2</sup>, et sa température est supérieure à 3500 K. Elle émet un courant dont la densité peut être estimée à partir de la formule de Richardson-Dushman [12][13] :

$$j = AT^2 \cdot e^{-\frac{e \cdot \phi}{k \cdot T}} \quad \text{Équation I-6}$$

Avec :

j la densité de courant (A.m<sup>-2</sup>),

A une constante dépendant du matériau utilisé (A.m<sup>-2</sup>.K<sup>-2</sup>),

T la température en Kelvin (K),

e = 1,6.10<sup>-19</sup> C la charge de l'électron,

φ le potentiel d'extraction du matériau (eV),

k = 1,38.10<sup>-23</sup> J.K<sup>-1</sup> la constante de Boltzmann

La zone cathodique pour un arc à une pression proche de la pression atmosphérique, est divisée en deux régions : la zone de charge d'espace proche de la surface du métal, et la zone d'ionisation proche de la colonne d'arc.

**(3)** : La colonne d'arc se développe dans cette zone. Elle est caractérisée par un écoulement laminaire qui est délimité par une enveloppe isotherme (T > 7500 K) à l'intérieur de laquelle la conductivité électrique des gaz est suffisamment élevée pour permettre le passage du courant. L'expansion de cette colonne est fonction du mode d'injection du gaz plasmagène, de leur nature, et de la géométrie de la torche. Une partie relativement faible du gaz plasmagène introduit va être pompée par les forces magnéto-hydrodynamiques induites et ionisée dans la colonne d'arc pour former le plasma. La couche limite de gaz froid qui s'écoule autour de celle-ci va participer à sa stabilisation.

**(4)** : cette zone représente la colonne d'arc développée. Les turbulences prennent progressivement naissance en périphérie de la colonne, le mélange entre les gaz froids et la colonne d'arc se fait plus facilement.

**(5)** : L'accrochage anodique de la colonne qui permet de boucler le circuit électrique se fait dans cette zone. Celle-ci joue le rôle de collecteur d'électrons. L'accrochage intervient

lorsque la couche limite froide qui entoure la colonne d'arc est suffisamment chaude et que le champ disruptif  $E_c$  a suffisamment diminué avec la température pour qu'un claquage puisse se produire. La traversée de l'écoulement de gaz plus froids en périphérie de la tuyère provoque une constriction de la colonne de connexion entre la colonne d'arc et le pied d'arc. L'accrochage de cette boucle de plasma se fait sur une surface définie comme la tache anodique. Sa surface très faible, avec des flux thermiques localement intenses (jusqu'à  $10^{11}$  W/m<sup>2</sup>) peut conduire à la fusion ou à l'évaporation du matériau constituant l'anode. L'intégrité de la tuyère ne peut être conservée que si le point d'accrochage se déplace continuellement, c'est-à-dire si le temps de séjour de l'arc est inférieur à 150-160  $\mu$ s pour une anode en cuivre. Cette colonne de connexion est soumise à des forces dynamiques (force de traînée) liées à l'écoulement du gaz, aux forces électromagnétiques de Lorentz dues à l'interaction entre le courant d'arc et le champ magnétique induit par ce courant, et à des effets thermiques. Son allongement accroît sa tension et lorsque celle-ci devient supérieure à celle correspondant au champ disruptif, un nouveau pied d'arc est créé soit en aval soit en amont du précédent et ainsi l'intégrité de la tuyère est conservée. Toutefois avec l'usure le temps de vie des pieds d'arc s'accroît jusqu'au moment où il génère une usure incontrôlable et une destruction de la tuyère (après quelques dizaines d'heures de fonctionnement).

**(6)** : Le jet plasma sort de la tuyère et rencontre l'atmosphère ambiante. Le plasma, possède une densité faible (environ 1/30 de celle du gaz froid), une température ( $>10000$ K) et une vitesse élevées (entre 600 et 2200 m/s). Sa pénétration dans un milieu plus dense, l'air, crée des tourbillons de grandes amplitudes qui entraînent des bulles d'air [14]. Cet engouffrement d'air dans le jet de plasma est plus ou moins prononcé suivant la viscosité du plasma et la distance par rapport à la sortie de tuyère. De plus, il est développé par l'écoulement de type piston dû aux fluctuations du pied d'arc.

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

$$U = U_a + U_c + \int_0^l E(z).dz \quad \text{Équation I-7}$$

Avec :

$U_a$  la chute de potentiel à l'anode (V),

$U_c$  la chute de potentiel 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 en fonction d'une abscisse  $z$  prise sur une ligne de courant est représentée sur la Figure I-7 :

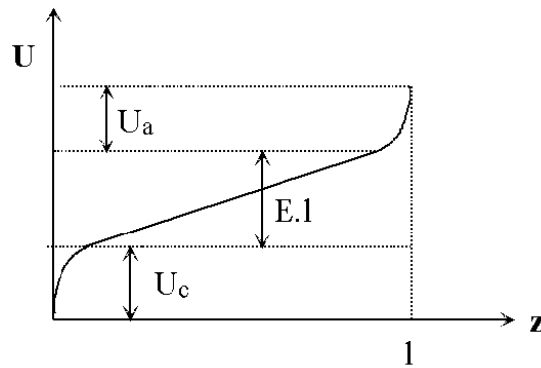


Figure I-7 : tension d'arc selon une ligne de courant

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

L'intégrale  $\int_0^l E(z).dz$  est la tension « utile » liée à l'énergie dissipée dans la colonne et convertie en enthalpie lors de sa redistribution sur les différents degrés de liberté des atomes et molécules. Les chutes de potentiel à la cathode et à l'anode sont en partie responsables des pertes thermiques aux électrodes ( $U_a \sim 10$  V et  $U_c \sim 5$  V), elles sont généralement considérées comme constantes. Ainsi seule la variation de la tension dans la colonne d'arc et dans la colonne de connexion est à l'origine de la variation de la tension globale au bornes des électrodes. En supposant que le champ à l'intérieur de la colonne de connexion est constant, seul son allongement est responsable de la variation de tension globale. Le champ électrique dans la colonne d'arc dépend du diamètre de l'arc, qui lui-même résulte de la stabilisation thermique où entrent en jeu le diamètre de la tuyère et les caractéristiques thermophysiques des gaz plasmagènes.

### I.3.2.2. Les caractéristiques statiques des plasmas produits

Le gaz plasmagène est généralement constitué de deux gaz, le premier est un gaz lourd qui donne sa quantité de mouvement aux particules injectées. Le choix est alors limité à l'argon (40 g/mole) ou à l'azote moléculaire (28 g/mole). Les torches utilisées (développée au laboratoire ou industrielle comme la PTF4 de Sulzer Metco) étant conçues pour travailler à l'argon comme gaz primaire nous ne considérerons que ce gaz. Comme nous l'avons vu au paragraphe précédent la tension « utile » qui va être disponible dans le jet de plasma est

$\int_0^l E(z).dz$  où  $l$  est la longueur de la colonne d'arc. Le champ électrique dépend fortement des

pertes de la colonne d'arc. Plus celles-ci augmentent plus l'arc se contracte pour les limiter, accroissant par ce biais le champ électrique  $E$ . Les pertes latérales dépendent principalement d'une part du diamètre interne de la tuyère (plus il diminue plus elles augmentent, pour un courant donné) et d'autre part de la conductivité thermique du gaz plasmagène. Cette dernière est de loin la plus faible de toutes avec l'argon (cf Figure I-8).

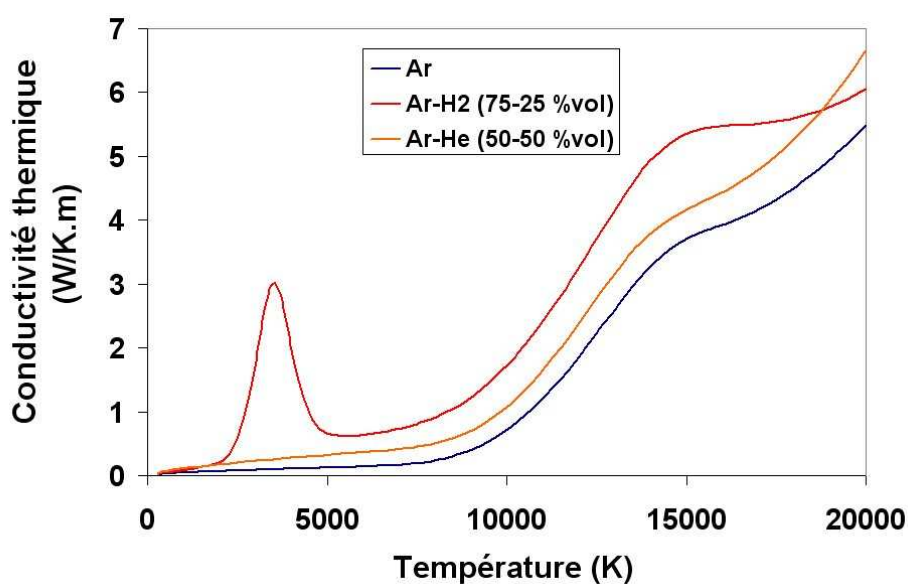


Figure I-8 : Conductivité thermique en fonction de la température pour différents gaz plasmagènes [15].

Pour ce dernier, cela implique des champs dans la colonne d'arc de quelques centaines de V/m limitant ainsi la tension utile à 10-15 V pour une tuyère de 6 ou 7 mm de diamètre



interne. C'est pourquoi on utilise des mélanges Ar-H<sub>2</sub> ou Ar-He, chacun ayant des avantages et des inconvénients. La tension moyenne dans l'arc est alors, suivant les conditions de fonctionnement, d'une trentaine de volts pour Ar pur, une quarantaine de volts pour Ar-He et une bonne soixantaine pour Ar-H<sub>2</sub>. Cependant dans ce dernier cas, le courant est limité à environ 600-650 A car la constriction au niveau pied cathodique par l'hydrogène entraîne l'usure plus rapide de la cathode au delà de ce courant. Par contre avec l'Ar ou l'Ar-He on peut atteindre 900 A voire 1000 A. De plus l'He accroît la viscosité du mélange au delà de 10000 K (cf Figure I-9) ce qui permet, pour des vitesses d'écoulement proches, d'obtenir des jets de plasma un peu plus larges et un peu plus longs avec ce mélange.

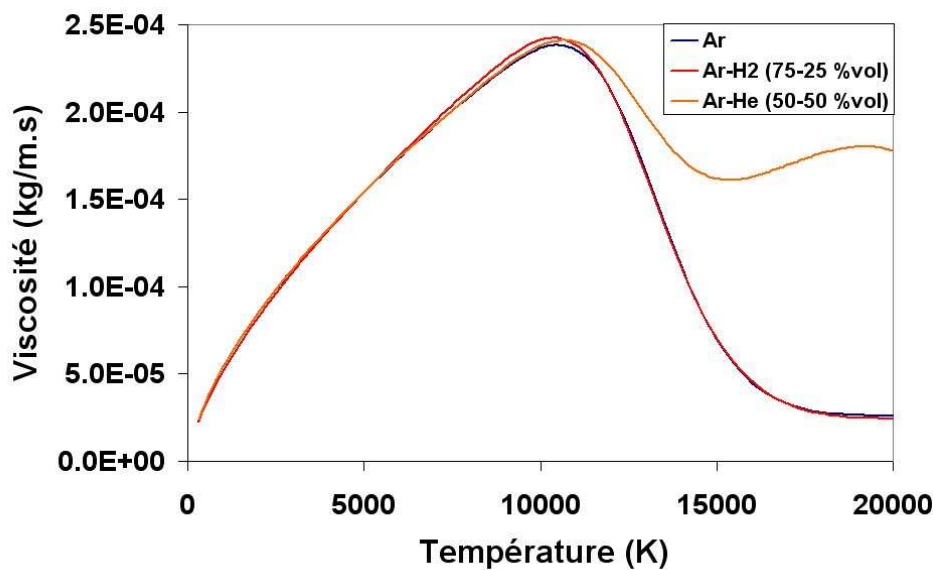


Figure I-9 : Viscosité en fonction de la température pour différents gaz plasmagènes [15].

L'enthalpie,  $h$ , des gaz plasmagènes nous apporte également des informations intéressantes sur le comportement des jets de plasma. Rappelons que  $h$  est l'énergie dissipée dans le plasma divisée par le débit massique de gaz :  $h = \frac{P - Q_{eau}}{\dot{m}}$  (J/kg). Comme nous pouvons le voir sur la Figure I-10 elle est d'autant plus élevée pour une température donnée que l'on passe de l'argon pur, à l'Ar-He puis à l'Ar-H<sub>2</sub>. Mais ces courbes montrent également un point important : au delà de 10000 K, l'augmentation du degré d'ionisation avec la température entraîne une variation importante d'enthalpie et pour accroître la température de 2000 K il faut pratiquement doubler l'enthalpie.

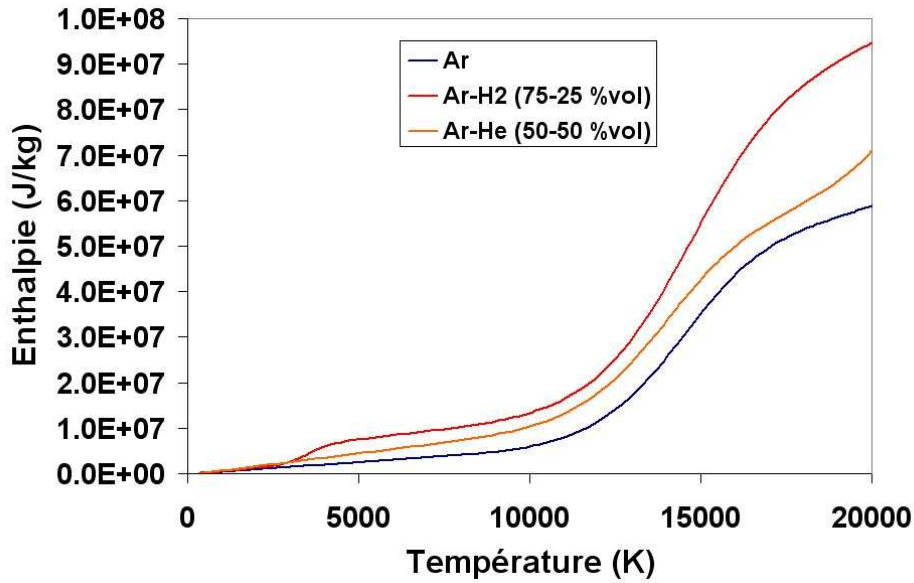


Figure I-10 : Enthalpie en fonction de la température pour différents gaz plasmagènes [15].

L'ionisation se comporte comme une roue d'inertie et une forte augmentation de l'enthalpie entraîne un relativement faible accroissement de la température, par contre elle se traduit par une forte augmentation de la vitesse. Par exemple, les travaux de Roumilhac et al [16] montrent des jets avec des températures comprises entre 12-14000 K (sur l'axe en sortie de tuyère) et 8000 K, que l'on soit avec Ar-H<sub>2</sub> ou Ar-He. Les travaux de Planche [17] montrent que la vitesse du plasma augmente avec l'enthalpie du gaz. La vitesse maximale (axiale) du plasma peut être évaluée par la relation suivante [17] :

$$U_{\max} = K \frac{\dot{m}^{0.21} I^{0.44}}{R^{1.96}} \quad \text{Équation I-8}$$

Avec :

$\dot{m}$  débit massique de gaz (kg/s)

I intensité de la torche (A),

R le rayon de la tuyère de la torche (m),

et K un facteur qui dépend de la composition chimique du plasma.

### I.3.2.3. Comportement dynamique de l'arc

Lors du déplacement vers l'aval de la colonne de connexion : colonne d'arc - pied d'arc, son claquage vers l'anode apparaît lorsque le champ électrique dans la couche limite de gaz froid, comprise entre la colonne de connexion et la paroi anodique, dépasse le pouvoir isolant du gaz plasmagène. Différents types de claquage peuvent être envisagés :

- Un claquage entre la colonne et la paroi anodique, avec une chute de tension importante et rapide (cf Figure I-11.a).
- Un claquage au sein même de la colonne de connexion avec une relativement faible chute de tension (Figure I-11.b).
- Un claquage entre la colonne de connexion et la paroi, dans ce cas, la chute de tension est plus faible (Figure I-11.c).

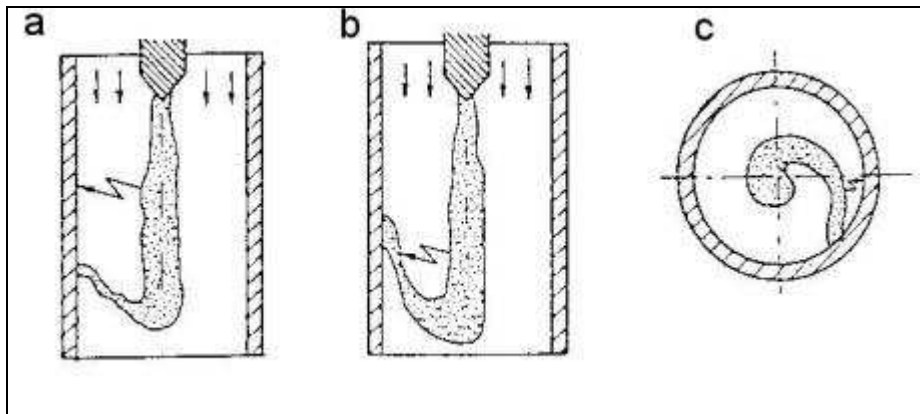


Figure I-11 : Claquage de l'arc électrique dans une torche à plasma [18]

Des expériences réalisées par Wurtzke et Pfender [19] sur une anode plane ont montré l'existence de trois modes de comportement de l'arc. Duan et Heberlein [20] ont observé ces différentes instabilités avec une torche à plasma, les trois signaux de tension d'arc caractéristiques en fonction du temps sont représentés sur la Figure I-12.a.

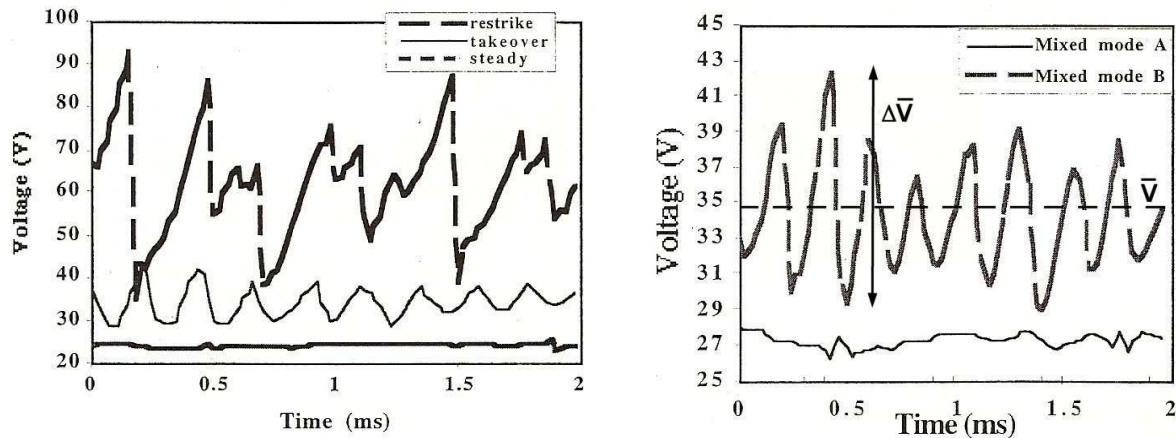


Figure I-12 : Mode de fluctuation d'une torche à plasma (a) modes simples (b) modes mixtes [20].

**Le mode stable (« steady mode ») :** Le pied d'arc est pratiquement stationnaire, la tension reste constante. Ce mode n'intervient que pour des rayons d'arc électrique élevés (fort courant d'arc >900 A, faible diamètre de tuyère). La couche limite froide étant très fine, la tache anodique devient pratiquement fixe et ce mode de fonctionnement détruit très vite (quelques minutes) l'anode. Ce mode de fonctionnement a, par exemple, été observé avec un débit d'argon de 60 L/min, une tuyère de 8 mm de diamètre interne et un courant d'arc de 900 A (cf Figure I-12.a).

**Le mode oscillant (« take-over mode ») :** Le pied d'arc s'attache sur une zone large à la paroi de l'anode. La tension évolue de manière quasi sinusoïdale au cours du temps. Le nouveau pied d'arc naît pendant que l'ancien s'éteint progressivement. Dans ce mode de comportement, la couche limite froide est plus épaisse qu'avec le mode « stationnaire ». Ce mode a par exemple été observé avec un plasma Ar/He (40/20 L/min) une tuyère de 8 mm de diamètre interne et une intensité de courant d'arc de 500 A (cf Figure I-12.a). Un mode takeover correspond généralement à un  $\frac{\Delta \bar{V}}{V} < 0,3 - 0,4$ .

**Le mode claquage - réamorçage (« restrike mode ») :** La longueur de l'arc augmente jusqu'à l'apparition d'un court-circuit qui entraîne le réaccrochage de l'arc en un autre point de la tuyère. Le signal de tension présente une forme caractéristique en dents de scie avec des fortes fluctuations de tensions (cf Figure I-12.a). De petites fluctuations peuvent aussi être

observées, elles correspondent à des claquages au sein de la colonne de connexion (cf Figure I-11b) La rampe de tension correspond à l'allongement de la colonne de connexion d'arc sous l'effet conjugué des forces hydrodynamiques et électromagnétiques. Lorsque la tension de claquage est atteinte, un nouveau point d'accrochage est créé en aval de la tuyère. A chaque claquage, la tension chute brutalement et un volume de plasma (bouffée de plasma) se détache de la colonne d'arc [21]. Puis, ce cycle recommence à nouveau avec le déplacement de la colonne (cf Figure I-13). En général, ce mode est caractérisé par une couche froide relativement épaisse. Ce mode de fonctionnement est généralement observé avec des gaz diatomiques (Ar/H<sub>2</sub>).

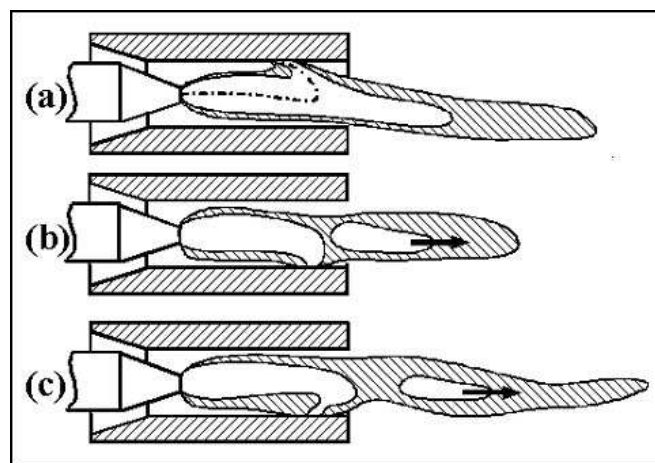


Figure I-13 : Description de la formation d'une bouffée de plasma pour un mode claquage-réamorçage [22].

Pour un mode « restrike », les amplitudes des fluctuations de tension sont généralement caractérisées par :  $\frac{\Delta \bar{V}}{\bar{V}} > 1$ .

**Modes mixtes** : La plupart du temps, le fonctionnement de la torche ne permet pas d'avoir un mode de fluctuation d'arc bien distinct. Il y a généralement des combinaisons de modes, par exemple : un mode claquage-réamorçage avec un oscillant (cf Figure I-12.b : « mixed mode B »), ou un mode stable avec un oscillant (cf Figure I-12.b : « mixed mode A »).

Par exemple, un plasma argon-hydrogène (45/15 L/min) avec un courant d'arc de 500 A présente un signal de tension  $U = 60 \pm 30$  V,  $\frac{\Delta \bar{V}}{\bar{V}} = 1$ , avec l'utilisation d'une torche PTF4.

Ces instabilités sont en partie dues aux oscillations de type « restrike », un autre type

d'oscillations encore mal identifiées s'ajoute à ces instabilités. Cela induit une forte variation du jet de plasma en longueur et position, il est pulsé dans une gamme de fréquences comprises entre 3 et 10 kHz suivant les conditions de fonctionnement. Le traitement de la particule sera donc dépendant du nombre de bouffées de plasma qu'elle « verra » durant sa trajectoire. Un plasma plus stable peut être obtenu en remplaçant l'hydrogène par l'hélium et en augmentant le courant d'arc, par exemple : argon-hélium (30/30 L/min) avec un courant d'arc de 700 A. Avec ce plasma, la tension d'arc moyenne est de 40 V avec de faibles amplitudes,  $\Delta\bar{V}=12\text{V}$  (contre  $\Delta\bar{V}=60\text{V}$  avec Ar/H<sub>2</sub>), et  $\frac{\Delta\bar{V}}{\bar{V}}=0.3$ , la puissance dissipée dans la torche est donc beaucoup moins fluctuante.

Ces fluctuations périodiques (centaine de microsecondes) de tension induisent des fortes variations dans le temps de la puissance électrique dissipée dans les gaz (la source est une source de courant). Compte tenu des remarques du paragraphe précédent, elles ont peu d'influence sur les températures du plasma mais beaucoup sur les vitesses. Les propriétés thermodynamiques du plasma (enthalpie, conductivité thermique...) et dynamique (vitesse) varient constamment (temps inférieur à la période de fluctuation de l'arc ~ 200 μs), excepté pour le mode stable de l'arc peu favorable à la durée de vie de la tuyère anode. Par conséquent, les phénomènes transitoires de la torche influent fortement sur le traitement des particules en projection plasma conventionnelle mais aussi sur la fragmentation des suspensions ou des solutions puis l'accélération et le chauffage des particules ou des « solutés » contenus en projection de liquide. Le choix des gaz plasmagènes avec leurs amplitudes de fluctuations devient donc un paramètre critique pour la maîtrise des procédés de projection et plus particulièrement pour la projection de liquide.

### I.3.3. La torche Triplex

Dans la plupart des torches utilisées en projection plasma, l'usure de la tuyère est limitée grâce au déplacement naturel rapide du pied d'arc qui combine, en général, un mouvement axial et un mouvement radial, mais au détriment de la stabilité du jet. Pour améliorer la stabilité du jet, des torches de projection de conception différente de celles des torches classiques sont apparues ces dernières années sur le marché. Une méthode pour

limiter les phénomènes d'instabilité du jet tout en ayant une érosion acceptable de l'anode, a été de répartir le courant dans trois arcs indépendants et d'utiliser une tuyère formée de segments isolés dont le dernier est l'anode afin d'allonger les arcs. C'est le cas de la torche Triplex de Sulzer Metco [23][24] (cf Figure I-14.a).

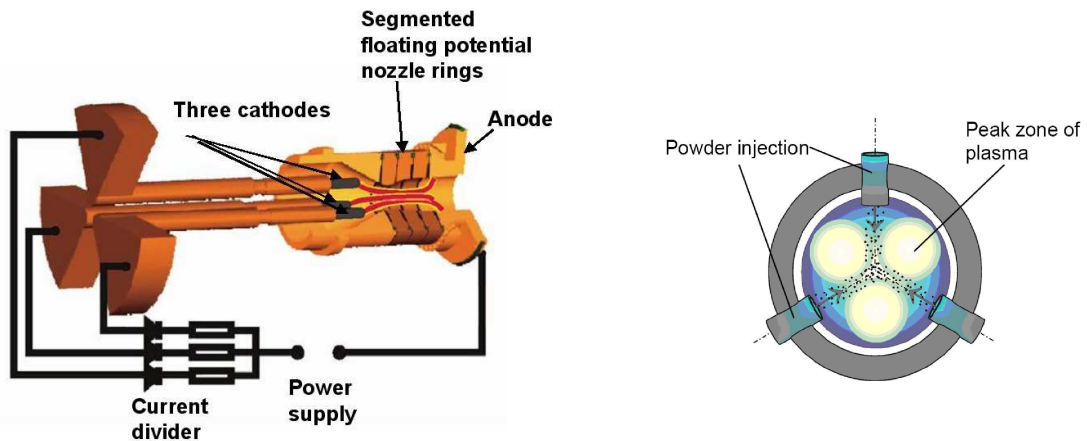


Figure I-14 : a) Schéma de principe de la torche Triplex de Sulzer Metco, b) Injection de particules dans le plan normal à la torche.

Les trois cathodes avec l'anode segmentée permettent de fixer le point d'accrochage moyen de l'arc, le déplacement axial de l'arc est donc limité. Cette géométrie de torche permet d'avoir des arcs stabilisés avec une tension de fonctionnement élevée, environ 80-120 V (avec un plasma Ar/He) contre 40 V avec une torche conventionnelle. Les fluctuations de tension sont donc fortement réduites en pourcentage  $\frac{\Delta P}{P} < 0,1$ , elles sont 4 à 5 fois inférieures à celles d'une torche conventionnelle. Le plasma en sortie de tuyère présente trois zones cylindriques de haute densité d'énergie (viscosité, enthalpie...) disposées en triangle dans le plan normal à l'axe de la torche (cf Figure I-14.b). Cette géométrie particulière permet d'adapter le traitement des particules en fonction de la position de l'injecteur qui est soit entre deux zones chaudes, soit dans le pic de la zone énergétique. L'injection entre deux zones de forte énergie est présentée à la Figure I-14b, dans cette configuration les particules sont amenées facilement au centre du jet, cette région centrale est entourée par les trois pics de viscosité (trois zones énergétiques : effet de cage). Le pourcentage de particules qui s'échappent vers la périphérie du jet de plasma est donc diminué par cet effet de cage, et le traitement se fait de manière plus homogène.

### I.3.4. La torche Mettech

La possibilité d'injecter les particules axialement permet d'augmenter le transfert thermique vers les particules. La torche Axial III de Northwest Mettech Corp permet cette injection axiale (cf Figure I-15), la torche est constituée de trois cathodes et trois anodes conventionnelles alimentées par trois générateurs, la puissance totale délivrée est de 50 à 100 kW (environ 30kW pour une torche conventionnelle).

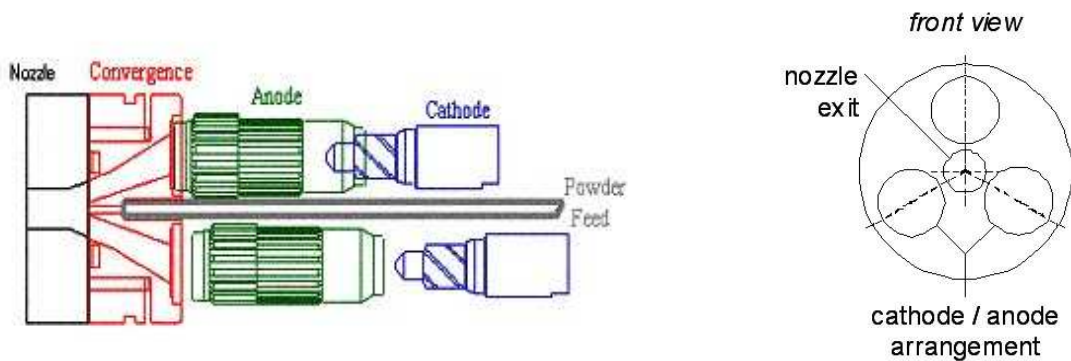


Figure I-15 : a) Schéma de la torche Axial III, b) vue de face de la torche.

La géométrie du nez de la torche permet la convergence des trois jets de plasmas et, leur superposition aléatoire permet de diminuer l'amplitude des fluctuations en sortie de tuyère. L'injection interne de poudre se situe au point de convergence des trois jets de plasmas. Les particules injectées commencent à être chauffées dans le canal où convergent les trois jets de plasma (environ 20 mm de long), puis le traitement plasma-particules se poursuit en sortie de tuyère. Le transfert thermique est globalement plus élevé, cela permet de fondre plus facilement des matériaux de type réfractaire. L'argon ou l'azote peut être utilisé comme gaz primaire, l'hydrogène et l'hélium comme gaz secondaire. La torche fonctionne pour des débits volumiques de gaz inférieurs à 400 L/min pour l'Ar, 200 L/min pour le N<sub>2</sub>, 100 L/min pour l'H<sub>2</sub>, et 140 L/min pour l'He.



## I.4. La projection de particules solides

### I.4.1. L'injection des particules

La trajectoire des particules [25][26][27][28] dans le plasma va déterminer l'efficacité des transferts thermiques et dynamiques. La trajectoire des particules dépend d'un grand nombre de paramètres du procédé « APS ». Un des paramètres déterminants est le système d'injection des particules dans le jet de plasma.

#### I.4.1.1. En stationnaire

L'injection de particules dans le jet de plasma se fait la plupart du temps par l'intermédiaire d'un tube métallique de diamètre interne compris entre 1.5 et 1.8 mm, la distance d'injection par rapport à la sortie de tuyère étant fonction du matériau que l'on souhaite projeter. L'injecteur est placé perpendiculairement à l'axe de la torche, et les particules sont transportées via un gaz porteur, dont le débit conditionne la quantité de mouvement des particules avant leur entrée dans le plasma. Cependant l'injection de particules est complexe, en effet plus la granulométrie de la poudre est large (dispersion en masse) plus il y aura une dispersion dans la quantité de mouvement transmise aux particules. Les collisions entre les particules et avec la paroi de l'injecteur augmentent ce phénomène de dispersion des directions des vecteurs vitesses en sortie d'injecteur. Compte tenu de la forte turbulence au sein de l'injecteur ( $Re > 2000$ ), la vitesse moyenne des particules,  $\bar{v}_p$ , dépend peu de leur taille et le débit de gaz porteur est essentiellement lié à cette vitesse moyenne. La quantité de mouvement des particules est donc  $m_p \cdot \bar{v}_p$ . La masse d'une particule évoluant comme le cube de son diamètre ( $m \sim d^3$ ), avec une répartition granulométrique étroite,  $\frac{d_{\max}}{d_{\min}} = 2$ , on a donc un rapport de masse de 8 ( $m_{\max}/m_{\min}$ ), ce qui entraîne une variation de quantité de mouvement également de 8. Si on prend le cas d'une large répartition de la poudre, soit  $\frac{d_{\max}}{d_{\min}} = 10$ , on a un rapport de masse de particules de 1000, les quantités de mouvement des particules en sortie d'injecteur présenteront une forte disparité. Suivant la granulométrie de la

poudre, la quantité  $\overline{m_p \cdot \overline{v_p}}$  doit être adaptée à celle impartie aux particules par le plasma. Il est donc nécessaire de bien contrôler les paramètres d'injection pour un plasma donné afin d'obtenir une trajectoire moyenne de particules optimale dans le plasma. Il a été montré que cette trajectoire moyenne doit faire un angle de 3.5 à 4° par rapport à l'axe de la torche [29]. L'injection de particules de diamètre inférieur à 5  $\mu\text{m}$  impose de travailler avec un débit de gaz porteur élevé ( $> 8 \text{ L/min}$ ) pour adapter la quantité de mouvement. Or, ce fort débit de gaz porteur perturbe fortement le plasma, cette technique d'injection de particules est donc limitée à des tailles de particules supérieures à 5  $\mu\text{m}$ .

#### I.4.1.2. En transitoire

Les facteurs qui influencent principalement la dispersion des particules en sortie d'injecteur sont le débit de gaz porteur et la répartition granulométrique de la poudre. Les particules présentent des trajectoires diverses en entrant dans le plasma. De plus, la quantité de mouvement transmise par le plasma aux particules varie comme la densité de quantité de mouvement du plasma, «  $(\rho v^2)_{\text{plasma}}$  », cette quantité fluctue avec la tension de l'arc. Un plasma fluctuant va donc augmenter la dispersion des trajectoires des particules dans le jet de plasma puisque la quantité de mouvement transmise aux particules varie en fonction du temps (période de l'ordre de la centaine de  $\mu\text{s}$ ). La Figure I-16 présente schématiquement la trajectoire moyenne des particules en fonction de l'état du plasma.

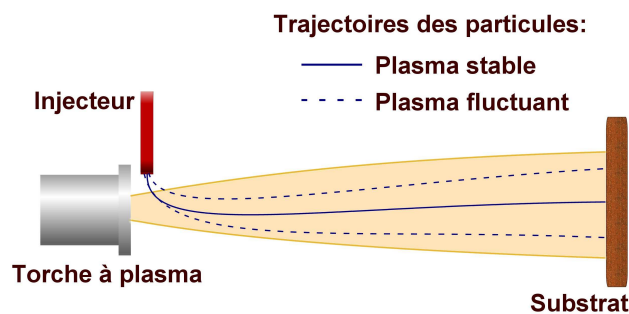


Figure I-16 : Trajectoires des particules injectées dans un jet de plasma en fonction de sa stabilité (fluctuations de tension de la torche).

Les deux trajectoires en pointillé bleu schématisent une forte dispersion des particules due à une importante variation du «  $(\rho v^2)_{\text{plasma}}$  » du plasma en fonction du temps. Le trait bleu continu montre que la trajectoire moyenne des particules est moins dispersée avec l'utilisation d'un plasma plus stable, en effet la force appliquée à la particule ne dépend plus du temps. La Figure I-17 montre une injection de particules de molybdène dans un jet de plasma Ar-H<sub>2</sub>, sa quantité de mouvement varie continuellement ( $\pm 30\%$ ), tandis que celle des particules reste constante.

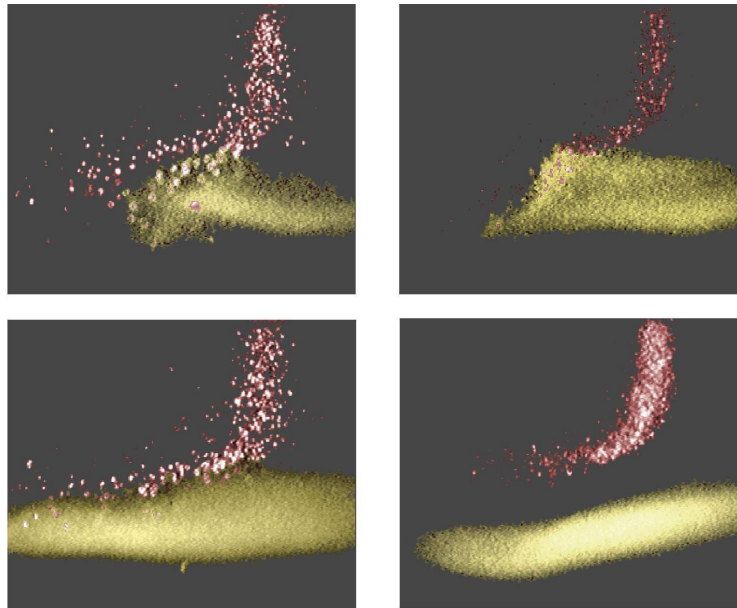


Figure I-17 : Images de particules de molybdène injectées dans un jet de plasma avec une impulsion laser de 5  $\mu\text{s}$  [30].

Le jet de plasma issu de la torche de projection transmet son énergie thermique et cinétique aux particules solides injectées. Ces transferts plasma-particules dépendent de la trajectoire des particules du fait des fortes variations des propriétés thermo-physiques suivant le rayon du jet de plasma (température, vitesse, viscosité...). Par exemple, une particule circulant au voisinage de l'axe du jet de plasma subira un bon traitement thermique et dynamique, puis elle impactera le substrat dans de bonnes conditions (matériau en fusion avec une vitesse élevée). Au contraire, les particules qui proviennent des bords du jet de plasma ou qui traversent le plasma (cf Figure I-17) ne sont pas correctement traitées, elles impactent donc le substrat sous un état pseudo-plastique ou solide.

### I.4.1.3. Transfert de quantité de mouvement et de chaleur plasma-particule

Le jet de plasma issu de la torche de projection transmet son énergie thermique et cinétique aux particules solides injectées. Les transferts de chaleur et de quantité de mouvement sont difficiles à évaluer compte tenu du couplage entre la disparité des particules (taille, vitesse, morphologie) et les gradients de propriétés thermo-physiques dans le plasma (température, vitesse, viscosité...) [31][28].

La vitesse d'une particule dépend de la vitesse et de la viscosité cinématique du plasma, son temps de séjour permet de déterminer son état à l'impact. La vitesse d'une particule est un paramètre important conditionnant l'adhésion et la porosité. Différentes forces régissent l'accélération de la particule :

- La force de traînée exercée par le plasma,
- La force de gravité,
- La force d'inertie de la particule lors de sa pénétration dans le plasma,
- La force de thermophorèse due au gradient de température dans le plasma.

La force de thermophorèse dépend du rapport entre la masse de la particule et la différence de pression de part et d'autre de celle-ci, cette force fait migrer les petites particules (diamètre inférieur à  $1\mu\text{m}$ ) en périphérie du jet de plasma. La force d'inertie dépend de l'injection et de la taille des particules. La force de gravité est considérée comme négligeable devant les autres forces. La force prépondérante, quand la particule rentre dans le jet de plasma, est la force de traînée. Cette force est dépendante du nombre adimensionnel «  $C_D$  », qui caractérise l'entraînement des particules. La trajectoire des particules va donc être fonction de ce coefficient de traînée «  $C_D$  » relié au nombre de Reynolds :

$$\text{Re} = \frac{\rho \cdot d_p \cdot U_R}{\mu}$$

Équation I-9

Où :

$\mu$  est la viscosité du fluide ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ),

$\rho$  la masse volumique du fluide ( $\text{kg.m}^{-3}$ ),

$d_p$  le diamètre de la particule (m),

$U_R$  la vitesse relative fluide/particule ( $\text{m.s}^{-1}$ ).

Cependant, ce coefficient ne tient pas compte des gradients de température dans la couche limite. Pour prendre en compte cet effet, des corrections sur le coefficient de traînée ont été proposées [32]. De plus, pour des particules de diamètre inférieur à  $10 \mu\text{m}$ , les effets de non-continuité diminuent le transfert. Quand le libre parcours moyen des molécules de gaz,  $\lambda$ , devient grand devant la taille des particules,  $d_p$ , le nombre de Kundsén,  $Kn = \frac{\lambda}{d_p}$ , est à prendre en compte. Pour des valeurs de  $Kn$  supérieures à  $10^{-2}$ , le milieu n'est plus considéré comme continu et le coefficient de traînée diminue [33], les transferts plasma-particules sont donc moins efficaces avec la diminution de la taille des particules ( $<10 \mu\text{m}$ ).

La qualité du dépôt dépend de la vitesse de la particule mais aussi de son état de fusion au moment de l'impact. On peut considérer que le transfert de chaleur se fait essentiellement par conduction et convection [34] dans la couche limite qui entoure la particule. Cependant, il existe des forts gradients de propriétés thermiques du plasma au voisinage de la couche limite de la particule [35], il faut donc prendre en compte une conductivité thermique moyenne intégrée,  $\bar{\kappa}$ , pour évaluer le transfert conductif. Le nombre de Nusselt « Nu » est relié au coefficient de transfert thermique «  $h$  ( $\text{W/m}^2.\text{K}$ ) » par la relation  $Nu = \frac{h.d_p}{\bar{\kappa}}$ , il peut aussi être exprimé en fonction des nombres de Reynolds et de Prandtl  $Pr = \frac{\mu.C_p}{\bar{\kappa}}$ . Quand la particule possède une faible conductivité thermique  $\kappa_p$  (pour la zircone 2-3  $\text{W/m.K}$ ), comparée à celle du plasma  $\bar{\kappa}$  (qui augmente avec la proportion d'hydrogène), des phénomènes de propagation de la chaleur dans la particule sont également à prendre en compte (gradient de température dans la particule) quelle que soit sa taille. Ainsi dès que  $Bi = \bar{\kappa}/\kappa_p > 0.03$  (nombre de Biot), la vaporisation de la surface de la particule apparaît tandis que son noyau reste solide. Ces phénomènes [36] modifient le transfert thermique aux particules, puisque la quantité de chaleur transmise par le plasma est plus faible en présence d'une couche de vapeur autour de la particule. De plus, l'effet Kundsén réduit ce transfert thermique d'autant plus que la taille

des particules est faible ( $<10\ \mu\text{m}$ ). Le nombre de Nusselt doit alors être corrigé en tenant compte de l'effet Kundsén et de la couche de vapeur qui entoure la particule et des gradients des propriétés dans la couche limite autour de la particule.

Les fluctuations du plasma jouent un rôle important dans les transferts thermique et cinétique plasma-particules. Moreau et al ont montré que l'utilisation d'un plasma fluctuant entraîne des fluctuations de l'état des particules (vitesse et température) à l'impact, ce qui provoque au niveau du dépôt une augmentation de la porosité [37].

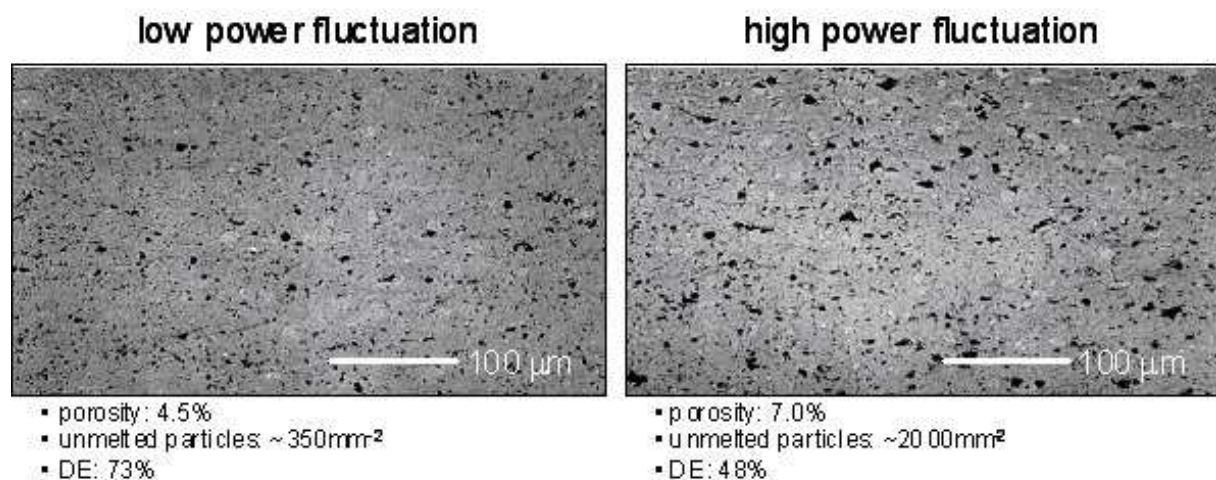


Figure I-18 : Dépôts d'alumine ( $25\text{-}45\ \mu\text{m}$ ) formés avec un plasma peu fluctuant ( $\Delta P_e/P_e=0.27$ ) et un plasma fluctuant ( $\Delta P_e/P_e=1$ ) [37].

Pour une même puissance dissipée, le dépôt réalisé avec un plasma qui possède des fortes fluctuations de tension d'arc présente un rendement de dépôt de 48% avec une porosité de 7%. L'utilisation d'un plasma plus stable (diminution du taux d'hydrogène et augmentation du courant) améliore la qualité du dépôt (porosité de 4.5%) et le rendement du dépôt (73%). La quantité de particules non traitées dans le plasma augmente avec l'instabilité du jet de plasma.

#### I.4.1.4. Lamelles ou « splats »

Lorsque la particule liquide vient impacter le substrat, son énergie cinétique est transformée en travail de déformation visqueuse puis en énergie de surface. Dès que la goutte entre en collision avec le substrat, la propagation d'onde due à l'impact entraîne une forte compression du liquide (cf Figure I-19). Ces fortes pressions génèrent des tensions élevées dans le liquide qui sont relâchées par des vagues d'expansion se propageant en périphérie de la gouttelette, et entraînant l'éjection de gouttelettes dans les premières 100 ns de l'impact. Ensuite, l'énergie d'impact est transformée en énergie visqueuse et le liquide s'écoule parallèlement au substrat. De plus, la morphologie finale de la lamelle (splat) va dépendre de sa cinétique de refroidissement et de solidification, et généralement la solidification commence avant l'étalement complet de la particule. La solidification de la lamelle dépend de la résistance thermique de contact lamelle-substrat, et cette résistance varie au cours du refroidissement de la lamelle. Etant donné qu'en projection conventionnelle l'épaisseur d'une lamelle est d'environ 1  $\mu\text{m}$  avec un diamètre de 100  $\mu\text{m}$ , les études expérimentales permettant de comprendre l'influence des différents paramètres sur l'écrasement et la formation des lamelles sont effectuées principalement sur des substrats lisses. La morphologie des lamelles est fonction de plusieurs paramètres :

1. La particule : vitesse, angle d'impact, température, état de fusion, viscosité, tension de surface, degré d'oxydation, diamètre de la particule, diffusivité thermique.
2. Le substrat : oxydation de la surface, résistance thermique de contact (substrat/lamelle), rugosité de surface à l'échelle nanométrique (paramètre d'obliquité,  $S_k$ ) et à l'échelle micrométrique (paramètre de rugosité moyenne,  $R_a$ ), mouillabilité du substrat par le fluide, diffusivité thermique, température.

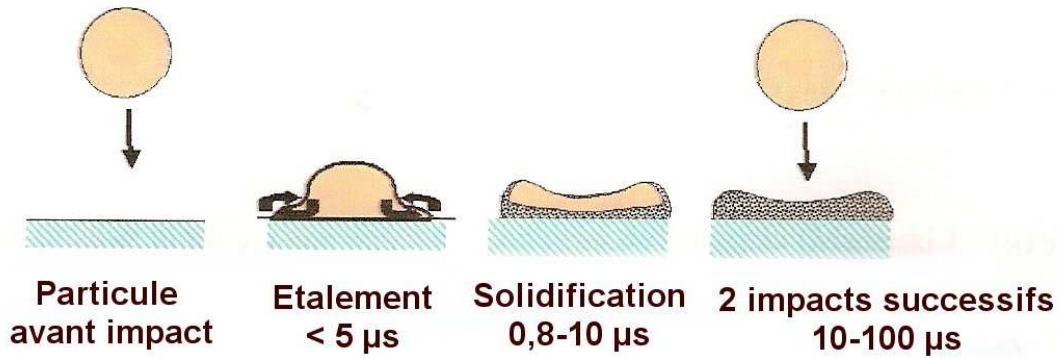


Figure I-19 : Temps caractéristiques de formation de lamelle en projection conventionnelle.

Le refroidissement rapide (quelques  $\mu\text{s}$ ) de la lamelle sur le substrat favorise une nucléation hétérogène. Le refroidissement à travers le substrat fait apparaître pour les céramiques une croissance colonnaire dans la direction du flux de chaleur (la normale du substrat). Cette croissance colonnaire est caractéristique de la microstructure des lamelles des matériaux céramiques en projection conventionnelle. La largeur de ces colonnes se situe généralement entre 100 nm et quelques centaines de nm [38]. Des lamelles issues de particules submicroniques pourront donc se solidifier sans formation de colonnes de manière plus homogène.

La température de préchauffage a une forte influence sur la qualité de l'étalement de la particule [38], et par conséquent sur la microstructure des dépôts [39][41]. En effet, lorsque un substrat en acier inoxydable est préchauffé au dessus d'une certaine température appelée « température de transition », l'adhésion du dépôt est améliorée. L'influence de cette température intervient à plusieurs niveaux, une première explication réside dans la présence d'adsorbats et de condensats à la surface qui se désorbent au moment du préchauffage. Une deuxième explication vient de la nature et de la morphologie des oxydes formés en surface d'un acier inoxydable qui influencent la mouillabilité de la particule sur le substrat. La température du substrat doit donc être supérieure à celle de transition et la vitesse de la particule doit être contrôlée afin d'avoir un empilement de particules correctement étalées. Un modèle développé par Madejski [40] permet de donner le rapport entre le diamètre d'une lamelle étalée,  $D$  (considéré comme étant cylindrique), et le diamètre de la particule avant impact,  $d$ , soit :

$$\frac{D}{d} = cte \cdot Re^{0.2}$$

Équation I-10



Cependant, cette formule s'applique seulement avec des Weber à l'impact supérieurs à 100, ce qui ne sera pas le cas pour des particules submicroniques.

La Figure I-20 montre la morphologie d'une lamelle de zircone en fonction de la température de préchauffage du substrat.

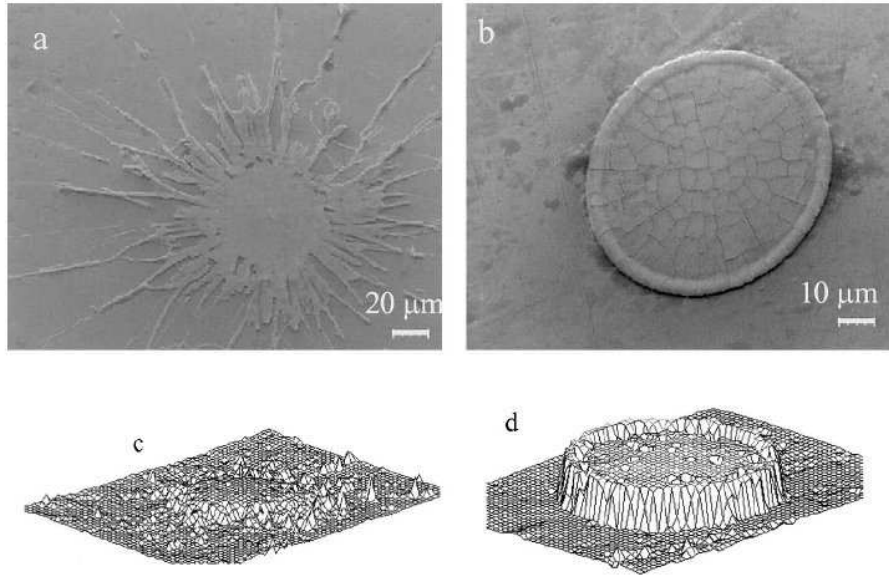


Figure I-20 : Morphologie d'une lamelle de zircone, avec un substrat froid (100°C) (a, c), et un substrat chauffé à 300°C (b, d) [41].

La température de transition pour un dépôt de zircone sur de l'acier inoxydable est évaluée à 300°C, c'est à cette température que des lamelles, sous forme de disques bien étalés, sont visibles (cf Figure I-20.b et d). Cedelle et al ont montré plus récemment que le préchauffage d'un substrat d'acier inoxydable au dessus de la température de transition permet la croissance de nanopics à la surface (valeurs de Skewness positive) [42]. Cet état de surface augmente l'angle de contact entre le liquide et le substrat et réduit la résistance thermique de contact à l'interface lamelle/substrat.

#### **I.4.1.5. Formation des dépôts**

Un dépôt formé par projection plasma conventionnelle croit par empilement successif de lamelles (épaisseur entre 1 et 2 µm). Le dépôt présente une structure lamellaire, sa cohésion est directement liée au contact réel entre les lamelles. Les défauts d'empilement

inter-lamellaires génèrent des porosités. La présence de porosité dans les revêtements céramiques est aussi causée par les micro et macro-fissures qui permettent de relaxer les contraintes lors de la formation du dépôt. La porosité peut être un facteur contraignant pour certaines applications, comme l'électrolyte des SOFC, en revanche la porosité est nécessaire pour des utilisations en tant que barrière thermique. L'épaisseur déposée à chaque passage de la torche devant le substrat dépend du débit de poudre et de la vitesse de déplacement de la torche. Le dépôt final possède une épaisseur comprise généralement entre 50 et 800  $\mu\text{m}$ . Les dépôts de zircone trouvent des utilisations dans beaucoup de domaines, comme l'aéronautique avec les barrières thermiques [43][44][41][45], ou encore l'énergie « pile à combustible » [46][11][47][48][49]... La Figure I-21, montre la structure d'un dépôt de zircone obtenu en projection plasma conventionnelle. Des fissurations intra et inter-lamellaires sont visibles, il existe des zones où les contacts entre lamelles ne sont pas parfaits, des porosités globulaires sont observées entre ces différentes lamelles. Lors de la projection de particules métalliques des inclusions d'oxydes peuvent venir polluer le dépôt [50].

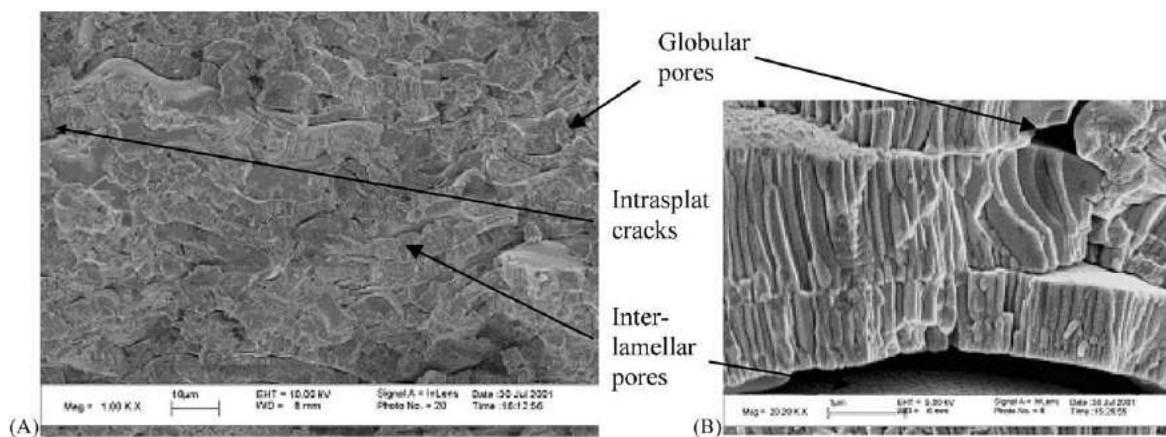


Figure I-21 : Fracture d'un dépôt de zircone formé par projection plasma, (A) structure générale du dépôt, (B) superposition des lamelles [44].

Les dépôts sont caractérisés par des macro et micro fissures qui sont dues à la relaxation de deux types de contraintes :

- La solidification rapide des particules sur le dépôt induit des contraintes de trempe,  $\sigma_q$ , et chaque lamelle se trouve alors sous tension. Cette contrainte de trempe peut être évaluée par :  $\sigma_q = E_d \times \Delta T \times \alpha_d$  (avec,  $E_d$  module d'Young du dépôt,  $\Delta T$  différence de température entre la particule et le substrat,  $\alpha_d$

coefficient de dilatation thermique du dépôt), cette contrainte sera d'autant plus grande que le contact lamelle - substrat sera de bonne qualité. Pour les céramiques comme la zircone, elle est relaxée par microfissuration (Figure I-20b).

- Les contraintes thermiques,  $\sigma_{th}$ , sont causées par la différence de coefficient de dilatation entre le substrat et le dépôt céramique, elles peuvent être en tension ou en compression suivant la nature des différents matériaux. Ces contraintes sont évaluées par la relation :  $\sigma_{th} = E_d \times \Delta T \times \Delta \alpha$  (avec,  $\Delta T$  la différence de température entre la température moyenne du dépôt et l'ambiante,  $\Delta \alpha$  la différence entre le coefficient de dilatation thermique du matériau à projeter et celui du substrat). Cette contrainte est d'autant plus importante que la température moyenne de projection est élevée. Quand le coefficient de dilatation du substrat est supérieur à celui du matériau à projeter, le dépôt se trouve en compression (cas des céramiques sur substrat métallique).

Compte tenu de toutes ces imperfections, la projection plasma conventionnelle ne permet pas la réalisation de dépôt dense avec une épaisseur inférieure à 50  $\mu\text{m}$ . Une solution pour diminuer l'épaisseur des dépôts, est de projeter des particules de granulométrie micronique ou submicronique. Dans ce cas, le débit de gaz porteur qui permet d'amener ces particules devient alors trop élevé, et sa quantité de mouvement est telle qu'il peut « couper » le jet de plasma. Pour pallier ce problème, l'injection de petites particules (<5  $\mu\text{m}$ ) peut s'effectuer grâce à un liquide porteur sous forme de suspension. Une autre alternative consiste à injecter une solution (contenant le matériau à déposer) dans le jet de plasma.

## I.5. Injection de liquide

### I.5.1. Injection d'un liquide : fragmentation

Différents types d'injecteurs permettent la pénétration d'un liquide dans un jet de plasma : des injecteurs à nébulisation pneumatique ou des injecteurs mécaniques. Les injecteurs pneumatiques sont souvent écartés du fait de la large distribution en taille et en

vitesse des gouttes, de la divergence du jet de gouttes et de la perturbation du jet plasma par le gaz d'atomisation. L'utilisation d'injecteur mécanique permet d'avoir un jet cylindrique directionnel, c'est ce type d'injecteur qui est utilisé dans le cadre de cette thèse. Après une longueur définie, le jet de liquide se fragmente en gouttes. En fonction de la distance entre la sortie de l'injecteur et l'axe de la torche de projection, il est possible d'injecter soit un jet de liquide continu [51] soit des gouttes [52]. Les mécanismes responsables de la rupture d'un jet de liquide sont présentés dans le paragraphe suivant.

### I.5.1.1. Mécanisme de rupture d'un jet de liquide à basse vitesse

Différents régimes de rupture d'un jet cylindrique sont présentés sur la courbe de stabilité (longueur de rupture du jet en fonction de sa vitesse) de la Figure I-22. La revue de Mc Carthy et Molloy [53] permet de décrire chaque régime de la courbe de stabilité d'un jet de liquide.

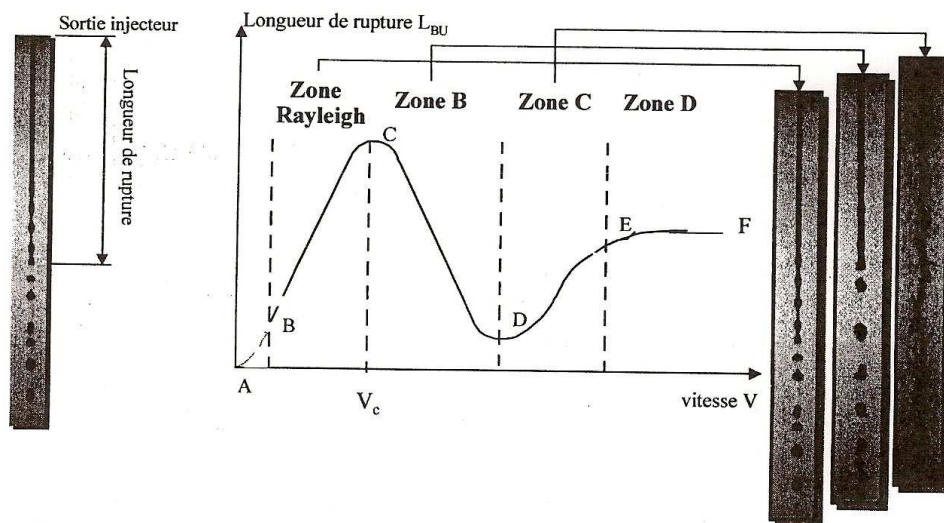


Figure I-22 : Evolution de la longueur de rupture d'un jet cylindrique avec la vitesse de jet [54].

La première partie, A-B, correspond au régime de guttation, l'écoulement se fait goutte à goutte sans formation de jet continu. La partie B-C montre une croissance linéaire de la longueur de rupture en fonction de la vitesse, cette zone est dite de « Rayleigh ». Dans celle-ci la longueur de rupture augmente pour atteindre un point critique (point C), qui correspond à une vitesse critique,  $V_c$ . Après ce point critique, la longueur de rupture décroît sur la partie C-

D, cette zone est appelée « zone de première action dynamique ». Dans la zone D-E la longueur de rupture augmente de nouveau avec la vitesse du jet. La dernière zone E-F montre un jet déchiqueté en un brouillard de fines gouttelettes avec l'augmentation de la vitesse du jet. Chaque zone de la courbe est régie par des phénomènes physiques complexes encore mal compris.

Rayleigh [55] a réalisé une première étude pour analyser les mécanismes de stabilité d'un jet cylindrique. Son analyse permet de prédire la vitesse critique du jet et sa longueur de rupture. Il a développé un modèle linéaire pour décrire qualitativement et quantitativement les mécanismes d'instabilité. Le jet est considéré comme cylindrique, non visqueux, incompressible et dans le vide, sa masse volumique et sa tension de surface sont prises en compte. Une perturbation d'amplitude  $\eta$  et de longueur d'onde  $\lambda$  déforme son interface (cf Figure I-23) :

$$\eta(x,t) = \eta_0 \exp(\omega t + i k x). \quad \text{Équation I-11}$$

Avec :

$\eta_0$ , l'amplitude initiale (m),

$k$ , le nombre d'onde ( $m^{-1}$ ),

$\omega$ , la pulsation complexe de la déformation ( $rad.s^{-1}$ ).

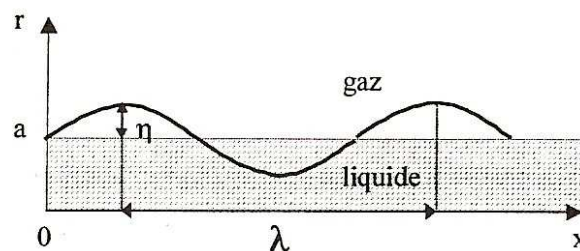


Figure I-23 : Colonne de liquide perturbée par la déformation  $\eta(x,t) = \eta_0 \exp(\omega t + i k x)$

Rayleigh a voulu déterminer la pulsation de la perturbation sinusoïdale définie par le nombre d'onde. En résolvant les équations d'impulsion et de continuité et grâce aux conditions cinématique et dynamique à l'interface du jet, il parvient à l'équation suivante :

$$\omega^2 F_1 = \frac{\sigma}{2\rho_L a^3} (1 - \bar{k}^2) \bar{k}^2 \quad \text{où} \quad \bar{k} = \frac{2\pi a}{\lambda} \quad \text{Équation I-12}$$

Avec :

$F_1$ , un rapport de fonction de Bessel (-),

$\sigma$ , la tension de surface du liquide ( $\text{N.m}^{-1}$ ),

$\rho_L$ , la masse volumique du liquide ( $\text{kg.m}^{-3}$ ),

$a$ , rayon du jet de liquide (m).

Cette équation de dispersion montre que quand  $\bar{k} < 1$ , «  $\omega$  » est un imaginaire pur, l'amplitude de la perturbation augmente et  $\omega$  représente son taux de croissance. Un jet soumis aux forces de tension de surface avec une perturbation axisymétrique sera toujours instable lorsque  $\bar{k} < 1$ , dans ce cas, la longueur d'onde sera supérieure à la circonférence du jet ( $\lambda > 2\pi a$ ). Cette perturbation est appelée « instabilité capillaire ». L'onde dominante, correspond à l'onde qui a le plus fort taux de croissance, elle est supposée provoquer la rupture du jet. Sa longueur d'onde est  $\lambda_{\text{opt}} = 4,51a$ . A partir de cette onde dominante ( $\lambda_{\text{opt}}$ ,  $\omega_{\text{opt}}$ ), des caractéristiques comme la longueur de rupture d'un jet et la taille des gouttes peuvent être déduites. Pour évaluer le diamètre de la goutte, on considère que la rupture du jet a lieu quand l'amplitude de la perturbation est égale au rayon du jet. Si l'on fait l'hypothèse que chaque goutte de diamètre  $D_r$  est produite à une longueur d'onde, l'expression du diamètre de la goutte peut être évaluée par :

$$D_r = 1,89 \times 2a \quad \text{Équation I-13}$$

Weber, a repris les travaux de Rayleigh en introduisant la viscosité du liquide dans les équations de la mécanique des fluides. Son analyse montre que la viscosité du liquide à une action stabilisante sur le jet. Weber décrit la première zone de la courbe de stabilité B-C (cf Figure I-22) avec une pente plus élevée, qui confirme l'effet stabilisant de la viscosité. Il établit une expression de la longueur de rupture du jet :

$$\frac{L}{d} = \ln \left( \frac{a}{\eta_0} \right) \left( We_L^{1/2} + 3 \frac{We_L}{Re_L} \right) \quad \text{Équation I-14}$$

Avec :

$We_L = \frac{\rho_L V_L d_L}{\sigma_L}$ , le nombre de Weber de l'écoulement liquide,

$Re_L = \frac{\rho_L \cdot V_L \cdot d_L}{\mu_L}$ , le nombre de Reynolds de l'écoulement liquide,  
 $\mu_L$ , la viscosité du liquide (Pa.s).

Weber considère ensuite un jet de vitesse axiale  $V_L$  dans un environnement gazeux, incompressible et de masse volumique  $\rho_G$ . Pour des faibles vitesses, seules les forces de tension de surface interviennent dans la rupture du jet et on retrouve la zone de Rayleigh de la courbe de stabilité. Lorsque la vitesse augmente, le taux de croissance de l'onde dominante devient une fonction croissante de la vitesse, l'apparition du point critique dépend du rapport entre les forces aérodynamiques et les forces de tension de surface. Le rapport entre ces deux termes est décrit par un nombre adimensionnel, le nombre de Weber gazeux :

$$We_G = \frac{\rho_G \cdot V_L^2 \cdot d_L}{\sigma_L} \quad \text{Équation I-15}$$

La position du point critique (point C de la Figure I-22), et donc la valeur de vitesse critique sont liées à une valeur particulière du nombre de Weber gazeux, et cette valeur est uniquement fonction du nombre d'Ohnesorge  $Z$  du jet :

$$Z = \frac{\mu_L}{\sqrt{\rho_L \cdot d_L \cdot \sigma_L}} \quad \text{Équation I-16}$$

Cependant, il existe des différences entre les courbes de stabilité expérimentales et celles établies théoriquement. En effet, les études précédentes ne tiennent pas compte de la relaxation du profil des vitesses en sortie de buse. Plus le rapport entre la longueur de la buse,  $L$ , et le diamètre du trou d'injection,  $d$ , augmente plus les profils de vitesses sont développés. Quand le rapport  $L/d$  augmente, la vitesse critique est diminuée puisque la relaxation du profil des vitesses réduit la stabilité du jet par une redistribution de l'énergie cinétique à l'intérieur du jet.

La rupture du jet au point critique peut dépendre soit des caractéristiques interne du jet, soit des forces aérodynamiques, ces deux comportements sont fonction du nombre d'Ohnesorge et de la géométrie de l'injecteur :

- Z faible et L/d non nul → rupture du jet par relaxation du profil des vitesses (caractéristiques internes du jet).
- Z fort ou L/d tend vers 0 → désintégration du jet par l'action des forces aérodynamiques.

Hiroyasu et al [56] ont étudié l'atomisation des jets pour des pressions ambiantes de 0.1 à 3 MPa. Les courbes de stabilité montrent que le processus de désintégration du jet est accéléré par l'augmentation de la pression ambiante.

Ces différentes approches permettent de comprendre les mécanismes prépondérants qui pilotent la rupture des jets cylindriques et la formation des gouttes. Le paragraphe suivant décrit la fragmentation d'une goutte par un jet gazeux.

#### **I.5.1.2. Fragmentation d'une goutte par un jet gazeux**

Les processus d'atomisation des gouttes sont beaucoup étudiés pour l'injection de combustible dans les moteurs, puisque la préparation du mélange comburé se fait par atomisation du carburant dans le comburant. Lee et Reitz [57] ont étudié les mécanismes de fragmentation d'une goutte par un flux de gaz perpendiculaire à la direction du liquide. La vitesse du gaz varie de 63 à 381 m/s, le liquide est soit du diesel, soit de l'eau et sa pression varie de 0,1 MPa à 0,6 MPa. Ces différents paramètres permettent d'avoir des valeurs du nombre de Weber gazeux relatif à la goutte,  $W_{EG} = \frac{\rho_G \cdot (v_g - v_L)^2 \cdot d_L}{\sigma_L}$ , comprises entre 78 et 476, et des valeurs de Reynolds entre 1046 et 9327.

En faisant varier la vitesse relative entre la goutte et le gaz environnant, trois régimes de rupture de goutte sont observés : le mode sac, le mode cisaillement, et le mode catastrophique pour des vitesses de gaz élevées. Le nombre de Weber gazeux et le nombre d'Ohnesorge sont les deux paramètres importants. Par exemple, les déformations et oscillations de la goutte commencent pour des nombres de Weber gazeux supérieurs à 1, la rupture en mode sac commence pour des Weber gazeux de 12 (cf Figure I-24). Le mode cisaillement apparaît avec des Weber gazeux plus élevés, entre 80 et 350, et le mode



catastrophique intervient pour des valeurs encore plus élevées. Avec des fluides très visqueux ( $Z > 1$ ), les transitions de ces différents régimes sont décalés vers des valeurs de Weber plus hautes.

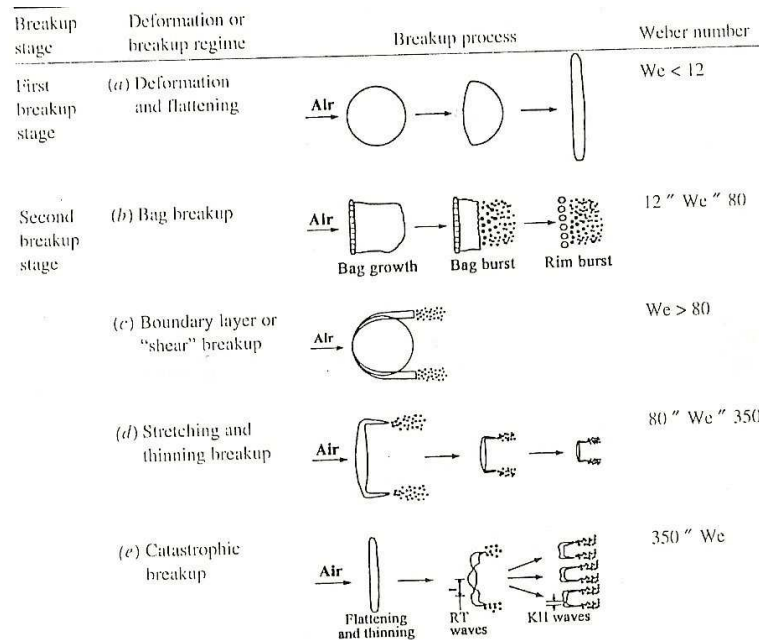


Figure I-24 : Différents régimes de fragmentation de goutte par un jet d'air en fonction du nombre de Weber gazeux [57].

Le mécanisme de fragmentation de la goutte peut être divisé en deux étapes :

- D'abord, l'écoulement du gaz va déformer la goutte, la vitesse du gaz est maximale à l'équateur et nulle aux pôles (point d'arrêt). La pression est plus élevée aux pôles, la goutte se déforme en partant de sa forme sphérique initiale pour atteindre une forme de disque liquide dans la direction perpendiculaire à l'écoulement du gaz.
- Pendant la seconde étape, la goutte aplatie subit des distorsions et désintégrations suivant les différents modes (sac, cisaillement, catastrophique) identifiés précédemment.

En général, la fragmentation de la goutte de liquide commence à partir d'un Weber gazeux supérieur à 12-14. La désintégration des gouttes suivant le mode catastrophique (pour des fortes valeurs de Weber) intervient par des processus de croissance d'onde. Une fois que la goutte initiale a atteint une forme de disque, elle se divise en plusieurs petits fragments sous

l'effet des instabilités de Rayleigh-Taylor (cf Figure I-24 « Catastrophic breakup »). Ces instabilités apparaissent lorsqu'une interface gaz-liquide est accélérée vers le gaz de faible densité. Ensuite, des ondes plus courtes de Kelvin-Helmholtz produisent des ligaments qui se fragmentent en gouttelettes microniques.

Pour des vitesses relativement importantes, la déformation et l'étalement de la goutte ont une forte influence sur le coefficient de traînée, et par conséquent sur la trajectoire de la goutte dans un écoulement de gaz. Ce coefficient est fonction du nombre de Reynolds, il est en général plus élevé pour un disque que pour une sphère.

### I.5.2. Remarques générales : fragmentation/vaporisation

Une goutte dans un écoulement de plasma est soumise à deux forces principales, la force aérodynamique et la force de tension de surface. La force aérodynamique du jet de plasma permet la désintégration de la goutte, et la tension de surface du liquide s'oppose à cette force :

$$\text{La force aérodynamique : } F = \frac{\pi}{8} C_D D^2 \rho u^2 \quad \text{Équation I-17}$$

$$\text{La force de tension de surface : } F_G = \pi D \sigma \quad \text{Équation I-18}$$

Quand la goutte (diamètre  $D$ ) pénètre dans le plasma, la force aérodynamique est deux ordres de grandeur plus élevée que la force de tension de surface, cette goutte se fragmente instantanément en une multitude de petites gouttelettes (diamètre  $d$ ). En égalant ces deux forces, le diamètre minimum,  $d_{\min}$ , de ces micro-gouttes peut être déterminé [58] :

$$d_{\min} = \frac{8\sigma}{C_D \rho u^2} \quad \text{Équation I-19}$$

La taille finale de ces gouttelettes est atteinte quand l'égalité de deux forces se produit. La Figure I-25 présente l'évolution du diamètre des gouttes d'éthanol fragmentées (diamètre initiale de 220  $\mu\text{m}$ ) par un plasma Ar/H<sub>2</sub>. La goutte initiale est complètement fragmentée en plusieurs gouttes submicroniques à une distance radiale d'environ 2 mm. L'enthalpie du

plasma influe fortement sur la taille des gouttelettes finales. Elle dépend de la valeur de la tension d'arc, et ces calculs ont été effectués pour les tensions minimale, maximale et moyenne (le courant et les débits de gaz plasmagènes étant maintenus constants).

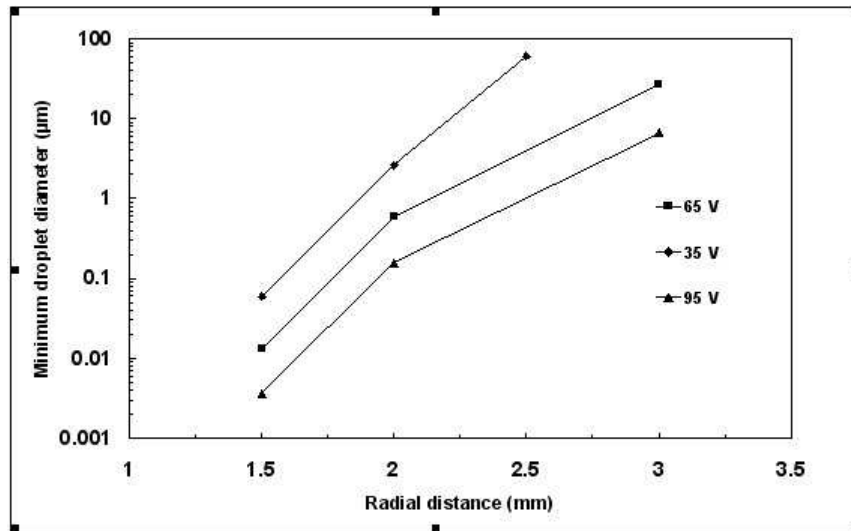


Figure I-25 : Evolution du diamètre des gouttes d'éthanol fragmentées en fonction de la distance radiale dans le plasma. Diamètre de torche : 6mm, plasma : Ar/H<sub>2</sub> [58].

En égalisant le travail de la force de traînée à la variation de l'énergie de surface de la goutte, il est possible d'évaluer le temps de fragmentation :

$$\tau_f = \frac{8\sigma \left( \frac{D}{d} - 1 \right)}{C_D \rho U^3} \quad \text{Équation I-20}$$

Une goutte de 300 µm qui rentre dans le jet de plasma, se trouve rapidement fragmentée en microgouttes dans un délai inférieur à la microseconde. Il est intéressant de comparer ce temps avec le temps de vaporisation de la goutte. Le flux de chaleur du plasma transmis par convection à la goutte, permet l'évaporation complète de celle-ci après un temps,  $\tau_v$  :

$$\tau_v = \frac{L_v \rho_s D^2}{4(T - T_b) \kappa Nu} \quad \text{Équation I-21}$$

Dans tous les cas, ce temps doit être corrigé pour tenir compte du nuage de vapeur entourant chaque goutte mais aussi en prenant en compte l'effet de raréfaction caractérisé par le nombre de Knudsen. L'effet tampon de la couche de vapeur réduit le transfert thermique

plasma-goutte et donc ralentit son évaporation. La Figure I-26 compare les temps de fragmentation et de vaporisation pour une goutte d'éthanol.

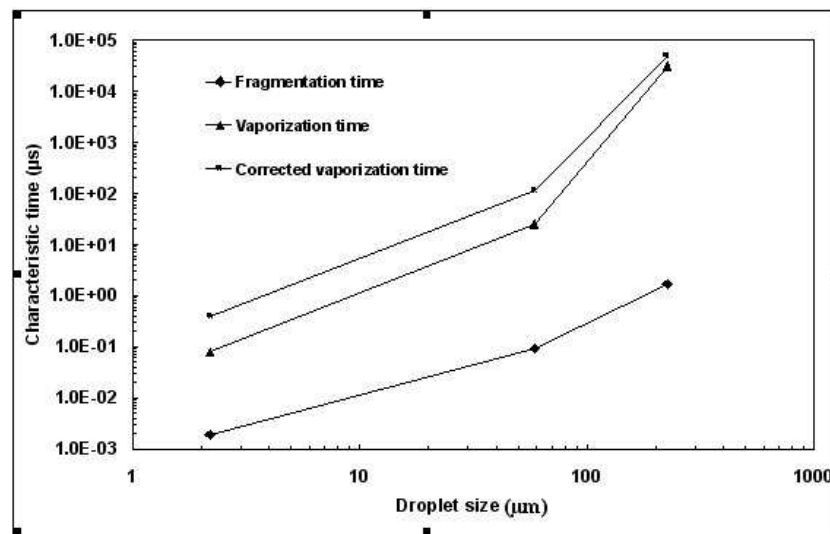


Figure I-26 : Evolution du temps de fragmentation et de vaporisation de gouttes d'éthanol en fonction de son diamètre [58].

Le temps de vaporisation est deux ordres de grandeur plus élevé que celui de la fragmentation, par exemple une goutte de 200 µm se fragmente en environ 1 µs tandis que sa vaporisation prend 14 ms. Le phénomène de fragmentation se produit donc toujours avant la vaporisation complète du solvant.

### I.5.3. Fragmentation d'un liquide par un jet de plasma

#### I.5.3.1. En régime stationnaire

Les études de la littérature prennent en compte la fragmentation d'une goutte par un jet d'air, elles permettent d'avoir une première approche pour comprendre l'interaction entre un jet de liquide et un plasma. En projection plasma de liquide on injecte soit des gouttes, soit un jet continu. Si le liquide contient des particules solides, ces dernières modifient les propriétés du liquide (masse volumique, tension de surface, viscosité) qui n'a plus un comportement Newtonien, sa fragmentation étant modifiée en parallèle. Si le liquide est une solution, les concentrations de soluté dans le solvant sont généralement suffisamment faibles pour que le comportement du liquide reste Newtonien. Dans le cas d'une suspension, chaque gouttelette

micronique issue de la désintégration de la goutte initiale peut contenir (cf Figure I-27), soit une seule particule solide, soit plusieurs, soit un mélange d'agglomérats suivant la granulométrie, la nature et la morphologie des particules [59].

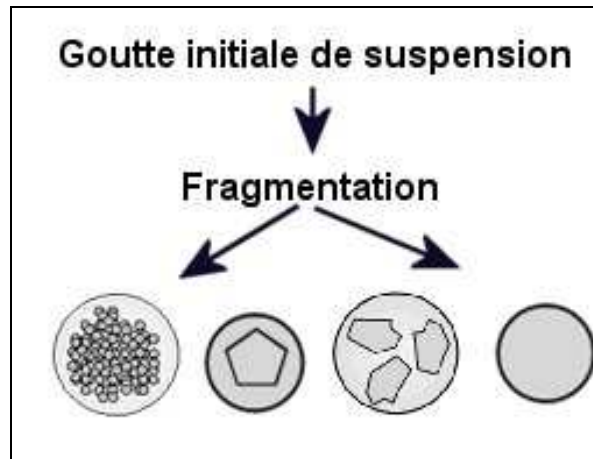


Figure I-27 : Fragmentation d'une goutte de suspension (centaines de micron) en plusieurs gouttelettes microniques.

En projection SPS, compte tenu des étapes de fragmentation et de vaporisation du solvant, la quantité « $\rho_s v_s^2$ » de la suspension doit être plus élevée que la quantité de mouvement du plasma « $\rho_p v_p^2$ », mais le ratio entre ces deux quantités n'est pas clairement défini. De plus, le « $\rho_s v_s^2$ » de la suspension diminue en s'approchant de l'axe du plasma (vaporisation du solvant), et en même temps la force de cisaillement appliquée par le plasma augmente. Il est donc important d'ajuster la vitesse d'injection en fonction du plasma et de la suspension.

### **I.5.3.2. En régime transitoire**

Il existe peu d'études sur le comportement d'un jet de liquide dans un plasma fluctuant du fait de la difficulté d'observation et des importants gradients de propriétés dans le plasma. En raison des fortes températures moyennes dans le cœur du jet (entre 8000 et 12000K), des phénomènes de vaporisation (cf paragraphe I.5.2) du solvant sont à prendre en compte en même temps que la fragmentation. Dans un jet de plasma, les fluctuations de la tension d'arc de la torche ont une influence sur la pénétration du jet de liquide, et ensuite sur la trajectoire des particules condensées contenues (suspension) ou formées (solution). La fragmentation est

un phénomène qui dépend du nombre de Weber,  $We = \rho_g U^2 d_s / \sigma$  et des propriétés du liquide regroupées sous le nombre d'Ohnesorge  $Z = \mu_l / (\rho_l d_s \sigma)^{1/2}$ . Cependant, ces propriétés évoluent au cours de la pénétration du liquide dans le plasma. La contrainte de cisaillement du plasma augmente en s'approchant de l'axe de la torche, la viscosité et le diamètre des gouttes fragmentées vont donc diminuer. Les nombres de Weber et d'Ohnesorge sont donc en constante évolution le long du rayon du plasma, à cela s'ajoute une évolution temporelle de ces nombres due aux fluctuations de tension de l'arc de la torche. Le jet de plasma peut être divisé en trois zones énergétiques (enthalpie, vitesse...), le traitement du liquide dépendra du temps de résidence dans ces différentes zones (Figure I-28).

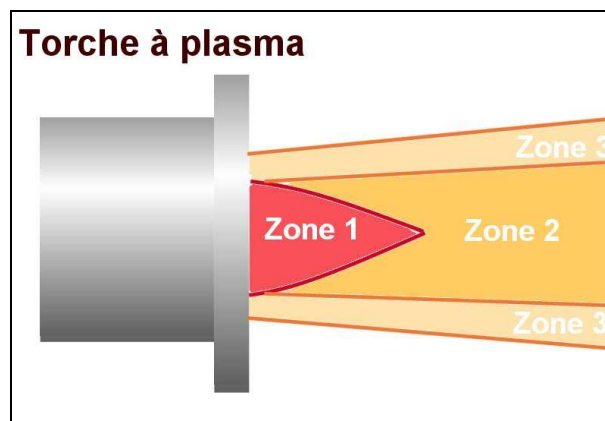


Figure I-28 : Différentes zones de traitement de la suspension dans un jet de plasma.

- Zone 1 : Cette zone est définie par le dard du jet de plasma, elle est caractérisée par des vitesses ( $v > 1000$  m/s) et des températures ( $T > 8000$  K) élevées. La quantité de mouvement du plasma est élevée (0.08 MPa) comme son nombre de Weber associé ( $\sim 350$  pour une goutte d'éthanol de  $300 \mu\text{m}$  de diamètre), les processus de fragmentation sont donc accélérés dans cette zone.
- Zone 2 : Cette zone correspond au jet de plasma en extinction, les températures ( $T < 7000-8000$  K) et les vitesses ( $v < 500$  m/s) sont plus faibles, la fragmentation est moins efficace dans cette zone ( $W_G \sim 80$ ).
- Zone 3 : Cette zone correspond à la périphérie du jet de plasma ( $T < 4000$  K et  $v \sim$  quelques centaines de m/s). Elle est perturbée par l'engouffrement de l'air,

les gradients de vitesses et températures sont élevés. Si la quantité de mouvement de la suspension est trop faible, la fragmentation peut se faire dans cette zone, et la suspension ne pénétrera pas au cœur du plasma (zone 1). Ensuite, les particules qui circulent en périphérie du jet n'auront pas un transfert thermique et cinétique suffisant pour former un dépôt dense.

Les instabilités de l'arc induisent de fortes variations de l'énergie dissipée dans les gaz, il en résulte des variations instantanées de la vitesse et de l'enthalpie du plasma. Le rapport entre le temps que met la particule à voyager dans le jet de plasma (40 mm, de la torche au substrat) et la période des fluctuations de la torche, va fortement influencer les trajectoires des particules. La distribution des trajectoires des particules joue un rôle déterminant sur la qualité du dépôt en terme de densification. Du fait de la faible taille (faible inertie) des particules (100 nm à 1 µm en général), il est important de déterminer si ces particules vont bien impacter le substrat ou bien si elles vont être déviées parallèlement au substrat lors de l'impact du jet. L'évaluation du nombre de Stokes nous permet d'avoir une réponse approchée :

$$St = \frac{\rho_p \cdot d_p^2 \cdot v_p}{\mu_g \cdot l_{BL}} \quad \text{Équation I-22}$$

Où  $l_{BL}$  est l'épaisseur de la couche limite du gaz à l'impact,  $p$  est l'indice relatif à la particule et  $g$  au gaz. Pour que la particule atteigne le substrat, il faut que ce nombre,  $St$ , soit supérieur à 1. Considérons une vitesse de particule à l'impact de 300 m/s avec une couche limite de 1 mm pour un plasma Ar-H<sub>2</sub> qui contient 30% d'air à 50 mm de la sortie de tuyère. Le nombre de Stokes d'une particule de 1 µm est de 10 alors qu'il est seulement de 1 pour 0,3 µm. Et ce nombre est d'autant plus faible que la particule circule en périphérie du plasma (zone 3). Il est donc nécessaire d'amener les particules en zone 1 et 2 pour qu'elles aient une vitesse suffisante ( $v_p \geq 300$  m/s) permettant leur impact sur le substrat ( $St \geq 1$ ).

## I.6. Exemples de travaux en projection plasma de liquide

### I.6.1. Solution

Le procédé SPPS (Solution Precursor Plasma Spray) est un procédé relativement récent qui permet de former des dépôts céramiques à partir d'un précurseur chimique liquide. Ce procédé utilise des torches de projection classique sous pression atmosphérique, où, généralement, un atomiseur permet d'amener le précurseur chimique sous forme d'un brouillard de fines gouttelettes (20 à 100  $\mu\text{m}$  en moyenne). La source de chaleur (plasma, flamme) évapore celles-ci, puis une succession de réactions chimiques permet la formation de particules céramiques (précipitation, pyrolyse...). Les particules formées sont ensuite projetées sur un substrat pour construire un dépôt céramique, généralement nanostructuré. Cette technique est aussi utilisée pour produire des nanopoudres en plaçant un collecteur de particules à la place du substrat et de plus largement en aval de celui-ci. Beaucoup de travaux ont permis d'améliorer ce procédé SPPS, notamment en étudiant le mode d'injection du liquide et la distance de tir. Cependant, personne n'a étudié l'influence des fluctuations de tension du plasma sur la qualité de l'injection et des dépôts formés.

Karthikeyan et al [60][61][62] ont mis au point un montage expérimental permettant d'injecter des précurseurs liquides dans une flamme  $\text{O}_2\text{-H}_2$  ou un plasma  $\text{Ar-H}_2$ . Ce procédé permet de produire des dépôts ou de collecter des nanoparticules de céramiques avec de faibles coût et temps de production, ce procédé est présenté à la Figure I-29. Des organométalliques (isopropoxyde d'aluminium, acétate de zirconium, acétate d'yttrium...) sont utilisés comme précurseurs, ils sont ensuite dissout dans un solvant organique (isopropanol, n-butanol) ou dans de l'eau distillée. Les gouttes de liquide sont injectées dans la flamme, et différents processus entrent en jeu : accélération des gouttes, évaporation du solvant, condensation du précurseur chimique, réaction chimique et synthèse, nucléation et croissance des grains, et densification de la particule. Il s'avère que les solutions organiques produisent des particules plus petites avec une granulométrie plus étroite que les solutions aqueuses. Cela vient du fait qu'il faut fournir plus d'énergie pour vaporiser l'eau, et seules les réactions d'évaporation et condensation ont lieu. Un système électrostatique permet de collecter des particules entre 1 et 150 nm avec un rendement de 0.2 mg/s. En remplaçant ce



système par un substrat, il est possible d'élaborer des dépôts avec un rendement inférieur à 10% (3-5  $\mu\text{m}/\text{min}$ ).

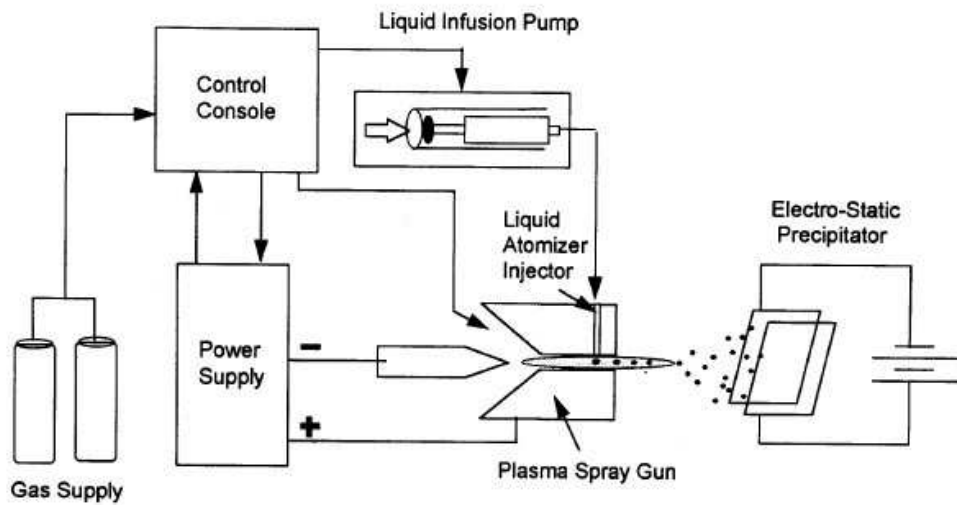


Figure I-29 : Schéma du montage expérimental de projection plasma de solution [60].

Les dépôts de la Figure I-30 sont formés de particules comprises entre 20 et 100 nm, leurs structures poudreuses induisent une faible adhésion et cohésion générale. En effet, une fois la particule de céramique formée, les temps de transfert thermique et dynamique avant l'impact sur le substrat sont de l'ordre de la milliseconde. Ces temps sont insuffisants pour que les particules soient correctement traitées par le plasma et cela implique la formation d'un dépôt poudreux (cf Figure I-30.a et b). Un traitement thermique est ensuite nécessaire pour le densifier.

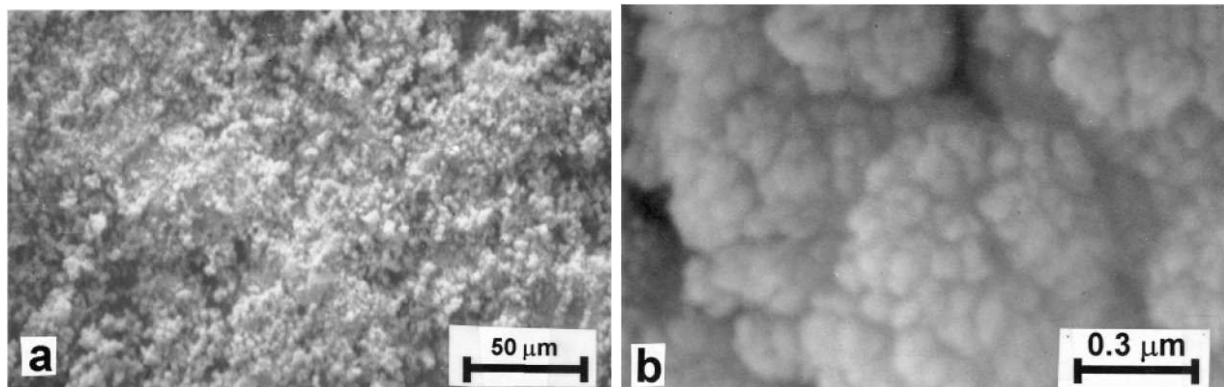


Figure I-30 : Microstructure d'un dépôt de zircone réalisé avec un système de projection plasma de solution. Plasma Ar/H<sub>2</sub> (50/0.7 L/min à 600A), distance de tir de 100 mm, débit de liquide de 5 mL/min [60].

Ce dispositif de projection de solution à ensuite été modifié par Padture et al [63] pour former des barrières thermiques, il est présenté sur la Figure I-31 ci-dessous. Une torche à plasma à l'Ar-H<sub>2</sub> délivre une puissance entre 35 et 45 kW pour traiter la solution. La solution aqueuse contient des sels de zirconium et d'yttrium, elle est injectée par une buse d'atomisation externe.

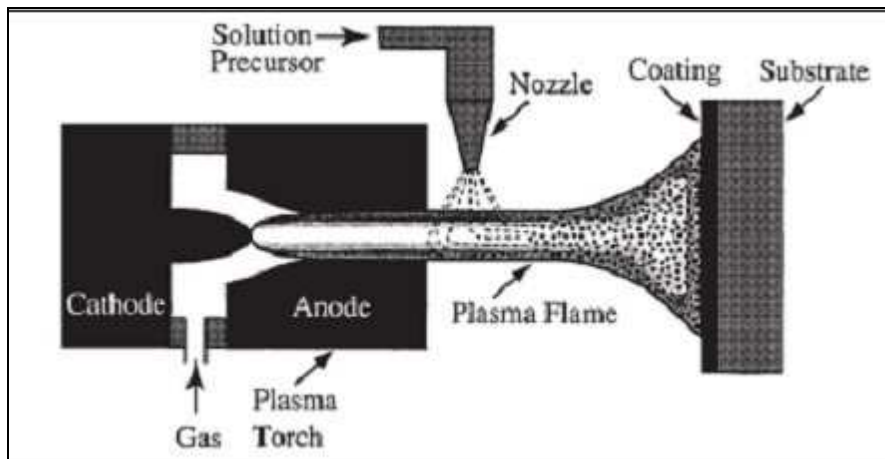


Figure I-31 : Procédé SPPS avec une buse d'atomisation externe et une torche à plasma [63].

L'épaisseur du revêtement formé est de 250µm, les dépôts présentent une structure poreuse (16.4% de porosité) avec des fissures verticales. Aucun phénomène de délamination (due aux éventuelles fissurations horizontales) n'est observé contrairement à la projection conventionnelle. Il s'avère que les dépôts formés par SPPS possèdent une meilleure résistance mécanique lors des cyclages thermiques que ceux produits par APS, avec une conductivité thermique à haute température équivalente.

Xie et al [64][65][66][67], ont utilisé 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% mass Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Le précurseur chimique est aqueux, il contient des sels d'yttrium et de zirconium, il est injecté dans le plasma par atomisation du liquide sous forme de fines gouttelettes de tailles comprises entre 20 et 50µm. La microstructure du dépôt est présentée ci-dessous (cf Figure I-32). La fissuration verticale est due à l'inclusion dans le dépôt de particules non totalement pyrolysées

et provenant de gouttes n'ayant pas pénétré au cœur du plasma. Lors des passages successifs de la torche, les inclusions se pyrolysent avec une variation non négligeable de volume induisant la fissuration verticale du dépôt.

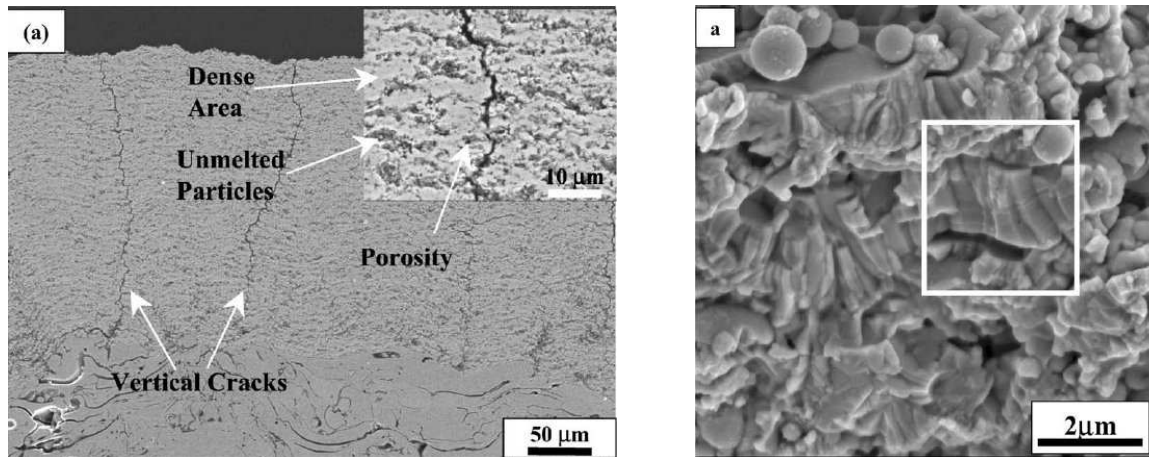


Figure I-32 : Micrographies de la structure du dépôt de zircone réalisé par SPPS (a) faible grandissement, (b) fort grandissement [64].

La microstructure générale est poreuse avec des fissures verticales. La matrice du dépôt est constituée de lamelles microniques et de particules infondues. Après plusieurs cycles thermiques à 1121°C, la phase tétragonale non transformable est conservée et la structure colonnaire des lamelles (cf Figure I-32.b) est gardée. Cependant, une ouverture des fissurations verticales est observée.

Plus récemment, Jordan et al [68] ont étudié l'injection de la solution par atomisation dans un plasma dans le but de diminuer le nombre de particules qui ne sont pas totalement pyrolysées. Cette diminution se fait à travers l'homogénéisation de la trajectoire des gouttes injectées, car ce sont les particules qui circulent en périphérie du jet de plasma qui ne sont pas complètement pyrolysées. Le dépôt de zircone formé dans les meilleures conditions d'injection de solution est présenté sur la Figure I-33.

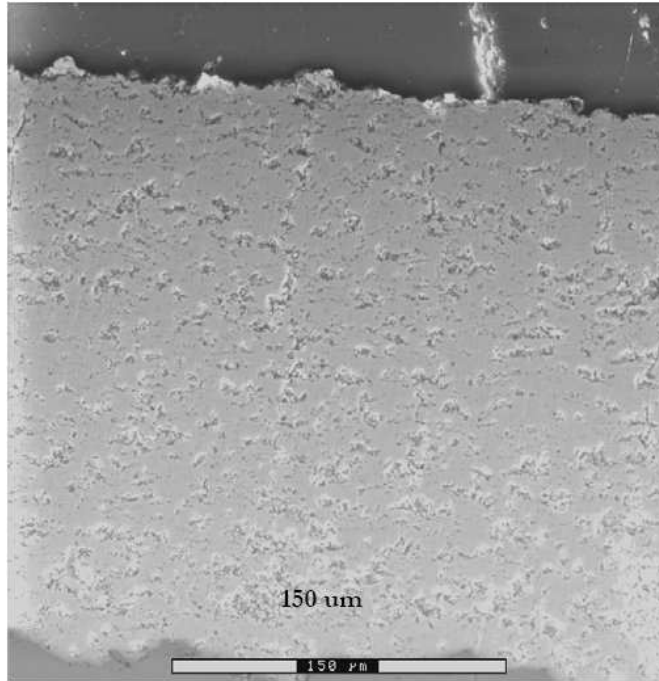


Figure I-33 : Dépôt de YSZ réalisé en SPPS sans fissures verticales avec une porosité de 12%, après optimisation de l'injection de solution [68].

Le dépôt de zircone sans fissures (cf Figure I-33) a été réalisé en diminuant la dispersion de l'angle et de la taille de gouttes en sortie de la buse d'atomisation. Ainsi, en adaptant la quantité de mouvement des gouttes de sorte qu'elles pénètrent au cœur du plasma, les particules non pyrolysées sont éliminées.

Ce procédé, « SPPS », sauf en utilisant le nouveau dispositif d'injection [68], permet de réaliser des dépôts avec une porosité de l'ordre de 15% et des fissures perpendiculaires au substrat la plupart du temps, ces deux aspects sont bénéfiques pour des applications de type barrière thermique. Cependant, ces deux points sont à éviter pour une application en tant qu'électrolyte de pile à combustible, puisqu'un électrolyte doit être dense et imperméable aux gaz.

## I.6.2. Suspension

La projection de suspension par plasma d'arc soufflé sous pression atmosphérique, permet de former des dépôts rapidement avec un coût de production compétitif. Ce procédé, « SPS » (Suspension Plasma Spraying), permet de réaliser in-situ les différents composants de la pile à combustible. Il permet d'injecter des particules de taille micronique ou submicronique dans un jet de plasma à l'aide d'un liquide porteur. La suspension est injectée mécaniquement dans le plasma, elle est d'abord fragmentée en plusieurs gouttelettes de l'ordre de la dizaine de microns, les gouttelettes sont accélérées puis le solvant est vaporisé. Les particules solides de céramique résultant de ces deux étapes sont ensuite chauffées et accélérées pour venir s'étaler sur un substrat préchauffé [69]. L'utilisation de poudre de granulométrie micronique ou submicronique permet d'obtenir des dépôts avec une épaisseur de l'ordre de la dizaine de microns ( $<20 \mu\text{m}$ ). Cependant la qualité et la reproductibilité des dépôts dépendent d'un grand nombre de paramètres du procédé (injection, plasma, suspension...). En projection de suspension, les mécanismes de fragmentation du jet liquide ne sont pas clairement identifiés du fait de l'instabilité du jet de plasma et de ses gradients de propriétés (vitesse, enthalpie, masse volumique...), cependant la compréhension de cette étape est un point clef pour maîtriser la microstructure du dépôt [70].

Cette partie présente les travaux relativement récents concernant le développement du procédé SPS afin d'élaborer des dépôts denses de céramiques. Actuellement ce procédé permet de former rapidement différents types de dépôts :  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (barrière de diffusion), WC-Co (application d'usure), hydroxyapatite (application bio-médicale),  $\text{TiO}_2$  (dégradation photocatalytique), pérovskite (cathode de SOFC), cermet (anode de SOFC), zircone (barrière thermique et électrolyte de SOFC)... Cette étude bibliographique se focalisera principalement sur les avancées récentes concernant la formation de dépôt de zircone yttrée en projection plasma de suspension.

### I.6.2.1. Laboratoire SPCTS de Limoges, France

Ces travaux concernent la compréhension des phénomènes impliqués dans le traitement des particules et la formation des dépôts de zircone yttrée. Le procédé initialement développé par K. Wittmann Ténèze [52], 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. Ce procédé a ensuite été développé pour élaborer des dépôts de zircone dense pour des piles à combustible [69] [71].

#### I.6.2.1.a. *Traitement des particules*

Des mesures spectroscopiques, effectuées en injectant de l'eau (avec le même débit que l'éthanol de la suspension), ont montré que le plasma est divisé en deux au niveau de l'injection de liquide, puis après une distance de 15 mm de la sortie de tuyère, il retrouve sa symétrie [52]. La vaporisation et la transformation du solvant en plasma sont considérées complètes à partir de cette distance. Les particules contenues dans les gouttes vaporisées sont ensuite chauffées et accélérées par le plasma. Dans le plasma, supposé homogène, la particule subit la force de traînée, le transfert de quantité de mouvement est évalué en prenant en compte l'effet Knudsen et les gradients de température dans la couche limite de la particule. L'évolution de la vitesse peut alors être décrite par la relation suivante [72] :

$$v_p(t) = u (1 - e^{-t/\tau}) \quad \text{avec} \quad \tau = \frac{\rho_p d_p^2}{18\mu} \quad \text{Équation I-23}$$

Pour des particules de très petites tailles les pertes par rayonnement peuvent être négligées, comparées au transfert conducto-convectif plasma-particules. Le traitement thermique et dynamique des particules, calculé dans un plasma stationnaire modélisé en 2 dimensions, est représenté sur la Figure I-34 en négligeant la propagation de la chaleur dans la particule.

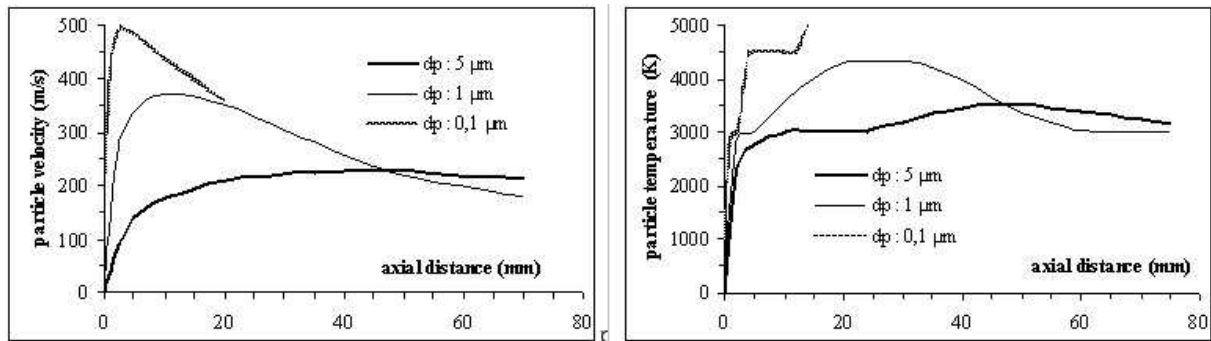


Figure I-34 : Traitements dynamique (a) et thermique (b) des particules en fonction de leur taille et de leur distance à partir de 15 mm de la sortie de tuyère [72].

La Figure I-34 permet d'obtenir des ordres de grandeurs du traitement de la particule dans un plasma, par exemple les particules entre 0.1  $\mu\text{m}$  et 1  $\mu\text{m}$  impactent le substrat (avec un distance torche-substrat de 40 mm) avec des vitesses comprises entre 300 et 400 m/s.

#### ***1.6.2.1.b. Dépôts réalisés***

Les travaux de Delbos et al [59][73] ont démontré l'importance du choix de la poudre pour la fabrication de la suspension à projeter. En effet, les particules d'une poudre d'oxyde avec une granulométrie large ont tendance à s'agglomérer, présentant une forte hétérogénéité dans la taille des particules, et le traitement thermique et dynamique est fortement dépendant de la masse des particules. Pour une distance de tir fixe, les différentes particules impactent le substrat avec des vitesses et des températures très dispersées. Le résultat se traduit par la formation d'un dépôt avec une porosité élevée, ce type de dépôt est représenté sur la Figure I-35.a. Au contraire, le dépôt de la Figure I-35.b a été réalisé avec une poudre de zircone de granulométrie resserrée et sans agglomérats. La structure de ce dépôt est par conséquent plus homogène et dense.

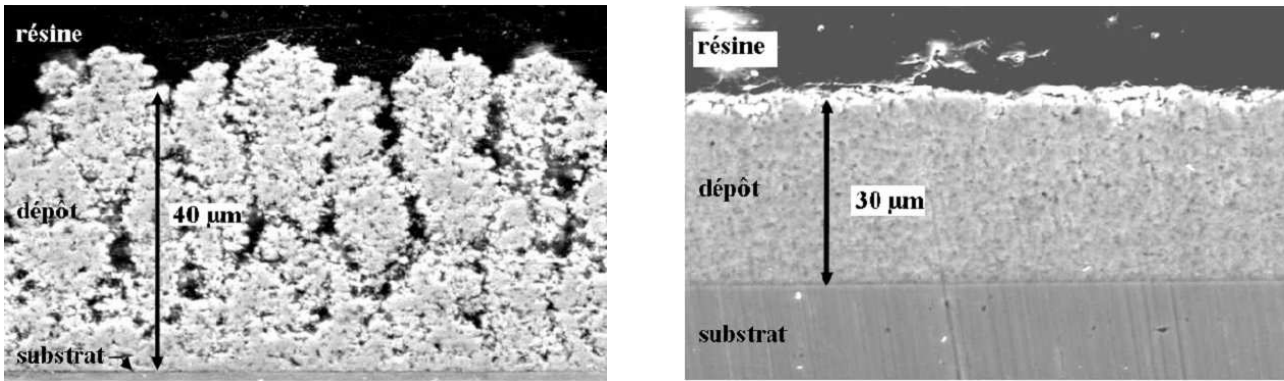


Figure I-35 : Dépôt réalisés en SPS avec une distance de tir de 40 mm, (a) à partir d'une poudre de granulométrie large [72]. Plasma Ar/H<sub>2</sub> (45/15 L/min) à 500 A, torche PTF4, et suspension de zircone yttrée à 7% en masse, (b) à partir d'une poudre de granulométrie serrée [72].

Les travaux de cette thèse s'inscrivent dans la continuité de ces recherches au niveau du procédé SPS. Le but est d'étudier les différents paramètres et phénomènes qui contrôlent le traitement des particules et la formation du dépôt, en vue d'optimiser leur qualité et leur reproductibilité. L'axe principal de recherche de cette thèse se situe au niveau de la compréhension de l'interaction entre un jet de suspension et celui du plasma. En effet l'histoire thermique et cinétique des particules dans un plasma dépend directement de l'interaction dynamique entre la suspension et l'écoulement plasma.

#### I.6.2.2. Natl. Research Institute for Metals, Frontier Res. Ctr. for Struct. Mat., Tsukuba-Shi, Ibaraki-ken, Japan

Blazdell et Kuroda [59] ont développé un système d'injection de suspension en s'inspirant de ceux utilisés dans une imprimante à jet d'encre continu. Ce système permet d'injecter des gouttes calibrées de 100 μm de diamètre avec une fréquence de 64 kHz, grâce à l'effet d'une onde de pression appliquée (jusqu'à 0,5 MPa) à travers un trou de 50 μm de diamètre. Les gouttes sont ensuite injectées dans le plasma à l'aide d'un tube en aluminium comme le montre la Figure I-36.



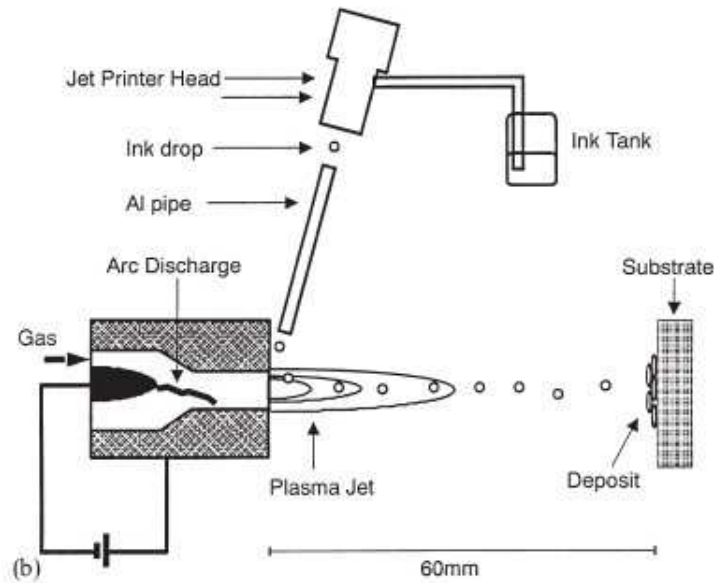


Figure I-36 : Montage de projection de suspension par plasma d'arc développé par Blazell et Kuroda [74].

La suspension contient 5% en masse de poudre de zircone yttrée ( $d(0.5)=0.1 \mu\text{m}$ ) dispersée dans de l'acétate de butyle, cette suspension est ensuite filtrée pour éliminer les gros agglomérats et impuretés. Des séries de tests basées sur l'observation de la morphologie des particules collectées sur un acier inoxydable ont permis de définir des conditions de fonctionnement de la torche afin d'obtenir un traitement efficace des particules. Cette étude a montré l'importance du courant d'arc et des gaz plasmagènes sur la fragmentation et la fusion des particules. Dans le cas d'un plasma composé d'argon, des intensités de courant supérieures à 1000 A sont nécessaires pour obtenir un traitement efficace des particules. Avec un mélange plasmagène argon-hydrogène (40-10 L/min), des résultats identiques sont observés mais pour une intensité de courant d'arc de seulement 600A. Les lamelles produites par ce procédé possèdent des diamètres moyens compris entre 5 et 20  $\mu\text{m}$ , alors qu'en projection conventionnelle ils se situent vers 100  $\mu\text{m}$  selon les conditions expérimentales.

### I.6.2.3. Forschungszentrum Jülich GmbH, Jülich, Germany

L'influence de l'injection d'un liquide ou d'un gaz (Ar) dans un plasma a été étudiée par Döring et al [75]. Les propriétés du plasma (vitesse, températures, concentrations des espèces) sont mesurées à 50 mm de la sortie de tuyère, à cette distance, la dissymétrie causée

par l'injection d'un liquide n'a plus lieu, et le plasma retrouve sa géométrie cylindrique [52]. Döring et al ont montré que l'injection de 3 L/min d'argon dans un plasma d'Ar/H<sub>2</sub> ne provoque pas de différences significatives au niveau des vitesses et températures du jet de plasma. Par contre, l'injection d'éthanol pur augmente la température et la vitesse du plasma mais seulement à partir de 60-70 mm de la sortie de tuyère, ce phénomène est dû à l'énergie dégagée par la combustion de l'éthanol qui ne peut commencer que lorsque la température des gaz est en dessous de 2000 K. Le procédé d'injection de suspension (SPS) permet d'obtenir à cette distance des températures et vitesses de plasmas plus élevées qu'en projection conventionnelle.

Siegert et al [76] ont étudié différents paramètres du procédé de projection de suspension. Le principal paramètre qui semble contrôler la qualité du dépôt en terme de densification s'est avéré être la vitesse d'injection de la suspension. Ce paramètre est étudié pour des vitesses allant de 0,7 à 28 m/s. L'interaction entre le jet de suspension et le plasma est observée à l'aide d'une caméra rapide, le temps d'ouverture de l'obturateur est de 66 µs et 30 images par seconde sont enregistrées. Trois différents comportements sont observés en fonction de la vitesse d'injection :

Faible vitesse : Le mélange plasma-suspension est faible, peu de particules atteignent le cœur du plasma. Beaucoup de particules sont traitées en périphérie du plasma, leurs températures et vitesses lors de l'impact sont faibles. Dans ces conditions le dépôt obtenu est poreux.

Moyenne vitesse : La quantité de particules correctement fondues est égale à celle des particules non traitées (en périphérie du plasma).

Vitesse élevée : La quantité de mouvement du liquide permet une meilleure pénétration de la suspension au cœur du plasma, le pourcentage de particules qui forme des lamelles sur le substrat est augmenté. C'est dans cette condition (vitesse d'injection=28m/s) que le dépôt présente un taux de porosité relativement faible.

Les paramètres déterminés par Siegert et al pour la formation du dépôt de la Figure I-37 sont regroupés ci-dessous :

Torche et diamètre de tuyère	Gaz plasmagènes	Intensité d'arc (A)	Granulométrie et type de poudre
F4 (Sulzer Metco): $\phi=6\text{mm}$ ou Triplex II: $\phi=10\text{mm}$	Ar/H <sub>2</sub> (40/10 L/min) Ar/He (50/4 L/min)	700-750 520	YSZ: $d(0.5)=62\text{ nm}$
suspension	Angle d'injection par rapport à la verticale (°)	Mode d'injection	Substrat et distance de tir
12% mass YSZ + ethanol	30°	Buse d'atomisation : 28m/s	Acier inoxydable 316L, avec sablage, $d=60-70\text{ mm}$

Tableau I-2 : Paramètres de formation du dépôt de la Figure I-37.

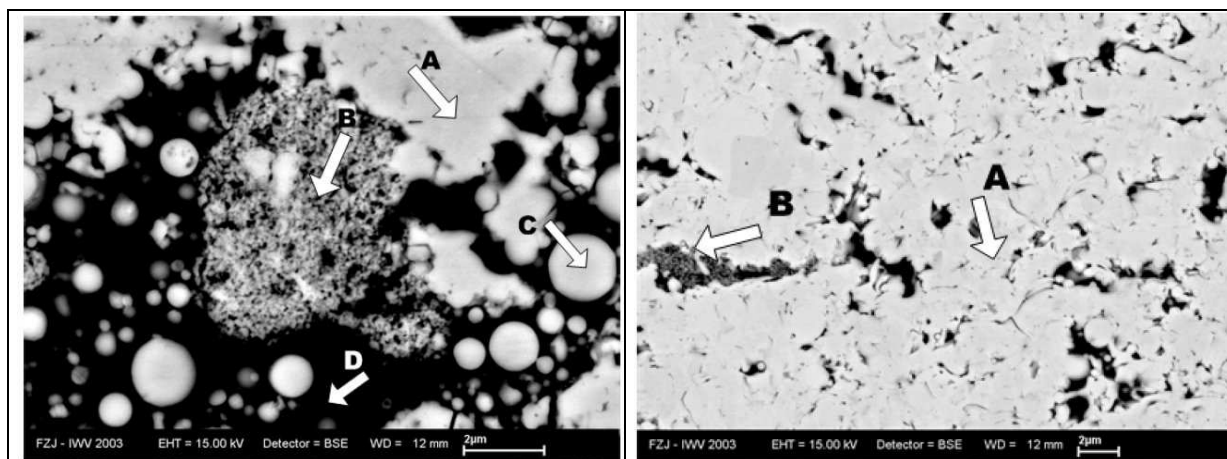


Figure I-37 : Dépôts de zircone réalisés par Siegert et al avec les paramètres du Tableau I-2, (a) torche F4, (b) torche Triplex II [76].

Le dépôt de la Figure I-37a présente une microstructure très hétérogène avec des parties denses (A), des particules non traitées (B) et des agglomérats fondus et refroidis avant l'impact, la porosité totale, évaluée par analyse d'image, est de 29%. Le dépôt réalisé avec la torche Triplex II présente des parties denses (A) prédominantes sur les zones poreuses (B).

Un système basé sur le principe du « line-scan test » a permis d'étudier l'influence des paramètres d'injection (vitesse, tension de surface, viscosité et charge massique de la suspension) sur le nombre et la morphologie des particules collectées [77]. Un fort rendement de déposition est obtenu avec une vitesse d'injection élevée et une faible tension de surface. La taille des particules déposées augmente avec la tension de surface et une faible vitesse d'injection. Un modèle décrivant la fragmentation d'une goutte par les instabilités de Rayleigh-Taylor permet d'expliquer les résultats expérimentaux :

$$r_{frag} \approx R_{drop} \sqrt{\frac{2\sigma_l}{3\mu_{gas}(V_{gas} - V_{drop})}}$$

Équation I-24

Avec :

$r_{\text{frag}}$ , le diamètre des gouttes fragmentées (m),

$R_{\text{drop}}$ , le diamètre initial de la goutte (m),

$\sigma_l$ , la tension de surface du liquide (N/m),

$\mu_{\text{gas}}$ , la viscosité du gaz (Pa.s),

$(V_{\text{gas}} - V_{\text{drop}})$ , la vitesse relative entre le plasma et la goutte (m/s).

#### **I.6.2.4. Industrial Materials Institute, NRC, Boucherville, Québec, Canada**

Oberste Berghaus et al [70] ont mesuré la vitesse et la température de groupes de particules d'alumine et de zircone (diamètre des particules  $< 1 \mu\text{m}$ ) en vol dans un plasma d'argon-hydrogène. L'état des particules en vol est mesuré avec un système de diagnostic commercial (Accuraspray® G2 Tecnar, Boucherville, Québec), deux fibres optiques détectent le signal d'émission d'un ensemble de particules, le délai du signal entre les deux fibres permet de déterminer la vitesse du groupe de particules. La température est mesurée avec un pyromètre à deux couleurs. Les mesures sont effectuées à 50 mm de la sortie de tuyère de la torche (MB-F4, Sulzer Metco), pendant la formation des dépôts le substrat est placé à cette distance. La variation de tension des photodétecteurs présente un signal d'émission à 4150 Hz, cette fréquence coïncide avec le signal de tension de la torche de projection. Les particules inférieures à  $1 \mu\text{m}$  suivent donc les variations de vitesse du plasma induites par ses fluctuations de tension d'arc.

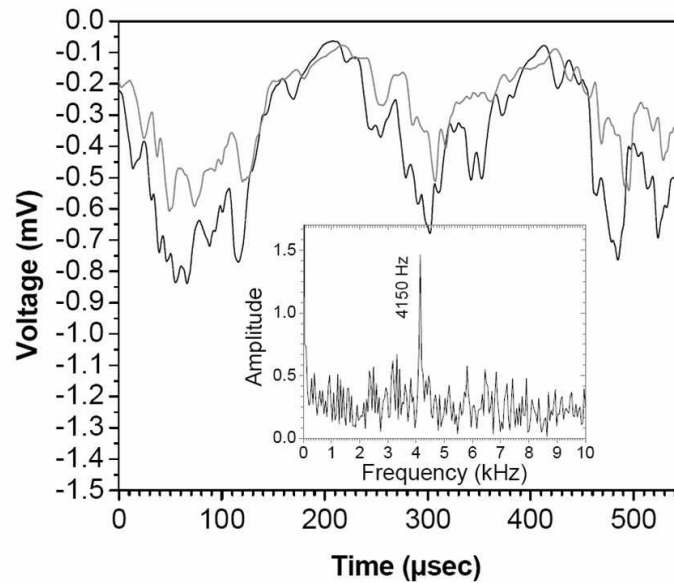


Figure I-38 : Signal de tension des photodétecteurs de l'Accuraspray pendant le traitement des particules céramiques dans un plasma Ar/H<sub>2</sub> à 50 mm de la sortie de tuyère (MB-F4 torche) [70].

Les mesures sont effectuées avec l'injection de gouttes calibrées, 440 µm de diamètre, avec une vitesse d'injection de 26.4 m/s et un débit de suspension de 40.4 ml/min. Les températures et vitesses sont évaluées en fonction de l'intensité de courant de la torche (400 à 600 A), du débit d'argon (35 à 70 L/min) et du débit d'hydrogène (10 à 14 L/min). A la suite de ces mesures, le plasma retenu pour la formation des dépôts de zircone est un mélange Ar/H<sub>2</sub> (50/14 L/min) avec une intensité de courant d'arc à 600 A. Avec ce plasma, la vitesse et la température des particules sont respectivement de 415 m/s et 2994°C.

<b>Torche</b>	<b>Gaz plasmagènes</b>	<b>Intensité d'arc (A)</b>	<b>Granulométrie et type de poudre</b>
MB-F4 (Sulzer Metco)	Ar/H <sub>2</sub> (50/14L/min)	600	YSZ: 29-68 nm
<b>suspension</b>	<b>Angle d'injection par rapport à la verticale (°)</b>	<b>Mode d'injection</b>	<b>Substrat et distance de tir</b>
10% mass YSZ + ethanol	12°	Gouttes : 26.4m/s, diam=440 µm, f=15kHz	Acier, avec sablage, d=50 mm

Tableau I-3 : Conditions de tir pour la formation du dépôt de zircone de la Figure I-39.

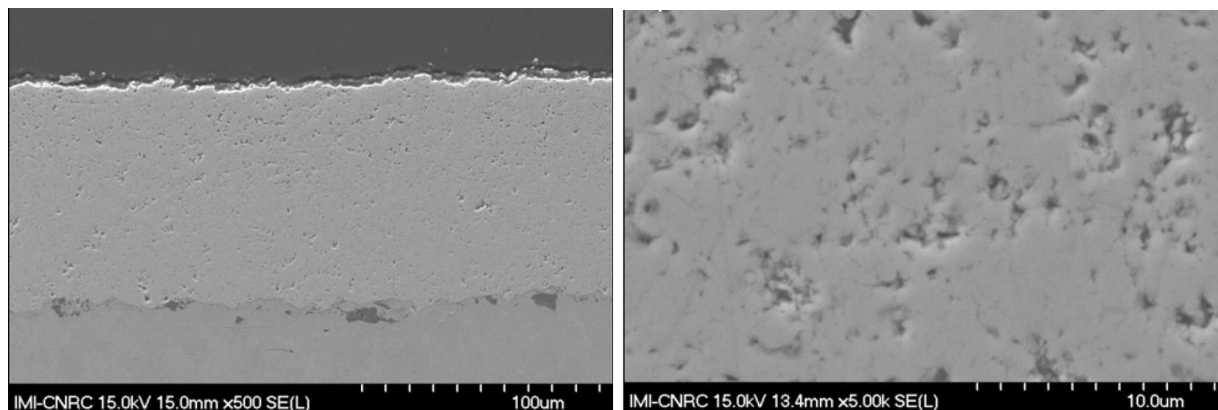


Figure I-39 : Dépôt de zircone réalisé dans les conditions décrites au Tableau I-3 ci-dessus [70].

Le dépôt de zircone de la Figure I-39 montre une structure dense sans porosité ouverte, le rendement du dépôt est de 57% et la porosité évaluée par analyse d'image est donnée à 0.5%.

Oberste Berghaus et al ont également utilisé une injection interne de suspension dans la partie centrale des trois plasmas convergents de la torche Mettech Axial III (Northwest Mettech Corp) [78][79]. Les particules en vol ont été caractérisées avec l'Accuraspray, leurs vitesses peuvent atteindre 600m/s ( $V_{max}=470m/s$  avec la torche MB-F4), ce qui induit une baisse de la température des particules. Des dépôts de zircone sont réalisés avec ce mode d'injection interne (torche Mettech Axial III) et une suspension de zircone chargée à 10% en poudre (29-69 nm). La microstructure obtenue avec ce système de projection est fortement similaire à celle de la Figure I-39.

#### **I.6.2.5. LERMPS-UTBM, Site de Sévenans, Belfort, France**

Rampon et al [80] ont étudié l'influence de plusieurs paramètres du procédé SPS pour obtenir un dépôt relativement dense de zircone. L'effet du taux de charge de la suspension (20%masse et 60%masse) sur la sédimentation des particules et la microstructure des dépôts a été observé. L'injection de la suspension se fait radialement par une buse d'atomisation, en fonction du débit du gaz d'atomisation (Ar) la taille des gouttes varie entre 25  $\mu m$  et 115  $\mu m$ .

Avec un faible débit de gaz d'atomisation, les gouttes produites sont plus grosses (115  $\mu\text{m}$ ). Par conséquent elles ont une meilleure pénétration dans le plasma, et la quantité de particules traitées augmente. Le dépôt de zircone réalisé à la suite de cette étude est présenté à la Figure I-40.

Torche	Gaz plasmagènes	Intensité d'arc (A)	Granulométrie et type de poudre
PTF4 B (Sulzer Metco)	Ar/H <sub>2</sub> (30/8 L/min)	600	YSZ: d(0.5)=0.6 $\mu\text{m}$
suspension	Angle d'injection par rapport à la verticale (°)	Mode d'injection	Substrat et distance de tir
20% mass YSZ + méthanol	Injection radiale	Buse d'atomisation : diamètre=115 $\mu\text{m}$	Acier inoxydable 316L, avec sablage, d=60 mm

Tableau I-4 : Paramètre de formation du dépôt de zircone de la Figure I-40.

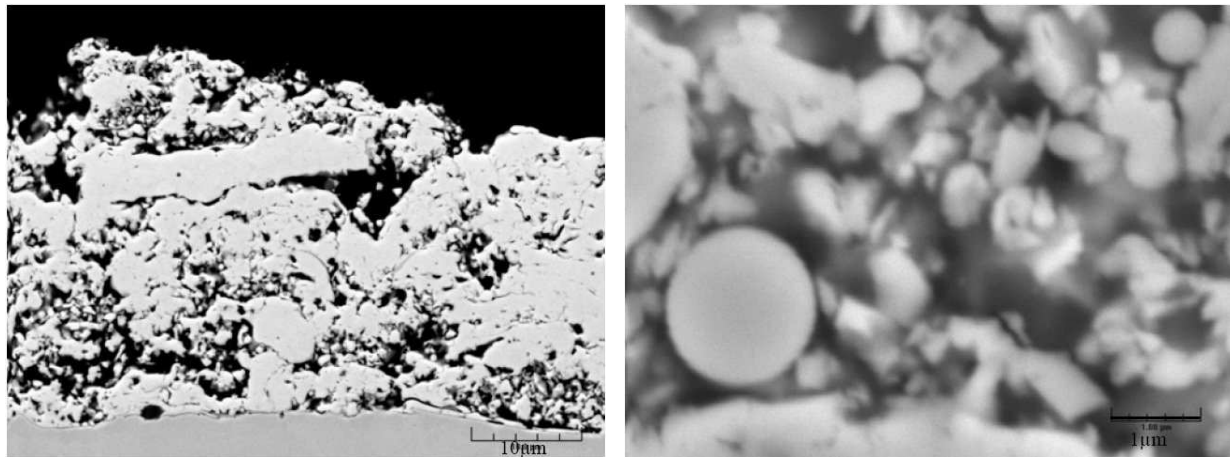


Figure I-40 : Dépôt de zircone yttrée formé par le procédé SPS avec les conditions décrites au Tableau I-4. (a) Vue générale, (b) Vue locale.

Le dépôt présente une épaisseur de 25  $\mu\text{m}$  avec une porosité globale de 44%. La structure est très hétérogène, puisque l'on peut voir des zones densifiées avec des zones très poreuses. Les zones poreuses sont formées de particules sphériques et anguleuses (forme des particules primaires), ce qui montre une forte dispersion dans le traitement des particules.

## I.7. Conclusion

Cette étude bibliographique a montré que la projection plasma est un procédé économique permettant de former rapidement des dépôts de céramique. Pour la fabrication d'électrolyte de pile à combustible, il est nécessaire d'injecter dans le jet de plasma, non plus des particules mais une suspension, afin de réduire l'épaisseur des dépôts formés. Cependant l'injection de liquide amène des problèmes supplémentaires qui doivent être nécessairement contrôlés. En effet, les paramètres d'injection (diamètre d'injecteur, vitesse d'injection et propriétés du liquide) influent sur le traitement du liquide et ensuite sur celui des particules dans le jet de plasma. Les caractéristiques statique et transitoire de l'écoulement plasma sont des paramètres importants pour le traitement du liquide, en particulier les fortes fluctuations de ses propriétés dues aux fluctuations du pied d'arc entraînent une grande disparité des vitesses et températures des particules à l'impact. Il existe peu d'études sur l'interaction transitoire entre un jet de suspension et celui d'un plasma, cependant ce phénomène semble être un des points clefs pour obtenir un dépôt dense et reproductible.

C'est pour cela que dans ce travail, nous nous intéresserons plus particulièrement à l'étude de l'injection de suspensions céramiques dans un jet de plasma d'arc. Cette étude sera réalisée en observant l'injection de suspensions de zircon en fonction de l'état transitoire des différents jets de plasma.



## Deuxième partie

### Dispositifs expérimentaux



## II. Dispositifs Expérimentaux

Ce chapitre présente les différentes techniques et montages expérimentaux utilisés au cours de ce travail de thèse. Les dépôts de céramique sont réalisés avec le procédé de projection plasma de suspension « SPS » (Suspension Plasma Spraying). La compréhension des phénomènes impliqués dans ce procédé « SPS », a été menée à l'aide de plusieurs outils. La synchronisation du système optique « Spray Watch® » avec le signal de tension de la torche de projection permet d'observer l'interaction entre la suspension et le jet de plasma. Le « line-scan test » permet d'observer l'étalement des particules en fonction de leur distance par rapport à l'axe du jet de plasma. Un dispositif expérimental évalue le flux thermique de la torche transmis au substrat. La dernière partie de ce chapitre présente brièvement les différentes techniques utilisées pour la caractérisation des poudres et des dépôts.

### II.1. Montages expérimentaux

#### II.1.1. Dispositif de projection de suspension

La réalisation des dépôts par projection de suspension céramique se fait à l'aide d'un montage développé au sein du laboratoire SPCTS de Limoges. Ce système est composé d'une torche à plasma d'arc soufflé à la pression atmosphérique et de réservoirs pressurisés qui permettent l'injection de la suspension à travers un diaphragme. Un dispositif de déplacement X-Y du substrat, permet de récolter les particules écrasées ou lamelles (splats). La distance de projection est de 40 mm à 60 mm avec plus généralement 40 mm et la vitesse de déplacement du substrat devant la torche de projection est de 0,8 m/s.

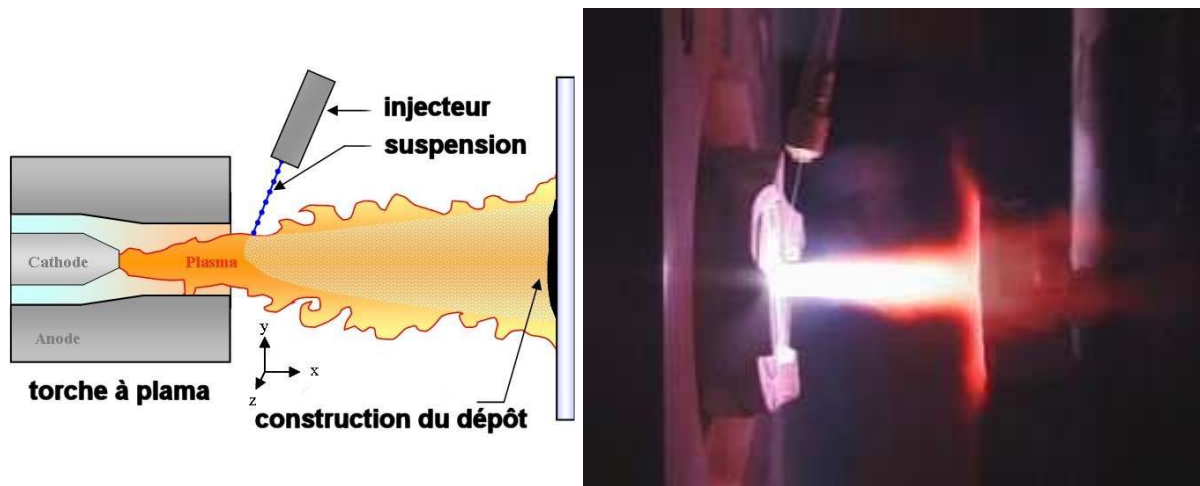


Figure II-1 : Montage expérimental SPS développé au laboratoire SPCTS.

### II.1.1.1. Les Torches de projection

Deux types de torches de projection ont été utilisés pour la formation des dépôts. Il existe plusieurs différences entre ces deux torches :

La première est une torche PTF4 commercialisé par Sulzer Metco, son diamètre de sortie de tuyère est de 6mm, le refroidissement de la torche est assuré par une circulation d'eau (16.5 L/min) sous pression de 0,14 MPa. Les gaz sont introduits dans la chambre d'arc par une bague percée de 16 trous inclinés à 45° qui permet une injection en semi-vortex (vorticité ~3). Le débit massique des gaz plasmagènes est régulé par un débitmètre massique. La cathode est de géométrie conique avec une extrémité en tungstène thorié (2% de thorine en masse), l'anode de géométrie cylindrique est en cuivre électrolytique et possède un chemisage en tungstène.

La deuxième torche est conçue au laboratoire SPCTS. L'arrivée des gaz dans la tuyère, se fait de manière axiale par l'intermédiaire d'une bague percée de 12 trous de diamètre 0,8 mm, l'espace formé par les électrodes qui permet d'accélérer le gaz, est un canal droit de 1,1 mm de large. Comme dans la torche PTF4, le demi-angle de la pointe de cathode est de 20°.

L'alimentation de la torche est assurée par une source SNMI à thyristors régulée en courant (jusqu'à 1000 A) dont la tension à vide est de 190 V. Les caractéristiques qui régissent le comportement de la torche sont : la géométrie des électrodes, l'intensité du courant d'arc, la nature et le débit des gaz plasmagènes. Le fonctionnement de la torche est caractérisé par des grandeurs moyennées, comme l'intensité de courant et la tension d'arc. La différence de température entre l'entrée et la sortie du circuit d'eau de refroidissement de la torche permet de déterminer les pertes thermiques,  $P_{th}$ , aux électrodes. Ces pertes thermiques tiennent compte de l'augmentation de température causée par les frottements, et de celle due au passage du courant dans la tresse noyée (effet Joule) :

$$P_{th} = \dot{m}_{eau} C_p \Delta T - P_{frottement} - P_{effetJoule} \quad \text{Équation II-1}$$

$P_{th}$ , perte thermique totale (W)

$\dot{m}_{eau}$ , débit massique de l'eau ( $\text{kg.s}^{-1}$ )

$c_p$ , chaleur massique de l'eau ( $\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ )

$\Delta T$ , différence de température entre l'entrée et la sortie du circuit d'eau de refroidissement de la torche

$P_{frottement}$ , perte thermique par frottement  $\dot{m}_{eau} . C_p . \Delta T$  (W),  $\Delta T = 0.34$  K

$P_{effet Joule}$ , perte par effet joule  $RI^2$  (W),  $R = 5.10^{-3} \Omega$

Le rendement de la torche est calculé à partir de la relation suivante :

$$\eta = 1 - \frac{P_{th}}{V.I} \quad \text{Équation II-2}$$

L'enthalpie massique moyenne du jet de plasma en sortie de tuyère est alors déduite par la relation :

$$h_0 = \frac{\eta.V.I}{\dot{m}_g} \quad \text{Équation II-3}$$

Où,  $\dot{m}_g$  est le débit massique de gaz ( $\text{kg.s}^{-1}$ )

### II.1.1.2. Système d'injection de la suspension

Le système d'injection possède des réservoirs pressurisés dans lesquels sont stockés la suspension de zircone et le solvant pur. L'extrémité de l'injecteur (Procer) est une pastille en saphir percée d'un trou de 150  $\mu\text{m}$  de diamètre sur une épaisseur de 0,8 mm, la distance entre la sortie de l'injecteur et l'axe de la torche de projection peut être ajustée entre 20 et 40 mm. La suspension est injectée à contre courant, avec un angle de  $10^\circ$  entre le jet de liquide et l'axe vertical. Sans le plasma, l'injecteur est positionné de telle sorte que le jet de suspension impacte le bas de la sortie de tuyère (6 mm), comme le montre la Figure II-2c. La vitesse d'injection du jet de liquide peut varier de  $23\pm 2$  m/s à  $35,5\pm 2$  m/s en jouant sur la pression des réservoirs (de 0,3 MPa à 0,6 MPa).

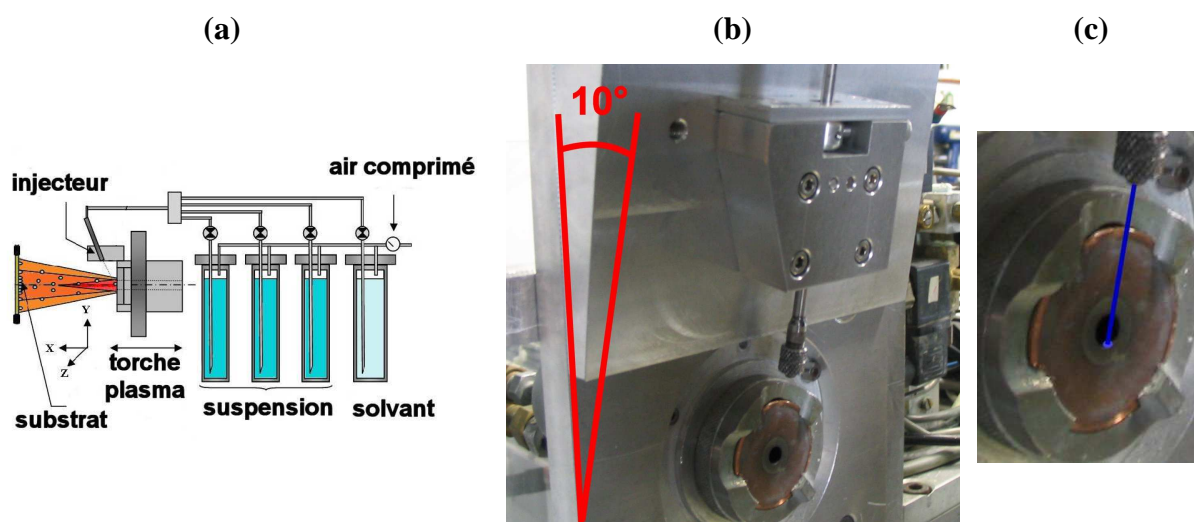


Figure II-2 : Système d'injection du procédé de projection plasma de suspension « SPS ».

### II.1.1.3. Déplacement X-Y du substrat

Le déplacement du substrat est assuré par deux axes X-Y programmables. Au cours de la formation du dépôt, la torche de projection reste fixe, et le substrat intercepte le jet de plasma avec une vitesse horizontale de 0,8 m/s. Le substrat reste ensuite 1 seconde hors de l'axe torche, un déplacement vertical de 0,5 mm se fait pendant ce temps là, puis la torche

intercepte le substrat de nouveau à 0,8 m/s (cf Figure II-3). Au final, il y a 40 pas de déplacements verticaux, soit un déplacement total de 20 mm en Y. Ces 40 passages de la torche représentent un cycle de la construction du dépôt (une passe), c'est à dire que toute la surface de l'échantillon a été recouverte par une passe avec la torche de projection. Le dépôt final est obtenu par plusieurs passes, soit  $n \times 40$  passages de la torche.

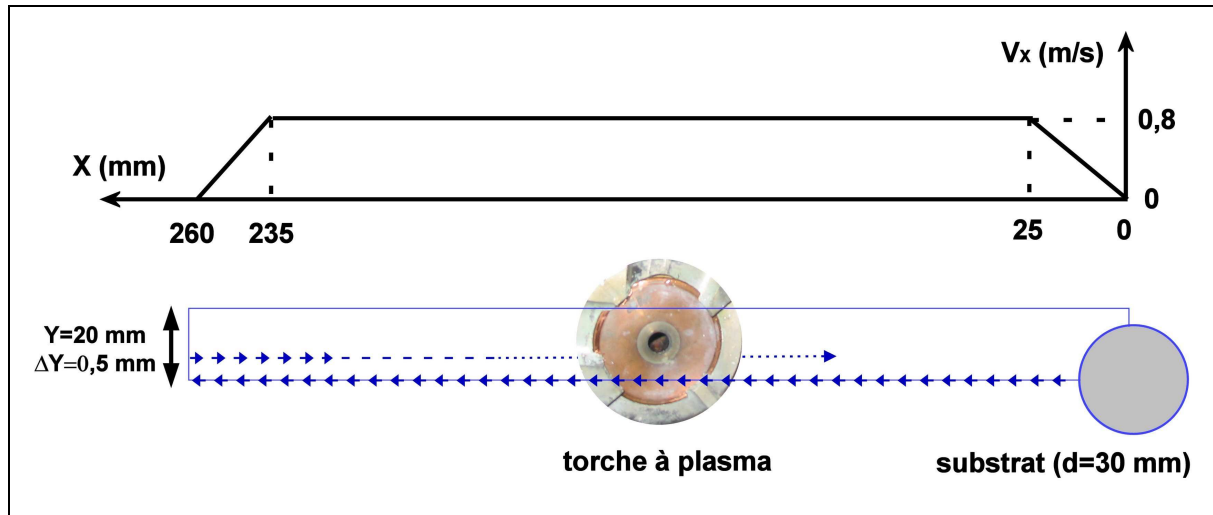


Figure II-3 : Déplacement du substrat par rapport à la torche de projection.

L'accélération de l'axe X est de  $12,8 \text{ m/s}^2$  et le palier de vitesse est de 0,8 m/s, la distance utile de déplacement horizontal est donc de 210 mm pour un déplacement total de 260 mm (cf Figure II-3).

### II.1.2. Dispositif expérimental d'observation de l'injection

Le montage qui permet d'observer l'injection de la suspension dans le plasma est composé d'un laser de type feuille (à 808 nm), d'une caméra et d'un boîtier de synchronisation. Le laser, placé au dessus de la caméra (voir Figure II-4), envoie des impulsions dans un plan contenant l'axe de la torche, ceci permet d'éclairer les particules du jet de suspension qui pénètrent dans le plasma. Ces impulsions seront décrites en détail un peu plus loin. L'axe de la caméra est placé perpendiculairement à l'axe de la torche à plasma, le temps d'ouverture de la matrice CCD (400×480 pixels) est de 10  $\mu\text{s}$ . Un filtre interférentiel

placé devant permet de transmettre la longueur d'onde du laser, 808 nm, réfléchi par les particules, et limite le rayonnement issu du plasma.

Le volume observé par la caméra dépend de la distance de focalisation (réglable de 185 à 400 mm) et, de l'ouverture de l'optique de l'objectif (de 0 à 100%) qui est fonction de la profondeur de champ que l'on veut utiliser (cf Figure II-4). Pendant l'observation de l'injection de suspension, la distance focale est de 192 mm et l'ouverture de l'objectif est de 40%, le volume d'observation est donc défini par les trois valeurs suivantes :

- Dof : la profondeur de champ qui est de 25 mm.
- FoV X : la largeur du volume observé qui est de 11,60 mm (400 pixels sur l'image).
- FoV Y : la hauteur du volume observé qui est de 13,92 mm (480 pixels sur l'image).

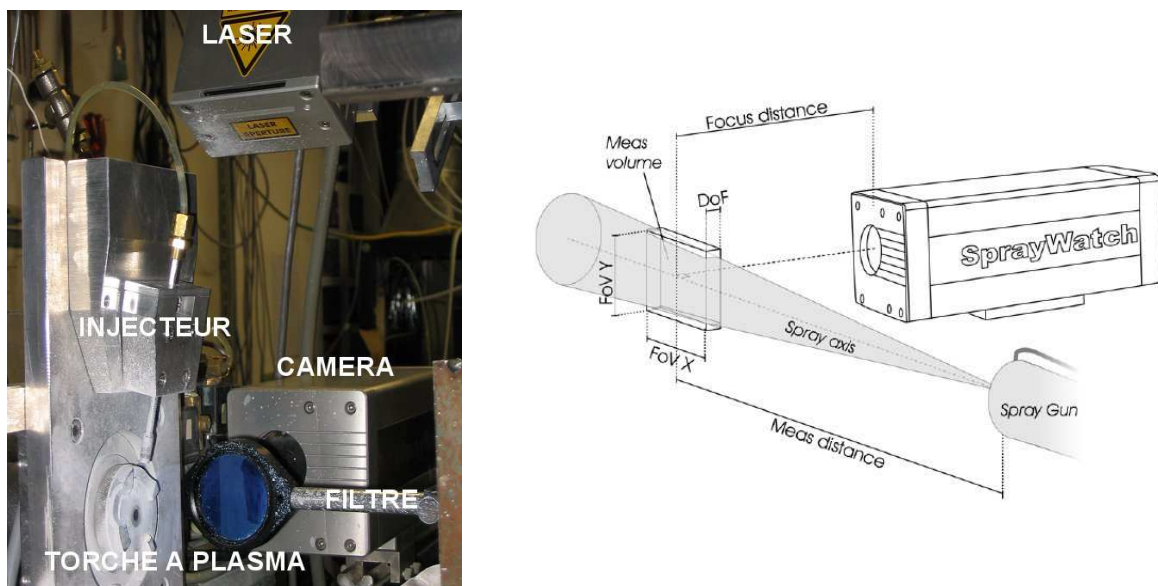


Figure II-4 : Montage expérimental du système optique « Spray Watch® ».

Le boîtier électronique (déclencheur externe) qui permet de synchroniser l'acquisition de la photo avec le signal de tension d'arc de la torche a été développé par G. Lafougère. La Figure II-5a montre un signal de tension de la torche PTF4 avec un plasma Ar/H<sub>2</sub>, ce signal de tension est enregistré à l'aide d'un oscilloscope numérique. Le chronogramme de la Figure II-5b décrit la synchronisation de la caméra avec la tension d'arc de la torche. Quand un niveau seuil de tension préalablement fixé est atteint, ici 40 V, le déclencheur externe (boîtier) envoie un signal pour activer la caméra (cf Figure III-5b). L'ouverture de l'obturateur de la



caméra démarre après un délai de 10 à 20  $\mu\text{s}$ , ce délai étant fixé par son constructeur. Avec un plasma Ar-H<sub>2</sub>, une période de fluctuation de tension de 200  $\mu\text{s}$  correspond à une variation de la vitesse entre 1000 et 2000 m/s. Donc, un délai de 10  $\mu\text{s}$  représente environ 5% de la durée de cette période, et 10% de la variation totale de la vitesse ( $\Delta V \sim 8 \text{ V}$  pendant 10  $\mu\text{s}$ ). On peut aussi remarquer que ce délai correspond approximativement au temps nécessaire au plasma pour atteindre l'axe optique de la caméra. Puis, pendant l'ouverture de l'obturateur, soit 10  $\mu\text{s}$ , une impulsion laser de 2  $\mu\text{s}$  est envoyée pour éclairer la suspension. Il faut remarquer que ces délais impliquent de veiller à ne pas déclencher la caméra au maximum d'amplitude de la tension car le signal enregistré serait alors celui du plus bas niveau.

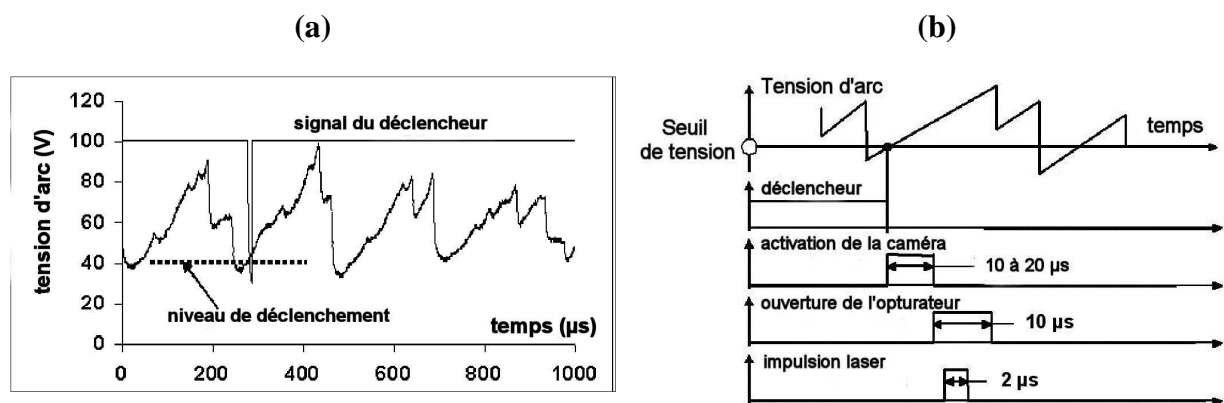


Figure II-5 : Synchronisation de la caméra avec le signal de tension de la torche. (a) exemple de variation de tension d'arc avec un plasma Ar-H<sub>2</sub> (45-15 L/min) à 500 A, (b) synchronisation du système d'observation.

Cependant, chaque impulsion laser ne permet pas d'éclairer de manière homogène l'intégralité du jet de suspension avant son entrée dans le plasma. La géométrie du laser est une feuille avec une largeur de 45 mm et une épaisseur de 1,5 mm. C'est pourquoi quand on focalise cette feuille de laser sur la zone d'interaction entre le plasma et le jet de suspension, il est parfois difficile d'obtenir un bon éclairage du jet de liquide avant sa pénétration dans le plasma. La focalisation du laser est représentée sur la Figure II-6.

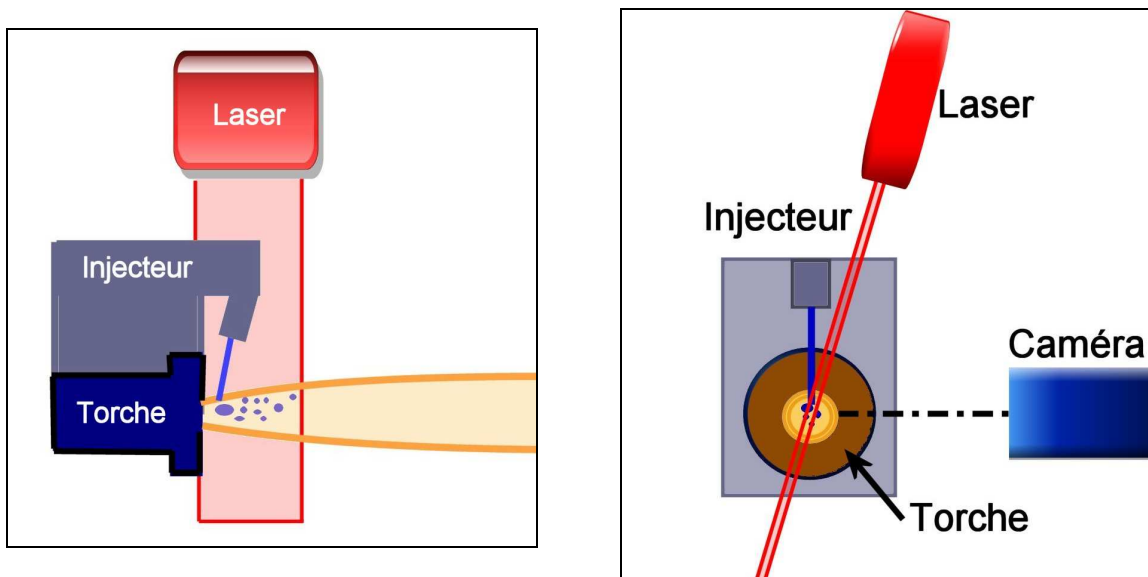


Figure II-6 : Description de la zone de focalisation de la feuille de laser pendant l'acquisition d'images.

L'acquisition des images se fera en général avec une distance focale de 192 mm, compte tenu de la taille de la matrice CCD (400×480 pixels), la résolution de l'image est donc de 30  $\mu\text{m}$  (=1 pixel). Les incertitudes relatives aux mesures à partir de ces images sont alors de  $\pm 30 \mu\text{m}$ .

### II.1.3. Montage de type « line-scan »

Afin d'étudier la construction du dépôt, un système a été développé pour recueillir les particules et connaître leur provenance dans un plan perpendiculaire à l'axe du jet de plasma.

Ce dispositif est basé sur le principe du « line-scan test » [81], dans notre montage, la torche est fixe et le substrat se déplace à la même vitesse que la fente en sens opposé (cf Figure II-7). Une plaque en cuivre avec une fente de 4 mm passe devant la torche et permet de sélectionner les particules.

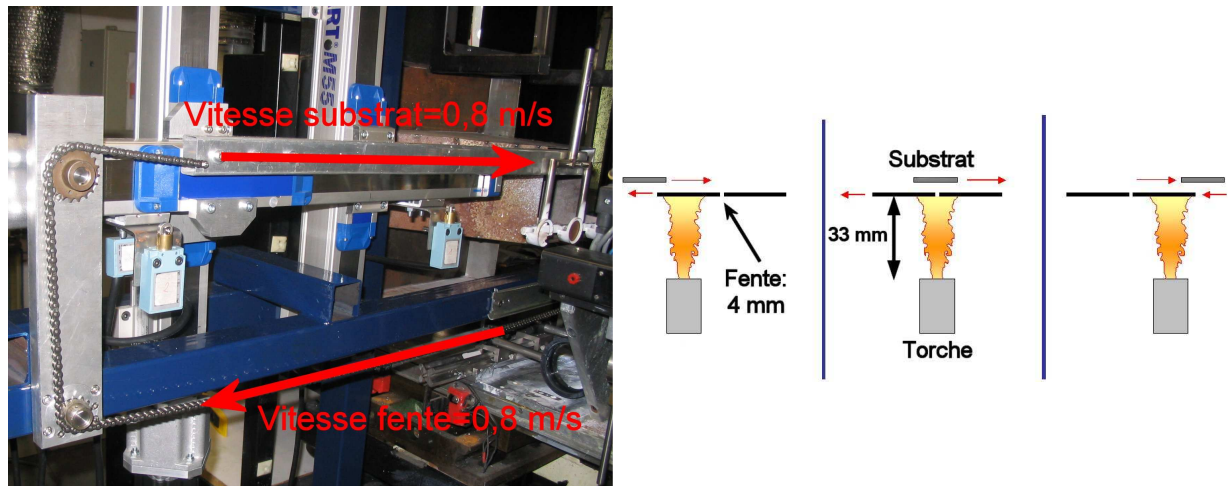


Figure II-7 : Montage expérimental de collecte de particules, « line-scan test ».

La largeur de la fente va jouer sur le degré de sélection des particules, dans un premier temps sa largeur était fixée à 1mm. Seulement, le flux thermique reçu sur le substrat dans ces conditions est trop faible et les particules ne s'étaient pas sur le substrat. Pour observer l'étalement des particules, on a donc utilisé une largeur de fente de 4 mm, qui permet de laisser passer un flux thermique plus important.

#### II.1.4. Dispositif de mesure du flux thermique de la torche

La projection plasma de suspension s'effectue avec des distances de tir courtes (40 mm). La valeur du flux thermique transmis dans ces conditions devient donc un paramètre important. C'est pour cela qu'un dispositif a été mis en place pour évaluer ce flux. Une pièce en cuivre de section cylindrique et de masse  $m_{cu} = 24,5g$  est déplacée perpendiculairement à l'axe du jet à une vitesse de 0,8 m/s (cf Figure III-8), ce qui correspond à un temps moyen d'exposition,  $\Delta t$ , de 32,5 ms. L'élévation de température résultante est mesurée par un thermocouple de type J positionné sur l'axe du capteur en cuivre. Ce dispositif simple a pu être utilisé sans être détruit, jusqu'à 40 mm de la sortie de tuyère.

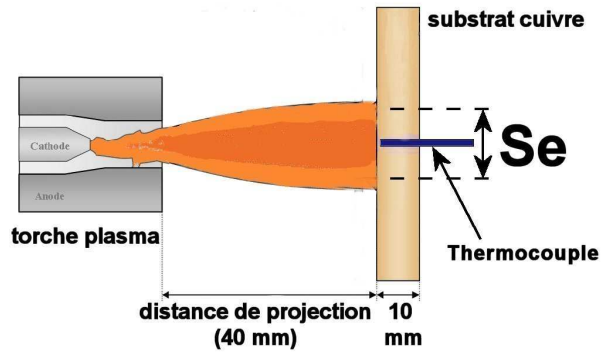


Figure II-8 : Dispositif de mesure du flux thermique de la torche

Avec l'élévation de la température du substrat (cf Figure II-9), La puissance transférée est évaluée selon l'expression :

$$P_{cu} = \frac{m_{cu} c_p \Delta T}{\Delta t} \quad \text{Équation II-4}$$

La densité du flux thermique par unité de surface,  $q_w$ , peut être évaluée en faisant l'hypothèse que l'échange thermique se fait sur une surface,  $Se$ , dont la hauteur correspond au diamètre de tuyère, « d ». Cette hypothèse sera ensuite vérifiée au paragraphe III.3.1.1.

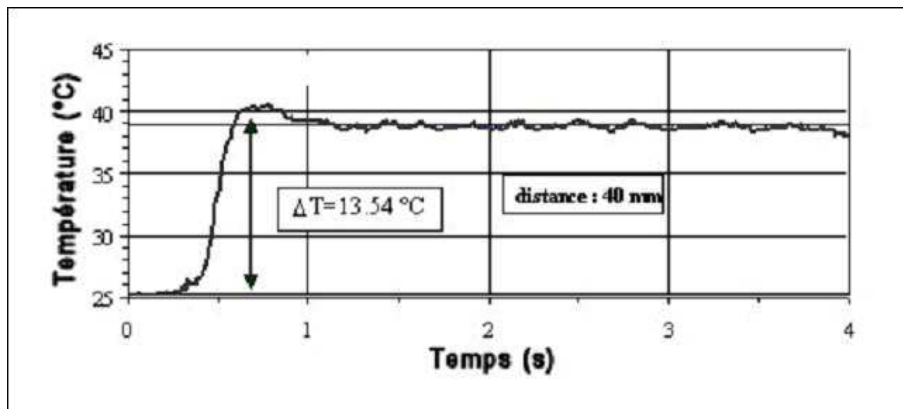


Figure II-9 : Exemple de relevé de mesure permettant l'évaluation du flux transféré au substrat.

### II.1.5. Elaboration de la suspension

La suspension est constituée de particules solides de zircone dispersées dans le solvant grâce à un dispersant (Beycostat C212) qui agit par une combinaison de répulsions électrostatique et stérique (cf paragraphe IV.1). La réalisation de la suspension se déroule en plusieurs étapes.

Dans un premier temps, le solvant (éthanol) est versé dans un bécher, le dispersant est ensuite ajouté. Le mélange dispersant-solvant est alors homogénéisé à l'aide d'un agitateur magnétique pendant quelques minutes.

La poudre de zircone est ensuite ajoutée au mélange précédent qui reste en agitation constante. L'ajout de poudre se fait par paquet de 2 g jusqu'à atteindre la masse totale de poudre à verser. Entre chaque paquet, une impulsion ultra-sonore (à l'aide d'une sonde) est envoyée pendant 7 secondes. La charge massique de la suspension est définie par :

$$CM = \frac{m_{poudre}}{m_{suspension}} \quad \text{Équation II-5}$$

Où CM est la charge masique de la poudre en %,  $m_{poudre}$  est la masse totale de poudre dans le solvant (kg) et,  $m_{suspension}$  est la masse totale de la suspension (kg).

Une dernière étape consiste à désagglomérer au maximum la suspension à l'aide de la sonde ultra-sonore (impulsions de 7 s) pendant quelques minutes.

## II.2. Techniques de caractérisations

### II.2.1. Microscope électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique de microscopie basée sur le principe des interactions entre les électrons et la matière. Un faisceau d'électrons balaie la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet notamment des électrons secondaires et rétrodiffusés. Différents détecteurs permettent d'analyser ces électrons et de reconstruire une image de la surface. Les observations ont été faites avec un microscope

Philips XL 30 couplé à une sonde d'analyse X à dispersion en énergie (EDS) de type EDAX 9100/60.

Les électrons secondaires (Secondary Electron : S.E.) proviennent de l'interaction entre les électrons du faisceau incident et les électrons des couches électroniques des atomes du matériau étudié. L'image que l'on obtient donne une information topographique.

Les électrons rétrodiffusés (Back Scattering Electron : B.S.E.) résultent de l'interaction entre les électrons du faisceau incident, le noyau et le nuage électronique des atomes de l'échantillon. On a alors une image par contraste chimique (ou numéro atomique).

L'analyse spectrométrique par dispersion d'énergie des rayons X (EDS) permet de connaître localement les éléments chimiques de l'objet observé.

L'échantillon doit conduire superficiellement l'électricité pour éviter la formation de charges électriques (électricité statique), qui perturberaient les émissions électroniques déformant ainsi l'image. Pour éviter cela, les matériaux isolants sont métallisés afin de rendre leur surface conductrice.

### II.2.2. Mesure de porosité : analyse d'images

Afin d'observer la microstructure des dépôts au microscope électronique à balayage, ils doivent d'abord être imprégnés et enrobés sous vide (15 kPa, dispositif Epovac avec résine Epofix de Struers) au moyen d'une résine à polymérisation. Cette étape permet d'éviter la déformation des dépôts et limite l'arrachement des particules lors de la découpe et du polissage. Après une découpe à la scie à ruban, les échantillons sont polis à l'aide de papiers SiC 500 et 1000, ensuite des feutres contenant des suspensions diamantées de 6  $\mu\text{m}$ , 3  $\mu\text{m}$ , et 1  $\mu\text{m}$  sont utilisés pour finir le polissage. Les échantillons sont alors métallisés à l'or-palladium ou au carbone afin de devenir conducteurs électriques pour permettre l'observation au MEB.

La porosité des dépôts formés peut être évaluée par des méthodes d'analyse d'images. La porosité est mesurée à partir d'images MEB, cette technique peut être facilement utilisée de manière comparative entre différents dépôts.

La première étape consiste à acquérir plusieurs images microscopiques en recherchant le meilleur rapport signal/bruit. L'image doit permettre de visualiser l'ensemble de l'épaisseur du dépôt avec le grandissement le plus fort possible. Une fois que les paramètres d'acquisition d'images MEB sont fixés, une dizaine de micrographies sont prises dans les mêmes conditions.

L'image du dépôt est alors représentée en niveau de gris. Les valeurs des pixels sont comprises entre 0 (noir) et 255 (blanc). Pour différencier les porosités et le matériau dense, il est nécessaire d'effectuer un seuillage pour obtenir l'image en binaire. Le taux de porosité du dépôt va alors dépendre directement de cette valeur de seuillage. La valeur du seuillage est déterminée à partir d'une ligne de profil de gris, choisi le long d'une discontinuité entre le matériau dense et une porosité (cf ligne rouge sur la Figure II-10).

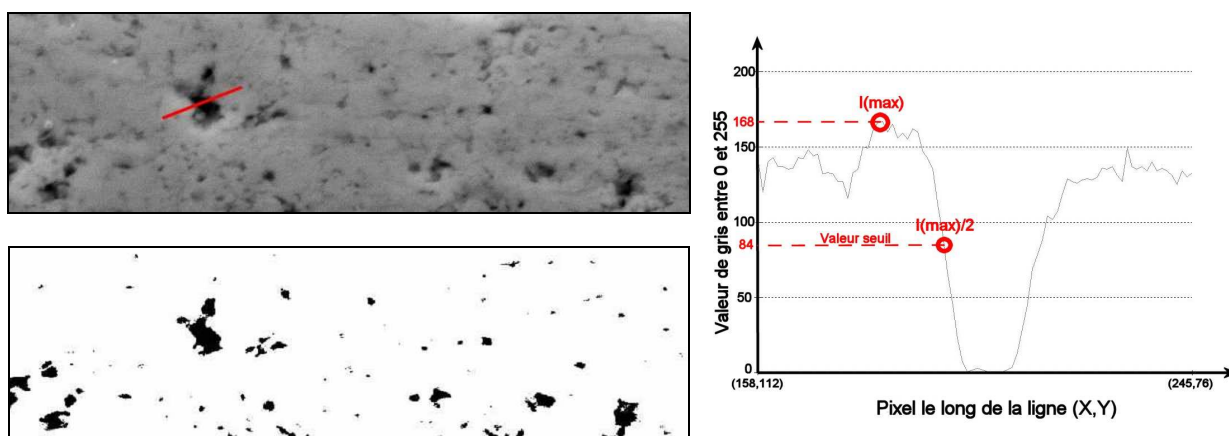


Figure II-10 : Méthode d'évaluation du taux de porosité par analyse d'image. Logiciel « Matrox inspector 2.2 ».

Si cette valeur seuil est sous-évaluée, on diminue le taux de porosité totale de l'image, il est donc nécessaire d'utiliser le même protocole pour chaque dépôt à analyser. Le graphique de la Figure II-10 représente l'évolution de la valeur des pixels (niveau de gris) le long du trait rouge de l'image MEB. La valeur du seuillage est déterminée par l'intensité lumineuse maximale (ici 168) divisée par 2, soit ici  $\frac{I(\max)}{2}=84$ . Après l'étape du seuillage, on obtient

l'image en binaire et en faisant le rapport du nombre de pixels noirs sur le nombre total de pixels de l'image, on détermine un taux de porosité : par exemple sur la Figure II-10, elle est évaluée à 3,3%. L'incertitude associée à l'évaluation de la valeur seuil donne une précision de  $\pm 1\%$  sur la valeur de la porosité de l'image.

Cette opération est répétée avec dix images MEB représentant le dépôt de manière aléatoire, la moyenne de ces dix valeurs nous donne la porosité totale évaluée en deux dimensions.

### II.2.3. Analyse par DRX

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 :  $n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta$  (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 axes et sommets. L'enregistrement d'une section cylindrique de ces cônes permet d'obtenir le diagramme de l'intensité diffractée en fonction de  $2\theta$ , permettant ainsi de caractériser la structure cristalline de l'échantillon. 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.



## II.2.4. Granulométrie laser

La granulométrie a pour objet de déterminer la taille des particules élémentaires, ainsi que la fréquence statistique de ces différentes tailles. La technique de la granulométrie laser repose sur le principe de diffraction et de diffusion d'un faisceau laser. 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 qui sont considérées sphériques. Les granulomètres utilisés sont le CILAS 1064 et le Mastersizer 2000, ces deux granulomètres fonctionnent selon la théorie de Mie.

## II.2.5. Mesure de tension de surface

La tension de surface est un paramètre important à contrôler pour étudier la fragmentation d'un liquide, la méthode de la plaque de Wilhelmy permet de la mesurer. Cette technique consiste à affleurer la surface du liquide avec une plaque en platine, au moment du contact le liquide monte brutalement (cf Figure II-11). La force exercée par ce ménisque sur la plaque est donnée par la relation :

$$F = p \cdot \gamma \cdot \cos \theta \quad \text{Équation II-6}$$

Où  $p$  est le périmètre de la ligne de contact du liquide sur la plaque. Le tensiomètre mesure cette force, après avoir fait un « zéro » par rapport au poids de la plaque seule. En supposant que l'angle de contact,  $\theta$ , est nul, la tension superficielle est déterminée en mesurant la traction au moment où la lame se détache de la surface.

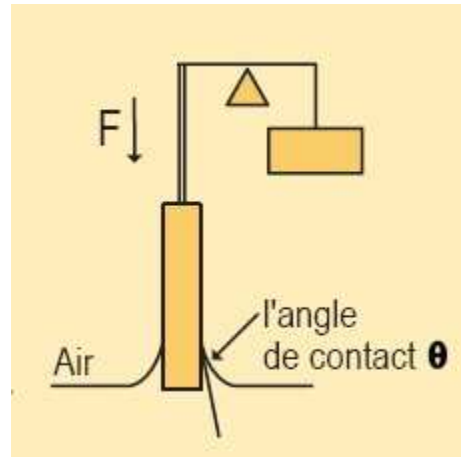
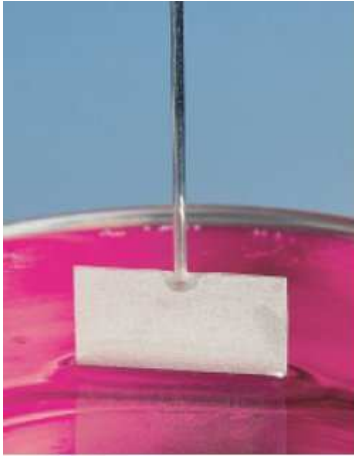


Figure II-11 : Méthode de la plaque de Wilhelmy utilisée pour la mesure de la tension de surface.

## Troisième partie

### Compréhension des phénomènes impliqués dans la projection plasma de suspension



### **III. Compréhension des phénomènes impliqués dans la projection plasma de suspension.**

#### **III.1. Etude des fluctuations des jets de plasma**

L'étude bibliographique a montré l'importance des fluctuations du plasma lors du traitement des particules. Le but de cette étude sur différents gaz plasmagènes est de trouver un plasma qui fluctue peu ( $\Delta V/V$  faible), tout en assurant le meilleur compromis au niveau des propriétés thermophysiques des gaz (enthalpie, vitesse, transfert thermique...). Plusieurs compositions de gaz plasmagènes ont été étudiées, afin de nous permettre de déterminer le gaz le plus approprié pour le traitement thermique et dynamique des particules. Le plasma doit avoir une enthalpie, une vitesse et un transfert thermique suffisants pour traiter les particules de façon homogène. Le plus important est d'avoir un plasma où les fluctuations sont minimisées pour diminuer les particules infondues dans le dépôt. Un bilan enthalpique ainsi que les signaux de tension de la torche nous permettent de comparer les différents plasmas formés. La torche utilisée est une torche Plasma Technik F4 avec un diamètre de tuyère de 6mm, les mesures suivantes sont faites avec des électrodes qui ont plus de 10h de fonctionnement, elles ont donc un état d'usure non négligeable (dans nos conditions d'utilisation). L'érosion de la cathode augmente principalement à cause de la diffusion de la thorine vers la pointe de la cathode suivie de sa réduction par le tungstène puis de l'évaporation du thorium. L'usure de l'anode est fortement liée à la durée de vie des pieds d'arc qui augmente au fur et à mesure que l'anode se creuse (cf Figure III-1) avec le temps. En effet, une anode neuve présente une surface interne lisse, puis avec l'usure, des irrégularités de surface se forment. L'arc trouve alors des points d'accrochage préférentiels, ce qui augmente encore la durée de vie des pieds d'arc, et accélère le phénomène d'érosion. Cet effet d'usure va donc se traduire sur le long terme (temps de l'ordre de l'heure) par une évolution du signal de tension. Avec l'usure des électrodes, le mode claquage-réamorçage disparaît peu à peu au profit du mode oscillant. L'usure entraîne une diminution importante et significative de la tension moyenne aux bornes des électrodes alors que le courant est maintenu constant. La Figure III-1 montre l'usure avancée des électrodes après 19 heures et 30 minutes

d'utilisation. Ces mêmes électrodes ont servi pour l'étude suivante des fluctuations. Pendant toute la durée d'utilisation de ces électrodes, la tension d'arc moyenne de la torche PTF4, avec un plasma Ar-H<sub>2</sub> (45-15 L/min) à 500 A, a chuté de 74 V à 58 V (pendant 19h30).



Figure III-1 : Etat d'usure des électrodes après 19 heures et 30 minutes d'utilisation.

Les caractéristiques des mélanges plasmagènes présentées au paragraphe suivant sont donc relatives au fonctionnement d'une torche PTF4 avec des électrodes usées (10h de fonctionnement). L'étude a été faite dans un délai assez court, soit 1 heure, pour que tous les résultats puissent être comparés entre eux avec une usure des électrodes similaire.

### III.1.1. Caractérisation générale des mélanges plasmagènes

Des caractéristiques électriques moyennes et un bilan thermique de la torche ont été réalisés avec dix compositions de plasma différentes, les flux thermiques sont ensuite mesurés sur les mélanges plasmagènes les plus pertinents à 40 mm. Les principaux résultats sont répertoriés dans le Tableau III-1 ci-dessous. Les indices statistiques (écart quadratique moyen « Root Mean Square » = RMS et  $\Delta V/\bar{V}$ ) des signaux de tension sont calculés sur une période de 25 ms du fonctionnement de la torche. Pendant ces 25 ms, 2500 points sont enregistrés à l'aide d'un oscilloscope numérique. L'enthalpie est mesurée grâce au bilan thermique sur la circulation d'eau sous pression dans la torche, et les flux thermiques sont évalués comparativement en utilisant la méthode décrite au chapitre précédent.

GAZ	I(A)	U(V)	$\Delta V/\bar{V}$	RMS	Pertes (KW)	$R_{th}$	Enthalpie (MJ/Kg)	Débit massique (g/s)	Flux (MW/m <sup>2</sup> )
Ar-H <sub>2</sub> (45-15)	500	67.42	1.48	18.92	13.64	0.60	14.74	1.36	22.7
Ar-H <sub>2</sub> (45-15)	700	62.3	1.10	11.22	18.55	0.57	18.26	1.36	/
Ar-H <sub>2</sub> -He (40-10-50)	500	71.28	1.34	22.70	11.46	0.68	17.79	1.35	18.7
Ar-He (30-30)	500	47.39	0.55	3.64	8.39	0.65	15.70	0.98	/
Ar-He (30-30)	700	44.55	0.43	2.74	11.88	0.62	19.56	0.98	13.0
Ar-He (30-50)	500	50.88	0.41	3.39	7.76	0.70	17.35	1.04	11.16
Ar-He (30-50)	700	47.79	0.77	6.72	11.16	0.66	21.13	1.04	/
Ar-He (30-70)	500	53.47	0.80	7.99	7.86	0.72	17.12	1.10	/
Ar-He-H <sub>2</sub> (30-50-5)	500	59.35	1.04	11.50	9.91	0.67	19.03	1.05	18.6
Ar-He-H <sub>2</sub> (30-50-10)	500	66.81	1.21	15.32	11.28	0.66	21.14	1.06	/

Tableau III-1 : Récapitulatif des différentes caractéristiques des gaz plasmagènes étudiées.

### III.1.2. Comparaison des fluctuations de tension

Pour chaque mélange plasmagène, les données comme le RMS, le  $\Delta V/\bar{V}$  permettent d'évaluer le comportement dynamique de l'arc électrique. Le plasma Ar/H<sub>2</sub> (45/15 L/min) est un mélange couramment utilisé en projection thermique du fait de sa forte enthalpie et de son transfert thermique élevé (conductivité thermique élevée). Le procédé SPS (Suspension Plasma Spraying), projection de suspension par plasma d'arc, impose d'opérer à faible distance de tir (40 à 50 mm), et le traitement des particules dépend de leurs temps de séjour dans le plasma. La période d'une fluctuation de plasma Ar/H<sub>2</sub> (45/15 L/min) est d'environ 200 $\mu$ s (5 kHz), et le temps moyen que met une particule (1  $\mu$ m) à voyager dans ce même plasma est inférieur à 200  $\mu$ s. Le traitement des différentes particules dans le plasma peut être homogène si chaque particule « voit » plusieurs bouffées de plasma, la torche doit alors avoir un signal de tension à haute fréquence au moins supérieur à 10 kHz. Cependant, il est assez difficile de moduler un jet de plasma en fréquence. Une autre solution consiste à homogénéiser le traitement des particules en diminuant l'amplitude des fluctuations de tension d'arc.

Effet de l'hydrogène : L'ajout d'hydrogène dans les mélanges gazeux à base d'argon provoque une forte constriction de la colonne d'arc, et une augmentation de l'épaisseur de la couche limite froide entourant celle-ci. L'arc claque alors plus en aval (la couche limite froide est chauffée moins rapidement), on va donc favoriser le mode claquage-réamorçage avec de fortes amplitudes de tension. En ajoutant seulement 5 L/min d'hydrogène à un plasma Ar/He (30/50 L/min à 500A), les fluctuations,  $\Delta V/\bar{V}$ , passent de 0,41 à 1,04 soit une augmentation de 150% !

Effet de l'hélium : Quand on augmente le pourcentage d'hélium au détriment de l'argon et même de l'hydrogène, le débit massique de gaz diminue, les forces hydrodynamiques sont donc plus faibles, et l'arc est moins poussé en aval de la tuyère. Quand on remplace de l'hélium par de l'hydrogène comme second gaz, la conductivité thermique du mélange diminue et cela se traduit par une augmentation du rayon de la colonne d'arc, les tensions de claquage et les fluctuations de tension sont donc plus faibles. En effet, les compositions plasmagènes d'Ar-He du Tableau III-1 présentent une tension moyenne avec



des fluctuations (RMS et  $\Delta V/V$ ) plus faibles qu'avec une composition Ar-H<sub>2</sub> quelque soit l'intensité d'arc de la torche.

Effet de l'intensité de courant d'arc : Lorsque l'intensité du courant d'arc augmente de 500 A à 700 A, on observe dans la plupart des cas une diminution de la tension moyenne et des fluctuations du jet de plasma. Ceci peut être expliqué par une augmentation du rayon de la colonne d'arc proportionnelle à  $\sqrt{I}$ , ce qui accroît la fréquence d'accrochage.

### III.1.3. Comparaison des grandeurs statiques

Le choix du mélange plasmagène ne peut se limiter aux comparaisons des fluctuations de la tension d'arc. Le plasma a pour but de transférer la chaleur et la quantité de mouvement nécessaire au traitement des particules. Le transfert de chaleur dépend de l'énergie disponible dans le plasma, c'est-à-dire l'enthalpie du mélange gazeux, mais aussi du flux thermique transféré qui dépend lui de sa conductivité thermique. Le transfert dynamique du plasma vers les particules dépend en majorité de la vitesse du plasma, qui est fonction de l'enthalpie. Les mélanges avec de l'hydrogène ont une forte conductivité thermique (dissociation de l'hydrogène à basse température, 3500 K), les transferts thermiques sont donc plus importants. Avec les plasmas Ar/He, une augmentation du taux d'hélium augmente la conductivité thermique (dans des proportions moindres qu'un ajout d'hydrogène) et la tension d'arc, l'enthalpie peut atteindre des valeurs de 17,35 MJ/kg avec un plasma Ar/He (30/50 L/min à 500 A). Cette valeur est comparable aux enthalpies d'un plasma ternaire ou binaire contenant de l'hydrogène. L'augmentation de l'intensité du courant d'arc, va permettre d'augmenter les caractéristiques thermiques et dynamiques du plasma, l'enthalpie du mélange Ar/He 30/30 L/min à 700 A, est de 19,5 MJ/kg et son flux thermique est de 13 MW/m<sup>2</sup>.

### III.1.4. Choix des gaz plasmagènes

Le choix du mélange plasmagène dépend du compromis entre les fluctuations du signal de tension, et les caractéristiques statiques (flux thermique et enthalpie) des différents plasmas.

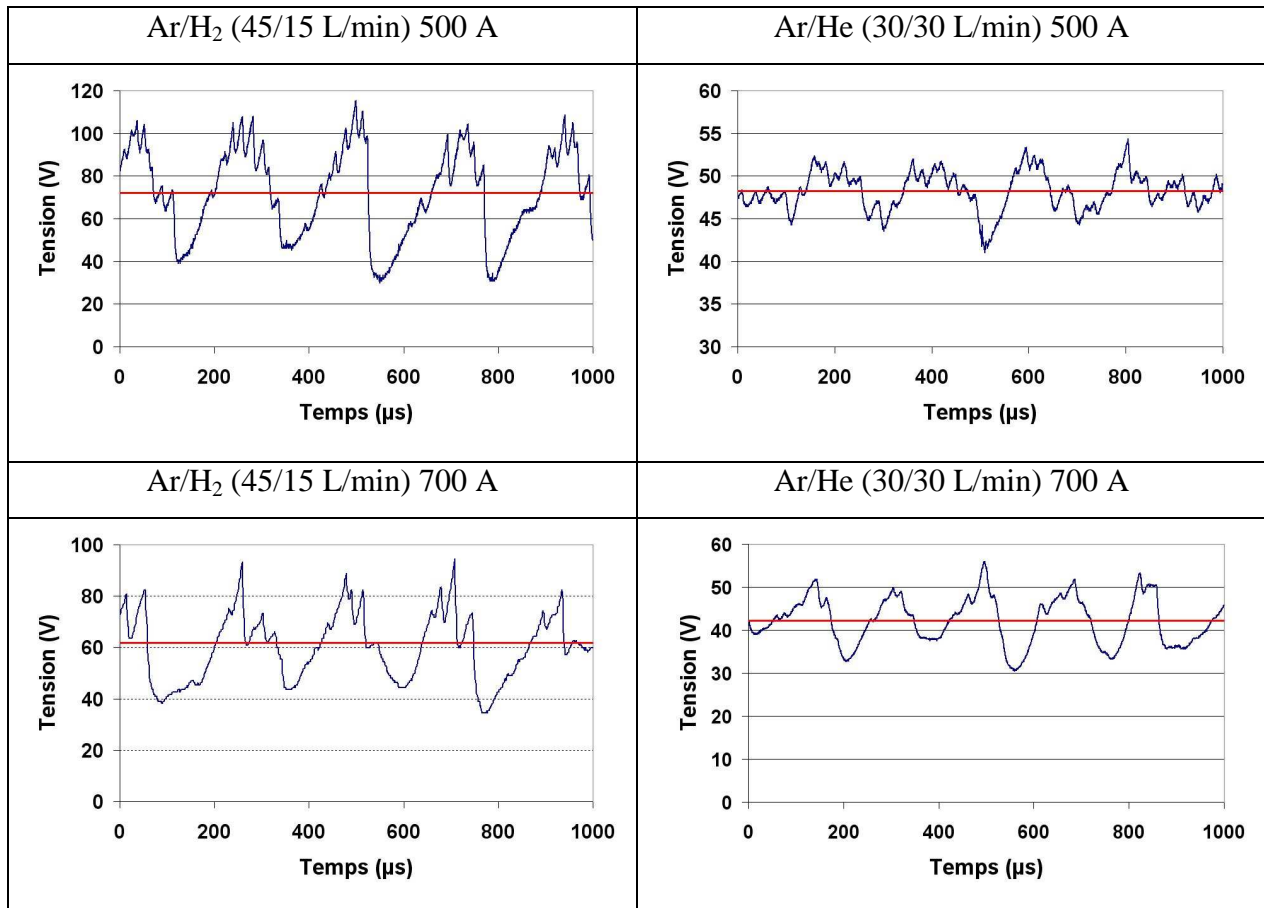


Figure III-2 : Evolution des signaux de tension pour un plasma Ar-H<sub>2</sub> (45-15 L/min) et Ar-He (30-30 L/min) à 500 et 700 A.

Le faible débit massique du plasma Ar/He (30/30 L/min), 0,98 g/s, diminue les forces hydrodynamiques qui poussent l'arc en aval de la tuyère, de plus, l'arc est plus gros car sans hydrogène la striction thermique est plus faible. La couche limite froide est plus petite avec un plasma Ar/He, cela peut permettre la coexistence de plusieurs points d'accrochage de l'arc, dans ce cas le mode oscillant sera favorisé avec un faible  $\Delta V/\bar{V}$ . Pour améliorer les propriétés thermiques (flux transféré et enthalpie) du plasma Ar/He, l'intensité du courant d'arc est augmentée à 700 A. Cela provoque une augmentation du rayon et du champ

électrique de l'arc, qui a alors tendance à s'accrocher plus en amont, puisque la couche limite froide est plus rapidement chauffée. Quand on augmente l'intensité de courant, la tension d'arc moyenne diminue, c'est donc la diminution de la longueur de l'arc qui l'emporte sur l'augmentation du champ, puisque  $V = V_A + V_C + \bar{E}.l$ . Avec un courant de 700 A, le mode de fluctuation du plasma Ar/He (30/30 L/min) est accentué vers un mode oscillant (cf Figure III-2), et de plus le flux thermique atteint 13 MW/m<sup>2</sup> avec une enthalpie de 19,5 MJ/kg. Le gaz plasmagène qui semble le plus approprié à notre procédé, est donc le mélange Ar/He 30/30 L/min à 700A. Lors de l'étude suivante sur l'interaction entre un jet de suspension et un plasma nous étudierons particulièrement les mélanges plasmagènes Ar-H<sub>2</sub> (45-15 L/min) à 500 A (comme référence), et Ar-He (30-30 L/min) à 700 A.

## III.2. Etude de la fragmentation de la suspension

### III.2.1. Interaction plasma-suspension (torche PTF4)

#### III.2.1.1. Caractérisation du jet de suspension sans plasma

La caractérisation du jet de suspension en sortie d'injecteur a été effectuée à l'aide du Spray-Watch<sup>®</sup>, ce système permet d'observer le jet de suspension et de déterminer sa longueur de fragmentation. La longueur de fragmentation a été mesurée pour des pressions de réservoirs comprises entre 0,3 et 0,6 MPa. Le dispositif expérimental qui permet d'observer la fragmentation du jet dans l'air est présenté ci-dessous.

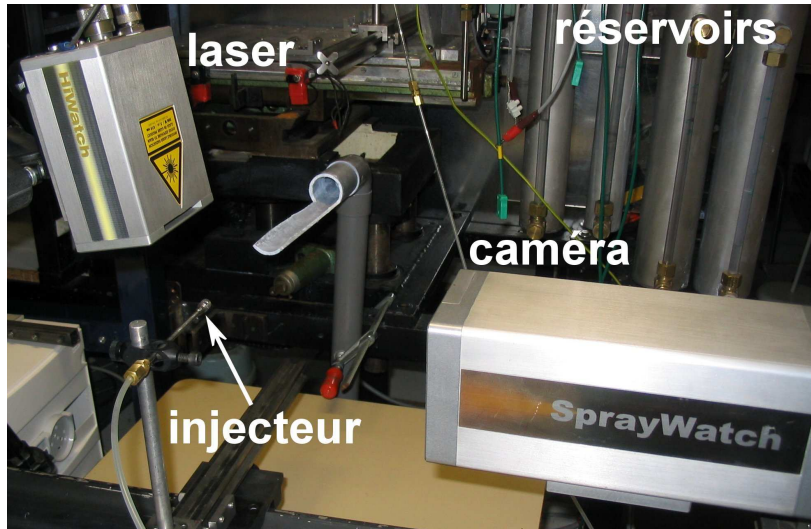


Figure III-3 : Dispositif expérimental pour les mesures de longueurs de fragmentation et les mesures de vitesses des gouttes.

Pour chaque pression du réservoir, la mesure est effectuée neuf fois, la longueur de rupture du jet est déterminée grâce aux images prises par la caméra après une distance de 25 mm par rapport à la sortie de l'injecteur. Un exemple d'image qui permet de mesurer cette longueur est présenté à la Figure III-4.

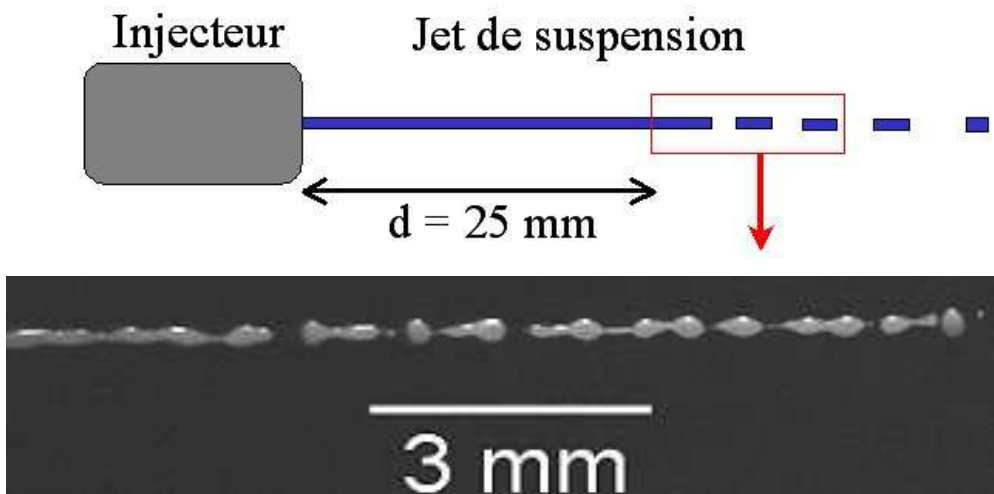


Figure III-4 : Observation de la fragmentation du jet à l'aide du Spray-Watch. Suspension de zircone chargée à 7% en masse de poudre. Injecteur de 150  $\mu\text{m}$  de diamètre interne.

La Figure III-5 représente la longueur de fragmentation du jet en fonction de la pression dans le réservoir. Cette longueur n'évolue pratiquement pas dans cette gamme de pression (entre 0,3 et 0,6 MPa), elle est de  $30 \pm 3 \text{ mm}$ . Il est donc possible d'injecter dans le

plasma soit un jet continu soit des gouttes en modifiant la distance entre l'axe de la torche et la sortie de l'injecteur.

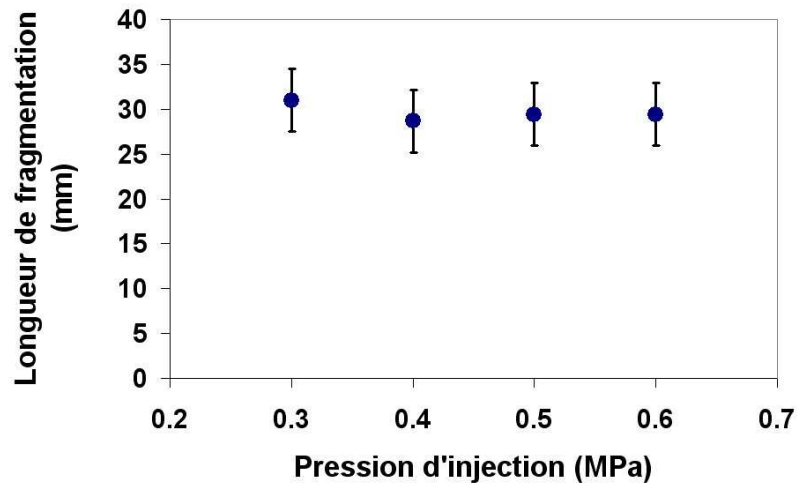


Figure III-5 : Longueur de fragmentation du jet de suspension en fonction de la pression dans les réservoirs. Suspension de zircone yttrée chargée à 7% en masse de poudre. Injecteur de 150  $\mu\text{m}$  de diamètre interne.

Une fois que le jet est fragmenté en gouttes il est possible de déterminer leurs vitesses. Si l'on considère que la vitesse des gouttes est identique à celle du jet, cette mesure nous donne la vitesse de la suspension en sortie d'injecteur. Le système optique permet de prendre des photos avec deux flash laser dont on peut régler l'intervalle de temps, «  $\Delta t$  ». Ainsi on peut connaître la distance parcourue par la goutte pendant cette période,  $\Delta t$ . La vitesse des gouttes est mesurée après la fragmentation du jet de liquide. Le temps d'ouverture de l'objectif est de 100  $\mu\text{s}$ , et la durée de chaque flash laser est de 2  $\mu\text{s}$ . On mesure la vitesse des gouttes avec différentes pressions dans les réservoirs : 0,3 MPa, 0,4 MPa, 0,5 MPa, et 0,6 MPa. On obtient une image avec deux événements superposés (Figure III-6), la distance parcourue par une goutte pendant le temps  $\Delta t$  est mesurée en pixels, on en déduit alors la vitesse de la goutte. L'incertitude sur la mesure des pixels entre deux gouttes, correspond à  $\pm 1$  pixel. La vitesse de la goutte varie linéairement en fonction de la racine carrée de la pression d'injection : «  $\Delta p = cte + (1/2)\rho v^2$  », où  $\Delta p$  est la différence de pression entre le réservoir et l'ambiante.

Un étalonnage a permis de vérifier la correspondance entre les pixels et les dimensions réelles. Une vis dont on a mesuré le diamètre au pied à coulisse (5,50 mm) a été prise en

photo. Le nombre de pixel correspondant à ce diamètre a été compté à  $183 \pm 1$ , donc 1 pixel correspond à  $30,05 \mu\text{m}$ . Pour une distance focale de  $192 \text{ mm}$ , le logiciel du Spray-Watch indique que 1 pixel correspond à une longueur de  $29,57 \mu\text{m}$ . Avec les incertitudes de mesure sur les pixels et l'incertitude sur la valeur mesurée du diamètre de la vis, on peut dire que la correspondance pixels/longueur donnée avec le logiciel du Spray-Watch est correcte.

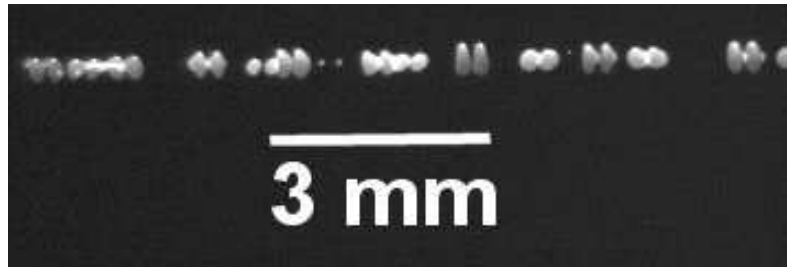


Figure III-6 : Image du jet de suspension fragmenté pour une pression de  $0,6 \text{ MPa}$  dans le réservoir. Temps d'ouverture de l'obturateur :  $100 \mu\text{s}$ ,  $\Delta t$  entre les deux impulsions de laser :  $7 \mu\text{s}$ , distance focale :  $192 \text{ mm}$ , soit 1 pixel =  $30 \mu\text{m}$ . Suspension de zircone chargée à 7% en masse de poudre. Injecteur de  $150 \mu\text{m}$  de diamètre interne.

La Figure III-7 représente l'évolution du carré de la vitesse d'injection (=vitesse des gouttes) en fonction de la pression relative dans les réservoirs.

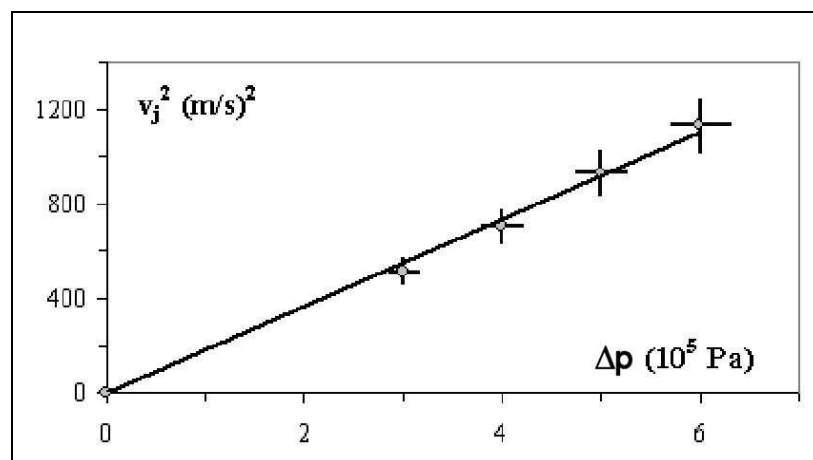


Figure III-7 : Caractérisation de l'injecteur pour une suspension chargée à 7% en masse de poudre.

L'injecteur mécanique est caractérisé par son coefficient de perte de charge,  $\zeta$ , qui dépend de la géométrie, de la qualité d'usinage et de la viscosité de la suspension. Il est déterminé expérimentalement à partir de la relation :

$$\Delta p = \frac{1}{2} \rho (1 + \zeta) v_j^2$$

$\Delta p$ ,  $\rho$ , et  $v_j$ , étant respectivement la pression relative des réservoirs (Pa), la masse volumique de la suspension ( $\text{kg/m}^3$ ) et, la vitesse du jet (m/s). Ainsi,  $\zeta$ , peut être déterminé avec la pente de la droite de la Figure III-7 :  $\zeta = 0,26$ .

Le diamètre du jet avant fragmentation est de  $200 \mu\text{m}$ , puis après une distance de  $30 \pm 3 \text{ mm}$ , on observe des gouttes de suspension de  $290 \mu\text{m}$  de diamètre en moyenne. La distance entre deux gouttes consécutives est de  $730 \mu\text{m}$  en moyenne. L'étude de l'interaction entre un jet de suspension et celui d'un plasma sera effectuée pour deux vitesses d'injection,  $26,6 \text{ m/s}$  (pression= $0,4 \text{ MPa}$ ) et  $33,5 \text{ m/s}$  (pression= $0,6 \text{ MPa}$ ), le Tableau III-2 présente les différentes caractéristiques de la suspension en fonction de ces deux pressions de réservoir. La fréquence des gouttes pour un jet injecté à  $26,6 \text{ m/s}$  est de  $3,7 \cdot 10^4$  gouttes/s, le débit volumique de suspension de  $0,47 \text{ cm}^3/\text{s}$  ( $28,2 \text{ mL/min}$ ) et le débit massique de poudre de  $2,8 \cdot 10^{-2} \text{ g/s}$  (pour une suspension chargée à 7% massique en poudre de zircone yttrée).

<b>0,4 MPa</b>				
$V_{\text{gouttes}} \text{ (m/s)}$	$f_{\text{gouttes}} \text{ (gouttes/s)}$	$d_{\text{gouttes}} \text{ (\mu m)}$	$\text{débit}_{\text{sus}} \text{ (cm}^3/\text{s)}$	$d_{\text{poudre } 7\% \text{mass}} \text{ (g/s)}$
26,6	$3,7 \cdot 10^4$	290	0,47	$2,8 \cdot 10^{-2}$
				$d_{\text{poudre } 20\% \text{mass}} \text{ (g/s)}$
				$9,2 \cdot 10^{-2}$
<b>0,6 MPa</b>				
$V_{\text{gouttes}} \text{ (m/s)}$	$f_{\text{gouttes}} \text{ (gouttes/s)}$	$d_{\text{gouttes}} \text{ (\mu m)}$	$\text{débit}_{\text{sus}} \text{ (cm}^3/\text{s)}$	$d_{\text{poudre } 7\% \text{mass}} \text{ (g/s)}$
33,5	$4,6 \cdot 10^4$	290	0,59	$3,6 \cdot 10^{-2}$
				$d_{\text{poudre } 20\% \text{mass}} \text{ (g/s)}$
				$1,1 \cdot 10^{-1}$

Tableau III-2 : Caractéristique du jet de suspension pour une pression d'injection de 0,4 et 0,6 MPa. Suspension de zircone chargée à 7% et 20% en masse de poudre.

La Figure III-8 représente le jet de suspension en sortie de l'injecteur, la distance entre la sortie de l'injecteur et la périphérie de la tuyère est de  $30 \text{ mm}$ , des gouttes de  $290 \mu\text{m}$  en moyenne sont formées à cette distance. Ces images permettent de vérifier le réglage de l'angle d'injection du jet de liquide. Le jet de suspension fait un angle compris entre  $10^\circ$  et  $12^\circ$  par rapport au plan vertical de la sortie de tuyère de la torche à plasma. En observant les deux images de la Figure III-8, on voit que la longueur de fragmentation évolue au cours du temps, d'où l'incertitude élevée sur la longueur de fragmentation :  $30 \pm 3 \text{ mm}$ .

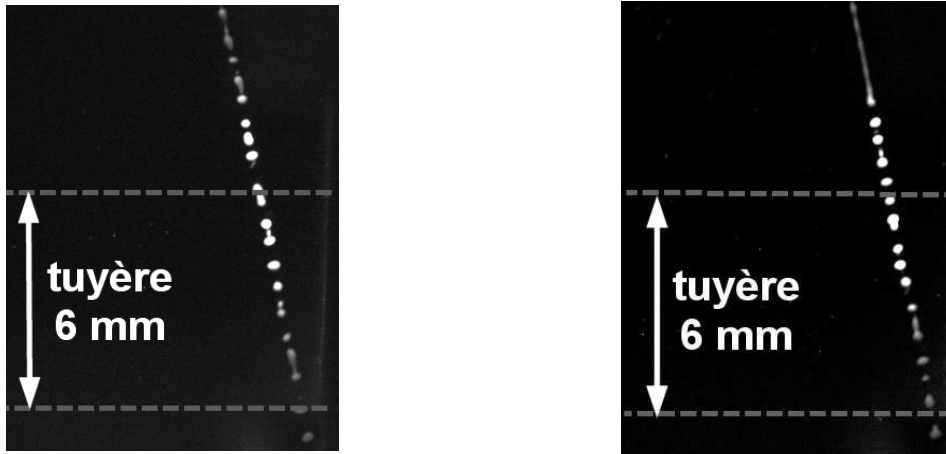


Figure III-8 : Images de l'injection de suspension sans le jet de plasma prises à deux temps différents. Temps d'ouverture de l'obturateur de 10  $\mu$ s. Distance entre la sortie d'injection et le haut de la tuyère de 30 mm. Suspension de zircone chargée à 7% en masse de poudre. Injecteur de 150  $\mu$ m de diamètre.

Après l'injection du jet de liquide sans écoulement gazeux, la même observation a été réalisée avec un débit de gaz correspondant à Ar-H<sub>2</sub> (45-15 L/min). Il n'y a pas d'arc électrique mais il est intéressant de voir si la fragmentation du jet de suspension se fait avec un débit de gaz plasmagène de 60 L/min. Dans ce cas, la densité des gaz éjectés est plus élevée (30 fois) qu'avec un plasma, cependant sa vitesse est plus faible. La vitesse du mélange gazeux est de 35,3 m/s (débit de gaz/section de la tuyère) et sa densité massique est de 1,24 kg/m<sup>3</sup> (à 300 K), la quantité de mouvement ( $\rho_g \cdot v_g^2$ ) est alors de 0,0015 MPa. Le nombre de Weber peut être évalué par la relation :

$$We_G = \frac{\rho_g \cdot (v_g - v_L)^2 \cdot d_L}{\sigma_L} \quad \text{Équation III-1}$$

Si on considère une goutte d'éthanol (tension de surface :  $\sigma = 22 \cdot 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ ) de 290  $\mu$ m de diamètre avec une vitesse horizontale nulle, le nombre de Weber associé est de 20. Cette valeur de Weber permet de confirmer avec les images de la Figure III-9 que le débit de gaz froid de 60 L/min ne permet pas de fragmenter correctement les gouttes. Pour des valeurs de Weber de l'ordre de 20, la goutte se déforme à partir de sa forme sphérique mais sa fragmentation reste très faible. La faible quantité de mouvement imposé par le gaz ne permet pas de transférer une composante horizontale au niveau de la vitesse des gouttes. C'est en augmentant fortement la vitesse du gaz (la vitesse intervient au carré dans le Weber) que la fragmentation et l'accélération de la goutte pourront avoir lieu, pour cela il est nécessaire



d'utiliser un jet de plasma qui possède une vitesse moyenne beaucoup plus élevée, de l'ordre de 1000 m/s, même si sa densité est de 30 à 40 fois plus faible que celle du gaz froid.

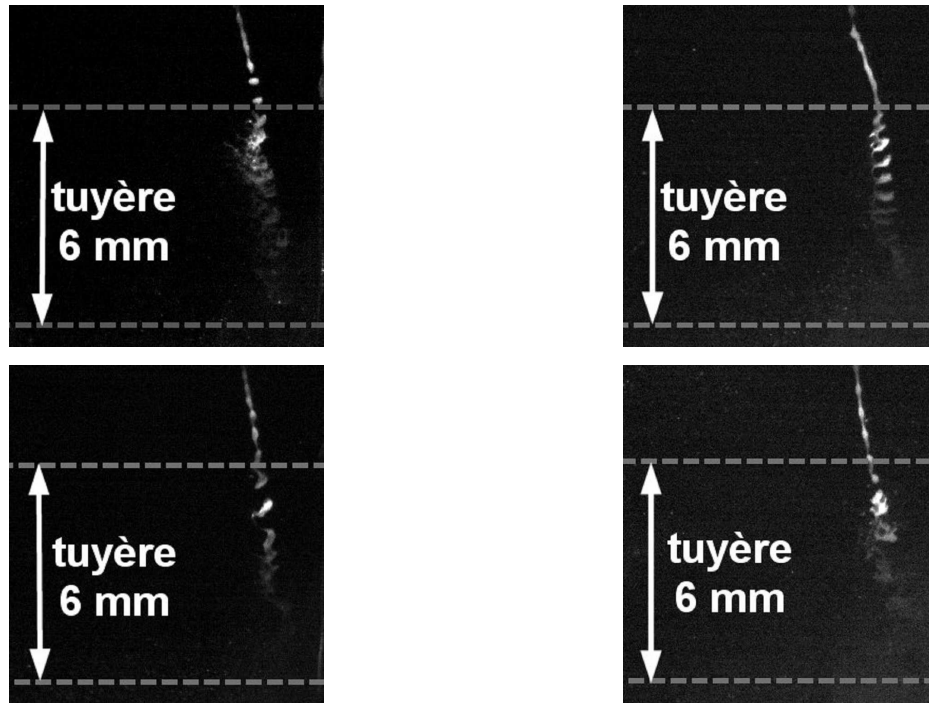


Figure III-9 : Interaction entre un jet de suspension à 0,4 MPa et un débit de gaz froid de 60 L/min (Ar-H<sub>2</sub> 45-15 L/min) dans la tuyère de la torche. Temps d'ouverture de l'obturateur de 10  $\mu$ s. Distance entre la sortie d'injection et le haut de la tuyère de 30 mm. Suspension de zircone chargée à 7% en masse de poudre. Injecteur de 150  $\mu$ m de diamètre. Torche PTF4.

Des observations préliminaires ont été effectuées pour déterminer la distance entre la sortie de l'injecteur et la périphérie du plasma. Les observations semblent montrer que l'injection d'un jet continu ou légèrement instable permet une meilleure pénétration et homogénéisation du traitement du liquide dans le plasma. Les études suivantes seront donc limitées à une distance de 20 mm entre l'injecteur et la périphérie du plasma, de sorte à injecter un jet de liquide continu de 200  $\mu$ m de diamètre et non pas des gouttes de 290  $\mu$ m.

### III.2.1.2. Plasma argon-hydrogène

L'interaction entre le jet de suspension et la torche à plasma est d'abord étudiée avec un gaz plasmagène qui présente de fortes variations de tension d'arc : Ar/H<sub>2</sub> (45/15 L/min).

Ce plasma est généré avec un courant d'arc de 503 A, une tension d'arc de 60.6 V, un rendement de la torche de 59%, et une enthalpie de 13.3 MJ/kg. La torche utilisée est une torche commerciale « PTF4 » de Sulzer Metco, le diamètre interne de l'anode est de 6 mm.

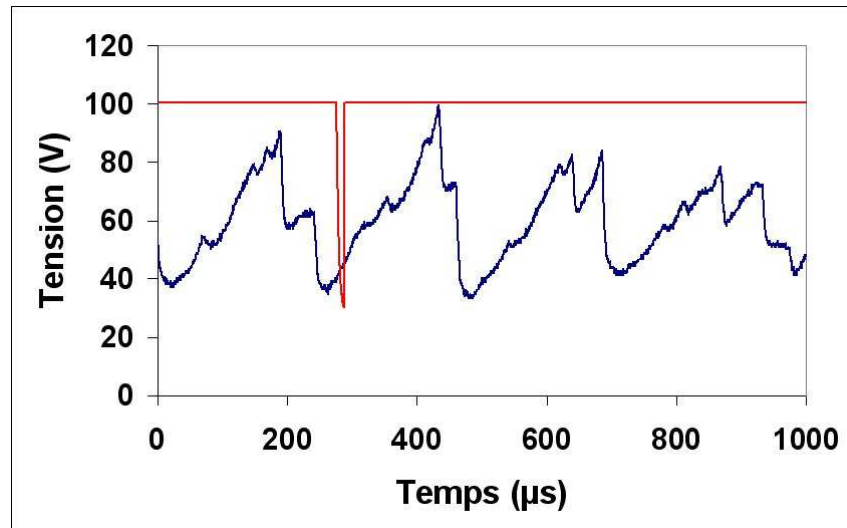


Figure III–10 : Signal de tension d'arc d'un plasma Ar/H<sub>2</sub> (45/15 L/min) à 500A, avec une torche PTF4 et un diamètre de tuyère de 6 mm.

Le signal de tension de la Figure III–10 présente une tension moyenne de 60 V avec des fluctuations d'arc élevées,  $\Delta V=60$  V (de 40 V à 100V). Ce signal présente une enveloppe à basse fréquence avec une période de 200 µs. Ces enveloppes à basse fréquence ne sont pas clairement identifiées, elles sont caractéristiques de la torche PTF4. La géométrie des électrodes, avec des effets de compressibilité des gaz dans les cavités en amont de la pointe de cathode peut induire des effets sur l'arc. Par dessus ces basses fréquences viennent se superposer des fluctuations de tension d'arc à plus hautes fréquences (claquage au sein de la colonne de connection), de type claquage/réamorçage (restrike), la puissance instantanée délivrée par la torche fluctue selon les conditions de fonctionnement avec des fréquences de 2 à 10 kHz.

Le système Spray-Watch est couplé avec un déclencheur externe qui permet l'ouverture de l'obturateur de la caméra quand un seuil de tension d'arc est atteint (cf montage paragraphe II.1.2). Ce système permet donc de visualiser le plasma corrélé avec la puissance instantanée délivrée par la torche (tension d'arc de la torche). La Figure III–11 montre deux images déclenchées à presque 100 V (a) et 40 V (b), le temps d'ouverture étant de 5 µs. Si l'on regarde la Figure III–10, la variation de tension d'arc pendant ces 5 µs est d'environ 4 V.

La photo déclenchée à 100 V montre un plasma énergétique sur une longueur de 23 mm, celle déclenchée à 40 V laisse à peine apparaître le plasma sur les premiers millimètres, le temps d'ouverture est donc trop court pour obtenir une image nette.

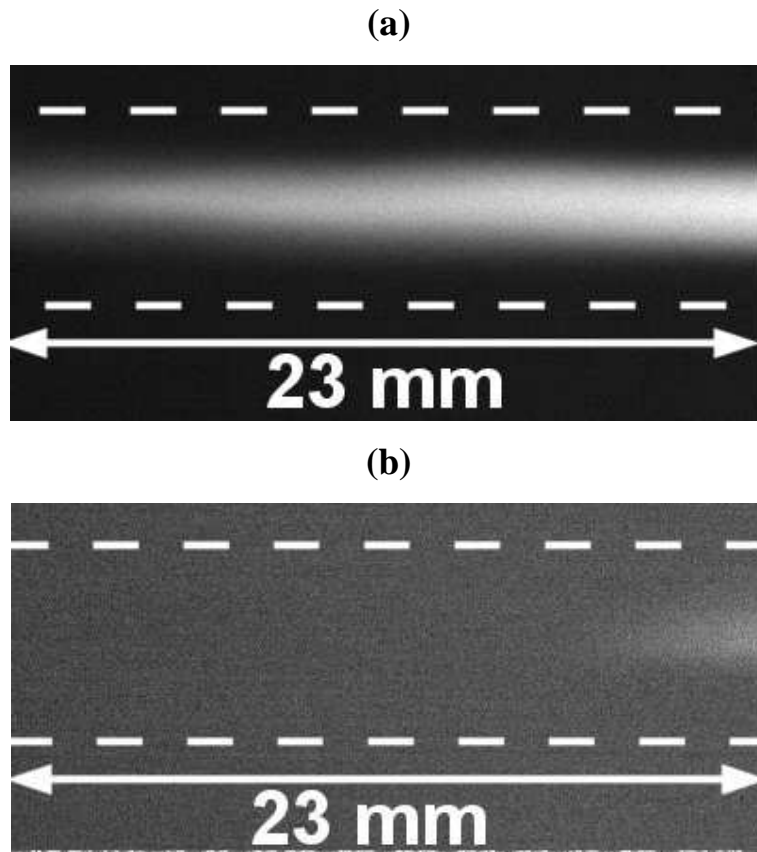


Figure III-11 : Images de plasma Ar-H<sub>2</sub> (45-15 L/min) à 500 A déclenchées à 100 V (a) et 40 V (b). Un filtre gris est placé devant la caméra pour atténuer la luminosité du plasma. Le temps d'ouverture de l'obturateur est de 5  $\mu$ s ( $\Delta V=4V$ ).

La même expérience a été menée en augmentant le temps d'ouverture de l'obturateur à 30  $\mu$ s (cf Figure III-12), ce temps d'ouverture semble relativement long par rapport aux fluctuations du plasma. Pendant ces 30  $\mu$ s la tension d'arc peut varier de 12 V ce qui entraîne une superposition de plusieurs événements (différents états du plasma en fonction de la tension). Avec ce temps d'ouverture, il n'est pas possible d'isoler un état instantané du plasma. Par exemple, l'ouverture de l'obturateur pour l'image de la Figure III-12.b est déclenchée pour un signal de tension de 40 V, puis l'obturateur se referme 30  $\mu$ s plus tard, la tension d'arc est alors de 52 V, cette image montre donc un plasma en expansion et non pas un phénomène instantané.

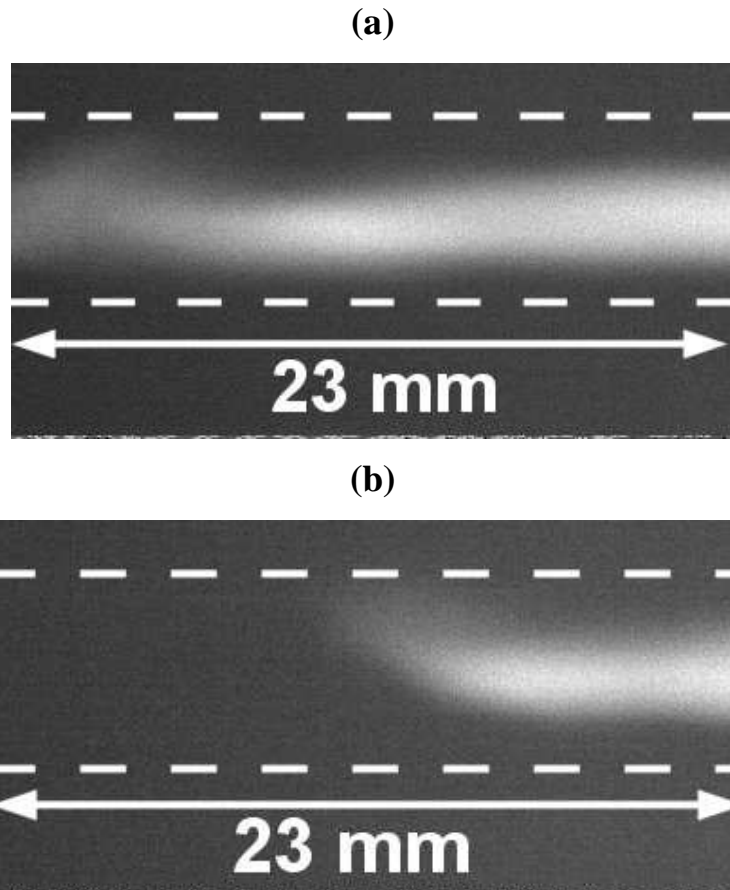


Figure III–12 : Images de plasma Ar-H<sub>2</sub> (45-15 L/min) à 500 A déclenchées à 100 V (a) et 40 V (b). Un filtre gris est placé devant la caméra pour atténuer la luminosité du plasma. Le temps d'ouverture de l'obturateur est de 30  $\mu$ s ( $\Delta V=12V$ ).

Le temps d'ouverture de l'obturateur doit être suffisamment court devant les variations de tension d'arc de la torche, mais suffisamment long pour que la matrice CCD de la caméra reçoive une quantité de lumière acceptable pour la qualité de l'image. Après plusieurs essais, ce temps d'ouverture a donc été fixé à 10  $\mu$ s pour la suite de l'étude sur l'interaction entre le jet de suspension et celui du plasma.

L'interaction entre le jet de suspension et celui du plasma est représentée à la Figure III–13, cette image correspond à une tension d'arc instantanée de 65 V. Elle permet d'observer la fragmentation du jet dans les premiers millimètres du plasma, l'échelle est donnée par la double flèche blanche verticale, cette distance de 6 mm correspond au diamètre de la tuyère de la torche. La masse volumique de la suspension est de 860 kg.m<sup>-3</sup>, elle est faite avec 7% en masse de poudre de zircone yttrée, l'éthanol étant utilisé comme solvant. La distance entre la sortie de l'injecteur et la périphérie du plasma est de 20 mm, les instabilités

propres au jet de liquide n'ont pas le temps de se développer de sorte que l'on injecte un jet continu de suspension dans le plasma. La vitesse d'injection est de 26,6 m/s, soit un débit de  $0,47 \text{ cm}^3/\text{s}$ .

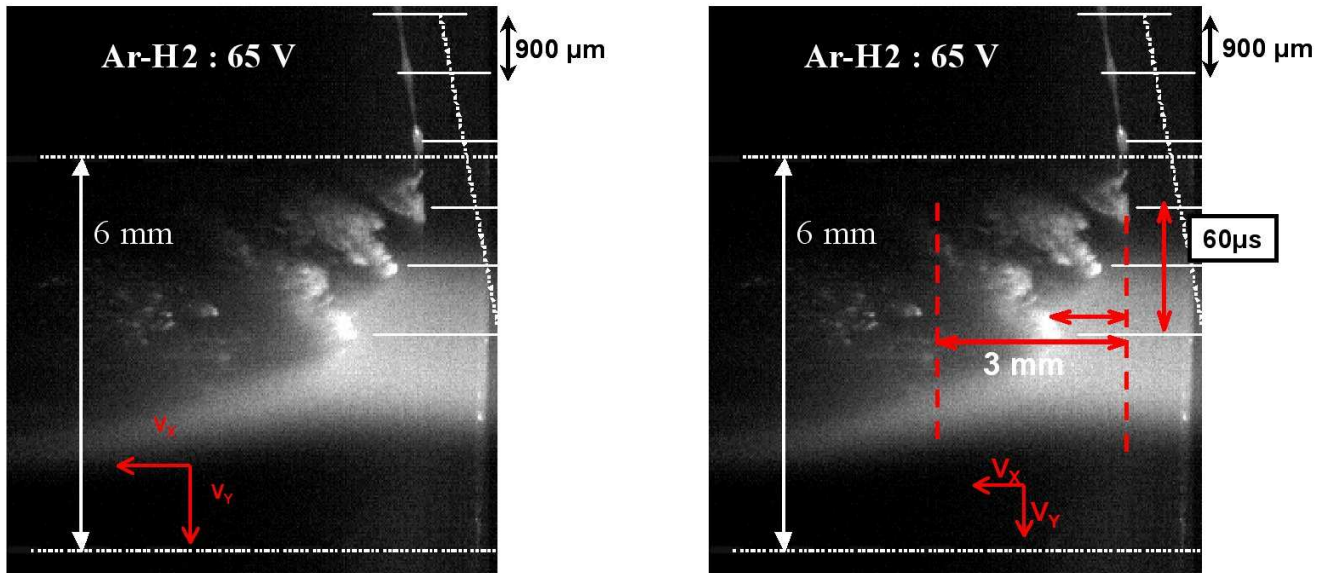


Figure III-13 : Interaction plasma-suspension pour une tension d'arc de 65 V, la suspension est chargée à 7% massique en poudre YSZ et injectée à 26,6 m/s. Temps d'ouverture de la caméra de  $10 \mu\text{s}$ .

Le jet de suspension présente des instabilités de surface avant d'entrer dans le plasma. La longueur d'onde de ces instabilités est représentée par la distance entre les traits horizontaux, elle est de  $900 \mu\text{m}$ . Lorsque la suspension pénètre dans le plasma, le jet de liquide est fragmenté aux cols de ses instabilités, on retrouve ensuite plusieurs nuages de suspension dispersés dans le plasma. Ces différents nuages sont composés d'une zone de suspension plus dense (zone plus lumineuse), la tête du nuage. Puis, derrière cette tête, on peut observer une sorte de queue, composée de petites gouttelettes de suspension et/ou de particules séchées. L'image de la Figure III-13 montre trois nuages dispersés dans le plasma et équidistants d'environ 1 mm, cette distance correspond à la longueur des instabilités du jet de suspension avant d'entrer dans le plasma. On peut en conclure que la composante de la vitesse verticale d'injection,  $v_y=26,6 \text{ m/s}$ , est conservée dans le plasma dans cette direction. Si la vitesse verticale d'injection est conservée, le temps nécessaire à un nuage de suspension pour arriver sur l'axe de la torche (3 mm) depuis la périphérie du jet de plasma est de l'ordre de  $100 \mu\text{s}$ . Ce temps, correspond à une demi-période des fluctuations de la tension d'arc pour ce plasma Ar- $\text{H}_2$ . Ce temps caractéristique est donc très important pour comprendre les

transferts thermiques et cinétiques plasma/particules. Le temps que la goutte atteigne l'axe du plasma (100  $\mu$ s), elle aura subi un traitement et une fragmentation qui dépendra alors de la bouffée de plasma (chaude ou froide). La trajectoire et, par conséquent, l'histoire thermique de la particule va être dépendante des fluctuations de vitesse et d'enthalpie du plasma.

Le nuage (Figure III-13) juste en dessous de la limite supérieure du plasma est entré au moment où l'image a été déclenchée avec une tension d'arc de 65 V. Le troisième nuage est entré dans le plasma 60  $\mu$ s plus tôt, quand la tension d'arc de la torche était d'environ 45 V (Figure III-10). On peut voir que pendant ces 60  $\mu$ s, la tête du troisième nuage a parcouru une distance de 1 mm (Figure III-13) suivant l'axe de la torche, sa vitesse horizontale est de  $v_x=17$  m/s. La queue de ce même nuage a parcouru 3 mm pendant ces mêmes 60  $\mu$ s, sa vitesse horizontale est alors de  $v_x=50$  m/s. La queue du nuage est composée de petites gouttelettes ou/et de petites particules séchées, elles sont donc beaucoup plus sensibles aux accélérations du plasma ( $v_x=50$  m/s), cependant, ces particules pénètrent moins au cœur du plasma. La zone plus compacte du nuage (la tête) pénètre plus près de l'axe de la torche du fait de sa plus forte inertie et masse volumique ( $v_x =17$  m/s). Dans cette zone axiale du plasma, la tête du nuage va subir de fortes contraintes de cisaillement et un meilleur traitement (vitesses et températures du plasma plus élevées).

Les deux images de la Figure III-14 montrent deux situations extrêmes d'interaction « suspension-plasma » : la première représente une image déclenchée avec une faible tension d'arc, 40 V (Figure III-14a), et l'autre avec une forte tension d'arc, 80 V (Figure III-14b). Le jet de suspension de la Figure III-14a, avant sa pénétration dans le plasma, n'est pas visible à cause des instabilités du jet de liquide et de la focalisation du laser qui se situe au niveau de la zone en interaction avec le plasma (cf Figure II-6). Afin d'améliorer la compréhension de l'image un trait continu blanc a été tracé à l'endroit du jet de liquide.

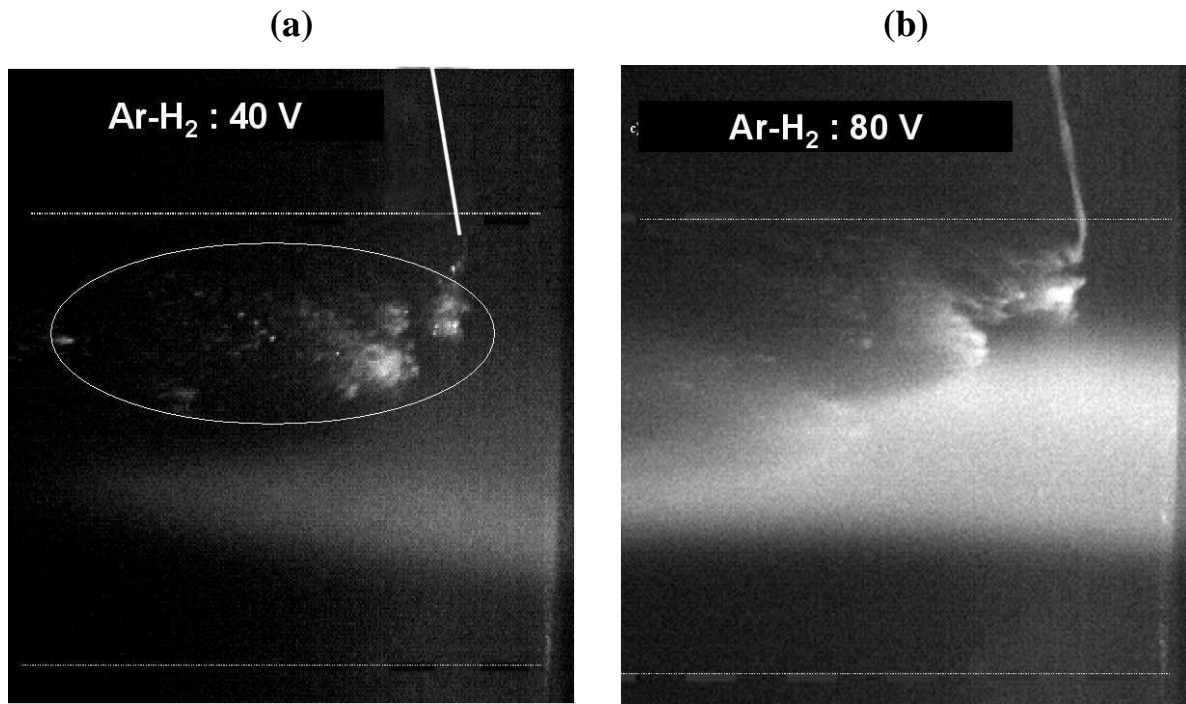


Figure III–14 : Interaction plasma-suspension pour différentes tensions d’arc, la suspension est chargée à 7% massique en poudre YSZ et injectée à 26,6 m/s. Temps d’ouverture de la caméra de 10  $\mu$ s. (a) niveau du déclencheur : 40 V, (b) niveau du déclencheur : 80V.

Les nuages de suspension de la Figure III–14a sont entrés dans le plasma, approximativement, au moment où l’image a été prise (tension d’arc de 40 V). Ces gouttes de suspension ont pénétré pendant une demi-période de fluctuation du plasma caractérisée par une faible vitesse et une faible enthalpie massique. Pendant cette demi-période, la fragmentation et la vaporisation des gouttes peuvent être supposées moins efficaces. On observe aucune gouttelette dans la partie axiale du jet de plasma (Figure III–14a), ces particules absentes sont entrées dans le plasma pendant la précédente demi-période du plasma (bouffée chaude). Elles ont donc été balayées en aval (à gauche de la Figure III–14a) avec la précédente bouffée de plasma caractérisée par une tension d’arc élevée, ce qui implique de fortes enthalpie et vitesse des gaz. La Figure III–14.b présente la situation opposée, les nuages près de l’axe de la torche sont entrés pendant la précédente bouffée froide de plasma (faible tension d’arc). Cette photo est prise pour une tension de 80 V, la puissance instantanée dissipée dans les gaz est beaucoup plus élevée, et l’on peut voir sur l’image, le traitement et l’accélération des gouttelettes sous forme de traînées lumineuses (accélération des particules).

En projection plasma, le gaz plasmagène Ar/H<sub>2</sub> est couramment utilisé, l’hydrogène permet d’augmenter la conductivité thermique du mélange et par conséquent d’améliorer les

transferts thermiques plasma/particules. Cependant, l'hydrogène provoque une forte constriction de la colonne d'arc, ce qui entraîne une augmentation du champ électrique et de la puissance dissipée, avec un accroissement de la couche limite froide. L'arc peut ainsi s'allonger davantage avant de claquer plus en aval. On va donc favoriser de fortes variations de tension. En projection de suspension, la masse des particules est près de 1000 fois inférieure, en moyenne, à celle des particules utilisées en projection conventionnelle. Leur trajectoire va donc fortement dépendre des fluctuations de tension de la torche de projection. Avec un gaz plasmagène Ar/H<sub>2</sub>, l'histoire thermique et cinétique des particules va être fonction du moment où elles entrent dans le plasma, et le traitement des particules se fait alors de manière très dispersée. Cette hétérogénéité de traitement est renforcée par la taille réduite des particules injectées (faible inertie thermique), et par les durées de parcours courtes (< période du plasma Ar/H<sub>2</sub>) entre le point d'injection et l'impact sur le substrat. Cette différence de traitement peut permettre à certaines particules de s'écraser sur le substrat dans un état semi-fondu ou solide (billes ou particules solides non traitées), et c'est ce type de particules qui va nuire à la qualité du dépôt céramique.



Les différents phénomènes qui sont décrits plus haut sont schématisés à la Figure III-15 ci-dessous.

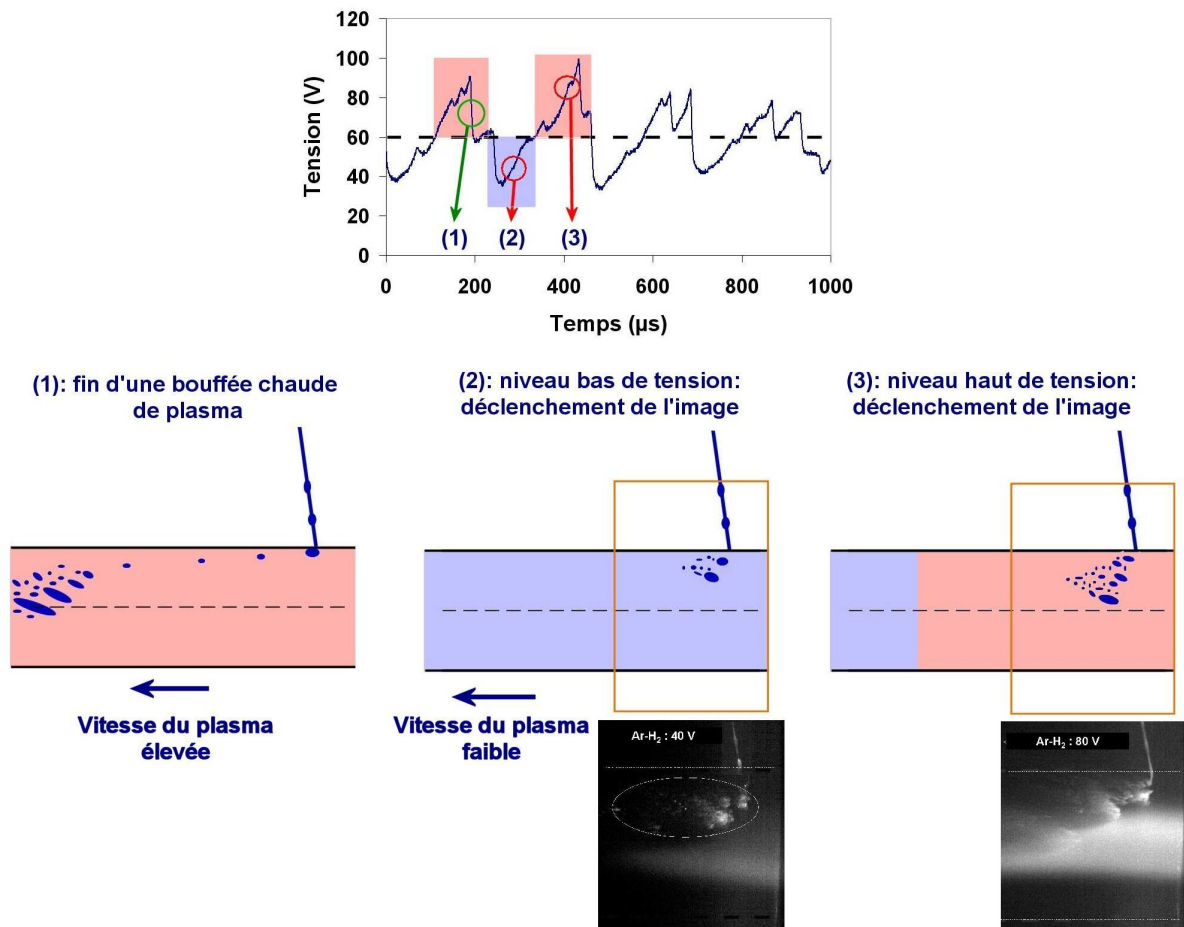


Figure III-15 : Schéma représentatif de l'interaction entre le jet de suspension et un plasma Ar-H<sub>2</sub> à 500 A.

La situation (1) de la Figure III-15 représente la fin d'une bouffée chaude qui dure 100 µs. Dans cette situation, les gouttes de suspension qui ont pénétré pendant la précédente bouffée froide de plasma sont maintenant emportées en aval du jet de plasma. Dans la deuxième situation, (2), la suspension rentre de plus en plus dans le plasma qui possède une faible vitesse (bouffée froide, en bleu). C'est pendant cette période que la suspension peut pénétrer vers l'axe du plasma. Entre la situation (1) et la situation (2), moins de 100 µs se sont écoulées, donc les nuages n'ont pas pu atteindre l'axe du jet de plasma. Dans la troisième situation, la bouffée chaude est en interaction avec le liquide depuis un temps inférieur à la demi-bouffée du plasma, soit  $t < 50$  µs. Les gouttes atteignent la zone axiale du jet de plasma (vitesse élevée) et leurs traitements deviennent beaucoup plus efficaces. A la fin de cette

bouffée chaude de plasma on retombe sur la situation (1). On imagine bien que si on trace les trajectoires de chaque goutte, d'après ce schéma, elles vont être très différentes selon le moment où la suspension va entrer dans le plasma.

### III.2.1.3. Plasma argon-hélium

Pour diminuer l'amplitude des fluctuations de tension de la torche, un plasma d'argon/hélium est testé. Le remplacement de l'hydrogène par l'hélium favorise des oscillations de tension de type « takeover » tout en diminuant leurs amplitudes. Le plasma est généré (torche PTF4) avec un courant d'arc de 700 A, une tension moyenne de 39.9 V, un rendement de la torche de 64%, et une enthalpie de 18.2 MJ/kg. Le plasma Ar/He (30/30 L/min) à 700 A a été sélectionné en cherchant un compromis entre les fluctuations du signal de tension, et les caractéristiques statiques (flux thermique transféré et enthalpie massique) de plusieurs compositions de gaz. Le signal de tension du plasma Ar/He (30/30 L/min) avec une torche de projection PTF4 est présenté sur la Figure III-16.

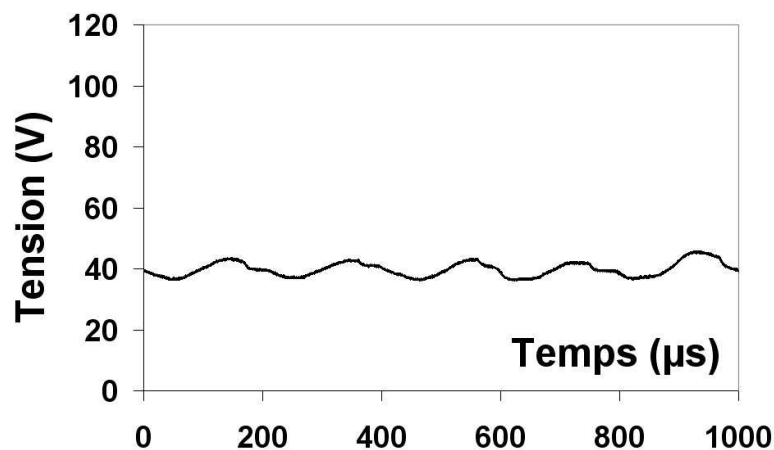


Figure III-16 : Signal de tension d'arc d'un plasma Ar/He (30/30 L/min) à 700A, avec une torche PTF4 et un diamètre de tuyère de 6 mm.

La tension d'arc moyenne est de 40 V avec des amplitudes,  $\Delta V=12$  V (contre  $\Delta V=60$  V avec Ar/H<sub>2</sub>), la puissance dissipée dans la torche est donc beaucoup moins fluctuante. Des

oscillations à basses fréquences sont visibles avec une période d'environ 200  $\mu$ s, cependant les amplitudes de ces oscillations sont nettement plus faibles qu'en Ar/H<sub>2</sub>.

Les paramètres de la suspension et de l'injection sont ceux de l'étude précédente avec le plasma Ar/H<sub>2</sub>. La suspension est faite avec 7% en masse de poudre de zircone yttrée, l'éthanol est utilisé comme solvant, et la vitesse d'injection est de 26,6 m/s.

Le plasma Ar/He présente de faibles fluctuations de tension, il n'y donc pas de différence significative de l'interaction plasma-suspension en fonction de la valeur de tension d'arc. La Figure III-17 montre l'interaction entre un jet de suspension et le jet de plasma relativement stable (cf Figure III-16).

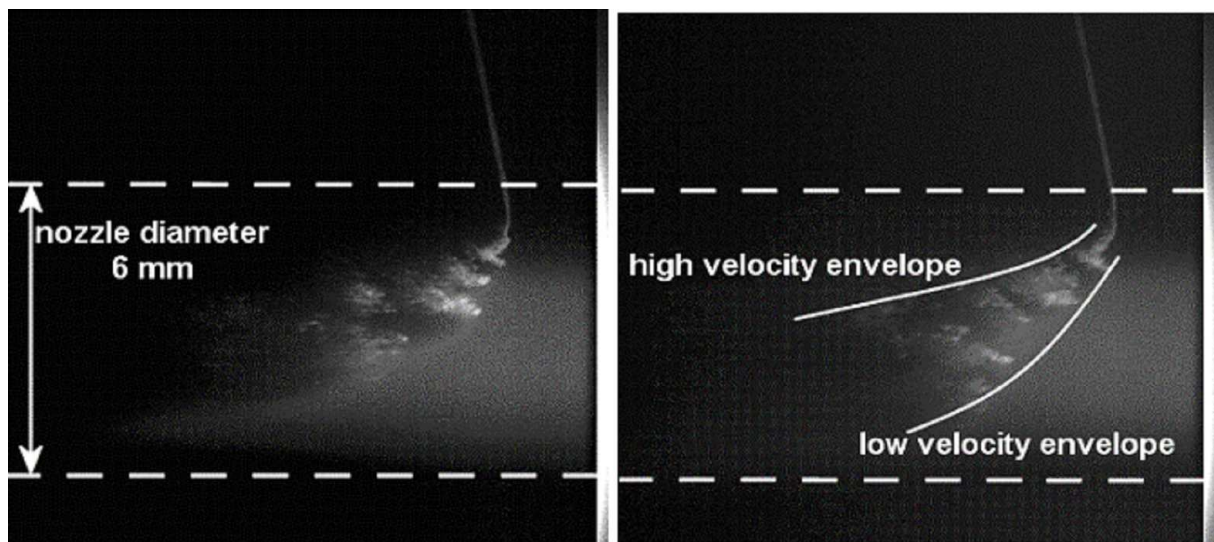


Figure III-17 : Interaction plasma-suspension pour un gaz Ar/He, la suspension est chargée à 7% massique en poudre et injectée à 26,6 m/s. Temps d'ouverture de la camera de 10  $\mu$ s.

La Figure III-17 montre également un mélange plasma-gouttes-particules beaucoup plus homogène que sur la Figure III-14. La suspension est fragmentée en plusieurs nuages de gouttes, mais ces groupes de particules sont moins individuels qu'avec le plasma Ar/H<sub>2</sub> (cf Figure III-13). On peut voir que la fragmentation ne se fait pas dans la couche limite froide du plasma, le jet commence à se fragmenter après avoir parcouru une distance approximative de 1 mm dans le plasma. Les trajectoires des gouttes de suspension sont plus homogènes avec le plasma Ar/He, ce résultat confirme que ce sont bien les fluctuations du plasma qui sont à l'origine des hétérogénéités des trajectoires. Les nuages semblent occuper une région du plasma définie par deux enveloppes bien distinctes. L'enveloppe du haut est délimitée par

l'extension des queues des différents nuages, cette zone contient de petites gouttelettes ou/et des particules séchées, les vitesses sont d'environ 100 m/s. L'enveloppe du bas est délimitée par l'extension des têtes des nuages plus compactes, les vitesses correspondantes sont plus faibles : ~20 m/s. La vitesse des nuages est plus rapide avec un gaz Ar/He à 700A (vitesse de queue = 100 m/s,  $\bar{V} = 40$  V) en comparaison des vitesses mesurées avec le plasma Ar/H<sub>2</sub> à 500 A (vitesse de queue = 50 m/s,  $\bar{V} = 60$  V). Le plasma Ar/He est un plasma plus visqueux, il permet d'entraîner plus facilement les gouttes ou les particules, la vitesse moyenne en sortie de tuyère, peut approximativement s'exprimer sous la forme suivante :

$$u = \frac{\eta VI}{p_a S} \left( \frac{\gamma - 1}{\gamma} \right) \quad [82] \quad \text{Équation III-2}$$

Avec,  $\eta$ ,  $p_a$ ,  $S$ ,  $\gamma$ , respectivement, le rendement de la torche (-), la pression atmosphérique (Pa), la section de la tuyère de la torche (m<sup>2</sup>), et le coefficient isentropique (-).

Le rapport  $\frac{u(\text{Ar/He})}{u(\text{Ar/H}_2)}$  peut être évalué en considérant que le coefficient isentropique,  $\gamma$ , pour un gaz Ar/H<sub>2</sub> est de 1,2 [83]. L'hélium est un gaz monoatomique qui s'ionise à plus haute température que l'hydrogène, son gamma associé est donc plus élevé, mais il reste difficile à évaluer. La Figure III-18 montre l'évolution du rapport des vitesses des deux plasmas (Ar/H<sub>2</sub> et Ar/He) en fonction du coefficient isentropique du mélange Ar/He.

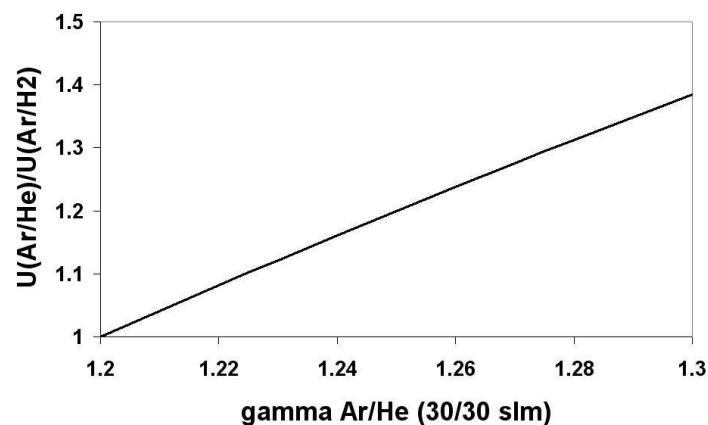


Figure III-18 : Evolution du rapport de la vitesse moyenne entre le gaz Ar/He et Ar/H<sub>2</sub> en fonction du coefficient isentropique du gaz Ar/He.

Un protocole de mesure de pression en amont de la torche, établi au laboratoire, permet de calculer une valeur de  $\gamma=1,17 \pm 0,02$  pour Ar/H<sub>2</sub> [88]. Des mesures comparatives indiquent une valeur de l'ordre de 1,22 pour Ar/He. La vitesse d'un plasma Ar/He est plus élevée de 10% comparée à celle d'un plasma Ar/H<sub>2</sub> pour un gamma (Ar/He) de 1,22. La vitesse du plasma Ar/He étant plus grande, il est normal de mesurer des vitesses de gouttelettes plus élevées dans cet écoulement.

L'élargissement du cône de dispersion de la Figure III-17, qui est délimité par deux enveloppes, est proportionnel au taux de fragmentation de la suspension au cours de sa pénétration dans le plasma. Pour des distances supérieures à 8 mm par rapport à la sortie de tuyère, le plasma devient homogène sans aucun nuage ou gouttelette visible (cf Figure III-19). Deux hypothèses peuvent être établies :

- le taux de fragmentation à cette distance a permis d'obtenir des gouttelettes de diamètre inférieur à 30  $\mu\text{m}$ . Des gouttes de ce diamètre ne sont pas visibles du fait de la limitation en résolution de la caméra, puisque 1 pixel = 30  $\mu\text{m}$ .
- la suspension est complètement fragmentée et vaporisée à partir de 8 mm, il ne reste alors que des particules solides ou agglomérées de diamètre inférieur à 30  $\mu\text{m}$ .

La Figure III-19a montre des mesures de température avec une injection d'eau pour un débit de 20 mL/min dans un plasma Ar/H<sub>2</sub>. Les mesures ont été effectuées par spectroscopie d'émission [58] de la raie 777,1 nm de l'oxygène provenant de l'eau, puisque l'entraînement de l'oxygène de l'air dans le plasma est négligeable pour des distances inférieures à 20 mm de la sortie de tuyère (30% d'O<sub>2</sub> est injecté avec l'eau contre 1 à 2% entraîné avec l'air).

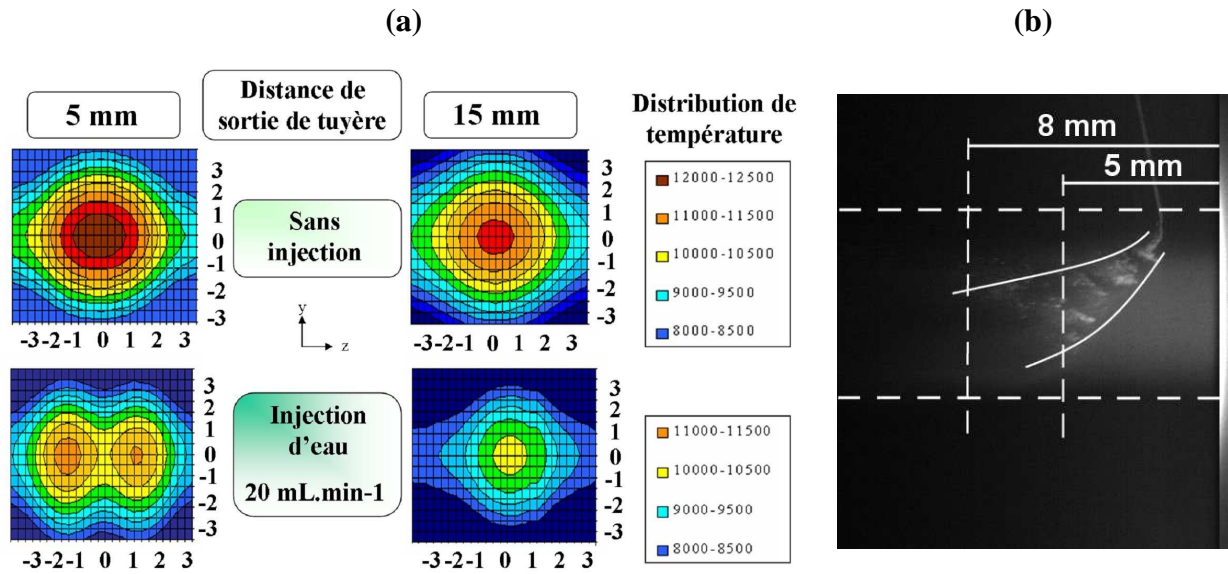


Figure III–19 : (a) Mesures spectroscopiques des températures avec et sans injection d’eau dans un plasma Ar/H<sub>2</sub> (45/15 L/min) à 500 A [58], (b) Interaction plasma-suspension pour un gaz Ar/He (30/30 L/min) à 700 A, le débit de la suspension est de 28,2 mL/min (cf paramètres Figure III–17).

Les mesures de température de la Figure III–19a montrent clairement que le plasma est divisé en deux parties par l’injection d’eau à 5 mm de la sortie de tuyère. Puis à 15 mm, le plasma retrouve sa symétrie, l’eau est complètement vaporisée et dissociée en atomes d’oxygène et d’hydrogène. L’énergie nécessaire pour vaporiser de l’eau ( $L_v + c_p \Delta T$ ) est de 2,6 MJ/kg, alors qu’avec l’éthanol (solvant utilisé pour préparer les suspensions), l’énergie de vaporisation est plus faible, soit 1 MJ/kg. L’énergie nécessaire pour vaporiser 20 mL/min d’eau est de 866 W, et celle pour vaporiser l’éthanol contenu dans 28,2 mL/min de suspension est de 280 W. On peut donc considérer que tout l’éthanol s’est vaporisé à une distance bien inférieure à 15 mm à partir de la sortie de tuyère. L’énergie nécessaire pour vaporiser l’éthanol est trois fois plus faible que celle de l’eau, il est donc probable que la vaporisation et donc à plus forte raison la fragmentation de la suspension soit complète à partir d’une distance de 8 mm par rapport à la sortie de tuyère (Figure III–19b). On peut alors penser qu’à partir de cette distance, il n’y a que des particules ou des agglomérats de particules inférieurs à 30  $\mu\text{m}$ , puisque l’hypothèse des gouttes de 30  $\mu\text{m}$  semble être moins plausible.

### III.2.2. Etude de l'injection de suspension par analyse d'images

Le paragraphe précédent sur l'interaction plasma-suspension a montré l'importance des fluctuations du jet de plasma sur la pénétration et la fragmentation de la suspension. La qualité et la reproductibilité du dépôt de zircone yttrée vont être fortement dépendantes du contrôle de la trajectoire des gouttes puis des particules résultantes. Le but de cette partie est d'établir des conditions opératoires pour homogénéiser la trajectoire des gouttes dans le jet de plasma. Le traitement des particules peut être adapté en jouant sur plusieurs paramètres ajustables du procédé SPS.

Un premier groupe de paramètres ajustables concerne l'injection de suspension avec :

- la vitesse d'injection de la suspension
- la charge massique en poudre de la suspension
- la granulométrie de la poudre
- le diamètre interne de l'injecteur
- la distance d'injection
- l'angle d'injection de la suspension

Concernant ce groupe de paramètres, seules les variations de la vitesse d'injection et du taux de charge massique ont été étudiées, les autres paramètres ayant été fixés par des études précédentes [59].

Les autres paramètres concernent la génération du plasma avec :

- le type de torche à plasma
- la composition des gaz plasmagènes
- l'intensité du courant d'arc de la torche

Deux types de torches (PTF4 et torche Labo) ont été testés avec différents mélanges plasmagènes et intensités de courant d'arc. Les torches Axial III de Northwest Mettech Corp et la torche Triplex de Sulzer Metco n'ont pas pu être testées puisque le laboratoire possède

seulement des générateurs de courant pour des torches conventionnelles. Les compositions de gaz plasmagènes étudiées sont celles définies au paragraphe III.1.4, Ar-He (30-30 L/min) à 700 A et Ar-H<sub>2</sub> (45-15 L/min) à 500 A.

Une méthode par traitement d'images (à l'aide du logiciel « Matrox Inspector 2.2 ») permet d'observer la trajectoire moyenne des gouttes de suspension en fonction des paramètres opératoires. L'idée est de superposer plusieurs images prises avec des conditions d'injection et de plasma fixes, pour observer la trajectoire moyenne des différentes gouttes de suspension. Cependant, quand on superpose plusieurs images, la forte luminosité du plasma masque celle de la suspension. Une étape préliminaire consiste donc à éliminer la luminosité du plasma sur chaque image. Pour cela deux filtres sont appliqués, d'abord un filtre « médian » qui permet d'éliminer le bruit, puis un second filtre, « vertical edge », qui élimine la luminosité du plasma par extraction des contours verticaux (cf Figure III-20), on obtient alors l'image de la Figure III-21b. Ensuite, les différentes images traitées (une dizaine) peuvent être superposées (addition de la valeur des pixels), on obtient alors une image qui est la somme de plusieurs images traitées (filtre médian + vertical edge). Sur cette dernière image obtenue, on applique un dernier filtre « sobel » pour extraire les contours des gouttes de suspension et on obtient alors une image finale (Figure III-21c et Figure III-20).



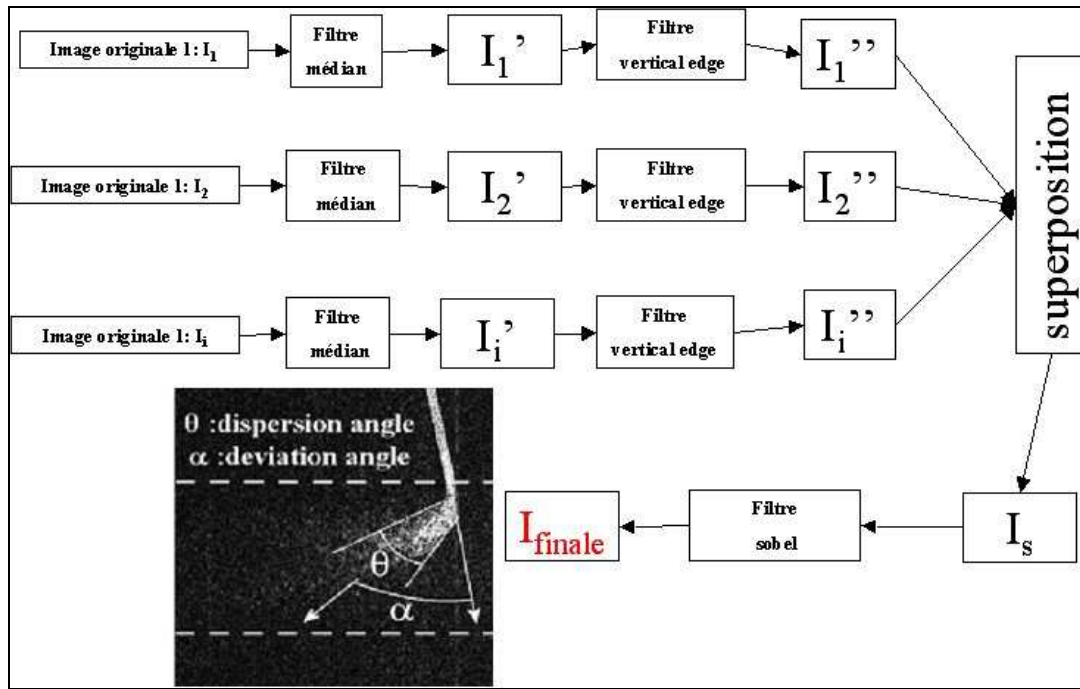


Figure III–20 : Protocole de traitement d’image effectué pour chaque condition expérimentale. Avec  $i=10$  en général ( $i$ , le nombre d’images).

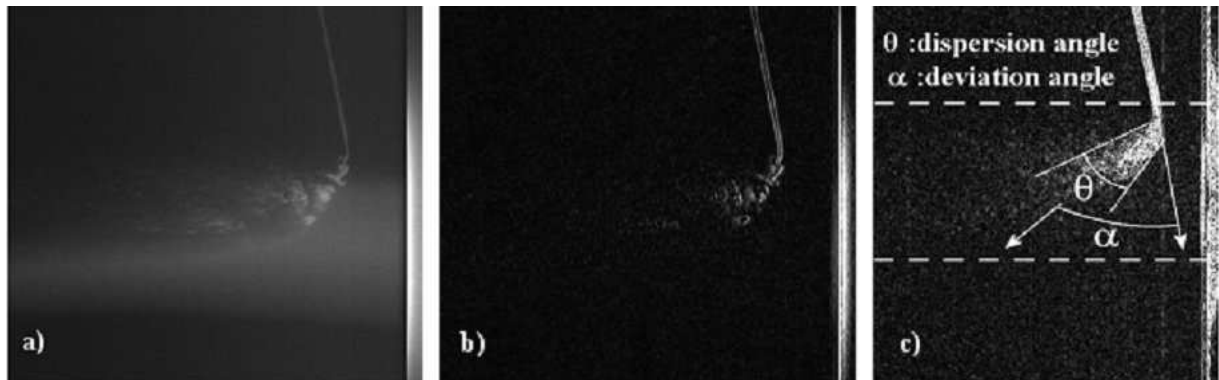


Figure III–21 : Protocole du traitement d’images, (a) image originale, (b) image après filtrage (médian + vertical edge), (c) résultat final de la superposition de plusieurs images traitées pour des paramètres fixes du procédé.

A partir de cette image finale (Figure III–21b), il est nécessaire de déterminer des paramètres mesurables afin d’évaluer la qualité de l’injection. Deux paramètres sont choisis (Figure III–21c), l’angle de dispersion du jet de liquide après sa pénétration dans le plasma,  $\theta$ , et son angle de déviation,  $\alpha$ . L’angle de déviation représente le degré de pénétration de la suspension dans le plasma. Cette déviation est proportionnelle au ratio entre la quantité de mouvement de la suspension «  $\rho_s v^2$  » et celle du jet de plasma «  $\rho_p u^2$  ». La dispersion (angle  $\theta$ )

est représentative de l'homogénéité du traitement des gouttes, une forte dispersion augmente la probabilité d'avoir des particules qui circulent en périphérie du jet de plasma. Ces particules subissent un traitement thermique et cinétique moins efficace, et augmentent la porosité du dépôt. Une injection de qualité peut être liée à un faible cône de dispersion près de l'axe du plasma.

Les deux angles sont mesurés à partir des barres blanches (qui délimitent les gouttes de suspension) de la Figure III-21c. Ces barres sont placées manuellement, l'incertitude associée à ces mesures d'angle dépend de la qualité de l'image, elle est donc assez élevée, de 10 à 20%. Le but n'est pas d'évaluer des angles parfaitement définis mais de comparer leurs évolutions en fonction de différents paramètres. Ces mesures étant effectuées tout au long des travaux par un même opérateur, les valeurs des angles peuvent être comparées entre elles.

#### Caractéristiques des filtres utilisés :

##### Filtre médian :

Il atténue les pixels isolés qui ont une valeur très différente de leur entourage. Le filtre médian est un filtre spatial qui calcule en chaque pixel la médiane des niveaux de gris des pixels de sa fenêtre, ce qui donnera le niveau de gris du pixel dans l'image filtrée. Ce filtre est bien adapté au filtrage du bruit impulsif, c'est-à-dire une dégradation de l'image où certains pixels deviennent aléatoirement soit blanc, soit noir.

##### Filtre passe-haut :

Il favorise les hautes fréquences spatiales comme les détails en effectuant une opération dérivée sur l'image. Chaque image est constituée de pixels (400×480) avec des valeurs comprises entre 0 (noir) et 255 (blanc). Le filtrage matriciel est une technique qui consiste à appliquer une matrice à chaque pixel de l'image à transformer. Les filtres passe-haut ont pour but d'augmenter le contraste et de mettre en évidence les contours. On définit un contour comme une discontinuité locale de l'intensité lumineuse. Différents filtres, « sobel » existent suivant l'orientation des fronts à mettre en évidence (vertical, horizontal, diagonal). Par exemple, le filtre « sobel » classique (cf Figure III-22) accentue les contours généraux, et le filtre « vertical edge » accentue les contours verticaux :

Filtre Sobel			Filtre Vert Egde		
1	2	1	-2	0	2
0	0	0	-2	0	2
-1	-2	-1	-2	0	2

Figure III-22 : Filtres matriciels pour le traitement d'images.

### III.2.2.1. Paramètres plasma de la torche PTF4

#### III.2.2.1.a. Plasma argon-hydrogène

La Figure III-23 présente l'interaction entre le jet de suspension et le plasma en fonction de la tension d'arc. L'angle de dispersion de la Figure III-23a correspondant à une tension élevée est de  $33^\circ$ , celui de la déviation du jet est de  $60,5^\circ$ . L'image de la Figure III-23b, montre la trajectoire moyenne des gouttes pour une faible tension d'arc, la dispersion des gouttes est plus large,  $64^\circ$ . Cette valeur élevée est probablement due aux fortes variations de la vitesse du plasma entre deux demi-périodes consécutives. En effet, avec un plasma fluctuant, la dispersion des trajectoires des gouttes est plus élevée.

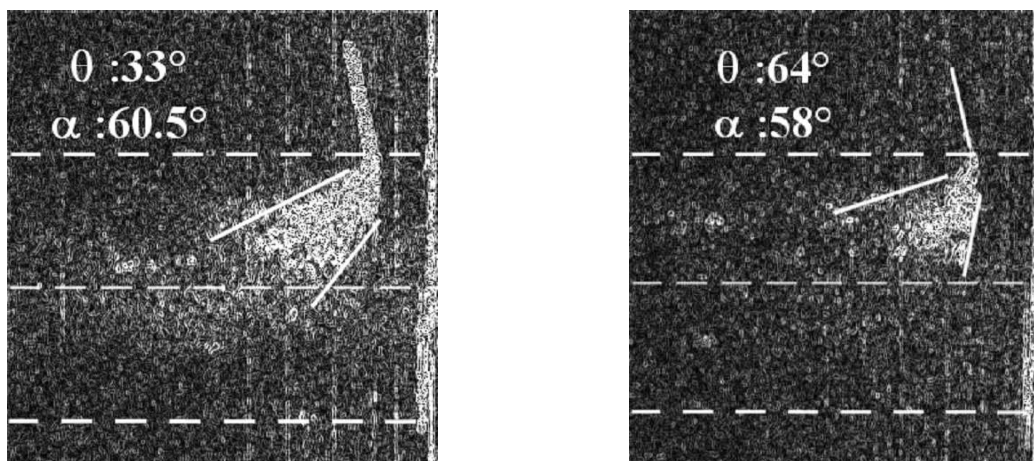


Figure III-23 : Interaction plasma-suspension, la suspension est chargée à 7% massique en poudre YSZ et injectée à 26,6 m/s. Temps d'ouverture de la caméra de 10  $\mu$ s. (a) niveau haut de tension, (b) niveau bas de tension.

La Figure III–23 confirme que, en utilisant un gaz Ar/H<sub>2</sub> (45/15 L/min), et en injectant une suspension (densité = 860 kg.m<sup>-3</sup>) à 26,6 m/s, les trajectoires des gouttes sont très hétérogènes. Les instabilités de l’arc de la torche induisent de fortes variations du cône de dispersion des gouttes. La probabilité d’avoir des gouttes et ensuite des particules qui circulent en périphérie du jet de plasma est donc augmentée. Dans ces conditions opératoires, les particules qui vont former le dépôt vont subir différents transferts thermiques et cinétiques selon leurs trajectoires dans le plasma, l’homogénéité de la microstructure du dépôt sera donc difficile à maîtriser. L’angle de déviation du jet,  $\alpha$ , ne présente pas de différence significative avec la variation de tension d’arc. Cependant, la mesure de l’angle de déviation de l’image (Figure III–23b), pour une faible tension d’arc, présente une forte incertitude due à la large dispersion des particules ( $\theta=64^\circ$ ). On remarque aussi, qu’aucune gouttelette contenue dans le cône de dispersion de la Figure III–23b, ne traverse l’axe de la torche, on peut donc considérer que la distribution des particules ne sera pas homogène dans toute la section du plasma.

#### ***III.2.2.1.b. Plasma argon-hélium***

L’interaction plasma-suspension pour un mélange plasmagène Ar/He est représentée à la Figure III–24. Le plasma Ar/He (30/30 L/min) est généré avec un courant d’arc de 700 A. Plusieurs images sont prises quelque soit le niveau de tension de la torche, et la Figure III–24 montre le résultat final obtenu avec le traitement d’images. L’utilisation de ce plasma Ar/He, qui est relativement stable, diminue de façon drastique le cône de dispersion à  $\theta=15^\circ$  (contre  $\theta=64^\circ$  pour un gaz Ar/H<sub>2</sub>).

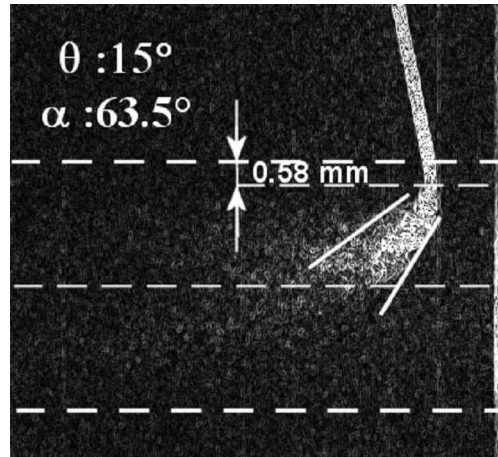


Figure III-24 : Interaction plasma-suspension pour un plasma Ar/He, la suspension est chargée à 7% massique en poudre et injectée à 26,6 m/s. Temps d'ouverture de la caméra de 10  $\mu$ s.

La profondeur de pénétration du jet de suspension avant fragmentation dans le plasma est plus importante avec l'Ar/He (0,58 mm) qu'avec l'Ar-H<sub>2</sub> (Figure III-24). Le jet de suspension n'est pas fragmenté dans la couche limite de gaz froid du plasma, cela veut dire que le nombre de Weber gazeux dans ces zones périphériques est assez faible (<100) et ne permet pas une fragmentation de type catastrophique. Les étapes de fragmentation et de vaporisation vont se faire plus près de l'axe du plasma. L'accélération et la fusion des particules se feront ensuite de façon plus homogène dans la section du plasma. L'angle de déviation de la suspension est de 63,5°, cette valeur est légèrement plus élevée qu'avec un plasma Ar/H<sub>2</sub> (Figure III-23). En effet, la vitesse moyenne du plasma Ar/He est plus élevée que celle d'Ar/H<sub>2</sub>. De plus, les gouttes pénètrent plus près de l'axe du plasma, leurs déflexions axiales associées sont donc un peu plus élevées.

### III.2.2.2. Paramètres d'injection

#### III.2.2.2.a. Vitesse d'injection (suspension chargée à 7% masse)

##### Argon-hydrogène :

En projection SPS, compte tenu des étapes de fragmentation et de vaporisation du solvant, la quantité «  $\rho_s v_s^2$  » de la suspension doit être plus élevée que celle du plasma, mais le ratio entre ces deux quantités n'est pas clairement défini. De plus, le «  $\rho_s v_s^2$  » de la suspension

diminue en s'approchant de l'axe du plasma, et en même temps la force de cisaillement appliquée par le plasma augmente. Il est important d'ajuster la vitesse d'injection en fonction des propriétés du plasma et de la suspension. Dans cette partie, deux vitesses d'injection sont testées (Figure III-25), 26,6 m/s et 33,5 m/s, ces vitesses correspondent à des pressions des réservoirs de 0,4 MPa et 0,6 MPa.

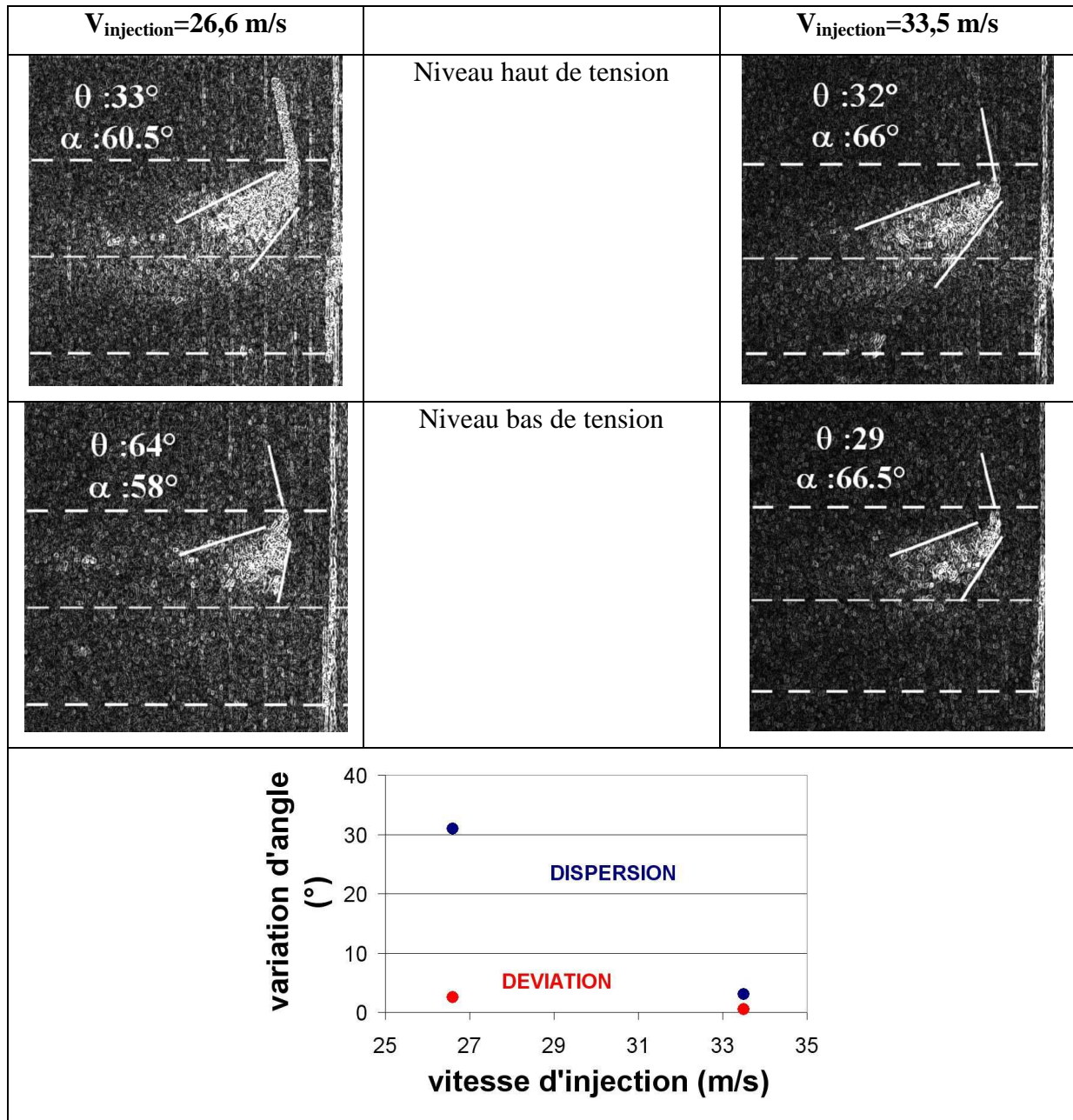


Figure III-25 : Evolution de l'interaction plasma-suspension avec la vitesse d'injection. Paramètres plasma Ar-H<sub>2</sub> (45-15 L/min) 500 A ( $\bar{V}=60\text{V}$   $\Delta V=60\text{V}$ ). La suspension est chargée à 7% massique en poudre YSZ.  $\theta$ : angle de dispersion,  $\alpha$ : angle de déviation.

On peut voir différents comportements de la suspension en fonction de la vitesse d'injection. En augmentant celle-ci, on observe une diminution de l'angle de dispersion de 64° à 29° pour un niveau bas de tension. L'augmentation de la vitesse d'injection dans un plasma fluctuant permet de diminuer les variations du cône de dispersion en fonction de la tension d'arc. Avec une vitesse d'injection de 33,5 m/s, le cône de dispersion des gouttes est plus près de l'axe du plasma, la contrainte de cisaillement est plus importante, l'angle de déviation du liquide est donc plus fort,  $\alpha=66^\circ$ . Le graphique de la Figure III-25 montre une diminution de la variation des deux angles avec l'augmentation de la vitesse. L'ajustement de la vitesse d'injection stabilise la trajectoire des gouttes de suspension. Avec une vitesse du jet de liquide de 26,6 m/s, la quantité « $\rho_s v_s^2$ » est de 0,61 MPa, et elle augmente de 60% (0,96 MPa) pour une vitesse de 33,5 m/s. La vitesse du plasma,  $u$ , est dépendante de la tension d'arc,  $V$ , de la torche :

$$u = \frac{\eta VI}{\rho_a S} \left( \frac{\gamma - 1}{\gamma} \right) [88] \quad \text{Équation III-3}$$

Le plasma Ar/H<sub>2</sub> montre d'importantes variations de tension, entre 40V et 100V avec une fréquence de l'ordre de 5 kHz. Dans le plasma le « $\rho_p u$ » est quasi constant [58], et la contrainte de cisaillement appliquée par le plasma « $\rho_p u^2$ » varie pratiquement comme la vitesse et donc la tension d'arc. La quantité de mouvement, 0,61 MPa, pour une vitesse d'injection de 26,6 m/s est peut être trop faible pour permettre une bonne pénétration de la suspension quand la tension d'arc du plasma Ar/H<sub>2</sub> est de 100 V (fort  $\rho_p u^2$ ). Donc pendant ce niveau haut (~100 V) beaucoup de gouttes de suspension se trouvent près de la périphérie supérieure du jet de plasma, ensuite dans la demi-période suivante (~ 40 V) le cône de dispersion est plus large (Figure III-25,  $\theta=64^\circ$ ) de par ces gouttelettes en périphérie haute du plasma.

La Figure III-26 représente un schéma explicatif de l'interaction entre le plasma et le jet de suspension pour les deux vitesses d'injection.

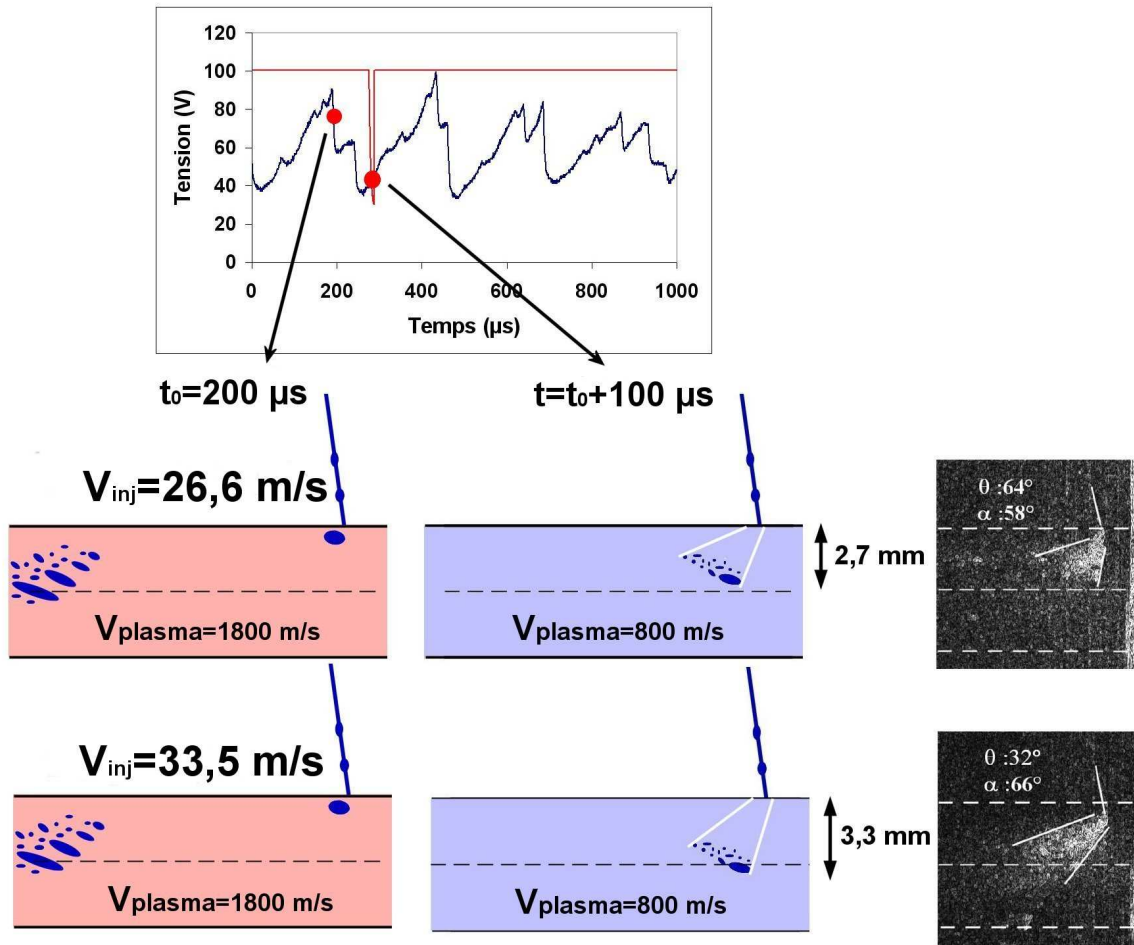


Figure III-26 : Schéma explicatif de l'injection de suspension en fonction de la vitesse du jet de suspension.

A  $t_0=200 \mu\text{s}$ , la tension d'arc est d'environ 80 V, le plasma présente une vitesse et une enthalpie élevées, cette bouffée chaude de plasma va balayer en aval les différentes gouttelettes de suspension qui se trouvent au voisinage de l'axe du plasma. A cet instant,  $t_0$ , un nuage de suspension rentre dans le plasma à la fin de cette bouffée chaude de plasma. On va s'intéresser maintenant seulement à l'évolution de ce nuage sans prendre en compte l'arrivée des autres nuages successifs. Au bout de  $100 \mu\text{s}$ , le nuage de suspension a subi un taux de fragmentation identique par l'écoulement plasma, quelque soit la vitesse du liquide injecté. Ce taux de fragmentation est représenté par la longueur d'extension du nuage, donc par la distance entre la tête et la queue du nuage. La queue du nuage ayant une composante de vitesse axiale plus grande que la tête, la forme ellipsoïdale de l'ensemble du nuage est inclinée suivant le taux de fragmentation (Figure III-26). Sachant que la composante verticale de la vitesse d'injection est conservée dans le plasma, quand on injecte un nuage à  $26,6 \text{ m/s}$ ,



sa tête parcourt environ 2,7 mm en direction de l'axe du plasma. Par contre la tête d'un nuage injecté à 33,5 m/s parcourt 3,3 mm vers l'axe du jet de plasma. A «  $t=t_0+100 \mu s$  », la fragmentation des nuages est identique quelque soit la vitesse d'injection, mais les distances parcourues sont différentes. Le schéma de la dispersion des nuages de la Figure III-26 pour une bouffée froide de plasma permet de retrouver le comportement (variation de l'angle de dispersion) observé avec les images réelles en fonction de la vitesse d'injection.

#### Argon-hélium :

La Figure III-27a montre que l'injection à 26,6 m/s avec un plasma peu fluctuant comme l'Ar/He est déjà relativement stable. Cependant, l'effet de l'augmentation de la vitesse de la suspension lors de la pénétration dans le plasma est présenté avec la Figure III-27b.

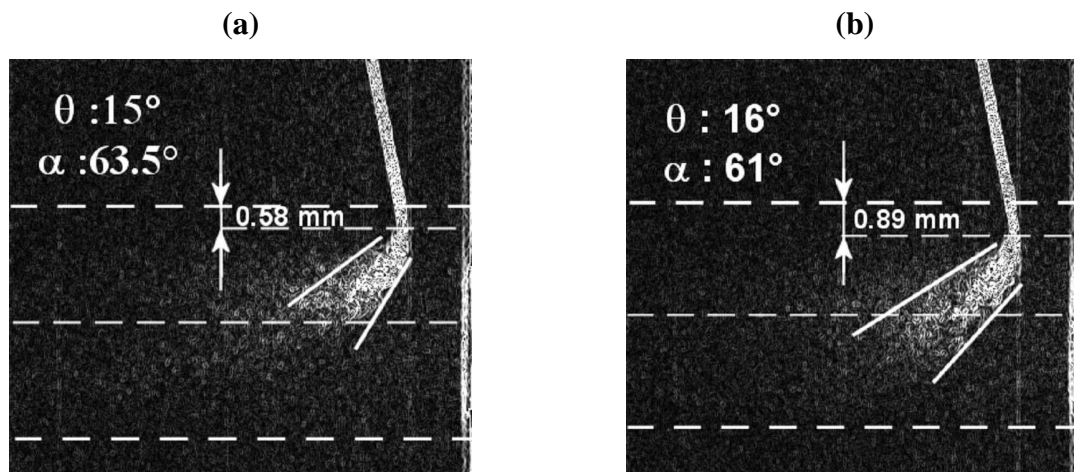


Figure III-27 : Evolution de l'interaction plasma-suspension avec la vitesse d'injection. Paramètres plasma Ar-He (30-30 L/min) 700 A ( $\bar{V}=40 \text{ V } \Delta V=12\text{V}$ ). La suspension est chargée à 7% massique en poudre.(a) Vitesse d'injection de la suspension de 26,6 m/s. (b) Vitesse d'injection de la suspension de 33,5 m/s.

Avec l'utilisation de ce plasma, les fluctuations de tension sont fortement réduites,  $\Delta V=12 \text{ V}$  (contre  $\Delta V=60 \text{ V}$  avec Ar/H<sub>2</sub>), la vitesse qui varie comme la tension d'arc du plasma est quasi constant en fonction du temps, dans ce cas, l'interaction plasma-suspension ne dépend pas des faibles variations de tension d'arc, mais de la tension moyenne, soit  $\bar{V}=40 \text{ V}$ . L'angle de dispersion reste constant en augmentant la vitesse d'injection, la trajectoire des gouttes reste homogène quelque soit la vitesse de la suspension. L'image avec l'interaction plasma-suspension à 33,5 m/s montre que le jet de liquide pénètre plus profondément dans la couche limite de gaz froid du plasma, à 0,89 mm. La suspension va

donc se fragmenter plus près de l'axe du plasma. Le pourcentage de particules qui ont des trajectoires traversant l'axe du plasma doit être plus élevé, au détriment des particules qui voyagent en périphérie du plasma. La distribution des particules dans la section du plasma lors de l'injection semble être homogène avec une vitesse d'injection élevée.

### III.2.2.2.b. Charge massique en poudre ( $V_{inj}=26,6$ m/s)

La fragmentation est un phénomène complexe qui contrôle le traitement de la goutte dans le plasma. Deux forces principales permettent d'évaluer la fragmentation des gouttes dans un écoulement de plasma : la force aérodynamique et la force de tension de surface. Avec l'augmentation du taux de charge de la suspension, la tension de surface de la suspension varie, comme nous l'avons mesurée, très faiblement :  $\sigma$ (éthanol) :  $23,13 \pm 0,01$  mN/m,  $\sigma$ (suspension à 7%masse) :  $23,23 \pm 0,01$  mN/m et,  $\sigma$ (suspension à 20%masse) :  $23,39 \pm 0,01$  mN/m. D'après ces mesures de tension de surface, on peut dire que le nombre  $We_G$  reste quasiment constant avec le taux de charge de la suspension.

Dans le cas de suspensions concentrées en particules, les interactions géométriques et hydrodynamiques entre particules doivent être prises en compte, et ceci provoque une augmentation de la viscosité. Pour une suspension, la viscosité va dépendre de la fraction volumique occupée par la phase solide. La relation de Krieger-Dougherty peut être utilisée pour estimer la viscosité d'une suspension de sphères rigides [84] :

$$\mu_L = \mu_0 \left( 1 - \frac{\phi}{\phi_m} \right)^{-[\mu]\phi_m} \quad \text{avec } [\mu]\phi_m = 5/2 \quad \text{Équation III-4}$$

$\phi_m$ , la valeur limite de la fraction volumique occupée par la phase solide, ici égale à 1.

$\mu_0$ , la viscosité du solvant, Pa.s

$\phi$ , fraction volumique occupée par la phase solide, entre 0 et 1.

Le paramètre essentiel qui va dépendre du pourcentage massique de poudre dans le solvant est la viscosité de la suspension. Le taux de fragmentation en fonction du taux de charge va donc directement être lié au nombre d'Ohnesorge  $Z = \frac{\mu_L}{\sqrt{\rho_L \cdot d_L \cdot \sigma_L}}$ . Plus la viscosité

est élevée plus ce nombre est élevé, et les processus de fragmentation sont alors retardés. L'effet de la charge massique de la suspension sur la formation de gouttes issues d'un orifice circulaire a été étudié [85], et un exemple de résultat est montré sur la Figure III-28.

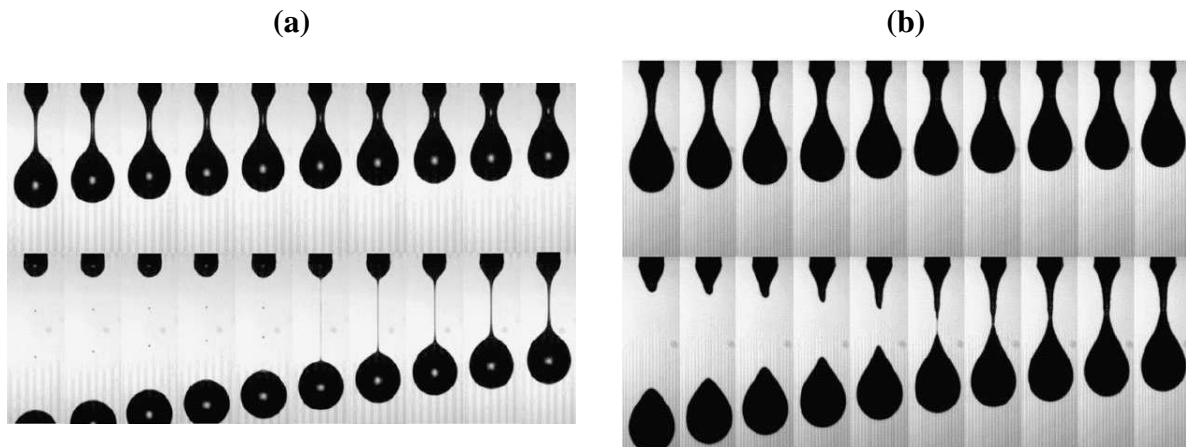


Figure III-28 : Formation de gouttes issues d'un orifice circulaire de 0,16 cm de diamètre. **(a)** sans particules dans le solvant, **(b)** avec 30% de particules en volume ( $d=106-125 \mu\text{m}$ )[85].

Les observations montrent l'effet stabilisant de l'augmentation du taux de charge. La présence d'un taux élevé de particules dans le filament liquide de connexion augmente la résistance à la striction et diminue sa longueur de rupture. Il a été observé que l'augmentation du taux de charge avait un effet stabilisant sur le jet de liquide.

#### Argon-hydrogène:

La Figure III-29 présente l'évolution de la trajectoire de la suspension dans un plasma Ar-H<sub>2</sub> en fonction du taux de charge de la suspension en poudre de zircone yttrée.

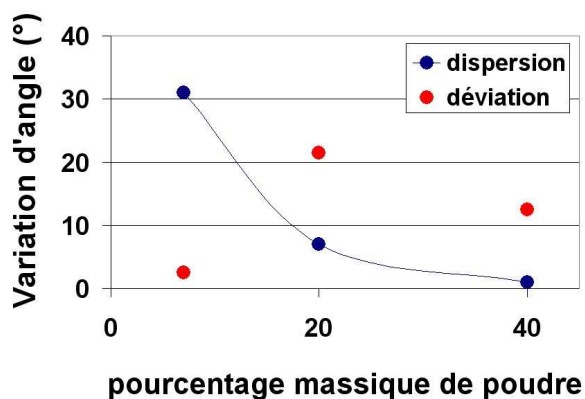
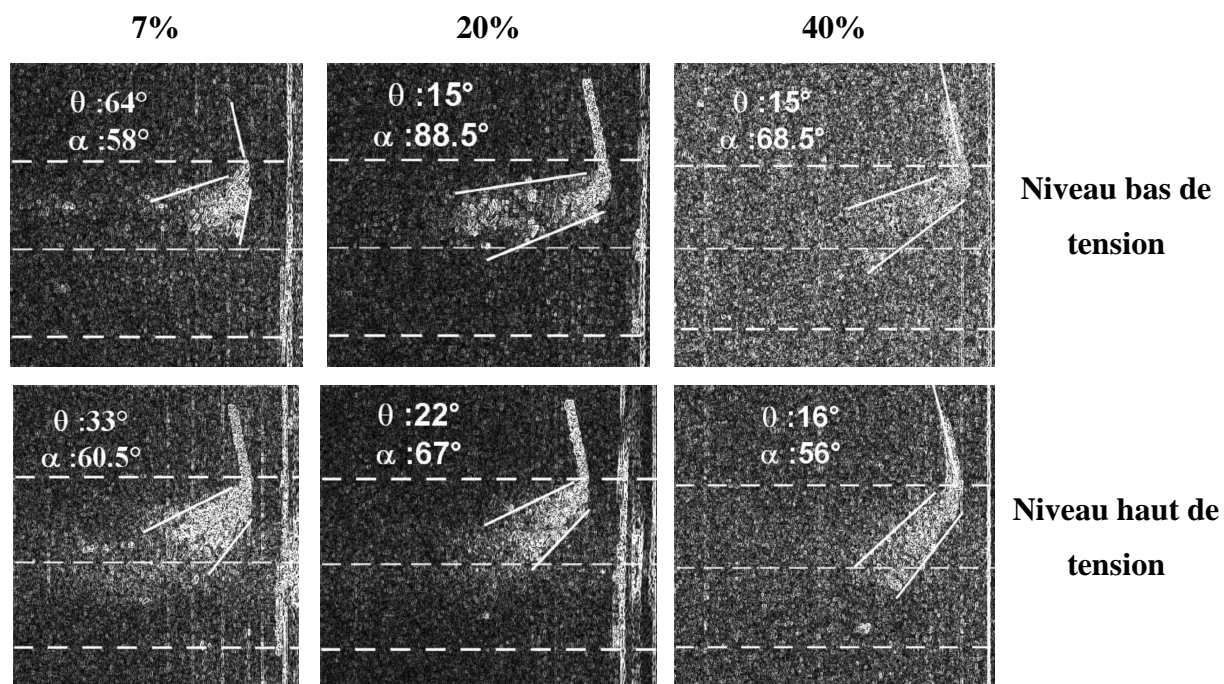


Figure III-29 : Evolution de l'interaction plasma-suspension avec le taux de charge en poudre de la suspension. Paramètres plasma Ar-H<sub>2</sub> (45-15 L/min) 500 A ( $\bar{V}=60V$   $\Delta V=60$  V). Vitesse d'injection de 26,6 m/s.  $\theta$  : angle de dispersion,  $\alpha$  : angle de déviation.

Quand le pourcentage de poudre dans la suspension augmente le principal résultat que l'on observe est la diminution de la variation de l'angle de dispersion en fonction de la tension d'arc (cf graphique Figure III-29). Pour un niveau bas de tension, l'angle de dispersion passe de 64° à 15°, et pour un haut niveau de tension il diminue de 33° à 16°. La diminution du cône de dispersion est représentative de l'homogénéité de traitement des gouttes dans le plasma. Quand on augmente la quantité de poudre dans le solvant, la viscosité et la masse volumique de la suspension augmentent. L'élargissement du cône de dispersion est représentatif du taux de fragmentation en fonction de la pénétration de la suspension, et ce

taux semble diminuer avec l'augmentation des propriétés rhéologiques de la suspension (viscosité, masse volumique).

Cependant, aucune tendance n'est observée avec l'angle de déviation. La déviation des particules va dépendre d'abord de la quantité de mouvement de la suspension,  $\rho_s v_s^2$ , or cette quantité varie fortement avec la vitesse et peu avec la masse volumique de la suspension. L'interaction entre la goutte de suspension et le plasma va dépendre de la section de la goutte, et donc de sa fragmentation. La force qui permet l'accélération de la goutte par le plasma est proportionnelle à la quantité de mouvement du plasma multipliée par la section de la goutte. La déviation du cône de dispersion n'est pas facilement explicable du fait de différents phénomènes antagonistes :

- L'augmentation de la quantité de mouvement des gouttes (taux de charge) retarde leur accélération dans la direction du plasma  $\rightarrow v_x$  diminue.
- L'augmentation de la viscosité retarde les phénomènes de fragmentation, les gouttes sont plus grosses et la force qu'applique le plasma sur cette goutte est plus forte  $\rightarrow v_x$  augmente.
- La suspension se fragmente plus tard près de l'axe du plasma et la vitesse de l'écoulement est alors plus élevée  $\rightarrow v_x$  augmente.

Lors de la fabrication d'une suspension chargée à 40% en poudre, sa stabilisation est plus difficile à contrôler (sédimentation plus élevée), et lors de la projection de cette suspension, les colmatages de l'injecteur sont plus fréquents. Compte tenu de ces différents critères la charge massique n'excédera pas 20% pour la formation des dépôts de zircone dans le chapitre suivant.

#### Argon-hélium:

La Figure III-30 présente l'angle de déviation et de dispersion pour deux taux de charge de la suspension, 7 et 20% en poudre de zircone yttrée. Les propriétés de la suspension ont peu d'influence sur la déviation de l'ensemble du jet. La variation de l'angle de dispersion augmente avec le taux de charge, alors qu'avec le précédent plasma Ar-H<sub>2</sub> le phénomène est inverse.

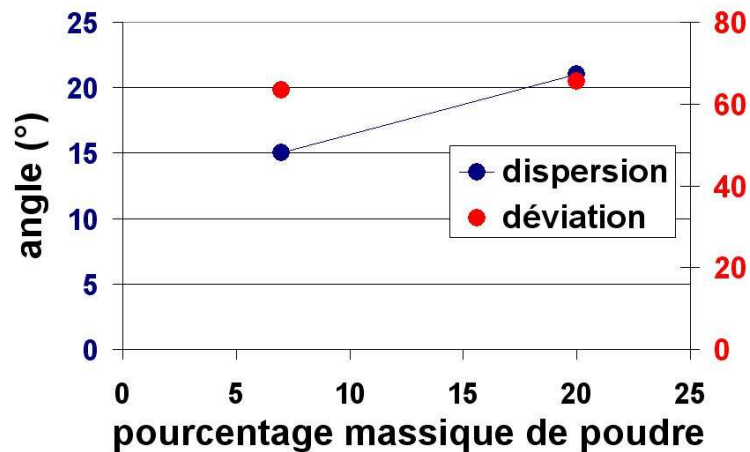


Figure III-30 : Evolution des angles de dispersion et déviation pour deux suspensions chargées à 7% et 20% en poudre de zircon. Paramètres plasma Ar-He (30-30 L/min) 700 A ( $\bar{V}=40$  V  $\Delta V=12$  V).

La différence de comportement entre les deux plasmas peut provenir du fait que le plasma Ar-He possède une vitesse plus élevée et non fluctuante. Il est possible que la fragmentation soit contrôlée majoritairement par l'écoulement plasma Ar-He et non pas par les propriétés de la suspension. Dans ce cas, le taux de fragmentation reste le même avec une suspension chargée à 7 ou 20% en poudre, et l'augmentation de la quantité de poudre à traiter provoque une augmentation du cône de dispersion. Il est donc possible d'observer l'injection de suspension en fonction de différents paramètres, mais les processus qui contrôlent la fragmentation d'une goutte de suspension dans un écoulement plasma ne sont pas encore clairement identifiés du fait de la complexité et de la multiplicité des phénomènes.

### III.2.3. Conditions retenues avec la torche PTF4

Le Tableau III-3 résume les différents résultats obtenus avec la méthode de traitement d'images. Quand la charge de la suspension est augmentée, avec l'utilisation d'un plasma Ar/H<sub>2</sub>, la dispersion des particules diminue. L'augmentation de la charge de la suspension à un effet stabilisant sur les trajectoires des gouttes en fonction de la tension d'arc.

Avec un plasma Ar/He, la dispersion du liquide est déjà stabilisée (comparée avec le mélange Ar-H<sub>2</sub>), on observe alors un phénomène différent avec l'augmentation du taux de

charge. Le jet étant stable en fonction de la tension d'arc avec une suspension chargée à 7%masse en poudre, l'augmentation de la charge (20%masse) provoque un léger élargissement du cône de dispersion, puisqu'il y a un nombre plus grand de particules à traiter.

	%mass de poudre	Vitesse d'injection (m/s)	Niveau de tension	Angle de déviation (°)	Angle de dispersion (°)
Ar/H <sub>2</sub> (45/15 slm) 500A	7	26,6	N bas	57	64
	7	26,6	N haut	60,5	33
Ar/H <sub>2</sub> (45/15 slm) 500A	7	33,5	N bas	66,5	29
	7	33,5	N haut	66	32
Ar/H <sub>2</sub> (45/15 slm) 500A	20	26,6	N bas	88,5	15
	20	26,6	N haut	67	22
<b>Ar/H<sub>2</sub> (45/15 slm) 500A</b>	<b>20</b>	<b>33,5</b>	N bas	<b>65</b>	<b>24</b>
	<b>20</b>	<b>33,5</b>	N haut	<b>68</b>	<b>26</b>
Ar/H <sub>2</sub> (45/15 slm) 500A	40	26,6	N bas	68,5	15
	40	26,6	N haut	56	16
Ar/He (30/30 slm) 700A	7	26,6		63,5	15
Ar/He (30/30 slm) 700A	7	33,5		61	16
Ar/He (30/30 slm) 700A	20	26,6		65,5	21
<b>Ar/He (30/30 slm) 700A</b>	<b>20</b>	<b>33,5</b>		<b>58</b>	<b>20</b>

Tableau III-3 : Récapitulatif des résultats d'analyse d'images avec la torche PTF4. Les paramètres de tir choisis lors de la réalisation des dépôts (Chapitre IV) sont en rouge.

L'augmentation du taux de charge de la suspension a un autre effet important : le rendement du dépôt passe de 17% (suspension à 7%masse) à 30% (suspension à 20%masse), le temps et le coût de la projection est donc plus faible.

Cette étude a permis de déterminer des conditions opératoires pour optimiser la trajectoire de la suspension lors de l'injection dans le plasma. Deux conditions opératoires sont donc retenues pour la formation des dépôts de zircone :

**Condition 1** : Pour la condition sélectionnée avec un *plasma Ar/H<sub>2</sub>*, les paramètres sont les suivants : **charge de 20%**massique en poudre, vitesse d'*injection de 33,5 m/s*, et torche de projection PTF4.

**Condition 2** : La deuxième condition concerne un *plasma Ar/He* avec les paramètres suivants : **charge de 20%**massique en poudre, vitesse d'*injection de 33,5 m/s*, et torche de projection PTF4.

Avec ces conditions, le traitement du liquide étant homogénéisé, la différence de microstructure qui sera observée entre les conditions de tir 1 et 2 dépendra seulement du fonctionnement de la torche avec, soit un plasma Ar-He, soit un plasma Ar-H<sub>2</sub>.

#### III.2.4. Comparaison torche PTF4/Laboratoire

Deux types de torches de projection ont été utilisés pour étudier l'influence de leurs conceptions sur la qualité de l'injection. Il existe plusieurs différences entre ces deux torches. D'abord, les gaz de la torche PTF4 sont introduits dans la chambre d'arc par une bague percée de 16 trous de diamètre 1 mm, inclinés à 45°, ce qui permet une injection avec une composante azimutale sur la vitesse du gaz. Le gaz est ensuite accéléré entre la cathode et l'anode, l'espace formé par ces deux électrodes forme un canal convergent/divergent (cf Figure III-31). L'arrivée des gaz dans la tuyère, pour la torche « laboratoire », se fait de manière axiale par l'intermédiaire d'une bague percée de 12 trous de diamètre 0,8 mm, l'espace formé par les électrodes qui permet d'accélérer le gaz, est un canal droit de 1,1 mm de diamètre. Dans les deux torches, le demi-angle de la pointe de cathode est de 20°. Les signaux de tension d'arc obtenus avec les deux torches pour des mélanges plasmagènes Ar/He (30/30 L/min) à 700 A et Ar/H<sub>2</sub> (45/15 L/min) à 500A sont présentés ci-dessous (Figure III-31).



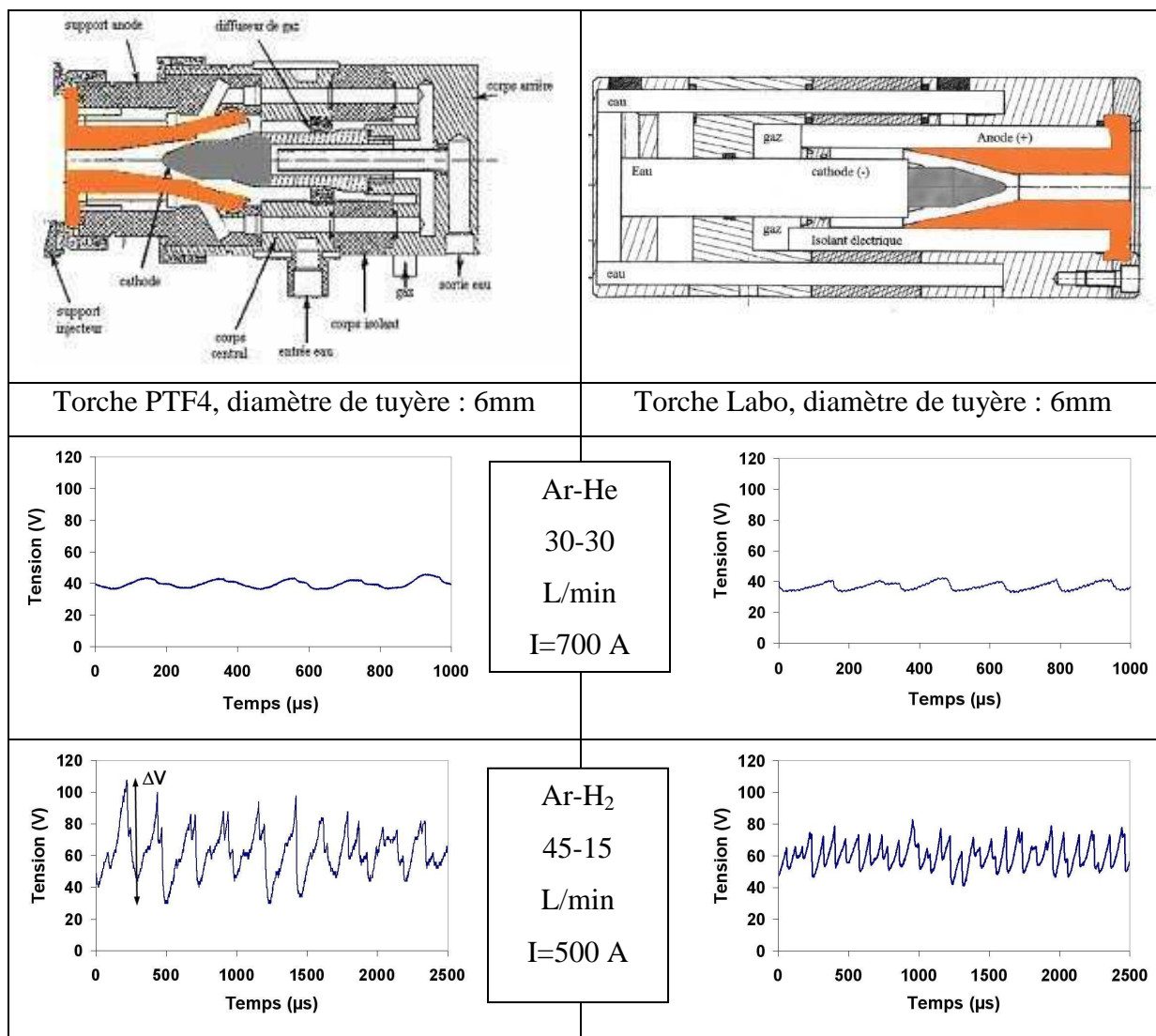


Figure III-31 : Comparaison des signaux de tensions pour une torche de projection PTF4 (à gauche) et laboratoire (à droite).

La tension d'arc moyenne du plasma Ar-H<sub>2</sub> de la torche « Laboratoire » est de 58V avec un  $\Delta V=40$  V ( $\Delta V=60$  V avec la PTF4 et un plasma Ar/H<sub>2</sub>). La période des fluctuations est d'environ 100  $\mu s$  (contre 200  $\mu s$  avec Ar-H<sub>2</sub>), et le temps nécessaire à la particule pour venir s'écraser sur le substrat peut alors devenir supérieur à la période du plasma. Le traitement des particules devient donc moins dépendant des fluctuations de tension de l'arc avec une torche « Labo », puisque sa fréquence de fluctuation augmente. De plus, les amplitudes des variations de tension sont plus faibles, on peut donc espérer avoir une meilleure homogénéisation de la trajectoire des particules avec l'utilisation de la torche laboratoire. Pour vérifier cette hypothèse, une étude sur l'injection de suspension similaire à celle effectuée avec la torche précédente « PTF4 » a été menée.

L'étude sur l'interaction entre le jet de suspension et le plasma a été limitée avec l'utilisation d'une suspension chargée à 20% en masse de poudre. En effet, les résultats précédents ont montré un traitement du liquide moins homogène en général avec une suspension chargée à 7% en masse.

La Figure III-32a montre un exemple des résultats d'analyse d'images sur l'injection de suspension avec une torche laboratoire. Une comparaison peut être effectuée avec la torche PTF4, grâce à la Figure III-32b.

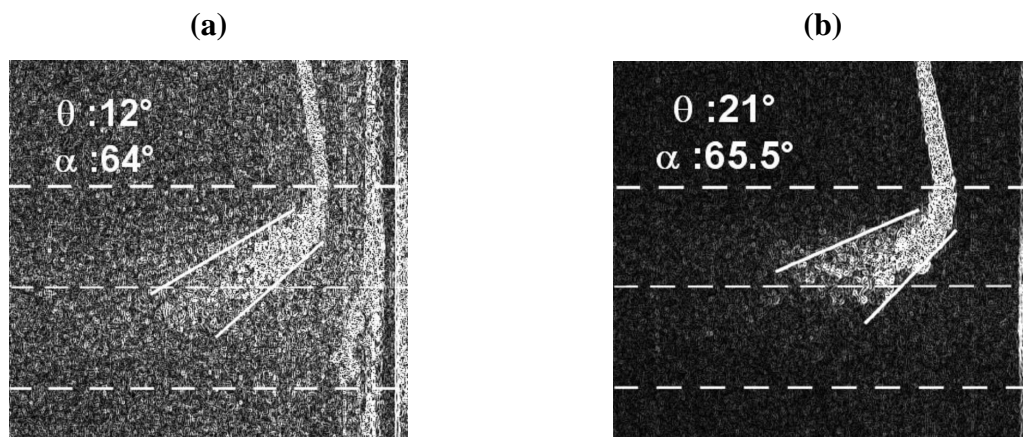


Figure III-32 : Interaction plasma-suspension pour le gaz Ar/He (30/30 L/min) à 700 A, la suspension est chargée à 20% massique en poudre et injectée à 26,6 m/s. Temps d'ouverture de la caméra de 10  $\mu$ s. (a) torche laboratoire, (b) torche PTF4.  $\theta$ : angle de dispersion,  $\alpha$  : angle de déviation.

Le plasma Ar/He est généré avec la torche laboratoire pour un courant d'arc de 700A, sa tension moyenne est de 36,6 V avec des fluctuations d'amplitude  $\Delta V=12$  V (PTF4 : Ar-He  $\Delta V=12$  V). La période des fluctuations du plasma est d'environ 150  $\mu$ s (200 $\mu$ s avec un plasma Ar/He et une torche PTF4), on diminue donc légèrement l'importance de ces oscillations de tension sur la trajectoire des gouttes de suspension. L'angle de dispersion des particules diminue de 21° à 12° (Figure III-32), et l'angle de déviation reste assez constant. La suspension pénètre plus près de l'axe de la torche laboratoire et la forme du cône de dispersion est différente, elle se rapproche d'un cylindre. La diminution de l'angle de dispersion signifie que la fragmentation est moins efficace, comme les propriétés de la suspension sont constantes, on peut penser que le nombre de Weber gazeux est plus faible le long du rayon du plasma. Si les propriétés de la suspension sont constantes, le

$W_{eG} = \frac{\rho_g(u-v_L)^2.dL}{\sigma_L}$  est proportionnel à la quantité «  $\rho_p.u^2$  » de l'écoulement plasma, on peut

donc supposer que cette quantité est plus faible avec la torche laboratoire. La vitesse moyenne de l'écoulement du plasma,  $u$ , peut être évaluée en fonction de l'enthalpie massique du gaz,  $h$  :

$$u = \frac{\dot{m}_g}{\rho_a \cdot S} \times \left( \frac{\gamma - 1}{\gamma} \right) \times h \quad \text{Équation III-5}$$

L'enthalpie massique du plasma est mesurée pour chaque expérience en effectuant un bilan thermique sur le circuit d'eau de refroidissement de la torche. A débit et composition de gaz constants, l'enthalpie massique avec la torche laboratoire est toujours plus faible que celle avec la torche PTF4. Par exemple, l'enthalpie du plasma de la Figure III-32b (torche PTF4) est de 18,2 MJ/kg, alors que celle de la Figure III-32a (torche labo) est de 14 MJ/kg. La vitesse du plasma avec la torche laboratoire est toujours plus faible, donc la fragmentation du liquide injectée associée au  $We_G$  est plus faible, ceci induit un rétrécissement du cône de dispersion (cf Figure III-32a).

La différence de fragmentation entre ces deux torches peut être aussi due à des différences de profil de vitesses entre les deux torches fonctionnant à l'Ar/He. Les profils de vitesses vont dépendre également de l'état d'usure de la pointe de cathode : une cathode neuve possède généralement une extrémité lisse et pointue, cette géométrie augmente l'effet Maecker, l'arc est donc plus constricté dans la zone cathodique, il en résulte un profil de vitesse plus étroit, avec un maximum relativement élevé sur l'axe de la torche. L'usure de la cathode provoque un arrondissement de la pointe et donc une diminution de l'effet Maecker réduisant la surpression dans cette zone, les profils de vitesse se trouvent donc plus aplatis. Les deux torches n'ayant pas la même usure des électrodes, les profils de vitesse doivent être différents.

				Torche: PTF4		Torche: Labo	
	%mass de poudre	Vitesse d'injection (m/s)	Niveau de tension	Angle de déviation (°)	Angle de dispersion (°)	Angle de déviation (°)	Angle de dispersion (°)
Ar/H <sub>2</sub> (45/15 slm) 500A	20	26,6	N bas	88,5	15	59,5	19
	20	26,6	N haut	67	22	61	10
Ar/H <sub>2</sub> (45/15 slm) 500A	20	33,5	N bas	65	24	62,5	13
	20	33,5	N haut	68	26	48,5	11
Ar/He (30/30 slm) 700A	20	26,6		65,5	21	64	12
Ar/He (30/30 slm) 700A	20	33,5		58	20	60	8

Tableau III-4 : Récapitulatif des différents résultats du traitement d'images pour les deux torches de projection. Les paramètres de tir choisis lors de la réalisation des dépôts (Chapitre IV) sont en rouge.

Les résultats généraux d'analyse d'images (cf Tableau III-4) montrent une diminution de l'angle de dispersion quelque soit le niveau de tension (Ar-H<sub>2</sub>) et le type de plasma. L'angle de déviation diminue avec la torche laboratoire. La vitesse du plasma étant plus faible, la composante de la vitesse axiale des gouttes de suspension imposée par le jet de plasma est plus faible ( $V_x(T.labo) < V_x(T.PTF4)$ ). Les trajectoires des particules ne seront donc pas les mêmes suivant la torche qui sera utilisée. Des dépôts seront ensuite réalisés avec la torche laboratoire et avec les gaz plasmagènes Ar-He et Ar-H<sub>2</sub> du Tableau III-4 (paramètres de projection en rouge), la vitesse d'injection étant fixée à 33,5 m/s.

### III.3. Transfert thermique et temps caractéristiques

#### III.3.1. Evaluation du flux thermique transféré par une torche de projection

Le procédé SPS « Suspension Plasma Spraying », permet d'obtenir des couches denses (~5% de porosité) avec de faibles épaisseurs (quelques dizaines de  $\mu\text{m}$ ), cependant la qualité des dépôts reste fortement dépendante d'un grand nombre de paramètres de fonctionnement. Notamment, du fait de leur faible inertie thermique, les particules fondues ont tendance à se refroidir très rapidement ce qui impose d'opérer la projection à faible distance de tir (40 à 50 mm). Le dépôt en cours d'élaboration est alors soumis au flux thermique de la torche qui, dans les conditions opératoires du procédé, peut atteindre quelques dizaines de  $\text{MW}/\text{m}^2$ . Il n'est donc pas exclu que, dans certaines conditions, ce flux permette, par « post traitement », de densifier par frittage le dépôt déjà formé [69]. Plus probablement, les variations de la température de surface sous impact thermique conditionnent la cinétique de refroidissement des particules fondues qui s'y déposent et il est important de pouvoir en estimer l'amplitude, sachant que la durée de ces transitoires, de l'ordre de quelques millisecondes, reste grande devant les temps caractéristiques relatifs aux particules individuelles.

Si on note,  $q_w$ , la densité du flux transmis par unité surface pendant  $\delta t$  et,  $e$ , l'effusivité du matériau, l'évaluation approximative de l'amplitude  $\Delta T$  de la température donne [86] :

$$\Delta T = \frac{2q_w}{e} \sqrt{\frac{\delta t}{\pi}} \quad \text{Équation III-6}$$

Le laps de temps,  $\delta t$ , pendant lequel le flux est transmis en un point de la surface dépend de la vitesse de déplacement de la torche par rapport au dépôt et de l'extension de l'impact du jet à la paroi. Lorsqu'on passe d'un substrat métallique, en début de tir, à une surface « céramique » pour un dépôt en cours de formation, l'effusivité diminue et on conçoit que l'amplitude  $\Delta T$  varie à son tour dans certaines proportions, du fait de l'évolution de la

nature du matériau. Il reste à évaluer  $q_w$ , et surtout à estimer l'influence des paramètres de fonctionnement de la torche sur la valeur du flux.

### III.3.1.1. Mesure du flux transféré

La puissance transférée au substrat est évaluée selon l'expression :

$$P_{cu} = \frac{m_{cu} c_p \Delta T}{\Delta t}$$

Équation III-7

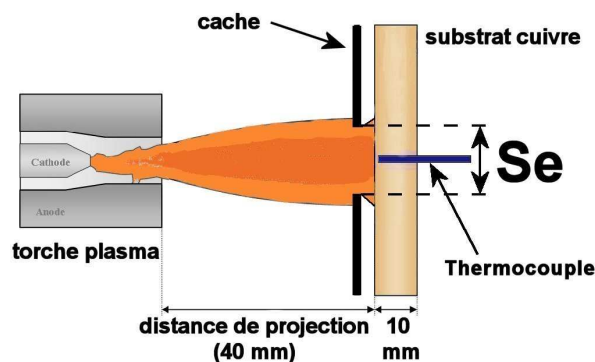


Figure III-33 : Montage expérimental permettant d'évaluer le flux transféré à la surface.

La densité du flux thermique par unité de surface,  $q_w$ , est évaluée en faisant l'hypothèse que l'échange thermique se fait sur une surface,  $Se$ , dont la hauteur correspond au diamètre de tuyère,  $d$ , et dont la largeur est celle de la cible en cuivre (cf Figure III-33). Cette hypothèse est suggérée par le fait que le capteur se trouve à l'extrémité du dard très lumineux du jet de plasma, dont la forme est pratiquement cylindrique à faible distance de la tuyère. Par ailleurs, la trace laissée par l'impact thermique sur la face avant de la pièce en cuivre (sans le cache) est conforme à cette hypothèse. Pour la valider, un cache muni d'une fente horizontale de hauteur égale à  $d=6$  mm a été placé devant le capteur, afin de sélectionner la partie centrale du jet de plasma, les flux transférés avec et sans cache sont alors comparés.

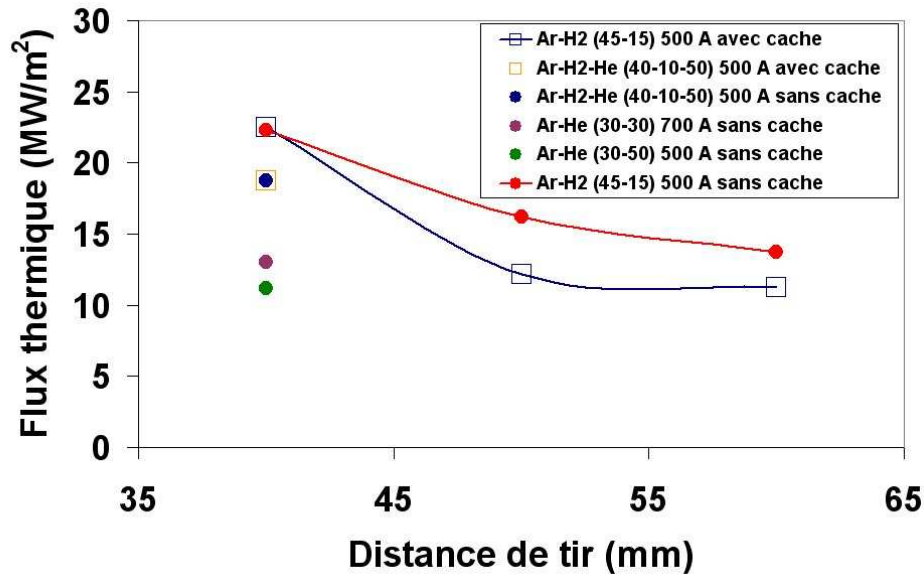


Figure III-34 : Flux thermique mesuré pour différentes conditions de génération du plasma. Distance de tir de 40, 50 et 60 mm.

Les essais réalisés pour un plasma Ar-H<sub>2</sub>, avec et sans cache, sont présentés sur la Figure III-34. La décroissance avec la distance témoigne de la dilution du jet dans son environnement ce qui entraîne une baisse de l'efficacité du transfert. On constate également que la présence du cache ne modifie pas notablement le flux transféré à courte distance (40 mm), ce qui tend à confirmer l'hypothèse faite plus haut sur la répartition du flux. Les flux thermiques transmis en conditions de tir proches (40 mm) sont essentiellement concentrés au voisinage de l'axe du jet. Par la suite, les essais seront réalisés sans la présence du cache. La Figure III-34 présente les mesures réalisées pour différentes conditions de fonctionnement de la torche. Elle montre également l'influence de la nature des gaz dont les propriétés interviennent à la fois sur le fonctionnement de la torche, mais aussi sur l'efficacité du transfert thermique. Les mélanges plasmagènes avec de l'hydrogène présentent une conductivité thermique plus élevée, le flux transféré est donc plus grand, environ 20 MW/m<sup>2</sup> suivant les compositions de gaz à 500 A. Le plasma binaire Ar-He à 500 A présente un flux thermique plus faible de 11 MW/m<sup>2</sup>, cependant l'augmentation du courant à 700 A permet d'améliorer le transfert thermique à la paroi, et son flux est alors de 13 MW/m<sup>2</sup>.

### III.3.1.2. Influence des paramètre de tir sur la valeur du flux

On veut évaluer la densité de flux moyen transféré entre le jet de plasma et une paroi plane placée en incidence normale. La surface de l'impact dans les conditions expérimentales ne présente que quelques millimètres carré. On ne s'intéresse pas au profil des flux mais à l'influence des paramètres de tir (courant, rendement de torche, nature et distance de tir) sur la valeur moyenne du flux.

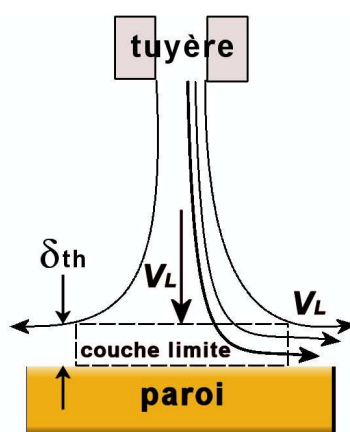


Figure III-35 : Jet à l'impact.

Le transfert thermique s'effectue au contact d'un gaz dont la température est de l'ordre de 10 000 K. Dans cette gamme de température, les propriétés thermodynamiques évoluent notablement. L'évolution des propriétés thermo-physiques est décrite en fonction de l'enthalpie massique,  $h = \int c_p \cdot dT$ , du gaz puisque la température varie de quelques centaines de Kelvin à la paroi à environ 10 000 K dans le jet

Pour un écoulement à point d'arrêt, le flux thermique à la paroi s'exprime selon la relation :

$$q_w = -\kappa \left( \frac{\partial T}{\partial y} \right)_w \quad \text{Équation III-8}$$



Du fait des fortes variations de la conductivité thermique (cf Figure III-36),  $\kappa$ , avec la température, et c'est particulièrement le cas d'un écoulement plasma au voisinage d'une paroi, le flux est évalué en fonction du potentiel de conduction,  $\varphi = \int \kappa(T).dT$  :

$$q_w = - \left( \frac{\partial \varphi}{\partial y} \right)_w$$

Équation III-9

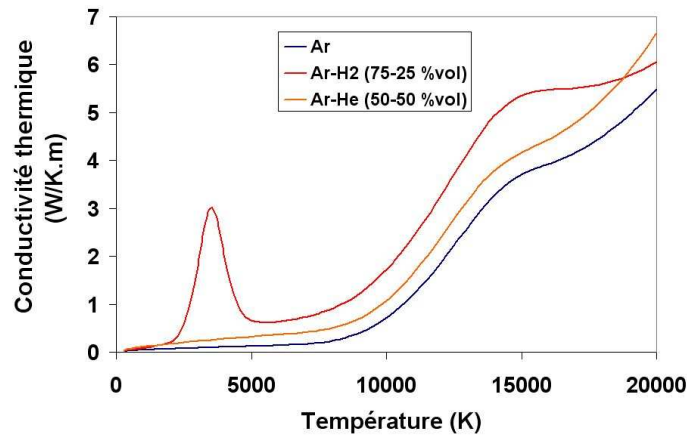


Figure III-36 : Variation de la conductivité thermique de quelques mélanges gazeux [15].

Par ailleurs, la variation du potentiel de conduction,  $\varphi(T)$ , en fonction de l'enthalpie massique du plasma peut être représentée comme une fonction linéaire :  $\varphi(T) = a_\varphi . h(T) + b_\varphi$ . Les coefficients  $a_\varphi$  et  $b_\varphi$  dépendent de la nature du gaz et, ils sont évalués par ajustement numérique en fonction des évolutions réelles théoriques de  $h(T)$  et  $\varphi(T)$  (cf Figure III-37).

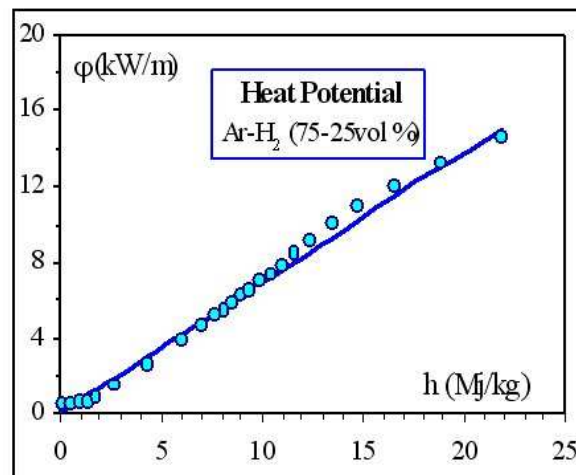


Figure III-37 : Evolution du potentiel de conduction en fonction de l'enthalpie massique pour un mélange Ar-H<sub>2</sub> entre 500 et 12000 K.

Le flux thermique est alors évalué par :

$$q_w = -a_\varphi \left( \frac{\partial h}{\partial y} \right)_w \quad \text{Équation III-10}$$

Soit  $h_L$ , l'enthalpie massique moyenne du jet à la distance L de la sortie de tuyère, et soit  $h_w$  l'enthalpie massique du gaz à la paroi. Les températures proches de la paroi sont de l'ordre de quelques centaines de degré, on peut donc considérer, d'après la Figure III-38, que  $h_w \sim 0$ .

Le gradient d'enthalpie dans la couche limite thermique,  $\delta_{th}$ , peut alors être évalué par :

$$-\left( \frac{\partial h}{\partial y} \right) = \frac{h_L - h_w}{\delta_{th}} \approx \frac{h_L}{\delta_{th}} \quad \text{Équation III-11}$$

On obtient ainsi la relation suivante pour le flux thermique :

$$q_w = -a_\varphi \left( \frac{h_L}{\delta_{th}} \right)_w \quad \text{Équation III-12}$$

L'épaisseur de la couche limite thermique est donnée par :

$$\delta_{th} = \frac{\delta_d}{\sqrt{\text{Pr}}} \quad \text{Équation III-13}$$

Avec  $\delta_d$ , l'épaisseur de la couche limite dynamique (m) et Pr, le nombre de Prandtl  $\text{Pr} = \frac{\mu \cdot c_p}{\kappa}$  (-).

La couche limite dynamique peut être approximée par [87] :

$$\delta_d = \sqrt{\frac{\nu \cdot L}{u}} \quad \text{Équation III-14}$$

Avec  $\nu$ , la viscosité cinématique ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ),  $u$ , la vitesse moyenne de l'écoulement en sortie de tuyère ( $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ) et L la distance de tir (m).

En introduisant les équations III-13 et 14 dans la 12 on obtient :

$$q_w \approx \left( a_\varphi \sqrt{\frac{Pr}{\nu}} \right) h_L \sqrt{\frac{u}{L}} \quad \text{Équation III-15}$$

Il reste donc à évaluer la vitesse moyenne du plasma en sortie de tuyère [88] :

$$u = h_0 \frac{\dot{m}_g \cdot (\gamma - 1)}{\rho_a \cdot S \cdot \gamma} \quad \text{Équation III-16}$$

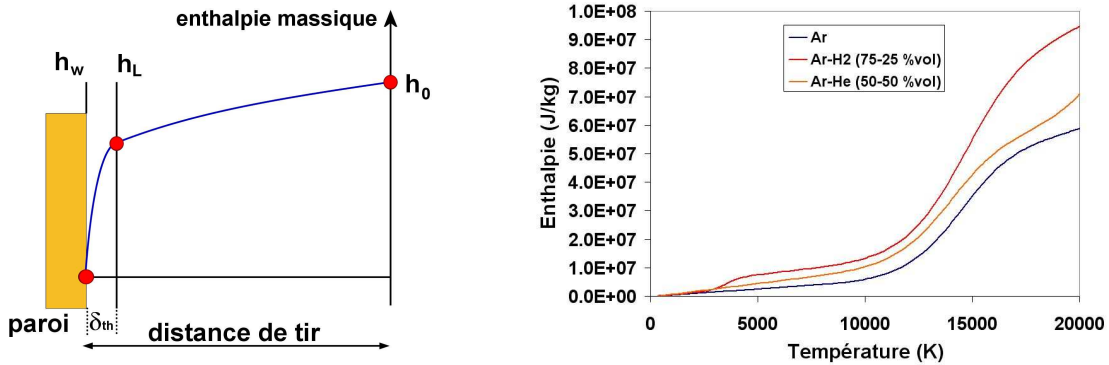


Figure III-38 : Evolution de l'enthalpie avec, (a) la distance par rapport à la torche et (b) la température [15].

L'enthalpie massique  $h_L$  à la distance  $L$  de la tuyère, mais en dehors de la couche limite, est différente de  $h_0$  (cf Figure III-38) du fait des processus de dilution du jet dans son environnement. Dans cette zone, les températures peuvent varier, suivant les conditions, entre 15 000 et 10 000 K. Il est donc difficile de connaître la valeur de l'enthalpie pour une distance  $L$ , puisque dans ces zones, une faible variation de la température engendre des fortes variations d'enthalpie massique.  $h_L$  dépend donc de  $h_0$  et de la distance mais l'évolution de l'enthalpie en fonction de la distance reste indéterminée. En introduisant l'équation III-16 dans III-15, on peut évaluer le flux thermique en fonction de l'enthalpie massique,  $h_0$ , en prenant en compte l'effet de la distance à travers une fonction indéterminée  $f(L)$  :

$$q_w \approx \left( a_\varphi \sqrt{\frac{Pr}{\nu}} \right) h_0^{3/2} \cdot f(L) \quad \text{Équation III-17}$$

Cependant dans cette approche simplifiée, la relation finale ne permet pas de prédire la valeur du flux avec la distance de tir. L'expression  $f(L)$  tient compte de la variation du transfert avec la distance de tir,  $L$ . L'évaluation du groupement entre parenthèses de

l'équation III-17  $\left(a_{\varphi}\sqrt{\frac{\text{Pr}}{\nu}}\right)$  se fait à partir des coefficients de transport du mélange gazeux, la Figure III-39 présente l'évolution de ce groupement en fonction de l'enthalpie massique.

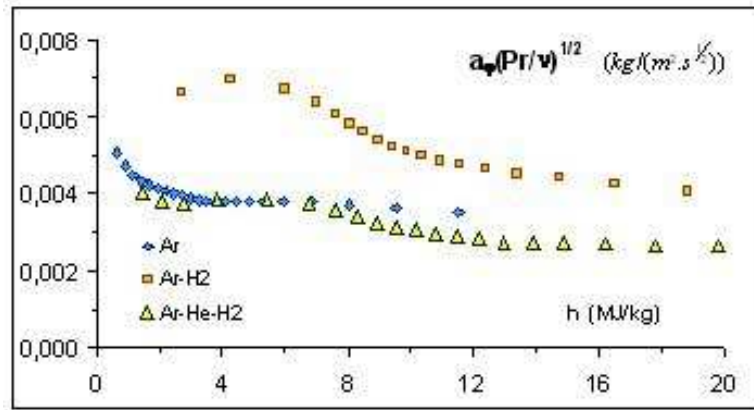


Figure III-39 : Propriétés thermophysiques des gaz utilisés [15].

La relation III-17 permet de normaliser les flux mesurés (cf Figure III-34) par rapport aux conditions expérimentales, en utilisant la quantité :

$$Q = \frac{q_{\text{mesuré}}}{\left(a_{\varphi}\sqrt{\frac{\text{Pr}}{\nu}}\right) h_0^{3/2}} \quad \text{Équation III-18}$$

Cette expression a été utilisée pour rassembler les valeurs de la Figure III-40.a en une représentation unique donnée en unités arbitraires, avec :

- plasma Ar-H<sub>2</sub> (45-15 L/min) à 500 A :  $\left(a_{\varphi}\sqrt{\frac{\text{Pr}}{\nu}}\right) h_0^{3/2} = 249 \cdot 10^6$  avec  $h_0 = 14,75$  MJ/kg.
- plasma Ar-H<sub>2</sub>-He (40-10-50 L/min) à 500 A :  $\left(a_{\varphi}\sqrt{\frac{\text{Pr}}{\nu}}\right) h_0^{3/2} = 203 \cdot 10^6$  avec  $h_0 = 18,26$  MJ/kg.

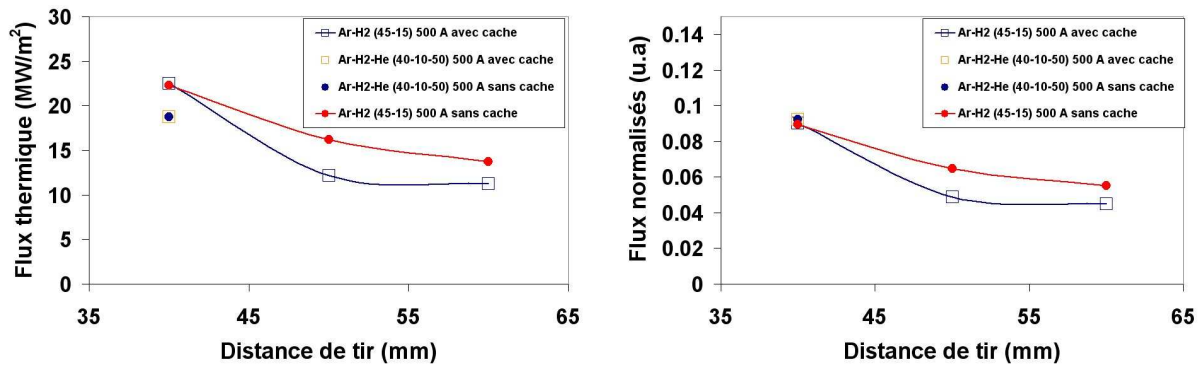


Figure III-40 : (a) Flux thermique transféré au substrat et (b) flux normalisés par rapport aux conditions de fonctionnement de la torche.

L'approche théorique approximative qui a été proposée, même si elle ne permet pas la prédiction des flux en valeur absolue, permet en revanche de décrire l'influence des paramètres expérimentaux au travers de l'expression,  $\left(a_{\phi}\sqrt{\frac{\text{Pr}}{V}}\right)h_0^{3/2}$ . La Figure III-40.b montre bien que la normalisation des flux (Ar-H<sub>2</sub> et Ar-H<sub>2</sub>-He) par cette expression permet d'avoir une valeur unique en fonction de la distance de tir quel que soit le mélange plasmagène.

### III.3.2. Température et temps caractéristiques

#### III.3.2.1. Evolution de la température de surface

Pour analyser la formation du dépôt céramique en projection plasma, il est nécessaire d'évaluer la température de surface du dépôt en cours de construction. Cependant le temps de réponse du pyromètre (0,1 s) ne permet pas de la mesurer. Le temps de refroidissement des lamelles va dépendre de cette température et de la nature du substrat, et la microstructure finale du dépôt résulte des transferts thermiques au sein du dépôt. En effet, la formation et/ou la densification du dépôt en cours de tir peut se faire par des phénomènes divers suivant la cinétique thermique du dépôt en construction : nucléation homogène, hétérogène ou encore frittage des lamelles. L'évolution de la température de surface du dépôt en cours de tir est schématisée sur la Figure III-41, cette évolution est caractéristique pour des flux transmis à la surface de l'ordre de 20 MW/m<sup>2</sup> (distance de tir de l'ordre de 40 mm).

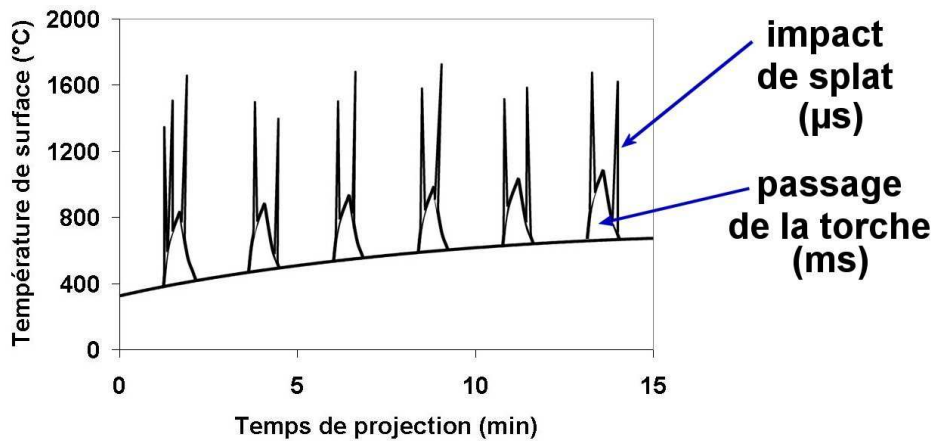


Figure III-41 : Schéma de l'évolution de la température de surface d'un dépôt en cours de formation pour une distance de projection courte. Avec un substrat en acier de 1 mm, un contre-substrat en cuivre de 2 mm, et un dépôt en construction entre 1 et 30  $\mu\text{m}$ .

La Figure III-41 montre que la température moyenne du dépôt augmente lentement pendant toute la durée de projection (entre 300°C et 800°C), soit quelques minutes. Suivant la fréquence de passage du substrat devant la torche, des pics de hausse de température,  $\Delta T$ , se superposent à cette température moyenne. Ces transitoires, de l'ordre de 10 ms peuvent être évalués en fonction des conditions expérimentales et de la nature du substrat, comme le montre le Tableau III-5 ci-dessous.

plasma	Ar-H <sub>2</sub>	Ar-H <sub>2</sub> -He	Ar-He	Ar-He
débit des gaz (slm)	45-15	40-10-50	30-30	30-50
intensité d'arc (A)	500	500	700	500
flux transféré (MW/m <sup>2</sup> )	22.3	18.7	13.0	11.2
$\Delta T$ (substrat acier)	271	228	158	136
$\Delta T$ (substrat zircone)	823	691	480	412

Tableau III-5 : Evaluation de l'élévation de la température de surface pendant le passage de la torche. Avec 8039 SI pour l'effusivité ( $\sqrt{\kappa \cdot \rho \cdot C_p}$ ) de l'inox à 500°C, et 2647 SI celle de la zircone à 500°C.

L'élévation locale de la température due au passage de la torche (cf Tableau III-5) est évaluée par la relation suivante,  $\Delta T = \frac{2q_w}{e} \sqrt{\frac{\delta t}{\pi}}$ . Les  $\Delta T$  du Tableau III-5 sont évalués en considérant que le substrat se déplace à 0,8 m/s devant la torche, et que l'échange de chaleur se fait à travers une surface circulaire de 6 mm de diamètre (diamètre du plasma), le  $\delta t$  est alors de 7,5 ms. Les premiers passages de la torche devant le substrat en inox induisent des

transitoires de températures entre 100 et 300°C, puis quand la torche intercepte le dépôt en cours de formation (substrat en zircone), ces transitoires de température sont de l'ordre de 400 à 800°C. Quand la torche intercepte le substrat, elle dépose des particules de zircone en fusion (~2700°C), ces particules de diamètre  $\leq 1\mu m$  (en projection de suspension) se refroidissent dans des temps très courts de l'ordre de la microseconde (cf Figure III-41). Ces impacts de particules liquides induisent des augmentations de température de surface très localisées entre 500 à 1000°C. Ces transitoires ( $\mu s$ ) sont difficiles à évaluer et dépendent principalement des paramètres suivants : la température et la nature du substrat, la vitesse et la température de la particule à l'impact, et la résistance thermique de contact entre la lamelle et le substrat.

### III.3.2.2. Temps caractéristiques entre deux impacts de particules

Le but de ce paragraphe est d'estimer un temps caractéristique entre deux impacts de particules en projection plasma de suspension. En le comparant au temps de solidification d'une lamelle, il est possible d'évaluer la probabilité d'avoir plusieurs lamelles liquides qui se superposent pendant le passage de la torche devant le substrat. Pour les calculs de ce temps caractéristique, on considère qu'au moment de l'impact les particules sont réparties de manière régulière dans toute la section du plasma (avec  $r_{\text{plasma}}=5$  mm). Afin de simplifier les calculs, les particules injectées dans le plasma sont considérées comme sphériques et de taille unique. En réalité, les particules contenues dans la suspension présentent une certaine granulométrie et leurs arrangements dans le plasma se fait de manière chaotique suivant la fragmentation du liquide.

Le flux de particules qui passe à travers la section du plasma (rayon de 5 mm) peut être évalué selon la relation :

$$\phi = \frac{\dot{m}_{\text{poudre}}}{m_{\text{particule}} \times \pi \times r_{\text{plasma}}^2} \quad \text{Équation III-19}$$

Avec,  $\Phi$  la densité de flux de particules ( $\text{part.s}^{-1}.\text{m}^{-2}$ ).

La densité de particules par unité de surface est exprimée par la relation :

$$n_v = \frac{\phi}{V} \quad \text{Équation III-20}$$

Avec,  $n_v$ , densité de particules (part.m<sup>-3</sup>) et  $V$ , vitesse des particules injectées (m/s).

Si on considère que chaque particule occupe le même espace dans le plasma, on obtient la distance initiale entre les particules «  $(1/n_v)^{1/3}$  », on peut alors définir le temps entre deux impacts de particules :

$$t_{\text{impact}} = \frac{1}{V} \times \left( \frac{1}{n_v} \right)^{1/3} = \frac{V^{-2/3}}{\phi^{1/3}} \quad \text{Équation III-21}$$

Les différents temps caractéristiques d'impacts entre deux particules successives sont présentés au Tableau III-6 .

<b>V<sub>injection</sub></b> <b>(m/s)</b>	<b>% masse</b> <b>de poudre</b>	<b>Débit</b> <b>masse de</b> <b>poudre</b> <b>(g/s)</b>	<b>Diamètre des particules</b>		
			<b>1 μm</b>	<b>500 nm</b>	<b>50 nm</b>
			<b>Temps entre deux impacts de</b> <b>particules</b> <b>(s)</b>		
<b>26,6</b>	<b>7</b>	<b>2,8.10<sup>-2</sup></b>	<b>2,3.10<sup>-6</sup></b>	<b>1,15.10<sup>-6</sup></b>	<b>1,1.10<sup>-7</sup></b>
<b>26,6</b>	<b>20</b>	<b>9,2.10<sup>-2</sup></b>	<b>1,5.10<sup>-6</sup></b>	<b>7,7.10<sup>-7</sup></b>	<b>7,7.10<sup>-8</sup></b>
<b>33,5</b>	<b>7</b>	<b>3,6.10<sup>-2</sup></b>	<b>1,8.10<sup>-6</sup></b>	<b>9,1.10<sup>-7</sup></b>	<b>9.10<sup>-8</sup></b>
<b>33,5</b>	<b>20</b>	<b>1,1.10<sup>-1</sup></b>	<b>1,25.10<sup>-6</sup></b>	<b>6,3.10<sup>-7</sup></b>	<b>6,3.10<sup>-8</sup></b>

Tableau III-6 : Temps entre deux impacts de lamelles en fonction des conditions relatives à l'injection de suspension.

Avec une suspension contenant des particules de 1 μm (cf Tableau III-6) le temps entre deux impacts de particules est de l'ordre de 1 à 2 μs. Ce temps est comparable au temps de refroidissement (~μs) d'une particule micronique, il est donc difficile d'établir directement une conclusion sur la superposition de plusieurs lamelles liquides. En utilisant des particules de 50 nm, le temps entre deux impacts est de l'ordre de 50 à 100 ns, on a donc réduit ce temps par deux ordres de grandeur, seulement le refroidissement d'une particule de 50 nm est encore plus rapide. En considérant un diamètre de particule fixe, le temps entre deux impacts est minimisé lorsque l'on injecte une suspension avec un taux de charges et une vitesse élevés (20% en masse de poudre et  $V_{inj}$  : 33,5 m/s). Dans ces conditions, la probabilité d'avoir des



lamelles liquides superposées est la plus élevée. Il est donc intéressant de faire une comparaison entre le temps de solidification d'une lamelle et le temps entre deux impacts de lamelles pour ces conditions d'injection.

Le temps caractéristique d'impact entre particules a été évalué en considérant que chaque particule est isolée et occupe le même espace dans le plasma. Ce temps est donc représentatif d'une suspension parfaitement dispersée et fragmentée. Cependant, si la suspension projetée comporte beaucoup de particules agglomérées, il est possible que la distance entre les particules isolées soit plus élevée. Dans ce cas, le temps entre les impacts devient plus élevé et aléatoire. De plus les explosions d'agglomérats sous l'effet de la vaporisation du solvant accroissent ce comportement aléatoire. On peut donc penser que la fréquence d'impact de particules pour une poudre agglomérée est plus faible que celle d'une poudre bien dispersée. Si cette hypothèse est valable, il est préférable de travailler avec une suspension sans agglomérats.

### III.3.2.3. Temps caractéristiques de solidification d'une lamelle

Le temps de solidification d'une lamelle dépend d'un grand nombre de paramètres relatifs à la goutte et au substrat, l'étalement et la solidification de la lamelle sont deux phénomènes qui se produisent simultanément et interagissent entre eux. On se limitera ici à une évaluation d'un temps caractéristique de solidification avec une relation simpliste qui prend seulement en compte le transfert par conduction pour une lamelle étalée d'épaisseur  $b$  :

$$t_{solid} = \frac{\rho_s \cdot L \cdot b}{h_c \cdot (T_m - T_{sub})} \quad \text{Équation III-22}$$

Avec,  $\rho_s$ , la masse volumique du solide ( $\text{kg/m}^3$ ),  $L$ , la chaleur latente de solidification ( $\text{J/kg}$ ),  $b$ , la hauteur de la lamelle (m),  $h_c$ , le coefficient de transfert thermique entre la lamelle et le substrat ( $\text{W/m}^2 \cdot \text{K}$ ),  $T_m$ , la température de fusion du matériau (K), et  $T_{sub}$  la température du substrat (K).

Les épaisseurs des lamelles étalées sont évaluées avec un degré d'étalement de 2 [72],  $\xi = \frac{D}{d}$ , avec D, le diamètre de la lamelle et d, le diamètre de la particule fondue avant étalement. Les temps de solidification obtenus sont comparés avec les temps entre deux impacts de particules pour une injection de 33,5 m/s et un taux de charge de la suspension de 20%. Pour avoir une superposition de plusieurs lamelles non solidifiées, il faut que :  $\frac{t_{impact}}{t_{solid}} < 1$ , et plus ce rapport est petit plus la probabilité de superposer des lamelles liquides augmente. Les rapports  $\frac{t_{impact}}{t_{solid}}$  pour deux résistances thermiques de contact  $R_{th}=10^{-6}$  et  $R_{th}=10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{K} \cdot \text{W}^{-1}$  sont présentés dans le Tableau III-7.

diamètre particule	hauteur lamelle	$t_{impact}$	$R_{th}=1/h_c=10^{-6}$		$R_{th}=1/h_c=10^{-5}$	
			$t_{solid}$	$t_{impact}/t_{solid}$	$t_{solid}$	$t_{impact}/t_{solid}$
1 $\mu\text{m}$	167 nm	$1,25 \cdot 10^{-6}$	$2,9 \cdot 10^{-7}$	4,3	$2,9 \cdot 10^{-6}$	0,4
500 nm	83 nm	$6,3 \cdot 10^{-7}$	$1,5 \cdot 10^{-7}$	4,3	$1,5 \cdot 10^{-6}$	0,4
50 nm	8,3 nm	$6,3 \cdot 10^{-8}$	$1,5 \cdot 10^{-8}$	4,3	$1,5 \cdot 10^{-7}$	0,4

Tableau III-7 : Comparaison du temps de solidification d'une lamelle avec le temps entre deux impacts de particules pour deux résistances thermiques de contact différentes.  $T_m=2973$  K et  $T_{sub}=623$  K.

Les résultats du Tableau III-7 montrent qu'il est possible de superposer des lamelles non solidifiées ( $\frac{t_{impact}}{t_{solid}} < 1$ ) en fonction de la résistance thermique de contact entre le substrat (inox ou zircone) et la lamelle. En effet avec une résistance thermique  $R_{th} \geq 5 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{K} \cdot \text{W}^{-1}$ , le temps de solidification devient plus long que le temps d'impact de particules. Le paramètre déterminant dans ce cas est donc la valeur de la résistance thermique de contact. Un bon contact thermique est défini par une résistance thermique  $< 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{K} \cdot \text{W}^{-1}$ , ce qui implique que  $\frac{t_{impact}}{t_{solid}} > 1$  (pas de superposition).

La résistance thermique de contact est difficile à évaluer, sa valeur dépend principalement des caractéristiques suivantes :

- La pression avec laquelle les deux surfaces sont maintenues en contact.
- La conductivité thermique de la lamelle et du substrat.

- La conductivité thermique du gaz interstitiel, l'air.
- L'état de surface des deux solides (rugosité).
- La température moyenne au niveau de l'interface.

L. Bianchi [39] a estimé la résistance thermique de contact pour une lamelle de zircone posée sur un substrat en acier inoxydable (304L) préchauffé au dessus de la température de transition et à température ambiante. Des lamelles sous forme de disques sont observées sur un substrat préchauffé au dessus de la température de transition, la résistance thermique de contact est faible dans ce cas, de  $10^{-8}$  à  $10^{-7}$   $m^2.K.W^{-1}$ . Au contraire avec un substrat à température ambiante, la résistance thermique de contact est plus élevée, de  $5.10^{-5}$  à  $10^{-6}$   $m^2.K.W^{-1}$ . J. Cedelle [89] a ensuite estimée la valeur de la résistance thermique de contact entre une lamelle de zircone liquide et un substrat en zircone. La résistance de contact dans le cas d'un substrat non préchauffé est comprise entre  $5,5.10^{-5}$  et  $10^{-5}$   $m^2.K.W^{-1}$ . En préchauffant le même substrat (520 K), la résistance de contact diminue entre  $4,5.10^{-6}$  et  $6.10^{-6}$   $m^2.K.W^{-1}$ .

<b>Substrat</b>	<b>R<sub>th</sub> substrat/lamelle (m<sup>2</sup>.K.W<sup>-1</sup>)</b>	<b>t<sub>impact</sub>/t<sub>solid</sub></b>	<b>Probabilité de superposer des lamelles liquides</b>
<b>Zircone à T<sub>amb</sub></b>	<b>5,5.10<sup>-5</sup> à 10<sup>-5</sup> [89]</b>	<b>&lt;1</b>	<b>Plus forte</b>
<b>Zircone à 520 K</b>	<b>4,5.10<sup>-6</sup> à 6.10<sup>-6</sup> [89]</b>	<b>&gt;1 ou &lt;1</b>	<b>faible</b>
<b>Inox à T<sub>amb</sub></b>	<b>5.10<sup>-5</sup> à 10<sup>-6</sup> [39]</b>	<b>&lt;1 ou &gt;1</b>	<b>forte</b>
<b>Inox à 573 K</b>	<b>10<sup>-8</sup> à 10<sup>-7</sup> [39]</b>	<b>&gt;1</b>	<b>Très faible</b>

Tableau III-8 : Evaluation de la possibilité de superposer des lamelles liquides en fonction du substrat et de sa température.

Ces calculs montrent qu'il est assez difficile d'être dans des conditions favorables à la superposition de lamelles non solidifiées. En effet, cela est possible quand la résistance thermique de contact et la fréquence d'impact sont élevées, par exemple avec de la zircone relativement froide comme substrat ou de l'inox non préchauffé.

### III.3.2.4. Temps de recouvrement du substrat

On calcule le temps qu'il faut pour que la surface interceptée par la torche soit totalement recouverte de lamelles. On considère que les lamelles ne se superposent pas et que la torche est fixe devant le substrat. On prend en compte des particules avec un degré d'étalement de 2.

Le temps nécessaire pour recouvrir la surface interceptée par la torche est évalué par la relation :

$$t = \frac{1}{\phi_{particules} \times S_{lamelle}} \quad \text{Équation III-23}$$

Avec  $S_{lamelle}$  la surface d'une lamelle étalée ( $m^2$ ).

$V_{inj}=26,6 \text{ m/s} \quad \%mass=7$			$V_{inj}=33,5 \text{ m/s} \quad \%mass=20$		
diamètre particule	Densité de flux de particules	Temps de recouvrement	diamètre particule	Densité de flux de particules	Temps de recouvrement
1 $\mu\text{m}$	$1,15 \cdot 10^{14}$	2,7 ms	1 $\mu\text{m}$	$4,5 \cdot 10^{14}$	0,7 ms
500 nm	$9,2 \cdot 10^{14}$	1,4 ms	500 nm	$3,6 \cdot 10^{15}$	0,35 ms
50 nm	$9,2 \cdot 10^{17}$	0,14 ms	50 nm	$3,6 \cdot 10^{18}$	0,035 ms

Tableau III-9 : Temps de recouvrement de la surface.

Le temps de recouvrement de la surface en interaction avec la torche de projection est de l'ordre de la milliseconde (cf Tableau III-9). Ce résultat est cohérent car la torche passe pendant 10 ms ( $V=0,8 \text{ m/s}$ ) devant un point du substrat, et l'épaisseur du dépôt réalisée pendant un passage est de l'ordre de 350-800 nm selon les conditions de tir. On peut dire qu'avec un passage de la torche, toute la surface en interaction avec le jet est recouverte totalement par plusieurs lamelles superposées.

### III.3.2.5. Température de contact avec une passe

Dans ce paragraphe on cherche à évaluer la température de contact entre une passe liquide (hypothèse : superposition de lamelles liquides) et le dépôt en zircone lors de la mise en contact. La passe et le dépôt ont des températures initialement considérées comme isothermes,  $T_s$  est la température de la passe et  $T_d$  celle du dépôt, et à  $t=0$  ils sont mis en contact. Le contact thermique est supposé parfait, le calcul est seulement valable pour des milieux semi-infinis «  $L \gg (\alpha.t)^{1/2}$  ». La température de contact est donnée par l'expression :

$$T_{\text{interface}} = \frac{e_s \times T_s + e_d \times T_d}{e_s + e_d} \quad \text{Équation III-24}$$

Avec,  $e_s$  l'effusivité de la passe de zircone à  $3200^\circ\text{C}$   $\sqrt{\kappa.\rho.C_p}$ ,  $e_d$  l'effusivité du substrat de zircone  $\sqrt{\kappa.\rho.C_p}$ .

La chaleur spécifique de la zircone varie de 450 à 710 J.kg/K quand la température passe de 20 à  $2200^\circ\text{C}$ , son effusivité augmente alors de 2300 à 2890 (SI).

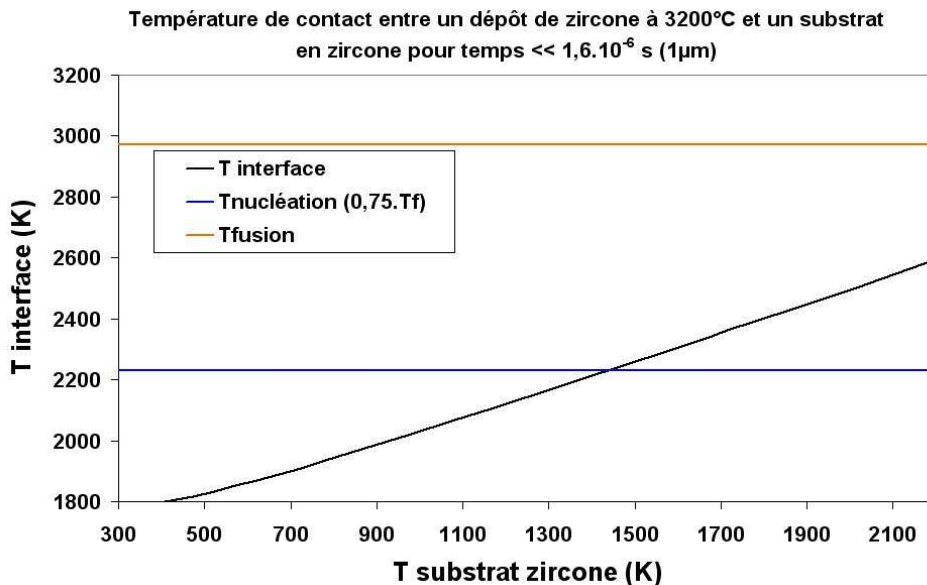


Figure III-42 : Evolution de la température de contact entre une couche liquide de zircone et un dépôt de zircone solide.

La température d'interface se maintient tant que le modèle des régions semi-infinies est valable :  $t \ll L^2/\alpha$ . Avec une épaisseur de  $1\mu\text{m}$  et une diffusivité de  $7.10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ , la température de contact est valable pour des temps inférieurs à  $1,6 \mu\text{s}$ . Le matériau qui a la plus forte effusivité impose sa température lors du contact, l'effusivité représente la capacité du milieu à résister à une modification brutale des conditions extérieures. Sur la Figure III-42, on fait l'hypothèse que la température de nucléation est de  $0,75 \times T_{\text{fusion}}$ . Pour des températures du substrat inférieures à  $1300 \text{ K}$ , le degré de surfusion est plus grand, il est possible d'avoir une nucléation plus rapide à partir de la surface du dépôt (nucléation hétérogène) et donc avec une formation de colonnes. Quand la température d'interface est plus grande, le degré de surfusion est plus faible, le refroidissement ne se fait pas de la même manière, la nucléation n'a pas forcément lieu à partir de la surface, il peut y avoir une nucléation homogène. La température de  $1300 \text{ K}$  est arbitraire puisqu'elle dépend de la température de nucléation qui est difficile à connaître. On peut donc avoir différents comportements lors de la solidification de la passe en fonction de la différence de température entre l'interface et celle de la nucléation.

Sur la Figure III-42, le calcul est effectué avec un substrat en zircone, or au début on projette sur de l'acier inoxydable. Son effusivité est de l'ordre de  $8040 \text{ (SI)}$  (contre environ  $3000$  pour la zircone), il va donc imposer sa température ( $\sim 350^\circ\text{C}$ ) sur la première passe. Le degré de surfusion de la première passe sera donc beaucoup plus grand, et la vitesse de nucléation hétérogène à partir de la surface est alors plus grande. Cela peut expliquer des différences de structure au niveau de l'interface céramique/métal lors de la formation d'un dépôt de zircone [72].

### III.3.3. Simulation des transferts thermiques en SPS

#### III.3.3.1. Méthode de calcul et validation

##### Méthode de calcul :

La microstructure du dépôt dépend de la température (moyenne et transitoire) de surface qui est le résultat des différents transferts thermiques entre le plasma, la couche céramique, le substrat et le contre-substrat. Ces différents transferts ont été étudiés afin d'analyser les paramètres déterminant la thermique du dépôt en cours de formation. Le transfert de chaleur est donc considéré comme étant à une dimension. L'équation de la chaleur à une dimension nous permet d'obtenir les distributions des températures du substrat et de la couche de zircone :

$$\rho \cdot c_p \cdot \frac{\partial T}{\partial t} = \kappa \cdot \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} \quad \text{Équation III-25}$$

Avec,  $\rho$  la masse volumique ( $\text{kg/m}^3$ ),  $c_p$  la chaleur spécifique ( $\text{J/kg.K}$ ),  $\kappa$  la conductivité thermique ( $\text{W/m.K}$ ),  $T$  la température ( $\text{K}$ ),  $y$  la coordonnée verticale ( $\text{m}$ ),  $t$  le temps ( $\text{s}$ ).

Le contact entre deux matériaux différents n'est pas parfait, on introduit donc une résistance thermique de contact «  $R_{th}=1/h_c$  »,  $h_c$  représente le coefficient de transfert de chaleur à l'interface. Par exemple, le flux de chaleur à l'interface dépôt/substrat peut être décrit par l'expression suivante :

$$\kappa \cdot \frac{\partial T}{\partial y} = h_c (T_d - T_s) \quad \text{Équation III-26}$$

Avec,  $h_c$  le coefficient de transfert de chaleur ( $\text{W/m}^2.\text{K}$ ),  $T_d$  la température de la surface inférieure du dépôt ( $\text{K}$ ),  $T_s$  la température de la surface supérieure du substrat ( $\text{K}$ ).

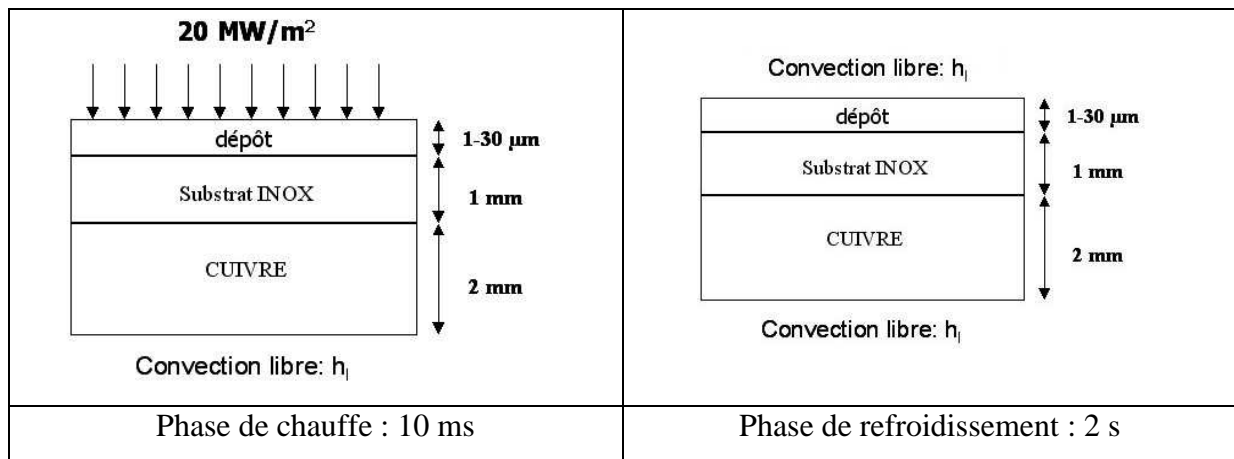


Figure III-43 : Simulation correspondant à un passage de la torche devant le substrat.

La Figure III-43 représente une simulation de calcul d'un passage de la torche devant le substrat. Pour ce calcul, le flux de la torche (20 MW/m<sup>2</sup>) est imposé pendant 10 ms et ensuite il y a un temps de refroidissement par convection libre (10 W.m<sup>-2</sup>.K<sup>-1</sup>) de 2 s sur cette même face. Le calcul complet est composé de 40 passages de la torche, et à chaque début de nouveau passage, les températures initiales sont celles de la fin du calcul précédent.

Pour chaque phase de refroidissement, la convection libre est prise en compte sur les faces supérieure et inférieure (cf Figure III-43) :

$$\kappa \cdot \frac{\partial T}{\partial y} = h_i (T - T_\infty) \quad \text{Équation III-27}$$

Avec, h<sub>i</sub>, coefficient de transfert de chaleur en convection libre (10 W.m<sup>-2</sup>.K<sup>-1</sup>), T<sub>∞</sub>, température extérieure (K).

La simulation numérique se fait à l'aide d'un programme développé sous « Matlab » par V. Rat. Le calcul est purement thermique, il ne prend pas en compte le changement de phase liquide-solide de la zircone. On utilise la méthode des éléments finis, qui divise la région étudiée en un certains nombres d'éléments, au centre desquels on place un nœud et, un bilan thermique est effectué sur chaque nœud à chaque incrément de temps. Avec la méthode de calcul explicite, une condition de stabilité doit être respectée  $Fo = \frac{\alpha \cdot \Delta t}{\Delta x^2} \leq \frac{1}{2}$ , donc si on choisit un Δx petit, il faut choisir un Δt très petit pour respecter le critère de stabilité, le temps de calcul devient très vite long. C'est donc la méthode implicite, qui n'impose pas de critère



de stabilité (le choix de  $\Delta x$  et  $\Delta t$  est libre) qui est utilisée, cette méthode utilise des différences « en arrière », l'équation indéfinie est représentée par :

$$\frac{T_n^{i+1} - T_n^i}{\Delta t} = \alpha \frac{T_{n-1}^{i+1} + T_{n+1}^i - 2T_n^{i+1}}{\Delta x^2} \quad \text{Équation III-28}$$

La température nouvelle d'un nœud intérieur dépend de la température nouvelle des deux nœuds adjacents, qui sont inconnus. Finalement, on doit résoudre un système de  $n$  équations algébriques à  $n$  (nombre de nœuds) inconnues, la résolution se fait par la technique d'inversion de matrice. Les calculs sont effectués en 1D transitoire.

Les propriétés thermiques des différents matériaux utilisés sont présentées au tableau ci-dessous :

	<b>Zircone</b>	<b>Acier 316L</b>	<b>Cuivre</b>
<b><math>\kappa</math>(W/m.K)</b>	<b>2</b>	<b>16.3</b>	<b>401</b>
<b>épaisseur</b>	<b>1-30 <math>\mu\text{m}</math></b>	<b>1 mm</b>	<b>2 mm</b>
<b><math>\rho</math>(kg/m<sup>3</sup>)</b>	<b>5900</b>	<b>7930</b>	<b>8960</b>
<b><math>c_p</math>(J/kg.K)</b>	<b>450</b>	<b>500</b>	<b>385</b>

Tableau III-10 : Propriétés thermiques des matériaux utilisés pour les calculs de simulation.

#### Validation du code de calcul :

Les températures obtenues avec la simulation numérique doivent ensuite être validées expérimentalement, ou théoriquement à l'aide d'un modèle analytique. Les mesures de températures en transitoire avec notre dispositif de projection thermique étant difficiles à mettre en œuvre, nous avons choisi un modèle analytique dans la littérature.

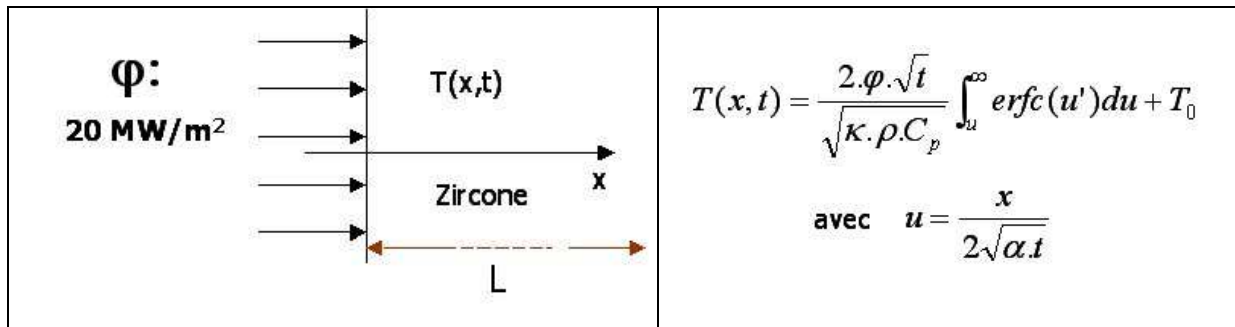


Figure III-44 : Modèle analytique permettant de valider les calculs de simulations numériques : Evolution de la température d'un mur semi-infini soumis à un flux de chaleur [90].

Le modèle analytique prend en compte l'hypothèse d'un mur semi-infini, donc soit  $x$  tend vers l'infini, soit les temps de calcul sont très courts. Il faut alors que la durée du calcul soit inférieure au temps caractéristique de conduction «  $\tau^{cd} = L^2/\alpha$  ». Avec  $L = 20 \mu\text{m}$  de zircon, ce temps doit être inférieure à  $5 \cdot 10^{-4} \text{ s}$ . La comparaison entre le modèle analytique et le résultat de la simulation numérique est présentée à la Figure III-45.

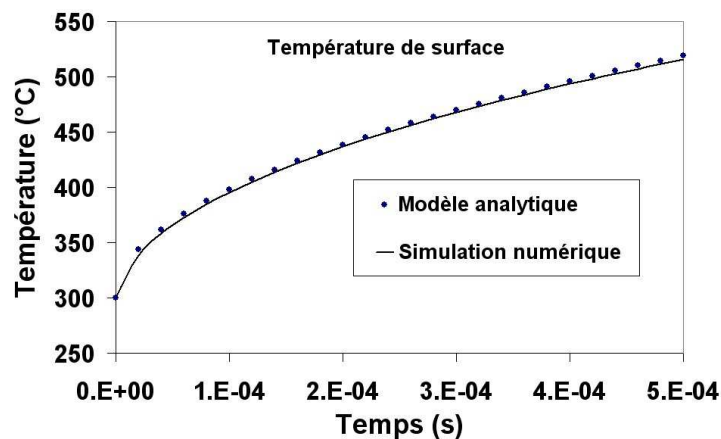


Figure III-45 : Evolution de la température de surface de la zircon sous l'impact d'un flux thermique de  $20 \text{ MW/m}^2$ .

Le calcul analytique pour un mur semi-infini permet de valider le programme de simulation numérique, puisque l'évolution de la température simulée se superpose avec les calculs analytiques (cf Figure III-45).

### III.3.3.2. Impact du flux sur la température de surface

Pour les simulations de la Figure III–46, le dépôt de zircone est d'épaisseur constante (1  $\mu\text{m}$ ), l'épaisseur du substrat (inox) est de 1 mm et celui du contre-substrat (cuivre) est de 2mm, le flux imposé est de  $20\text{MW/m}^2$ . On fait varier les valeurs des résistances thermiques de contact entre la zircone et l'inox, et entre l'inox et le cuivre. On s'intéresse ensuite à la température de surface du dépôt de zircone, comme le montre la Figure III–46 ci-dessous.

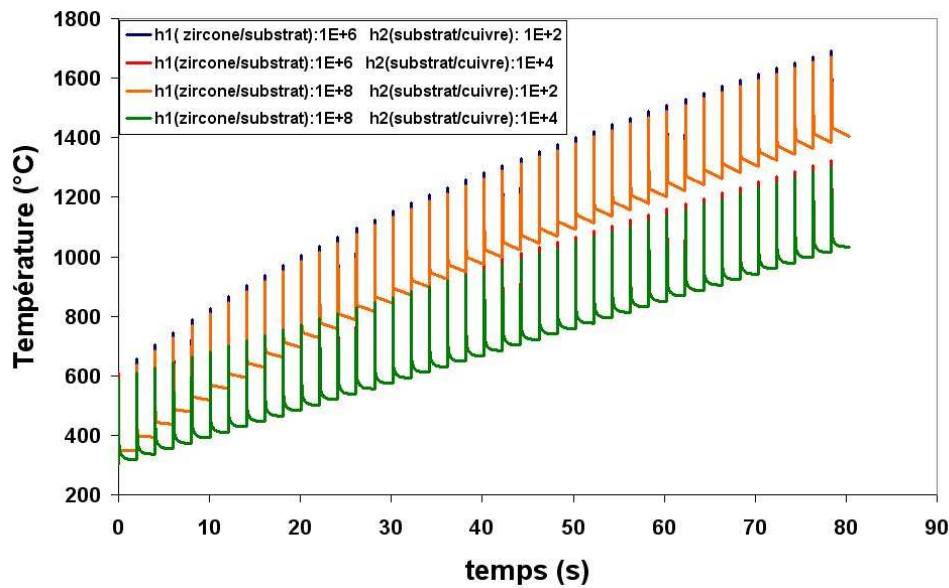


Figure III–46 : Evolution de la température de surface avec 40 passages successifs de la torche ( $20\text{MW/m}^2$ ) devant le substrat.  $T_0=300^\circ\text{C}$ .

Quand la torche passe pendant 10ms devant le substrat, sa température augmente de  $300^\circ\text{C}$ , puis elle redescend jusqu'à que la température atteigne un état pseudo-stationnaire au bout de 10 à 20ms. A chaque passage de la torche, la température moyenne du dépôt augmente de  $30^\circ\text{C}$ . La Figure III–46 montre l'importance d'avoir un contre substrat, puisque la température moyenne est plus basse quand on a un contre-substrat avec une faible résistance thermique de contact (avec  $R_{th}(\text{substrat}/\text{cuivre})=10^{-4}\text{m}^2.\text{K}/\text{W}$ ). La résistance thermique entre le cuivre et l'inox est toujours plus forte que celle entre la zircone et l'inox. En effet, le contact entre l'inox et le cuivre se fait seulement par pression, il y a donc une couche d'air plus ou moins épaisse entre les deux matériaux qui joue le rôle d'isolant thermique. La valeur de la résistance thermique entre la zircone et le substrat influe légèrement sur les amplitudes des pics de températures (10%), l'amplitude de ces pics

diminue de 30°C quand on diminue la résistance thermique de  $10^{-6}$  à  $10^{-8}$   $m^2.K/W$ . La résistance thermique entre l'inox et le cuivre a plus d'importance, car elle permet d'abaisser la température moyenne du dépôt. Si la résistance thermique est de  $10^{-4}$   $m^2.K/W$ , à la fin des 40 passages de la torche, la température du dépôt est de 1000°C, alors qu'avec un mauvais contact inox-cuivre ( $10^{-2}$   $m^2.K/W$ ) la température du dépôt est de 1400°C. Il est donc nécessaire d'assurer une bonne pression de contact entre le substrat en inox et le contre-substrat en cuivre.

L'amplitude de pics de températures transitoires, dus aux passages de la torche, dépend beaucoup de la nature de substrat, comme le montre la Figure III-47. Quand le calcul se fait avec le tricouche « zircone(1µm)/substrat-zircone(1mm)/contre-substrat-cuivre(2mm) » (courbe en bleu de la Figure III-47), l'amplitude des pics est multipliée par trois et la température moyenne est légèrement plus élevée.

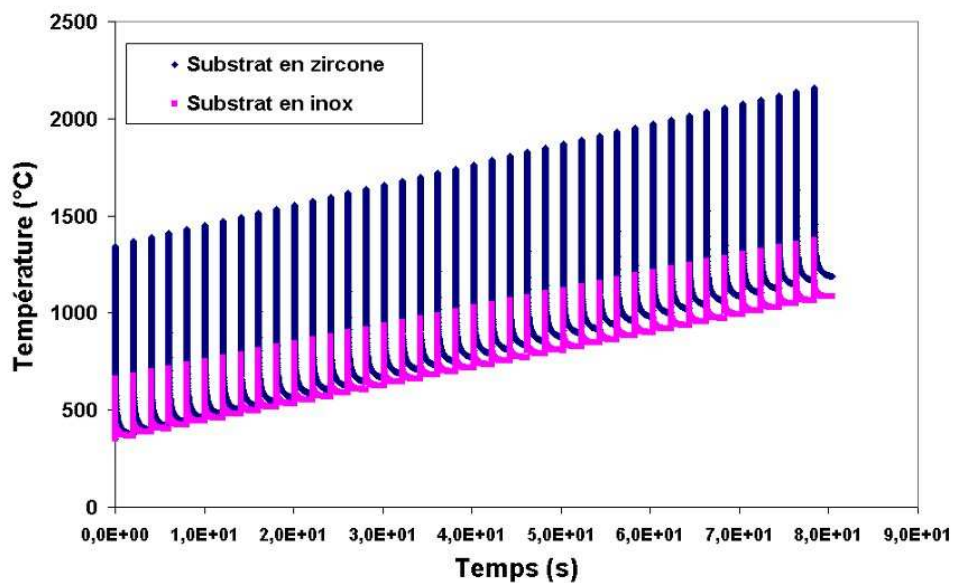


Figure III-47 : Evolution de la température de surface avec 40 passages successifs de la torche ( $20 \text{ MW/m}^2$ ) devant un substrat en inox et un substrat en zircon.  $R_{th}(\text{zircon}/\text{inox})=10^{-6}$   $m^2.K/W$  et  $R_{th}(\text{inox}/\text{cuivre})=10^{-4}$   $m^2.K/W$ .  $T_0=300^\circ\text{C}$ .

Ce résultat montre qu'en début de projection l'amplitude des pics de température est de l'ordre de 300°C, et au cours de la formation du dépôt, plus la couche de zircone formée croît, plus ce  $\Delta T$  augmente (jusqu'à 900°C). Ces résultats montrent des amplitudes de

températures transitoires comparables à celles calculées avec l'expression  $\Delta T = \frac{2q_w}{e} \sqrt{\frac{\delta t}{\pi}}$  (cf Tableau III-5).

A la fin des 40 passages de la torche devant le substrat, des profils de températures ont été évalués en fonction des différentes résistances thermiques de contact avec le contre-substrat en cuivre. Ces résultats sont présentés à la Figure III-48.

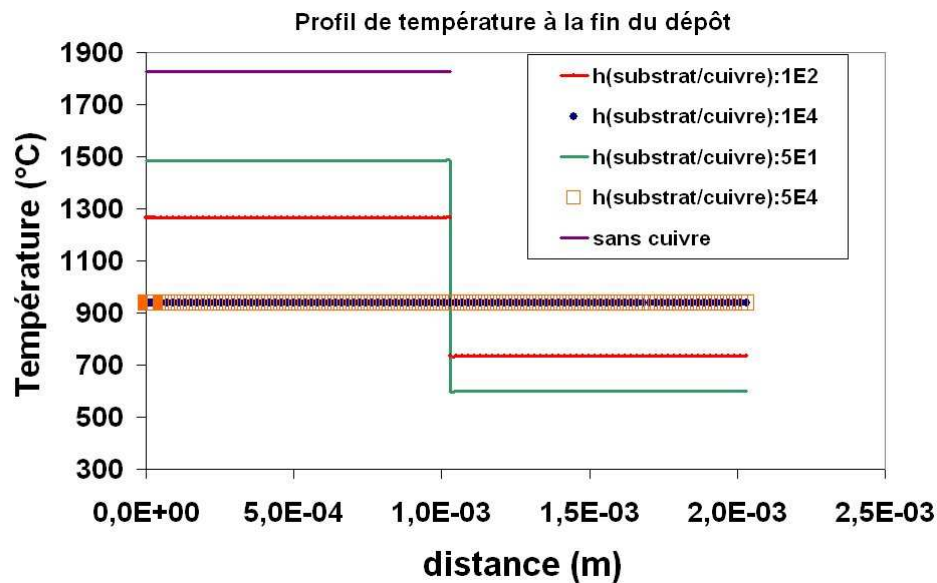


Figure III-48 : Profils de température avec différentes résistances thermiques de contact entre le contre-substrat et le substrat. Avec le tricouche « zircone(30 $\mu$ m)/substrat-inox(1mm)/contre-substrat-cuivre(2mm) »,  $T_0=300^\circ\text{C}$ ,  $R_{th}(\text{zircone/inox})=10^{-6} \text{ m}^2.\text{K/W}$ . La distance (m) en abscisse est présentée par rapport à la surface du dépôt de zircone.

La courbe violette de la Figure III-48 présente un profil de température sans contre-substrat en cuivre. La température est homogène entre le dépôt (de 0 à  $30.10^{-6}$  m) et le substrat en inox (de  $30.10^{-6}$  à  $1.10^{-3}$  m), cependant cette température est beaucoup plus élevée qu'avec un contre-substrat. Or, les contraintes thermiques,  $\sigma_{th}$ , qui sont dues à la différence de coefficient de dilatation entre le substrat et le dépôt céramique, sont d'autant plus importantes que la température de projection est élevée. Ces contraintes sont évaluées par la relation :  $\sigma_{th} = E_d \times \Delta T \times \Delta \alpha$  (avec,  $\Delta T$  la différence de température entre la température moyenne du dépôt et l'ambiante,  $\Delta \alpha$  la différence entre le coefficient de dilatation thermique du matériau à projeter et celui du substrat). Il est donc nécessaire d'utiliser un système pour refroidir la surface, ou un contre-substrat pour évacuer la chaleur rapidement. On peut voir qu'avec un

faible contact thermique,  $R_{th}(inox/cuivre)=10^{-2}$  et  $2.10^{-2} \text{ m}^2.K/W$  (courbes verte et rouge), le transfert de chaleur ne se fait pas assez rapidement et la température du dépôt est plus élevée que celle du contre-substrat. Pour des résistances thermiques plus faibles que  $R_{th}(inox/cuivre)=10^{-4} \text{ m}^2.K/W$ , l'évacuation de la chaleur se fait plus rapidement et le tri-couche possède une température homogène et relativement basse, les contraintes thermiques associées sont donc plus faibles.

### III.3.3.3. Refroidissement d'une passe

La Figure III-49 montre le refroidissement d'une épaisseur de zircon liquide de  $0,8 \mu\text{m}$  sur un dépôt de zircon déjà formé. Le but est de voir si une couche de zircon liquide peut amener la zircon déjà déposée et solidifiée à la fusion. C'est pour cela que l'on se place dans un cas extrême : le cas où il serait possible de déposer une couche de zircon liquide pendant le passage de la torche.

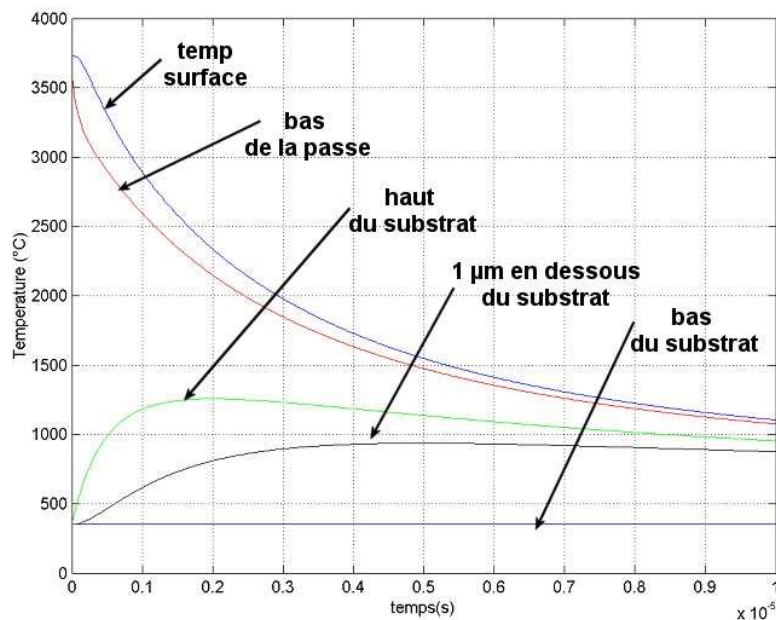


Figure III-49 : Refroidissement d'une passe de zircon liquide de  $0,8 \mu\text{m}$  déposée sur  $1 \text{ mm}$  de zircon à  $350^\circ\text{C}$ .  $R_{th}(zircon\text{-}liquide/zircon\text{-}solide)=10^{-6} \text{ m}^2.K/W$ .

Quand l'épaisseur de liquide est déposée, la température transitoire de la zircone solide atteint 1300°C, et cette température est largement inférieure à la température de fusion de la zircone. Donc une fois que le dépôt de zircone est formé, il n'est pas possible de le densifier par fusion du matériau dans ces conditions précises. Cependant, des phénomènes de frittage ne sont pas exclus dans ces gammes de température.

#### III.3.3.4. Refroidissement d'une lamelle

Dans ce paragraphe, le temps de refroidissement d'une lamelle a été approximé à partir de l'évolution de la température de surface d'une lamelle qui se pose sur un substrat (cf Figure III-50).

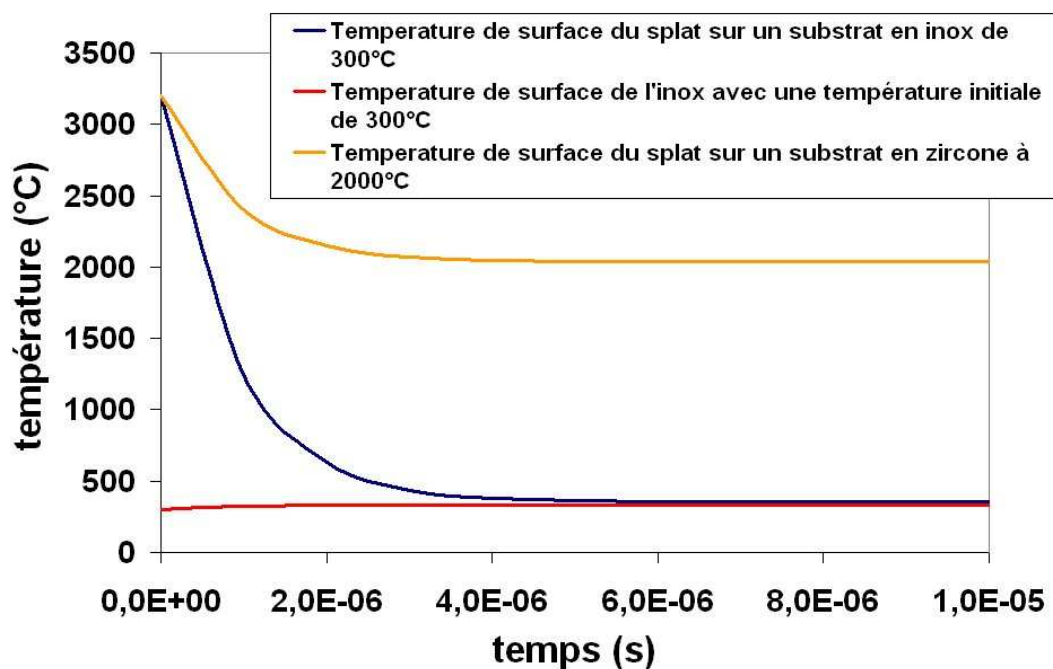


Figure III-50 : Refroidissement d'une lamelle ( $h=166$  nm), avec,  $R_{th}(zircone/inox)=10^{-6}$   $m^2.K/W$  et  $R_{th}(inox/cuivre)=10^{-3}$   $m^2.K/W$ .  $T_0=300^\circ C$ .

On peut remarquer que la lamelle se solidifie dans des temps très courts, inférieurs à la microseconde, puis au bout de 4  $\mu s$  la température est homogène avec le substrat (courbes rouge et bleu). Dans ces transferts de chaleur de l'ordre de la microseconde, le flux de la

torche n'intervient pas. L'élévation de température due aux transferts relatifs à la torche se fait plus progressivement avec des temps de 1 à 10 ms. Le temps de refroidissement de la lamelle dépend essentiellement de la résistance thermique de contact (lamelle/substrat), et de la nature du substrat avec sa température.

La comparaison entre le temps de refroidissement d'une lamelle, et le temps entre deux impacts de particules sur le substrat, permet de dire s'il peut y avoir des lamelles superposées à l'état liquide. Pour déterminer cela, des simulations ont été faites avec une lamelle de 166nm d'épaisseur déposée sur un dépôt de zircone de 30 $\mu$ m d'épaisseur fixe. L'évolution de la température de surface de la lamelle est simulée pendant des temps très courts. Pour ne pas surévaluer le temps de refroidissement de la lamelle, son contact avec le substrat en zircone est considéré quasi parfait,  $R_{th}=10^{-10} \text{ m}^2.\text{K/W}$ .

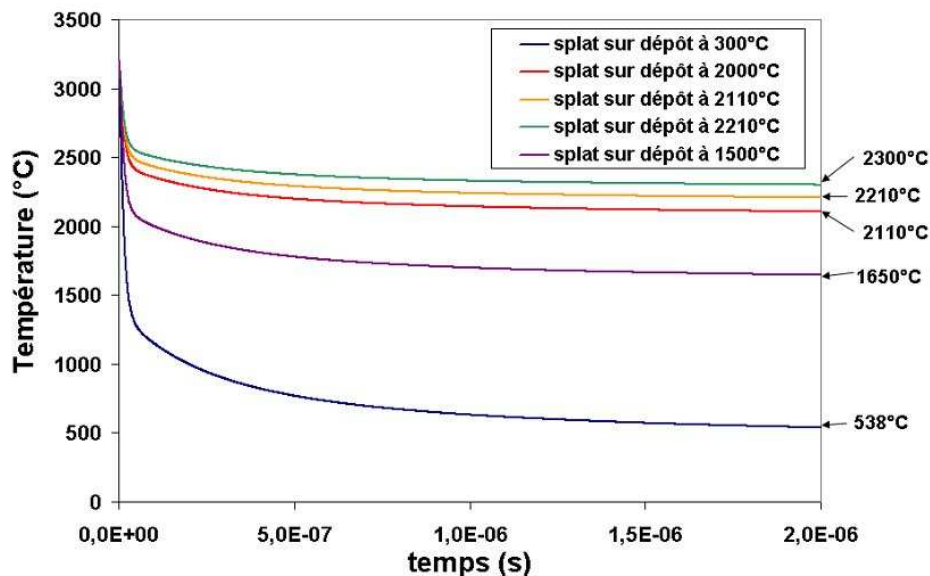


Figure III-51 : Refroidissement d'une lamelle sur un dépôt de 30 $\mu$ m de zircone pour différentes températures.  $R_{th}(\text{zircone-liquide/zircone-solide})=10^{-10} \text{ m}^2.\text{K/W}$ .

Le temps entre deux impacts de particules est de l'ordre de 2  $\mu$ s (particules de 1  $\mu$ m, cf Tableau III-6). La Figure III-51 montre que la lamelle se refroidit rapidement en 0,1 $\mu$ s, puis elle atteint une température pseudo-stationnaire qui est supérieure à la température initiale du substrat. Par exemple, quand la lamelle se pose sur un dépôt de zircone à 300°C (courbe bleue), sa température est alors de 538°C au bout de 2  $\mu$ s de refroidissement. Si une deuxième



lamelle se pose à son tour au bout de ces 2 $\mu$ s, la température du substrat sera alors pour elle de 538°C, car la première lamelle aura entraîné une augmentation locale de la température du substrat de 238°C. Sur la courbe violette la lamelle se dépose sur un substrat à 1500°C, et l'élévation de la température au bout de 2  $\mu$ s est de (1650-1500) 150°C. Donc plus le substrat est chaud plus l'augmentation de température produite par le refroidissement d'une lamelle est faible. Les courbes rouge, jaune et verte représentent trois lamelles qui se superposent à 2  $\mu$ s d'intervalle, pour le calcul de la lamelle n+1, on prend comme température initiale du dépôt la température de la lamelle au calcul n à 2 $\mu$ s. Quand la première lamelle se refroidit sur le substrat à 2000 °C, la température du dépôt augmente de 110°C (2110-2000), puis quand la deuxième lamelle se pose au bout de 2  $\mu$ s la température du dépôt augmente de 100°C (2210-2110), et pour la troisième lamelle la température augmente de 90°C (2300-2210).

La température moyenne de la zircone pendant une projection est de 500°C à 600°C, quand la torche passe devant le dépôt (10 ms) la température locale augmente encore. Pendant ces transitoires de l'ordre de la milliseconde il est alors peut être possible d'obtenir une superposition de plusieurs lamelles qui augmentent la température du dépôt à 2500-2800°C, et dans ce cas, une couche de zircone liquide peut se former. Cependant, du fait du caractère très aléatoire du traitement des particules (trajectoire, vitesse, température...), et du manque de précision dans les calculs thermiques, il n'est pas possible de tirer une conclusion définitive.

### **III.3.3.5. Conclusion**

Ces simulations de transferts thermiques ont permis de comprendre les différents paramètres qui influencent la température du dépôt en construction. Elles ne permettent pas d'évaluer des températures exactes, puisque la chaleur latente dégagée lors du changement d'état de la zircone n'est pas prise en compte ainsi que les pertes thermiques par rayonnement.

Paramètres	Effets
<ul style="list-style-type: none"> <li>● Conditions de refroidissement</li> <li>● Contre-substrat et Résistance thermique</li> <li>● Flux de la torche</li> <li>● Nature du substrat</li> </ul>	Température moyenne
<ul style="list-style-type: none"> <li>● Épaisseur du dépôt</li> <li>● Flux de la torche</li> <li>● Nature du substrat</li> </ul>	Amplitudes des pics (torche)
<ul style="list-style-type: none"> <li>● Résistance thermique (splat/substrat)</li> </ul>	Temps de refroidissement Degré de surfusion

Tableau III-11 : Tableau de conclusions sur les transferts thermiques lors de la formation d'un dépôt de céramique.

Lors de la formation du dépôt, il y a trois temps caractéristiques pour les transferts de chaleur. D'abord la température moyenne évolue au cours de la projection, et cette température est conditionnée par, le déplacement et le flux du jet de plasma, par la nature du substrat, et par les conditions de refroidissement (contre-substrat, jet d'air...). Ensuite, le jet de plasma intercepte le substrat pendant une dizaine de millisecondes, l'augmentation de la température est alors contrôlée par l'épaisseur du dépôt de zircone (isolant thermique), la nature du substrat et la valeur du flux transmis à la surface. Enfin, dans des gammes de temps de l'ordre de la microseconde, des lamelles viennent impacter et se refroidir sur la surface et leur temps de refroidissement dépend essentiellement du contact thermique entre le substrat et la lamelle.

### III.4. Etude du traitement des particules (line-scan test)

#### III.4.1. Substrat non préchauffé

Afin d'étudier la construction du dépôt et l'influence des paramètres de projection sur l'étalement des particules, un système a été développé pour recueillir les particules et connaître leur provenance dans un plan perpendiculaire à l'axe de la torche. Ce dispositif est basé sur le principe du « linescan test ». Dans notre montage, la torche est fixe et le substrat se déplace à la même vitesse que la fente dans le sens opposé. Une plaque en cuivre avec une

fente verticale réglable passe devant la torche et permet de sélectionner les particules. Avec une fente de 4 mm et une vitesse de 0,8 m/s, le temps d'exposition est de 5 ms, soit 25 périodes de fluctuations avec un plasma Ar/H<sub>2</sub> (45/15 L/min) à 500 A. Le substrat est un acier inoxydable de 30mm de diamètre et de 1 mm d'épaisseur, il est poli miroir et non préchauffé. Afin de faciliter l'observation au MEB, le centre de l'échantillon est repéré, et des cercles concentriques sont gravés tous les millimètres, ainsi l'échantillon est divisé en 13 zones, la zone 1 est située au centre de l'échantillon ( cf Figure III-52). La largeur de la fente joue sur le degré de sélection des particules et, dans un premier temps, la taille de la fente était fixée à 1mm, seulement le flux reçu sur le substrat était trop faible et les particules ne s'étaient pas sur le substrat. Pour observer l'étalement des particules, on a donc pris une largeur de fente de 4 mm, qui permet de laisser passer un flux thermique plus important : le flux thermique reçu par le substrat est de 6,5 MW/m<sup>2</sup> en présence de la fente de 4 mm.

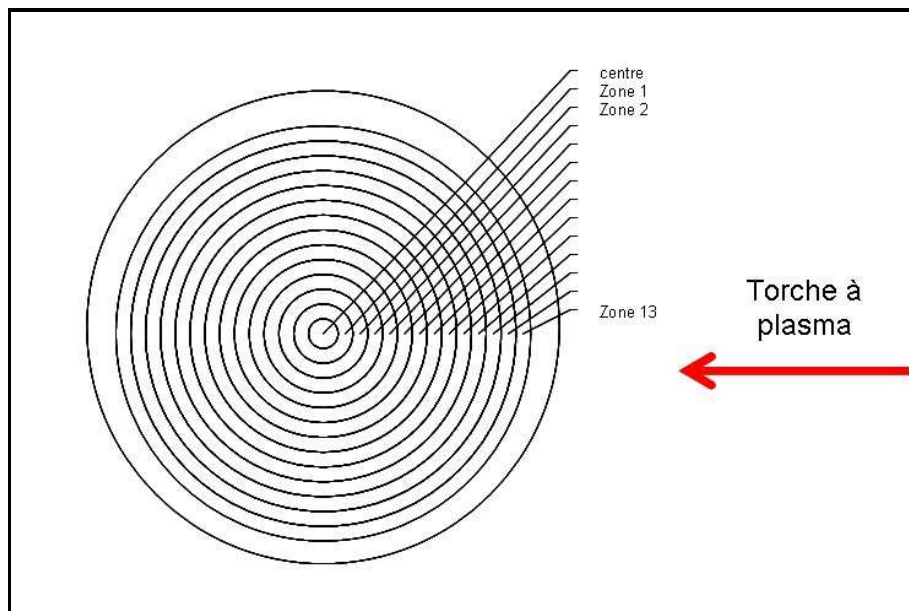


Figure III-52 : Substrat en acier inoxydable 316L, avec des cercles concentriques gravés tous les millimètres.

On se place dans des conditions de tir classiques, la distance entre la torche et le substrat est de 40 mm, le gaz plasmagène est Ar/H<sub>2</sub> 45/15 L/min à 500A. La suspension est chargée à 7% en masse de poudre de zircon « Unitec Céramic » :  $d(0,1)_{nb}=0,259 \mu\text{m}$ ,  $d(0,5)_{nb}=0,390 \mu\text{m}$ ,  $d(0,9)_{nb}=0,695 \mu\text{m}$ .

Une fois les particules récoltées sur le substrat, chaque zone de l'échantillon est observée. Si on regarde (cf Figure III-53) les micrographies de la zone 1 (la zone centrale), on

observe des particules bien étalées de 0,5  $\mu\text{m}$  à 2 $\mu\text{m}$  de diamètre, mais aussi des billes de 100 nm à 400 nm. La présence de billes peut être expliquée par leurs faibles dimensions qui les rendent très sensibles aux variations thermiques et dynamiques du fait de leur faible inertie. Ces particules, qui proviennent du centre du plasma (zone 1), donc des zones les plus chaudes, sont fondues et accélérés après avoir parcouru seulement quelques millimètres. Ces particules nanométriques peuvent se resolidifier plus rapidement dans les zones moins chaudes du plasma, puis peuvent impacter le substrat sous un état pseudo-plastique. Les très petites particules peuvent aussi se vaporiser dans les zones les plus chaudes du plasma, puis se resolidifier dans des zones plus froides. Or, entre la fente et le substrat, les particules parcourent quelques millimètres, la plaque de cuivre (qui comporte la fente) absorbe la majorité du flux thermique de la torche, et la température dans ces quelques millimètres chute rapidement, les petites particules peuvent donc se solidifier avant d'impacter le substrat. Une autre hypothèse pourrait être de considérer que les particules solidifiées proviennent d'une bouffée froide de plasma, donc ces particules peuvent arriver sous un état solide avec une vitesse ne permettant pas leur étalement. Le temps d'exposition du jet de plasma couvre environ 25 fluctuations, cette hypothèse permet d'expliquer le nombre élevé de billes en zone centrale du substrat.

Dans cette même zone 1, il y a aussi beaucoup de lamelles bien étalées, ce sont les grosses particules ou des petits agglomérats de particules qui ont été traités thermiquement puis accélérés, pour ensuite venir s'étaler sur le substrat. On retrouve donc au centre du substrat les particules qui sont rentrées au cœur du plasma, elles ont donc subi un bon traitement thermique et dynamique, ce sont ces particules là qui vont ensuite permettre d'obtenir un dépôt dense.

En zone 13 (cf Figure III-53), donc en périphérie de l'échantillon, on observe des billes isolées, des amas de billes, et quelques particules anguleuses. Ces particules anguleuses montrent que des particules ont parcouru 40 mm en périphérie du jet de plasma, puisqu'elles n'ont pas été fondues, et l'empilement de ces particules anguleuses va fortement augmenter la porosité du dépôt. La zone 13 est essentiellement constituée de billes (particules refroidies) qui ont circulées dans les zones froides du plasma avant d'impacter le substrat.

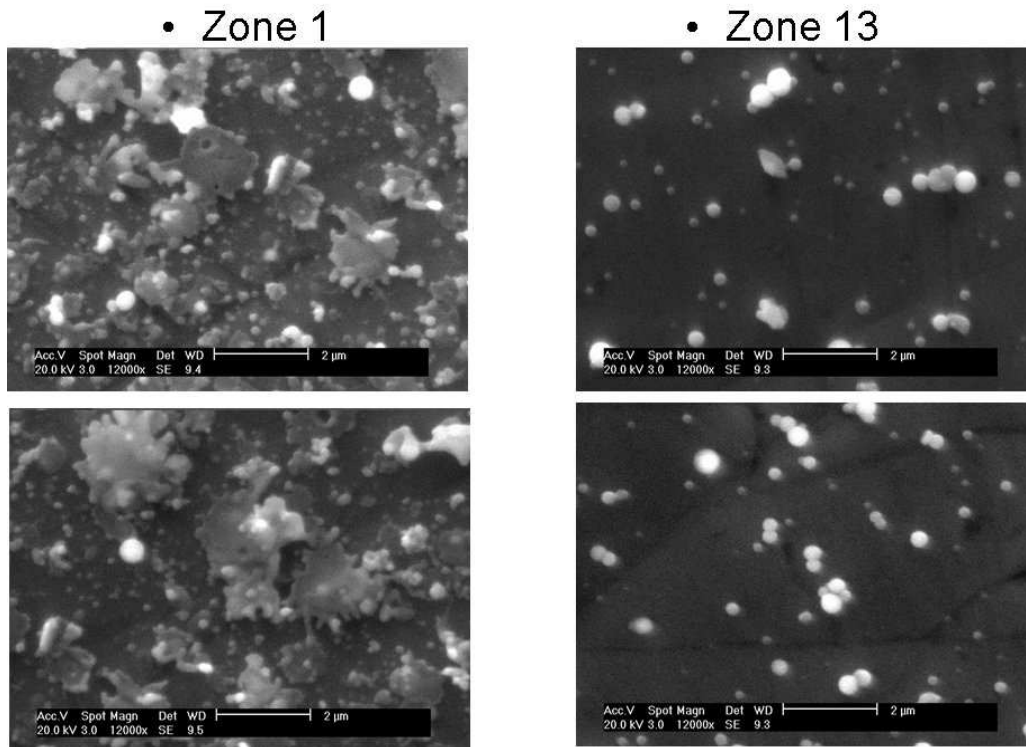


Figure III-53 : Exemple d'observation de collecte de lamelles sur les zones 1 et 13 de l'échantillon en inox.

Chaque zone a été observée, et l'état d'étalement en fonction des coordonnées de l'échantillon est récapitulé avec un schéma représentatif du substrat (cf Figure III-54). Une zone centrale de 10 mm de diamètre est composée de lamelles étalées avec quelques billes nanométriques, cette zone est décalée vers le bas puisque les particules qui traversent l'axe du jet sont mieux traitées. Cette zone de 10 mm est excentrée vers la droite, ce décalage est dû à un défaut d'alignement du montage ou bien à un décalage d'injection du jet de suspension. Quand on s'éloigne de cette zone centrale, la densité de billes augmente au détriment du nombre de lamelles. En zone 13, la densité de billes est très importante, on observe une couronne de billes qui correspond aux particules circulant en périphérie du plasma. En plus de cette couronne de billes, il y a une densité de billes encore plus importante en haut du substrat en zone 13. L'origine de ces particules peut être expliquée par les gouttelettes de suspension qui ne pénètrent pas dans le plasma. Ce phénomène a été bien identifié précédemment avec le SprayWatch, puisque des gouttes fragmentées en périphérie du plasma ne rentrent pas au cœur du jet de plasma.

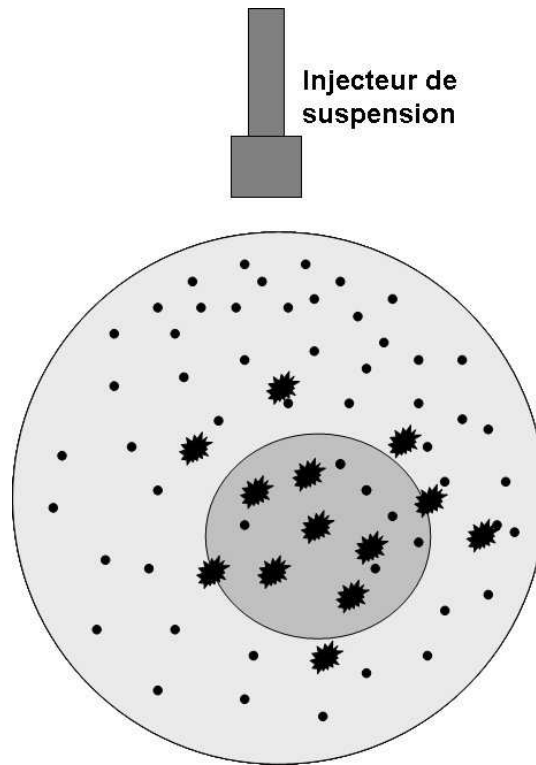


Figure III-54 : Représentation schématique de l'étalement des particules sur le substrat à l'aide du dispositif « linescantest ».

Ces expérimentations avec le dispositif de collecte de particules, permettent de montrer clairement que la surface projetée qui permet d'obtenir un dépôt dense par superposition de lamelles étalées, est représentée par un cercle de 10 mm de diamètre. Une solution pour éviter que les particules sphériques polluent le dépôt, est de concevoir un système d'aspiration entourant le jet de plasma, mais technologiquement ce dispositif est difficile à mettre en place, puisque la projection se fait à des distances très courtes (il ya 40 mm entre la sortie de tuyère et le substrat). Une autre solution consiste à trouver des paramètres de tir pour minimiser ces particules qui circulent en périphérie du plasma.

### III.4.2. Substrat préchauffé

Pour observer l'effet du préchauffage sur cette zone de particules correctement étalées, le même dispositif avec des paramètres de tir identiques au paragraphe précédent a été utilisé. La température de préchauffage du substrat est alors de 400°C. La figure ci-dessous montre le résultat de la collecte de particules pour deux zones de l'échantillon.

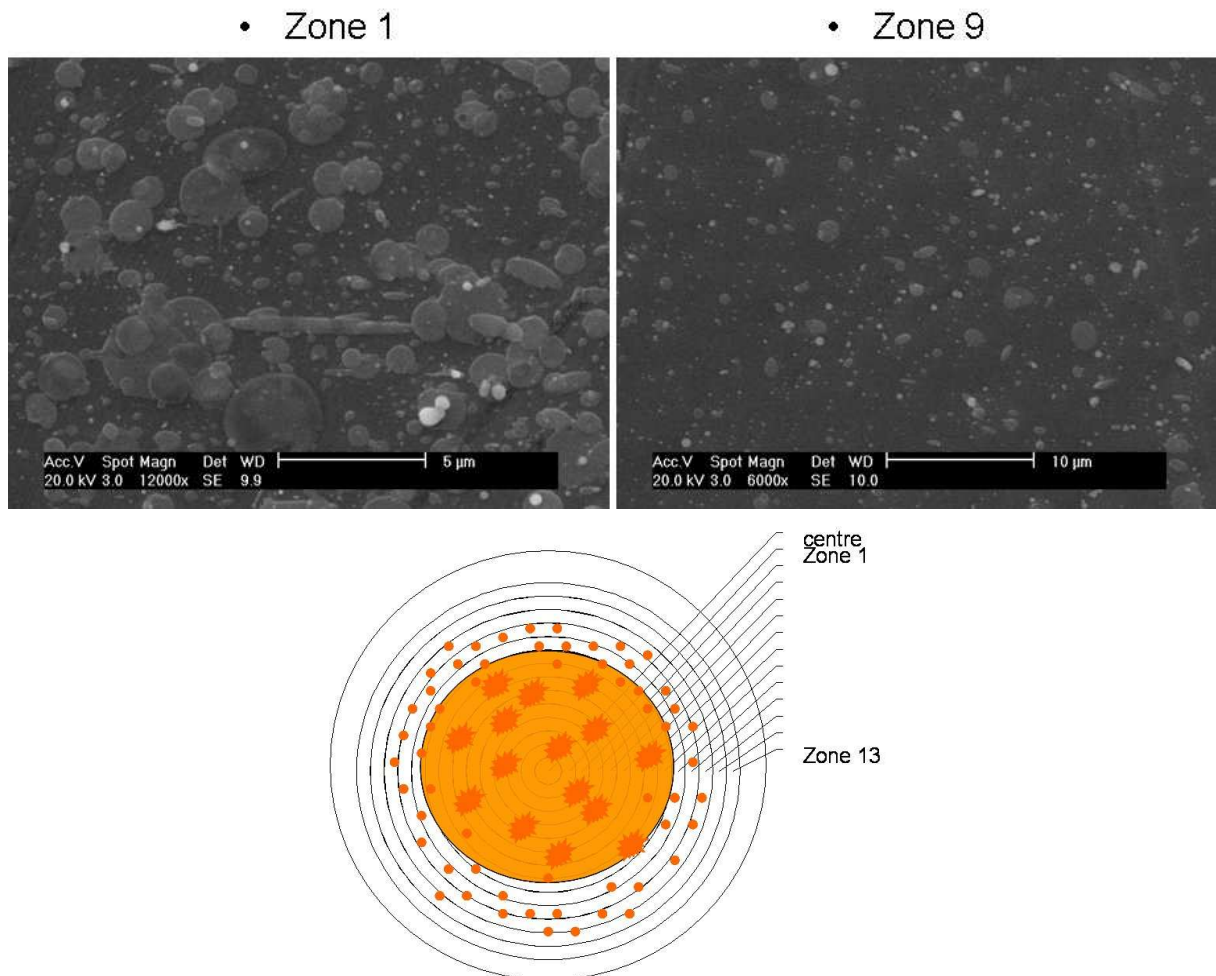


Figure III-55 : Exemple d'observations microscopiques de la collecte de lamelles sur la zone 1 et 9.

La Figure III-55 montre des lamelles qui ne sont pas déchiquetées, mais étalées de façon circulaire ou elliptique. En effet, il est bien connu que le préchauffage du substrat au dessus de sa température de transition améliore l'étalement des lamelles (cf partie bibliographique).

Cette « collecte » de particules permet de définir une zone composée en majorité de particules bien étalées sur le substrat, c'est à dire des lamelles. Cependant, le diamètre de cette zone résulte de la dispersion des trajectoires dans le jet, et va dépendre de la granulométrie de la poudre, des gaz plasmagènes, de la température et de la nature du substrat. Puis, quand on s'éloigne de cette zone centrale, la densité de billes et de particules solides augmente au détriment du nombre de lamelles. La Figure III-55 montre la zone critique (zone 9) où le nombre de particules solides devient supérieur à celui des lamelles. En conclusion, on a une zone centrale de 16 mm de diamètre (contre 10 sans préchauffage) qui est plus grande que dans le cas d'un substrat froid (cercle orange de la Figure III-55), et autour une large couronne de particules solides.

### III.5. Conclusion

Ce chapitre a été consacré à l'étude des phénomènes impliqués dans le procédé de projection par plasma de suspension.

L'injection de la suspension dans un jet de plasma a été particulièrement développée, puisque cela semble être un des paramètres clefs pour la maîtrise du procédé. L'interaction entre la suspension et le jet de plasma a été observée avec une caméra rapide déclenchée sur une valeur de tension d'arc. Cette étude a montré l'importance des fluctuations du jet de plasma sur la fragmentation et la trajectoire de la suspension. Il a été observé une grande différence de traitement de la suspension selon que l'on utilise un plasma Ar/H<sub>2</sub> ou un Ar/He. Le traitement des gouttes avec un plasma argon-hydrogène se fait de manière hétérogène, cette différence de traitement semble être directement liée aux fluctuations de tension de la torche. La diminution de ces instabilités avec un plasma Ar/He permet d'homogénéiser la dispersion des gouttes de suspension dans le plasma. Le traitement d'images a permis d'observer la trajectoire moyenne des particules en fonction des conditions d'injection. Des paramètres permettant de minimiser la dispersion des trajectoires des gouttes fragmentées par le plasma ont été choisis.

L'étude des transferts thermiques a permis de montrer l'importance de l'évaluation du flux thermique pour des distances de tir courtes. Trois temps caractéristiques de transferts



thermiques ont été évalués pour la construction du dépôt: la température moyenne augmente lentement pendant la projection, puis des transitoires de l'ordre de la milliseconde augmentent la température du dépôt, et à cela s'ajoute l'élévation de température due aux impacts des lamelles sur le substrat. Les calculs de simulation ont aussi montré la nécessité d'utiliser un contre-substrat pour diminuer les contraintes thermiques à la fin du dépôt.

La collecte de particules a permis d'établir une zone circulaire en incidence normale à la torche dans laquelle les particules sont correctement traitées. La surface de cette zone est plus importante avec un substrat préchauffé. L'importance du problème des particules qui circulent en périphérie de jet de plasma a été soulignée avec la collecte de particules solides sur le substrat.



## Quatrième partie

Elaboration de dépôts de zircone yttrée  
finement structurés par projection thermique  
de suspension.



## IV. Dépôts et caractérisations.

L'objectif de ce chapitre est de réaliser un électrolyte de pile à combustible en zircone yttriée. Pour cela, il doit être dense avec une épaisseur inférieure à 20  $\mu\text{m}$ . Dans un premier temps, les caractéristiques des différentes poudres utilisées sont présentées brièvement. Les microstructures des dépôts de zircone réalisés avec la torche PTF4 en relation avec les résultats du chapitre III sont comparées. Ces dépôts sont d'abord formés par superposition de plusieurs passes (épaisseur d'une passe  $\sim 15\text{-}20 \mu\text{m}$ ) pour comprendre la construction générale du dépôt avec le dispositif de projection du laboratoire SPCTS. L'effet de la granulométrie des poudres en suspension sur la microstructure des dépôts est ensuite étudié.

Après avoir choisi des paramètres de tir, des dépôts sont réalisés avec une seule passe pour répondre au cahier des charges d'un électrolyte de pile à combustible, puisqu'une passe (dans nos conditions de cinématique) permet de déposer entre 10 et 20  $\mu\text{m}$  d'épaisseur de zircone suivant les conditions de tir. Puis, la qualité des dépôts élaborés avec une torche de projection conçue au laboratoire est comparée à celle des dépôts formés avec une torche PTF4.

### IV.1. Réalisation de la suspension

#### IV.1.1. Poudre de zircone.

En projection plasma, la formation du dépôt se fait à partir de différentes poudres, dans notre cas c'est de la zircone. Cependant, la poudre de zircone pure n'est pas utilisable puisque son refroidissement s'accompagne d'un changement de phase cubique/monoclinique avec une augmentation de volume de 3 à 5%, ce qui provoque des fissurations. C'est pourquoi, la poudre utilisée dans la fabrication de suspension est une zircone stabilisée à 13% en masse d'oxyde d'yttrium.

Des travaux antérieurs ont montré l'importance de la répartition granulométrique de la poudre à projeter sur la microstructure du dépôt [59]. Pour comprendre la construction du dépôt de céramique, on s'intéresse aux transferts thermiques et cinétiques plasma-particules, ainsi qu'aux temps caractéristiques relatifs aux particules. Le volume que représente l'ensemble des particules d'un même diamètre n'est pas une donnée exploitable pour le procédé SPS. Pour cela, on exprime la répartition granulométrique des poudres en nombre. Durant ces travaux de recherche, trois types de poudre ont été testés, elles sont présentées ci-dessous par ordre chronologique d'acquisition.

Unitec Ceramics 002h :

Une première poudre commercialisée par « Unitec Ceramics Ltd » a d'abord été testée. Cette poudre est produite par électro-fusion puis un broyage suivi d'un criblage permet de sélectionner une gamme de granulométrie précise. Les particules présentent une forme plutôt anguleuse (Figure IV-1) avec un diamètre moyen en nombre de 400 nm et une dispersion en taille ( $d(0,9)$ - $d(0,1)$ ) de 436 nm (cf Tableau IV-1). La courbe de granulométrie en nombre montre un pic de répartition centré sur 400 nm, donc a priori cette poudre ne présente pas d'agglomérats comme le confirme l'analyse d'image MEB.

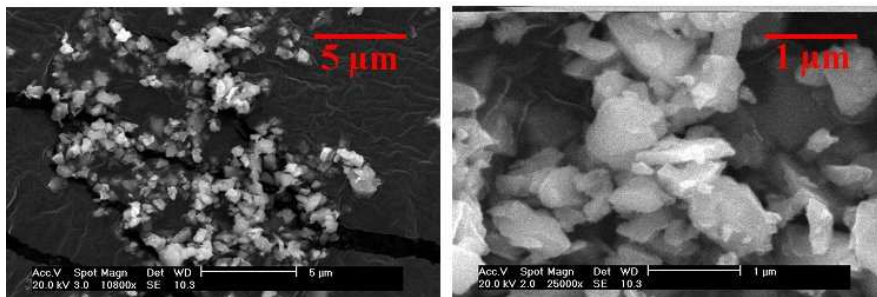
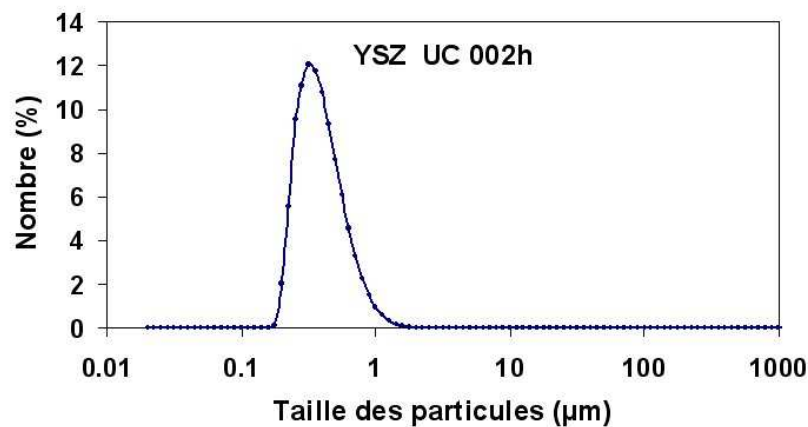


Figure IV-1 : Granulométrie et images microscopiques de la poudre de zircone yttrée U.C. 002h.

Marion Technologies :

La deuxième poudre utilisée est commercialisée par « Marion technologies », la synthèse de cette poudre se fait par un procédé de « chimie douce » décrit brièvement ci-dessous :



Cette poudre, reçue après celle d'Unitec Ceramics 002h, possède un diamètre moyen en nombre de 60 nm, avec une dispersion en taille de 850 nm. C. Delbos [59] a montré que les poudre de granulométrie centrée avec un faible diamètre, pouvait former des dépôts denses. Cette poudre a été choisie pour diminuer la taille moyenne des particules :  $d(0,5)_{nb}=60$  nm, contre 400 nm avec la précédente poudre U.C. 002h. Cependant, cette poudre présente des agglomérats, comme le montre le deuxième pic de répartition granulométrique vers 600 nm de la Figure IV-2. La dispersion des particules en nombre est donc plus élevée (cf Tableau IV-1), de 850 nm avec cette poudre contre 436 nm avec la U.C. 002h. La présence d'agglomérats en nombre est assez faible et, la construction du dépôt se fera en majorité avec l'empilement de particules de faibles tailles. Il est aussi possible que ces agglomérats sédimentent au fond des cuves après un certain délai, ils ne seront donc pas projetés puisque le fond des cuves n'est pas accessible au système d'injection.

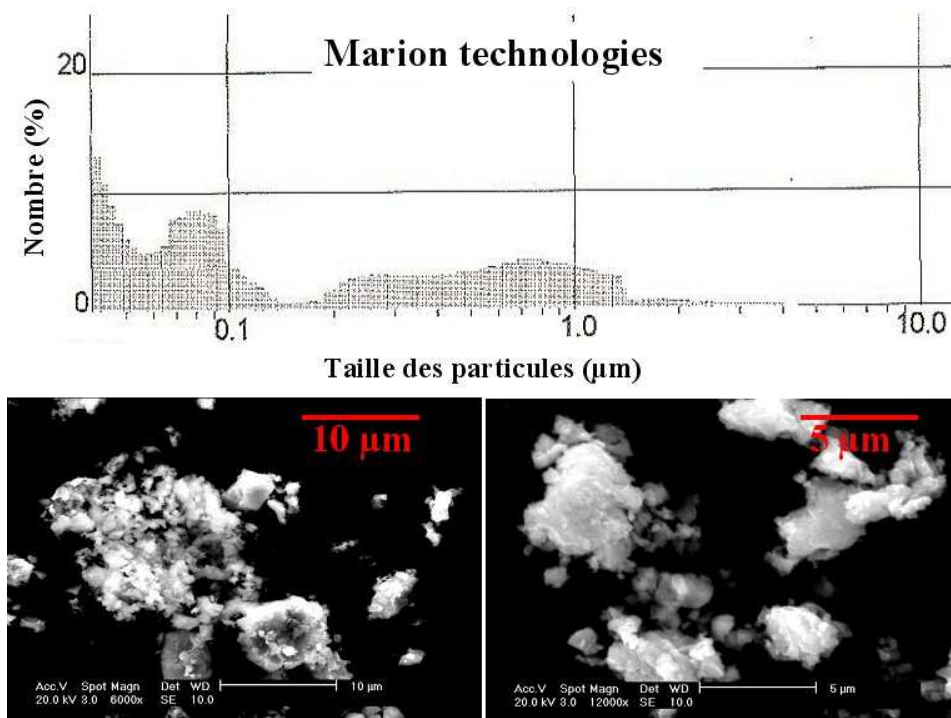


Figure IV-2 : Granulométrie et images microscopiques de la poudre de zircone ytriée « Marion Technologies ».

#### Unitec Ceramics 001h :

Toujours dans le but d'obtenir une poudre nanométrique avec une répartition granulométrique la plus étroite possible, une nouvelle poudre a été utilisée. La poudre « 001h » de la compagnie « Unitec Ceramics Ltd » a été choisie, son procédé de fabrication est le même que celui de la poudre 002h seulement la granulométrie est plus faible. La taille moyenne en nombre des particules est de 50 nm avec une dispersion ( $d(0,9)-d(0,1)$ ) de 260 nm. Cette poudre possède une granulométrie très proche de la « Marion Technologies » (cf Tableau IV-1). Cependant, elle présente moins d'agglomérats, avec une morphologie assez anguleuse du fait du procédé de broyage par attrition.



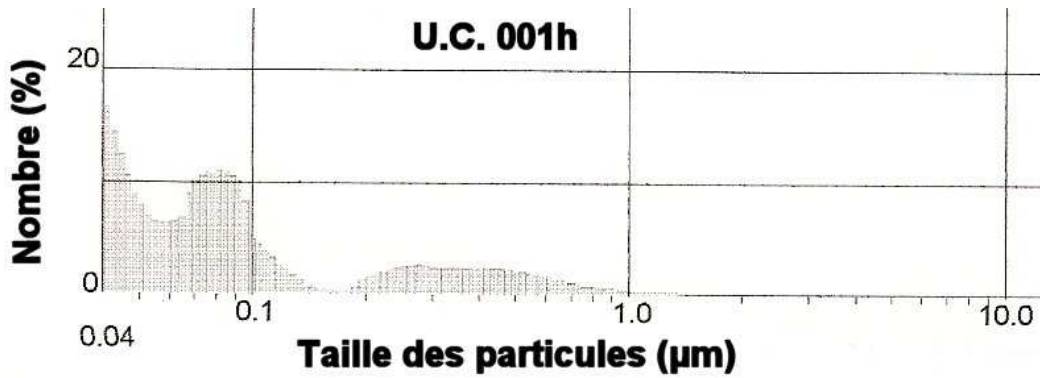


Figure IV-3 : Répartition granulométrique de la poudre U.C. 001h.

<i>Granulométrie nb.</i>	<i>d(0,1)nb</i>	<i>d(0,5)nb</i>	<i>d(0,9)nb</i>	<i>d(0,9)-d(0,1)</i>
<b>Marion technologies</b>	0,030 µm	0,060 µm	0,88 µm	0,85 µm
<b>Unitec Ceramic 002h</b>	0,259 µm	0,390 µm	0,695 µm	0,436 µm
<b>Unitec Ceramic 001h</b>	0,03 µm	0,050 µm	0,290 µm	0,260 µm
<i>Granulométrie vol.</i>	<i>d(0,1)vol</i>	<i>d(0,5)vol</i>	<i>d(0,9)vol</i>	<i>d(0,9)-d(0,1)</i>
<b>Marion technologies</b>	0,35 µm	1,65 µm	6,03 µm	5,68 µm
<b>Unitec Ceramic 002h</b>	0,409 µm	0,747 µm	1,390 µm	0,981 µm
<b>Unitec Ceramic 001h</b>	0,10 µm	0,47 µm	3,15 µm	3,05 µm

Tableau IV-1 : Répartitions granulométriques en nombre et en volume des différentes poudres utilisées pour la formulation des suspensions.

#### IV.1.2. Suspension et sédimentation

Pour optimiser le temps de traitement des particules de zircon dans le jet de plasma, il est nécessaire d'utiliser un solvant qui s'évapore rapidement. En calculant l'énergie qu'il faut fournir pour vaporiser de l'éthanol ( $m c_p \Delta T + m L_v$ ), on s'aperçoit que cette énergie (1 MJ/kg) est 2,6 fois plus faible que celle de l'eau, c'est pour cela que l'éthanol est choisi comme solvant. L'homogénéisation, la dispersion et la stabilité des particules dans le solvant sont des étapes indispensables en projection plasma de suspension. La trajectoire et le traitement des particules dépendent de leurs arrangements dans la suspension, et cela influence les propriétés

finales du dépôt telles que sa microstructure, sa porosité... L'instabilité de la suspension entraîne l'agglomération et la sédimentation prématurées des particules, rendant la projection quasiment impossible sans un système d'homogénéisation mécanique dans les cuves. Les cuves de notre procédé SPS n'étant pas équipées d'agitateurs mécaniques, l'homogénéisation de la suspension se fait à l'aide d'un dispersant.

Un dispersant qui permet de stabiliser efficacement beaucoup de poudres céramiques dans le solvant choisi, l'éthanol, est l'ester phosphorique « beycostat C213 ». Il agit par une combinaison de répulsion électrostatique et stérique, les chaînes moléculaires qui 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).

L'axe de recherche de ces travaux de thèse ne s'est pas focalisé sur l'influence des propriétés rhéologiques de la suspension dans le procédé SPS. C'est pour cela que l'étude sur les suspensions de zircone s'est limitée à la détermination du taux optimum de dispersant à l'aide des tests de sédimentation. Le but est de travailler avec une suspension homogène et stable pendant un délai correspondant au temps écoulé entre la fabrication de la suspension et sa projection, et ce délai est en général compris entre 0 et 48 heures.

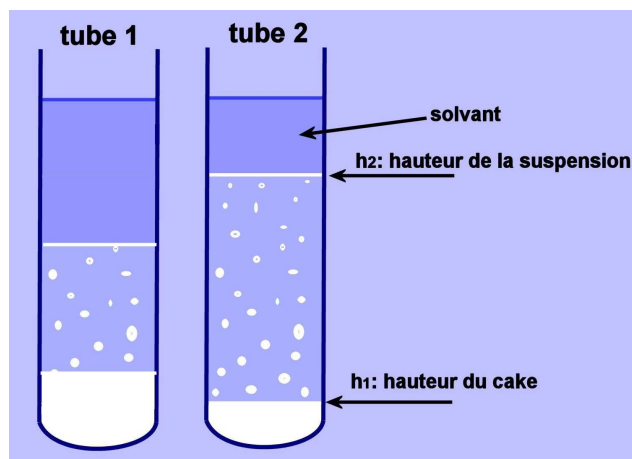


Figure IV-4 : Schéma représentant un exemple de sédimentation de deux suspensions.

Comme l'indique la Figure IV-4, la suspension la plus stable est celle du tube 2 d'après ces deux critères :

- A la fin de la sédimentation la hauteur du cake (empilement de particules),  $h_1$ , doit être faible, puisqu'un cake compact est obtenu dans le cas d'une

suspension où les particules sont dispersées de manière homogène (empilement compact).

- La hauteur du front de suspension,  $h_2$ , doit être la plus élevée possible à la fin du test de sédimentation.

#### IV.1.2.1. U.C. 002h

Le taux optimum de dispersant pour une suspension de poudre U.C. 002h a été déterminé avec le test de sédimentation présenté sur la Figure IV-5. Le front de sédimentation est représenté par les pointillés bleus, l'optimum de dispersant est de 1,1% massique par rapport à la masse totale de poudre en suspension. La limite de stabilité de la suspension dans le temps est évaluée à une semaine d'après ce même test.

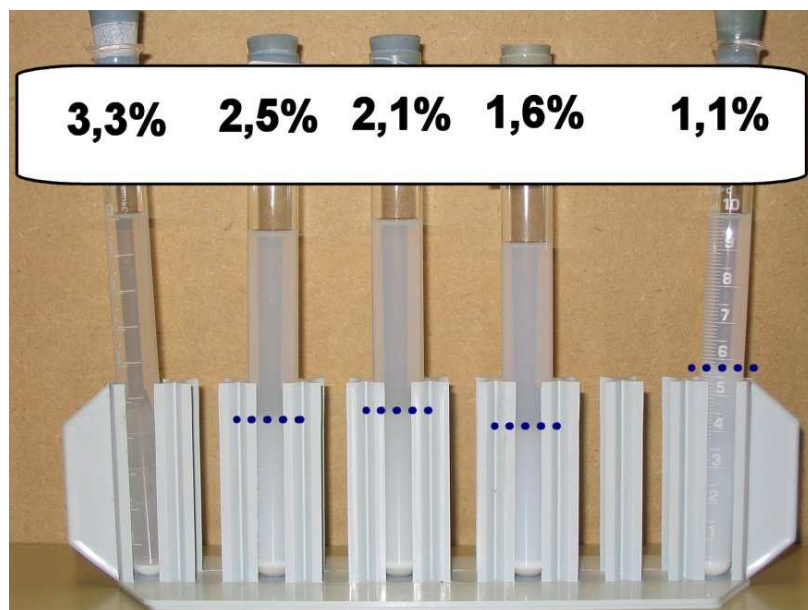


Figure IV-5 : Résultat du test de sédimentation de la suspension chargée à 7% en masse de poudre U.C. 002h, après 19 jours. Le taux de dispersant varie entre 1,1% et 3,3% en masse par rapport à celle de la poudre.

#### IV.1.2.2. U.C. 001h

Avec les résultats de la Figure IV–6, il est difficile de donner un taux exact de dispersant. On peut seulement dire qu'avec un taux de dispersant compris entre 2,45% et 3,1% par rapport à la masse totale de poudre en suspension, les particules sont dispersées de manière homogène.

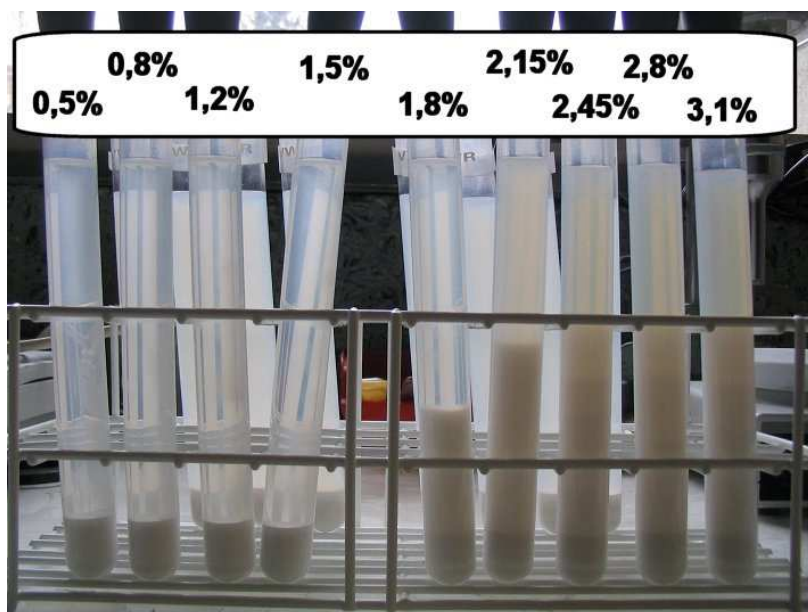


Figure IV–6 : Résultat du test de sédimentation de la suspension chargée à 20% en masse de poudre U.C. 001h, après 14 jours. Le taux de dispersant varie entre 0,5% et 3,1% en masse par rapport à celle de la poudre.

#### IV.1.2.3. Marion technologies

L'effet de la variation du taux de dispersant sur la stabilité de la poudre Marion Technologies est peu visible à la Figure IV–7. Cependant, le dispersant agit puisque le temps de sédimentation de ces suspensions reste relativement long. La Figure IV–7 montre qu'après 14 jours de sédimentation la stabilité de la suspension est similaire avec 1,8% et 3,1% de dispersant. La poudre Marion technologies semble avoir un comportement différent par rapport aux poudres Unitec Ceramics Ltd. La poudre Marion Tech est produite par un procédé de chimie douce, sa morphologie est assez arrondie contrairement aux poudres broyées. De

plus, les propriétés chimiques et physiques de surface de ces particules qui contrôlent les mécanismes d'adsorption du dispersant, ne sont probablement pas les mêmes du fait de ces différents procédés de fabrication.

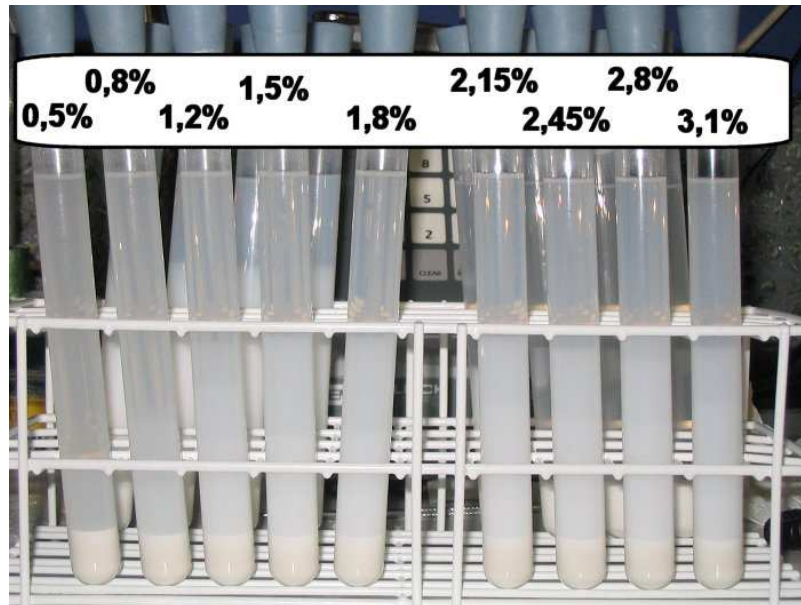


Figure IV-7 : Résultat du test de sédimentation de la suspension chargée à 20% en masse de poudre Marion Technologies, après 14 jours. Le taux de dispersant varie entre 0,5% et 3,1% en masse par rapport à celle de la poudre.

## IV.2. Dépôts réalisés avant l'étude sur les instabilités et l'analyse d'images.

Des dépôts ont été réalisés avant l'étude de l'interaction entre le jet de suspension et le plasma, les paramètres utilisés lors de leur réalisation sont présentés dans le tableau ci-dessous :

<i>Paramètres de tir</i>	
<i>Poudre et %mass de la suspension</i>	<i>Unitec Ceramic 002h, 7%massique</i>
<i>Vitesse d'injection (m/s)</i>	<i>26,6 m/s</i>
<i>Gaz plasmagènes</i>	<i>Ar/H<sub>2</sub>/He (45/10/50 L/min)</i>
<i>Tension (V)</i>	<i>68,21</i>
<i>Courant (I)</i>	<i>506,19</i>
<i>Enthalpie (MJ/kg)</i>	<i>17,64</i>
<i>Rendement de la torche</i>	<i>0,7</i>
<i>Flux thermique (MW/m<sup>2</sup>)</i>	<i>18</i>

Tableau IV-2 : Paramètres de tir de référence avant l'étude sur les instabilités de l'arc et de l'injection, le dépôt correspondant est à la Figure IV-8.

Les études effectuées par J. Fazilleau ont montré que la distance de projection torche/substrat pour le traitement d'une suspension de particules submicroniques devait être de 40 mm. Tous les dépôts de zircone seront donc formés avec cette distance de tir. La Figure IV-8 montre la microstructure du dépôt obtenue par projection de suspension par plasma d'arc soufflé (SPS). L'épaisseur du dépôt est de 25 µm en moyenne, la surface présente une rugosité assez élevée comme le montre la Figure IV-8a. La masse de zircone déposée sur le substrat est de 80 mg pour 496 passages de la torche, le rendement du dépôt est de 17%. A l'interface entre le substrat et le dépôt, on observe une structure un peu plus dense sans porosité connectée. Au contraire, la surface du dépôt (Figure IV-8b) montre une structure très poreuse constituée de billes de zircone et de particules solides non traitées. La porosité du dépôt est mesurée par analyse d'images, une moyenne sur dix images (MEB) prises aléatoirement sur le dépôt permet de l'évaluer à 38±1%.

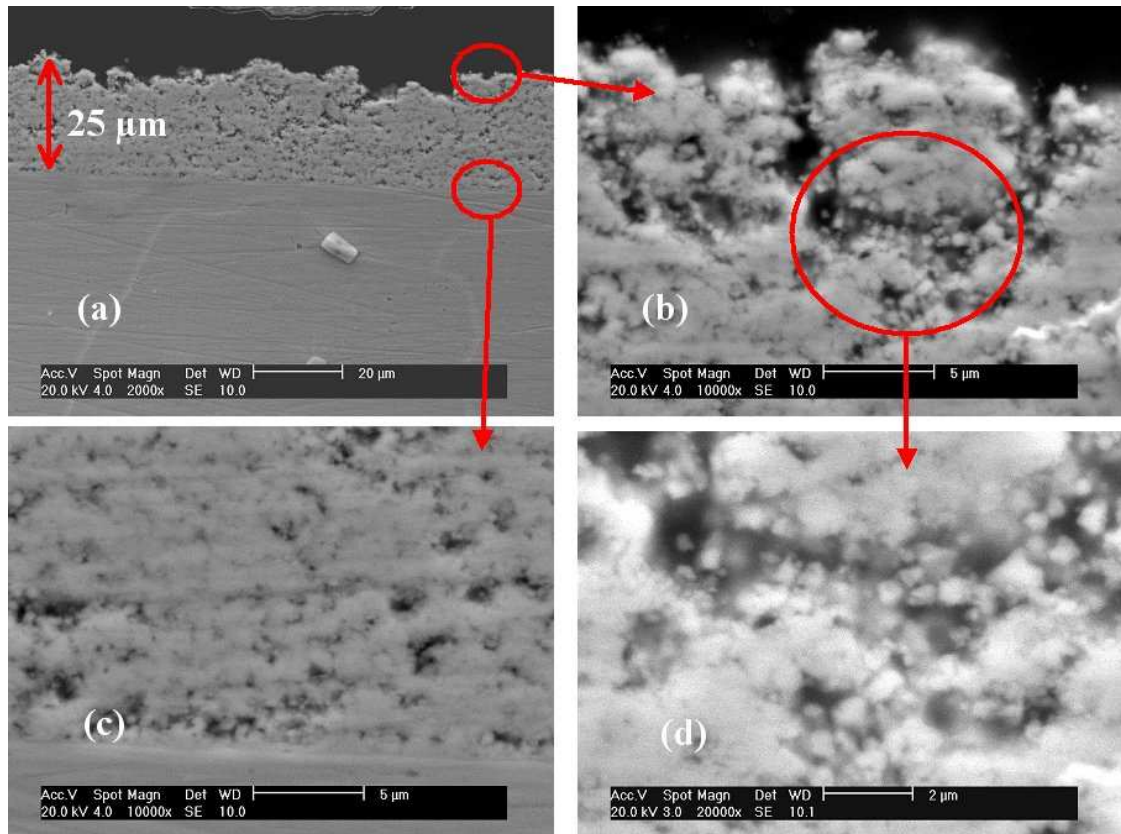


Figure IV-8 : Dépôt réalisé avec le procédé SPS avant l'étude sur l'injection, les paramètres de tir sont présentés dans le Tableau IV-2. Torche PTF4, diamètre interne de tuyère de 6 mm, distance de tir de 40 mm (a) structure générale du dépôt, (b) structure de la surface du dépôt en coupe, (c) structure à l'interface substrat/dépôt, (d) détail de structure de l'image b.

La Figure IV-8d permet d'analyser la formation des zones poreuses du dépôt. Le plasma utilisé pour la formation de ce dépôt est un plasma avec de fortes fluctuations, puisqu'il contient de l'hydrogène. Son utilisation augmente le nombre de particules circulant en périphérie du jet de plasma, le traitement des particules est alors fortement dépendant du moment où elles entrent dans le plasma. Les porosités sont formées en partie de particules anguleuses qui sont caractéristiques de la forme des poudres de départ. Ces particules ne sont donc pas rentrées au cœur du plasma, et elles se sont écrasées sur le substrat sous un état solide. On peut voir aussi des particules sphériques, ces particules ont donc bien été traitées par le plasma, puis elles ont migré dans des zones plus froides (périphérie) où elles se sont resolidifiées sous forme de billes. Toutes ces particules n'ont pas subi un traitement thermique et cinétique adéquat, et elles ne forment pas de lamelles lors de leur impact. Les particules suivantes vont donc venir s'écraser sur une surface constituée de particules solides, leur



étalement est alors difficile. Leur solidification ne se fera plus par conduction à travers la surface sous-jacente, mais par rayonnement et convection, et donc la minimisation de l'énergie de surface de la goutte de zircone va induire un refroidissement sous forme de billes. De plus, la durée moyenne entre deux impacts de particules (avec un diamètre moyen de 1  $\mu\text{m}$ ) est de 2  $\mu\text{s}$ , et le temps de refroidissement d'une particule est inférieur à la microseconde, la prochaine particule va donc s'écraser à son tour sur une particule déjà solide. Cet enchaînement va provoquer des réseaux de porosité, et ce phénomène est visible sur la Figure IV-8b et la Figure IV-8d.

### IV.3. Dépôts en relation avec les résultats de l'étude sur l'injection pour une torche PTF4.

#### IV.3.1. Résultats

Afin de valider l'étude sur l'injection de suspension, des dépôts de zircone ont été formés avec une torche commerciale PTF4. La poudre utilisée (Unitec Ceramics 002h) est fondue broyée, la zircone est yttriée à 8% molaire (13% en masse), sa granulométrie en nombre est la suivante :  $d(0,1)= 0,26 \mu\text{m}$ ,  $d(0,5)= 0,39 \mu\text{m}$  et  $d(0,9)= 0,69 \mu\text{m}$ . La Figure IV-9 présente trois dépôts de zircone en fonction des conditions de tir déterminées au chapitre III.

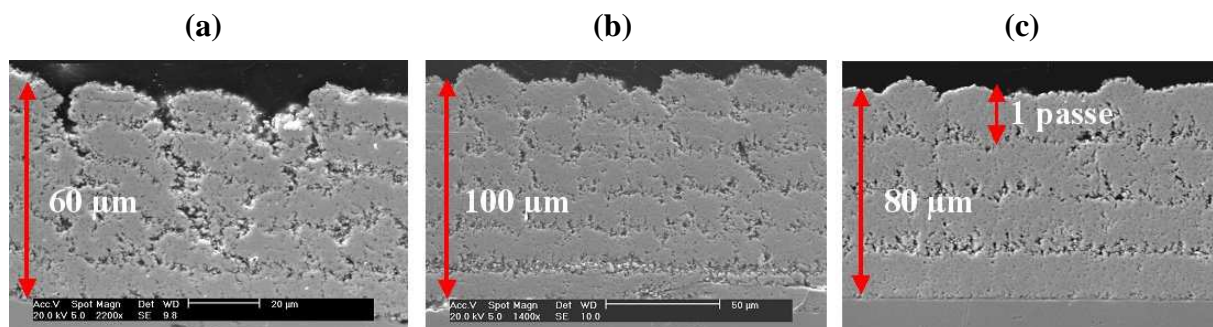


Figure IV-9 : Microstructure des dépôts formés par SPS avec une torche PTF4, le diamètre interne de la tuyère est de 6 mm et la distance de tir de 40 mm. La suspension est chargée à 20% en poudre “Unitec Ceramics 002h”. **(a)**: vitesse d’injection de 26,6 m/s, Ar/H<sub>2</sub> (45/8 L/min) , I=500 A, h=14,5 MJ/kg, flux thermique sur le substrat de 21 MW/m<sup>2</sup>. **(b)**: vitesse d’injection de 33,5 m/s, Ar/H<sub>2</sub> (45/8 L/min), I=500, h=14,5 MJ/kg, flux thermique sur le substrat de 21 MW/m<sup>2</sup>. **(c)**: vitesse d’injection de 33,5 m/s, Ar/He (30/30 L/min) plasma, I=700 A, h=19,6 MJ/kg, flux thermique sur le substrat de 16 MW/m<sup>2</sup>.



Les dépôts sont construits par plusieurs passes de la torche, qui sont elles-mêmes composées de 40 passages du substrat devant la torche ( $V_x=0,8$  m/s,  $\Delta_y=0,5$  mm). A la fin de chaque passe, la torche dépose des particules qui proviennent de la périphérie du jet de plasma, c'est pour cela que l'on peut observer des porosités connectées horizontalement entre chaque passe successive (de l'ordre de 15-20  $\mu\text{m}$  d'épaisseur) de formation du dépôt (cf paragraphe IV.3.2).

Ces dépôts réalisés avec une suspension chargée à 20% en masse de poudre (Figure IV-9), présentent tous une structure avec des délimitations poreuses entre chaque passe (cf Figure IV-10). Les contraintes thermiques imposées lors de la formation du dépôt impliquent un décrochage entre ces différentes passes successives, et ce d'autant plus que l'adhésion entre les particules non fondues entre chaque passe est faible. Le paramètre essentiel qui permet la formation de ce type de structure est le déplacement relatif de la torche de projection par rapport au substrat.

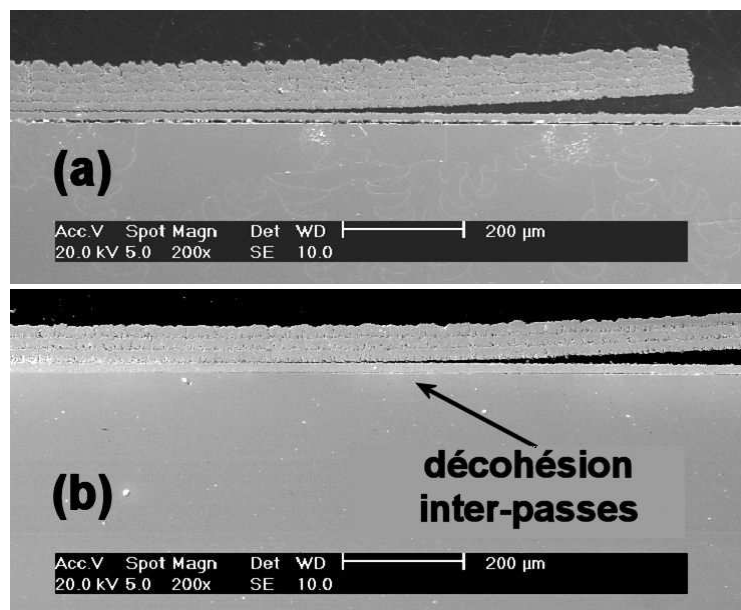


Figure IV-10 : Exemple de décrochements inter-passes des dépôts formés avec une suspension chargée à 20% en poudre “Unitec Ceramics 002h”. **(a)**: vitesse d’injection de 33,5 m/s, Ar/H<sub>2</sub> (45/8 L/min), I=500, h=14,5 MJ/kg, flux thermique sur le substrat de 21 MW/m<sup>2</sup>. **(b)**: vitesse d’injection de 33,5 m/s, Ar/He (30/30 L/min) plasma, I=700 A, h=19,6 MJ/kg, flux thermique sur le substrat de 16 MW/m<sup>2</sup>.

Le dépôt de la Figure IV-9a a été réalisé avec un plasma qui présente des fluctuations de tension élevées, la vitesse d'injection de la suspension est de 26,6 m/s. Sa microstructure est fortement hétérogène et présente une porosité élevée, d'environ  $16\pm 1\%$ . Le dépôt possède une faible cohésion avec le substrat. En augmentant la vitesse d'injection de la suspension à 33,5 m/s (cf Figure IV-9b), et en utilisant le même plasma Ar-H<sub>2</sub>, la structure générale du dépôt est plus homogène, cependant sa porosité totale reste identique à celle du dépôt de la Figure IV-9a. Le dépôt céramique formé avec une vitesse d'injection de 33,5 m/s et un plasma Ar-He (cf Figure IV-9c), montre une structure assez homogène et dense dans une même passe (ou cycle de construction du dépôt). Sa porosité totale est évaluée par analyse d'images à  $5,5\pm 1\%$ . Il est clair, qu'il y a une augmentation de la densité quand on regarde l'évolution de la microstructure générale des dépôts de la Figure IV-9a, b et c. On peut donc supposer que, quand la torche se trouve en face du substrat, la quantité de particules correctement traitées (transfert thermique et cinétique) augmente avec l'utilisation d'un plasma Ar-He et une vitesse d'injection de 33,5 m/s. Le nombre de particules qui circule en périphérie du jet diminue, et comme c'est l'empilement de ces particules qui crée en partie la porosité dans le dépôt, la structure est plus homogène pendant une même passe (cf Figure IV-9c).

#### IV.3.2. Formation des porosités inter-passes

L'étude sur la collecte des particules dans un plan perpendiculaire à l'axe de la torche, avec un plasma Ar-H<sub>2</sub> a été décrite au paragraphe III.4.2. Le résultat montre une zone centrale de 16 mm de diamètre (cercle orange de la Figure III-55), qui contient des particules bien traitées par le plasma (lamelles), et autour, une large couronne de particules solides.

Lors de la formation du dépôt, la torche de projection intercepte le substrat avec une vitesse horizontale de 0,8 m/s. Le substrat reste ensuite 1 seconde hors de l'axe torche, un déplacement vertical de 0,5 mm se fait pendant ce temps-là, puis la torche intercepte le substrat de nouveau à 0,8 m/s. Au final, il y a 40 pas de déplacements verticaux, soit un déplacement de 20 mm en Y (Figure IV-12). Ces 40 passages de la torche représentent une

passé du dépôt, c'est-à-dire que toute la surface de l'échantillon a été recouverte par la torche de projection. Le dépôt final est obtenu avec plusieurs passes.

Un échantillon correspondant au dépôt de la Figure IV-10b a été soufflé à l'aide d'un pistolet à air comprimé (pression de 0,6 MPa), la vitesse de l'air en sortie de la buse est de 200 m/s, ainsi seules les parties du dépôt qui possèdent une bonne adhésion mécanique restent sur le substrat. La photo de cet échantillon de 30 mm de diamètre est visible sur la Figure IV-11. La partie centrale reste adhérente au substrat, le dépôt se décolle totalement au niveau de l'interface dépôt/substrat en bas de l'échantillon, et en haut il y a des décrochages inter-passes. Cela veut dire que dans cette partie haute de l'échantillon, la première passe de 15-20  $\mu\text{m}$  possède une bonne adhésion avec le substrat métallique.



Figure IV-11 : **(a)** Dépôt de zircone, vitesse d'injection de 33,5 m/s, plasma Ar/He,  $I=700$  A,  $h=19,6$  MJ/kg, flux thermique sur le substrat de  $16$  MW/m<sup>2</sup>. **(b)** dépôt après avoir été soufflé avec de l'air comprimé.

La Figure IV-12 décrit la formation du dépôt au début d'un tir pendant la première passe. La zone sphérique orange représente les particules correctement déposées par la torche de projection. En début de tir, le plasma intercepte le haut du substrat, des lamelles bien étalées sont déposés en haut du substrat tandis que des particules solides viennent tapisser le bas du substrat.

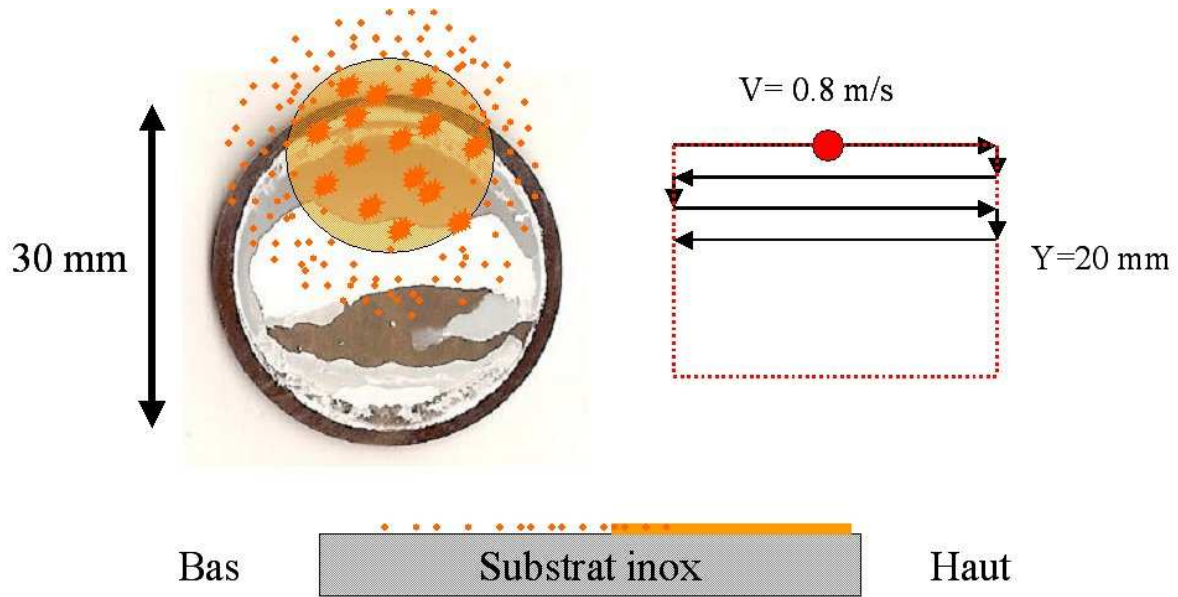


Figure IV-12 : Formation du dépôt en début de tir (première passe).

La Figure IV-13, représente la formation de ce même dépôt en milieu de passe, après 20 passages horizontaux de la torche devant le substrat. Dans ce cas, le centre de l'échantillon est situé dans l'axe du plasma. Des lamelles sont déposées au centre de l'échantillon, et des particules solides recouvrent la zone du bas de l'échantillon. Le bas de l'échantillon est donc tapissé de particules solides, et l'accrochage dépôt/substrat dans cette zone sera beaucoup plus faible. Il est donc normal d'observer un arrachement de l'intégralité du dépôt dans cette partie (cf Figure IV-11).

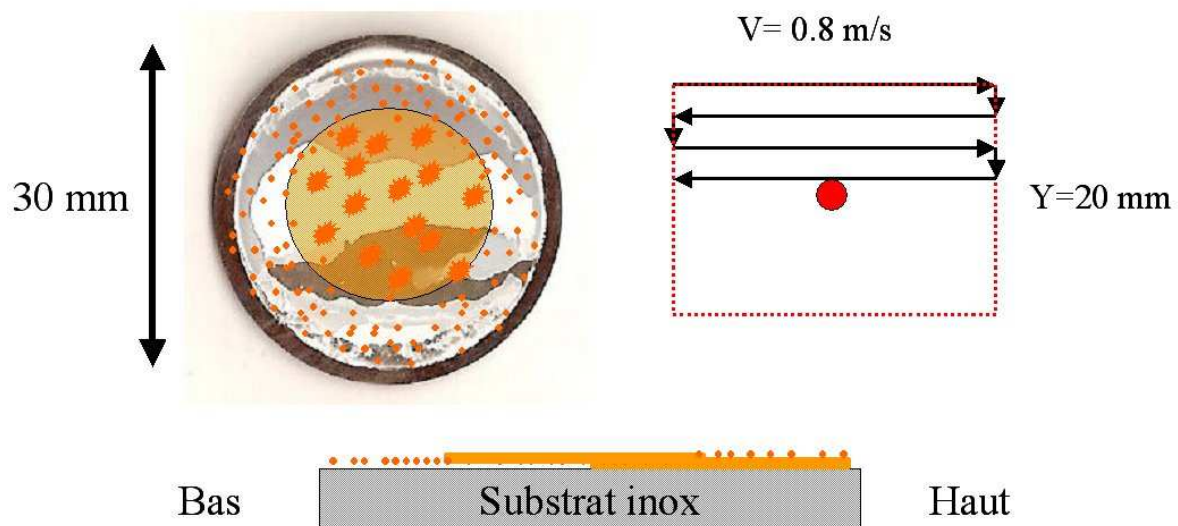


Figure IV-13 : Formation du dépôt en milieu de la première passe.

A la fin de la passe (cf Figure IV-14), la torche de projection est face à la partie inférieure de l'échantillon. Des lamelles bien étalées viennent se déposer sur le bas du substrat qui est tapissé de particules solides. Les particules solides sont déposées sur le haut de l'échantillon.

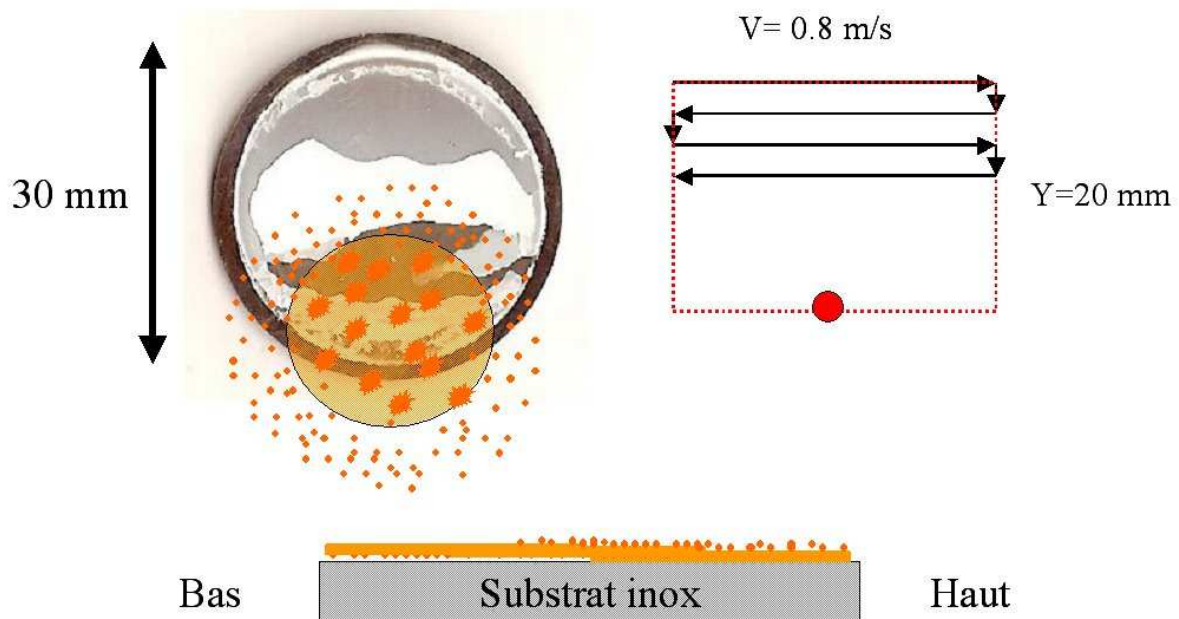


Figure IV-14 : Formation du dépôt en fin de la première passe.

Ensuite la torche va effectuer une seconde passe de projection de particules, on se retrouve alors dans la configuration de la Figure IV-15, sans passer par le centre de l'échantillon, on dépose alors des particules solides en bas de l'échantillon.

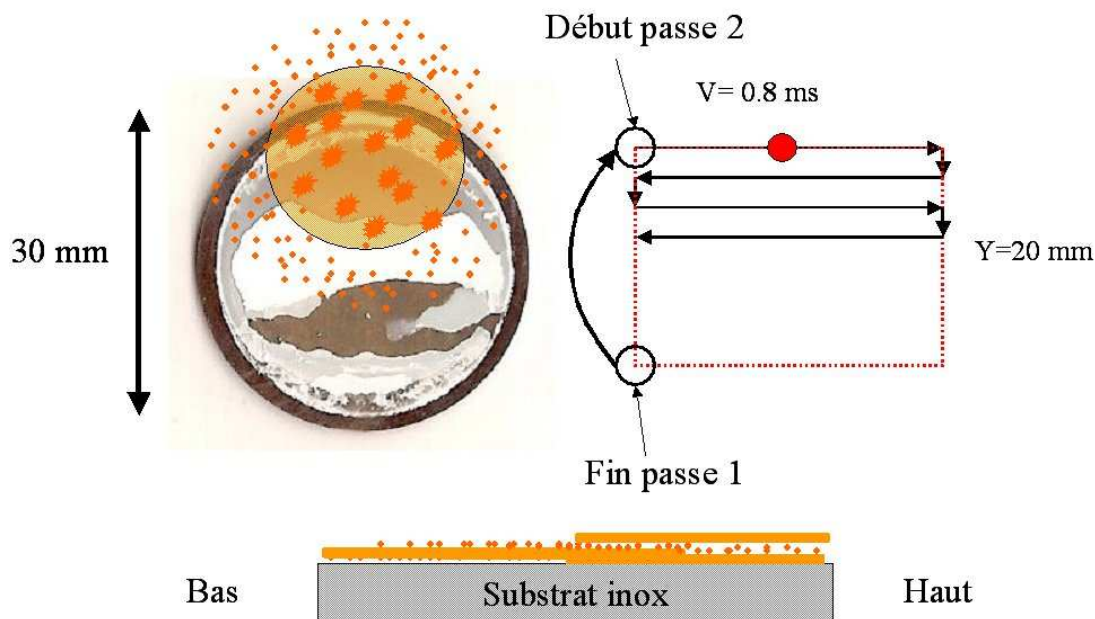


Figure IV-15 : Formation du dépôt au début de la deuxième passe.

Au début de la passe suivante, l'échantillon est donc totalement recouvert de particules mal traitées (en haut et en bas) entre chaque passe de formation du dépôt. La zone centrale de l'échantillon garde une bonne adhérence avec le substrat puisque cette partie intercepte plus souvent la zone axiale de la torche (cercle orange) que sa périphérie. Afin de limiter le nombre de particules périphériques déposées entre chaque passe, il est donc nécessaire de modifier le déplacement du substrat entre deux passes consécutives. Lors de la deuxième passe, la torche doit déposer des particules à partir de l'endroit correspondant à la fin de la projection de la première passe.

Hormis le mode de déplacement du substrat, cette porosité inter-passe est aussi liée à la disparité de traitement entre les particules provenant du cœur et de la périphérie du jet de plasma. Cette caractéristique est plus ou moins visible en fonction des paramètres suivants :

- L'accentuation de cette structure dépend du débit massique de poudre, puisque le débit de particules circulant en périphérie est directement lié à ce paramètre.
- L'augmentation de la granulométrie de la poudre agrandit les porosités inter-lamellaires et d'autant plus encore quand les particules sont non fondues.
- Les fluctuations du plasma interviennent puisque un point de l'échantillon voit le plasma pendant 20 ms pour un passage de la torche (diamètre du plasma

(~16 mm)/vitesse de déplacement de la torche). Pour un plasma Ar/H<sub>2</sub>, cette durée correspond à 100 périodes de fluctuations de tension (entre 40 et 100 V). Avec ce plasma, un point du substrat va voir plusieurs types de traitements de particules, et les passes (~15-20 μm) seront plus hétérogènes et donc moins marquées (cf Figure IV-9a).

Pour ces différents points, la porosité inter-passe la plus marquée, par comparaison avec la densification intra-passes, est réalisée avec un dépôt formé à l'Ar/He, avec une vitesse d'injection de 33,5 m/s et un taux de charge de la suspension de 20% (cf Figure IV-9c).

#### IV.4. Effet de la granulométrie des poudres

L'effet de la granulométrie de la poudre a été observé en projetant deux suspensions élaborées avec des poudres différentes. Ces deux poudres sont décrites au paragraphe IV.1.1, les granulométries en nombre de ces deux poudres sont rappelées dans le tableau ci-dessous :

<i>Granulométrie nb</i>	<i>d(0,1)nb</i>	<i>d(0,5)nb</i>	<i>d(0,9)nb</i>	<i>d(0,9)-d(0,1)</i>
<b>Marion technologies</b>	0,030 μm	0,060 μm	0,88 μm	0,85 μm
<b>Unitec Ceramic 002h</b>	0,259 μm	0,390 μm	0,695 μm	0,436 μm

Tableau IV-3 : Granulométries en nombre des poudres, Marion Technologies et U.C. 002h.

Le Tableau IV-3 montre que l'on projette deux types de poudre : une poudre submicronique ( $d(0,5)=400$  nm, la U.C. 002h), et une poudre nanométrique ( $d(0,5)=60$  nm, la Marion Tech). La poudre Marion Tech présente quelques agglomérats qui peuvent être ou non fragmentés dans le plasma suivant leurs forces de cohésion.



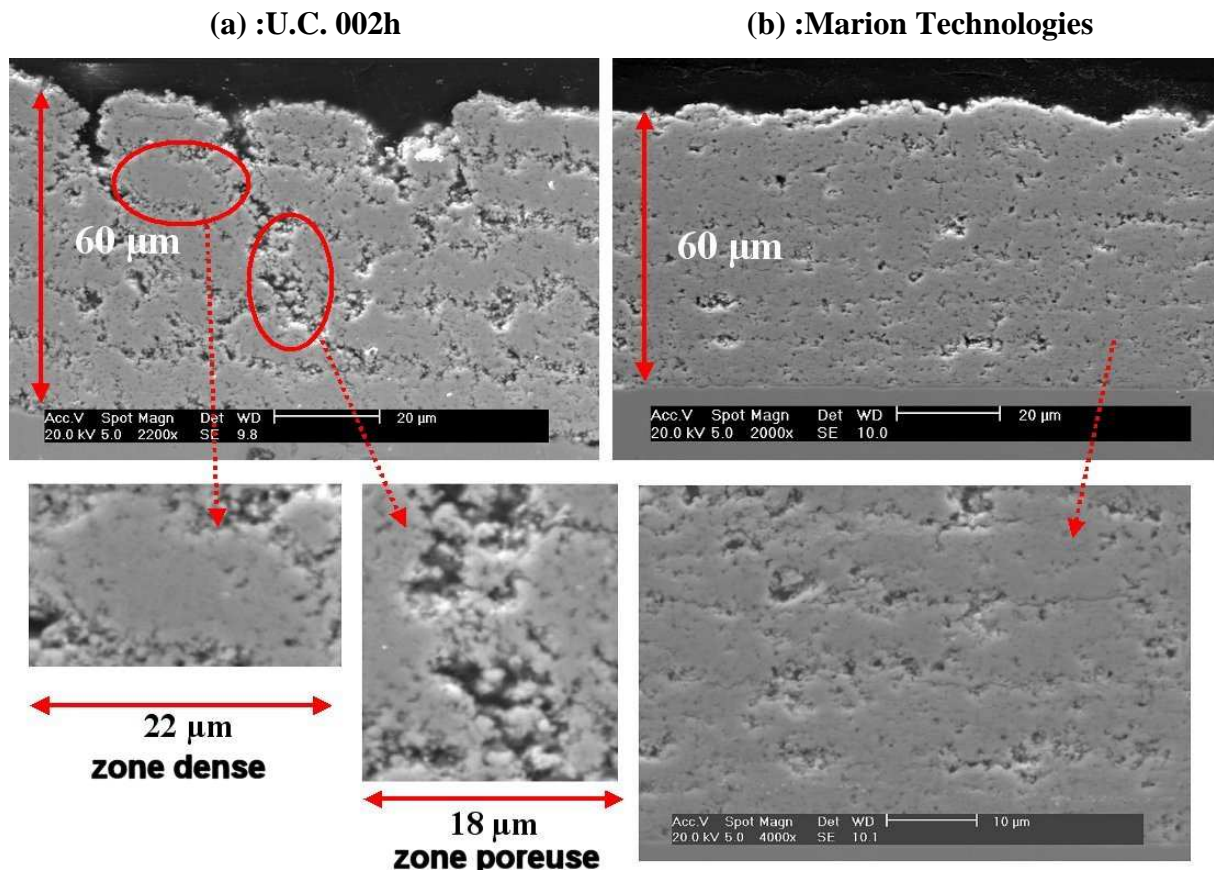


Figure IV-16 : Microstructure des dépôts formés par SPS avec une torche PTF4, le diamètre interne de la tuyère est de 6 mm et la distance de tir de 40 mm. La suspension est chargée à 20% en poudre et la vitesse d'injection est de 26,6 m/s. Plasma Ar/H<sub>2</sub> (45/8 L/min), I=500 A, h=14,5 MJ/kg, flux thermique de 21 MW/m<sup>2</sup>. **(a)** Poudre U.C. 002h, **(b)** Poudre Marion technologies.

Le dépôt avec la Marion Tech, dite nanométrique (cf Figure IV-16b) présente une structure et une rugosité de surface assez homogène. Aucune porosité verticale connectée n'est observée le long de l'échantillon, cette caractéristique est déterminante pour l'utilisation du dépôt en tant qu'électrolyte de pile à combustible (imperméabilité aux gaz). Cependant, on peut observer des légères porosités sous forme de stries horizontales (phénomène décrit au paragraphe précédent) avec un faible grandissement du MEB. Le dépôt présente une structure homogène de sa surface à l'interface dépôt/substrat. Les zones de porosité sont formées par des particules mal traitées. On peut donc penser que les particules qui circulent en périphérie du jet sont beaucoup moins importantes avec cette poudre (Marion Tech).



La granulométrie de la poudre « Marion technologies » est de type nanométrique,  $d(0,5)=60$  nm, la porosité formée par la superposition des particules solides (sphériques ou anguleuses) est donc de taille inférieure à celle formée par la poudre « Unitec Céramic 002h » ( $d(0,5)=400$  nm), comme le montre la Figure IV–16. La porosité totale du dépôt Marion Tech, mesurée par analyse d’images, est trouvée à  $4\pm 1\%$  contre environ  $16\pm 1\%$  avec la poudre U.C. 002h. Il est donc possible de limiter les porosités inter-passes, comme le montre la Figure IV–16b. Cela confirme les conclusions du paragraphe précédent, puisque ce dépôt est formé avec des particules nanométriques (diminution de la porosité) et un débit de particules assez faible,  $9,2 \cdot 10^{-2}$  g/s pour une suspension injectée à  $V_{inj}=26,6$  m/s (contre  $1,1 \cdot 10^{-1}$  g/s pour  $V_{inj}=33,5$  m/s).

En effet, le dépôt formé avec la poudre U.C 002h présente une structure assez poreuse avec des connections verticales plus étendues. Le dépôt présente une faible tenue mécanique, seule la zone centrale du dépôt reste cohésive avec le substrat (effet de délaminage). Quand le dépôt est construit par la superposition de particules qui proviennent de l’axe du jet de plasma, il peut y avoir formation de zones denses dans le dépôt. Ce phénomène est visible sur l’image de la Figure IV–16a, la zone dense est repérée par un cercle rouge. A l’opposé, quand la construction du dépôt est obtenue avec des particules qui ne sont pas correctement traitées (périphérie du jet ou fluctuations), des zones poreuses peuvent se former ou croître (cf, Figure IV–16« zone poreuse »).

En regardant les micrographies de la Figure IV–16, il est clair que dans ces conditions de tir, il est préférable de projeter une suspension de particules nanométriques, même si elle possède quelques agglomérats. Pour la suite des travaux, il est donc intéressant de comparer les dépôts formés avec cette poudre (Marion Tech,  $d(0,5)=60$  nm) et une poudre de type fondue broyée avec une granulométrie comparable, donc nanométrique : la U.C. 001h,  $d(0,5)=50$  nm (cf Tableau IV–1).

## IV.5. Dépôts denses de zircone (porosité ~ 5%)

Les différents résultats précédents ont permis de sélectionner des conditions de tir dans le but d’obtenir un dépôt dense. Le paragraphe IV.3 a permis de choisir un plasma Ar-He avec

une vitesse d'injection de 33,5 m/s. Le choix d'une poudre de granulométrie nanométrique a été déterminé lors du paragraphe précédent. Afin de répondre au cahier des charges d'un électrolyte de pile à combustible, l'épaisseur du dépôt doit être inférieure à 20  $\mu\text{m}$ . Pour cela, la formation des dépôts se fait avec une seule passe (contre plusieurs précédemment), soit 40 passages de la torche devant le substrat avec une vitesse de 0,8 m/s. Deux poudres de type nanométrique sont projetées : la Marion Tech et la U.C. 001h (cf Tableau IV-4) :

<i>Granulométrie nb</i>	<i>d(0,1)nb</i>	<i>d(0,5)nb</i>	<i>d(0,9)nb</i>	<i>d(0,9)-d(0,1)</i>
<b>Marion technologies</b>	0,030 $\mu\text{m}$	0,060 $\mu\text{m}$	0,88 $\mu\text{m}$	0,85 $\mu\text{m}$
<b>Unitec Ceramic 001h</b>	0,03 $\mu\text{m}$	0,050 $\mu\text{m}$	0,290 $\mu\text{m}$	0,260 $\mu\text{m}$

Tableau IV-4 : Granulométries des poudres utilisées pour la formation des dépôts de la Figure IV-17.

(a) : Marion. Technologies, porosité :  $4,7 \pm 1\%$

(b) : U.C. 001h, porosité :  $3,9 \pm 1\%$

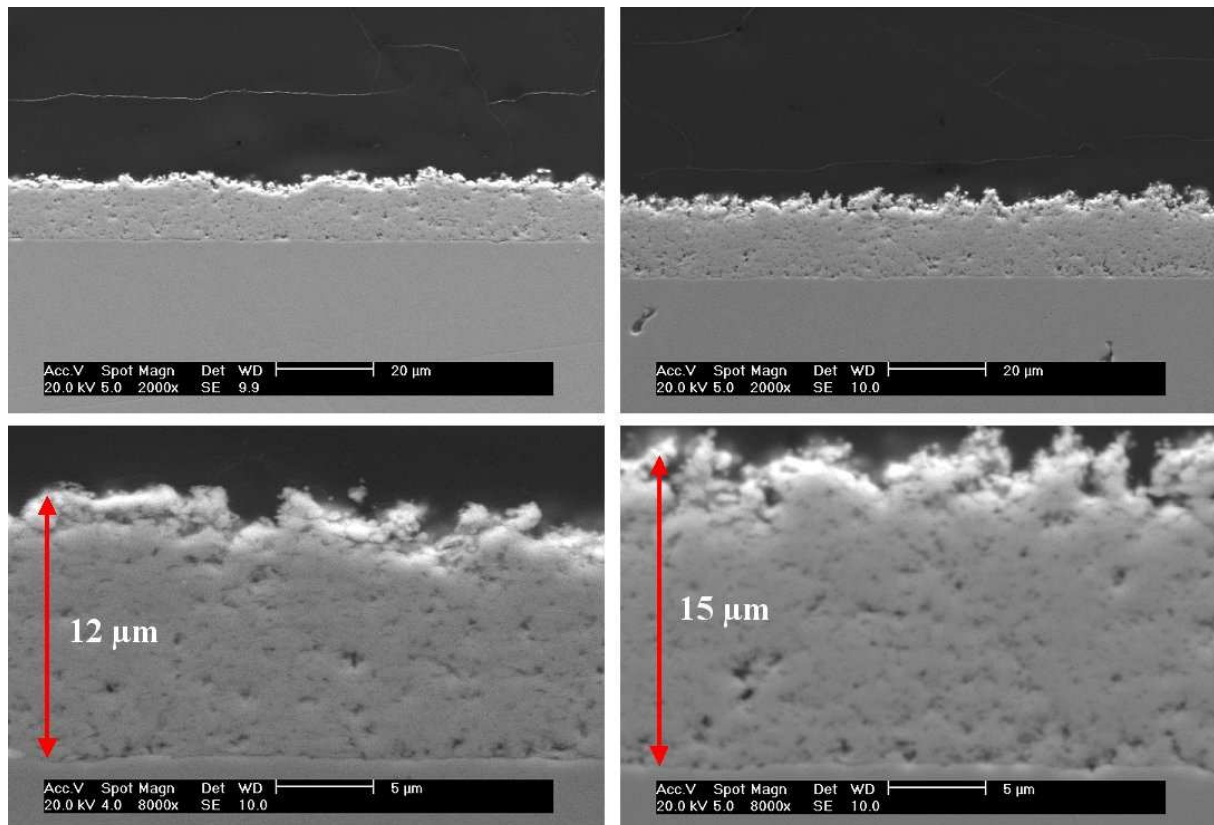


Figure IV-17 : Microstructure des dépôts formés par SPS avec une torche PTF4, le diamètre interne de la tuyère est de 6 mm et la distance de tir de 40 mm. La suspension est chargée à 20% en poudre. Vitesse d'injection de 33,5 m/s, plasma Ar/He,  $I=700$  A,  $h=19,4$  MJ/kg, flux thermique sur le substrat de  $16 \text{ MW/m}^2$ . (a) poudre Marion Technologies, (b) poudre U.C. 001h.

Une poudre de granulométrie plus serrée permet d'homogénéiser la trajectoire et donc le traitement des particules. Les microstructures des dépôts formés avec les deux types sont homogènes et relativement denses. On peut voir que la surface des dépôts est assez rugueuse, ceci peut être expliqué par le fait qu'à la fin du dépôt (fin du cycle), les particules qui impactent le dépôt proviennent de la périphérie du jet de plasma. La principale différence qui est observable entre les deux dépôts est la différence d'épaisseur suivant la poudre dans des conditions de tir identiques. Le dépôt est plus épais avec la poudre U.C. 001h (fondue broyée), cela veut dire que le pourcentage de particules correctement traitées par le jet de plasma est plus grand dans ce cas. Cela peut s'expliquer par le fait que la dispersion granulométrique ( $d(0,9)$ - $d(0,1)$ ), cf Tableau IV-4) de la poudre U.C. est trois fois plus faible que celle de la Marion, et ceci induit une diminution de la dispersion au niveau des trajectoires des particules.

Avec la poudre Marion Tech, l'ensemble du dépôt pèse 43 mg et le substrat intercepte la torche pendant 1,3 s (40 interceptions de 32,5 ms) au total, le débit massique de poudre étant de 0,11 g/s le rendement du dépôt est évalué à 30%. Sa porosité totale, évaluée par analyse d'images, est estimée à  $4,7 \pm 1\%$ . Le dépôt avec la poudre U.C. 001h à la Figure IV-17b pèse 55 mg, le rendement de déposition est alors de 38%, et la porosité du dépôt est de  $3,9 \pm 1\%$ . Les résultats précédents montrent bien la nécessité de travailler avec une granulométrie de poudre la plus centrée possible pour avoir un traitement homogène de la poudre et donc optimiser le rendement de déposition.

## IV.6. Dépôts effectués avec la torche laboratoire

### IV.6.1. Substrat inox

Pour étudier l'influence de la torche de projection, des dépôts ont été effectués avec une torche conçue au Laboratoire SPCTS. Les résultats de l'étude sur l'interaction entre un jet de suspension et un plasma, avec une torche laboratoire, montrent une diminution du cône de dispersion des gouttes dans le plasma comparativement à la torche PTF4. Cette diminution est observée quelque soit le niveau de tension, à l'argon-hydrogène et à l'argon-hélium. Les

trajectoires des particules résultant de l'étape de vaporisation du solvant ne seront donc pas les mêmes avec l'utilisation de cette torche de projection.

Des dépôts sont réalisés avec les plasmas Ar-He (30-30 L/min) à 700 A et Ar-H<sub>2</sub> (45-15 L/min) à 500 A, la vitesse d'injection est fixée à 33,5 m/s. Ces dépôts étant faits avant les observations microscopiques du paragraphe précédent, la poudre Marion Technologies a été utilisée. La Figure IV-18 présente les dépôts effectués avec la torche laboratoire.

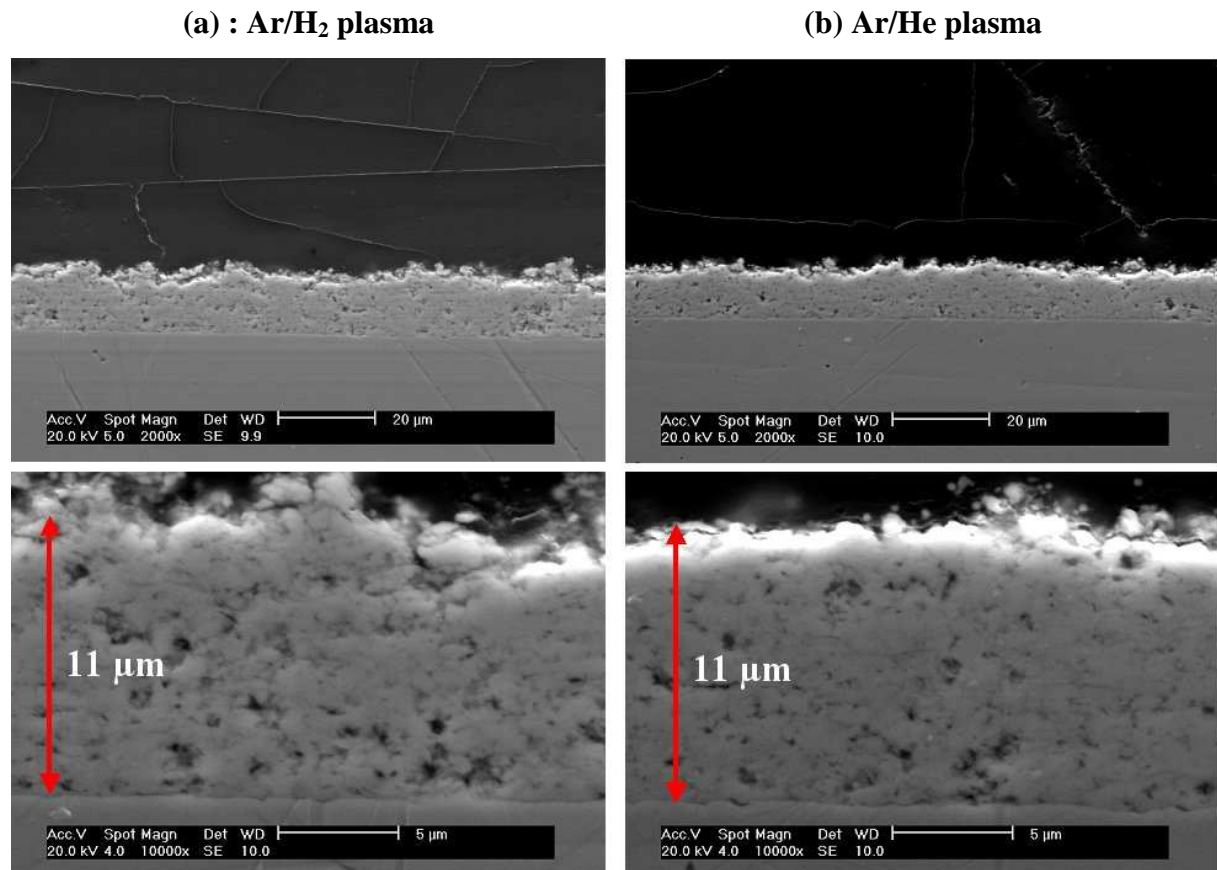


Figure IV-18 : Microstructure des dépôts formés par SPS, avec un diamètre interne de la tuyère de 6 mm et une distance de tir de 40 mm. La suspension est chargée à 20% en poudre « Marion Technologies ». Vitesse d'injection de 33,5 m/s. **(a)** Ar/H<sub>2</sub> plasma, I=500 A, h=11,2 MJ/kg, flux thermique de 11,2 MW/m<sup>2</sup>. **(b)** Ar/He plasma, I=700 A, h=12,8 MJ/kg, flux thermique de 4 MW/m<sup>2</sup>.

Le dépôt formé avec le plasma Ar-He (cf Figure IV-18) est légèrement plus dense que celui produit à l'Ar-H<sub>2</sub>, sa porosité est de 4,2±1% contre 5,2±1% à l'argon-hydrogène. Ce résultat tend à confirmer qu'un plasma qui fluctue moins permet d'homogénéiser la trajectoire et le traitement des particules, et donc de densifier le dépôt dans certaines proportions.

Pour les deux dépôts, le poids est d'environ 33 mg (contre 43 mg avec la torche PTF4), son rendement est évalué à 23%, il est plus faible qu'avec une torche PTF4 dans les mêmes conditions de tir (rendement dépôt PTF4 : 30%). Cette différence de rendement peut être expliquée par une forte diminution de flux thermique et de l'enthalpie avec la torche laboratoire. Par exemple, avec le plasma Ar-He (30-30 L/min) à 700 A, l'enthalpie passe de 19,4 MJ/kg avec la torche PTF4 à 12,8 MJ/kg avec la torche laboratoire, et le flux transféré au substrat passe de 16 MW/m<sup>2</sup> à 4 MW/m<sup>2</sup>. L'énergie disponible dans le plasma est donc plus faible et le transfert plasma-particules est moins efficace, on peut donc supposer que le pourcentage de particules qui ne sont pas correctement traitées et qui par conséquent n'adhèrent pas au substrat, est plus élevé.

La Figure IV–19 compare deux dépôts de zircone formés avec des conditions de tir identiques, mais avec deux torches différentes, la PTF4 et la laboratoire.

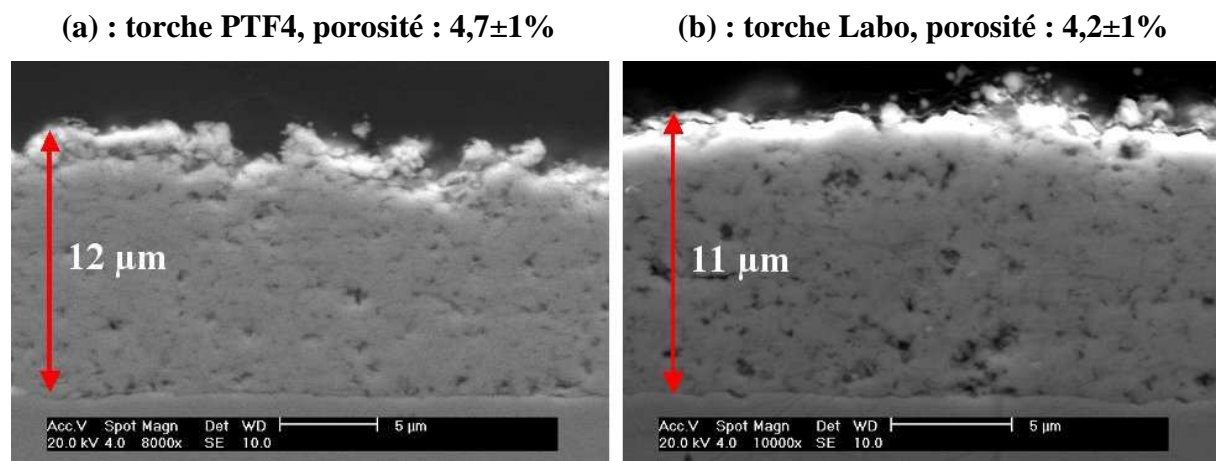


Figure IV–19 : Microstructure des dépôts formés par SPS, avec un diamètre interne de la tuyère de 6 mm et une distance de tir de 40 mm. La suspension est chargée à 20% en poudre « Marion Technologies ». Vitesse d'injection de 33,5 m/s. Plasma Ar-He (30-30 L/min) à 700 A. (a) torche PTF4, h=19,4 MJ/kg, flux thermique sur le substrat de 16 MW/m<sup>2</sup>. (b) torche labo, h=12,8 MJ/kg, flux thermique de 4 MW/m<sup>2</sup>.

La porosité des deux dépôts de la Figure IV–19 peut être considérée comme identique avec l'incertitude associée aux mesures. On n'observe pas de différences caractéristiques entre les microstructures des deux dépôts. La seule différence se trouve au niveau du rendement du dépôt, il est de 30% avec la torche PTF4, contre 23% avec la torche laboratoire.

L'étude sur l'interaction entre un jet de suspension et de plasma du chapitre III montre une diminution du cône de dispersion des gouttes dans le plasma avec la torche laboratoire, on

peut donc penser que la trajectoire des particules est plus homogène. Seulement, il faut aussi tenir compte de transferts thermiques et cinétiques plasma-particules. Avec la torche laboratoire, ces transferts peuvent être plus faibles du fait de la diminution des propriétés du jet de plasma : enthalpie et flux thermique. Finalement on peut obtenir un dépôt comparable avec les deux types de torche puisque des phénomènes antagonistes sont observés :

- Torche PTF4 : fluctuations de tension élevées (traitement plus hétérogène) avec des propriétés thermophysiques élevées (enthalpie, vitesse, flux thermique...).
- Torche labo : fluctuations de tension plus faibles (traitement plus homogène) avec des propriétés thermophysiques faibles (enthalpie, vitesse, flux thermique...).

#### IV.6.2. Substrat zircone

Un dépôt a été réalisé sur un substrat en zircone pour observer le recouvrement d'une surface non polie par un dépôt plus dense formé en SPS. Dans un premier temps un dépôt en projection conventionnelle (APS) de poudre de zircone sous pression atmosphérique a été réalisé. Ce dépôt est formé avec un plasma Ar-H<sub>2</sub> et une poudre de zircone entre 22 et 45 µm de diamètre, son épaisseur est d'environ 600 µm. Ce dépôt est ensuite utilisé comme substrat pour projeter une suspension (SPS) de zircone (Marion Technologies) avec un plasma Ar-He. Le dépôt APS/SPS est présenté ci-dessous :

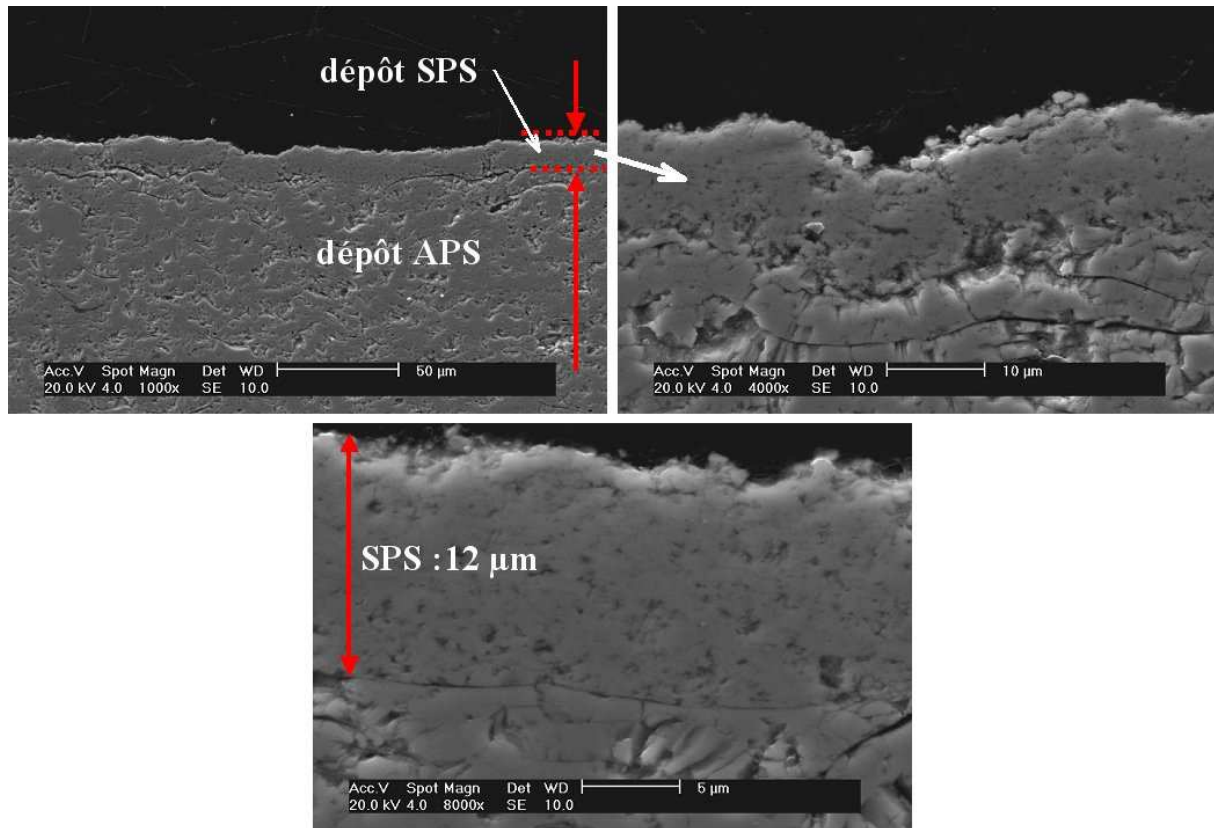


Figure IV-20 : Microstructure du dépôt formé par SPS sur un substrat en zircone. Avec une torche laboratoire, un diamètre interne de la tuyère de 6 mm et une distance de tir de 40 mm. La suspension est chargée à 20% en poudre « Marion Technologies », sa vitesse d'injection est de 33,5 m/s. Plasma Ar-He (30-30 L/min) à 700 A,  $h=12,8$  MJ/kg, flux thermique de 4 MW/m<sup>2</sup>.

Le dépôt réalisé en SPS recouvre de façon homogène toute la surface du substrat en zircone (projecté préalablement en APS), la porosité du dépôt formé en projection de suspension est de  $4,5\pm 1\%$ , et le rendement du dépôt est de 22%. La micrographie en haut à gauche de la Figure IV-20 montre que le dépôt en SPS suit les reliefs du substrat.

## IV.7. Analyse des dépôts de YSZ

### IV.7.1. Structure cristalline

Une identification des phases du dépôt de zircone a été réalisée par diffraction des rayons X. La poudre est stabilisée dans la phase cubique par un dopage à 8% molaire



d'yttrine, cette phase a été confirmée par une analyse de diffraction de rayons X. Le spectre de diffraction du dépôt de zircone yttrée projeté par SPS est représenté à la Figure IV–21.

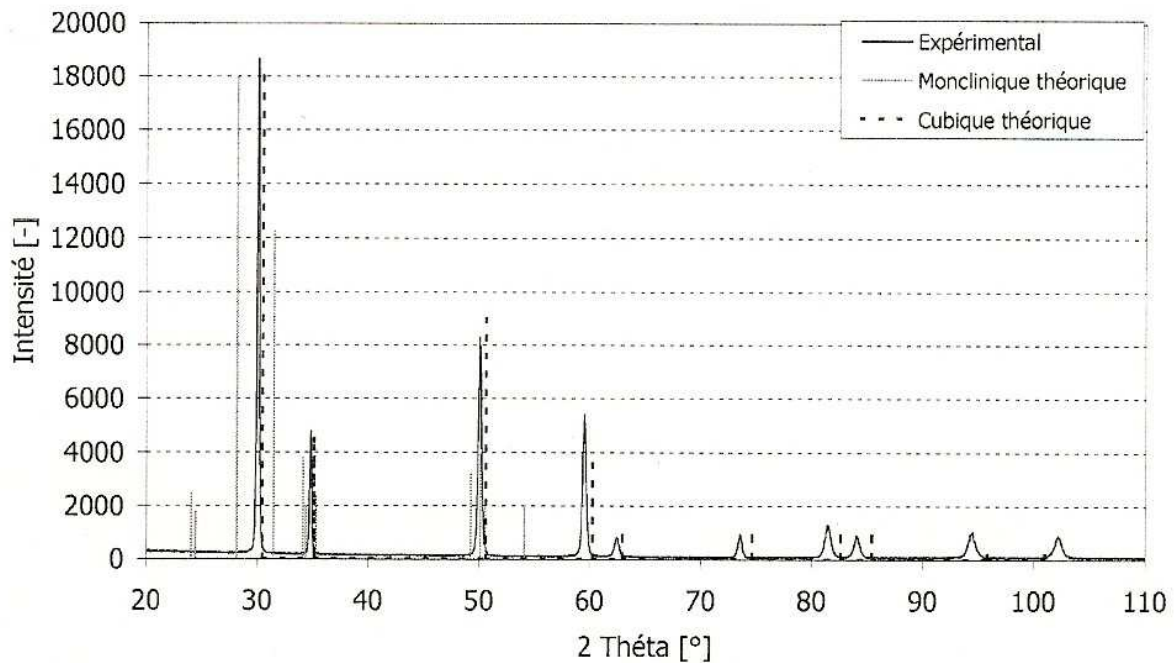


Figure IV–21 : Spectre de diffraction de rayons X du dépôt réalisée par SPS.

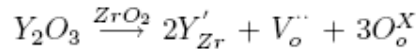
Le spectre de diffraction de rayons X révèle que la phase majoritaire est la phase cubique, puisque les pics de la phase monoclinique théorique ne coïncident pas. Le décalage des pics expérimentaux par rapport aux pics théoriques de la phase cubique est essentiellement dû à la déformation de la maille cubique pouvant provenir d'une variation de la teneur en yttrine. Cette variation est causée par des cinétiques de solidification rapide lors de la formation du dépôt.

#### IV.7.2. Etat d'oxydation

Si l'on ne considère pas les ions  $Y^{3+}$  dans un premier temps,  $ZrO_2$  se présente sous forme d'un solide ionique, de structure fluorine (de type  $CaF_2$ ). Les ions  $Zr^{4+}$  constituent un sous réseau cubique à faces centrées, au sein duquel les ions  $O^{2-}$  occupent la totalité des sites tétraédriques. Cependant la zircone pure n'est pas conductrice ionique, des ions  $Y^{3+}$  sont alors



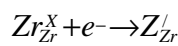
introduits en substitution des ions  $Zr^{4+}$ , pour assurer l'électroneutralité du réseau ionique, la compensation des charges est assurée par la formation simultanée de lacunes d'oxygène dans le sous réseau anionique (notation de Kroger Vink) :



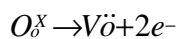
La conduction des ions  $O^{2-}$  pourra se faire par saut de proche en proche à travers les lacunes anioniques,  $V_o^{\bullet\bullet}$ , selon les lois de diffusion.

Différentes colorations ont été observées suivant les dépôts de zircone réalisés. La zircone parfaitement stœchiométrique présente une couleur blanche, la dérive de cette coloration vers des teintes grises peut être due à une réduction de la zircone. La réduction de la zircone s'accompagne d'une augmentation de la conductivité électronique au détriment de la conductivité ionique. La zircone réduite se rapproche du comportement du zirconium métallique, et ce phénomène est à éviter pour une application de type électrolyte.

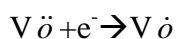
La réaction de réduction de  $Zr^{4+}$  est :



L' $O^{2-}$  au sein du sous réseau peut aussi être réduit :



Et il peut y avoir des réactions de réduction des lacunes d'ions oxyde :



La réduction de la zircone diminue le taux de lacunes libres et donc la conductivité ionique associée du matériau.

Une analyse thermogravimétrique « ATG » sous air a été effectuée sur 168,6 mg de dépôt de la Figure IV-16b. Si ce dépôt est réduit à 10% ( $ZrO_{1,9}$ ), on peut espérer avoir une prise de masse de 2,2 mg d'élément Oxygène pendant le traitement thermique sous air : la montée en température est de  $10^\circ C/min$  avec un palier d'une heure à  $1400^\circ C$ . Le résultat de cette analyse est présenté ci-dessous :

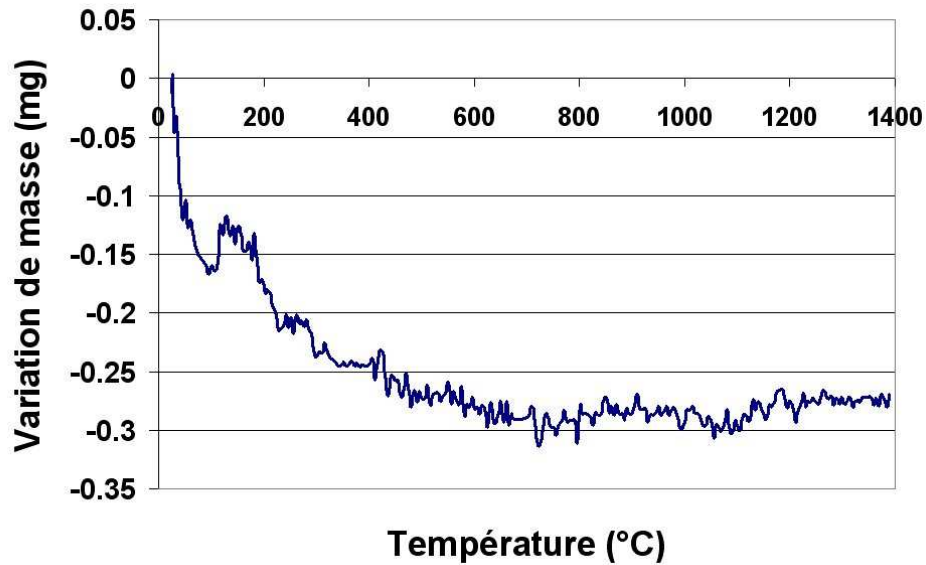


Figure IV–22 : Analyse thermogravimétrique « ATG » sous air d'un dépôt de zircone. La montée en température est de 10°C/min avec un palier d'une heure à 1400°C.

La Figure IV–22 révèle une perte de masse de 0,3 mg sur les 168,6 mg de départ, on peut donc considérer que la zircone n'est pas réduite. Cette perte de masse peut s'expliquer par l'élimination d'impuretés organiques minoritaires tels que des carbonates, puisque la perte de masse se fait à des basses températures, entre 50 et 300°C. On peut donc dire que la variation de la couleur (blanche/grise) des dépôts de zircone est causée par la variation d'épaisseur des différents dépôts et non pas par le degré d'oxydation. En effet les substrats en acier inoxydable sont gris et un dépôt de 15 µm de zircone peut paraître gris par transparence.

## IV.8. Conclusion

Les dépôts réalisés qui sont en relation avec l'étude de l'injection de suspension du chapitre III ont permis de montrer que les fluctuations du jet de plasma influent sur la microstructure et la porosité du dépôt. Un plasma peu fluctuant diminue les hétérogénéités dans le dépôt. Cependant, il est possible dans certaines conditions de tir d'obtenir un dépôt dense de zircon (porosité ~ 5%) avec un plasma Ar-H<sub>2</sub>, en dépit de ses fluctuations d'arc élevées.

Il a été montré qu'avec des conditions de tir courtes, l'homogénéisation de la structure du dépôt passe par l'utilisation d'une poudre nanométrique avec une faible dispersion granulométrique, ce qui limite la dispersion des trajectoires de particules dans le plasma.

La comparaison des dépôts élaborés avec la torche PTF4 et la torche laboratoire permet de dire qu'il est possible d'obtenir un dépôt de qualité comparable quelque soit la torche (PTF4 ou labo). Seulement le rendement de déposition avec la torche laboratoire est plus faible à cause de ses propriétés thermophysiques qui sont plus faibles (vitesse, flux thermique, enthalpie...).



# Conclusion Générale

L'électrolyte de la pile à combustible est un élément clef, puisque l'activation thermique de sa conductivité ionique est directement liée à sa température d'utilisation. L'abaissement de cette température peut se faire en diminuant l'épaisseur de l'électrolyte pour limiter sa résistance ohmique. Le matériau le plus utilisé en tant qu'électrolyte est la zircone stabilisée à l'oxyde d'yttrium, de par ses propriétés physico-chimiques (stabilité thermodynamique, conductivité ionique, propriété mécanique...) et son prix de revient. La projection de suspension de particules submicroniques ou nanométriques par plasma d'arc soufflé sous pression atmosphérique permet d'élaborer des dépôts rapidement ( $10 \mu\text{m}/\text{m}^2.\text{h}$ ) avec un coût de production compétitif. Ce procédé permet de réaliser des dépôts céramiques relativement denses avec des épaisseurs de l'ordre de la dizaine de micromètres. Cependant la qualité et la reproductibilité des dépôts, comme pour les dépôts conventionnels, dépendent d'un grand nombre de paramètres du procédé et sont encore plus sensibles à ceux-ci.

L'objectif de ces travaux de recherche était d'analyser les paramètres clefs qui permettent de contrôler la microstructure des dépôts de zircone yttriée en projection plasma de suspension. Un de ces paramètres étant l'injection de la suspension et sa fragmentation, cette étude s'est principalement focalisée sur le comportement de la suspension en interaction avec un jet de plasma non stationnaire. En effet, la fragmentation et la trajectoire des gouttes de suspension en fonction des fluctuations du jet de plasma, sont les processus qui sont directement liés aux trajectoires des particules, et donc à leurs traitements.

L'étude bibliographique a montré que l'injection d'une suspension, et non plus de particules, dans un écoulement plasma augmente le nombre de processus à contrôler. Les paramètres d'injection tels que, le diamètre de l'injecteur, la vitesse d'injection, et les propriétés du liquide (viscosité, tension de surface, comportement Newtonien ou non...) doivent être nécessairement adaptés en fonction des conditions de tir. Cette étude a souligné l'importance des caractéristiques statiques et transitoires du plasma sur le traitement des matériaux injectés, que ce soit des particules microniques, une suspension de particules submicroniques voire nanométriques, ou une solution.

La photographie de l'interaction entre la suspension et le jet de plasma, déclenchée sur une valeur transitoire de la tension d'arc, a permis d'interpréter la qualité de l'injection en fonction de ces différents paramètres. Il a été montré que le temps de transit ( $\sim 100 \mu\text{s}$ ) nécessaire à un nuage de suspension pour arriver de la périphérie du jet jusqu'à l'axe de la torche ( $\sim 3 \text{ mm}$ ) est un paramètre important à prendre en compte. Ce temps de transit est à comparer avec celui d'une demi-période des fluctuations de tension. Pour un plasma argon-hydrogène, il correspond à la durée d'une demi-période des fluctuations de la tension d'arc ( $\sim 100 \mu\text{s}$ ), et par conséquent le traitement du nuage de suspension pendant cette demi-période va être fortement lié à la bouffée de plasma considérée (chaude ou froide). Dans ce cas la trajectoire et, par conséquent, l'histoire thermique et cinétique des particules vont fortement dépendre de l'état instantané du plasma (enthalpie, vitesse, température...) au moment où elles entrent. Une grande différence de traitement de la suspension a été observée selon que l'on utilise un plasma argon-hydrogène ou un plasma argon-hélium. Le traitement et les trajectoires des gouttes de suspension avec un plasma argon-hydrogène sont très hétérogènes, et cela semble être directement lié aux fluctuations de tension de la torche qui sont alors très importantes :  $\frac{\Delta V}{\bar{V}} \approx 1$  (avec  $\Delta V$  l'amplitude des fluctuations et  $\bar{V}$  la tension moyenne). La réduction de ces instabilités, avec l'utilisation d'un plasma argon-hélium ( $\frac{\Delta V}{\bar{V}} \approx 0,3$ ), diminue fortement la dispersion des trajectoires des gouttes dans le plasma. Le mélange plasma-gouttes-particules est beaucoup plus homogène, et il semble être limité par deux enveloppes qui dépendent des conditions expérimentales. Quand le plasma présente des faibles fluctuations de tension, il n'y a pas de différences significatives de traitement des gouttes de suspension en fonction des fluctuations de la torche.

Une étude par analyse d'images a permis d'observer la trajectoire moyenne des gouttes de suspension dans un plasma en fonction de différentes conditions expérimentales (paramètres d'injection et paramètres de fonctionnement de la torche). Cette observation se fait par la superposition d'une dizaine d'images prises dans les mêmes conditions, ce qui permet, par la mesure des angles de déviation et de dispersion, d'évaluer la qualité de l'injection. L'augmentation de la vitesse d'injection,  $v_s$ , de la suspension augmente fortement sa densité de quantité de mouvement «  $\rho_s v_s^2$  » ( $\rho_s$  étant sa masse spécifique), dans ce cas le traitement du liquide se fait plus près de l'axe de la torche de manière plus efficace. En

augmentant cette vitesse, le temps nécessaire aux nuages pour arriver jusqu'à l'axe du plasma devient plus court que celui d'une demi-période des fluctuations de tension (avec un plasma Ar-H<sub>2</sub> et une torche PTF4). L'augmentation de cette vitesse diminue alors la dispersion des trajectoires des gouttes en fonction des fluctuations de tension. L'augmentation du taux de charge massique en poudre dans la suspension a pour effet de stabiliser l'interaction plasma-gouttes du fait de l'augmentation de sa viscosité sans changement de sa tension de surface. Cela retarde les phénomènes de fragmentation, et en général, entraîne une diminution de l'angle de dispersion des gouttes. Des observations identiques ont aussi été faites avec l'utilisation d'une torche conçue au laboratoire. Une forte diminution du cône de dispersion a été remarquée quelles que soient les conditions opératoires, avec cette torche laboratoire. Sachant qu'elle présente des fluctuations de tension plus faibles que la PTF4, cette observation confirme que la diminution de la dispersion des trajectoires des gouttes passe par la réduction des fluctuations,  $\frac{\Delta V}{V}$ . Toutes ces études ont permis d'établir des paramètres d'injection en relation avec l'écoulement plasma, dans le but de diminuer la dispersion des trajectoires des gouttes.

L'étude des dépôts et la corrélation de leurs microstructures aux transferts thermiques sur le substrat a permis d'établir l'importance des transitoires thermiques liés aux passages de la torche pour des courtes distances de tir (40 mm entre le substrat et la torche). Des calculs en 1D transitoire ont souligné la nécessité d'évacuer cette quantité de chaleur afin de limiter les contraintes thermiques dans le dépôt.

La formation des dépôts a confirmé l'importance des paramètres liés à l'interaction plasma-suspension, notamment pour le choix du gaz plasmagène. Il a été montré qu'un plasma peu fluctuant diminue les hétérogénéités au sein du dépôt. Deux types de granulométrie ont été testés : une poudre submicronique ( $d(0,5)=400$  nm) et une poudre nanométrique ( $d(0,5)=60$  nm). Les dépôts réalisés ont montré que l'utilisation d'une poudre de type nanométrique diminue la porosité totale pour une distance de tir courte. Pour un même diamètre moyen de particules ( $d(0,5) \sim 50$  nm) en suspension, il s'est avéré que la porosité des dépôts diminue en limitant la dispersion en taille des particules (avec un  $d(0,9)-d(0,1)$  le plus faible possible). Des dépôts de zircone homogènes et relativement denses (porosité de  $\sim 4 \pm 1\%$ ) ont été formés avec un plasma argon-hélium, aussi bien avec la torche

laboratoire qu'avec la PTF4. En adaptant les paramètres d'injection de suspension (granulométrie et quantité de mouvement) avec un plasma fluctuant (argon-hydrogène), un dépôt relativement dense a aussi été obtenu ( $\sim 5 \pm 1\%$  de porosité).

Cependant, des améliorations au niveau du procédé peuvent être faites pour limiter encore la porosité dans les dépôts. La première étape serait de diminuer les fluctuations de tension avec l'utilisation d'une nouvelle torche de projection. Par exemple, la torche Triplex de Sulzer Metco permet d'avoir une tension d'arc de l'ordre de 100 V contre 40 V avec un plasma Ar-He, les fluctuations de tension sont donc réduites en pourcentage ( $\frac{\Delta V}{V} < 0,1$ ). Il est aussi possible de diminuer ces fluctuations en jouant sur la géométrie des électrodes et leurs dispositions relatives.

Le temps pendant lequel le jet de plasma impose des flux jusqu'à  $20 \text{ MW/m}^2$  à la surface du substrat et du dépôt en construction permet d'adapter la thermique de ce dernier lors de sa construction. Une température de surface élevée permettrait une superposition de plusieurs lamelles liquides et une densification du dépôt par frittage. Cependant en augmentant la température du dépôt en construction, les contraintes résiduelles provoquent des fissurations plus ou moins catastrophiques selon les conditions. Il faut donc adapter le déplacement relatif x/y du substrat devant la torche, notamment avec le surchappement des cordons ( $\Delta y$ ), la fréquence et la vitesse ( $V_x$ ) de déplacement relatif torche-substrat. Il faut ensuite permettre l'évacuation de la chaleur pour limiter les contraintes thermiques. Il y a donc un compromis à trouver pour optimiser le déplacement du substrat, d'où la nécessité d'étudier la cinématique de déplacement x/y dans le but de densifier le dépôt tout en minimisant ses contraintes résiduelles (pour un petit substrat  $30 \times 30 \text{ mm}^2$  dans notre cas).

Pour des conditions de tir données, le choix des poudres est un paramètre déterminant, puisqu'une dispersion en taille des particules induit des dispersions dans leurs trajectoires et leurs traitements. De plus la taille moyenne des particules, micronique ou submicronique, doit être adaptée en fonction des conditions de tir (distance de tir, transferts thermiques, enthalpie...). Par exemple, pour des courtes distances de tir (40 mm), une poudre en suspension de 50-60 nm de diamètre moyen semble être adaptée pour réaliser des dépôts denses. Une poudre de granulométrie la plus centrée possible en nombre doit être utilisée, cependant il reste à étudier l'effet de la morphologie des poudres sur leurs traitements dans le



plasma. En effet, certaines poudres ont tendance à s'agglomérer voire à s'agréger ce qui augmente fortement leur dispersion. Ensuite, il serait intéressant de déterminer un taux critique et optimum de charge de particules dans la suspension à injecter.

Des études au niveau du système d'injection pourraient permettre d'injecter des jets continus ou des gouttes plus petites d'un ordre de grandeur ( $\sim 20\mu\text{m}$ ). Le nombre de Weber serait ainsi plus petit et la fragmentation se ferait plus tard dans l'axe du plasma. Cependant il reste des verrous technologiques pour injecter ces tailles de gouttes dans un plasma puisque la pression des réservoirs doit être très élevée ( $> 50\text{MPa}$ ) pour conserver le même débit. Le type et la géométrie d'injecteur peuvent aussi être développés en parallèle avec la torche de projection, avec une injection interne dans la tuyère par exemple, ou encore avec l'utilisation de plusieurs injecteurs externes pour augmenter le débit total indépendamment de la quantité de mouvement de la suspension en sortie d'injecteur.

Une étude détaillée de l'influence des propriétés rhéologiques de la suspension en relation avec la trajectoire des gouttes et la microstructure des dépôts, permettrait d'améliorer la compréhension des mécanismes d'interaction plasma-suspension. L'étape de fragmentation étant contrôlée en partie par la force de tension de surface et la viscosité de la suspension, il serait possible avec des tensioactifs ou des liants organiques d'adapter le temps de fragmentation d'une goutte en fonction de sa trajectoire dans le plasma.

Les paramètres d'injection de la suspension doivent être adaptés en fonction du jet de plasma, afin de limiter et si possible supprimer la fragmentation en périphérie du jet. S'il n'est pas possible d'éliminer toutes les particules périphériques, la diminution de la porosité peut se faire en évitant de collecter ces dernières. Pour cela, il pourrait être envisagé d'installer des aspirations périphériques entre la sortie de la torche et le substrat. Ce système devrait être placé près de l'écoulement de plasma et dans un encombrement réduit du fait de la faible distance de tir (40 mm entre le substrat et la torche), il y a donc là des problèmes technologiques importants à résoudre. Il est aussi possible d'utiliser des barrières formées de jets d'air entre la torche et le substrat pour chasser les particules périphériques qui possèdent une faible vitesse. Toutefois ce dernier système doit être soigneusement étudié pour d'une part veiller à ne pas trop réduire les transferts de chaleur plasma-substrat et donc faire baisser

le rendement de déposition, et d'autre part à ne pas dévier et trop refroidir les particules traitées au sein du jet de plasma.

Afin que les dépôts de zircone soient utilisables en tant qu'électrolyte de pile à combustible, plusieurs tests doivent être menés. Il n'est pas seulement nécessaire d'avoir un matériau d'électrolyte avec un taux de porosité très faible ( $< 3-4\%$ ), le paramètre essentiel est la perméabilité aux gaz. Il faut donc que les dépôts ne présentent aucune porosité connectée verticalement. Une fois que la couche céramique est imperméable aux gaz, il reste à évaluer sa conductivité ionique par des méthodes de spectroscopie d'impédance. Le dépôt de zircone (électrolyte) peut aussi être directement testé avec le comportement de la pile à combustible en fonctionnement. C'est là un des buts du programme ANR « Prodhyge » auquel participent entre autre le CEA-DAM et le laboratoire à la suite de ce travail.

## Références Bibliographiques :

---

- [1] R. Grove, *On voltaic series and the combination of gases by platinum*, Philos. Mag, 1839, Vol 14, p 127.
- [2] S Georges, G Parrou, M Henault and J Fouletier. *Gradual internal reforming of methane: A demonstration*, Solid State Ionics, 2006, Vol 177, p 2109-2112.
- [3] G.Schiller and al, *Development of vacuum plasma sprayed thin-film SOFC for reduced operating temperature*, Fuel Cells Bulletin, 2000, Vol 3, Issue 21, p 7-12.
- [4] M.Lang, T.Franco, G.Schiller and N.Wagner, *Electrochemical characterization of vacuum plasma sprayed thin-film solid oxide fuel cells (SOFC) for reduced operating temperatures*, Journal of Applied Electrochemistry, 2002, Vol 32, p 871-874.
- [5] K. Sasaki, K. Hosoda, T.N. Lan, K. Yasumoto, S. Wang and M. Dokiya, *Ag-Zr(Sc)O<sub>2</sub> cermet cathode for reduced temperature SOFCs*, 2004, Vol 174, Issues 1-4, p 97-102.
- [6] P. Stevens, F. Novel-Cattin, A Hammou, C.Lamy, M.Cassir, *Piles à combustibles*, techniques de l'ingénieur, 1995, Doc D3340.
- [7] Nguyen, Q.Minh, *Ceramic Fuel Cells*, J.Am.Ceram.Soc, 1993, 76 (3), p 563-588.
- [8] T. -L. Wen, D. Wang, M. Chen, H. Tu, Z. Lu, Z. Zhang, H. Nie and W. Huang, *Material research for planar SOFC stack*, Solid State Ionics, 2002, Vol 148, Issues 3-4, p 513-519.
- [9] T. -L. Wen, D. Wang, M. Chen, H. Tu, Z. Lu, Z. Zhang, H. Nie and W. Huang, *Research on planar SOFC stack*, Solid State Ionics, 2002, Vol 152-153, p 399-404.
- [10] O.Yamamoto, *Solid oxide fuel cells, fundamental aspects and prospects*, Electrochimica Acta, 2000, Vol 45, Issues 15-16, 3, p 2423-2435.
- [11] Chang-Jiu Li, Cheng-Xin Li, Ya-Zhe Xing, Min Gao and Guan-Jun Yang, *Influence of YSZ electrolyte thickness on the characteristics of plasma-sprayed cermet supported tubular SOFC*, Solid State Ionics, 2006, Vol 177, Issues 19-25, p 2065-2069.

- 
- [12] E. Pfender, *Electric arcs and arc gas heaters*, In Gaseous electronics, (Ed.) M.N. Hirsch, H.J. Oskam, Academic New York, 1978, Vol.1,p 291.
- [13] E. Pfender, *Generation and properties of non equilibrium plasmas*, International Summer School on Plasma Chemistry, 1987, chap. 2, (Ed.) E. Pfender, Univ of Minesota, USA, p 65.
- [14] E. Pfender, J. Fincke, R. Spores, *Entrainment of cold gas into thermal plasma jets*, Plasma Chem. Plasma Proc., 1991, Vol. 11(4), p 529-543.
- [15] J. Aubreton, G. Delluc, M-F. Elchinger, B. Pateyron, “*ADEP : Banque de données de l’Université de Limoges et du CNRS*“, 1986, (Ed.) Direction des Bibliothèques, des Musées et de l’Information Scientifique et Technique, France.
- [16] Ph. 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, 1991, Vol 190, p 228-238.
- [17] M. P. Planche, J. F. Coudert and P. Fauchais, *Velocity measurements for arc jets produced by a dc plasma spray torch*, Plasma Chem. Plasma Proc, 1998, Vol 18(2), p 263-283.
- [18] Kaminska A., Dudeck M., *Fluctuations d'arc et du jet de plasma liées au mouvement du pied d'arc dans des plasmatrons*, J. Phys. III France 5, 1995, p 2043-2057.
- [19] 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.
- [20] Z. Duan, J. Heberlein, *Anode boundary layer effects in plasma spray torches*, proceeding of the International Thermal Spray Conference, Montreal, Quebec, Canada, edited by C.C. Berndt, pub ASM International Materials Park OH, 2000, p 1-7.
- [21] J.F. Coudert, M. P. Planche, P. Fauchais, *Characterization of D.C. plasma torch voltage fluctuations*, Plasma Chemistry and Plasma Processing, vol 16, No 1, 1996 (Supplement).

- 
- [22] 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 3ème cycle, Université de Limoges, n°37-1995, 1995.
- [23] H.M. Hohle, G. Barbezat, *Triplex II-the quantum Step of plasma spraying Wissenschaften Kolloquieren*, Technische Universität, Ilmenau, Germany, 24-24 September 2003, e-proceedings, session 7.7.
- [24] M. Dzulko, G. Forster, K.D. Landes, J. Zierhut, Neubiberg/D, and K. Nassenstein, Betzdorf/D, *Plasma torch developments*, Proc of ITSC 2005, Basel, Switzerland. DVS, Düsseldorf, Germany.
- [25] Bach, Fr.-W., Möhwald, K., Engl, L., Drößler, B., Hartz, K., Particle image velocimetry in thermal spraying, *Advanced Engineering Materials* 8 (7), 2006, p. 650-653.
- [26] K. Ramachandran and V. Selvarajan, *Trajectory and temperature history of the particles of different sizes and their injection velocities in a thermal plasma*, *Computational Materials Science*, 1996, Vol 6, Issue 1, p 81-91.
- [27] P. Fauchais and A. Vardelle, *Heat mass and momentum transfer in coating formation by plasma spraying*, *International Journal of Thermal Sciences*, 2000, Vol 39, Issues 9-11, p 852-870.
- [28] 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, p 3-60.
- [29] M. Vardelle, A. Vardelle, P. Fauchais, *Spray parameters and particle behavior relationship during plasma spraying*, *J. Thermal Spray Technology*, 1993, Vol 2(1), p 79-92.
- [30] P. Fauchais, *Understanding plasma spraying*, *J. Phys. D: Appl. Phys*, 2004, Vol 37, p 86-108.

- 
- [31] P. Fauchais and A. Vardelle, *Heat mass and momentum transfer in coating formation by plasma spraying*, International Journal of Thermal Sciences, 2000, Vol 39, Issues 9-11, p 852-870.
- [32] E. Pfender, *Particle behavior in thermal plasmas*, Plasma Chem. Plasma Process, 1989, Vol 9(1), p 167-194 (Supplement).
- [33] Y.P. Chyou and E. Pfender, *Behavior of particulates in thermal plasma flow*, Plasma Chem. Plasma Process, 1989, Vol 9(1), p 45-71.
- [34] X. Chen, E. Pfender, *Behavior of small particles in a thermal plasma flow*, Plasma Chem. Plasma Process., 1983, Vol 3(3), p 351-366.
- [35] M.I. Boulos, *The inductively coupled radio-frequency plasma*, High Temp. Mat. Proc, 1997, Vol 1, p 17-34.
- [36] K.I. Li, M. Vardelle, A. Vardelle, P. Fauchais, C. Trassy, Vaporization of metal powders in plasma spraying, in Thermal Spray: Practical Solution for Engineering Problems, (ed) C.C. Berndt, (pub) ASM International, Materials Park, OH, USA, 1996, p 457-552.
- [37] C. Moreau, Advanced particle diagnostics for controlling plasma spray process, in Sensors and Control 2004, Pub. ASM International, Materials Park, OH, USA, 2004, e-proceedings.
- [38] P. Fauchais, M. Fukumoto, A. Vardelle, M. Vardelle, *Knowledge concerning splat formation: An invited review*, Journal of Thermal Spray Technology, 2004, Vol 13(3), p 337-360.
- [39] L. Bianchi, A.C. Leger, M. Vardelle, A. Vardelle and P. Fauchais, *Splat formation and cooling of plasma-sprayed zirconia*, Thin Solid Films, 1997, Vol 305, p 35-47.
- [40] J. Madejski, Solidification of droplets on a cold surface, Int. J. Heat Mass Transfert, 1976, Vol 19, p 1009-1013.

- 
- [41] S. Sampath, X. Y. Jiang, J. Matejicek, A. C. Leger and A. Vardelle, *Substrate temperature effects on splat formation, microstructure development and properties of plasma sprayed coatings Part I: Case study for partially stabilized zirconia*, Materials Science and Engineering A, 1999, Vol 272, Issue 1, p 181-188.
- [42] J. Cedelle, M. Vardelle and P. Fauchais, *Influence of stainless steel substrate preheating on surface topography and on millimeter- and micrometer-sized splat formation*, Surface and Coatings Technology, 2006, Vol 201, Issues 3-4, p 1373-1382.
- [43] H.B. Guo, S. Kuroda and H. Murakami, *Segmented thermal barrier coatings produced by atmospheric plasma spraying hollow powders*, Thin Solid Films, 2006, Vol 506-507, p 136-139.
- [44] Anand Kulkarni, A. Vaidya, A. Goland, S. Sampath and H. Herman, *Processing effects on porosity-property correlations in plasma sprayed yttria-stabilized zirconia coatings*, Materials Science and Engineering A, 2003, Vol 359, Issues 1-2, p 100-111.
- [45] M. Friis, C. Persson and J. Wigren, *Influence of particle in-flight characteristics on the microstructure of atmospheric plasma sprayed yttria stabilized ZrO<sub>2</sub>*, Surface and Coatings Technology, 2001, Vol 141, Issues 2-3, p 115-127.
- [46] D. Stöver, D. Hathiramani, R. Vaßen and R. J. Damani, *Plasma sprayed components for SOFC applications*, Surface and Coatings Technology, 2006, Vol 201, Issue 5, p 2002-2005.
- [47] X. -J. Ning, C. -X. Li, C. -J. Li and G. -J. Yang, *Effect of powder structure on microstructure and electrical properties of plasma-sprayed 4.5 mol% YSZ coating*, Vacuum, 2006, Vol 80, Issues 11-12, p 1261-1265.
- [48] H. W. Nie, T. -L. Wen and H. Y. Tu, *Protection coatings for planar solid oxide fuel cell interconnect prepared by plasma spraying*, Materials Research Bulletin, 2003, Vol 38, Issues 9-10, p 1531-1536.
- [49] C. Zhang, C. -J. Li, G. Zhang, X. -J. Ning, C. -X. Li, H. Liao and C. Coddet, *Ionic conductivity and its temperature dependence of atmospheric plasma-sprayed yttria stabilized*

---

*zirconia electrolyte*, Materials Science and Engineering: B, 2007, Vol 137, Issues 1-3, p 24-30.

[50] P. Fauchais , A. Vardelle, B. Dussoubs, *Quo Vadis Thermal Spraying*, Journal of Thermal Spray Technology, 2001, Vol 10 (1), p 44-66.

[51] C. Delbos, V. Rat, C. Bonhomme, J. Fazilleau, J. F. Coudert, P. Fauchais, *Influence of powder size distributions on microstructural features of finely structured plasma sprayed coatings*, J. High. Temp. Mat. Proc, Vol 8(3) (2004), p 397-407.

[52] K. Wittmann-Teneze, “Etude de l’élaboration de couches minces par projection plasma”, Thèse de 3e cycle, Université de Limoges, n° 60-2001, 2001.

[53] M.J. Mc Carthy, N.A. Molloy, Review of stability of liquid jets and the influence of nozzle design, The Chemical Engineering Journal, 1974, Vol 7, n°1, p 1-20.

[54] H. Malot, Etude des processus d’atomisation des jets liquides, développement expérimental et analyse par le formalisme d’entropie maximum, Thèse de 3e cycle, Université de Rouen, 2001.

[55] Lord Rayleigh, On the instability of jets, Proc. London Math. Soc, 1878, vol 10, p 4-13.

[56] H. Hiroyasu, M. Shimizu, M. Arai, The breakup of high speed jet in a high pressure gaseous atmosphere, proceedings of ICLASS 82, papier 2-5, 1982, p 69-74.

[57] C. S. Lee and R. D. Reitz: Effect of liquid properties on the breakup mechanism of high-speed liquid drops: Atomization and Sprays, 2001, Vol 11, p 1-19.

[58] J. Fazilleau, C. Delbos, V. Rat, J. F. Coudert, P. Fauchais and B. Pateyron, *Phenomena involved in suspension plasma spraying part 1: Suspension injection and behavior*, Plasma. Chem. Plasma. Proc, 2006, Vol 26(4), p 371-391.

[59] C. Delbos, « 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 », Thèse de 3e cycle, Université de Limoges, n° 48-2004, 2004.

[60] J. Karthikeyan, C.C. Berndt, J. Tikkanen, J. Reddy, H. Herman, *Plasma spray synthesis of nanomaterial powders and deposits*, Mater. Science Engineering A, 1997, Vol 238(2), p 275-286.

[61] J. Karthikeyan, C. C. Berndt, J. Tikkanen, J. Y. Wang, A. H. King and H. Herman: *Preparation of nanophase materials by thermal spray processing of liquid precursors*, Nanostructured Materials, 1997, Vol 9, Issues 1-8, p 137-140.

[62] J. Karthikeyan, C. C. Berndt, J. Tikkanen, J. Y. Wang, A. H. King and H. Herman: *Nanomaterial powders and deposits prepared by flame spray processing of liquid precursors*, Nanostructured Materials, 1997, Vol 8(1), p 61-74.

[63] N. P. Padture, K. W. Schlichting, T. Bhatia, A. Ozturk, B. Cetegen, E. H. Jordan, M. Gell, S. Jiang, T. D. Xiao, P. R. Strutt, E. García, P. Miranzo and M. I. Osendi, *Towards durable thermal barrier coatings with novel microstructures deposited by solution-precursor plasma spray*, Acta Materialia, 2001, Vol 49, Issue 12, p 2251-2257.

[64] L. Xie, E H. Jordan, N. P. Padture and M. Gell, *Phase and microstructural stability of solution precursor plasma sprayed thermal barrier coatings*, Materials Science and Engineering A, 2004, Vol 381, Issues 1-2, p 189-195.

[65] L Xie, X Ma, E H. Jordan, N P. Padture, D. T. Xiao and M. Gell, *Identification of coating deposition mechanisms in the solution-precursor plasma-spray process using model spray experiments*, Materials Science and Engineering A, 2003, Vol 362, Issues 1-2, p 204-212.

[66] L. Xie, X. Ma, E. H. Jordan, N. P. Padture, D. T. Xiao and M. Gell, *Deposition mechanisms of thermal barrier coatings in the solution precursor plasma spray process*, Surface and Coatings Technology, 2004, Vol 177-178, p 103-107.

- 
- [67] L Xie, X Ma, A Ozturk, E H. Jordan, N P. Padture, B M. Cetegen, D T. Xiao and M. Gell, *Processing parameter effects on solution precursor plasma spray process spray patterns*, Surface and Coatings Technology, 2004, Vol 183(1), p 51-61.
- [68] E. H. Jordan, M. Gell, P. Bonzani, D. Chen, S. Basu, B. Cetegen, F. Wu, X. Ma, *Making dense coatings with the solution precursor plasma spray process*, ITSC 2007, (pub) DVS, Düsseldorf, Germany, e. proceedings, p 463-466.
- [69] P. Fauchais, V. Rat, C. Delbos, J. Fazilleau, J. F. Coudert, T. Chartier, and L. Bianchi, *Understanding of suspension plasma spraying of finely structured coatings for SOFC*, IEEE Trans. on Plasma Science, 2005, Vol 33(2), p 920-930.
- [70] J. Oberste Berghaus, S. Bouaricha, J.-G. Legoux and C. Moreau, *Injection conditions and in-flight particle states in suspension plasma spraying of alumina and zirconia nanoceramics*, Proc of ITSC 2005, Basel, Switzerland. DVS, Düsseldorf, Germany, e. proceedings.
- [71] C. Delbos, J. Fazilleau, V. Rat, J.F. Coudert, P. Fauchais, *Finely structured ceramic coatings elaborated by liquid suspension injection in a dc plasma jet*, Proc. of ISTC 2004, Osaka, Japan, DVS, Düsseldorf, Germany, e. proceedings, p 534-539.
- [72] C. Delbos, J. Fazilleau, V. Rat, J. F. Coudert, P. Fauchais and B. Pateyron, *Phenomena involved in suspension plasma spraying part 2: Zirconia particle treatment and coating formation*, Plasma. Chem. Plasma. Proc, 2006, Vol 26(4), p 393-414.
- [73] C. Delbos, V. Rat, C. Bonhomme, J. Fazilleau, J. F. Coudert and P. Fauchais, *Influence of powder size distributions on microstructural features of finely structured plasma sprayed coatings*, J. High. Temp. Mat. Proc, 2004, Vol 8(3), p 397-407.
- [74] P. Blazdell and S. Kuroda, *Plasma spraying of submicron ceramic suspensions using a continuous ink jet printer*, Surface and Coatings Technology, 2000, Vol 123, Issues 2-3, p 239-246.

- 
- [75] J.-E. Doring, R. Vaseen, and D. Stöver, *Influence of carrier gas flow and liquid injection in the plasma jet on plasma characteristics during the atmospheric plasma spray process*, ITSC 2003, (pub) DVS, Düsseldorf, Germany, e. proceedings, 641-647.
- [76] R. Siegert, J.-E. Doring, J.-L. Marqués, R. Vaseen, D. Sebold, and D. Stöver, *Denser ceramic coatings obtained by the optimisation of the suspension plasma spraying technique*, ITSC 2004, (pub) DVS, Düsseldorf, Germany, e. proceedings, p 568-573.
- [77] R. Siegert, J.-E. Doring, J.-L. Marqués, R. Vaseen, D. Sebold and D. Stöver, *Influence of the injection parameters on the suspension plasma spraying coating properties*, ITSC 2005, (pub) DVS, Düsseldorf, Germany (2005) e. proceedings.
- [78] J.Oberste Berghaus, S.Bouaricha, J.-G. Legoux, and C. Moreau, T. Chraska, Prague/CZ, *Suspension plasma spraying of nano-ceramics using an axial injection torch*, ITSC 2005, (pub) DVS, Düsseldorf, Germany (2005) e. proceedings.
- [79] S. Bouaricha, J. Oberste-Berghaus, J. -G. Legoux, C. Moreau and D. Ghosh, *Production of samarium doped-ceria plasma sprayed nano-coatings using an internal injection of a suspension containing nanoparticles*, ITSC 2005, (pub) DVS, Düsseldorf, Germany (2005) e. proceedings.
- [80] R. Rampon, G. Bertrand, F.-L. Toma and C. Coddet, *Liquid plasma sprayed coatings of yttria stabilized zirconia for SOFC electrolytes*, ITSC 2006, (pub) DVS, Düsseldorf, Germany (2006) e. proceedings.
- [81] K.A. Roberts and T.W. Clyne, *A Simple Procedure for the Characterization of Spray Deposition Processes. The Line Scan Test*, Surf. Coat. Technol., 1990, Vol 41, p 103–115.
- [82] J.F. Coudert, C. Chazelas, D. Rigot, and V. Rat, *From transferred arcs to plasma torches*, J. High Temp. Mat. Process. 9, 2005, p 173-194.
- [83] 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 3e cycle, Université de Limoges, n° 56-2003, 2003.

- 
- [84] I. M. Krieger, T. J. Dougherty, A mechanism for non-newtonian flow in suspensions of rigid spheres, Trans. Soc. Rheol, , Vol 3, 1959, p 137-152.
- [85] R. J. Furbank et J. F. Morris, Pendant drop thread dynamics of particle-laden liquids, International Journal of Multiphase Flow, 2007, Vol 33, p 448-468.
- [86] H.S.Carslaw et J.C. Jaeger, « Conduction of heat in solids », Secon Edition, (Pub.) Oxford University Press, Amen House, London, E.C.4, 1959.
- [87] H.Schlichting, K. Gersten , “ Boundary layer Theory” , 8th Edition 2000, Springer.
- [88] V. Rat, J. F. Coudert, A simplified analytical model for dc plasma spray torch :influence of gas properties and experimental conditions, J. Phys. D:Appl. Phys, Vol 39, p 4799-4807, 2006.
- [89] J. Cedelle, « Etude de la formation de lamelles résultant de l’impact de gouttes millimétriques et micrométrique : application à la réalisation d’un dépôt par projection plasma», Thèse de 3e cycle, Université de Limoges, version provisoire, 2005.
- [90] J. Taine, Transferts thermiques: introduction aux sciences des transferts, 3<sup>ème</sup> éditions, (Pub) Dunod, 2003.

---

## Abstract

### Suspension Plasma Spraying. Analytical and experimental approach of the phenomena imply in the reproducibility and the quality of the deposits

Nanostructured coatings exhibits unique properties in various applications, such as aeronautics, energy, automotive, etc... Suspension Plasma Spraying (SPS) seems to be a promising technique to elaborate finely structured coatings with low thickness (between 5  $\mu\text{m}$  to 10  $\mu\text{m}$ ). Nevertheless, SPS parameters which lead to control the microstructure of the deposit are not yet clearly identify, particularly for the injection of suspension.

It has been shown that injection and fragmentation of the suspension into the plasma jet plays a key role in their further heat treatment. The injection of the suspension has been observed with a fast shutter camera coupled with a laser flash and triggered by a defined instantaneous voltage level of the plasma torch. Hence, the trajectories and fragmentations of the drops can be observed and correlated to an instantaneous plasma state. A particular attention is paid to the treatment of suspension jet or drops according to the importance of voltage fluctuations (linked to those of arc root) and depending on the different spray parameters such as the plasma forming gas mixture and the suspension momentum. A significant difference has been highlighted between argon-hydrogen and argon-helium plasma, mainly due to their strong fluctuation particularities. The heterogeneity of drops treatment using argon-hydrogen plasma is due to arc voltage fluctuations,  $\frac{\Delta V}{V} \approx 1$ , and the enhancement of the coating porosity has been observed in this case. The stabilization of the interaction plasma jet-suspension increases when using plasmas with low arc voltage instabilities like Ar-He,  $\frac{\Delta V}{V} \approx 0,3$ . The reduction of the drops dispersion into the plasma flow decreases the rate of unmelted particles into the coating and thus it porosity.

These works have also allowed the formation of zirconia coatings with low thicknesses ( $\sim 10 \mu\text{m}$ ) and dense structure ( $\sim 4\%$  of porosity). Different dense deposits have been elaborated using either argon-hydrogen or argon-helium plasma, when the interaction plasma-suspension is controlled and adapted.

Keywords: nanostructured coatings, suspension, plasma spraying, electrolyte, SOFC, voltage fluctuations, fragmentation, drop trajectories.

---

## Résumé en français

### Projection par plasma d'arc de particules submicroniques en suspension. Approche expérimentale et analytique des phénomènes impliqués dans la reproductibilité et la qualité des dépôts.

Aujourd'hui, les « nanomatériaux » ouvrent des perspectives importantes dans diverses applications : énergie, aéronautique, automobile, etc... Un procédé relativement récent, la projection plasma de suspension, permet la formation de dépôt céramique finement voire nanostructuré avec de faibles épaisseurs (entre 5  $\mu\text{m}$  et 10  $\mu\text{m}$ ). Néanmoins, la microstructure des dépôts obtenus passe par la compréhension d'un grand nombre de paramètres, et notamment l'injection de la suspension.

Ces travaux ont particulièrement montré l'intérêt de l'injection et de la fragmentation de la suspension pour son traitement dans le plasma. L'injection de la suspension a été observée à l'aide d'un système optique qui permet de déclencher l'acquisition de l'image sur une valeur de tension d'arc de la torche. Ce système permet d'observer la trajectoire et la fragmentation de la suspension correspondante à un état instantané du jet de plasma. Cette étude a montré l'importance des fluctuations du jet de plasma sur la fragmentation et la trajectoire de la suspension. Il a été observé une grande différence de traitement de la suspension selon que l'on utilise un plasma Ar/H<sub>2</sub> ou Ar/He. Le traitement des gouttes avec un plasma argon-hydrogène se fait de manière hétérogène, cette différence de traitement est due aux fluctuations de tension de la torche,  $\frac{\Delta V}{V} \approx 1$ , et la porosité des dépôts formés en est directement liée. La diminution de ces instabilités avec un plasma Ar/He ( $\frac{\Delta V}{V} \approx 0,3$ ), par exemple, permet d'homogénéiser le traitement des gouttes de suspension. La diminution de la dispersion des trajectoires dans le plasma limite les particules infondues dans le dépôt, et par conséquent sa porosité.

Ces travaux ont permis d'élaborer des dépôts de zircone avec une épaisseur de l'ordre de 10  $\mu\text{m}$  et une faible porosité (~ 4%). Plusieurs dépôts denses (porosité de 4%) ont été formés que ce soit avec un plasma argon-hydrogène ou argon-hélium, à condition d'adapter l'injection de suspension avec les conditions plasmagènes de tir.

Mots clefs : dépôts nanostructurés, suspension, projection plasma, électrolyte, SOFC, fluctuation de tension, fragmentation, trajectoires de gouttes.