

# UNIVERSITÉ DE LIMOGES

ÉCOLE DOCTORALE Science et Ingénierie en Matériaux, Mécanique, Énergétique et Aéronautique

## FACULTE des Sciences et Techniques

Laboratoire Sciences des Procédés Céramiques et Traitements de Surface (UMR 6638)

Thèse N° 2010

### THESE

pour obtenir le grade de

### DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LIMOGES

Discipline / Spécialité : Matériaux Céramiques et Traitement de Surface

présentée et soutenue publiquement par

**Elodie BROUSSE-PEREIRA**

le 21 septembre 2010

Elaboration par projection thermique d'éléments finement structurés d'un électrolyseur à haute température pour la production d'hydrogène : procédés, structures et caractéristiques

Thèse dirigée par Pierre FAUCHAIS et Ghislain MONTAVON

### JURY

<b><u>Rapporteurs</u></b>	Pr. R. GADOW Pr. D. MORVAN	IMTCCC, Stuttgart, Allemagne ENSCP, Chimie Paristech
<b><u>Président</u></b>	DR. T. CHARTIER	CNRS, ENSCI, Limoges
<b><u>Examineurs</u></b>	Dr. HDR A. DENOIRJEAN Pr. Em. P. FAUCHAIS Pr G. MONTAVON Dr. A.A. SYED Dr. K. WITTMANN-TENEZE	SPCTS, Université de Limoges SPCTS, Université de Limoges LERMPS, UTBM, Belfort DLR, Stuttgart, Allemagne LPTh, CEA Le Ripault, Monts
<b><u>Invités</u></b>	Dr. L. BIANCHI Dr. F. BLEIN Dr. S. VALETTE	LPTh, CEA Le Ripault, Monts LCCA, CEA Le Ripault, Monts SPCTS, Université de Limoges





## REMERCIEMENTS

Je tiens tout d'abord à remercier Messieurs Thierry Chartier et Alain Denoirjean pour m'avoir accueillie au sein du laboratoire Sciences de Procédés Céramiques et Traitement de Surface dans l'équipe Procédés de Traitement de Surface.

Pour leur encadrement, leurs conseils et leur disponibilité, je tiens à remercier Messieurs Ghislain Montavon et Pierre Fauchais.

Je remercie les personnes du Laboratoire de Projection Thermique du CEA Le Ripault, particulièrement Luc Bianchi et Karine Wittmann-Tenèze que je retrouverai en « post-doc ».

J'exprime ma sincère reconnaissance à Messieurs Rainer Gadow et Daniel Morvan d'avoir accepté d'être les rapporteurs de ce manuscrit. Je tiens aussi à assurer de ma gratitude Messieurs Alain Denoirjean, Stéphane Valette, Franck Blein et particulièrement Asef Ansar Syed, pour l'organisation de la visio-conférence, pour m'avoir fait l'honneur de faire partie de mon jury.

Ce travail n'aurait pu être réalisé sans les conseils avisés de Messieurs Alain Grimaud et Vincent Rat ni les montages de Nicolas, Jacques et Stéphane.

Enfin, pour avoir rendu ces trois années plus agréables, je salue tous les doctorants qui m'ont accompagné : Aure (en six lettres : futur du jeu de paume), Antoine, Olivier, Quentin, Fabrice, Saïd, Sandrine (soutien indéfectible aux doctorants), je n'oublie pas Manu et Simon, ni Manon que j'ai eu le plaisir d'encadrer.

Je tiens également à remercier ma famille et mes amis qui m'ont soutenus durant mes études.

# SOMMAIRE

<b>PREAMBULE</b> .....	- 1 -
<b>I. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE</b> .....	- 11 -
<b>1. Piles à combustible à électrolyte solide / Electrolyseur à haute température</b> .....	- 13 -
1.1. Principe.....	- 13 -
1.2. L'Anode de l'EHT.....	- 17 -
1.3. La Cathode de l'EHT.....	- 19 -
1.4. L'électrolyte de l'EHT .....	- 20 -
<b>2. Les méthodes de réalisation des SOFC / EHT</b> .....	- 23 -
2.1. Le frittage .....	- 23 -
2.1.1. Le coulage en bande .....	- 23 -
2.1.2. Le procédé Sol-Gel.....	- 24 -
2.1.3. La réalisation de dépôt en phase vapeur.....	- 25 -
2.2. La projection thermique à la torche à plasma d'arc soufflé conventionnelle .....	- 25 -
<b>3. Elaboration de structures nanométriques</b> .....	- 28 -
3.1. A partir d'une phase vapeur .....	- 28 -
3.2. A partir de particules de poudre .....	- 29 -
3.2.1. Injection de particules solides .....	- 29 -
3.2.2. Transferts plasma – particules .....	- 29 -
3.2.3. Injection de particules nanométriques .....	- 31 -
3.3. A partir de liquides .....	- 33 -
3.3.1. Injection de liquides dans le jet de plasma .....	- 33 -
3.3.2. Solution de précurseurs .....	- 38 -
3.3.3. Suspension de particules solides .....	- 39 -

<b>4. Projection thermique de suspensions avec une torche à plasma monocathode</b> .....	- 44 -
4.1. Principe de fonctionnement d'une torche à plasma d'arc soufflé mono-cathode.....	- 44 -
4.1.1. Les modes d'accrochage de l'arc .....	- 46 -
4.1.2. Entraînement d'air dans le jet de plasma.....	- 49 -
4.1.3. Caractérisation du fonctionnement de la torche .....	- 50 -
4.2. Bilan des travaux antérieurs .....	- 51 -
4.2.1. Electrolyte .....	- 51 -
4.2.2. Anode EHT.....	- 55 -
<b>5. Avancées techniques : torche tri-cathode type TriplexPro 200</b> .....	- 57 -
5.1. Principe de fonctionnement de la torche .....	- 57 -
5.2. Etat de l'art concernant les conditions d'utilisation d'une torche tri-cathode .....	- 59 -
6. Conclusion.....	- 60 -
<b>II. DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX</b> .....	- 63 -
<b>1. Montages expérimentaux</b> .....	- 65 -
1.1. Dispositifs de projection.....	- 65 -
1.1.1. Torches de projection mono-cathodes.....	- 65 -
1.1.2. Torche de projection tri-cathode type TriplexPro 200 .....	- 66 -
1.1.3. Cinématique torche-pièce.....	- 67 -
1.2. Système d'injection des précurseurs.....	- 68 -
1.2.1. Injection de suspensions .....	- 68 -
1.2.2. Distributeur de poudres à lit fluidisé .....	- 70 -
1.3. Eléments de diagnostic .....	- 70 -
1.3.1. Caméras de visualisation .....	- 71 -
1.3.2. Diagnostic des caractéristiques des particules en vol .....	- 72 -

1.3.3.	Dispositif de mesure du flux thermique transmis au substrat.....	- 73 -
1.4.	Elaboration de la suspension .....	- 75 -
1.5.	Préparation des substrats .....	- 75 -
<b>2.</b>	<b>Caractérisation des poudres et des substrats .....</b>	<b>- 78 -</b>
2.1.	Distribution des tailles par granulométrie laser.....	- 78 -
2.2.	Rugosité des substrats et des surfaces des couches .....	- 79 -
<b>3.</b>	<b>Caractérisation des dépôts.....</b>	<b>- 80 -</b>
3.1.	Analyse des phases par diffraction des rayons X .....	- 80 -
3.2.	Analyse microstructurale.....	- 81 -
3.2.1.	Structure par microscopie électronique à balayage .....	- 82 -
3.2.2.	Structure par microscopie électronique en transmission .....	- 86 -
3.3.	Porosité des couches.....	- 87 -
3.3.1.	Par pycnométrie à Hélium.....	- 88 -
3.3.2.	Par diffraction des rayons X aux très faibles angles.....	- 88 -
3.4.	Caractérisation des propriétés fonctionnelles .....	- 90 -
3.4.1.	Mesure de taux de fuite .....	- 90 -
3.4.2.	Microdureté .....	- 91 -
<b>III.</b>	<b>ELECTROLYTE.....</b>	<b>- 93 -</b>
<b>1.</b>	<b>Précurseur .....</b>	<b>- 97 -</b>
<b>2.</b>	<b>Torche mono-cathode.....</b>	<b>- 99 -</b>
2.1.	Capitalisation des acquis .....	- 99 -
2.1.1.	Vitesse relative torche / substrat.....	- 100 -
2.1.2.	Distance de projection .....	- 101 -
2.1.3.	Conclusion.....	- 104 -

2.2.	Optimisation des paramètres : torche industrielle .....	- 105 -
2.2.1.	Caractérisation de la torche plasma de projection .....	- 106 -
2.2.2.	Réalisation de dépôts .....	- 107 -
2.3.	Conclusion sur l'élaboration de couches de zirconium par projection plasma de suspensions avec les torches conventionnelles.....	- 114 -
<b>3.</b>	<b>Torche tri-cathode.....</b>	<b>- 115 -</b>
3.1.	Caractérisation de la torche .....	- 115 -
3.1.1.	Flux thermique .....	- 115 -
3.1.2.	Fluctuations .....	- 120 -
3.1.3.	Détermination d'une fenêtre opératoire.....	- 127 -
3.2.	Réalisation de dépôts.....	- 132 -
3.2.1.	Utilisation d'une tuyère de 6,5 mm .....	- 133 -
3.2.2.	Utilisation d'une tuyère de 9 mm .....	- 137 -
3.2.3.	Quantification de la porosité .....	- 140 -
3.2.4.	Etude de la perméabilité à l'air des couches.....	- 141 -
<b>4.</b>	<b>Conclusion.....</b>	<b>- 142 -</b>
<b>IV.</b>	<b>ANODE.....</b>	<b>- 145 -</b>
<b>1.</b>	<b>Détermination d'une première fenêtre paramétrique .....</b>	<b>- 149 -</b>
1.1.	Précurseur.....	- 149 -
1.2.	Caractérisation des particules en vol .....	- 151 -
1.3.	Réalisation de dépôts.....	- 155 -
1.3.1.	Etude des phases.....	- 156 -
1.3.2.	Etude de la microstructure.....	- 156 -
1.3.3.	Conclusion.....	- 164 -
1.4.	Optimisation des paramètres .....	- 164 -

1.4.1.	Métrologie des particules .....	- 164 -
1.4.2.	Réalisation de dépôts.....	- 166 -
1.5.	Conclusion.....	- 171 -
<b>2.</b>	<b>Réalisation de dépôts de ferro-cobaltite de lanthane dopée au strontium</b> <b>La<sub>0,6</sub>Sr<sub>0,4</sub>Co<sub>0,2</sub>Fe<sub>0,8</sub>O<sub>3</sub>.....</b>	<b>- 172 -</b>
2.1.	Précurseur.....	- 172 -
2.2.	Réalisation de dépôts.....	- 175 -
2.2.1.	Etude des phases.....	- 175 -
2.2.2.	Etude de la microstructure.....	- 175 -
<b>3.</b>	<b>Conclusion.....</b>	<b>- 179 -</b>
	<b>CONCLUSION GENERALE.....</b>	<b>- 181 -</b>
	<b>PERSPECTIVES.....</b>	<b>- 187 -</b>
	<b>REFERENCES.....</b>	<b>- 195 -</b>
	<b>ANNEXES.....</b>	<b>- 207 -</b>

## Liste des figures

Figure 1 : Plan du manuscript	
Figure I-1 : Schéma de principe d'une pile à combustible SOFC .....	14 -
Figure I-2 : Schéma de principe d'un électrolyseur à haute température .....	16 -
Figure I-3 : Schéma de la maille pérovskite .....	18 -
Figure I-4 : Diagramme des phases $ZrO_2$ - $Y_2O_3$ .....	22 -
Figure I-5 : Schéma de principe du coulage en bande.....	24 -
Figure I-6 : Schéma de principe du procédé spin-coating .....	24 -
Figure I-7 : Micrographie d'un électrolyte obtenu par procédé dip-coating sur un substrat cermet, après frittage [].....	24 -
Figure I-8 : Principe de la projection plasma conventionnelle (APS).....	25 -
Figure I-9 : Schéma en coupe d'un dépôt élaboré par projection plasma conventionnelle .....	26 -
Figure I-10 : Micrographie (SEM-FEG) d'un agrégat de particules nanométriques.....	32 -
Figure I-11 : Dépôt obtenu à partir de grains nanométriques agglomérés, par projection thermique conventionnelle [].....	32 -
Figure I-12 : régime de fragmentation primaire d'un jet liquide dans un milieu immobile [] : a) régime de Rayleigh, b) régime de « first wind-induced breakup », c) régime de « second wind-induced breakup », d) régime d'atomisation.....	34 -
Figure I-13 : Modes de fragmentation d'une goutte en fonction du nombre de Weber [].....	36 -
Figure I-14 : Evolution du temps de fragmentation et de vaporisation d'une goutte d'éthanol en fonction de son diamètre [3] .....	37 -
Figure I-15 : Interaction plasma-suspension pour une suspension de zircone et une ouverture de caméra de 10 $\mu$ s [4].....	37 -
Figure I-16 : Schéma de synthèse de particules par injection d'une solution de précurseurs dans un jet de plasma [56] .....	39 -
Figure I-17 : Schéma des mécanismes entrant en jeu dans l'injection d'une suspension de particules nanométriques dans un jet de plasma : a) particules synthétisées par voie chimique et agglomérées, b) particules synthétisées par attrition [58].....	40 -
Figure I-18 : Schéma du modèle de la double-couche .....	42 -
Figure I-19 : Schéma descriptif de la stabilisation stérique.....	42 -
Figure I-20 : Rhéogramme des différents comportements rhéologiques [].....	43 -
Figure I-21 : Schéma d'une torche de projection à plasma d'arc soufflé.....	44 -
Figure I-22 : conductivité électrique de différents gaz plasmagènes en fonction de leur température à 10 <sup>5</sup> Pa [3] .....	45 -
Figure I-23 : Modes de fluctuation d'une torche à plasma [5] .....	47 -

Figure I-24 : Schéma de principe de la torche TriplexPro 200 de Sulzer Metco (d'après Sulzer Metco) -	48 -
Figure I-25 : Schéma de principe de la torche Axial III de Northwest Mettech corp. (d'après Northwest Mettech corp.) .....	48 -
Figure I-26 : Entraînement d'air dans le plasma [62].....	49 -
Figure I-27 : Profils radiaux du rapport des densités d'atomes d'oxygène et d'argon (a) et du rapport des densités d'atomes d'azote et d'argon (b) en fonction du diamètre de la tuyère pour un plasma Ar/H <sub>2</sub> (45/15 Nl.min <sup>-1</sup> ) [65].....	50 -
Figure I-28 : Tension d'arc selon une ligne de courant.....	51 -
Figure I-29 : Analyse de l'interaction plasma-suspension par superposition d'images [66] .....	52 -
Figure I-30 : Vue MEB en coupe d'un dépôt YSZ réalisés par projection de suspension par R. Etchart-Salas [5] .....	53 -
Figure I-31 : Profil typique des cordons déposés par projection de suspension associé à l'évolution de la microstructure en coupe et en surface [6] .....	54 -
Figure I-32 : Fluctuations d'un jet de plasma produit par : a) une torche F4, b) une torche Triplex [84] .....	57 -
Figure I-33 : Fenêtre opératoire de différents procédés de projection thermique [85].....	58 -
Figure I-34 : Possibilités d'injection des particules dans le jet de plasma généré par la torche TriplexPro 200.....	59 -
Figure II-1 : Schéma des positions d'injection pour un des trois injecteurs de la torche TriplexPro 200 -	67 -
Figure II-2 : Déplacement du substrat par rapport à la torche.....	68 -
Figure II-3 : Système d'injection utilisé au laboratoire SPCTS : a) schéma du montage et b) position de l'injecteur par rapport à l'axe de la torche.....	69 -
Figure II-4 : Schéma de fonctionnement de l'injecteur de poudre à lit fluidisé.....	70 -
Figure II-5 : Schéma du montage des caméras rapide pour le contrôle de l'injection de suspension-	72 -
Figure II-6 : Positionnement de la tête de mesure .....	73 -
Figure II-7 : Fluxmètres concentriques .....	74 -
Figure II-8 : Profil d'une surface.....	79 -
Figure II-9: Représentation schématique de la loi de Bragg .....	80 -
Figure II-10 : Interaction électron-atome .....	82 -
Figure II-11 : Interaction électron-matière .....	82 -
Figure II-12 : Les différents types de pores présents dans un dépôt élaboré par projection thermique ...	87 -
Figure II-13 : Vue MEB-FEG d'un dépôt SPS en fracture .....	89 -



Figure II-14 : Schéma du banc de mesure de taux de fuite .....	- 91 -
Figure III-1 : Stratégie expérimentale pour la réalisation de l'électrolyte.....	- 96 -
Figure III-2 : Analyse du précurseur UC001-H : a) micrographie d'ensemble au MEB-FEG, b) diffractogramme des rayons X .....	- 97 -
Figure III-3 : Distribution granulométriques du précurseur UC001-H .....	- 97 -
Figure III-4 : Micrographie au MEB-FEG en mode cryogénique de la suspension optimisée de Y-PSZ-98 -	
Figure III-5 : Micrographies MEB des coupes polies des dépôts réalisés avec une vitesse relative torche / substrat : a) de 0,5 m.s <sup>-1</sup> , b) de 1 m.s <sup>-1</sup> et c) de 1,5 m.s <sup>-1</sup> .....	- 100 -
Figure III-6 : Micrographies MEB des coupes polies des dépôts réalisés a) à une distance de projection de 30 mm, b) à 40 mm et c) à 50 mm.....	- 102 -
Figure III-7 : Mesures de porosité totale par analyse USAXS des dépôts réalisés à deux distances de projection différentes : 30 et 50 mm.....	- 103 -
Figure III-8 : Micrographie au MEB-FEG d'une fracture d'un dépôt réalisé à une distance torche / substrat de 50 mm.....	- 103 -
Figure III-9 : Diffractogrammes des rayons X du dépôt réalisé dans les conditions optimisées avec une torche "SPCTS" et du précurseur .....	- 104 -
Figure III-10 : Modification qualitative des trajectoires des particules au voisinage d'un substrat en fonction de leur nombre de Stokes. ....	- 105 -
Figure III-11 : Enthalpie massique du plasma pour différents mélanges de gaz plasmagènes et différentes torches de projection .....	- 107 -
Figure III-12 : Diffractogrammes des rayons X du dépôt SPS réalisé dans les conditions définies avec la torche F4MB et du précurseur .....	- 108 -
Figure III-13 : Micrographie MEB des coupes polies du dépôt réalisé avec la torche F4MB (Sulzer Metco, Wohlen, Suisse) : a) vue d'ensemble et b) agrandissement .....	- 109 -
Figure III-14 : Micrographie MEB-FEG d'une fracture du dépôt réalisé avec la torche F4MB.....	- 109 -
Figure III-15 : Micrographie MEB en coupe polie d'une couche de Y-PSZ déposée par SPS sur un substrat de rugosité moyenne 2,5 µm.....	- 111 -
Figure III-16 : Réalisation des couches dédiées à la mesure de taux de fuite des dépôts Y-PSZ réalisés par SPS : a) substrat rugueux 304L de perméabilité connue, b) sous couche en Y-PSZ réalisée par APS, de surface polie et de perméabilité mesurée et c) couche de Y-PSZ réalisée par SPS de taux de fuite à déterminer.....	- 112 -
Figure III-17 : Taux de fuite en fonction du rapport entre la rugosité moyenne de la sous-couche APS et le diamètre médian des précurseurs.....	- 113 -
Figure III-18 : Comparaison des évolutions de tension d'arc en fonction de l'intensité de courant : a) pour une torche F4MB (Sulzer Metco, Wohlen, Suisse) avec une tuyère de 6 mm, b) pour une torche	

TriplexPro 200 (Sulzer MEtco, Wohlen, Suisse) avec une tuyère de 6,5 mm et c) pour un diamètre de tuyère de 9 mm.....	- 116 -
Figure III-19 : Evolution de l'enthalpie massique du plasma en fonction de l'intensité de courant pour différentes torches et différents paramètres avec des diamètres de tuyères de 6 mm pour la F4MB et de 9 mm pour la TriplexPro 200 .....	- 117 -
Figure III-20 : Evolutions de la densité de flux apportée par le plasma dans les conditions optimisées pour une torche F4MB (Sulzer Metco, Wohlen, Suisse) de diamètre de tuyère 6 mm .....	- 118 -
Figure III-21 : Evolutions de la densité de flux apportée par le plasma : a) pour le mélange Ar-He choisi pour la torche TriplexPro 200 (Sulzer Metco, Wohlen, Suisse) pour un diamètre de tuyère 6,5 mm, b) pour le mélange Ar-He pour un diamètre de tuyère 9 mm et c) comparaison des flux thermiques pour différentes torches de projection et différents paramètres.....	- 119 -
Figure III-22 : Spectre de fréquences obtenu pour un mélange Ar (50 L.min <sup>-1</sup> ) à 350 A avec une tuyère de 9 mm.....	- 120 -
Figure III-23 : Evolution de la puissance électrique et spectres associés pour chacune des cathodes pour un mélange Ar (50 L.min <sup>-1</sup> ) à 350 A avec une tuyère de 9 mm.....	- 122 -
Figure III-24 : Evolution de la puissance électrique pour les différents paramètres de projection avec la TriplexPro 200 ( $\Phi = 9\text{mm}$ ).....	- 123 -
Figure III-25 : Evolution des spectres de puissance associés aux variations de puissance dans le temps pour les différents paramètres de projection avec la torche TriplexPro 200 ( $\Phi = 9\text{ mm}$ ) .....	- 124 -
Figure III-26 : Influence du mélange gazeux sur les fluctuations du jet de plasma : a) Ar, b) mélange Ar-He et c) mélange Ar-N <sub>2</sub> ( $\Phi = 9\text{ mm}$ ).....	- 125 -
Figure III-27 : Courbe de variation de la longueur du jet de plasma en fonction du temps pour différents mélanges de gaz plasmagènes.....	- 126 -
Figure III-28 : Visualisation des trois arcs de la TriplexPro 200 pour les paramètres Ar(50 l.min <sup>-1</sup> ), I = 200 A ( $\Phi = 9\text{ mm}$ ).....	- 126 -
Figure III-29 : Goniomètre réalisé pour le diagnostic des particules en vol et pour la projection de suspension avec la torche TriplexPro 200.....	- 127 -
Figure III-30 : Distribution granulométrique de la poudre de Y-PSZ utilisée pour les mesures des caractéristiques des particules en vol .....	- 128 -
Figure III-31 : Caractéristiques des particules en vol : comparaison entre une torche F4MB ( $\Phi = 6\text{ mm}$ ) et la torche TriplexPro 200 ( $\Phi = 6,5\text{ mm}$ ) .....	- 129 -
Figure III-32 : Caractéristiques des particules en vol en fonction des positions d'injection pour la torche TriplexPro 200 (Sulzer Metco, Wohlen, Suisse) ( $\Phi = 9\text{ mm}$ ).....	- 130 -
Figure III-33 : Diffractogrammes des rayons X des dépôts SPS réalisés avec une tuyère de 6,5 mm pour les paramètres 4 (100 % argon, position 2) et 6 (100 % argon, position 1) (cf paramètres opératoires Tableau III-7).....	- 133 -

Figure III-34 : Diffractogrammes des rayons X des dépôts SPS réalisés avec une tuyère de 6,5 mm pour les paramètres 5 (Ar-He, position 2) et 7 (Ar-He, position 1) (cf paramètres opératoires Tableau III-7) .....	- 134 -
Figure III-35 : Micrographies MEB en coupe polie des dépôts réalisés avec un mélange Ar : a) paramètre 6 (position de l'injecteur 1 (-40°)) et b) paramètre 4 (position de l'injecteur 2 (-20°)) pour un diamètre de tuyère de 6,5 mm .....	- 135 -
Figure III-36 : Micrographies MEB-FEG de fractures des dépôts réalisés avec : a) et b) le paramètre 6: a) paramètre 6 (position de l'injecteur 1 (-40°)) ; c) et d) le paramètre 4 (position de l'injecteur 2 (-20°)) pour une tuyère de diamètre 6,5 mm.....	- 135 -
Figure III-37 : Micrographies MEB en coupe polie des dépôts réalisés avec un mélange Ar-He : a) et b) paramètre 7 (position de l'injecteur 1 (-40°)) ; c) et d) paramètre 5 (position de l'injecteur 2 (-20°)) pour une tuyère de diamètre 6,5 mm.....	- 136 -
Figure III-38 : Micrographies au MEB-FEG des fractures des dépôts réalisés avec un mélange Ar-He : a) et b) paramètre 7 (position de l'injecteur 1 (-40°)) ; c) et d) paramètre 5 (position de l'injecteur 2 (-20°)) pour une tuyère de diamètre 6,5 mm.....	- 137 -
Figure III-39 : Diffractogrammes des rayons X des dépôts réalisés avec les paramètres 1 (100 % argon), 2 (Ar-He) et 3 (Ar – N <sub>2</sub> ) (cf paramètres opératoires Tableau III-7).....	- 138 -
Figure III-40 : Micrographies MEB des coupes polies des dépôts réalisés avec : a) le paramètre 1 (100 % Ar), b) le paramètre 2 (Ar-He) et c) le paramètre 3 (Ar-N <sub>2</sub> ) pour une tuyère de diamètre 9 mm-	139
-	
Figure III-41 : Micrographies au MEB-FEG des fractures des dépôts réalisés avec les paramètres 1 (100 % argon), 2 (Ar-He) et 3 (Ar-N <sub>2</sub> ) pour une tuyère de diamètre 9 mm.....	- 140 -
Figure III-42 : Mesure de la porosité totale et fermée : comparaison des porosités des dépôts réalisés avec les paramètres de la fenêtre opératoire (cf paramètres opératoires Tableau III-7).....	- 141 -
Figure IV-1 : Stratégie expérimentale pour l'élaboration de l'anode EHT .....	- 148 -
Figure IV-2 : Diffractogramme des rayons X de la poudre La <sub>0,8</sub> Sr <sub>0,2</sub> MnO <sub>3</sub> (Inframat Advance Materials, Farmington, Etats-Unis) .....	- 149 -
Figure IV-3 : Micrographie MEB-SE du précurseur LSM : a) vue d'ensemble, b) vue d'une coupe polie.....	- 149 -
Figure IV-4 : Micrographie MEB-SE à fort grossissement du précurseur LSM .....	- 150 -
Figure IV-5 : Distribution granulométrique de la poudre du précurseur LSM.....	- 150 -
Figure IV-6 : Mesures des vitesses et températures d'ensemble des particules en vol pour les différents paramètres de puissance (cf paramètres opératoires Tableau IV-1).....	- 153 -
Figure IV-7 : Classement des morphologies des particules à l'impact sur le substrat [119].....	- 154 -
Figure IV-8 : Vue au microscope optique des lamelles récoltées pour les différents paramètres de puissance (cf paramètres opératoires Tableau IV-1).....	- 155 -

Figure IV-9 : Comparaison des diffractogrammes des rayons X de la poudre initiale et des dépôts réalisés pour différents paramètres et une tuyère anodique de 6,5 mm : paramètre 1 (0% d'He), paramètre 2 (25% d'He) et paramètre 3 (50% d'He) (cf paramètres opératoires Tableau IV-1) ....	156 -
Figure IV-10 : Schéma du montage permettant de récolter les poudres traitées .....	157 -
Figure IV-11 : Micrographies MEB des dépôts en coupe et des poudres (vue d'ensemble et en coupe) traitées pour différents paramètres et une tuyère anodique de 6,5 mm : paramètre 1 (0% d'He), paramètre 2 (25% d'He) et paramètre 3 (50% d'He) (cf Tableau IV-1) .....	158 -
Figure IV-12 : Micrographies MEB d'un dépôt en coupe réalisé avec le paramètre 3 (tuyère 6,5 mm et 50% d'He), vue à fort grossissement .....	159 -
Figure IV-13 : Distribution granulométrique des poudres traitées pour différents paramètres et une tuyère de 6,5 mm : paramètre 1 (0% d'He), paramètre 2 (25% d'He) et paramètre 3 (50% d'He) .-	159 -
Figure IV-14 : Méthodologie d'estimation du taux de porosité des dépôts par analyse d'images : a) image d'origine, b) après seuillage, c) après inversion et d) après analyse .....	160 -
Figure IV-15 : Analyse de la variabilité de la mesure de porosité du dépôt réalisé avec le jeu de paramètres 1 par analyse d'image (cf paramètres opératoires Tableau IV-1) .....	161 -
Figure IV-16 : Taux de porosité des dépôts de LSM réalisés avec des paramètres de puissance différents et une tuyère de 6,5 mm : paramètre 1 (0% d'He), paramètre 2 (25% d'He) et paramètre 3 (50% d'He) (cf paramètres opératoires Tableau IV-1) .....	161 -
Figure IV-18 : Microscopie MEB en coupe polie du dépôt réalisé avec le paramètre 4 (tuyère de 9 mm et 0% d'He) .....	163 -
Figure IV-19 : Evolution de la variabilité de la dureté Vickers en fonction du nombre d'essais et des paramètres opératoires (cf paramètres opératoires Tableau IV-1) .....	163 -
Figure IV-20 : Mesures des températures et vitesses d'ensemble de particules en vol pour différentes positions d'injection ( $\Phi = 6,5$ mm) .....	165 -
Figure IV-21 : Comparaison des diffractogrammes de rayons X entre le précurseur et les dépôts réalisés avec différents paramètres d'injection et une tuyère de 6,5 mm : paramètre 3 (position 2) et paramètre 5 (position 1) .....	167 -
Figure IV-22 : Micrographie MEB en coupe des dépôts réalisés avec différentes positions d'injecteurs de poudre : paramètre 3 (position 2) et paramètre 5 (position 1) .....	167 -
Figure IV-23 : Micrographie MEB a) d'une coupe du dépôt réalisé en position 1, b) d'une vue d'ensemble et c) d'une vue en coupe des poudres traitées dans cette condition .....	168 -
Figure IV-24 : Distribution volumique des poudres traitées par le plasma avec les paramètres de puissance 3 pour différentes positions d'injection .....	169 -
Figure IV-25 : Analyse statistique par calcul du module de Weibull à partir de la dureté Vickers pour les dépôts réalisés dans différentes conditions : paramètre 3 (tuyère 6,5 mm ; 50% d'He, position 2), paramètre 5 (tuyère 6,5 mm ; 50% d'He, position 1) .....	170 -

Figure IV-26 : Diffractogramme des rayons X de la poudre $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3$ (Inframat Advanced Materials, Farmington, Etats-Unis) .....	- 173 -
Figure IV-27 : Micrographies MEB-SE du précurseur LSCF : a) vue d'ensemble, b) vue à fort grossissement.....	- 173 -
Figure IV-28 : Analyse MET du précurseur LSCF : a) microstructure du précurseur, b) diagramme de diffraction électronique associé, c) analyse eds représentative de la composition chimique du précurseur .....	- 174 -
Figure IV-29 : Distribution granulométrique de la poudre de précurseur LSCF .....	- 174 -
Figure IV-30 : Diffractogrammes des rayons X du précurseur initiale et du dépôt de LSCF .....	- 175 -
Figure IV-31 : Micrographie MEB de la poudre de LSCF traitée par le plasma dans les conditions optimisées : a) vue d'ensemble et b) vue en coupe. ....	- 176 -
Figure IV-32 : Distributions granulométriques de la poudre initiale et de la poudre traitée par le plasma dans les conditions de puissance optimisée.....	- 176 -
Figure IV-33 : Caractérisation de la poudre de LSCF traitée dans le plasma :a) micrographie électronique d'un grain de poudre de LSCF, b) diagramme de diffraction associé caractéristique d'une microstructure fine et c) spectre à dispersion en énergie représentatif de la structure LSCF.....	- 177 -
Figure IV-34 : Micrographie MEB du dépôt de LSCF en coupe .....	- 177 -
Figure IV-35 : Microstructure générale du dépôt de LSCF : a) structure générale et b) agrandissement de la zone à microstructure colonnaire et c) agrandissement de la zone à grains équiaxes.....	- 178 -
Figure IV-36 : Caractérisation d'une zone nanostructurée au sein du dépôt LSCF : a) micrographie électronique de grains nanométriques et b) cliché de diffraction électronique d'une zone polycristalline nanostructurée.....	- 178 -
Figure IV-37 : Analyse statistique par calcul du module de Weibull des mesures de dureté Vickers sur le dépôt LSCF.....	- 179 -
Figure 2 : Substrat Macor : a) micrographie du Macro en coupe, b) micrographie en coupe du dépôt sur le Macor.....	- 187 -
Figure 3 : Essai sur le Macor en barreaux : a) micrographie de la surface du Macor avant projection et sous la fixation après projection, b) micrographie de la surface du Macor ayant subi les passages devant le plasma et c) micrographie en coupe du Macor après passage devant le plasma.....	- 188 -
Figure 4 : Comparaison des diffractogrammes des rayons X effectués sur la poudre et sur le dépôt LSCF de la demi-cellule.....	- 189 -
Figure 5 : Micrographies MEB en coupe polie a) et en fracture b) du dépôt LSCF de la demi-cellule .....	- 190 -
Figure 6 : Micrographie MET en coupe du dépôt LSCF réalisé sur un substrat de Y-PSZ par APS : a) et b) interface Y-PSZ/LSCF et c) au cœur du dépôt.....	- 190 -
Figure 7 : Diagramme de Nyquist des trois cellules, réalisé au DLR à 400°C .....	- 191 -

## Liste des tableaux

Tableau 1 : Cahier des charges pour les matériaux d'électrolyte et d'anode .....	5 -
Tableau I-1 : Propriétés de l'anode suivant le cahier des charges [] .....	17 -
Tableau I-2 : Propriétés de l'électrolyte suivant le cahier des charges [6] .....	20 -
Tableau I-3: Données cristallographiques de $ZrO_2$ [] .....	21 -
Tableau I-4 : Propriétés de la zircone stabilisée à l'yttrine .....	23 -
Tableau I-5 : Quelques propriétés de l'eau et de l'éthanol [4] .....	41 -
Tableau I-6 : Paramètres de projection optimisés par R. Etchart-Salas pour un dépôt YSZ réalisé par projection de suspension avec une torche de type laboratoire [5]. .....	52 -
Tableau II-1 : Conditions limites d'utilisation de la torche TriplexPro 200.....	66 -
Tableau II-2 : Caractéristiques de mesure du système Accuraspray g3 .....	72 -
Tableau II-3 : Composition de la suspension de zircone partiellement stabilisée utilisée dans cette étude .....	75 -
Tableau II-4 : Composition et propriétés du 304L [].....	76 -
Tableau II-5 : Protocole de polissage des substrats 304L utilisés pour la projection de suspension.-	77 -
Tableau II-6 : Paramètres de préparation des substrats avant projection .....	77 -
Tableau II-7 : Paramètres de mesure de diffraction des rayons X.....	81 -
Tableau II-8 : Protocole de tronçonnage .....	84 -
Tableau II-9 : Protocole de polissage des échantillons enrobés.....	85 -
Tableau III-1 : Composants de la suspension de Y-PSZ.....	98 -
Tableau III-2 : Paramètre de projection plasma de la suspension de Y-PSZ avec une torche "SPCTS" .-	99 -
Tableau III-3 : Paramètres géométriques optimisés pour la projection de suspension de Y-PSZ. Les paramètres de puissance associés sont détaillés dans le Tableau III-2.....	104 -
Tableau III-4 : Paramètres de projection de la suspension de Y-PSZ avec une torche F4MB (Sulzer Metco, Wohlen, Suisse).....	108 -
Tableau III-5 : Mesure de la porosité totale : comparaison des porosités des dépôts réalisés dans les conditions optimales (cf Tableau III-4) pour les torches "laboratoire" et F4MB (Sulzer Metco, Wohlen, Suisse).....	110 -
Tableau III-6 : Résultats du taux de fuite du dépôt de Y-PSZ réalisé par SPS sur des substrats de rugosités moyennes différentes .....	113 -
Tableau III-7 : Paramètres de projection la suspension de Y-PSZ avec la torche TriplexPro 200 (Sulzer Metco, Wohlen, Suisse).....	132 -
Tableau III-8 : Mesure du taux de fuite des dépôts réalisés avec la torche tri-cathodes dont les taux de porosité sont minimaux : paramètres 1 et 2.....	142 -
Tableau IV-1 : paramètres de puissance utilisés pour la détermination de la fenêtre opératoire ....	152 -
Tableau IV-2 : Mesure de dureté Vickers pour une charge de 0,5 N.....	162 -

Tableau IV-3 : Paramètres de projection pour l'optimisation de la position azimutale de l'injecteur de poudre.....	- 166 -
Tableau IV-4 : Taux de porosité des dépôts de LSM réalisé avec le paramètre 3 (tuyère de 6,5 mm et 50% vol. d'hélium) pour deux positions d'injection .....	- 169 -
Tableau IV-5 : Paramètres optimisés pour la réalisation d'anode EHT en matériau LSCF .....	- 172 -

# NOMENCLATURE

<i>dénomination</i>	<i>signification</i>	<i>unité</i>
A	surface utile de l'échantillon (mesure de perméabilité)	m <sup>2</sup>
C <sub>p</sub>	chaleur spécifique massique du jet de plasma	J.kg <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>
d	densité du corps	–
d <sub>dc</sub>	épaisseur de la double couche à l'interface substrat / électrolyte	m
d <sub>emp</sub>	longueur de diagonale de l'empreinte Vickers	m
d <sub>hkl</sub>	distance inter réticulaire	m
d <sub>l</sub>	diamètre de la goutte de suspension	m
d <sub>p</sub>	diamètre de la particule	m
e	épaisseur du dépôt (mesure de perméabilité)	m
E <sub>a</sub>	énergie d'activation	(J)
E(z)	champ électrique dans une colonne d'arc à une distance z de la cathode	V.m <sup>-1</sup>
h	coefficient de transfert thermique	W.m <sup>-2</sup> .K <sup>-1</sup>
h°	enthalpie massique du jet de plasma	J.kg <sup>-1</sup>
HV	dureté Vickers	HV
$\bar{K}$	conductivité thermique moyenne intégrée du jet de plasma	W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>
K <sub>p</sub>	conductivité thermique de la particule	W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>
Ku	<p>Kurtosis <math>Ku = \frac{1}{R_q^4} \left[ \frac{1}{l} \int_0^l z^4(x) dx \right]</math> où l est la longueur de base</p> <p>et z la valeur des ordonnées et <math>Rq = \sqrt{\frac{1}{l} \int_0^l z^2(x) dx}</math></p>	–
l	longueur d'un arc	m



$m^{\circ}$	débit massique d'eau de refroidissement de la torche plasma	$\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}$
$p$	pression	Pa
$P$	masse du corps avant immersion dans un fluide	kg
$P'$	masse du corps après immersion dans un fluide	kg
$P_{\text{th}}$	pertes thermiques aux électrodes de la torche de projection plasma	W
$q$	puissance	W
$q_d$	vecteur de diffraction	$\text{\AA}^{-1}$
$Q$	flux de chaleur	$\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$
$Q_f$	débit volumique d'un fluide traversant le milieu poreux	$\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$
$r$	rayon des pores des couches élaborées	m
$R_a$	rugosité moyenne $Ra = \frac{1}{l} \int_0^l  z(x)  dx$ où $l$ est la longueur de la ligne de base et $z$ la valeur des ordonnées	m
$R_{\text{pnonrevetu}}$	résistance de polarisation du substrat nu	$\Omega$
$R_{\text{prevetu}}$	résistance de polarisation du substrat revêtu	$\Omega$
$R_t$	hauteur totale du profil de surface	m
$R_{\text{th}}$	rendement thermique de la torche de projection plasma	–
$S$	surface d'intégration	$\text{m}^2$
$Sk$	Skewness $Sk = \frac{1}{Rq^3} \left[ \frac{1}{l} \int_0^l z^3(x) dx \right]$ où $l$ est la longueur de la ligne de base et $z$ la valeur des ordonnées	–
$S_{\text{total}}$	surface du substrat nu	$\text{m}^2$
$S_{\text{dépôt}}$	surface du substrat en contact avec l'électrolyte lorsqu'il est revêtu	$\text{m}^2$

T	température	K
U	tension aux bornes d'un arc	V
$U_a$	chute de potentiel à l'anode	V
$U_c$	chute de potentiel à la cathode	V
$U_R$	vitesse relative fluide / particule	$m.s^{-1}$
$V_1$	vitesse uniaxiale du jet de plasma	$m.s^{-1}$

## SYMBOLES GRECS

<i>désignation</i>	<i>signification</i>	<i>unité</i>
$\alpha$	angle de déviation du jet de liquide dans un jet de plasma	deg
$\gamma$	déformation	–
$\gamma^\circ$	gradient de vitesse de déformation	s <sup>-1</sup>
$\Delta T$	différence de température	K
$\Delta p$	perte de charge d'un écoulement entre l'amont et l'aval	Pa
$\nu$	viscosité dynamique	m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup>
$\theta$	angle de diffraction ou de dispersion	deg
$\lambda$	longueur d'onde du rayonnement	m
$\mu_p$	viscosité cinématique du fluide	Pa.s
$\mu_l$	viscosité cinématique du liquide	Pa.s
$\eta$	libre parcours moyen des molécules de gaz	m
$\xi_E$	résistance de l'électrolyte	$\Omega$
$\rho$	masse volumique de la particule	kg.m <sup>-3</sup>
$\rho_{eau}$	densité massique de l'eau à la température de mesure	kg.m <sup>-3</sup>
$\rho_g$	masse volumique du gaz	kg.m <sup>-3</sup>
$\rho_l$	masse volumique du liquide	kg.m <sup>-3</sup>
$\sigma_i^0$	conductivité ionique	S.m <sup>-1</sup>
$\sigma_l$	tension de surface du liquide	J.m <sup>-2</sup>
$\tau$	contrainte de cisaillement	Pa
$\psi$	perméabilité du matériau	m <sup>2</sup>

## NOMBRES ADIMENSIONNES ET CONSTANTES

<i>dénomination</i>	<i>signification</i>
$A_0$	constante pour le calcul de la conductivité ionique
$Bi$	nombre de Biot : rapport des transferts thermiques à l'intérieur et à la surface d'un corps
$C_D$	coefficient de traînée ou coefficient correctif permettant la prise en compte de l'effet Kundsén et de l'évaporation d'un matériau lors du transfert de quantité de mouvement plasma / particule
$C_{peau}$	chaleur spécifique massique de l'eau ( $4180 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ )
$Kn$	nombre de Kundsén : rapport du libre parcours moyen des porteurs à la longueur caractéristique
$n$	nombre entier pour la relation de Bragg
$Nu$	nombre de Nusselt : rapport des transferts conductifs aux transferts convectifs
$Oh$	nombre d'Ohnesorge : rapport des forces visqueuses à la tension de surface et aux forces d'inertie
$Pr$	nombre de Prandtl : rapport de la diffusivité de la quantité de mouvement à la diffusivité thermique
$R$	constante des gaz parfaits ( $8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ )
$Re$	nombre de Reynolds
$R_0$	constante pour le calcul du flux thermique
$St$	nombre de Stokes : rapport de l'énergie cinétique de la particule à l'énergie dissipée par le frottement avec le fluide
$We$	nombre de Weber : rapport des forces d'inertie aux forces visqueuses

## NOTATION DE KROGER-VINK

<i>notation</i>	<i>signification</i>
$A_A^x$	position normale de l'atome A, charge nulle
$A_B^\circ$	atome A en substitution de l'atome B, charge positive
$A_B'$	atome A en substitution de l'atome B, charge négative
$V_A$	lacune de l'atome A
$A_i$	atome A en position interstitielle
$e'$	électron libre
$h^\circ$	trou d'électron

## ACRONYMES

<i>abréviation</i>	<i>signification</i>
EHT	Electrolyseur à Haute Température
LSCF	$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_3$
LSM	$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$
PEMFC	Proton Exchange Membrane Fuel Cell
SOFC	Solid Oxide Fuel Cell
Y-PSZ	Yttria-Partially Stabilized Zirconia



# **PREAMBULE**





## Préambule

Dans un contexte de réchauffement climatique à l'échelle mondiale, réduire les émissions de gaz à effet de serre est nécessaire pour limiter les effets associés à l'augmentation de la température moyenne. Le Panel Intergouvernemental sur le Changement Climatique (Intergovernmental Panel on Climate Change, IPCC) estime les émissions de gaz à effet de serre majoritairement responsables de ce phénomène. De plus, la diminution des ressources provenant du pétrole face à la demande toujours croissante impose l'utilisation de nouvelles technologies de l'énergie (NTE) parmi lesquelles se distinguent les piles à combustibles à électrolyte solide (Solid Oxide Fuel Cell) (SOFC). Ces systèmes consistent, à partir de dihydrogène et de dioxygène, à produire par conversion chimique de l'électricité sans dégagement de dioxyde de carbone si ce n'est celui qui a été effectué lors de leur élaboration.

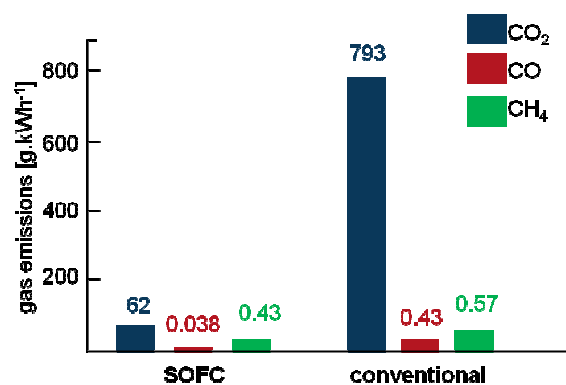


Figure 1 : Emissions de gaz à effet de serre pour une production d'électricité par SOFC et de façon conventionnelle [1]

Cependant, si l'hydrogène est un des éléments les plus présents sur la terre, il l'est le plus souvent sous forme alliée du fait de sa grande réactivité. Il est donc nécessaire de produire le dihydrogène afin d'espérer utiliser les SOFC à grande échelle. Les moyens employés aujourd'hui pour produire ce gaz

sont le vaporeformage d'hydrocarbures et le craquage du méthane, réactions qui génèrent du CO<sub>2</sub>. Mais il est possible d'imaginer d'autres sources de production de l'hydrogène.

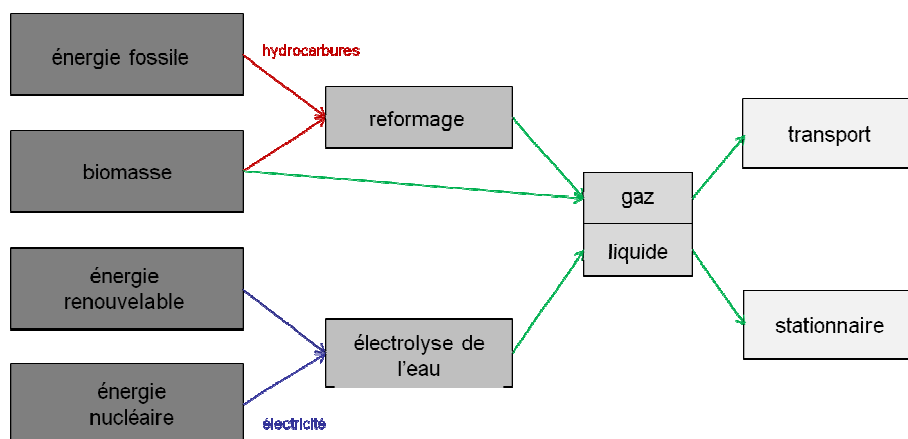


Figure 2 : Schéma des productions de l'hydrogène gazeux [2]

L'électrolyse de l'eau est une réaction endothermique qui nécessite une forte température, elle fut réalisée la première fois en 1800 par Nicholson et Carlisle. De plus la réaction se produisant dans les piles à combustible étant la réaction inverse de l'électrolyse, il est possible de produire le gaz H<sub>2</sub> à partir d'un électrolyseur à haute température (EHT) : système basé sur la même technologie que les piles à combustible à électrolyte solide et qui nécessite l'utilisation de l'eau sous forme vapeur et de l'électricité.

Enfin, en plus d'être un moyen de production de H<sub>2</sub>, un EHT est aussi respectueux de l'environnement car le seul dégagement de CO<sub>2</sub> provient de la source électrique, si elle n'est pas nucléaire. Dans le cadre du programme PRODHYGE, il a été imaginé relier l'EHT à une centrale nucléaire, non seulement du fait de l'importance du parc nucléaire français mais aussi du fait du faible dégagement de gaz à effet de serre que cette technique implique. Le traitement des déchets n'a cependant pas été considéré dans ce travail de thèse.

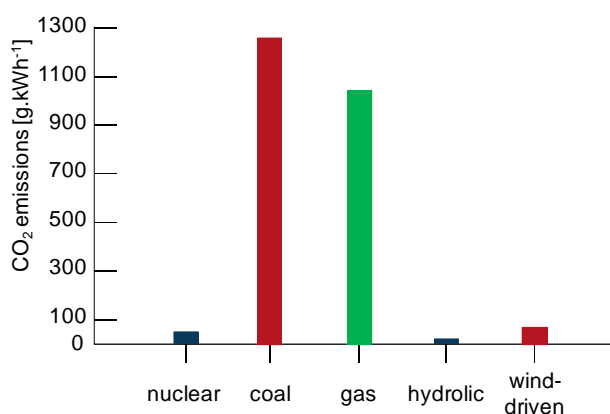


Figure 3 : Emission des gaz à effet de serre pour différentes méthodes de production d'électricité [3-4]

Le but de cette étude est donc de réaliser par projection thermique, méthode à fort taux de déposition [5], les éléments, non associés, d'un EHT pour la production d'hydrogène. Ce travail s'inscrit dans le cadre du projet PRODHYGE, soutenu financièrement par l'Agence National pour la Recherche sous le numéro ANR-PANH-060130, et dont les partenaires sont le Commissariat à l'Energie Atomique, AREVA, Arcelor Mittal, le Laboratoire de Mécanique Physique de l'Université de Bordeaux et le laboratoire des Sciences des Procédés Céramiques et Traitement de Surfaces de l'Université de Limoges.

Les objectifs de ce travail sont de:

- réaliser un électrolyte dense, en zircone partiellement stabilisée à l'yttrine (13 % poids) et de perméabilité à l'air réduite, par projection thermique de suspension (cf cahier des charges Tableau 1).
- fabriquer, sans décomposition, une anode poreuse en ferro-cobaltite de lanthane dopée au strontium (cf cahier des charges Tableau 1).

**Tableau I-1 : Cahier des charges pour les matériaux d'électrolyte et d'anode**

<i>Electrolyte</i>	<i>Anode</i>
épaisseur comprise entre 10 et 100 $\mu\text{m}$	épaisseur comprise entre 40 et 100 $\mu\text{m}$
conductivité ionique supérieure à $10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$	conductivité électrique comprise entre 10 et $100 \text{ S.cm}^{-1}$
porosité ouverte nulle	porosité ouverte autour de 40 %
densité au minimum 98 % de la densité théorique	résistance de polarisation de $0,4 \Omega.\text{cm}^2$
taux de fuite à l'air de $10^{-4} \text{ MPa.L/s.m}^2$	–

De nombreux travaux ont été réalisés au laboratoire SPCTS par le passé afin de fabriquer un électrolyte mince de zircone par projection de suspension de poudres nanométriques. Ces études ont été toutefois essentiellement concentrées sur la compréhension des phénomènes impliqués en projection de suspensions, comme l'interaction liquide/jet de plasma. Elles ont permis de déterminer

les paramètres influençant la qualité et la reproductibilité des dépôts comme l'injection mais aussi les paramètres cinématiques (vitesse relative torche/substrat, pas de balayage, distance de projection, etc.). C'est ainsi que K. Wittmann-Teneze a initié la projection thermique de suspensions au laboratoire SPCTS en mettant au point le système d'injection [6], J. Fazilleau s'est attaché ensuite à la compréhension des interactions entre le jet de plasma et le jet de suspension [7]. C. Delbos [8] puis ensuite R. Etchart-Salas [9] ont étudié l'influence du précurseur et de l'injection sur la morphologie des dépôts SPS. Enfin, pour remédier aux décohésions du dépôt survenant entre chaque passage devant la torche, O. Tingaud [10] s'est attaché à comprendre l'influence des paramètres cinématiques sur les mécanismes de construction de dépôts. Les paramètres mis au point ont alors servi de base à ce travail : par exemple la poudre choisie ainsi que la pression et l'angle d'injection de la suspension dans le jet de plasma produit avec une torche à plasma conventionnelle ont été déduits des études précédentes. Cependant, les dépôts obtenus présentaient encore des caractéristiques loin d'être acceptable pour un électrolyte SOFC ou EHT.

Quant aux études réalisées au laboratoire concernant l'élaboration par projection thermique du matériau d'anode poreuse, elles sont peu nombreuses et ont montré l'instabilité du composé à haute température et l'apparition de composés oxydes, limitant le bon fonctionnement du système visé. Ainsi, C. Monterrubio-Badillo [11] s'est attachée à réaliser par projection de suspensions et de solutions, le composé de type pérovskite  $\text{LaMnO}_3$ . Les résultats ont montré que l'oxyde de manganèse s'évapore à haute température, les dépôts obtenus contenant une quantité non négligeable de  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Ce travail a donc consisté à mettre au point des paramètres permettant de réaliser une anode EHT poreuse dans laquelle aucune phase secondaire n'est créée.

Lors de cette étude, certaines caractéristiques seront majoritairement visées telles que la diminution de la porosité totale de l'électrolyte ainsi que le taux de fuite à l'air et la structure de l'anode (responsable des propriétés de conduction électronique).

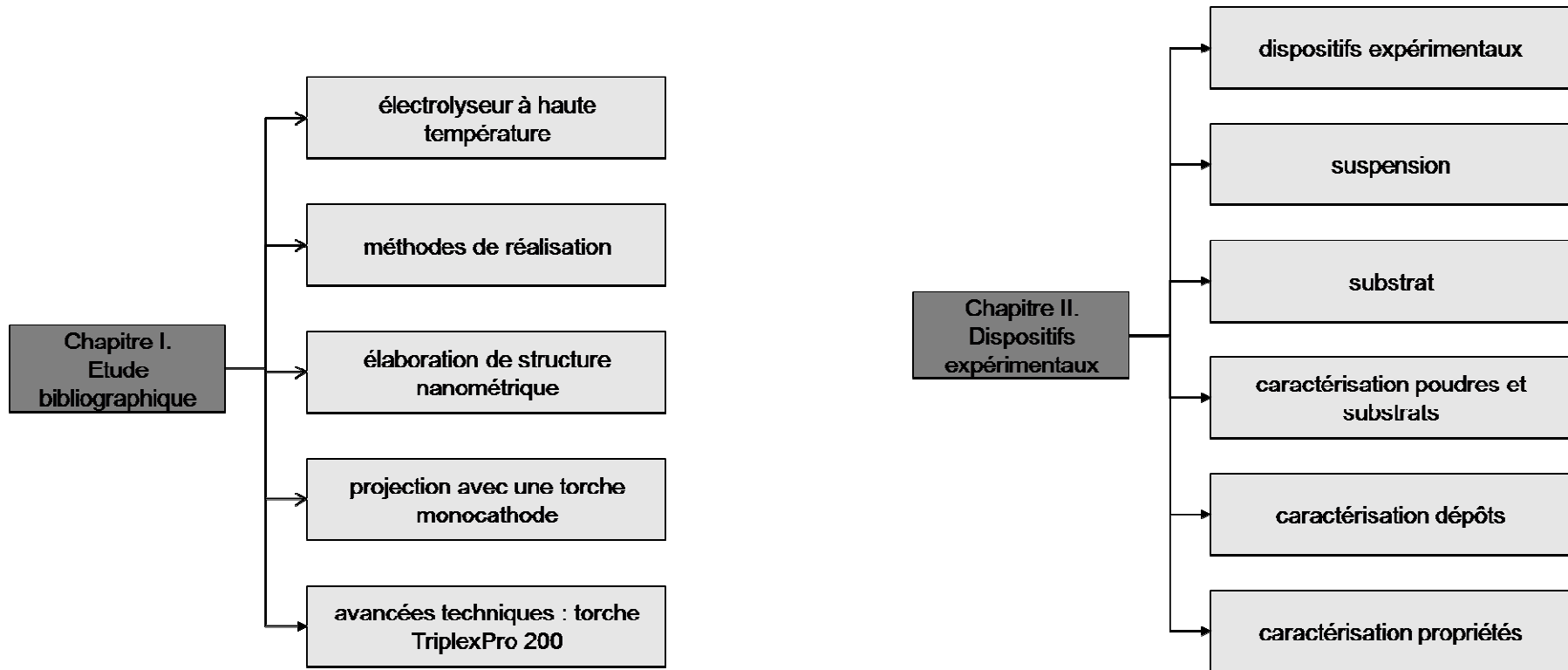
Le manuscrit est donc divisé en quatre parties :

- la *partie 1* est dédiée à l'étude bibliographique : elle regroupe le fonctionnement d'un électrolyseur à haute température ainsi que les matériaux utilisés communément, y compris les méthodes de synthèse des matériaux nano-structurés. Un paragraphe est consacré à la description des procédés de projection thermique utilisés avec un rappel sur le fonctionnement des torches conventionnelles à cathode type tige. Enfin le dernier paragraphe introduit une nouvelle torche tri-cathode permettant de réduire les fluctuations de l'arc.
- la *partie 2* présente les moyens mis en œuvre au laboratoire afin de réaliser les dépôts, les outils de contrôle du procédé utilisés et enfin les caractérisations des matériaux et de leurs propriétés mises en œuvre.

- la *partie 3* est consacrée à l'élaboration de l'électrolyte mince ( $< 50 \mu\text{m}$ ) par projection de suspensions. En premier lieu, elle présente l'optimisation des paramètres de projection avec une torche conventionnelle à partir des travaux précédemment effectués au laboratoire. Enfin, un paragraphe est dédié à l'étude et à la caractérisation du comportement d'une torche tri-cathode ainsi qu'à l'étude de la faisabilité du procédé pour réaliser l'électrolyte.
- La *partie 4* concerne l'élaboration de l'anode par projection thermique avec la torche tri-cathode à partir d'agglomérats de particules nanométriques. Après avoir déterminé une fenêtre opératoire les dépôts sont réalisés et leur microstructure caractérisée par microscopie électronique à transmission et analyse statistique de dureté Vickers.

Les conclusions et perspectives qui découlent de cette étude sont présentées dans la conclusion générale.

Le plan du manuscrit, ainsi que la stratégie expérimentale, est détaillé Figure 1.



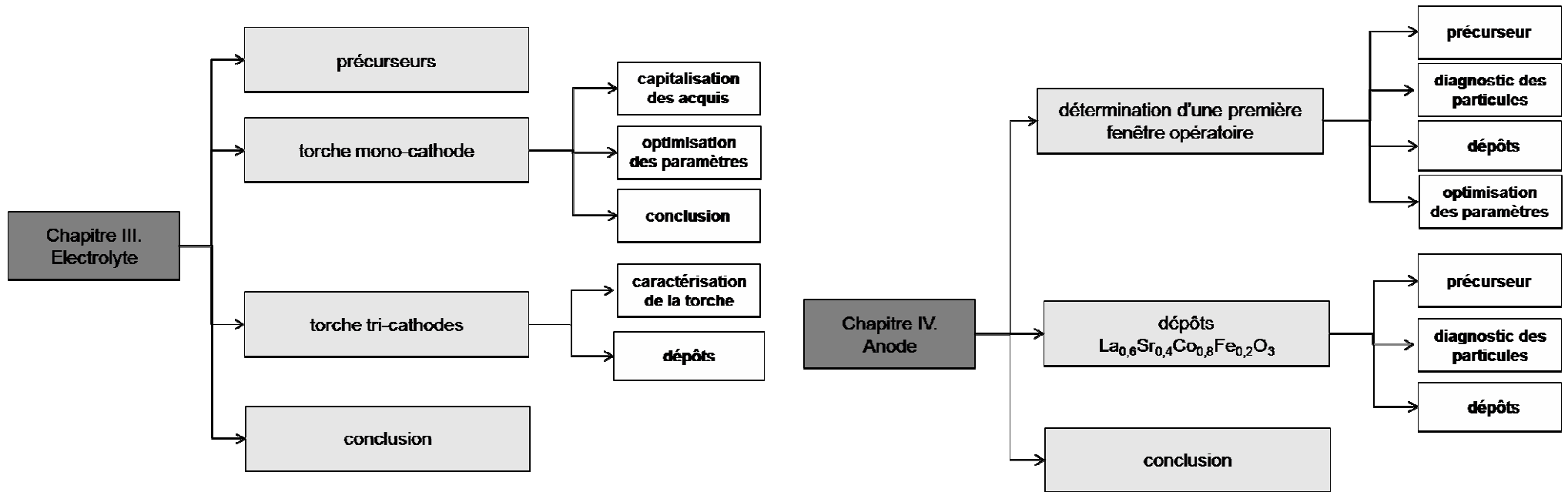


Figure 1 : Plan du manuscrit





# **I. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE**



# I. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Cette partie est dédiée à l'étude bibliographique des électrolyseurs à haute température et des matériaux mis en jeu. Elle présente aussi le procédé d'élaboration utilisé, la projection thermique, en précisant ses avantages, notamment sa facilité d'industrialisation, et ses inconvénients. La réalisation de matériaux finement structurés, avec une dimension caractéristique de la structure inférieure au micromètre, est ensuite abordée avant de décrire les avancées technologiques propres au procédé d'élaboration *via* une torche plasma tri-cathode (Sulzer-Metco, Wohlen, Suisse).

## 1. Piles à combustible à électrolyte solide / Électrolyseur à haute température

### 1.1. Principe

Une pile à combustible permet la conversion directe d'énergie chimique en énergie électrique. La pile à combustible a été imaginée pour la première fois par Sir A. W. Grove en 1839 [12], elle était constituée d'un électrolyte acide liquide et de 2 deux électrodes de platine. La réaction chimique globale (Eqn. I-1) équivaut à l'inverse de la réaction d'électrolyse de l'eau :



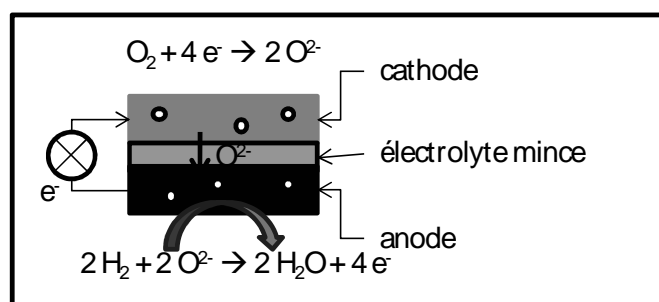
Il existe plusieurs types de piles à combustible qui se différencient par leur température de fonctionnement ainsi que par la nature de l'électrolyte : on peut citer les piles alcalines, les piles à membrane échangeuse de protons PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell) ou les piles SOFC (Solid Oxide Fuel Cell) à électrolyte solide [13-14]. Un grand nombre d'études portent aujourd'hui sur les SOFC. Une pile SOFC est composée d'un empilement de couches céramiques et fonctionne entre 700 et 1000°C. La cellule élémentaire est composée de deux électrodes poreuses et d'un électrolyte dense. Des interconnecteurs métalliques placés entre chaque cellule permettent de collecter le courant.

Outre une bonne compatibilité chimique et mécanique, et le fait que les coefficients de dilatation thermique doivent être du même ordre, chaque couche doit avoir des propriétés spécifiques, Tableau I-1.

**Tableau I-1 : Propriétés spécifiques des couches d'une cellule élémentaire de SOFC**

<i>électrolyte</i>	<i>anode</i>	<i>cathode</i>
résistance surfacique spécifique < 0,15 Ω.cm <sup>2</sup>	porosité (20 – 40%)	perméabilité aux gaz
conductivité ionique > 10 <sup>-2</sup> S.cm <sup>-1</sup>	conductivité électronique ≈ 10 à 100 S.cm <sup>-1</sup> à 900°C	porosité (20 – 40%)
porosité minimale	stabilité chimique aux pressions partielles de O <sub>2</sub> de 10 <sup>-14</sup> Pa	conductivité électronique ≈ 10 à 100 S.cm <sup>-1</sup> à 900°C
95% de la densité théorique	activité catalytique	

Selon le principe des piles à combustible SOFC, l'oxygène est dissocié à la cathode en anions O<sup>2-</sup> qui diffusent à travers l'électrolyte solide et vont se recombiner à l'anode avec l'hydrogène pour former l'eau et libérer les électrons, Figure I-1.



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

Il existe aujourd'hui plusieurs types d'assemblages de cellules élémentaires : planaires ou tubulaires, qui sont fonction de leur application.

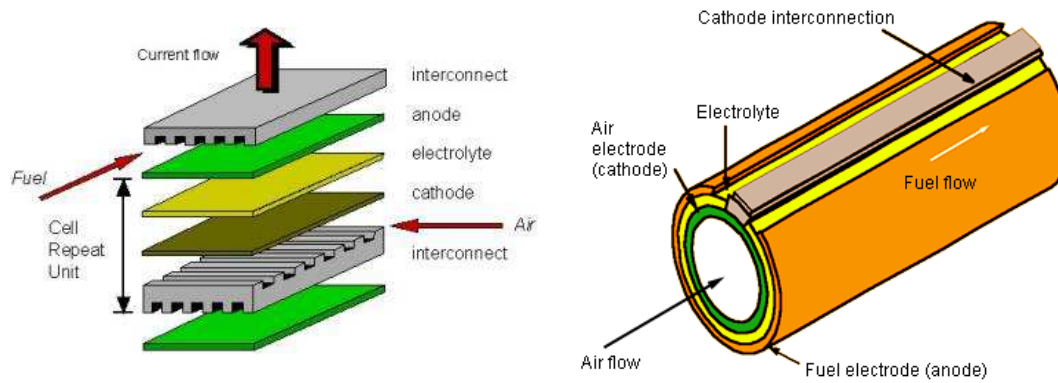
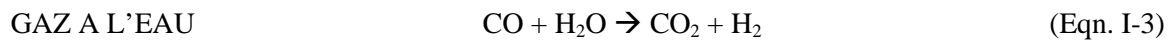


Figure I-2 : Géométries d'empilement multicouches de SOFC

Le problème majeur lié à l'utilisation des piles SOFC est l'approvisionnement en combustible hydrogène. L'hydrogène est aujourd'hui produit principalement par vapo-reformage d'hydrocarbures (Eqn. I-2) ou par réaction de gaz à l'eau (Eqn. I-3) [15].



$$\Delta H(1073 \text{ K}) = 242 \text{ kJ.mol}^{-1}$$



$$\Delta H(1073 \text{ K}) = - 38,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

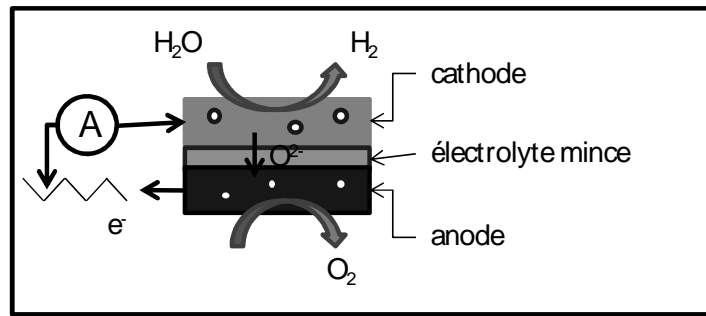
Ces deux méthodes de synthèse présentent l'inconvénient évident de produire des gaz à effet de serre, d'où la nécessité de développer de nouvelles méthodes de production.

L'électrolyse à haute température permet de produire de l'hydrogène avec peu d'impact pour l'environnement [16]. Cette réaction, comme nous l'avons vu précédemment, est l'inverse de la réaction qui régit le fonctionnement des SOFCs :



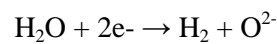
$$\Delta H(298 \text{ K}) = 285 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

L'électrolyseur à haute température (EHT) est donc basé sur le principe de fonctionnement des SOFCs : il est constitué d'un empilement de couches céramiques fonctionnelles dont les propriétés doivent être, a priori, identiques à celles évoquées précédemment, Figure I-3.

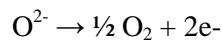


**Figure I-3 : Schéma de principe d'un électrolyseur à haute température**

Pour la production d'hydrogène, la vapeur d'eau à haute température est introduite au niveau de la cathode, la réaction est alors :



Les ions sont transportés au travers de l'électrolyte via les lacunes anioniques et arrivent à l'anode où la réaction s'écrit :



L' $\text{H}_2$  est alors produit par recombinaison à la cathode et les gaz produits sont séparés par l'électrolyte imperméable [17].

Le premier électrolyseur à haute température en distribution a été élaboré par la société Dornier GmbH (Lindau, Allemagne). Le système Hot Elly (High Operating Temperature Electrolysis) a des cellules annulaires connectées en série pour former une géométrie tubulaire qui permet de séparer plus facilement les gaz produits. La vapeur arrive à une extrémité et le mélange gazeux (80%  $\text{H}_2$  – 20%  $\text{H}_2\text{O}$ ) sort à l'autre. Les températures requises sont de l'ordre de 1000°C et les spécifications sont données dans le tableau I-2.

**Tableau I-2 : Dimensions de la cellule d'électrolyseur à haute température de la société Dornier GmbH [18]**

<i>composant</i>	<i>matériaux</i>	<i>dimension</i>
électrolyte	YSZ (8 – 12 % mol.)	épaisseur de 0,3 mm
anode	LSM	épaisseur de 0,25 mm
cathode	Ni-YSZ	épaisseur de 0,1 mm
interconnecteur	LaCrO <sub>3</sub> dopé	-
cellule complète		10 mm de long et 14 mm de diamètre intérieur

Les résultats obtenus pour cette cellule dans différentes configurations sont présentés dans le tableau I-3.

**Tableau I-3 : Résultats obtenus par l'électrolyseur à haute température de Dornier GmbH [18].**

	$T [^{\circ}C]$	<i>courant [A]</i>	<i>tension [V]</i>	<i>taux de production <math>H_2</math></i> <i>[L.h<sup>-1</sup>]</i>	<i>production <math>H_2</math></i> <i>[L.W<sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup>]</i>
10 cellules tubulaires	997	0,37	13,2	6,78	1,39
Empilement de 5 tubes	996	1,4	-	31,5	1,70
Module de 100 tubes	1000	14	-	600	3,24

Mais il faut aussi citer l'électrolyseur de Westinghouse Electric Co (Etats-Unis) à cellule tubulaire [19] ou encore les travaux de l'Idaho National Engineering and Environmental Laboratory qui parviennent à des productions de 32 L.h<sup>-1</sup> [20-21].

## 1.2. L'Anode de l'EHT

Le rôle de l'anode est d'assurer l'oxydation des ions O<sup>2-</sup> en dioxygène gaz. Elle doit donc être poreuse, avoir de bonnes propriétés catalytiques et une surface d'échange optimisée. De plus, les matériaux d'anode doivent être conducteurs électroniques, Tableau I-1.

**Tableau I-4 : Propriétés de l'anode suivant le cahier des charges [22]**

<i>conductivité ionique</i>	> 100 à 1000 S.m <sup>-1</sup>
<i>résistance de polarisation</i>	< 0,4 Ω.m <sup>2</sup>
<i>porosité ouverte</i>	40%

Parmi les principaux matériaux utilisés, on trouve les manganites de structure pérovskite type La<sub>1-x</sub>A<sub>x</sub>MnO<sub>3-δ</sub> (avec A = Sr, Ca, Ba, Fe, ...) ou des matériaux à base d'oxyde et de terre rare de type Ln<sub>2</sub>MO<sub>4+δ</sub> (avec Ln = La, Nd, Pr, ... et M = Cu, Ni...) [23-11].

La structure pérovskite idéale ABO<sub>3</sub> est décrite comme un empilement de type cubique centré avec 25% des sites octaédriques occupés. Les atomes d'oxygène occupent les coins du cube alors que le cation de plus petit diamètre B occupe le centre et les cations A les sites octaédriques, Figure I-4.

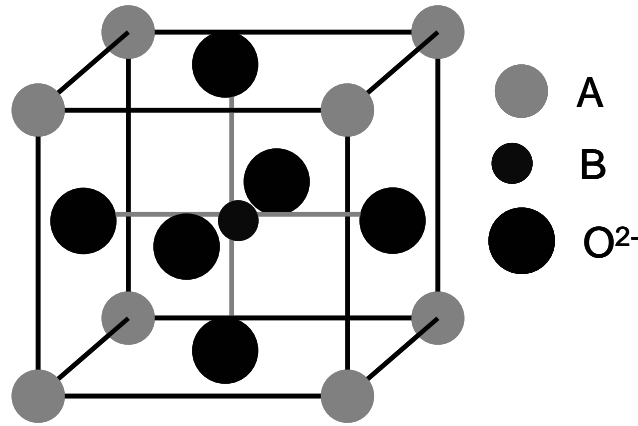


Figure I-4 : Schéma de la maille pérovskite

Cependant, la plupart des pérovskites ne présentent pas cette structure idéale cubique puisque des distorsions de maille apparaissent du fait de la substitution des cations A et B. Ces substitutions sont alors responsables des conductivités ionique et électronique.

Les matériaux les plus utilisés aujourd'hui sont le manganite de lanthane dopé au strontium LSM ( $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ) mais aussi la ferro-cobaltite de lanthane dopée au strontium (LSCF) ( $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_3$ ) [24-25]. De nombreuses études ont montré l'intérêt des propriétés de la LSM à haute température (1000°C). Cependant, dans le but de réduire l'énergie nécessaire au fonctionnement d'un EHT mais également de limiter les sollicitations environnementales (oxydation) des interconnecteurs métalliques, la température de fonctionnement doit être diminuée de 1000°C à 800°C. Cette diminution de température implique d'employer de nouveaux matériaux ayant de meilleures propriétés de conduction que la LSM aux températures intermédiaires.

La ferro-cobaltite de lanthane dopée au strontium  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_3$  est considérée comme un matériau prometteur pour répondre à un fonctionnement d'anode à plus basse température. Il a été tout d'abord utilisé comme membrane de perméation à l'oxygène [26] mais plusieurs auteurs ont montré qu'il pouvait être utilisé en tant qu'électrode dans les SOFC ou les EHT (Electrolyseur à Haute Température) [27]. Ce matériau présente une double substitution des sites A et des sites B. Les conceptions électronique et ionique sont donc rendues possibles par la présence de trous et de lacunes comme le montrent les équations 5 et 6.



Tietz *et al.* ont comparé les performances électrochimiques des cellules SOFC avec une cathode LSM et une cathode LSCF [28]. La plus grande densité de puissance obtenue pour une SOFC/LSCF est de



0,1 kW.m<sup>-2</sup> à 800°C, avec une tension de 0,7 V, ce qui est deux fois la valeur obtenue pour une SOFC /LSM. Mineshige *et al.* ont montré par ailleurs que l'introduction de lacunes sur les sites A augmente la conductivité ionique qui n'est pas prédominante dans une composition nominale [29]. Les matériaux lacunaires atteignent ainsi des conductivités électroniques de  $25 \cdot 10^3 \text{ S.m}^{-1}$  à 800°C et une conductivité ionique de  $1 \text{ S.m}^{-1}$  à 1000°C. Cependant, la teneur des lacunes sur les sites A doit être inférieure à 2,5% car au delà de ce pourcentage des phases secondaires (CoO, (Fe,Co)<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) sont formées, diminuant les performances globales du système. D'autres auteurs, Mai *et al.*, ont étudié une pile à combustible SOFC ayant un électrolyte en zircone yttriée et une cathode LSCF [30]. Ils ont montré que, après une montée en température à 1000°C, une phase SrZrO<sub>3</sub> apparaît diminuant ainsi les performances de la pile. Cette réaction entre la LSCF et la zircone rend nécessaire la présence d'une barrière de diffusion Cette couche, le plus souvent réalisée en Ce<sub>0,8</sub>Gd<sub>0,2</sub>O<sub>2-δ</sub> (CGO), améliore les performances. Ainsi Kim *et al.* ont mesuré une résistance de polarisation de  $1,2 \cdot 10^6 \text{ } \Omega \cdot \text{m}^{-2}$  à 650°C sans couche de CGO contre seulement  $1 \cdot 10^4 \text{ } \Omega \cdot \text{m}^{-2}$  avec la couche intermédiaire [31].

### 1.3. La Cathode de l'EHT

Le matériau de cathode doit avoir des propriétés analogues à celles du matériau d'anode. Le matériau le plus utilisé pour les SOFCs est un *cermet* composite zircone-nickel, mais d'autres matériaux sont intéressants pour de telles applications [32].

Pour un usage à haute température (800-1000°C), les matériaux d'anode et de cathode doivent présenter une bonne compatibilité avec les autres matériaux qui constituent la pile, notamment en termes de coefficients de dilatation thermiques.

Le matériau le plus utilisé pour réaliser la cathode est un composé de zircone partiellement stabilisée à l'yttrine (Y-PSZ) et de nickel en raison de la réactivité du nickel et de la conduction ionique de la zircone Y-PSZ. Mais d'autres matériaux apparaissent désormais comme constituants de cathode. Benyoucef *et al.* ont réalisé des couches de Ni-Cu-Co-YSZ par projection thermique conventionnelle [33]. D'autres auteurs, Jiang *et al.*, proposent d'utiliser d'autres cermets dont les performances pour l'oxydation d'hydrogène sont meilleures tels que Ni/CeO<sub>x</sub> ou encore Ni/PrO<sub>x</sub> mais ils proposent aussi d'autres oxydes tels que les oxydes à base de cérium CeO<sub>2</sub> ou les oxydes à base de titanate (CaFeTi<sub>1-x</sub>O<sub>3-δ</sub>), et enfin des oxydes de chrome et de lanthane (LaCrO<sub>3</sub>) dont la conductivité et l'activité catalytique sont améliorées par l'ajout de dopants sur les sites A et B des ces structures de type pérovskites [34].

## 1.4. L'électrolyte de l'EHT

L'électrolyte d'une SOFC doit être un matériau solide à la fois isolant électrique et conducteur ionique à haute température (plusieurs centaines de degrés centigrades). Il doit aussi être le plus étanche possible aux gaz et donc présenter un faible taux de fuite. La densité de l'électrolyte doit approcher, de plus, 98% de la densité théorique du matériau constitutif avec une densité de défaut la plus faible possible en vue de maximiser sa conductivité ionique. De plus, afin de minimiser les pertes ohmiques, l'électrolyte doit être de faible épaisseur ( $< 50 \mu\text{m}$ ). Li *et al.* [35] ont ainsi montré que la diminution de l'épaisseur de l'électrolyte permet de diminuer la résistance spécifique de surface (résistance de la couche normalisée à la surface) ( $0,60 \Omega.\text{cm}^{-1}$  à  $0,31 \Omega.\text{cm}^{-1}$  pour des épaisseurs de 100 et 40  $\mu\text{m}$  respectivement) et donc d'améliorer les performances de l'électrolyte.

Tableau I-5 : Propriétés de l'électrolyte suivant le cahier des charges [22]

<i>conductivité ionique</i>	$> 1 \text{ S.m}^{-1}$
<i>conductivité électronique</i>	$< 10^{-1} \text{ S.m}^{-1}$
<i>taux de fuite</i>	$< 10^{-4} \text{ MPa.L.s}^{-1}.\text{m}^{-2}$ ( $10^{-4} \text{ mbar.L.s}^{-1}.\text{cm}^{-2}$ )
<i>densité</i>	98% de la densité théorique

Il existe de nombreux matériaux susceptibles d'être utilisés comme électrolyte. Parmi ceux-ci on distingue :

- Les structures de type pérovskite  $\text{ABO}_3$  tels que  $\text{LaGaO}_3$  ou  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_{3-\delta}$  (LSGM) dont la conductivité ionique est élevée aux températures de fonctionnement d'une pile SOFC ( $800\text{-}900^\circ\text{C}$ ) [36]. Ces structures possèdent en plus l'avantage d'être compatibles chimiquement comme structurellement avec les électrodes de même structures.
- Les structures apatitiques  $\text{Me}_{10}^{2+}(\text{XO}_4^{3-})_6\text{Y}_2^-$  tel que  $\text{Ln}_x(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{1,5x-12}$  où Ln est une terre rare [37]. Ces composés ont une conductivité ionique maximale vers  $700\text{-}800^\circ\text{C}$ , ils permettent donc de diminuer la température de fonctionnement des piles SOFCs.
- Les cérites dopées ( $\text{CeO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2\text{-Sm}_2\text{O}_3$ , ...), elles aussi intéressantes aux températures intermédiaires de par leur conductivité ionique [38].
- Les composés à base de zircon  $\text{ZrO}_2$ . Ces composés sont majoritairement utilisés en tant qu'électrolyte bien que leur mise en œuvre ne soit pas aisée et que leur conductivité ionique soit inférieure à celle de certains matériaux précités ( $0,14 \text{ S.cm}^{-1}$  pour la zircon dopée à l'yttrine contre  $0,32 \text{ S.cm}^{-1}$  pour LSGM à  $1000^\circ\text{C}$ ) [38].

Dans cette étude, l'électrolyte choisi a été une zircone partiellement stabilisée à l'yttrine ( $ZrO_2 - 8\%$  mol.  $Y_2O_3$ ).

La zircone pure existe sous trois formes cristallographiques : monoclinique, tétragonale et cubique. Chacune de ces structures correspond à la maille de type fluorine plus ou moins déformée [39]. Les caractéristiques des différentes variétés sont représentées dans le Tableau I-3.

**Tableau I-6: Données cristallographiques de  $ZrO_2$  [40]**

<i>système</i>	<i>groupe d'espace</i>	<i>a (nm)</i>	<i>b (nm)</i>	<i>c (nm)</i>	<i>masse volumique (g/m<sup>3</sup>)</i>	<i>Fiche JCPDS</i>
<b>monoclinique</b>	P2 <sub>1</sub> /c	0,5313	0,5213	0,5147	5,830	37-1484
<b>tétragonale</b>	P4 <sub>2</sub> /nmc	0,5142		0,5269	6,100	42-1164
<b>cubique</b>	Fm3m	0,5090			6,090	27-997

Le changement de volume s'opérant lors de la transformation de la phase tétragonale en la phase monoclinique (3 à 5%), et la nécessité d'avoir une conductivité ionique élevée font que l'électrolyte ne peut être composé de zircone pure. La variation de volume implique en effet une relaxation des contraintes par fissuration ce qui pénaliserait très fortement, voire rendrait impossible, le fonctionnement de l'EHT [39].

La zircone est donc stabilisée par un oxyde tel que par exemple CaO, MgO ou  $Y_2O_3$  ce dernier étant le seul de ces trois matériaux utilisé pour toutes les températures supérieures à 800°C. Le dopage en ions  $Y^{3+}$  de la zircone pure peut être schématisé par l'équation (Eqn. I-7) suivant la notation de Kroger-Vink :



Un tel dopage permet une prédominance des lacunes d'ions oxyde  $V_o''$  et des défauts  $Y_{Zr}'$ . La phase ainsi obtenue est donc un conducteur ionique sélectif par les ions oxydes.

De plus la conductivité ionique d'un tel matériau évolue suivant une loi d'Arrhénius (Eqn. I-8), elle augmente exponentiellement avec la température:

$$\sigma_i^0.T = A_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{R.T}\right) \quad (\text{Eqn. I-8})$$

Ainsi, la zircon stabilisée à l'yttrine présente toutes les propriétés nécessaires pour faire fonction d'électrolyte.

Le diagramme de phase du système  $ZrO_2 - Y_2O_3$  est donné par *Scott* (figure I-4). On remarque qu'il est possible d'obtenir trois formes de zircon suivant la teneur en yttrine (x en pourcentage molaire) :

- $x > 13$  la zircon est totalement stabilisée cubique ;
- $3 < x < 13$  la zircon stabilisée partiellement possède une structure mixte cubique et tétragonale ;
- $x < 3$  la zircon présente une structure tétragonale polycristalline.

Il est important de remarquer qu'il est possible d'obtenir une phase tétragonale t' hors équilibre et non transformable pour des pourcentages molaires de  $Y_2O_3$  compris entre 6 et 12% (9 et 19% en masse).

Le diagramme de phase, Figure I-5, montre aussi que l'addition d'yttrine dans la structure zircon permet d'abaisser la température de la transformation monoclinique  $\rightarrow$  tétragonale, ce qui en fait son principal intérêt.

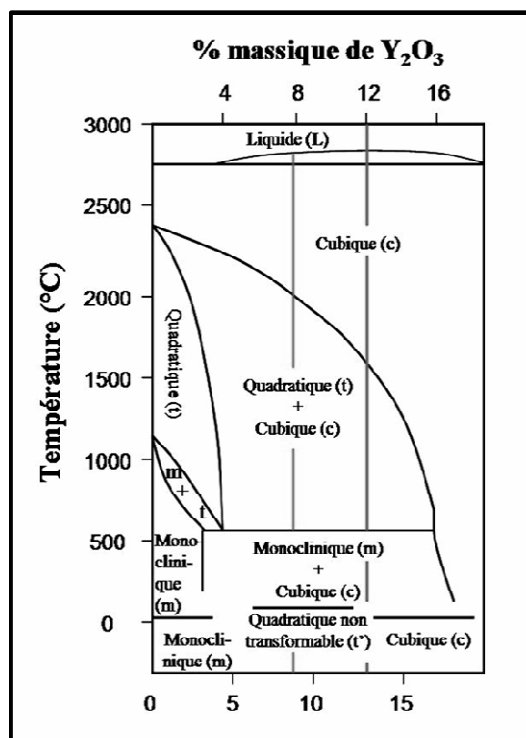


Figure I-5 : Diagramme des phases  $ZrO_2-Y_2O_3$

La zircone utilisée lors de cette étude, référencée 001-H (UnitecCeramics, Farmington, Royaume-Uni) est stabilisée à l'yttrine à 8% molaire ou 13% en masse. Elle est donc partiellement stabilisée et est une solution solide cubique/tétraгонаle. Les caractéristiques principales de la zircone partiellement stabilisée à l'yttrine sont données dans le Tableau I-4.

Tableau I-7 : Propriétés de la zircone stabilisée à l'yttrine

<i>Masse volumique (kg.m<sup>-3</sup>)</i>	5900
<i>Point de fusion (°C)</i>	2590
<i>Chaleur spécifique massique (J.K<sup>-1</sup>.kg<sup>-1</sup>)</i>	400-500
<i>Conductivité thermique à 20°C (W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>)</i>	2,2 – 3,2
<i>Coefficient de dilatation thermique moyen de 20 à 1000 °C (10<sup>-6</sup>K<sup>-1</sup>)</i>	10 – 11
<i>Résistivité électrique à 20 °C (Ω/m)</i>	10 <sup>13</sup> – 10 <sup>14</sup>
<i>Résistance diélectrique (kV.m<sup>-1</sup>)</i>	9000
<i>Dureté Vickers (HV sous 5 N)</i>	13 ± 6 GPa [41]
<i>Résistance à la flexion (MPa)</i>	800 – 1500

## 2. Les méthodes de réalisation des SOFC / EHT

Il existe de nombreuses méthodes permettant de réaliser une cellule de SOFC complète. Cependant, il reste difficile de réaliser un électrolyte dense et de faible épaisseur.

### 2.1. Le frittage

Les procédés préindustriels de fabrication des SOFCs utilisent aujourd'hui des procédés à base de frittage de poudres céramiques. La différence entre ces méthodes réside dans la mise en forme de la pièce avant l'opération de frittage.

#### 2.1.1. Le coulage en bande

Le coulage en bande est une méthode simple de production de cellules de piles à combustible à l'électrolyte solide. Cette technique consiste à étaler une barbotine sur le substrat à l'aide d'un sabot, Figure I-5. Elle permet d'obtenir des couches d'épaisseurs régulières sur de grandes surfaces

(plusieurs  $\text{dm}^2$ ). La vitesse de dépôt peut s'élever jusqu'à  $1000 \mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ , ce qui représente l'avantage majeur de cette technique. Un frittage à haute température et pendant plusieurs heures est nécessaire pour obtenir des couches denses et il peut s'en suivre des déformations, fissurations, etc, c'est là le principal inconvénient de cette technique. De plus l'épaisseur des ces couches est en général supérieure à  $50 \mu\text{m}$ , bien que de nouvelles techniques permettent d'obtenir des épaisseurs inférieures à  $5 \mu\text{m}$  [42].

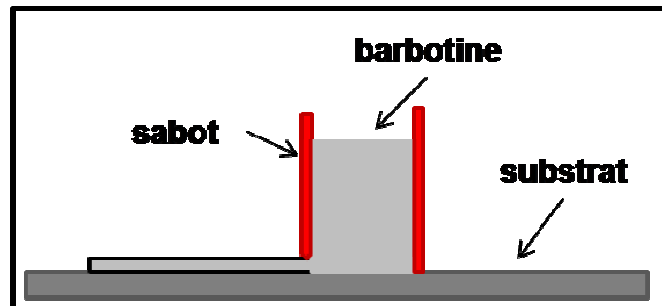


Figure I-6 : Schéma de principe du coulage en bande

### 2.1.2. Le procédé Sol-Gel

Le procédé Sol-Gel est basé sur l'hydrolyse en phase liquide de sels organométalliques pour former un Sol colloïdal et un Gel par condensation de monomères.

Les procédés Sol-Gel diffèrent selon la mise en forme des matériaux. Parmi ces procédés, on peut noter le procédé spin-coating suivi de l'imprégnation, Figure I-7. Ces techniques permettent d'obtenir des dépôts généralement nanocristallins avec des épaisseurs allant de 1 à plusieurs dizaines de micromètres, Figure I-7 [43]. Cependant, une étape dite de co-frittage est nécessaire et rend longue et complexe la fabrication de cellules par ce procédé.

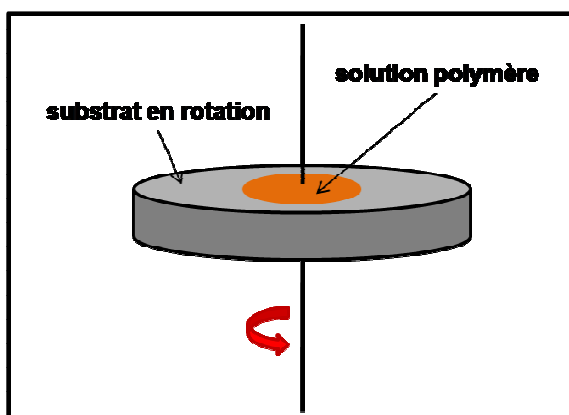


Figure I-7 : Schéma de principe du procédé spin-coating

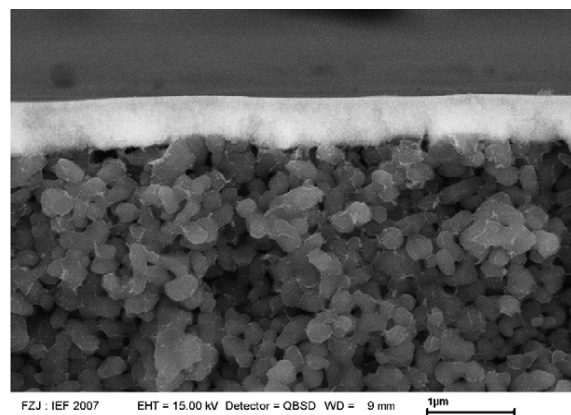


Figure I-8 : Micrographie d'un électrolyte obtenu par procédé dip-coating sur un substrat cermet, après frittage [43]

### 2.1.3. La réalisation de dépôt en phase vapeur

La réalisation de dépôts physiques en phase vapeur (Physical Vapor Deposition PVD) consiste à utiliser des vapeurs du matériau pour réaliser un dépôt. Cette méthode nécessite de placer la cible et le substrat dans un vide poussé afin d'éviter la formation de poudre à la surface du substrat. Cette méthode est de plus en plus utilisée pour la réalisation d'électrolyte SOFC car elle permet d'élaborer un dépôt de microstructure, porosité et stoechiométrie strictement contrôlées. Ainsi des dépôts de porosité nanométrique sont réalisés et présentent des conductivités électriques légèrement de  $2,6 \text{ S.m}^{-1}$  à  $800^\circ\text{C}$  et des taux de fuite de  $0,45 \text{ Pa/s.m}^2$ . Cette méthode est toutefois écartée ici car l'utilisation d'un vide poussé, ainsi que le faible rendement de dépôt augmente les coûts de l'installation.

## 2.2. La projection thermique à la torche à plasma d'arc soufflé conventionnelle

La projection thermique à la torche plasma d'arc soufflé conventionnelle, par la suite désignée projection plasma dans ce document, consiste à injecter des particules (métalliques, céramiques, ou composites) micrométriques (quelques dizaines de  $\mu\text{m}$ ) par le biais d'un gaz porteur dans un jet plasma, Figure I-9. Les particules sont alors accélérées et chauffées puis fondues partiellement ou totalement (durée caractéristique :  $\sim 0,3 \text{ ms}$ ) avant d'impacter le substrat à revêtir pour former des lamelles qui se solidifient rapidement ( $\sim 10^6 \text{ K.s}^{-1}$ ). Les dépôts sont alors formés de l'empilement de couches successives de lamelles qui se superposent pour former un dépôt de quelques dizaines de micromètres à quelques millimètres d'épaisseur.

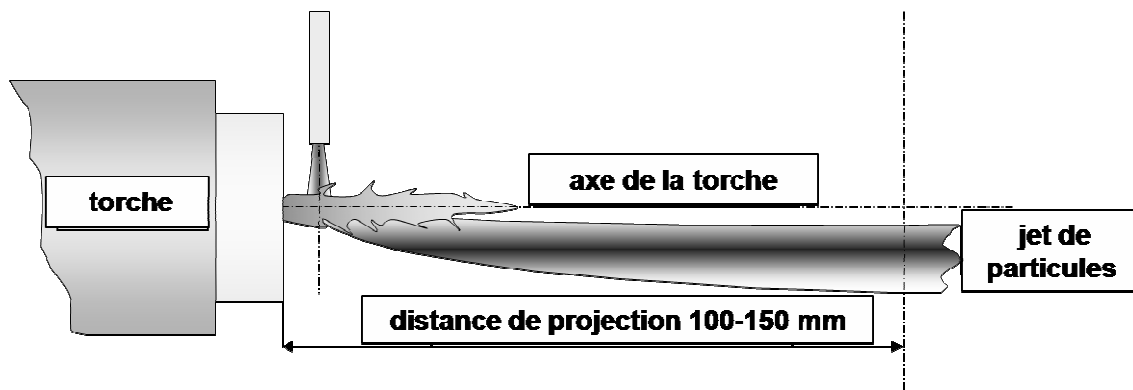


Figure I-9 : Principe de la projection plasma conventionnelle (APS)

Le traitement subi par les particules lors de leur séjour au sein du plasma thermique conditionne leur état de fusion et leur quantité de mouvement à l'impact et donc la construction du dépôt. Des études ont montré que le traitement de particules injectées radialement est optimal lorsque la déviation du jet de particules avec l'axe géométrique de la torche est de 3 à 4° [44]. Les caractéristiques du dépôt dépendent donc des paramètres de la particule à l'impact (vecteur vitesse, température, taille) mais aussi des paramètres du substrat (température de préchauffage, rugosité, présence d'oxydes, d'adsorbats et de condensats à la surface, etc).

Les dépôts élaborés par projection conventionnelle (c'est-à-dire à partir de précurseurs micrométriques) sont des dépôts épais (> 50 µm) constitués d'empilements de lamelles. Cette structure lamellaire cotoie également des particules plus ou moins bien fondues et des pores, fissures inter-lamellaires (macro fissuration) et intra-lamellaires (microfissuration), Figure I-10.

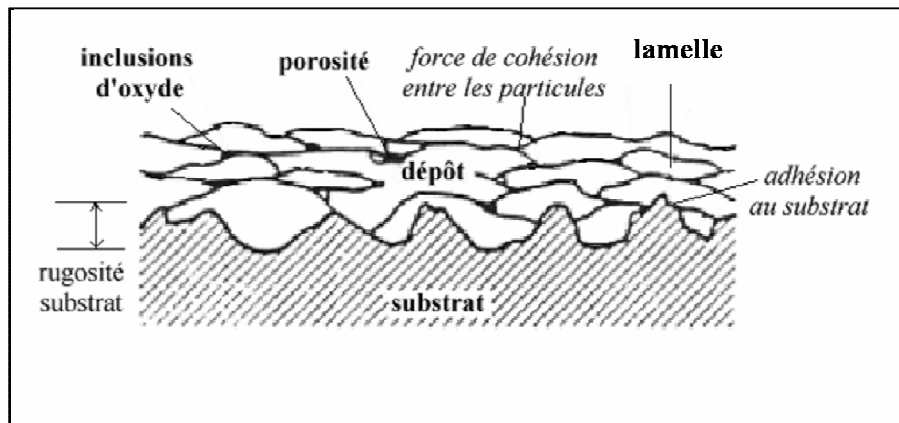


Figure I-10 : Schéma en coupe d'un dépôt élaboré par projection plasma conventionnelle

La projection plasma à pression atmosphérique est une technique intéressante pour la production de systèmes comme les SOFCs ou les EHTs car elle devrait permettre, au terme de développements, de réaliser des cellules entières de manière relativement simple. Les différentes couches de ces systèmes peuvent ainsi être déposées successivement les unes sur les autres évitant dès lors les réactions entre les couches pouvant avoir lieu lors des étapes de frittage.

Cependant, la plupart des électrolytes réalisés par projection plasma conventionnelle présentent une porosité élevée pour des applications de type électrolyseur à haute température (> 5%). Cette porosité peut être attribuée aux mauvais contacts inter-lamellaires mais aussi à la fusion partielle des particules. De plus, des microfissures dues à la relaxation des contraintes (thermiques et mécaniques) sont souvent présentes au sein des dépôts [45]. Ces fissurations proviennent de deux types de contraintes apparaissant lors de la réalisation du dépôt :



- à l'échelle des lamelles, des contraintes de trempe dues à une solidification rapide ( $\sim 10^6$  K.s<sup>-1</sup>) des lamelles jusqu'à la température du substrat lors du dépôt. Ces fissures se retrouvent au sein des lamelles, elles sont dites « intra lamellaires » et sont orientées perpendiculairement à la surface du substrat ;
- à l'échelle du dépôt, des contraintes thermiques dues à la différence des coefficients de dilatation thermique entre le substrat et la céramique lors du refroidissement de la température moyenne d'élaboration à la température ambiante, elles sont dites « inter lamellaires » et sont orientées parallèlement à la surface du substrat.

Pour améliorer la perméabilité de ces dépôts, il faut alors en augmenter l'épaisseur en vue d'augmenter la tortuosité de l'architecture poreuse (accroissant *de facto* les pertes ohmiques) ou réaliser des traitements de post-densification.

Ainsi, Zheng *et al.* ont utilisé la projection plasma conventionnelle pour fabriquer une cellule SOFC : la cathode a été réalisée avec un matériau de type pérovskite  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_{3-\delta}$ , l'anode était un cermet Ni-YSZ et l'électrolyte était en zirconie partiellement stabilisée YSZ ( $d_{50} = 50 \mu\text{m}$ ) [46]. L'électrolyte obtenu présentait une épaisseur de 60-70  $\mu\text{m}$  et une porosité de l'ordre de 4%. Cependant, les tests électrochimiques ont montré que la tension de circuit n'avait pas une valeur suffisante pour un électrolyte d'épaisseur inférieure à 150  $\mu\text{m}$ , la valeur atteinte dans ce cas-là était de 950 mV. Pour améliorer ces résultats, d'autres auteurs ont préféré réaliser des étapes de densification après projection. La plus répandue des procédures est l'imprégnation du dépôt par une solution ou un Sol [47-48-49]. Rose *et al.* ont réalisé l'imprégnation par un Sol de zirconie yttrée d'un dépôt de zirconie APS [50]. Ils ont montré qu'après plusieurs cycles d'imprégnation, la perméabilité de l'électrolyte peut être réduite de 70% pour une épaisseur de dépôt (15  $\mu\text{m}$ ) relativement faible par rapport aux dépôts conventionnels. Ils ont aussi amélioré la valeur de la tension de circuit : de 0.5 V pour le dépôt après projection à 0.9 V pour un dépôt après 5 cycles d'imprégnation. Des méthodes de densification par voie sèche sont aussi étudiées, notamment le frittage-flash (« spark plasma sintering ») dont le principe est de faire passer des impulsions de courant continu de quelques milliers d'ampères pendant quelques secondes dans le solide à densifier. L'application de plusieurs cycles permet de diminuer la porosité des dépôts (de 10% pour le dépôt brut d'élaboration et 2% pour le dépôt après traitement) [51]. Ces traitements de densification augmentent toutefois considérablement le temps, la difficulté et le coût de fabrication d'électrolytes denses.

### 3. Élaboration de structures nanométriques

Les matériaux nano structurés ont vu leur intérêt progresser voici quelques années dans de nombreux domaines d'applications : la microélectronique, la catalyse, la tribologie ou encore la biologie [52]. Les structures nanométriques sont des matériaux dont les grains constitutifs ont une taille comprise entre 1 et 100 nm dans au moins une des dimensions. La diminution de la taille s'accompagne d'une augmentation du nombre d'atomes à la surface des grains par rapport aux nombres d'atomes présents dans le cœur du grain. Cet état permet de modifier très significativement les propriétés des matériaux [53]. Ainsi, l'augmentation des inhibiteurs de fissures permet d'accroître les propriétés mécaniques des matériaux. L'augmentation de la surface libre, par la présence de nano porosités permet d'améliorer les propriétés catalytiques et les propriétés de conduction aussi bien ionique qu'électronique s'en trouvent améliorées aux températures intermédiaires [54-55-56]. Enfin pour les applications de type SOFC, la diminution de l'échelle a pour effet de diminuer les distances de conduction, *i.e.* les résistances [52].

Les structures nanométriques peuvent se présenter sous plusieurs formes en fonction de leur procédé d'élaboration : films, poudre, massif. Ainsi, les précurseurs de ces structures peuvent être sous forme vapeur, cas de la CVD (« Chemical Vapor Deposition ») ou de la PVD (« Physical Vapor Deposition »), sous forme de liquide ou de particules solides. La projection thermique fait intervenir les deux derniers précurseurs et présente l'avantage de réaliser en une seule opération la synthèse de nanoparticules et leur consolidation en un matériau finement structuré.

#### 3.1. À partir d'une phase vapeur

Les procédés utilisant des précurseurs en phase vapeur mettent en œuvre des processus complexes englobant la dissociation et la recombinaison d'espèces réactives. Parmi ces techniques, et de façon non exhaustives, on note la CVD ou la PVD. La CVD permet de réaliser des couches minces (épaisseur caractéristique inférieure à 1  $\mu\text{m}$ ) uniformes sur des géométries complexes. Le substrat employé est le plus souvent de la silice préchauffée entre 600 et 1200°C. Cette technique présente cependant l'inconvénient d'utiliser des gaz corrosifs, de fonctionner à hautes températures et d'offrir des vitesses de dépôt faibles (entre 1 et 10  $\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$ ). La PVD permet également de réaliser des dépôts denses et sans fissuration apparente à basse température. Cependant, les vitesses de dépôt sont faibles (entre 0,25 et 2  $\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$ ).

Les procédés utilisant un précurseur gazeux semblent être prometteurs pour l'élaboration de SOFC et notamment de l'électrolyte mais les faibles vitesses de dépôt ainsi que la complexité des chambres de pressurisation et leurs coûts sont des freins à leur utilisation.

## 3.2. À partir de particules de poudre

### 3.2.1. Injection de particules solides

La projection thermique conventionnelle consiste à injecter des poudres de taille micrométrique ( $> 5 \mu\text{m}$ ) dans un jet de plasma au moyen d'un tube métallique (injecteur) de diamètre compris entre 1,5 et 2 mm, généralement placé perpendiculairement par rapport à l'axe de la torche.

Les particules doivent atteindre une vitesse suffisante à la sortie de l'injecteur pour que leur quantité de mouvement  $m_p v_p$  ( $m_p$  est la masse de la particule et  $v_p$  sa vitesse moyenne) soit du même ordre que la quantité de mouvement que leur impose la densité de mouvement du plasma  $\rho v^2$  ( $\rho$  est la masse volumique du plasma et  $v$  sa vitesse moyenne), cette dernière variant tout le long de leur trajectoire. Ceci est nécessaire afin d'amener les particules au cœur du jet de plasma afin qu'elles atteignent une vitesse suffisante pour impacter sur le substrat.

Si la vitesse des particules à la sortie de l'injecteur est quasi-indépendante leur diamètre, à l'opposé leur masse varie fortement en fonction de leur diamètre (elle varie avec le cube de celui-ci). La quantité de mouvement d'une particule diminue donc d'un facteur 1000 lorsque son diamètre diminue d'un facteur 10. L'injection de particules de taille inférieure à  $5 \mu\text{m}$  impose alors de travailler avec des débits de gaz porteur importants ( $> 8 \text{l}\cdot\text{min}^{-1}$ ) pour accroître leur vitesse ce qui a pour effet de perturber fortement le jet de plasma et *de facto* empêcher un traitement efficace des précurseurs.

### 3.2.2. Transferts plasma – particules

Le plasma transmet une partie de ses énergies cinétique et thermique aux particules injectées en son sein. Les transferts plasma-particules sont difficiles à quantifier du fait de la dispersion des particules en taille, en morphologie et en vitesse et donc la dispersion correspondante des trajectoires. De plus, ils dépendent aussi des gradients des propriétés thermo-physiques au sein du jet de plasma [57-58].

Différentes forces agissent sur la particule dans l'écoulement plasma et conditionnent sa trajectoire, notamment :

- la force de traînée exercée par le fluide ;
- la force de gravité. Elle est considérée comme négligeable devant les autres forces ;
- la force d'inertie de la particule lors de sa pénétration dans le plasma. Elle dépend de la vitesse d'injection et de sa taille ;

- la force de thermophorèse due au gradient de température dans la couche limite entourant la particule. Elle fait migrer les particules inférieures au micromètre vers la périphérie du jet de plasma, des zones les plus visqueuses (les plus chaudes) vers les zones les moins visqueuses (les plus froides).

À grande vitesse, la force de traînée, prépondérante quand la particule pénètre dans le plasma, est proportionnelle à l'énergie du fluide en mouvement, et à un facteur qui dépend de la forme et de l'orientation de la particule par rapport à la direction de la vitesse. De ce facteur,  $C_D$ , coefficient de traînée, va dépendre la trajectoire des particules. Ce coefficient  $C_D$  est relié au nombre adimensionnel de Reynolds de la particule,  $Re$ , suivant la relation suivante :

$$Re = \frac{\rho d_p U_R}{\mu_p} \quad (\text{Eqn. I-9})$$

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

Cependant, le coefficient de traînée ne tient pas compte des gradients de température dans la couche limite autour de la particule ni de l'effet de raréfaction pour des particules de diamètres inférieurs à 10  $\mu\text{m}$ . Lorsque le libre parcours moyen des molécules de gaz,  $\lambda$ , devient grand par rapport au diamètre des particules  $d_p$ , le nombre de Knudsen  $K_n$ , caractérisant la nature des échanges (continus, mixtes ou raréfiés) augmente sensiblement.

$$K_n = \frac{\lambda}{d_p} \quad (\text{Eqn. I-10})$$

Pour des valeurs de  $K_n$  inférieures à  $10^{-2}$ , le milieu n'est plus considéré comme continu, mais comme raréfié et le coefficient  $C_D$  diminue et les transferts de quantité de chaleur et de mouvement sont moins efficaces [59].

La qualité du dépôt (cohésion, structure, ...) dépend de la vitesse mais aussi de l'état de fusion de la particule à l'impact. Les transferts thermiques sont donc à considérer dans le traitement des particules.

Il existe ainsi plusieurs mécanismes de transfert thermique :

- la conduction / convection dans la couche limite autour de la particule,
- le rayonnement (essentiellement de la particule à haute température vers le milieu ambiant plus froid et ce d'autant plus que la taille des particules, donc leur surface, est élevée),

- les réactions chimiques et/ou physiques (oxydation, recombinaison des particules chargées, etc).

Le phénomène de conduction/convection est généralement considéré comme le mécanisme de transfert thermique prépondérant lors de l'interaction plasma thermique / particule. Le coefficient de transfert thermique est alors défini à partir des nombres adimensionnels de Nusselt, Nu, de Reynolds, Re (Eqn. I-9), et de Prandtl, Pr :

$$Nu = \frac{h d_p}{\bar{K}} \quad (\text{Eqn. I-11})$$

$$Pr = \frac{\mu c_p}{\bar{K}}$$

où h est le coefficient de transfert thermique ( $\text{W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$ ),  $\bar{K}$  la conductivité thermique moyenne intégrée du plasma (qui permet de prendre en compte les gradients des propriétés thermiques du plasma au voisinage de la couche limite de la particule,  $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ) et  $c_p$  la chaleur spécifique massique du plasma ( $\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ). Bien entendu,  $\bar{K}$  et  $c_p$ , fonction de la température, varient continuellement tout au long de la trajectoire des particules.

Afin d'estimer complètement le transfert thermique, il convient aussi de prendre en compte la différence entre les conductivités thermiques du plasma  $\bar{K}$  et de la particule  $K_p$  estimée par le nombre de Biot, Bi :

$$Bi = \frac{\bar{K}}{K_p} \quad (\text{Eqn. I-12})$$

Enfin, l'effet Kundsén réduit le transfert thermique pour des particules de diamètre inférieur à 10  $\mu\text{m}$ .

### 3.2.3. Injection de particules nanométriques

La diminution de la taille des particules implique une augmentation du débit de gaz porteur pour permettre leur pénétration dans le jet de plasma, mais aussi une diminution des transferts thermiques et cinématique du jet de plasma vers les particules. Afin de contourner ce problème, des particules nanométriques peuvent être injectées dans le plasma sous formes d'agrégats sphériques de taille micrométriques, Figure I-11.

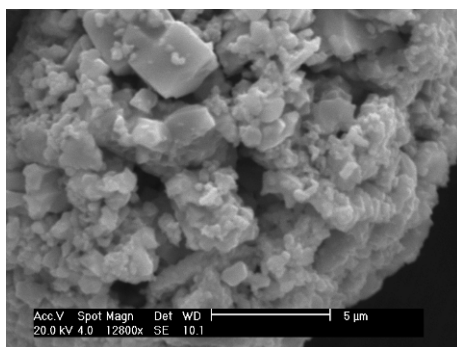


Figure I-11 : Micrographie (SEM-FEG) d'un agrégat de particules nanométriques

Ces agrégats sont généralement poreux, ce qui modifie sensiblement les transferts thermiques et les trajectoires au sein du plasma, par rapport à une particule dense. Les particules les plus poreuses, donc les moins denses, vont évoluer en périphérie du jet de plasma [60]. De nombreux travaux ont été menés avec de tels précurseurs et les dépôts obtenus sont généralement poreux et contiennent des lamelles fondues, des lamelles partiellement fondues et des particules non fondues. Les lamelles fondues assurent la cohésion du dépôt alors que les lamelles partiellement ou totalement non fondues participent à la porosité du dépôt (zones de structure nanométriques) [61]. Cette méthode de réalisation des couches pourrait être éventuellement intéressante pour la réalisation de l'anode EHT en cela qu'elle permet d'élaborer des structures finement structurées fortement poreuses..

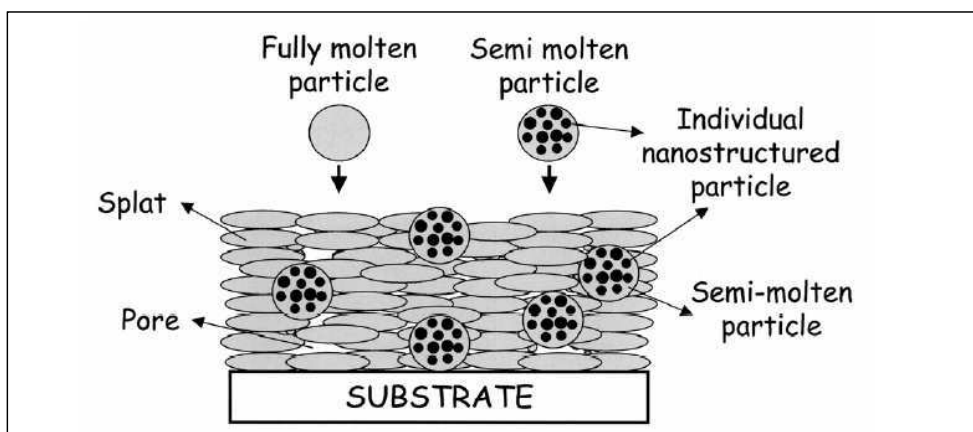


Figure I-12 : Dépôt obtenu à partir de grains nanométriques agglomérés, par projection thermique conventionnelle [61]

### **3.3. À partir de liquides**

Une autre méthode a été développée pour pallier aux problèmes d'injection et de traitement des particules sub-micrométriques et nanométriques : l'injection de liquides dans le jet de plasma. Le liquide est alors soit une solution de précurseurs, soit le vecteur de particules nanométriques (suspension).

#### **3.3.1. Injection de liquides dans le jet de plasma**

Différents systèmes d'injection ont été mis au point permettant la pénétration d'un liquide dans un jet de plasma. En fonction de ce système, l'injection du liquide peut se faire soit sous forme d'un train de gouttes ou d'un jet de liquide continu (injecteur mécanique), soit sous forme d'un nuage de gouttes (injecteur pneumatique). En raison de la large distribution en taille et en vitesse des gouttes et de la divergence du jet, les nébuliseurs pneumatiques sont souvent écartés [62].

##### **3.3.1.1. Fragmentation**

Dans les systèmes d'injection mécanique, le liquide est acheminé depuis un réservoir vers l'injecteur à l'aide d'un gaz sous pression. Si l'injecteur est disposé à une distance,  $L$ , suffisamment grande ( $L > 120 - 150 \times d_j$ ,  $d_j$  étant le diamètre de l'enveloppe externe du jet de plasma), le jet de liquide se rompt sous forme de gouttes de diamètre supérieur à  $d_j$ . Il s'agit ici d'une fragmentation primaire liée à la formation d'ondes de surface (ondes de Rayleigh-Plateau), dont la longueur d'onde est caractéristique du régime de fragmentation.

Plusieurs régimes de fragmentation ont été identifiés par des critères morphologiques. La fragmentation primaire est ainsi divisée en quatre régimes distincts qui sont fonction de la vitesse d'éjection du jet, Figure I-13 [63].

- Régime de Rayleigh : les forces de tension de surface sont seules mises en jeu. Les ondes de surface sont de grandes longueurs d'onde et s'amplifient le long du jet. Lorsque l'amplitude de l'onde devient supérieure à une valeur critique, le jet de liquide se transforme en gouttes de taille plus importante que celle du jet.
- Régime de « first wind-induced breakup » : lorsque la vitesse du jet est suffisamment grande pour ne plus être négligée, les ondes de surface générées ont de grandes longueurs d'onde mais moins grandes que celles générées dans le régime de Rayleigh. La rupture du jet se fait loin de l'injecteur et le diamètre des gouttes est de l'ordre de celui du jet.

- Régime de « second wind-induced breakup » : l'effet d'inertie augmente, les instabilités ont donc des longueurs d'onde plus petites. Les gouttes apparaissent peu après la sortie de l'injecteur et ont un diamètre inférieur à celui du jet.
- Régime d'atomisation : sous l'effet de l'important cisaillement du liquide par le gaz, les instabilités de surface ont de petites longueurs d'onde et de très petites gouttes se forment dès la sortie de l'injecteur.

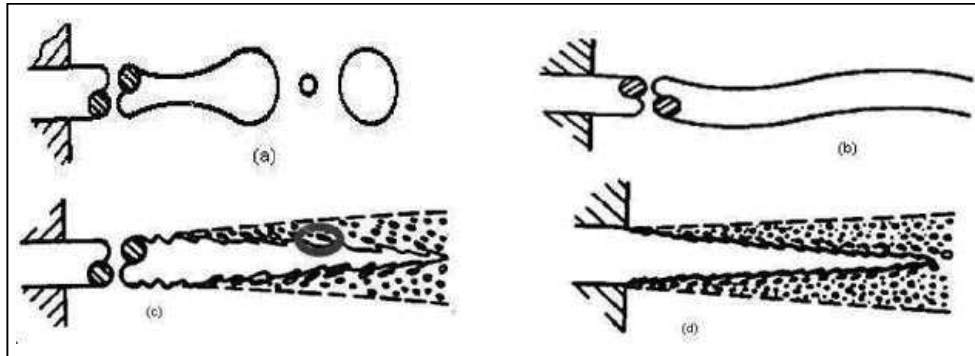


Figure I-13 : régime de fragmentation primaire d'un jet liquide dans un milieu immobile [63] : a) régime de Rayleigh, b) régime de « first wind-induced breakup », c) régime de « second wind-induced breakup », d) régime d'atomisation

Pour de faibles vitesses d'éjection, seules les forces de tension de surface interviennent dans la rupture du jet et on se trouve dans le régime de Rayleigh-Plateau. Lorsque la vitesse augmente, l'apparition de la vitesse critique dépend du rapport entre les forces aérodynamiques et les forces de tension de surface. Ce rapport est décrit par le nombre adimensionnel de Weber gazeux:

$$We = \frac{\rho_g V_i^2 d_l}{\sigma_l} \quad (\text{Eqn. 13})$$

où  $V_1$  est la vitesse uniaxiale du jet ( $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ),  $d_l$  le diamètre de la goutte (m),  $\sigma_l$  la tension de surface du liquide ( $\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$ ) et  $\rho_g$  la masse volumique du gaz ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ).

La valeur de la vitesse critique est liée à une valeur particulière du nombre de Weber gazeux liée par le nombre d'Ohnesorge du jet,  $Oh$  :

$$Oh = \frac{\mu_l}{\sqrt{\rho_l d_l \sigma_l}} \quad (\text{Eqn. 14})$$



Il faut de plus prendre en compte la relaxation du profil des vitesses en sortie de buse. Plus le rapport entre la longueur de buse  $L$  et le trou d'injection  $d$  est grand et plus les profils de vitesse sont développés : la vitesse critique est alors diminuée.

La rupture du jet au point critique peut faire intervenir différents mécanismes qui dépendent de la valeur du nombre Oh et de la géométrie de l'injecteur :

- Oh faible et  $L/d$  non nul : la rupture du jet se fait par relaxation du profil des vitesses, cela dépend uniquement des caractéristiques internes du jet
- Oh élevé ou  $L/d$  quasi nul : la désintégration du jet se fait par action des forces aérodynamiques.

### **3.3.1.2. Fragmentation du liquide dans le jet de plasma**

En projection thermique de liquides, on injecte soit un jet continu de liquide soit des gouttes dans le jet de plasma. La fragmentation du jet ou de gouttes en gouttelettes de petites tailles peut être d'origine mécanique ou thermique. La fragmentation mécanique résulte des instabilités existant à l'interface des deux fluides du fait de la différence de masse volumique et des vitesses entre la goutte de liquide et le gaz.

La plupart des études sur la fragmentation de gouttes s'appuient sur le bilan des forces s'exerçant sur la goutte: force de traînée, force de pression, force de Laplace et force visqueuse. De ces forces découlent trois contraintes s'exerçant sur la surface de la goutte :

- une contrainte externe qui provoque la déformation de la goutte,
- une contrainte due à la tension interfaciale s'opposant à la déformation,
- une contrainte visqueuse liée à la viscosité du fluide interne.

Le nombre de Weber, précédemment introduit, (Eqn. I-13), correspond au rapport entre la force qui tend à déformer la goutte et celle qui tend à la stabiliser.

Un nombre de Weber élevé indique que la goutte va se déformer rapidement et à l'inverse, un nombre de Weber faible indique que la goutte résistera à la déformation.

L'observation de la fragmentation d'une goutte isolée exposée à un flux gazeux à grande vitesse dans des conditions isothermes a permis de déterminer les modes de fragmentation des gouttes et de les relier au Weber gazeux, Figure I-14.

-  $We \leq 12$  « vibrational break-up » : la goutte entre en résonance avec l'écoulement et se brise. Le temps de fragmentation est long et le phénomène est non négligeable.

-  $12 < We \leq 50$  « bag break-up » : la goutte s'aplatit et prend la forme d'un sac qui se rompt en son milieu.

-  $50 < We \leq 100$  « bag and jet break-up » : la goutte prend la forme d'un sac et un jet de liquide se développe en son milieu.

-  $100 < We \leq 350$  « sheet stripping » : la goutte s'aplatit et des filaments de liquide sont arrachés à sa périphérie.

-  $350 < We$  « wave crest stripping » : des vagues de courtes longueurs d'onde se développent à la périphérie de la goutte. Lorsque ces vagues sont suffisamment fortes pour briser la goutte, il y a une fragmentation catastrophique.

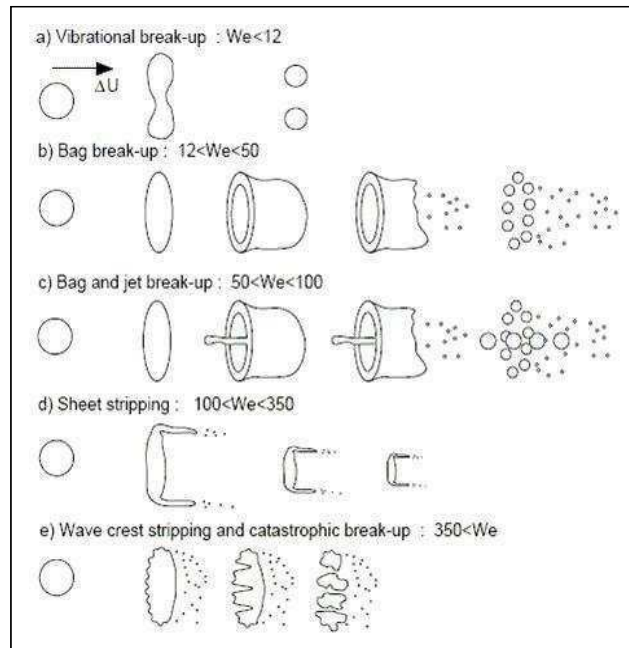


Figure I-14 : Modes de fragmentation d'une goutte en fonction du nombre de Weber [64]

### 3.3.1.3. Vaporisation du liquide dans le jet de plasma

J. Fazilleau [7] a montré que les gouttes qui entrent dans le plasma sont d'abord fragmentées avant d'être vaporisées. Les calculs ont indiqué qu'une goutte de 300  $\mu\text{m}$  de diamètre se fragmente en un temps de 0,3  $\mu\text{s}$  alors que son temps de vaporisation est de l'ordre de 500  $\mu\text{s}$ .

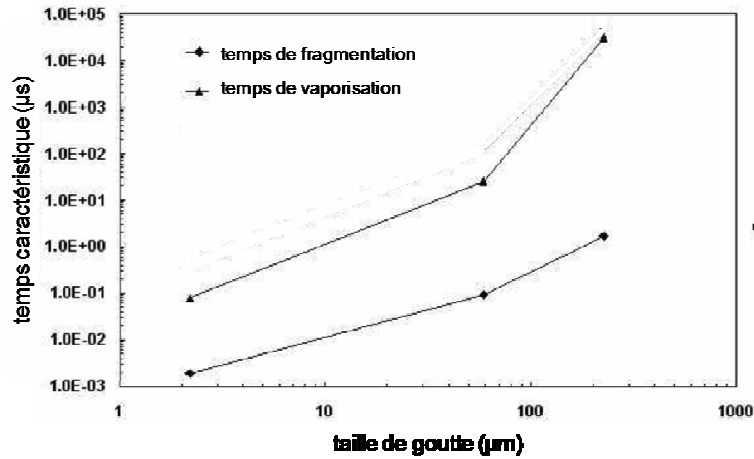


Figure I-15 : Evolution du temps de fragmentation et de vaporisation d'une goutte d'éthanol en fonction de son diamètre [7]

Ce phénomène a été observé par ailleurs par R. Etchart-Salas [8] en utilisant un système équipé d'une caméra CCD et d'un laser synchronisé permettant ainsi de visualiser l'interaction entre le jet de liquide et celui de plasma. Les réglages de l'auteur permettent d'obtenir une résolution spatiale de 30 µm. Il a ainsi pu visualiser les nuages de suspension dans le jet de plasma et montré que la fragmentation du jet intervient avant la vaporisation du liquide, Figure I-

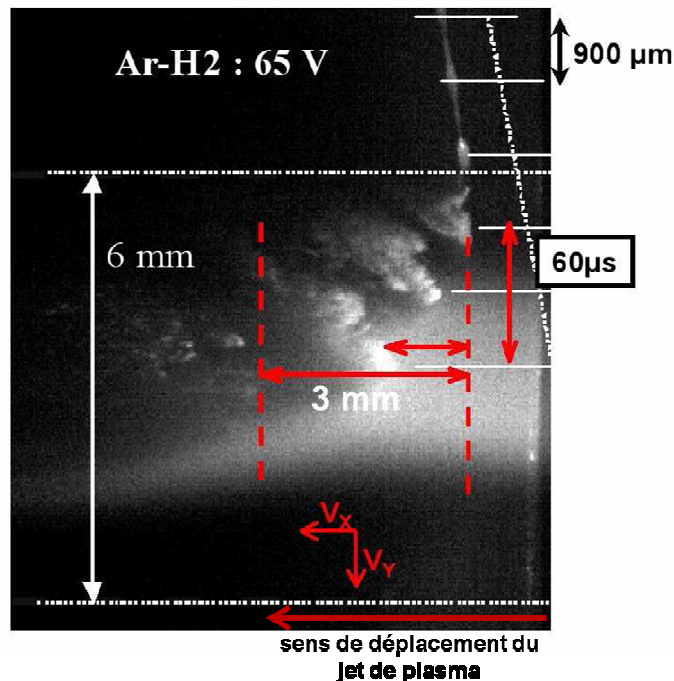


Figure I-16 : Interactions plasma-suspension pour une suspension de zircon et une ouverture de caméra de 10 µm [8Erreur ! Signet non défini.]

Le temps d'ouverture de la caméra de 10  $\mu$ s permet d'observer simultanément plusieurs nuages de suspension dans le jet de plasma. Les images enregistrées indiquent le mode de fragmentation des gouttes de suspension par le plasma et montre, d'après l'auteur, que la vaporisation du liquide n'intervient que dans le troisième nuage de suspension, celui le plus avancé dans le jet de plasma.

### **3.3.2. Solution de précurseurs**

L'élaboration de matériaux finement structurés par injection de liquide dans un jet de plasma peut se faire à partir d'une solution de précurseurs. Les mécanismes entrant en jeu dans ce procédé dépendent de la nature du solvant mais aussi et surtout de la concentration du soluté. Lorsque la concentration en soluté est faible (de l'ordre de 13% par rapport à la concentration d'équilibre selon certains auteurs [65-66]), la précipitation des espèces se fait en périphérie de la goutte de solution. Il en résulte des particules creuses permettant le cas échéant de réaliser des dépôts poreux. Par contre, lorsque la concentration atteint un certain niveau (supérieur à 50% en masse), la précipitation se fait dans tout le volume et les particules obtenues sont alors denses et permettent de réaliser, a priori, des dépôts denses. Les mécanismes entrant en jeu dans la projection de solutions de précurseurs peuvent être décrits par le schéma de la Figure I-16 :

- les précurseurs se condensent dans un premier temps ;
- puis il y a réaction chimique entre les précurseurs et le phénomène de nucléation / croissance intervient ;
- à la fin de la réaction chimique, il y a une étape de frittage et formation de particules denses ;
- les particules interagissent les unes avec les autres et trois cas sont alors possibles : des agglomérats de particules frittés, des particules de plus gros diamètre ou des agrégats entre particules sont formés.

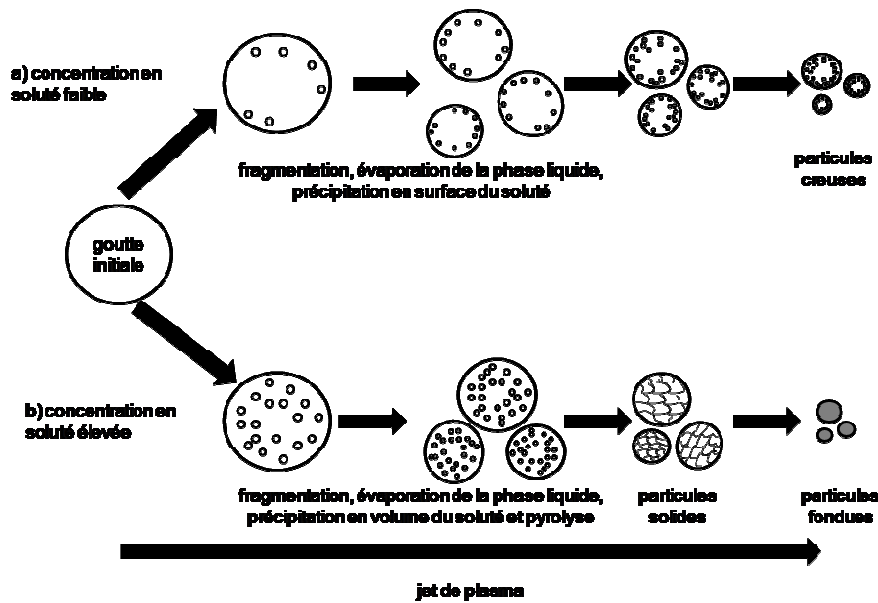


Figure I-16 : Schéma de synthèse de particules par injection d'une solution de précurseurs dans un jet de plasma [65]

### 3.3.3. Suspension de particules solides

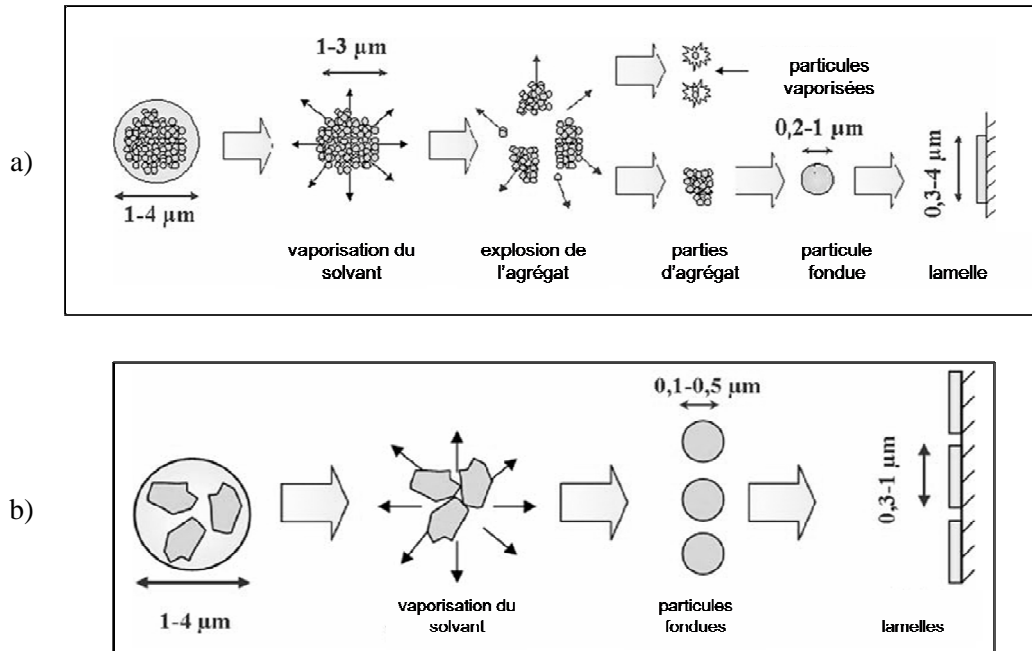
Une suspension est constituée de particules solides dispersées de façon stable au sein d'un liquide. Plusieurs constituants entrent donc en jeu dans la stabilisation de la suspension.

#### 3.3.3.1. Les particules solides

Les particules solides sont l'élément majeur des suspensions, leurs propriétés de surface déterminent les mécanismes d'adsorption des espèces chargées et l'épaisseur de la double couche électronique. Les propriétés chimiques et physiques de surface des particules solides pilotent ainsi leur dispersion, l'homogénéité et le comportement rhéologique de la suspension [7]. Parmi les caractéristiques à connaître afin de déterminer le comportement rhéologique d'une suspension, on peut citer le mode de fabrication, la géométrie, la surface spécifique, la masse volumique et la nature des particules de poudre.

Des études ont montré que la morphologie des particules, pilotée par la méthode de synthèse, joue un rôle important sur la fragmentation des gouttes de suspension et sur leur traitement par le jet de plasma, [67]. Ainsi, les particules nanométriques synthétisées par voie chimique ont tendance à s'agréger et après la vaporisation de la phase liquide, les agrégats peuvent se rompre en agglomérats de plus petites tailles, Figure I-17 a. Les plus petites particules seront alors vaporisées par le jet de plasma tandis que les agglomérats les plus gros, après « explosion », forment des agglomérats de plus petite taille dont certains sont fondus pour former des lamelles sur le substrat et participer à la formation du dépôt. Ces différences vont alors influencer le traitement des particules et la construction du dépôt. Les dépôts réalisés avec de tels précurseurs sont ainsi généralement poreux. Les particules

synthétisées par broyage ont quant à elles des tailles plus importantes et sont de morphologie anguleuse. Les particules sont donc plus généralement traitées de façon individuelle par le jet de plasma, Figure I-17 b. Les dépôts réalisés avec ce type de précurseurs sont généralement plus denses et plus homogènes.



**Figure I-17: Schéma des mécanismes entrant en jeu dans l'injection d'une suspension de particules nanométriques dans un jet de plasma : a) particules synthétisées par voie chimique et agglomérées, b) particules synthétisées par attrition [67]**

### 3.3.3.2. La phase liquide

La phase liquide assure la mise en suspension des particules solides. Elle joue aussi un rôle prépondérant dans la stabilité de la suspension.

Deux liquides sont généralement utilisés pour préparer les suspensions utilisées en projection thermique : l'eau et l'éthanol. Une phase organique présente de nombreux avantages par rapport à l'eau : la viscosité, la tension de surface et la chaleur latente de vaporisation sont plus faibles, Tableau I-5 [8]. La fragmentation du jet de suspension ainsi que les transferts thermiques sont donc améliorés avec l'éthanol.

Cependant, peu d'analyses ont été menées quant à la contamination potentielle des dépôts par le carbone issu de la dissociation de l'éthanol, ce qui pourrait éventuellement modifier les propriétés de la couche élaborée.

Tableau I-8 : Quelques propriétés de l'eau et de l'éthanol [8]

<i>Solvant</i>		<b>Eau</b>	<b>Ethanol</b>
<i>Masse molaire (kg.mol<sup>-1</sup>)</i>		18×10 <sup>-3</sup>	46×10 <sup>-3</sup>
<i>Masse volumique (kg.m<sup>-3</sup>)</i>		998	787
<i>Température d'évaporation T<sub>e</sub> (K)</i>		373	351,3
<i>Tension de surface à pression atmosphérique (J.m<sup>-2</sup>)</i>	à 293K	72,75×10 <sup>-3</sup>	21,98×10 <sup>-3</sup>
	à T <sub>e</sub>	58,91×10 <sup>-3</sup>	
<i>Viscosité (kg.m<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>)</i>	à 293K	1×10 <sup>-3</sup>	1,2×10 <sup>-3</sup>
	à T <sub>e</sub>	0,28×10 <sup>-3</sup>	0,48×10 <sup>-3</sup>
<i>Enthalpie de vaporisation à T<sub>e</sub> (J.kg<sup>-1</sup>)</i>		2,265×10 <sup>6</sup>	0,84×10 <sup>6</sup>
<i>Chaleur spécifique massique c<sub>p</sub> à 293K (J.kg<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>)</i>		4,18×10 <sup>3</sup>	2,44×10 <sup>3</sup>
<i>Chaleur latente de vaporisation (J.kg<sup>-1</sup>)</i>		2,3×10 <sup>6</sup>	0,87×10 <sup>6</sup>

### 3.3.3.3. Le dispersant

Les particules en suspension peuvent s'agglomérer dans la phase liquide sous l'action du mouvement brownien, des forces de Van Der Waals et des forces de la couche électronique [68]. Le dispersant va permettre d'accéder à une bonne stabilité et une bonne dispersion des particules en suspension.

Plusieurs mécanismes entrent en jeu dans la rupture des forces attractives entre les particules :

- La stabilisation électrostatique

Dans un liquide polaire, les particules solides acquièrent des charges à leur surface modifiant la distribution des ions dans le milieu. Les différentes forces attractives et répulsives permettent alors de maintenir l'électroneutralité du système. Ce phénomène est à l'origine de la double couche électrique à la surface des particules, Figure I-18. La stabilisation électrostatique dépend alors du potentiel électrique à la surface des particules et de l'épaisseur de la double-couche.

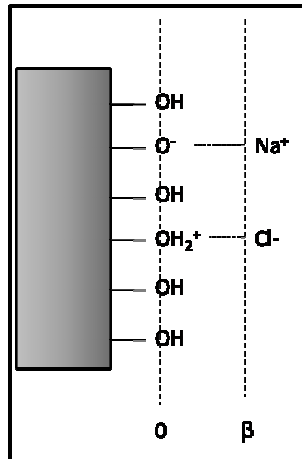


Figure I-18 : Schéma du modèle de la double-couche

La double couche électronique décrit le potentiel électrique aux abords d'une surface. Lorsqu'un liquide est en contact avec une surface, celle-ci se charge à cause de la dissociation des molécules de surface. Ces charges vont alors attirer d'autres espèces chargées présentes dans le liquide. Les particules vont avoir une charge apparente qui va être responsable de leur agglomération ou répulsion.

- La stabilisation stérique

La stabilisation stérique est due à l'adsorption à la surface des particules solides de macromolécules (molécules à longue chaîne le plus souvent des polymères non-ionique). Les chaînes de polymères se déploient dans le solvant et forment un écran autour de la particule, Figure I-19. Ce type de stabilisation est aussi efficace dans les milieux aqueux ou organiques, ce qui n'est pas forcément le cas d'une stabilisation électrostatique.

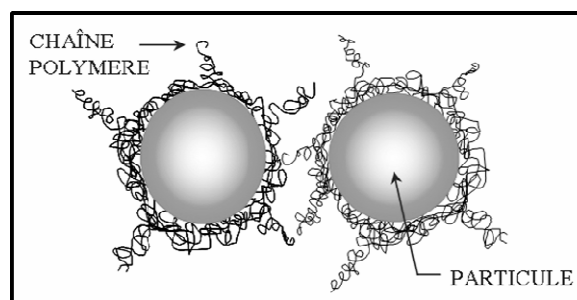


Figure I-19: Schéma descriptif de la stabilisation stérique

- La stabilisation électrosterique

La combinaison des deux mécanismes de stabilisation est possible si les molécules de polymères permettent d'apporter une charge à la surface des particules. On parle dans ces cas-là de stabilisation



électrostérique. Le dispersant utilisé lors de cette étude est le dispersant de type électrostérique Beycostat C 213 (CECA S.A., Paris, France) qui est composé en proportions égales d'un diester et d'un mono ester.

### 3.3.3.4. Rhéologie des suspensions

La rhéologie décrit la réponse des matériaux à une contrainte ou à une déformation appliquée. La plupart des matériaux ont un comportement viscoélastique, ils présentent à la fois une réponse élastique et visqueuse, c'est le cas des suspensions concentrées.

L'équation d'état d'un fluide relie la déformation  $\dot{\gamma}$  à la contrainte de cisaillement  $\tau$  (Pa) :

$$\tau = f(\dot{\gamma}) \quad (\text{Eqn. I-15})$$

Où  $\dot{\gamma}$  est la déformation ou gradient de vitesse de cisaillement ( $s^{-1}$ ).

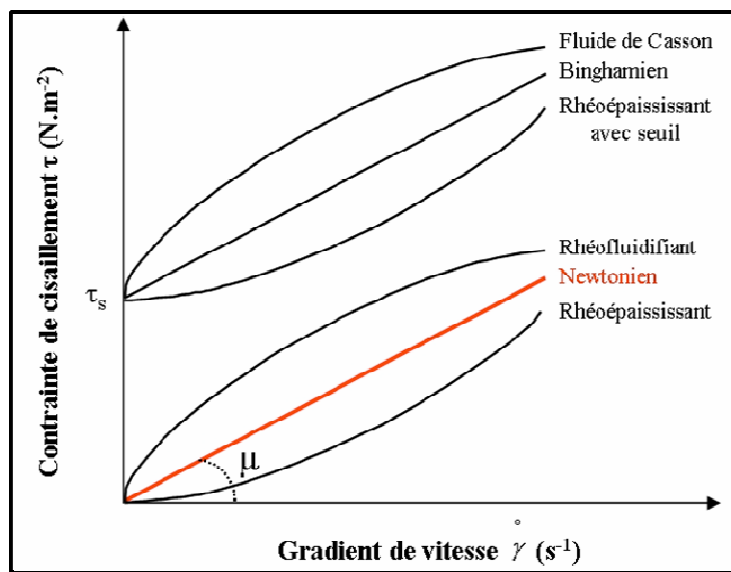


Figure I-20 : Rhéogramme des différents comportements rhéologiques [69]

Le rhéogramme, Figure I-20, montre les comportements à l'écoulement de différents types de fluides.

Pour un fluide Newtonien, les contraintes de cisaillement sont proportionnelles au gradient de vitesse.

Dans le cas des fluides rhéofluidifiants, la viscosité dynamique  $\nu = \frac{\tau}{\dot{\gamma}}$  (représentée par la pente de la courbe) diminue au fur et à mesure que la vitesse de cisaillement appliquée augmente. Dans le cas des fluides rhéoépaississants, la viscosité augmente lorsque cette vitesse augmente.

## 4. Projection thermique de suspensions avec une torche à plasma monocathode

### 4.1. Principe de fonctionnement d'une torche à plasma d'arc soufflé mono-cathode

Le principe de fonctionnement d'une torche à plasma d'arc soufflé est le suivant : un arc électrique éclate entre une cathode et une anode qui sert de tuyère. Les gaz plasmagènes injectés en amont de la cathode sont chauffés par effet Joule et partiellement ionisés, ils vont former le jet de plasma. Selon les conditions expérimentales, la température du jet de plasma sur l'axe en sortie de tuyère peut atteindre 12000 à 14000 K et sa vitesse 600 à 2200 m.s<sup>-1</sup> [9]. Les fortes températures permettent de fondre tous les métaux ou céramiques ayant une fusion congruente et une température de fusion séparée par au moins 300 K de leur température de vaporisation ou de décomposition.

La majorité des torches industrielles utilise une cathode conique thermo émissive en tungstène thorié (2% en masse) sous forme de tige avec une extrémité conique et une tuyère anode concentrique en cuivre éventuellement chemisée en tungstène. Une circulation d'eau sous pression (0,1 à 0,15 MPa) en périphérie de l'anode permet d'évacuer la chaleur du système.

Le plasma est initié par une décharge électrique de haute tension (5-10 kV) et radio-fréquence (quelques MHz). L'arc électrique se maintient ensuite sous fort courant (300 à 900 A) et faible tension (< 100 V), Figure I-21.

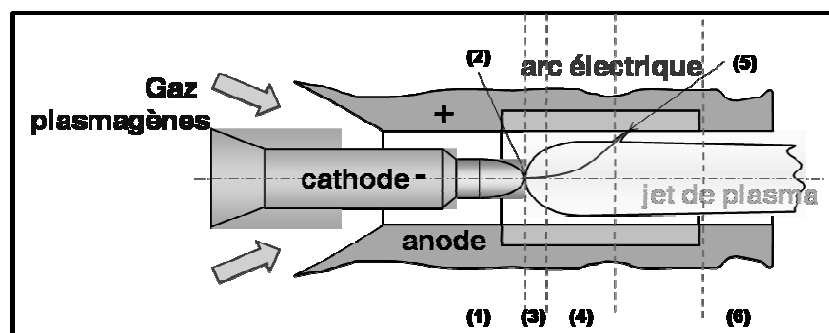


Figure I-21 : Schéma d'une torche de projection à plasma d'arc soufflé

La génération de l'écoulement plasma par une torche peut être divisée en plusieurs parties :

La zone (1) correspond à l'injection des gaz plasmagènes froids dans la chambre d'arc. Leur mode d'injection conditionne l'écoulement au voisinage de la pointe de la cathode et influence le comportement de l'arc.

La zone (2) est la tache cathodique située à la pointe de la cathode. Cette surface rassemble tous les sites émissifs. Elle est en général de quelques dixièmes de millimètre carré et sa température est supérieure à 3500 K (soit une température supérieure à la température de fusion du tungstène, matériau constitutif de la cathode).

La zone (3) est la zone de développement de la colonne d'arc, caractérisée par un écoulement laminaire. Elle est délimitée par une enveloppe isotherme à l'intérieur de laquelle la conductivité électrique des gaz est suffisamment élevée pour permettre le passage du courant. La température minimale pour que le courant puisse circuler dépend de la nature des gaz plasmagènes utilisés. Elle est de l'ordre de 7500 K pour tous les gaz utilisés en projection thermique (Ar, Ar-He, H<sub>2</sub>, Ar-He-H<sub>2</sub>, ...). L'enthalpie massique du plasma est donc dépendante de la nature des gaz utilisés comme le montre la Figure I-22. L'expansion de cette colonne dépend du mode d'injection des gaz plasmagènes (longitudinalement ou avec une composante radiale), de leur nature, et de la géométrie de la torche.

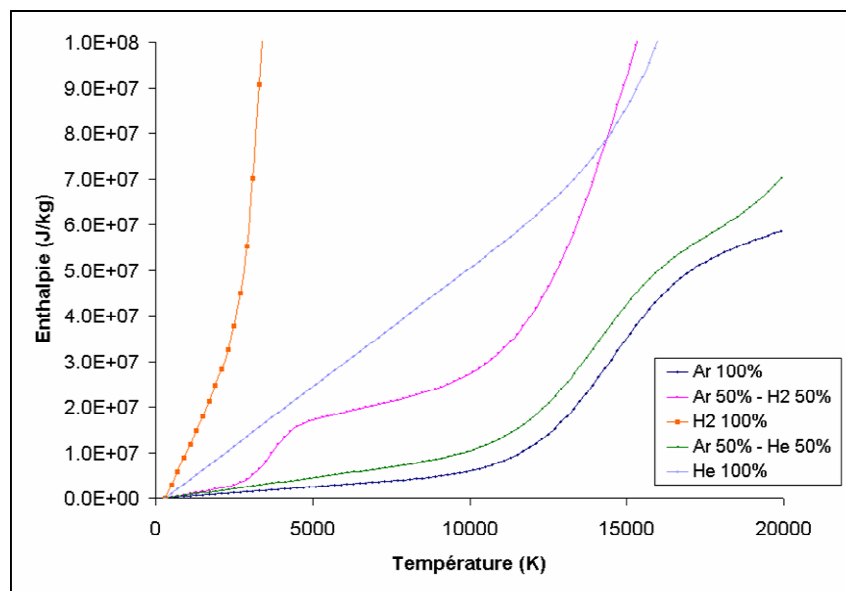


Figure I-22: Conductivité électrique de différents gaz plasmagènes en fonction de leur température à 10<sup>5</sup> Pa [7]

La zone (4) représente la colonne d'arc développée. Les turbulences prennent progressivement naissance en périphérie de la colonne ce qui favorise le mélange entre les gaz froids plasmagènes et la colonne d'arc.

La zone (5) est la zone d'accrochage anodique qui permet de boucler le circuit électrique. L'accrochage intervient lorsque la couche froide entourant la colonne d'arc s'est suffisamment réchauffée. La traversée de l'écoulement de gaz plus froids en périphérie de la tuyère provoque une constriction de la colonne d'arc à la jonction avec celle-ci. La surface de cette jonction, dite

tâche anodique, étant de surface faible, les flux thermiques localement intenses ( $>10^9 \text{ W.m}^{-2}$ ) peuvent conduire à la fusion voire à l'évaporation du matériau d'anode. L'intégrité de la tuyère ne peut être assurée que par un mouvement continu du point d'accrochage. La colonne d'arc est soumise à la force de traînée due à l'écoulement dans la couche limite froide entourant le plasma et aux forces électromagnétiques de Lorentz. Ces forces provoquent l'allongement de la colonne de connexion, ce qui augmente sa tension. Lorsque celle-ci devient supérieure à celle correspondant à la tension de claquage, l'arc se réamorçait en un autre point de la tuyère et ainsi l'intégrité de la tuyère est conservée.

La zone (6) est la zone où le plasma sort de la tuyère et rencontre l'atmosphère ambiante. La pénétration du plasma, qui possède une faible masse volumique (de 30 à 50 fois inférieure à celle du gaz froid) et une température (7500 à 14000 K) ainsi qu'une vitesse élevée (entre 800 et 2200  $\text{m.s}^{-1}$ ), dans un milieu plus dense, tel que l'air, crée des tourbillons de grande amplitude [71].

#### **4.1.1. Les modes d'accrochage de l'arc**

##### **4.1.1.1. Torche conventionnelle**

Il faut noter que plusieurs modes d'accrochage existent [8], comme le montre la Figure I-23 :

- le mode stable ou "steady" : la tache anodique est fixe et la tension constante, ce mode provoque la destruction rapide de l'anode.
- le mode oscillant ou "take-over" : le pied d'arc s'attache sur une zone assez large à la paroi de la tuyère, l'évolution de la tension d'arc avec le temps est quasi-sinusoidale. Il correspond à des variations relatives de tension en général de l'ordre de 25 à 40%.
- Le mode fluctuant ou "restrike" : il est caractérisé par un mouvement du point d'attache de l'arc sur l'anode, la longueur de l'arc augmente jusqu'à ce qu'un court-circuit apparaisse et se réamorçait en un autre point. Les fluctuations relatives de la tension présentent une évolution en dents-de-scie et peuvent dépasser les 100%.

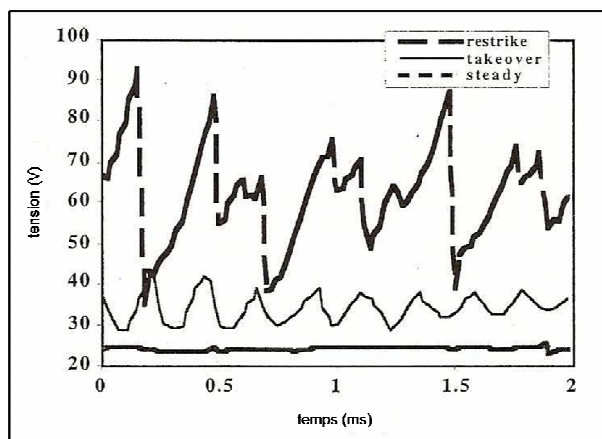


Figure I-23 : Modes de fluctuation d'une torche à plasma [9]

De plus, Coudert *et al.* ont montré que les fluctuations sont principalement générées par des phénomènes de compressibilité des gaz plasmagènes froids et dépendent de la géométrie de la chambre d'arc, notamment du volume et de la longueur de celle-ci [70].

#### 4.1.1.2. Limitation des fluctuations par d'autres conception de torche

Les fluctuations du pied d'arc observées dans une torche mono-cathode permettent de limiter l'érosion de l'anode, ceci se fait alors au détriment de la stabilité de l'arc (fluctuations relatives de tension  $\Delta V/V$  qui peuvent dépasser 100% avec des mélanges contenant des gaz di-atomiques). Une méthode pour limiter les instabilités du pied d'arc tout en maintenant une érosion acceptable est de diviser le courant sur trois arcs et d'allonger fortement la colonne d'arc en vue d'augmenter sa tension. La torche Triplex (Sulzer Metco, Wohlen, Suisse), par exemple, utilise trois cathodes indépendantes. L'anode est séparée de la cathode par des segments isolés électriquement (dont l'épaisseur,  $e$ , est telle que  $E \cdot e < U_A + U_C$ , avec  $E$  champ électrique moyen,  $U_A$  chute anodique et  $U_C$  chute cathodique) ce qui permet d'allonger l'arc. Les tensions moyennes atteintes avec cette conception sont donc plus élevées (plus de 100V) qu'avec une torche conventionnelle et, avec une variation de tension à l'anode identique à celle d'une torche mono-cathode, les fluctuations relatives de tensions sont nettement inférieures (4 à 5 fois).

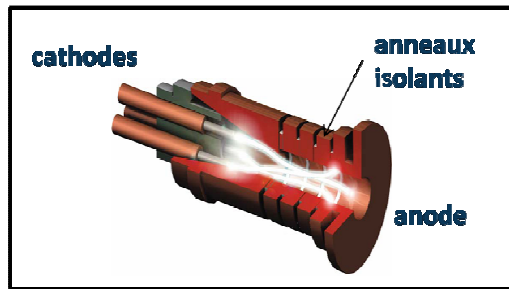


Figure I-24: Schéma de principe de la torche TriplexPro 200 de Sulzer Metco (d'après Sulzer Metco)

Le jet de plasma formé par cette configuration est constitué de trois lobes. Du fait de la répulsion magnétique, ces lobes sont espacés d'un angle de  $120^\circ$  dans le plan normal à l'axe de la torche.

#### 4.1.1.3. La torche constituée de trois torches (Mettech)

Une autre méthode pour réduire l'amplitude des fluctuations en sortie de tuyère est de superposer de façon aléatoire plusieurs jets de plasma. La torche Axial III (Northwest Mettech corp., Vancouver, Canada), par exemple, fait converger trois jets de plasma, produits par trois torches mono-cathodes distinctes, dans un convergent commun refroidi par circulation d'eau. La longueur de cette tuyère varie de quelque 15 à 30 mm et les pertes au niveau de ce convergent représentent entre 5 et 10% de l'énergie dissipée dans les trois jets en fonction des conditions de fonctionnement. En sortie de la tuyère, la longueur du jet de plasma est pratiquement la même que celle des jets de plasma produits par chaque torche séparément.

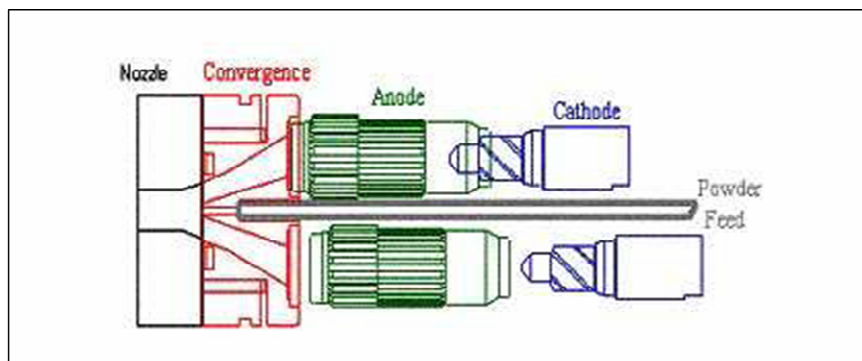


Figure I-25: Schéma de principe de la torche Axial III de Northwest Mettech corp. (d'après Northwest Mettech corp.)

Les particules sont injectées axialement juste avant le convergent. L'avantage de l'injection axiale réside dans le fait que les particules se déplacent dans le cœur d'un jet de plasma environ deux fois plus long que celui d'une torche conventionnelle (mono-cathode). Le flux thermique transmis aux particules est donc nettement plus élevé qu'avec une torche conventionnelle. Ce type de configuration

est particulièrement intéressant pour le traitement des matériaux réfractaires tels que les céramiques oxydes.

#### 4.1.2. Entraînement d'air dans le jet de plasma

En mode conventionnel, une torche à plasma fonctionne à l'air libre. De l'air est alors entraîné dans le jet de plasma. Ceci est dû aux fluctuations du pied d'arc (effet « piston ») et à l'expansion d'un jet de gaz à grande vitesse ( $800-2200\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ) dans un milieu 30 à 40 fois plus dense. Ce dernier phénomène se caractérise par des tourbillons de forte amplitude qui apparaissent aux frontières du jet. Ce phénomène est plus marqué lorsque le mélange gazeux contient un gaz diatomique (fluctuations du pied d'arc nettement plus importantes) et tend à diminuer lorsque la viscosité du plasma augmente, c'est-à-dire avec les mélanges argon-hélium [71-72-73].

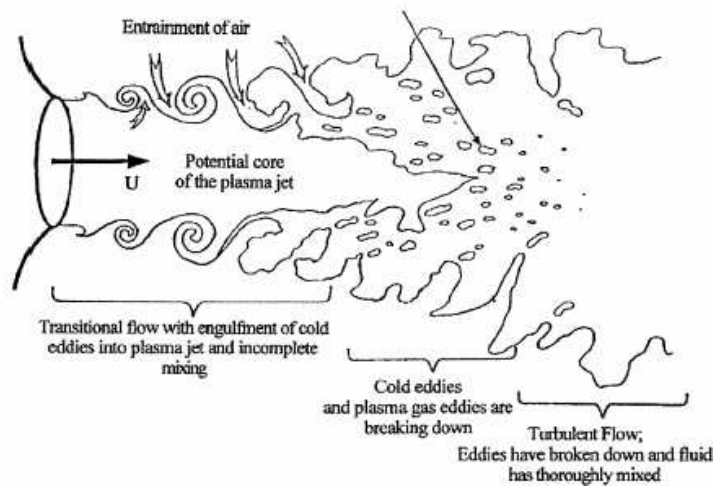


Figure I-26 : Entraînement d'air dans le plasma [71]

L'entraînement d'air dépend beaucoup de la vitesse de l'écoulement plasma et donc du diamètre de tuyère utilisé, puisque, en première approximation, cette vitesse varie comme l'inverse du carré du diamètre de celle-ci. O Lagnoux dans sa thèse a montré que les concentrations d'oxygène et d'azote dans le plasma à 20 mm de la sortie de tuyère étaient plus importantes avec une tuyère de 6 mm de diamètre qu'avec une tuyère de 10 mm de diamètre [74], Figure I-27. Plus le diamètre de la tuyère diminue, plus la colonne de plasma est constrictée par les parois de la tuyère, et plus les vitesses du jet sont élevées, ce qui se traduit par une augmentation de la quantité d'air entraîné.

Pour une tuyère de 6 mm de diamètre, la colonne de plasma est limitée par les parois de la tuyère, elle est fortement constrictée, les vitesses du jet sont donc plus élevées, ce qui se traduit par une augmentation de la quantité d'air entraîné.

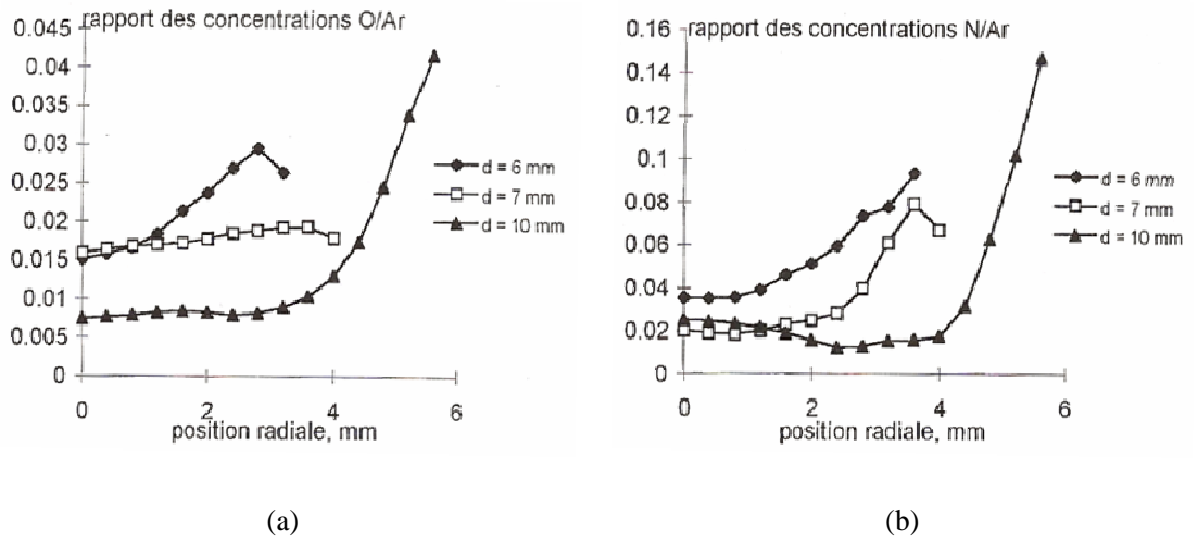


Figure I-27: Profils radiaux du rapport des densités d'atomes d'oxygène et d'argon (a) et du rapport des densités d'atomes d'azote et d'argon (b) en fonction du diamètre de la tuyère pour un plasma Ar/H<sub>2</sub> (45/15 NL.min<sup>-1</sup>) [74]

### 4.1.3. Caractérisation du fonctionnement de la torche

Le fonctionnement d'une torche plasma est régi par des paramètres expérimentaux dépendant de la configuration globale de la torche (paramètres intrinsèques) et par des paramètres accessibles à l'utilisateur (paramètres extrinsèques) comme le diamètre interne de la tuyère, la nature et le débit des gaz plasmagènes ou encore l'intensité de courant d'arc.

Certaines caractéristiques peuvent être mesurées facilement, comme la tension (résultant du choix des autres paramètres), l'intensité du courant d'arc, le débit d'eau de refroidissement, les débits des gaz plasmagènes, etc. Ces paramètres permettent alors de déterminer les pertes thermiques aux électrodes ( $P_{th}$ ), le rendement de la torche ( $R_{th}$ ) et l'enthalpie massique du jet de plasma ( $h^\circ$ ).

#### 4.1.3.1. La tension d'arc

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

$$U = U_a + U_c + \int_0^l E(z).dz \quad (\text{Eqn. I-17})$$

Avec :  $U_a$  chute de potentiel à l'anode et  $U_c$  à la cathode (V),

$E(z)$  le champ électrique dans la colonne d'arc à la distance  $z$  de la cathode (V.m<sup>-1</sup>).

L'évolution du potentiel électrique peut être représentée schématiquement sur la courbe en fonction d'une abscisse  $z$  prise sur une ligne de courant, comme indiqué sur la Figure I-28.



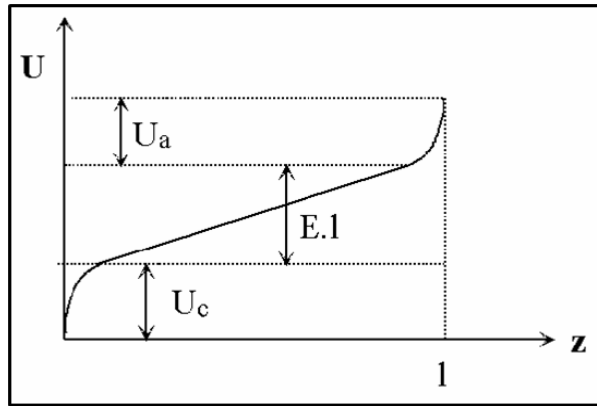


Figure I-28 : Tension d'arc selon une ligne de courant

L'épaisseur des zones correspondant à  $U_A$  et  $U_C$  n'est que de quelques dixièmes de millimètre et dans la pratique la colonne d'arc occupe tout l'espace entre la cathode et l'anode. Les chutes de potentiel à la cathode et à l'anode sont responsables des pertes thermiques aux électrodes.

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

## 4.2. Bilan des travaux antérieurs

De nombreux travaux ont été réalisés afin de réaliser des dépôts finement structurés (de dimension caractéristique inférieure au micromètre) par projection thermique conventionnelle ou par projection thermique de suspension pour l'application SOFC, parmi d'autres applications.

### 4.2.1. Electrolyte

#### 4.2.1.1. Au laboratoire SPCTS – UMR CNRS 6638

De nombreuses études ont été réalisées ces dernières années au laboratoire SPCTS concernant l'élaboration de dépôts finement structurés de zircone partiellement stabilisée. Ces études ont permis d'optimiser les paramètres de projection sur une torche fabriquée au laboratoire suivant le type PTF4 (Sulzer Metco, Wohlen, Suisse), ceci afin d'obtenir un dépôt dense pour des applications SOFC. Les derniers travaux en date furent réalisés par R. Etchart-Salas [9] et ont permis de déterminer les paramètres qui pilotent la projection thermique de liquide [75]. Il s'est intéressé à l'injection d'un jet de liquide dans un jet de plasma et a défini deux paramètres importants le caractérisant : son angle de dispersion  $\theta$  et sa déviation moyenne  $\alpha$ .

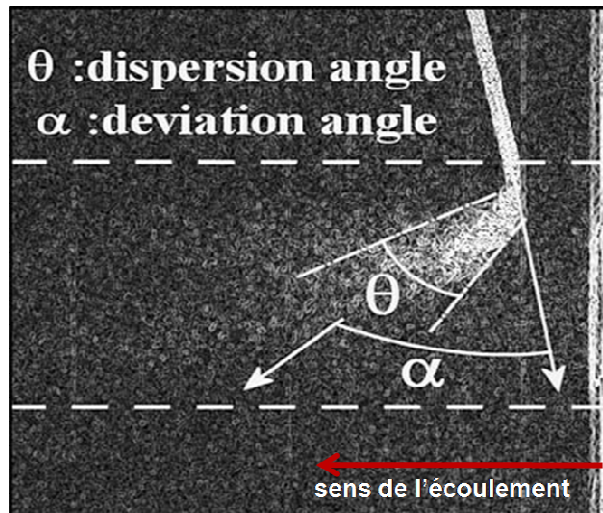


Figure I-29 : Analyse de l'interaction plasma-suspension par superposition d'images [75]

Etchar-Salas a ainsi montré que l'angle de dispersion  $\theta$  est sensible aux fluctuations du plasma : en utilisant un mélange Ar – H<sub>2</sub> (45 – 15 L.min<sup>-1</sup>), c'est-à-dire un mode de fonctionnement « restrike » de la torche plasma, le cône de dispersion est de 60° alors qu'il est diminué autour de 15° lorsque le mélange gazeux est Ar – He (30 – 30 L.min<sup>-1</sup>) et donc que la torche plasma opère en mode de fonctionnement « take-over ». De ce fait, il a montré que plus le cône de dispersion est resserré, meilleure est la fragmentation du jet de suspension par le jet de plasma. Ses observations sont corroborées par les caractéristiques de dépôts réalisés dans les conditions précédentes. Les dépôts de zircone, réalisés avec un mélange Ar – H<sub>2</sub>, sont plus poreux et hétérogènes qu'avec un mélange Ar-He pour lequel les dépôts semblent denses, sans porosité connectée et avec une porosité apparente de 3,9 % dans le cas optimisé [76-77]. Ces analyses ont donc permis de déterminer des paramètres optimaux pour la projection d'une suspension de zircone partiellement stabilisée à l'yttrine Y-PSZ chargée à 20% en masse au moyen d'une torche laboratoire de type PTF4.

Tableau I-9 : Paramètres de projection optimisés par R. Etchart-Salas pour un dépôt YSZ réalisé par projection de suspension avec une torche de type laboratoire [9].

<i>paramètre</i>	<i>valeur</i>
diamètre de l'anode en sortie [mm]	6
Ar [L.min <sup>-1</sup> ]	30
He [L.min <sup>-1</sup> ]	30
intensité de courant I [A]	600
enthalpie massique du plasma h [MJ.kg <sup>-1</sup> ]	11
débit massique de suspension [g.min <sup>-1</sup> ]	24

Les dépôts réalisés dans ces conditions optimisées présentaient le taux de porosité le plus bas de tous ceux produits. Cependant une décohésion du dépôt à chaque passage devant la torche était visible, allant jusqu'au décollement d'une partie du matériau. Le montage cinématique utilisé par Etchart-Salas était assuré en fait par un déplacement des substrats suivant deux axes en X-Y qui permettaient un déplacement en créneaux avec un déplacement vertical de 0,5 mm et un temps entre deux passages devant la torche de 1 s. Ces paramètres ne tenaient pas compte de la largeur d'un cordon déposé, un cordon étant défini comme la collecte de particules réalisée suivant une même ligne de l'échantillon pour un devant la torche.

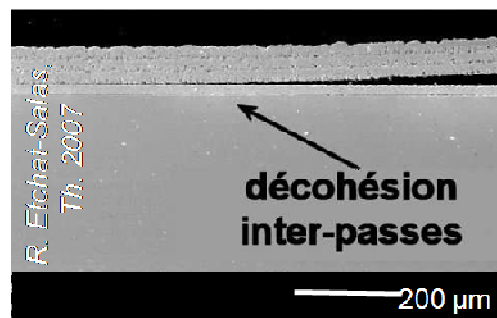


Figure I-30: Vue MEB en coupe d'un dépôt YSZ réalisés par projection de suspension par R. Etchart-Salas [9]

Les paramètres géométriques (pas de recouvrement des cordons, vitesse de balayage de la torche et distance de projection) ont du être optimisés afin d'éliminer ces défauts. Les travaux de O. Tingaud ont permis de déterminer un pas de recouvrement optimal pour les conditions de projections précitées [10]. Afin de déterminer ce pas de recouvrement, il a réalisé des cordons unitaires, Figure I-31. Le dépôt peut alors être vu comme l'addition de plusieurs cordons qui définissent sa microstructure et ses propriétés. Il faut donc avoir un déplacement latéral (pas de balayage) optimal (c'est-à-dire en fonction de la géométrie du cordon) afin d'assurer une épaisseur et une microstructure homogènes sur toute la surface à recouvrir.

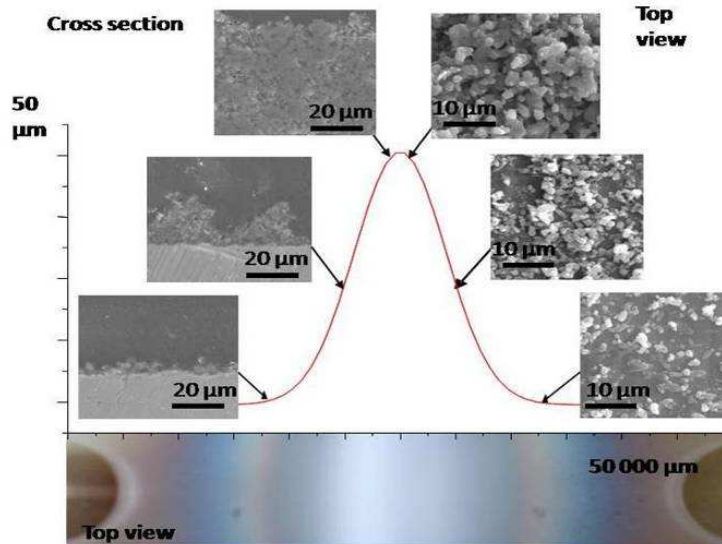


Figure I-31 : Profil typique des cordons déposés par projection de suspension associé à l'évolution de la microstructure en coupe et en surface [10]

L'analyse du cordon a été conduite par l'évaluation du faciès de sa surface et par le profil du matériau déposé. Le profil du cordon est assimilé à une géométrie gaussienne qui permet de décrire les facteurs de forme comme la hauteur (épaisseur) ou la largeur à mi-hauteur, entre autres caractéristiques géométriques. La Figure I-31 présente un cordon réalisé avec les paramètres de puissance précités à une distance de projection de 30 mm et un nombre de passes élevé (150) afin d'assurer une bonne observation et d'obtenir une hauteur suffisante pour limiter les erreurs des mesures géométriques tout en vérifiant que les conditions correspondent bien à une croissance homothétique.

#### 4.2.1.2. Dans d'autres laboratoires

De nombreuses études ont été menées dans d'autres laboratoires de par le monde sur l'élaboration de matériaux nano structurés pour l'électrolyte SOFC par projection thermique. Les travaux présentés ici sont des exemples, non-exhaustifs, des recherches publiées.

Les structures nanométriques peuvent être élaborées suivant plusieurs approches :

- la projection d'agglomérats micrométriques de particules nanométriques,
- la projection de particules nanométriques en suspension,
- la projection de précurseurs liquides (solutions).

Chen *et al.* (Université de Xi'an, Chine) ont réalisé des dépôts nano structurés de zircone partiellement stabilisée à l'yttrine par projection d'agglomérats micrométriques de particules nanométriques (70-110

nm). Si les analyses au microscope électronique à transmission montrent la présence de particules nanométriques (60-80 nm) et de particules de tailles plus importantes (70-120 nm), les dépôts sont poreux et constitués essentiellement de particules non fondues en dépit d'une bonne adhérence du dépôt au substrat et d'une épaisseur homogène [78-79].

La projection de suspensions de YSZ semble cependant la plus couramment utilisée pour réaliser des électrolytes finement structurés. Par exemple, des travaux en France à l'Université de Technologie de Belfort-Montbéliard ont utilisé une buse d'atomisation pour injecter une suspension aqueuse au sein d'un plasma généré par une torche PTF4. Cependant, la nature des gaz plasmagènes choisis conduisant à un plasma très fluctuant (mode de fonctionnement « restrike »), les dépôts YSZ obtenus présentent des porosités de l'ordre de 30%. R. Rampon a donc utilisé un traitement de refusion par laser afin de diminuer la porosité [80-81]. D'autres auteurs, Waldbillig *et al.* (Université de Vancouver, Canada), par exemple, injectent une suspension aqueuse dans un jet de plasma généré par une torche Axial III (Mettech). Les dépôts obtenus sont homogènes, mais le rendement de dépôt est peu élevé et les auteurs notent la présence de porosité interlamellaire [82]. La suspension de zircone a aussi été injectée dans une torche HVOF modifiée par Killinger, Gadow *et al.* à l'Université de Stuttgart en Allemagne, en injectant une suspension d'une poudre nanométrique dans une flamme supersonique, ces auteurs sont parvenus à réaliser des dépôts denses, de porosité mesurée par analyse d'images à 1% réduisant ainsi le taux de fuite et les performances de l'électrolyte [83-84-85-86-87]. Enfin, des dépôts de zircone finement structurés ont été réalisés par le procédé PROSOL développé au laboratoire LPT<sub>h</sub> du CEA Le Ripault (France) par Wittmann-Tenéze *et al.*. Ce procédé consiste à injecter dans un jet de plasma une suspension de fines particules (9 nm) obtenues par cristallisation hydrothermale et mises en suspension aqueuse par ajout d'acide chlorhydrique. Les dépôts ainsi réalisés ont des états de surface intéressants, notamment une rugosité moyenne de l'ordre de 1 µm et ils sont constitués de lamelles de large distribution de taille et de quelques agglomérats de nano-particules provenant de la SOL initiale [88].

## **4.2.2. Anode EHT**

### **4.2.2.1. Au laboratoire SPCTS – UMR CNRS 6638**

Au laboratoire SPCTS, des travaux ont été menés pour réaliser une cathode SOFC, *i.e.* anode EHT, en LaMnO<sub>3</sub> nanostructurée par projection de suspensions. Monterrubio-Badillo *et al.* [11] ont utilisé deux suspensions afin de réaliser cette cathode : une suspension composée des précurseurs La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et MnO<sub>2</sub>, et une suspension composée de poudre pérovskite LaMnO<sub>3</sub> dopée en MnO<sub>2</sub>. Les précurseurs utilisés étaient des précurseurs industriels (CERAC Incorporated, Milwaukee, WI, USA) dont le diamètre moyen a été diminué jusqu'à l'ordre du micromètre par broyage. La poudre pérovskite a été

synthétisée quant à elle au laboratoire par réaction à l'état solide entre les deux précurseurs. Après broyage, la poudre avait un diamètre moyen de 3  $\mu\text{m}$ . Les suspensions réalisées avaient un taux de charge de 20 % en masse et contenaient 1,6 % en masse de poudre de dispersant C213 pour la suspension de précurseurs et 0,4 % pour la suspension de pérovskite. Les travaux menés avec la suspension de précurseurs ont montré que les deux poudres ne réagissaient ni en vol ni sur le substrat et que le dépôt était constitué principalement de  $\text{La}_2\text{O}_3$ , le  $\text{MnO}_2$  étant vaporisé dans le jet de plasma. Les travaux suivants se sont alors concentrés sur la projection de la suspension de pérovskite. Les auteurs ont montré que le taux de pérovskite était dépendant de l'enthalpie massique du plasma : plus l'enthalpie est élevée et plus le taux de pérovskite est diminué. Le taux maximal obtenu fut de 95 % en masse de pérovskite avec des particules dopées à 20% en pds de  $\text{MnO}_2$ , les 5 % restants étant composés d'oxydes de lanthane et de produits correspondant à la réduction de la pérovskite.

#### **4.2.2.2. Dans d'autres laboratoires**

De nombreux travaux ont consisté à réaliser par projection thermique, à l'aide de torche mono-cathode, des cathodes SOFC, par exemple anodes EHT, à base de matériaux de type pérovskite.

Tout d'abord le matériau le plus utilisé est la pérovskite de manganite de lanthane dopée au strontium (LSM). La projection conventionnelle de poudres denses du matériau ou des matériaux la composant, après réaction à l'état solide, a montré l'influence de l'enthalpie du jet de plasma sur la composition des dépôts [89-90-91]. Des auteurs ont ainsi montré qu'avec un plasma très énergétique, l'oxyde de lanthane apparaît dans le dépôt [89-92].

D'autres matériaux ont été utilisés, comme la ferro-cobaltite de lanthane dopée au strontium (LSCF) (conductivité ionique de  $2 \times 10^{-3} \text{ S.m}^{-1}$ ) [89-91]. Ces travaux ont été menés pour éviter la réaction à haute température entre la LSM et le matériau usuel de l'électrolyte YSZ (zircone stabilisée à l'yttrine), mais aussi du fait des faibles propriétés électriques (conductivité ionique de  $10^{-9} \text{ S.m}^{-1}$  à  $900^\circ\text{C}$  [93]) aux températures intermédiaires et de l'instabilité chimique du LSM.

De plus, la nécessité d'atteindre un compromis entre une bonne cohésion du dépôt et une forte porosité a conduit à utiliser d'autres précurseurs pour synthétiser les dépôts, comme des agglomérats poreux de petites particules ( $<1 \mu\text{m}$ ). Le traitement cherché avec ce type de précurseurs est de fondre partiellement la surface de la particule afin d'assurer la cohésion du dépôt mais de conserver le cœur poreux (non-fondu) afin d'avoir une grande surface spécifique et de bonnes propriétés catalytiques [94]. Les dépôts obtenus ont alors montré de bonnes propriétés de conduction ( $59,58 \text{ S.cm}^{-1}$  à  $800^\circ\text{C}$ ) [94-95].

## 5. Avancées techniques : torche tri-cathode type TriplexPro 200

Les travaux précédents ont montré que le traitement des particules était dépendant des fluctuations du plasma dans le temps. Ce traitement influe directement sur la structure et donc des dépôts.

Les fluctuations du jet du plasma dans une torche conventionnelle sont essentiellement liées au mode d'accrochage du pied d'arc. Dans de telles torches le point d'accrochage n'est pas fixe, et ne doit d'ailleurs pas l'être afin de limiter l'usure de l'anode.

Plusieurs développements ont été conduits afin de diminuer le mouvement axial de l'arc, notamment l'utilisation d'anneaux isolants entre la cathode et l'anode comme dans le cas de la torche TriplexPro 200 développée par Sulzer Metco (Wohlen, Suisse).

### 5.1. Principe de fonctionnement de la torche

Le principe de la torche TriplexPro 200, décrit dans le paragraphe 4.1.1.1., permet de limiter les fluctuations relatives du pied d'arc par un accroissement de la longueur des arcs. Cependant, une autre origine de fluctuation du plasma est le mouvement angulaire du pied d'arc qui contribue à la perturbation de la pénétration des particules dans le jet de plasma. Le mouvement angulaire peut, être limité en diminuant le rapport longueur de la zone d'accrochage du pied d'arc/longueur moyenne de l'arc. On peut également diminuer les intensités de courant pour réduire l'usure de l'anode. Dans les torches Triplex, l'intensité de courant est divisée de façon égale entre les trois cathodes ce qui a pour effet de réduire le temps d'accrochage en un même point de l'arc à l'anode et donc de limiter l'usure de la cathode [96].

Les fluctuations le long de l'axe du pied d'arc pour une torche Triplex ont été observées par Schein *et al.* au moyen d'une caméra rapide, et comparées aux fluctuations d'une torche F4 (Sulzer Metco, Wohlen, Suisse) dans les mêmes conditions d'enregistrement [97], Figure I-32.

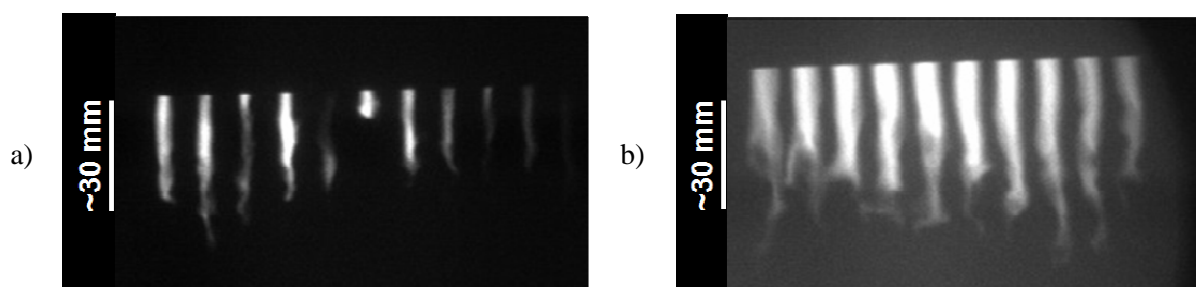


Figure I-32 : Fluctuations d'un jet de plasma produit par : a) une torche F4, b) une torche Triplex [97]

Lors de cette étude, dix images successives du jet de plasma ont été prises avec un intervalle de 18  $\mu$ s et un temps d'exposition de 3 ns. Les images du jet de plasma produit par une torche F4 montrent des variations allant de l'allongement complet du jet à sa quasi-extinction (soit 100 % de variation). *A contrario*, les images du jet de plasma produit par une torche Triplex montrent que les variations sont minimales, les variations de longueurs étant seulement de l'ordre de 30% pour un tel jet [97].

L'augmentation de la longueur de l'arc et donc de la tension permet d'augmenter la puissance de la torche Triplex en comparaison d'une torche F4. Ainsi, la torche Triplex permet de couvrir une large gamme de températures et de vitesses de particules qui recouvrent les gammes de valeurs obtenues en projection avec une torche mono-cathode et en HVOF, Figure I-33 [98].

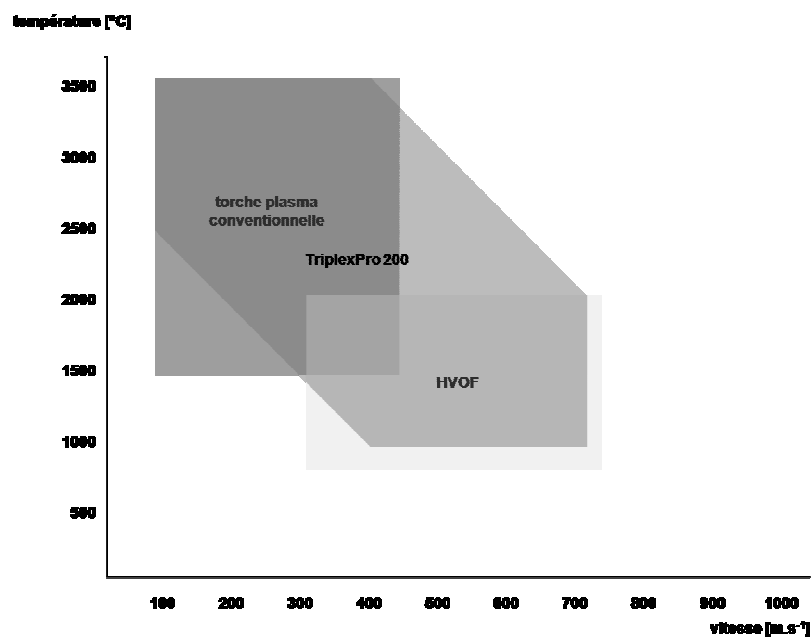


Figure I-33: Fenêtre opératoire de différents procédés de projection thermique [98]

Le jet de plasma généré par la torche est constitué de trois lobes de plasma séparés à 120° par répulsion magnétique [96]. Ces trois lobes sont caractérisés par trois pics dans les distributions des caractéristiques du plasma (température, enthalpie, viscosité). Cette configuration permet alors de découpler en partie vitesse et température des particules et l'injection de celles-ci peut donc être effectuée soit dans un lobe soit entre deux lobes. Dzulko *et al.* ont montré que le traitement des particules (température de surface et vitesse) est maximal lorsque l'injection est réalisée là où la viscosité est maximale, c'est-à-dire entre deux lobes. En effet, l'injection entre deux lobes permet une meilleure pénétration dans le centre du jet et un "piégeage" des particules. Ce phénomène est décrit comme l'effet "cage" [99].



L'inconvénient majeur de ce type de torche est la rotation azimutale des lobes de plasma en fonction des paramètres opératoires. Schein *et al.* ont montré une rotation de l'ordre de 60° lorsque le débit de gaz est modifié (de 20 à 100 L.min<sup>-1</sup>) et de 10° lorsqu'il s'agit de l'intensité de courant (de 240 à 440 A) [100]. La difficulté réside donc dans la détermination de la position azimutale des lobes afin d'optimiser le traitement des particules en fonction de leur propriétés (nature, forme, etc).

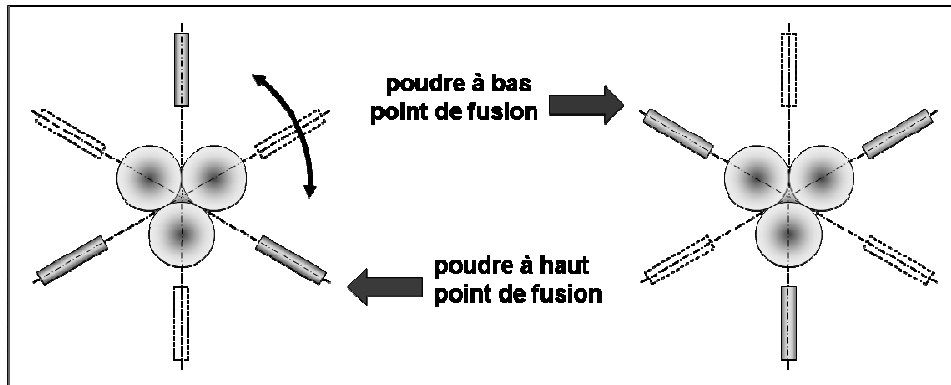


Figure I-34 : Possibilités d'injection des particules dans le jet de plasma généré par la torche TriplexPro 200

## 5.2. État de l'art concernant les conditions d'utilisation d'une torche tri-cathode

Peu d'études ont été réalisées sur l'optimisation des paramètres de projection pour une torche TriplexPro 200, l'étude la plus complète l'ayant été par Mauer *et al.* [101]. Elle montre l'influence de différents paramètres extrinsèques (gaz, courant d'arc, diamètre de tuyère ou encore type d'injecteur) sur les caractéristiques d'ensemble des particules en vol (température de surface et vitesse obtenues en mesures d'ensemble). L'étude montre notamment que la température des particules est plus élevée lorsque le diamètre de tuyère est grand (9 ou 11 mm). Ceci résulte d'une vitesse d'écoulement du jet de plasma plus faible induisant un temps de séjour plus élevé des particules en son sein. Ainsi les auteurs conseillent d'utiliser :

- une tuyère de diamètre 5 mm pour la fabrication des dépôts d'alliages métalliques de faible densité (alliages légers) ou de carbures,
- une tuyère de 6,5 mm pour la fabrication de dépôts de certains alliages métalliques (alliages de nickel notamment) et céramiques,
- les tuyères de 9 et 11 mm pour la fabrication de dépôts de céramiques réfractaires telles que la zirconne ZrO<sub>2</sub>.

L'étude a aussi permis de déterminer le paramètre le plus influent sur les caractéristiques d'ensemble des particules en vol, c'est-à-dire le courant qui est le paramètre déterminant pour la vitesse d'ensemble et le débit d'argon qui est déterminant pour la température de surface. L'ajout d'azote, pour les tuyères de 9 et 11 mm, influe essentiellement sur la vitesse des particules.

La torche Triplex est plus largement utilisée en projection thermique conventionnelle (injection de poudres micrométriques) pour des applications de barrières thermiques ou de piles à combustibles SOFC. Bobzin *et al.* ont réalisé des dépôts de zircone stabilisée en utilisant les trois injecteurs de poudres qui permettent d'augmenter les débits de poudre jusqu'à  $150 \text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$  en utilisant comme gaz plasmagènes l'argon et l'azote. Les porosités obtenues sont comprises entre 22 et 47 % en fonction des caractéristiques opératoires [102]. Ces mêmes auteurs ont réalisé des électrodes SOFC par APS, l'anode a été réalisée en Ni-YSZ avec un plasma d'une puissance modérée de 24 kW et l'électrolyte en YSZ avec un plasma de puissance plus élevée de 55 kW. Les puissances ont été obtenues avec divers mélanges gazeux argon/hélium, la distance de projection a été fixée à 100 mm. Ils ont obtenu des cellules avec de bonnes performances : une puissance de  $5 \text{ kW}/\text{m}^2$  à  $800^\circ\text{C}$  [103-104]. Outre des matériaux réfractaires comme la zircone, d'autres matériaux ont été déposés par projection thermique conventionnelle avec la torche Triplex. Ainsi des matériaux sensibles à la décomposition thermique ont été réalisés comme barrière de diffusion, comme le manganite de lanthane dopé au strontium (LSM) sans décomposition détectable par diffraction des rayons X [105].

Enfin, quelques travaux ont été réalisés avec la torche Triplex en projection thermique d'une suspension de zircone stabilisée pour des applications de barrière thermique [106]. Les auteurs ont choisi de travailler avec un mélange argon/hélium et avec des distances de projection allant de 60 à 120 mm. Dans ces conditions, les dépôts sont essentiellement constitués de particules re-solidifiées ou de particules initiales non fondues, et peu de lamelles fondues sont détectables. Le taux de porosité, mesuré par porosimétrie par intrusion de mercure, est alors compris entre 18 et 23% [104-106].

## 6. Conclusion

Le but de ce travail est de réaliser par projection thermique, un électrolyte dense nanostructuré et une anode poreuse présentant une structure à deux échelles (micrométrique et nanométrique), appelée structure bimodale dans la suite de ce mémoire, pour un électrolyseur à haute température pour la synthèse d'hydrogène (EHT). Cette étude bibliographique a permis de déterminer des pistes pour parvenir à ces objectifs. Ainsi, l'électrolyte sera réalisé en zircone partiellement stabilisée à l'yttrine, matériau couramment utilisé pour la production d'électrolytes SOFC. Toutefois, afin d'obtenir une couche dense de faible épaisseur, cet élément sera réalisé par projection de suspensions de particules

nanométriques, procédé qui permet notamment de diminuer la taille caractéristique des défauts d'empilements et par la même devrait permettre de diminuer le taux de fuite de la couche. *A contrario*, la solution envisagée pour la production d'une anode poreuse à structure bimodale est la projection conventionnelle de précurseurs poreux constitués de particules nanométriques agglomérées.



## **II. DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX**



## **II. DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX**

Ce chapitre a pour but de présenter d'une part les dispositifs expérimentaux mis en place pour cette étude et d'autre part de décrire les techniques de caractérisation utilisées. Les montages expérimentaux se composent des torches de projection, de dispositifs cinématiques mais aussi des éléments de diagnostic des torches et des caractéristiques des particules en vol. Il sera aussi décrit la réalisation de la suspension utilisée pour la synthèse de l'électrolyte et la préparation des substrats utilisés pour les différentes projections. Les propriétés des matériaux synthétisés dépendant des phases et de la microstructure des dépôts, une analyse par diffraction des rayons X sera systématiquement réalisée ainsi qu'une analyse microstructurale par observation microscopique. Enfin, pour les deux type de couche présentée dans ce travail, un paragraphe décrira les différentes techniques utilisées pour quantifier la porosité ainsi que les analyses réalisées pour déterminer les propriétés des dépôts (taux de fuite, performances électrochimiques...).

### **1. Montages expérimentaux**

#### **1.1. Dispositifs de projection**

Dans ce travail, plusieurs torches de projection ont été utilisées. Les premiers travaux ont été réalisés avec une torche conçue au laboratoire, les suivants avec des torches industrielles de la société Sulzer Metco (Wohlen, Suisse) : une torche conventionnelle de type PTF4 et une tri-cathode TriplexPro 200.

##### **1.1.1. Torches de projection mono-cathodes**

La première torche, conçue au laboratoire SPCTS, se compose d'une cathode de géométrie conique de demi-angle au sommet de  $20^\circ$  et d'une anode de géométrie cylindrique en cuivre, précédée d'une partie conique. Le diamètre de sortie de l'anode utilisée dans cette étude est de 6 mm. Le refroidissement de la torche est assuré par une circulation d'eau sous pression (2 MPa) autour de l'anode. L'injection des gaz dans la tuyère se fait en vortex au moyen d'une bague percée de 12 trous ayant un angle de  $45^\circ$  par rapport à l'axe longitudinal permettant une injection en vortex pour obtenir une meilleure répartition des gaz dans la chambre d'arc.

La deuxième torche est une torche F4MB commercialisée par la société Sulzer Metco (Wohlen, Suisse). Comme dans la précédente, la cathode est de géométrie conique avec une extrémité en tungstène thorié (2% en masse) et l'anode est de forme cylindrique en cuivre chemisé de tungstène. Les gaz sont introduits par une bague percée de 16 trous inclinés à  $45^\circ$  par rapport à l'axe longitudinal pour une injection en vortex. Le refroidissement est assuré pour une circulation d'eau autour de l'anode sous une pression de 1,6 MPa.

Dans les conditions d'utilisation retenues des torches conventionnelles mélange de gaz plasmagènes (Ar – He), les fluctuations de tension varient d'environ 20 V avec des tensions moyennes qui n'excèdent pas 50 V et des fluctuations relatives de l'ordre de 30% au plus.

### 1.1.2. Torche de projection tri-cathode type TriplexPro 200

Une troisième torche de projection a été utilisée: il s'agit de la torche tri-cathodes TriplexPro 200 de la société Sulzer Metco (Wohlen, Suisse). Elle possède trois cathodes de géométrie conique avec une extrémité en tungstène thorié. La chambre d'arc de cette torche est fragmentée longitudinalement par un ensemble d'épaisseur 20 mm disposé entre la cathode et l'anode. Celui-ci est constitué d'anneaux isolants d'épaisseur 0,3 mm séparant des éléments conducteurs à un potentiel flottant. La présence de ces anneaux permet d'allonger la longueur de l'arc et d'augmenter ainsi sa tension. L'anode proprement dite est plus courte que celle des torches conventionnelles (12 mm). L'injection des gaz se fait grâce à une bague percée de 24 trous inclinés pour une injection en vortex et le refroidissement de la torche est assuré par une circulation d'eau sous pression (1,6 MPa).

La plage d'utilisation de la torche TriplexPro 200 est conditionnée par le constructeur, les paramètres limites d'utilisation sont décrits dans le Tableau II-1. Le débit total des gaz plasmagènes ne doit pas excéder 200 NL.min<sup>-1</sup>.

Tableau II-1 : Conditions limites d'utilisation de la torche TriplexPro 200

<i>Diamètre de tuyère [mm]</i>	<i>Mélanges de gaz</i>	<i>Débits volumiques permis [L.min<sup>-1</sup>]</i>	<i>Débit volumique total minimal [L.min<sup>-1</sup>]</i>	<i>Ratio minimal</i>	<i>Intensité de courant [A]</i>
5	Ar	Ar (30-200)	50	Ar/He = 0,5	100-500
	Ar-He	He (0-200)			
6,5	Ar	Ar (30-180)	50	Ar/He = 0,5	100-500
	Ar-He	He (0-160)			
9 et 11	Ar	Ar (30-200)	50	Ar/He = 0,5 Ar/N <sub>2</sub> = 2,5	100-500
	Ar-He	He (0-160)			100-450 pour le mélange Ar-N <sub>2</sub>
	Ar-N <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> (0-10)			



Le jet de plasma formé avec cette torche est composé de trois lobes qui coïncident avec les maxima des distributions de température et de vitesse. Il est donc possible d’injecter les précurseurs entre deux lobes ou dans un lobe. Lorsque les particules sont injectées entre deux lobes, zone de plus basse température donc de basse viscosité, celles-ci se retrouvent piégées par effet “cage” dans le jet de plasma, [99]. Dans ce cas, la température de surface des particules et la vitesse d’ensemble sont augmentées. Si l’injection entre deux lobes semble optimale, la position des lobes dépend toutefois des paramètres opératoires. Le constructeur a donc disposé une bague tournante qui permet de changer la position angulaire d’injection en fonction des paramètres opératoires; ces positions sont espacées de  $20^\circ$  et permettent de balayer une plage angulaire de  $80^\circ$ , Figure II-1.

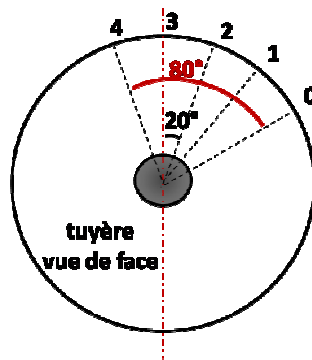


Figure II-1 : Schéma des positions d’injection pour un des trois injecteurs de la torche TriplexPro 200

### 1.1.3. Cinématique torche-pièce

Lors des travaux réalisés par R. Etchart-Salas [9] ; le déplacement du substrat était assuré par deux axes X et Y, la torche restant en point fixe lors de la projection. Dans un tel système, le déplacement du substrat par rapport à la torche est représenté Figure II-2. Le recouvrement total du substrat nécessitait 40 passages devant la torche, pour un jet de plasma transmettant un flux thermique de  $30 \text{ MW.m}^{-2}$  et un substrat de  $20 \times 20 \text{ mm}^2$ , il est possible d’estimer la puissance reçue pour la construction d’une passe à  $480 \text{ kW}$ .

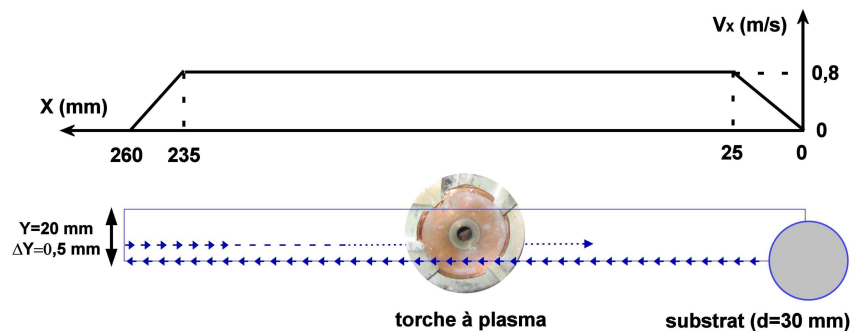


Figure II-2 : Déplacement relatif torche – substrat lors des travaux de R. Etchart-Salas [9].

Enfin, dans ce travail, le déplacement du substrat par rapport à la torche est assuré par deux axes qui permettent les déplacements dans un plan vertical suivant deux directions orthogonales, et par un axe de rotation horizontal. L'axe de déplacement vertical permet de mettre la torche en face du porte-substrat, l'axe de déplacement vertical permet la translation du porte-substrat. Pendant la projection la torche reste fixe. Finalement, le mouvement des substrats par rapport à la torche est un mouvement hélicoïdal, Figure II-3.

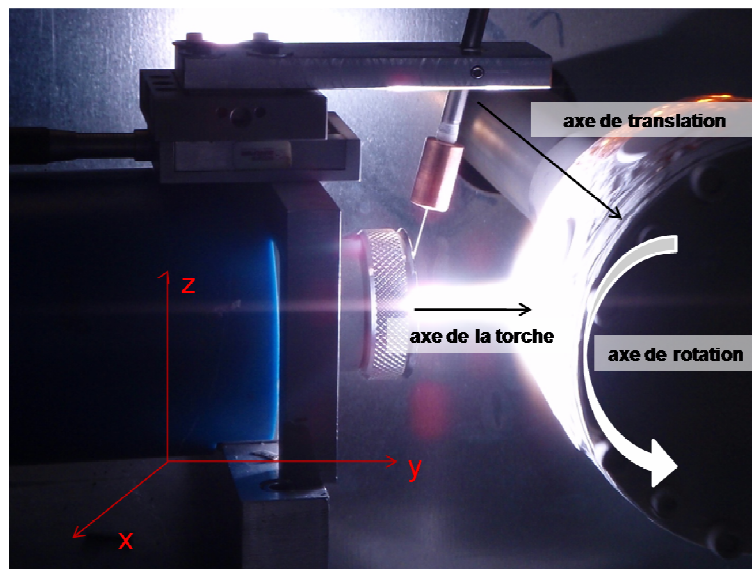


Figure II-3 : Déplacement du substrat par rapport à la torche

## 1.2. Système d'injection des précurseurs

Deux techniques ont été utilisées lors de cette étude pour injecter les précurseurs dans le jet de plasma : l'injection de suspensions de particules nanométriques et l'injection de poudres micrométriques.

### 1.2.1. Injection de suspensions

Le système d'injection conçu au laboratoire SPCTS est constitué de réservoirs pressurisés dans lesquels sont stockées la suspension de zircone et la phase liquide pure pour le rinçage du dispositif, Figure II-4 a). L'extrémité de l'injecteur est constituée d'une pastille en saphir, percée d'un trou de 150  $\mu\text{m}$  de diamètre. La distance entre la sortie de l'injecteur et l'axe de la torche peut être ajustée entre 20 et 40 mm.

La suspension est injectée à contre-courant de l'écoulement plasma avec un angle de  $70^\circ$  entre le jet de liquide et l'axe géométrique de la torche, Figure II-4 b). L'injecteur est situé de telle sorte que le jet de suspension impacte le bas de la sortie de tuyère de diamètre de 6 mm lorsque la torche ne fonctionne pas.

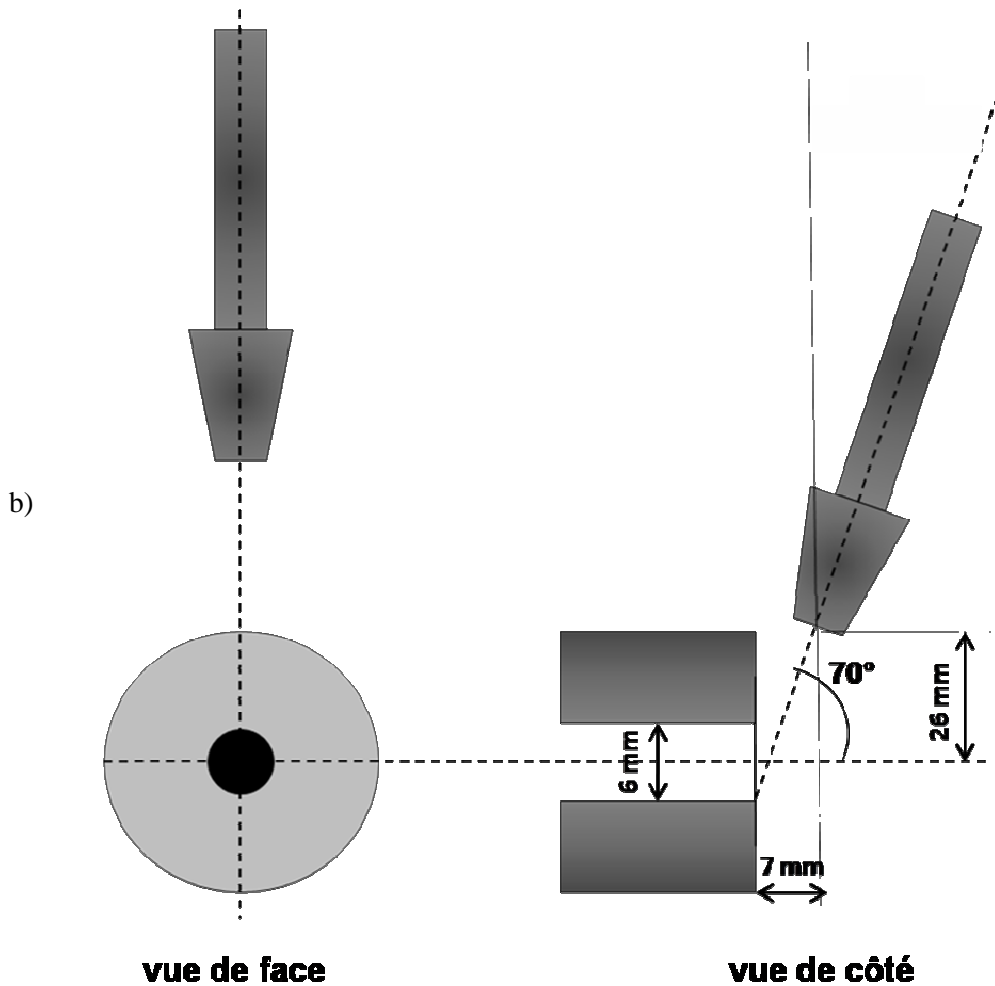
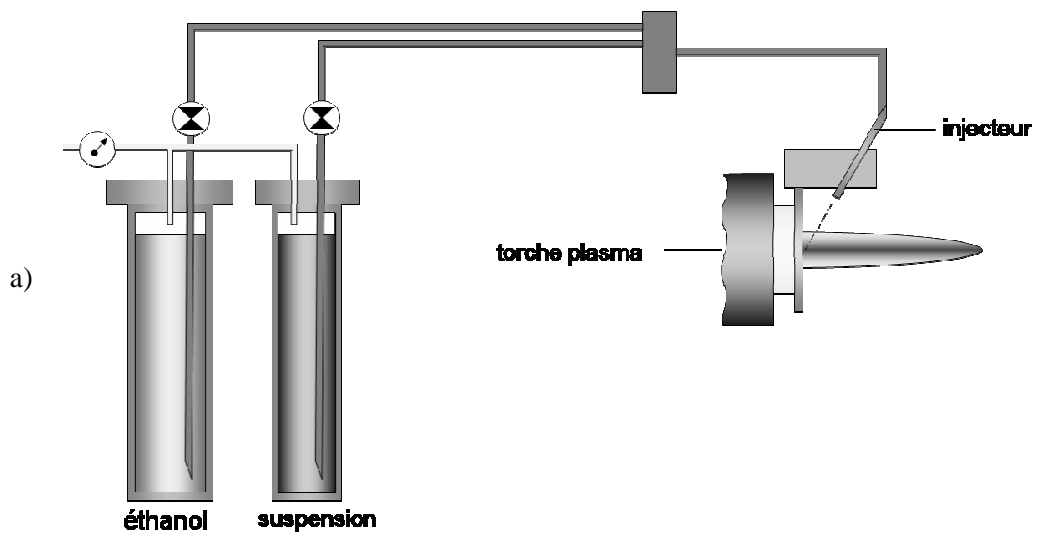


Figure II-4 : Système d'injection utilisé au laboratoire SPCTS : a) schéma du montage et b) position de l'injecteur par rapport à l'axe de la torche

Un porte-injecteur permettant d'ajuster la position d'injection en tournant autour de l'axe horizontal de la torche a été usiné pour l'injection de suspensions avec la torche TriplexPro 200.

### 1.2.2. Distributeur de poudres à lit fluidisé

Un distributeur à lit fluidisé de type 9MPE-CL20 (Sulzer-Metco, Wohlen, Suisse) a été employé pour alimenter la torche avec un débit massique ajustable et constant dans le temps (contrôle continu par pesée), Figure II-4. Le principe de fonctionnement d'un tel distributeur est basé sur la séparation du gaz porteur en deux circuits. Le premier circuit permet la mise sous pression de la trémie et conduit à la fluidisation locale de la poudre au point d'injection dans le circuit de distribution. La différence de pression entre les deux circuits permet, par effet Venturi, d'entraîner la poudre fluidisée dans le second circuit. Dans ce dernier le gaz porteur propulse la poudre vers l'injecteur. Une sole vibrante permet de limiter les agglomérations de particules au niveau de la trémie.

Les fluctuations temporelles de débit massique pour un tel système sont estimées à moins de 5% du débit massique nominale.

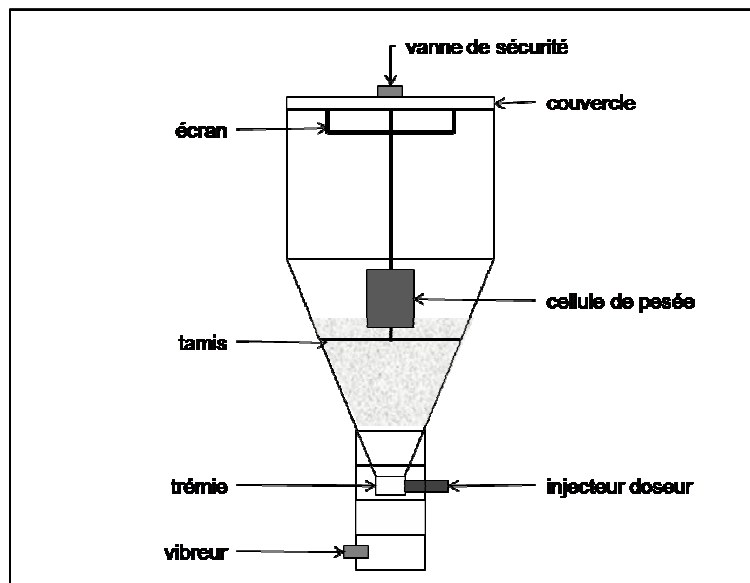


Figure II-5 : Schéma de fonctionnement de l'injecteur de poudre à lit fluidisé.

## 1.3. Éléments de diagnostic

Il est important d'avoir des moyens de contrôle de l'injection et des caractéristiques des particules en vol lors de la projection. En effet, l'injection de la suspension va influencer la morphologie des dépôts et

les températures et vitesses des particules vont donner des indications sur le mécanisme de formation des couches.

### 1.3.1. Caméras de visualisation

Le système de contrôle de l'injection de suspension dans le jet de plasma est composé de deux caméras rapides XCD-X710CR (Sony, Tokyo, Japon) :

- La première caméra (caméra 1 sur la Figure II-5) permet d'avoir une vue suivant l'axe géométrique de la torche de l'injection de suspension ("vue latérale"). Elle permet d'ajuster les conditions pour garantir la bonne pénétration du jet de suspension au sein du jet de plasma.
- La seconde caméra (caméra 2 sur la Figure II-5) permet, au moyen d'un miroir, d'avoir une vue dans le plan défini par les axes de l'injecteur et de la torche ("vue de dessous"). L'injection est considérée comme optimale lorsque le jet de plasma est divisé en deux parties égales, comme le montre la Figure II-6.

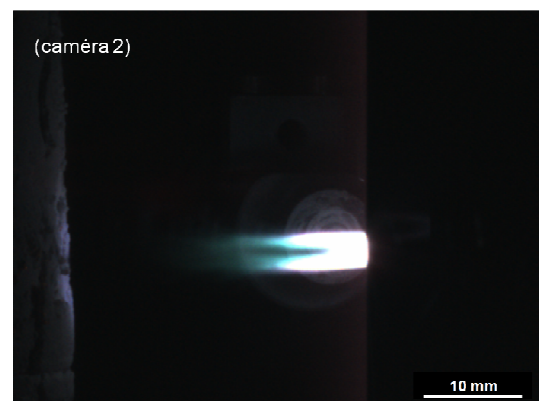
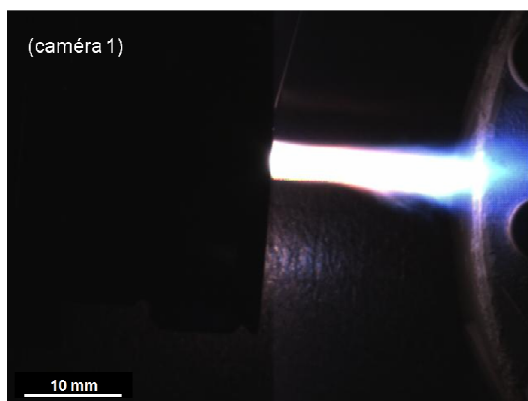
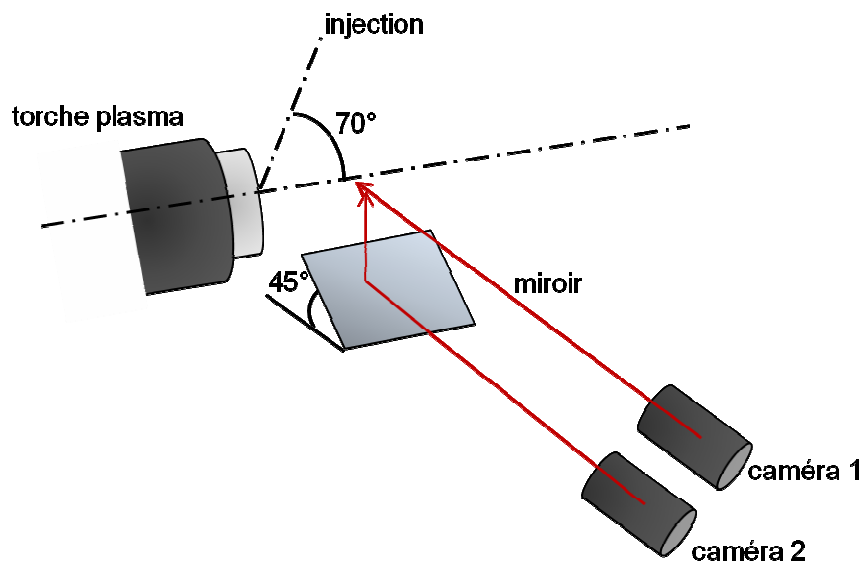


Figure II-6: Schéma du montage des caméras rapide pour le contrôle de l'injection de suspension

### 1.3.2. Diagnostic des caractéristiques des particules en vol

Le système de diagnostic Accuraspray g3 (Tecnar, St Bruno, Québec, Canada) mesure l'ensemble des caractéristiques moyennes des particules. La vitesse d'ensemble est obtenue à partir des corrélations croisées des signaux enregistrés à deux positions proches. La température de surface est acquise grâce à un pyromètre à « deux couleurs » par le calcul du rapport de l'énergie rayonnée à deux différentes longueurs d'onde ( $\lambda_1 = 750$  nm et  $\lambda_2 = 1650$  nm), en considérant les particules comme des corps gris et des émissivités identiques aux deux longueurs d'onde. Le grand volume de mesure ( $177$  mm<sup>3</sup>) ne permet pas une mesure-statistique des particules individuelles, mais permet d'accéder à une moyenne des températures et vitesses sur un grand nombre de particules (mesure d'ensemble). Une caméra CCD est associée au dispositif. Elle est placée perpendiculairement à l'axe de la torche et au jet de particules et elle permet de contrôler l'allure du panache de particules (position, largeur, distribution, intensité lumineuse). Les caractéristiques de mesures de l'Accuraspray g3 sont présentées dans le Tableau II-2.

Tableau II-2 : Caractéristiques de mesure du système Accuraspray g3

<i>volume de mesure [mm<sup>3</sup>]</i>	176,7
<i>gamme de vitesse d'ensemble [m.s<sup>-1</sup>]</i>	5 – 1200 (précision ~ 10%)
<i>gamme de température de surface des particules [°C]</i>	900 – 4000 (précision ~ 15%)

Afin de minimiser les erreurs sur les mesures, la tête de lecture doit être placée à 200 mm du panache plasma, dans l'axe de la torche, et l'injection doit être perpendiculaire à l'axe de la tête de lecture. Lors de l'utilisation du système de diagnostic avec la torche TriplexPro 200, un goniomètre a été réalisé afin de respecter les conditions géométriques précitées, Figure II-7.

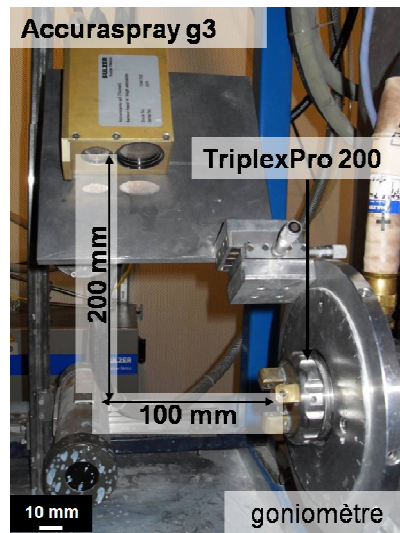


Figure II-7: Positionnement de la tête de mesure

### 1.3.3. Dispositif de mesure du flux thermique transmis au substrat

La détermination du flux thermique transmis au substrat par le plasma est effectuée par mesure calorimétrique directe. C'est une méthode simple et rapide permettant de déterminer le profil radial de densité de flux thermique et permettant de comparer différentes torches entre elles ainsi que différentes configurations opératoires d'une même torche.

Le calorimètre utilisé lors de cette étude est un calorimètre à équilibre refroidi par un circuit d'eau sous pression. La mesure des flux thermiques se fait alors en régime permanent.

Le montage réalisé est composé de deux fluxmètres concentriques, un premier de diamètre 120 mm à 60 mm et un second de diamètre 60 à 20 mm (du même ordre que le diamètre des substrats), tous les deux refroidis par des circuits d'eau sous pression indépendants, Figure II-8. Des thermocouples positionnés aux sorties d'eau et des débitmètres à flotteurs permettent de calculer le flux transmis au substrat. L'eau est introduite dans les calorimètres de telle sorte que les échanges thermiques entre les deux soient négligeables.

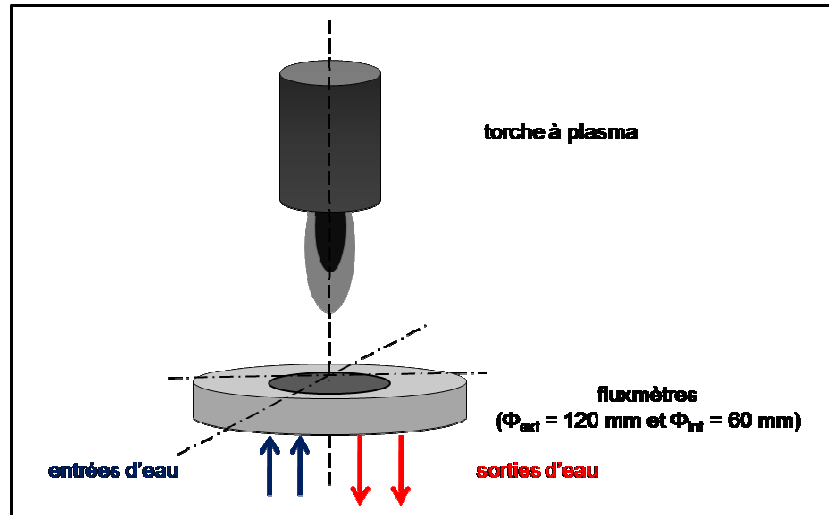


Figure II-8 : Fluxmètres concentriques

Le flux est calculé d'après l'équation de la chaleur monodimensionnelle en condition stationnaire :

$$q = \dot{m} \cdot c_{\text{eau}} \cdot \Delta T \quad (\text{Eqn. II-1})$$

Où  $q$  est la puissance transférée perpendiculairement au substrat par le jet de plasma (W),  $\dot{m}$  est le débit massique de l'eau de refroidissement ( $\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$ ),  $c_{\text{eau}}$  est la capacité calorifique de l'eau ( $4180 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ) et  $\Delta T$  la différence de température entre l'entrée et la sortie du circuit de refroidissement (K).

La densité de flux est alors exprimée suivant :

$$Q = \frac{q}{S} \quad (\text{Eqn. II-2})$$

Où  $Q$  est la densité de flux ( $\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$ ) et  $S$  la surface de la cible ( $\text{m}^2$ ) pour chaque calorimètre.

Grâce à cette mesure, il est alors possible de modéliser le profil de flux par une fonction mathématique. En première approximation le profil de flux transmis peut être assimilé à une fonction gaussienne et peut donc s'écrire en fonction du rayon de la surface d'intégration suivant :

$$Q(r) = Q_0 \cdot \exp\left(-\frac{r^2}{R_0^2}\right) \quad (\text{Eqn. II-3})$$

Où  $Q_0$  et  $R_0$  sont deux inconnues déterminées par les flux mesurés sur le montage à fluxmètres concentriques.



## 1.4. Elaboration de la suspension

Une suspension est constituée de particules solides dispersées de façon stable au sein d'un liquide grâce à un dispersant électrostérique (Beycostat C 213). La réalisation de la suspension nécessite plusieurs étapes. La suspension de zircone utilisée dans cette étude a été optimisée par Etchart-Salas [9], Tableau II-3.

Tableau II-3: Composition de la suspension de zircone partiellement stabilisée utilisée dans cette étude

	Nature	Taux de charge
<b>Particules solides</b>	Y-PSZ 001H (Unitec Ceramics, Stafford,UK) $d_{10} = 30$ nm $d_{50} = 50$ nm $d_{90} = 290$ nm	20% en masse de suspension
<b>Phase liquide</b>	Ethanol dénaturé 95% en volume	–
<b>Dispersant</b>	Beycostat C213 (CECA, Paris, France)	2,1% en masse de particules solides

Dans un premier temps, la masse de dispersant nécessaire est introduite dans un bécher. Elle est ensuite diluée dans la phase liquide sous agitation magnétique. Sous agitation constante, la poudre de zircone est ensuite ajoutée en petites quantités. Entre chaque ajout, une impulsion ultrasonore (à l'aide d'une sonde d'une puissance de 500 W) est communiquée pendant 5 secondes. Enfin, après ajout de la totalité requise de particules solides, la suspension est désagglomérée au maximum pendant plusieurs minutes grâce à la sonde ultrasonore.

## 1.5. Préparation des substrats

Les substrats utilisés dans cette étude sont en acier inoxydable 304L, dont la composition et les caractéristiques sont présentées Tableau II-4.

Tableau II-4 : Composition et propriétés du 304L [107]

<i>Dénomination</i>	Z2CN18-10
<i>Composition</i>	0,02 % carbone 17-19 % chrome 9-11 % nickel
<i>Densité</i>	7,9
<i>Coefficient de dilatation thermique [<math>K^{-1}</math>]</i>	$\sim 17.10^{-6}$
<i>Conductivité thermique à 300 K [<math>W.m^{-1}.K^{-1}</math>]</i>	14,6

Les substrats sont usinés en cylindres de 25 mm de diamètre et de 20 mm de hauteur. En projection thermique, l'adhérence du dépôt au substrat est généralement d'origine mécanique [108], la rugosité de surface va donc jouer un rôle primordial. La rugosité moyenne doit être du même ordre de grandeur que l'épaisseur des lamelles et doit être ajustée en fonction de la taille des précurseurs : la surface sera polie pour la projection de suspensions ( $R_a < 0,1 \mu m$ ) et sablée pour la projection conventionnelle ( $R_a = 2,5 \mu m$ ). Les substrats utilisés lors de la projection de suspension ont été préparés suivant le protocole décrit dans le Tableau II-5.

**Tableau II-5: Protocole de polissage des substrats 304L utilisés pour la projection de suspension**

<i>abrasif</i>	Buehler MET II  SiC Grinding paper  Φ = 305 mm  P320	Buehler MET II  SiC Grinding paper  Φ = 305 mm  P600	Buehler MET II  SiC Grinding paper  Φ = 305 mm  P1000	Buehler MET II  SiC Grinding paper  Φ = 305 mm  P2500	MICROCUT  SiC Grinding paper  Φ = 305 mm  P4000
<i>lubrifiant</i>	eau				
<i>durée de polissage [min]</i>	1,5	1,5	1,5	1,5	3
<i>vitesse de rotation du plateau [tr.min<sup>-1</sup>]</i>	300				
<i>pression par échantillon [N]</i>	20				
<i>vitesse de rotation de la tête du porte-échantillon [tr.min<sup>-1</sup>]</i>	60				
<i>rotation de la tête par rapport au plateau</i>	sens compensé				

Le protocole de préparation des substrats utilisés pour la projection de poudre est décrit dans le Tableau II-6.

**Tableau II-6 : Paramètres de préparation des substrats avant projection**

<b>Sablage au corindon</b>	
<i>granulométrie</i>	180/425 μm
<i>pression</i>	0,2 MPa
<i>angle</i>	90°
<i>distance</i>	200 mm
<i>durée</i>	5 min
<i>rugosité moyenne Ra</i>	4,5 ± 0,2 μm

La préparation des échantillons se fait quelques instants (30 min) avant la projection afin d'éviter une recontamination excessive de la surface. Avant projection, les substrats sont préchauffés avec le jet de plasma et la température de préchauffage est contrôlée par un pyromètre permettant d'intégrer les longueurs d'onde de 8 à 14  $\mu\text{m}$  (températures de 0 à 600°C) Raytek MI (Raytek Corporation, Santa Cruz, CA, Etats-Unis). La température est optimisée à 400°C en lecture sur le pyromètre afin d'éliminer les adsorbats éventuels tout en limitant le développement d'une couche d'oxydes trop importante en épaisseur qui pourrait nuire à une bonne adhérence des dépôts.

## **2. Caractérisation des poudres et des substrats**

### **2.1. Distribution des tailles par granulométrie laser**

La granulométrie permet de mesurer la répartition-statistique des tailles de particules d'un échantillon d'une poudre. La granulométrie laser est basée sur l'analyse de la tache de diffraction d'un faisceau laser passant au travers d'une poudre mise en suspension ou fluidisée. Cette mesure est très rapide, généralement fiable et automatisée ce qui représente des avantages indéniables en comparaison avec les techniques de tamisage ou de sédimentation [109].

Cette mesure est basée sur la diffraction de la lumière et sur la théorie de Fraunhofer (pour laquelle la longueur d'onde doit être de l'ordre du diamètre des particules). Lorsqu'un faisceau monochromatique éclaire une particule, on peut observer des franges de diffraction à l'infini et l'intensité et l'angle de diffraction sont alors fonction de la taille des particules. Lorsque les particules sont réparties de façon aléatoire dans l'espace et bien dispersées (milieu dilué), la figure de diffraction obtenue est formée par la somme des figures de diffraction de chaque particule. Lorsque les particules ont le même diamètre (distribution monodisperse), elles diffractent la lumière suivant une répartition de type tâche d'Airy : la taille des anneaux concentriques est fonction de la taille des particules. Par contre, lorsque les particules ont des tailles différentes, les figures de diffraction se superposent et donne une figure globale plus lissée qui dépend de la distribution des rayons des particules.

Lorsque l'onde lumineuse n'est pas complètement occultée par la particule, elle subit alors l'effet des variations des indices de réfraction entre le fluide porteur et la particule et l'effet d'absorption dans le milieu de la particule. La théorie de Mie prend en compte tous les phénomènes optiques de diffusion, absorption, réfraction et transmission. Cette théorie doit être prise en compte pour l'analyse des particules de diamètre inférieur au micromètre [110].

Le granulomètre utilisé est le Mastersizer 2000 (MALVERN Instruments, Orsay, France) qui permet de mesurer la répartition de particules de tailles comprises entre 0,02 et 2000  $\mu\text{m}$  et qui utilise deux

sources de lumière : une lumière bleue générée par une diode pour la diffusion aux grands angles et une lumière rouge ( $\lambda = 632,8 \text{ nm}$ ) générée par un laser He-Ne.

## 2.2. Rugosité des substrats et des surfaces des couches

La caractérisation de l'état de surface des substrats est réalisée par des mesures de rugosité moyenne  $R_a$ , de distance entre le pic le plus haut et le creux le plus profond du profil  $R_t$ , de facteur d'asymétrie  $S_k$  et de facteur d'aplatissement  $K_u$  du profil, paramètres évalués à l'intérieur d'une longueur de base.  $R_a$  est l'écart moyen arithmétique du profil évalué.  $R_t$  correspond à la somme de la plus grande des hauteurs de saillie du profil et de la plus grande des profondeurs de creux.  $S_k$  représente une mesure de l'asymétrie de la courbe de distribution d'amplitude (plus de pics que de creux :  $S_k > 0$  et dans le cas contraire,  $S_k < 0$ ).  $K_u$  est une mesure de l'aplatissement de la courbe de distribution d'amplitude. Ces derniers paramètres sont largement influencés par des saillies et creux isolés. Les techniques de mesures de ces paramètres sont décrites dans la norme NF EN ISO 4287 : 1998 – 12 [111].

L'appareil utilisé pour réaliser ces mesures est un stylet Surtronic 25 (Taylor Hudson, Leicester, Royaume-Uni). Les paramètres ont été calculés sur une longueur de référence de 8 mm, avec une amplitude mesurable maximale de 100  $\mu\text{m}$ . Les mesures ont été effectuées de façon aléatoire sur les échantillons, et 10 mesures ont été réalisées par échantillon.

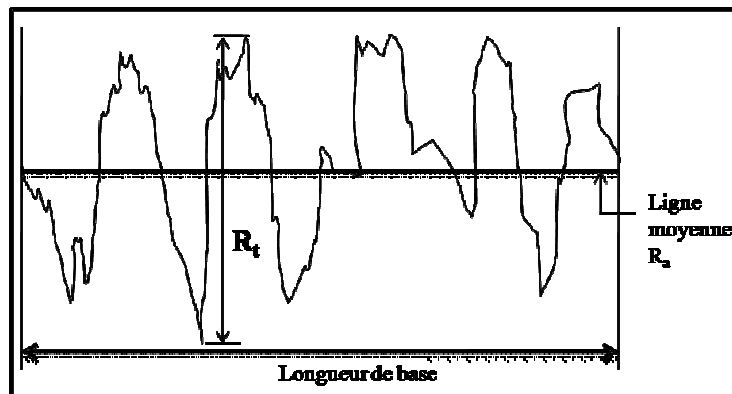


Figure II-9 : Profil d'une surface

### 3. Caractérisation des dépôts

#### 3.1. Analyse des phases par diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est la méthode couramment utilisée pour analyser les phases présentes au sein des dépôts. Cette technique peut être utilisée sur des poudres, des matériaux massifs et des films minces.

Un cristal est composé d'un empilement tri-périodique de mailles cristallines et la répétition de ces mailles forme le réseau cristallin. Le solide ainsi décrit comporte des plans réticulaires notés selon les indices de Miller (hkl).

Un matériau polycristallin comporte des particules diffractantes orientées de façon aléatoire. Ainsi, pour chaque orientation du polycristallin, une réflexion répondant à la loi de Bragg sera observée pour chaque famille de plans (hkl) [112].

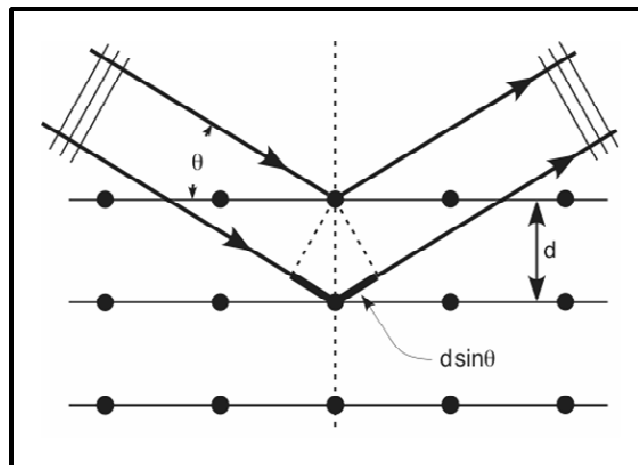


Figure II-10: Représentation schématique de la loi de Bragg

Soit une famille de plans (hkl) irradiée par un faisceau de rayons X sous un angle incident  $\theta$ , la réflexion va changer l'orientation du faisceau incident en privilégiant certaines directions  $\theta$  suivant la loi de Bragg :

$$2 d_{hkl} \sin \theta = n \lambda \tag{Eqn. II-4}$$

avec  $d_{hkl}$  distance inter-réticulaire et  $\lambda$  longueur d'onde du rayonnement X.

Le diffractomètre utilisé est un D5000 (Siemens Bruker, Karlsruhe, Allemagne) en géométrie Bragg-Brentano ( $\theta$ ,  $2\theta$ ). Quand l'échantillon fait un angle  $\theta$  par rapport au faisceau incident et qu'un de ces plans (hkl) est parallèle à sa surface, il vérifie la loi de Bragg.

Pour certains matériaux (Fe, Co, Mn) l'interaction avec un faisceau de rayons X provoque l'émission de rayons X secondaires (la fluorescence) et cette émission vient alors s'ajouter au bruit de fond et compliquer les spectres. Pour éliminer cette fluorescence, le diffractomètre est équipé d'un détecteur Sol-X (BRUKER AXS GMBH, Karlsruhe, Allemagne) constitué d'un élément Si(Li) refroidi à  $-90^{\circ}\text{C}$ . Par rapport à un détecteur classique à scintillation, ce détecteur permet de réduire le bruit de fond et d'avoir une meilleure précision angulaire (largeur à mi-hauteur, etc.). Il est donc recommandé pour notre étude où les substrats sont des aciers et les dépôts peu épais dans le cas de la projection de suspension (quelques dizaines de micromètres) alors que la pénétration des rayons X est de l'ordre de quelques dizaines de micromètres. La surface analysée est de l'ordre du micromètre carré permettant d'avoir une analyse globale des phases en présence dans le matériau. Les paramètres utilisés pour l'analyse par diffraction des rayons X sont présentés Tableau II-7.

**Tableau II-7 : Paramètres de mesure de diffraction des rayons X**

<i>longueur d'onde [Å]</i>	1,54
<i>plage angulaire [°]</i>	20-80
<i>pas de balayage [°]</i>	0,04
<i>temps de comptage [s]</i>	0,9

### **3.2. Analyse microstructurale**

La microscopie électronique considère un faisceau d'électron qui vient interagir avec la matière de l'échantillon. Plusieurs phénomènes d'interaction électron-matière sont alors possibles : les électrons peuvent interagir inélastiquement avec la matière sans perte notable d'énergie mais leur direction s'en trouve déviée. Ils peuvent aussi interagir de façon inélastique avec les électrons des atomes, ils perdent alors une partie de leur énergie et émettent un rayonnement X. Ces différents phénomènes sont représentés sur la Figure II-11.

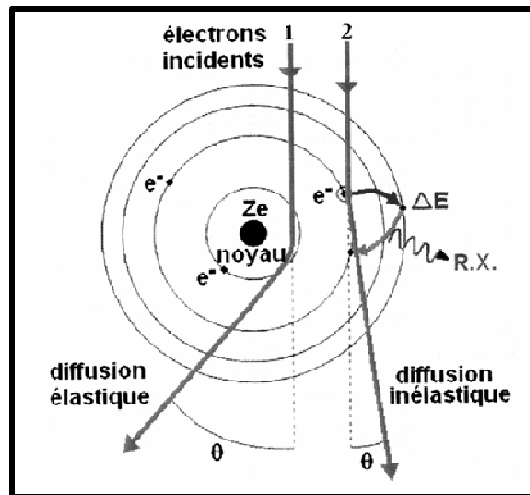


Figure II-11 : Interaction électron-atome

### 3.2.1. Structure par microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) utilise un faisceau fin d'électrons qui vient balayer la surface de l'échantillon. La synchronisation du balayage du faisceau (d'un diamètre de l'ordre de quelques nm) avec le signal reçu par le détecteur permet d'obtenir une image.

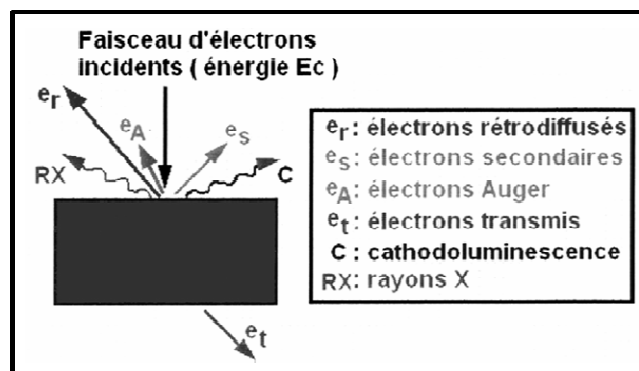


Figure II-12 : Interaction électron-matière

Les électrons secondaires proviennent du choc entre les électrons du faisceau et les atomes de l'échantillon. Ces électrons proviennent de la surface et sont donc sensibles aux variations de cette surface, ils donnent une information sur la topographie de l'échantillon.

Les électrons rétrodiffusés proviennent de l'interaction quasi élastique du faisceau d'électrons avec le noyau des atomes. Ces électrons sont sensibles à la masse atomique des éléments présents dans l'échantillon et permettent d'effectuer une cartographie chimique de l'échantillon.



Enfin les rayons X émis par un choc inélastique permettent de réaliser l'analyse de la composition de l'échantillon.

Cette technique est très utilisée car elle est rapide et non destructive si la surface polie de l'échantillon est conductrice. Si elle ne l'est pas, il faut alors la métalliser avec une fine couche (quelques dizaines de nanomètres) Au/ Pd ce qui permet l'évacuation des charges électriques à la surface de l'échantillon.

Dans un MEB classique, la source d'électrons primaires est soit un filament de tungstène soit une pointe de  $\text{LaB}_6$ , matériaux tous deux thermo-émissifs. Ces cathodes de brillance modeste permettent une résolution de quelques centaines de nanomètres.

Dans un MEB à canon à émission de champ (MEB-FEG) la cathode métallique est en forme de pointe très fine (de l'ordre de micromètre) à laquelle est appliquée une forte tension (plusieurs kV). Les électrons sont alors extraits de la cathode par effet tunnel. Cette cathode permet d'obtenir des brillances importantes et des résolutions de l'ordre de quelques nanomètres.

Les observations de ces travaux ont été réalisées par un MEB PHILIPS XL30 (Koninklijke Philips Electronics N.V., Pays Bas) et par un MEB-FEG Jeol 7600 F (JEOL, Tokyo, Japon).

L'observation microscopique nécessite une préparation minutieuse des surfaces des échantillons. L'objectif de la préparation métallographique des échantillons est d'obtenir un échantillon représentatif, sans rayures ni artefacts de polissage, et plan pour une représentation à fort grandissement sans affaissement des bords.

Plusieurs étapes sont nécessaires à cette préparation : le tronçonnage, l'enrobage, le pré-polissage et enfin le polissage.

- Le tronçonnage a pour but d'obtenir un échantillon représentatif plan et de limiter les déformations. Plusieurs meules sont disponibles pour un tronçonnage abrasif sous eau, des meules résinoïdes pour des aciers bas carbone ou des meules diamantées pour des matériaux de dureté plus élevée. Il est recommandé d'utiliser une vitesse de coupe lente ( $2,5 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ ). La tronçonneuse utilisée est la tronçonneuse IsoMET 4000 BUEHLER (Buehler GmbH, Düsseldorf, Allemagne).
- L'enrobage permet de manipuler facilement l'échantillon et d'obtenir des bords nets. L'enrobage des échantillons se fait par imprégnation sous basse pression avec une résine époxy thermodurcissable (Epoxy Thin et Epoxy Hardener, BUEHLER). L'imprégnation permet de renforcer le matériau par un remplissage des pores ouverts. Cela a ainsi l'avantage de limiter les artefacts de préparation.

- Le pré-polissage a pour but de faire disparaître les dommages et les déformations de la surface et d'obtenir une surface plane. Le pré-polissage est réalisé à l'aide de papiers SiC de dimension de particules décroissantes sous lubrification à l'eau.
- Enfin le polissage permet de faire disparaître les dommages et les déformations de la surface mais il permet aussi d'obtenir un échantillon plan avec un poli spéculaire (miroir). Le polissage est réalisé avec la polisseuse semi-automatique PowerPro 4000 et des tapis diamantés (BUEHLER).

Le protocole de tronçonnage est présenté dans le Tableau II-8 et le protocole de polissage en Tableau II-9.

**Tableau II-8 : Protocole de tronçonnage**

<i>Matériaux</i>	<i>Meule</i>	<i>Vitesse de rotation (tr.min<sup>-1</sup>)</i>	<i>Vitesse d'avance (mm.min<sup>-1</sup>)</i>
<b><i>Couches de projection thermique sur inox 304L</i></b>	Abrasive cut-off wheels 11-4207-010 (Buehler GmbH, Düsseldorf, Allemagne)	4000	2,5
<b><i>Résines thermodurcissables avec les couches de projection thermiques</i></b>	Diamond wafering blade Series 15LC diamond (Buehler GmbH, Düsseldorf, Allemagne)	2500	2,5

**Tableau II-9 : Protocol de polissage des échantillons enrobés**

<i>étapes</i>	<i>planéité</i>					<i>polissage</i>	
<i>disque</i>	-	-	-	-	-	non tissé type Texmet 1500 (Buehler GmbH, Düsseldorf, Allemagne)	tissé type Trident (Buehler GmbH, Düsseldorf, Allemagne)
<i>abrasif</i>	Buehler MET II SiC Φ = 305 mm P320	Buehler MET II SiC Φ = 305 mm P600	Buehler MET II SiC Φ = 305 mm P1000	Buehler MET II SiC Φ = 305 mm P2500	MICROCUT SiC Φ = 305 mm P4000	Metadi Suprême (Buehler GmbH, Düsseldorf, Allemagne)	Metadi Suprême (Buehler GmbH, Düsseldorf, Allemagne)
<i>lubrifiant</i>	eau					suspension aqueuse de particules monocristallines de diamant de 3 μm de taille moyenne	Suspension aqueuse de particules monocristallines de diamant de 1 μm de taille moyenne
<i>durée de polissage [min]</i>	1,5	1,5	1,5	1,5	3	3	3
<i>vitesse de rotation du plateau [tr.min<sup>-1</sup>]</i>	300						
<i>pression par échantillon [N]</i>	20					10	
<i>vitesse de rotation de la tête [tr.min<sup>-1</sup>]</i>	60						
<i>sens de rotation de la tête</i>	compensé						

### **3.2.2. Structure par microscopie électronique en transmission**

La microscopie électronique en transmission implique de considérer des échantillons suffisamment fins ( $\sim 1 \mu\text{m}$ ) pour permettre la transmission des électrons au travers de ceux-ci. Cette méthode permet d'obtenir des informations structurales et chimiques pertinentes à l'échelle nanométrique sur le matériau observé. Le microscope utilisé pour ces travaux est de type JEOL 2010 (JEOL, Tokyo, Japon) qui peut travailler avec une tension d'accélération maximale de 200 keV.

Les électrons produits par la source sont accélérés dans un champ de potentiel puis focalisés sur l'échantillon par une série de lentilles condensatrices. Le faisceau produit est alors quasi-parallèle et monocinétique lorsqu'il arrive sur l'échantillon. Après interaction entre le faisceau et le matériau, il apparaît un faisceau transmis et un ou plusieurs faisceaux diffractés. L'ensemble de ces faisceaux converge vers le plan focal image de la lentille objectif. La trace des points dans le plan focal de ces faisceaux donne alors le diagramme de diffraction de l'échantillon.

Un système de lentilles permet ensuite de visualiser soit l'image de la première image, soit l'image du plan focal image (c'est le diagramme de diffraction).

Il est possible également d'observer des contrastes avec ce type d'appareil. Les contrastes sont de différentes natures :

- le contraste d'absorption : le rayonnement est absorbé de façon sélective par les différentes phases composant le matériau étudié. Les atomes les plus lourds ( $Z$  important) vont absorber plus le rayonnement que les atomes légers ( $Z$  faible) ;
- le contraste de diffraction : un diaphragme est introduit dans le plan focal image de la lentille objectif et permet de sélectionner les rayons qui composent l'image. Cette sélection permet le contraste, la sélection du faisceau transmis (image en champ clair), de faire apparaître en champ clair les phases qui ne diffractent pas, alors que la sélection d'un faisceau diffracté (image en champ sombre) permet de mettre en évidence les zones diffractantes.

Un système de microanalyse à dispersion d'énergie (EDS) permet également de caractériser la composition et la distribution des éléments chimiques dans l'échantillon sur une surface de l'ordre du micromètre carré.

### 3.3. Porosité des couches

La porosité d'un matériau, les dépôts élaborés dans le cadre de ces travaux par exemple, correspond à l'ensemble des cavités, fissures et délaminations formées soit lors de l'empilement des lamelles lors de la construction du dépôt, soit lors de son refroidissement après élaboration (par relaxation des contraintes résiduelles). La porosité des dépôts, exprimée en pour cent, peut évoluer lorsqu'ils sont soumis aux conditions thermomécaniques de service (contraintes statiques ou cycliques, cycles thermiques, etc.).

La porosité peut être fermée (par exemple, des cavités isolées au sein de la matrice) mais très souvent, ces éléments constitutifs forment un réseau interconnecté complexe, débouchant à la surface du dépôt (la porosité est alors dite ouverte) et parfois également à l'interface substrat-dépôt (la porosité est alors dite connectée au substrat).

La Figure II-13 illustre schématiquement ces différentes porosités.

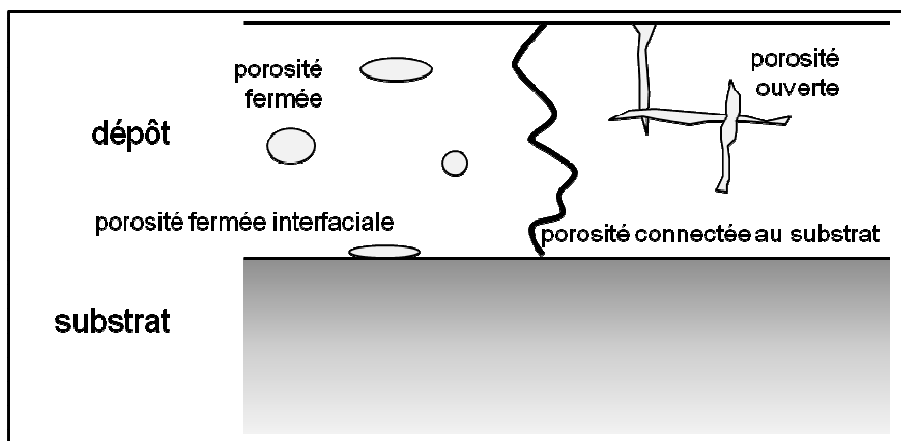


Figure II-13 : Les différents types de pores présents dans un dépôt élaboré par projection thermique

Bien entendu, la porosité d'un dépôt modifiera ses propriétés (propriétés apparentes) par rapport à celles du matériau massif constituant sa matrice (propriétés intrinsèques). Cela sera le cas de ses propriétés mécaniques, son élasticité notamment, et de ses propriétés thermiques, comme sa diffusivité thermique, mais également du caractère plus ou moins perméable du dépôt. C'est donc là une caractéristique primordiale pour l'anode et pour l'électrolyte d'un EHT (cf. Chapitre 1). Il existe de multiples méthodes permettant d'adresser la porosité des couches. Celles-ci sont basées sur la mesure de ses effets sur des caractéristiques physiques, chimiques, mécaniques, électriques, etc., des dépôts, aucune d'entre elle ne permet cependant de quantifier l'intégralité des caractéristiques du réseau poreux (discrimination par famille de pores). C'est pourquoi il convient d'associer plusieurs méthodes dès lors qu'il s'agit d'évaluer la porosité de dépôts élaborés par projection thermique.

Seules les méthodes utilisées dans ce travail sont présentées à la suite.

### **3.3.1. Par pycnométrie à Hélium**

Le principe de la mesure par pycnométrie à Hélium consiste à adsorber les atomes d'Hélium à la surface libre des pores ouverts d'un échantillon. Les atomes de gaz forment alors une monocouche. Cette mesure permet d'accéder au volume "vrai" de l'échantillon et ainsi à sa masse volumique. Par comparaison avec la masse volumique théorique, il est donc possible de remonter au taux de porosité fermée du dépôt. Cette méthode présente l'avantage d'être non-destructive et d'avoir une haute résolution, de l'ordre de la taille des atomes d'Hélium (rayon atomique de 1,28 Angstroms). Cette technique est largement répandue et a déjà fait ses preuves pour caractériser la porosité de couches céramiques projetées par APS [113].

L'appareil utilisé dans cette étude pour ces mesures est de type AccuPyc 1330 (Micromeritics, Norcross, GA, USA). Les échantillons doivent avoir une masse suffisante (~ 0,5 g) et les mesures sont répétées deux fois.

### **3.3.2. Par diffraction des rayons X aux très faibles angles**

En raison de sa très haute résolution (théoriquement inférieure à l'Angstrom), la diffraction des rayons-X aux très faibles angles sous rayonnement synchrotron a été utilisée pour quantifier la porosité des dépôts réalisés par projection thermique de suspensions. Des travaux préliminaires ont en effet indiqué l'inadéquation d'autres méthodes plus conventionnellement mises en œuvre (analyse d'image et protocoles stéréologiques, méthodes électrochimiques, etc.), en raison notamment d'une résolution trop limitée. Le principe de la mesure et la préparation des échantillons sont décrits dans ce paragraphe.

#### **3.3.2.1. Principe de la mesure**

La diffraction aux très faibles angles (USAXS Ultra Small Angle X-ray Scattering) est une méthode d'analyse non-destructrice dans laquelle la diffusion élastique d'un rayonnement X due aux inhomogénéités d'absorption (donc généralement de densité) dans l'échantillon est enregistrée aux très faibles angles ( $2\theta < 6^\circ$ ).

Cette méthode permet d'obtenir des informations sur la taille, la forme, le volume et la surface totale des éléments diffractant ainsi qu'éventuellement dans certains cas leur distribution spatiale [114].

Cette méthode repose sur l'analyse de la déviation d'un faisceau de rayons X transmis après interaction avec les électrons présents à la surface des pores dans le matériau à analyser. L'intensité des rayons X diffractés est calculée en fonction du vecteur de diffraction  $q_d$ , relié à l'angle de diffraction  $2\theta$  et à la longueur d'onde du rayonnement suivant :

$$q_d = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda} \quad (\text{Eqn. II-8})$$

avec  $\lambda$  la longueur d'onde du rayonnement (m).

En comparaison avec les autres méthodes d'analyse, la diffraction des rayons X aux très faibles angles permet d'étudier une large gamme de tailles de pores (de 1 Å à 100 μm).

Les mesures USAXS ont été réalisées sous rayonnement synchrotron, au sein du laboratoire Advanced Photon Source à Argonne National Laboratory (Argonne, Illinois, USA) par le Docteur Jan ILAVSKY (APS, Argonne) et Antoine BACCIOCHINI (SPCTS, Limoges). L'énergie du faisceau utilisé est d'environ 17 keV, ce qui correspond à la longueur d'onde des photons d'environ 0,775 Å. À cette énergie, l'oxyde de zirconium stabilisé apparaît transparent aux photons jusqu'à une épaisseur de l'ordre d'une centaine de micromètres et permet donc une analyse par transmission des dépôts.

L'analyse de l'intensité diffractée est effectuée avec le code IRINA Pro et dépend du modèle géométrique choisi pour la forme des porosités, [124]. Le modèle géométrique a été choisi d'après les observations microscopiques des dépôts en fracture au MEB-FEG, Figure II-14. Ces observations justifient le choix d'un modèle sphérique plutôt qu'un modèle linéaire (fissures ou délaminations).

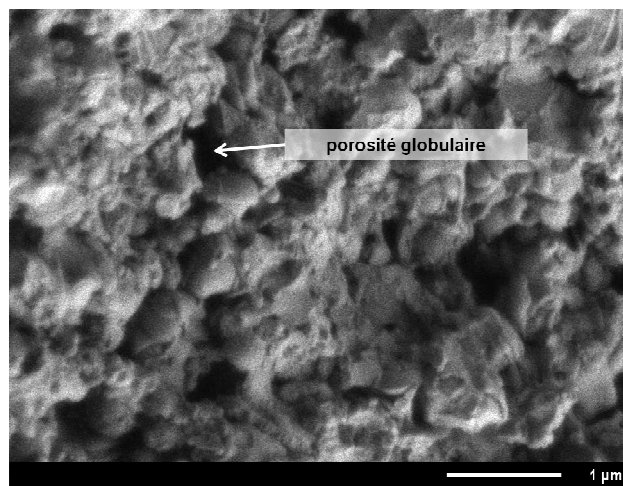


Figure II-14 : Vue MEB-FEG d'un dépôt SPS en fracture

L'erreur commise sur la mesure est de l'ordre de 0,1 % en valeur absolue. L'erreur principale sur le taux de porosité dépend donc principalement du modèle géométrique utilisé.

### **3.3.2.2. Préparation des échantillons**

La mesure de diffraction des rayons X aux très faibles angles est une mesure en transmission. Le dépôt à analyser doit être autoporté et avoir une épaisseur maximale de 100 µm. Les dépôts ont donc été réalisés par projection de suspension sur des substrats métalliques de type acier 2C22 qui ont été éliminés dans un second temps par une attaque acide. Les acides utilisés doivent, bien entendu, présenter une neutralité par rapport aux matériaux étudiés (dans cette étude la zircone partiellement stabilisée à l'yttrine).

Dans ce cas présent, les dépôts sur leur substrat sont plongés dans un mélange d'acide : 50 % vol. d'acide nitrique HNO<sub>3</sub> à 65% et 50 % vol. d'acide chlorhydrique à 36% pendant plusieurs heures. Les dépôts autoportés sont ensuite rincés abondamment à l'eau afin d'éliminer les traces d'acides, puis ils sont découpés en carrés de 5 mm × 5 mm. Les dépôts sont alors collés sur un adhésif transparent donc l'effet (absorption) sera soustrait des mesures.

## **3.4. Caractérisation des propriétés fonctionnelles**

### **3.4.1. Mesure de taux de fuite**

La mesure de perméabilité d'un matériau consiste à déterminer la perte de charge  $\Delta p$ , ou perte d'énergie potentielle, apparaissant lors de l'écoulement d'un fluide au travers d'un matériau poreux. L'écoulement d'un gaz à faibles vitesses au travers d'un matériau est décrit par un régime laminaire dans lequel les pertes d'énergie sont essentiellement dues à la viscosité dynamique du matériau.

Pour un écoulement fluide en régime laminaire, l'équation qui relie le gradient de pression au débit de gaz est décrite par la loi de Darcy :

$$Q_f = \frac{\Psi}{\mu} A \frac{\Delta p}{e} \quad (\text{Eqn. II-9})$$

$\Delta p$  est la perte de charge de l'écoulement entre l'amont et l'aval (Pa),  $e$  est l'épaisseur de l'échantillon (m),  $Q_f$  est le débit volumique du fluide traversant le milieu poreux (m<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup>),  $A$  est la surface utile de l'échantillon (m<sup>2</sup>),  $\mu$  est la viscosité moléculaire du fluide (Pa.s),  $\psi$  est le coefficient de perméabilité visqueuse du milieu ou perméabilité (m<sup>2</sup>).

Le principe de la mesure consiste à appliquer à l'échantillon plusieurs débits forcés d'air (sous des pressions de 300, 500 et 1000 kPa) et à mesurer les pertes de charge résultantes. La face avale de l'échantillon est laissée à la pression atmosphérique.



Le banc de mesure utilisé est représenté schématiquement sur la Figure II-15.

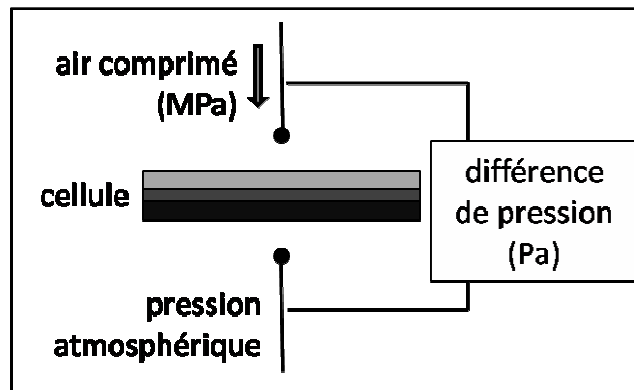


Figure II-15: Schéma du banc de mesure de taux de fuite

La perméabilité visqueuse ne peut être déterminée par le calcul mais par une régression linéaire de la courbe  $\frac{Q}{A} \cdot \eta = f\left(\frac{\Delta p}{e}\right)$ , dont la pente est proportionnelle à la perméabilité visqueuse. Cette courbe doit être forcée au passage par le point (0 ;0) pour respecter la signification physique du phénomène : lorsque le débit est nul, la perte de charge mesurée doit être nulle.

Le taux de fuite est calculé par mesure du flux gazeux passant dans le temps, Eqn II-10 :

$$Q_g = \frac{\Delta p \times V}{\Delta t} \quad (\text{Eqn. II-10})$$

Avec  $Q_g$  le flux gazeux (hPa.L/s),  $\Delta p$  la chute de pression et  $\Delta t$  l'intervalle de temps. Le taux de fuite est en fait le rapport entre le flux gazeux et la surface de passage  $A$ .

### 3.4.2. Microdureté

Le principe de la mesure de dureté par pointe Vickers consiste à appliquer une pointe normalisée de base carrée et d'angle au sommet de  $136^\circ$  sur le matériau à tester sous une pression donnée. L'empreinte laissée par la pointe sur le matériau a donc la forme d'un carré. En mesurant sa diagonale il est possible de déterminer la dureté Vickers d'après la relation :

$$HV = 1854,4 \cdot \frac{P}{d_{emp}^2} \quad (\text{Eqn. II-11})$$

avec HV la dureté Vickers (MPa),  $p$  la force appliquée (N) et  $d_{emp}$  la diagonale de l'empreinte (m<sup>2</sup>).

Dans cette étude un microduromètre PRESI MX3 (PRESI, Brie et Angonnes, France) a été utilisé pour les mesures de dureté Vickers. Ce système permet de faire des mesures sous des charges allant de 1 mN à 19 N (1 gf à 2 kgf) Afin de tester un volume caractéristique d'échantillon, 25 empreintes Vickers ont été réalisées par échantillon et réparties de façon aléatoire sur la surface en coupe. Ce nombre d'essais a été optimisé de façon à minimiser la variabilité de la mesure. Enfin, les valeurs de dureté ont été analysées par statistiques de Weibull dont le principe est rappelé en annexe 2.

### **III. ELECTROLYTE**



### III. Electrolyte

Ce chapitre concerne l'élaboration par projection thermique de suspensions (Suspension Plasma Spraying, SPS) d'une couche mince ( $<50 \mu\text{m}$ ) nanostructurée de zircone partiellement stabilisée à l'yttrine,  $\text{ZrO}_2$ -13 % masse  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (YSZ) pour l'électrolyte d'un électrolyseur à haute température (EHT).

Le cahier des charges d'un tel système impose une porosité ouverte totale aussi faible que possible pour garantir un taux de fuite à l'air inférieur à  $10^{-4} \text{ MPa.L/s.m}^2$ . Les structures nanométriques améliorent les propriétés de conduction ionique, mais elles permettent aussi de diminuer la taille des défauts d'empilement, ce qui pourrait permettre d'atteindre ainsi des taux de fuite inférieurs à ceux obtenus avec les couches microstructurées ( $\sim 0,03 \text{ Pa.L/s}$  [50]).

Le travail a donc consisté d'abord à réaliser des dépôts denses nanostructurés par projection plasma de suspensions, et en premier lieu à optimiser les paramètres cinématiques avec l'utilisation d'une torche fabriquée au laboratoire avec laquelle une expérience préalable existait. Le but du programme étant de proposer un modèle d'EHT industrialisable, un tel système de projection n'est pas nécessairement le mieux adapté. C'est pourquoi les paramètres de projection ont été transposés dans un second à une torche industrielle F4MB (Sulzer Metco, Wohlen, Suisse) de meilleur rendement thermique et mieux adaptée à une utilisation industrielle. Cependant l'accrochage de l'arc à l'anode fluctue beaucoup, en particulier avec les gaz diatomiques, ce qui génère des fluctuations relatives de tension ( $\Delta V/V_m$ ) pouvant atteindre 100% et donc néfastes à la construction de dépôts denses. De nouvelles torches permettent de diminuer ces fluctuations, comme la torche TriplexPro 200 (Sulzer Metco, Wohlen, Suisse). Cette torche possède un gainage de la colonne d'arc par des segments isolés en amont de l'anode, ce qui permet d'augmenter la longueur de l'arc (augmentation de  $V_m$ ) sans pour autant modifier  $\Delta V$  et donc réduisant le rapport  $\Delta V/V_m$ . Il convient cependant, avant la réalisation des dépôts avec ce système, de caractériser la torche.

La stratégie expérimentale pour la réalisation de l'électrolyte est décrite plus précisément Figure III-1.

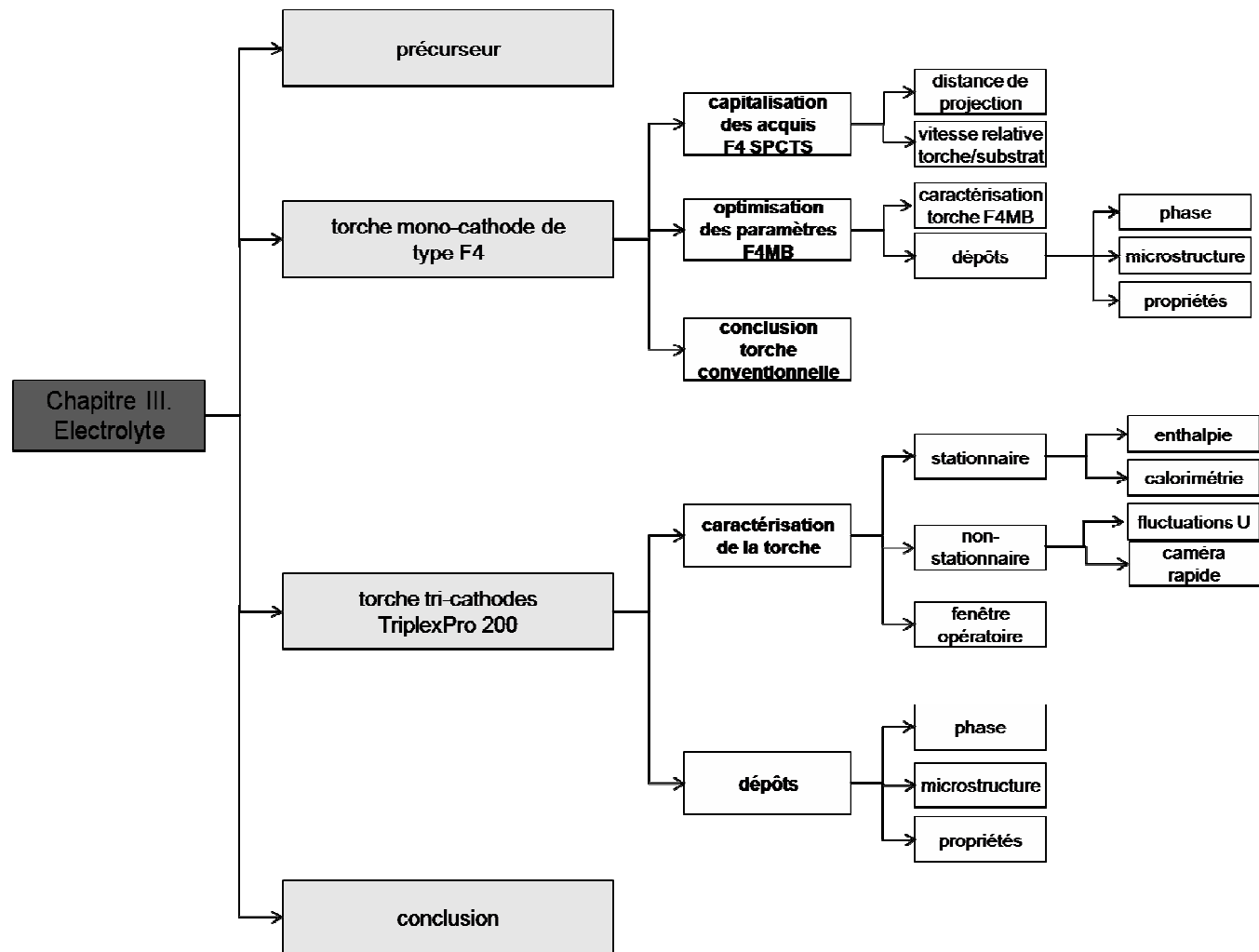


Figure III-1 : Stratégie expérimentale pour la réalisation de l'électrolyte

# 1. Précurseur

Le précurseur utilisé dans cette étude est composé de grains denses de géométrie anguleuse, réalisés par attrition, Figure III-2 a). Cette poudre est commercialisée sous le nom UC001-H par la société Unitec Ceramic (Stafford, Royaume-Uni). Le précurseur est un composé de zirconne totalement stabilisé à l'yttrine (YSZ) (13 % en masse), il comprend principalement la phase cubique (phase stabilisée par l'yttrine) et un peu de phase tétragonale métastable, Figure III-2 b).

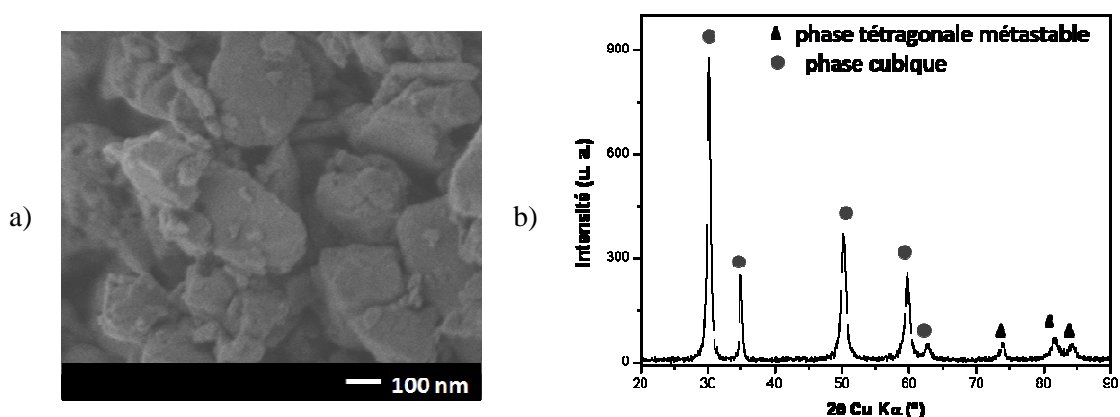


Figure III-2 : Analyse du précurseur UC001-H : a) micrographie d'ensemble au MEB-FEG, b) diffractogramme des rayons X

La distribution granulométrique de la poudre montre que le précurseur est en majorité composé de particules de taille inférieure au micromètre : les données granulométriques sont  $d_{10} = 30$  nm,  $d_{50} = 50$  nm et  $d_{90} = 290$  nm. En raison du diamètre médian de 50 nm, la distribution granulométrique a été réalisée par rapport au nombre de particules, Figure III-3. Celle-ci montre l'existence de particules de taille supérieure à 150 nm qui correspondraient à des agglomérats de particules élémentaires.

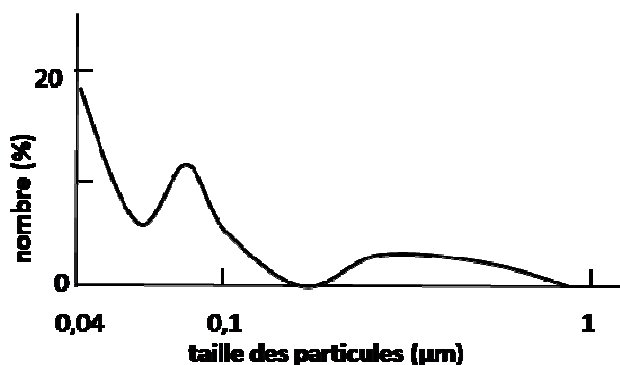


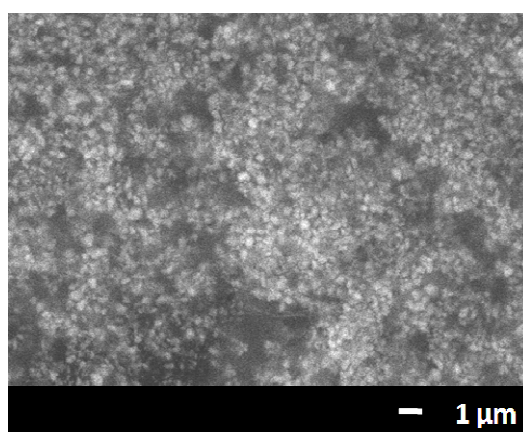
Figure III-3: Distribution granulométriques du précurseur UC001-H

La suspension utilisée dans cette étude a été optimisée dans des travaux précédents, notamment par la mesure de la viscosité [9]. Les particules solides ont été mises en suspension dans de l'éthanol qui nécessite moins d'énergie que l'eau à vaporiser ( $c_{p(\text{eau})} = 2,3 \times 10^6 \text{ J.kg}^{-1}$  et  $c_{p(\text{Et-OH})} = 0,87 \text{ J.kg}^{-1}$ ). Le dispersant utilisé est un di-ester phosphorique qui permet une dispersion aussi bien stérique qu'électrostatique, il est fabriqué par la société CECA S.A. (Paris, France) sous le nom de Beycostat C213.

**Tableau III-1 : Composants de la suspension de Y-PSZ**

<i>paramètre</i>	<i>valeur</i>
<i>phase liquide</i>	éthanol dénaturé 95%
<i>taux de charge</i>	20% massique
<i>proportion de dispersant</i>	2,1% en masse par rapport à la poudre

Le MEB-FEG permet de travailler en mode cryogénique, cette méthode permet ainsi de figer un liquide grâce à un flux d'azote liquide sous forte pression (plusieurs atmosphères), le surplus de liquide étant ensuite éliminé par une montée en température. La dispersion des particules, représentative de celle au sein de la suspension, au sein de la phase liquide peut alors être observée. De la Figure III-4, il est possible de déduire que la suspension préparée dans les conditions optimisées est bien dispersée, aucun agrégat étant visible. Les particules solides devraient donc être réparties de manière homogène dans les gouttelettes liquides au sein du jet de plasma, l'une des conditions nécessaires à l'élaboration de couches homogènes.



**Figure III-4: Micrographie au MEB-FEG en mode cryogénique de la suspension optimisée de Y-PSZ**



## 2. Torche mono-cathode

Les premières couches de zircone réalisées par projection plasma de suspensions ont été élaborées avec une torche réalisée au laboratoire, dite torche “SPCTS”, dont la géométrie est proche des torches PTF4 (Sulzer Metco, Wohlen, Suisse). Dans le but d’une future application industrielle, les paramètres ont ensuite été adaptés à la torche F4MB (Sulzer Metco, Wohlen, Suisse) largement utilisée dans l’industrie.

### 2.1. Capitalisation des acquis

Les paramètres de départ ont été choisis d’après les travaux de R. Etchart-Salas en ce qui concerne les paramètres de puissance [9] et de O. Tingaud [10] en ce qui concerne certains paramètres cinématiques et sont présentés dans le Tableau III-2.

Tableau III-2 : Paramètre de projection plasma de la suspension de Y-PSZ avec une torche “SPCTS”

<i>paramètre</i>	<i>valeur</i>
<i>diamètre en sortie de tuyère [mm]</i>	6
<i>débit volumique d’argon [L.min<sup>-1</sup>]</i>	30
<i>débit volumique d’hélium [L.min<sup>-1</sup>]</i>	30
<i>intensité du courant d’arc [A]</i>	600
<i>enthalpie massique du plasma [MJ.kg<sup>-1</sup>]</i>	12
<i>pas de recouvrement [mm.passe<sup>-1</sup>]</i>	10
<i>diamètre de l’injecteur de suspension [μm]</i>	150
<i>pression d’injection [MPa]</i>	0,5
<i>débit massique de suspension [g.min<sup>-1</sup>]</i>	24

Il s’est agit en premier lieu d’optimiser la vitesse relative torche–substrat et la distance de projection (définie comme la distance entre le dernier plan géométrique de la torche et la surface du substrat à revêtir) optimales pour la réalisation de dépôts de Y-PSZ.

### 2.1.1. Vitesse relative torche/substrat

Tout d'abord, trois vitesses de projection ont été sélectionnées et testées pour une distance de projection constante de 30 mm et avec 30 passages devant la torche devant le substrat. La vitesse de projection est définie par la vitesse relative entre la torche et l'échantillon. Traditionnellement en projection plasma APS, elle est de  $1 \text{ m.s}^{-1}$ , une telle vitesse permettant de limiter le flux thermique apporté par le plasma au substrat [115]. Deux autres vitesses encadrant cette dernière ont aussi été testées :  $0,5$  et  $1,5 \text{ m.s}^{-1}$ . La Figure III-5 : Micrographies MEB des coupes polies des dépôts réalisés avec une vitesse relative torche / substrat : a) de  $0,5 \text{ m.s}^{-1}$ , b) de  $1 \text{ m.s}^{-1}$  et c) de  $1,5 \text{ m.s}^{-1}$  expose les micrographies des coupes polies des dépôts réalisés avec ces différentes vitesses. Pour une faible vitesse de projection ( $0,5 \text{ m.s}^{-1}$ ), le dépôt présente de nombreuses fissures thermiques, Figure III-5 a), ce qui peut être expliqué par le temps d'éclairement plus important du substrat par le plasma. Ceci induit des contraintes thermiques imposées au dépôt en construction beaucoup plus importantes et favorise l'apparition de ces fissures. En revanche le dépôt réalisé à une vitesse de projection plus élevée ( $1,5 \text{ m.s}^{-1}$ ) semble plus poreux sur la micrographie de la Figure III-5 c). Tingaud suppose qu'aux vitesses de projection élevées, les particules non-traitées ou mal traitées ne sont pas éliminées au niveau de la couche limite et participent donc aux défauts d'empilements de la couche [10]. Cet effet permettrait donc d'expliquer la plus forte porosité apparente du dépôt réalisé à une vitesse de  $1,5 \text{ m.s}^{-1}$ . La vitesse de projection choisie pour la suite des travaux est de  $1 \text{ m.s}^{-1}$  car elle semble permettre d'obtenir le dépôt le plus dense, Figure III-5 b), avec les paramètres opératoires considérés.

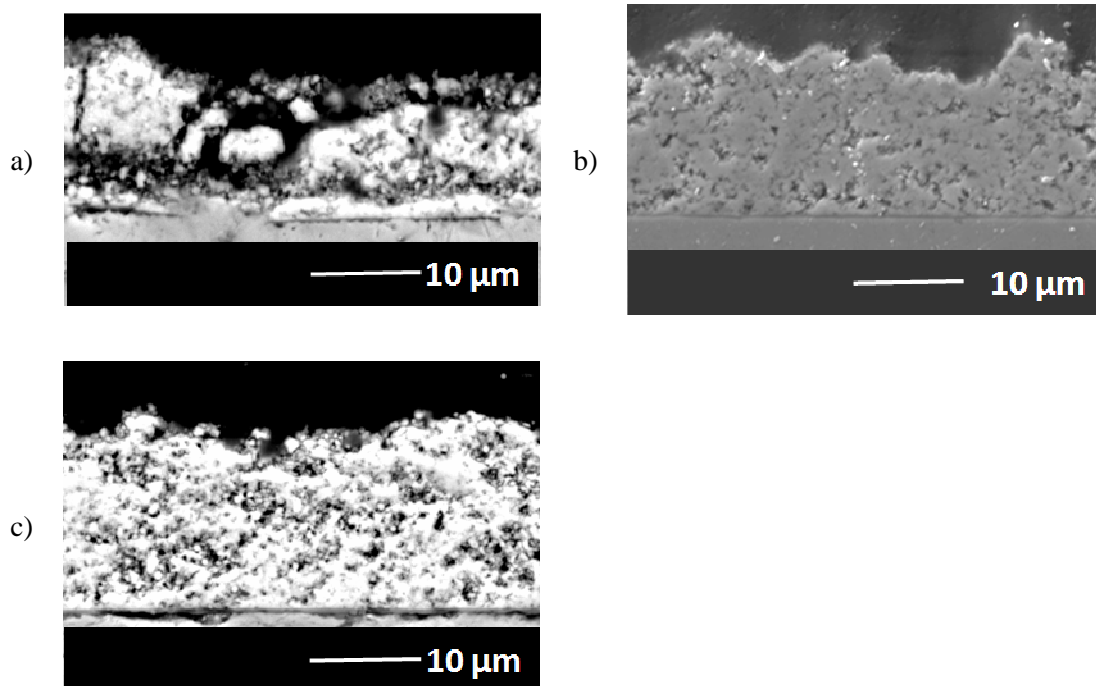


Figure III-5 : Micrographies MEB des coupes polies des dépôts réalisés avec une vitesse relative torche / substrat : a) de  $0,5 \text{ m.s}^{-1}$ , b) de  $1 \text{ m.s}^{-1}$  et c) de  $1,5 \text{ m.s}^{-1}$

Il faut cependant noter que les artefacts de polissage ne permettent pas une quantification de la porosité des dépôts. De plus la résolution du MEB ne permet pas de voir des porosités d'une taille inférieure à 80 nm.

### **2.1.2. Distance de projection**

Trois distances de projection ont été testées avec une vitesse de projection de  $1 \text{ m.s}^{-1}$  et avec 30 passages de la torche devant les échantillons. La distance de projection est définie comme la distance entre le dernier plan géométrique de la torche et le substrat. Si les distances classiques en projection conventionnelle sont de l'ordre de 100 mm, elles sont nettement diminuées en projection de suspensions du fait des faibles inerties cinétiques et thermiques des particules de petite taille. Les distances testées sont donc comprises entre 30 et 50 mm suite à des premiers travaux d'optimisation. Les distances de projection inférieures à 30 mm n'ont pas été testées du fait du flux thermique important relevé (de l'ordre de  $40 \text{ MW.m}^{-2}$ ) par R. Etchart-Salas [9].

#### **2.1.2.1. Observations microscopiques**

La Figure III-6 présente les micrographies des coupes polies des dépôts réalisés dans les conditions citées. Si aucune fissure ou porosités n'est observable à la résolution de l'image (80 nm), l'épaisseur du dépôt varie avec la distance de projection. Les épaisseurs moyennes sont ainsi comprises entre 8 et 20  $\mu\text{m}$  (correspondant à des épaisseurs moyennes déposées par passe variant de 0,27 à 0,67  $\mu\text{m}$ ) et diminuent lorsque la distance de projection augmente. Ce comportement peut être expliqué par la faible inertie des particules nanométriques. Peu d'études ont été réalisées sur les caractéristiques des particules nanométriques en vol du fait de leur taille. Cependant, il a été montré que leur vitesse et leur température diminuent avec la distance de projection et aussi, pour la projection conventionnelle, que les caractéristiques des particules en vol diminuent plus rapidement avec la distance lorsque le diamètre est réduit [116-117]. Ainsi, lorsque la distance de projection augmente, on peut estimer que de plus en plus de particules arrivent solidifiées sur le substrat et rebondissent à l'impact, ne participant pas à la construction du dépôt. Ceci expliquerait ainsi les faibles épaisseurs moyennes déposées par passe obtenues à une distance de 50 mm.

Les microstructures présentées sur la Figure III-6 ne permettent pas de discriminer la porosité apparente des dépôts, notamment à cause des artefacts de polissage qui engendrent des arrachements de particules. Le choix de la distance de projection optimale a été donc fait suivant l'épaisseur moyenne déposée par passe: la plus grande épaisseur moyenne étant obtenue pour une distance de projection de 30 mm, cette dernière a été choisie comme distance de référence pour la suite de l'étude.

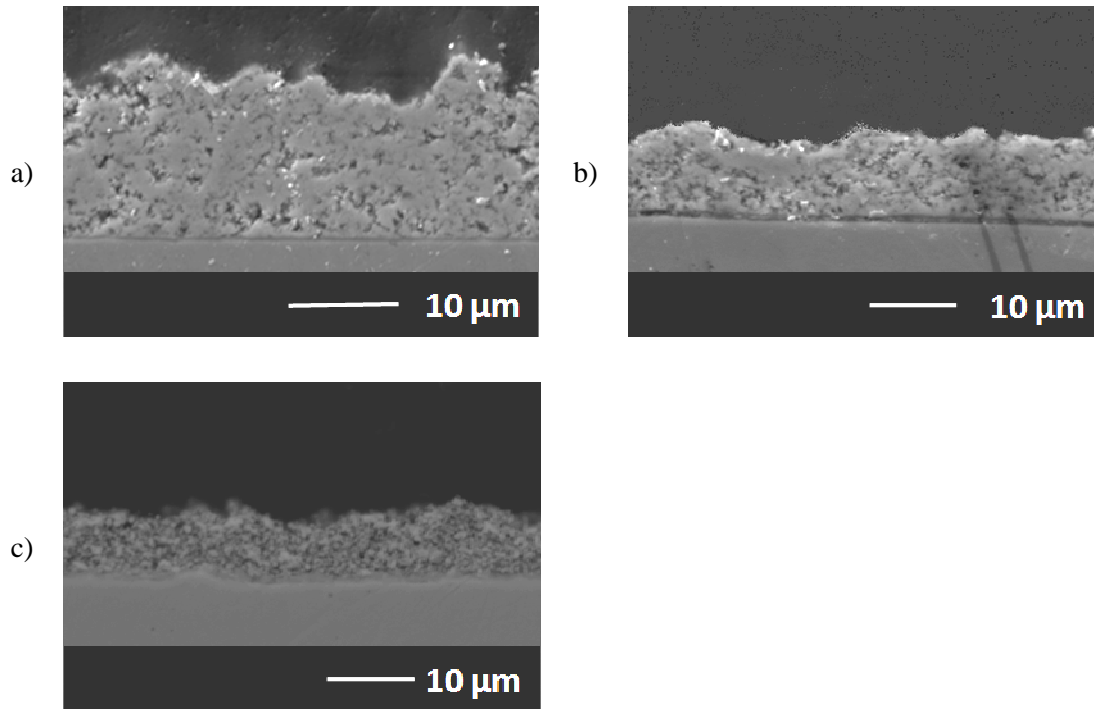


Figure III-6 : Micrographies MEB des coupes polies des dépôts réalisés a) à une distance de projection de 30 mm, b) à 40 mm et c) à 50 mm

### 2.1.2.2. Quantification de la porosité

La quantification de la porosité pour des structures nanométriques ne peut se faire par des méthodes conventionnelles d'analyse, comme l'analyse d'images couplée à des protocoles stéréologiques du fait des artefacts de polissage, ni par poussée hydrostatique<sup>1</sup> du fait de la pression nécessaire pour faire percoler le liquide dans des pores de taille inférieure à 0,75 µm. La porosité des dépôts a donc été mesurée grâce à la diffraction des rayons X aux très faibles angles (USAXS) sous rayonnement

---

1 Un corps immergé dans un liquide en équilibre subit une poussée hydrostatique, de même direction mais de sens opposé à la force de pesanteur et d'intensité égale au poids du volume de liquide qu'il déplace.

Cette méthode est justifiée par l'équation de Washburn et permet de caractériser tous les pores ouverts ou connectés à la surface de l'échantillon qui ont un rayon minimal de 0,75 µm.

$$p = \frac{-2\sigma_l \cos \theta}{r}$$

Si le liquide considéré est de l'eau et le solide de la zircone, alors l'angle de contact  $\theta$  est de 59°, avec la tension de surface  $\sigma_l$  de l'eau pure de 72,8 mN.m<sup>-1</sup> et la pression atmosphérique.

synchrotron. Les résultats pour deux distances de projection (30 et 50 mm) sont présentés en Figure III-7.

Le taux de porosité totale diminue avec la distance de projection, la porosité est de 20,8 % et de 23,8 % pour des distances de 30 et 50 mm respectivement. L'erreur sur la mesure (0,8) est relativement petite due à la faible divergence du faisceau utilisé pour la mesure ( $10^{-4}$ ) [118]. L'évolution de la porosité avec la distance de projection peut être expliquée par la faible inertie des particules, le dépôt à grande distance (50 mm) étant essentiellement constitué de particules sphériques ou mal fondues ou déjà re-solidifiées et non de lamelles étalées. Ceci peut être vérifié par la micrographie du dépôt réalisé à une distance de 50 mm présentée Figure III-8.

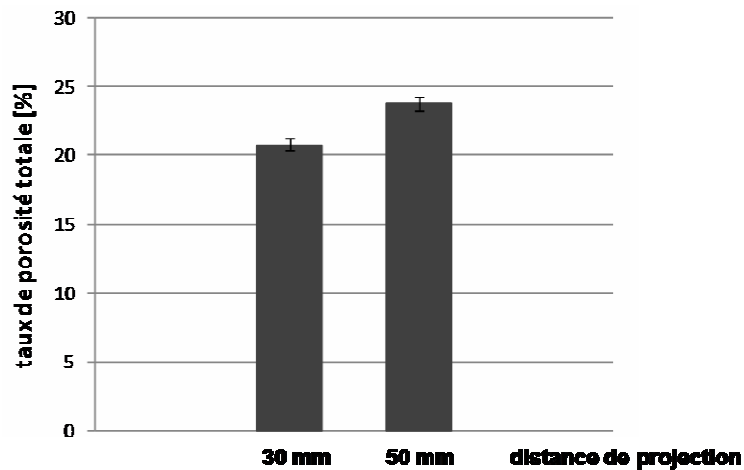


Figure III-7 : Mesures de porosité totale par analyse USAXS des dépôts réalisés à deux distances de projection différentes : 30 et 50 mm

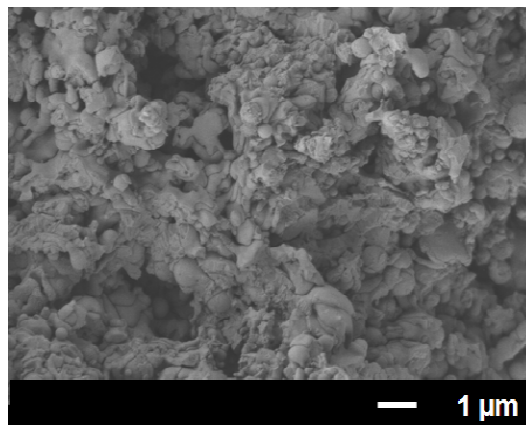


Figure III-8: Micrographie au MEB-FEG d'une fracture d'un dépôt réalisé à une distance troche / substrat de 50 mm

### 2.1.3. Conclusion

À partir des études menées précédemment au laboratoire et de cette étude sur l'influence des paramètres géométriques sur la microstructure des dépôts, il est possible de déterminer à présent des paramètres opératoires pré-optimisés permettant de diminuer la porosité totale des dépôts, Tableau III-3. Une vitesse relative torche/substrat de  $1 \text{ m.s}^{-1}$  et une distance de projection de 30 mm permettent ainsi d'obtenir un dépôt sans fissures apparente, de porosité totale de 20,8 % mais de porosité fermée de 6,8 % (déterminée par pycnométrie hélium) et un dépôt contenant uniquement les phases du précurseur, Figure III-9. La porosité est donc en majorité une porosité ouverte, ce qui n'est pas favorable à l'utilisation du dépôt comme électrolyte.

Tableau III-3: Paramètres géométriques optimisés pour la projection de suspension de Y-PSZ. Les paramètres de puissance associés sont détaillés dans le Tableau III-2

<i>paramètre</i>	<i>valeur</i>
<i>distance de projection [mm]</i>	30
<i>vitesse relative torche / substrat [<math>\text{m.s}^{-1}</math>]</i>	1
<i>vitesse de translation du substrat [<math>\text{m.s}^{-1}</math>]</i>	0,024
<i>pas de recouvrement [<math>\text{mm.passe}^{-1}</math>]</i>	10

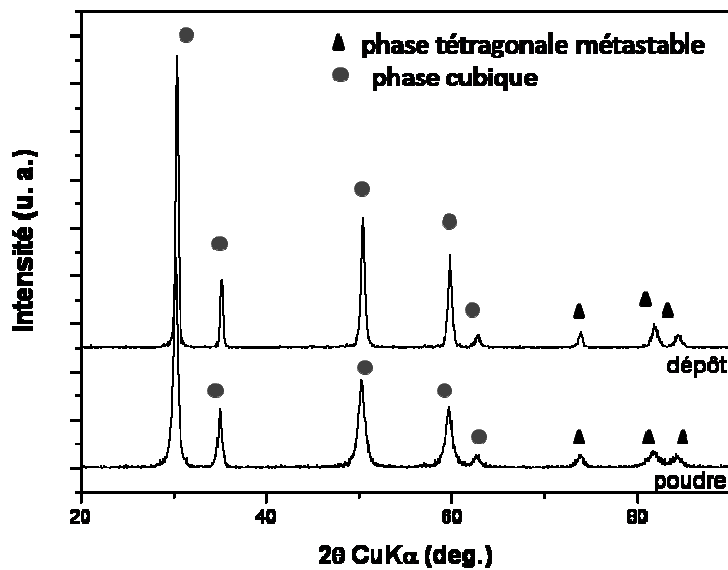


Figure III-9 : Diffractogrammes des rayons X du dépôt réalisé dans les conditions optimisées avec une torche "SPCTS" et du précurseur

## 2.2. Optimisation des paramètres : torche industrielle

L'utilisation d'une torche mono-cathode à plasma d'arc soufflé réalisée au laboratoire SPCTS ne permet pas l'obtention de dépôts par projection thermique de suspensions de porosité inférieure à 20%. De plus, la mise au point des couches pour une application industrielle impose l'utilisation d'une torche industrielle afin de faciliter le transfert. C'est pourquoi des dépôts de Y-PSZ ont alors été réalisés avec une torche industrielle F4MB (Sulzer Metco, Wohlen, Suisse) qui présente un meilleur rendement thermique que la première torche considérée : autour de 60% contre environ 50% pour la torche "SPCTS".

La réalisation d'un dépôt plus dense nécessite deux conditions : avoir des particules suffisamment chauffées pour être dans un état fondu et atteignant de hautes vitesses (pour les particules) afin d'avoir un étalement optimal à la surface du substrat [119]. Lorsque des particules submicrométriques sont utilisées, elles peuvent en raison de leur faible inertie suivre l'écoulement, en particulier lorsqu'il est dévié au voisinage du substrat. Ceci dépend du nombre adimensionné de Stokes (Eqn. II-1) qui traduit le rapport entre l'énergie cinétique des particules et l'énergie dissipée par frottement avec le fluide.

$$St = \frac{\rho \cdot d_p^2 \cdot v_l}{\mu_p \cdot e_{bl}} \quad (\text{Eqn. III-1})$$

Où  $\rho$  est la masse volumique de la particule [ $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ],  $d_p$  le diamètre de la particule [m],  $v_l$  la vitesse du fluide [ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ],  $\mu_p$  la viscosité dynamique du fluide [Pa.s] et  $e_{bl}$  l'épaisseur de la couche limite dynamique [m] développée lors de l'impact du jet de plasma à la surface du substrat.

Lorsque  $St < 1$ , la particule sera entraînée radialement au substrat par l'écoulement gazeux. Lorsque  $St \sim 1$ , les particules impacteront à la surface de l'échantillon avec une déviation par rapport à l'axe d'injection. Enfin pour  $St \gg 1$ , les particules impacteront sans être déviées de leur trajectoire [120], Figure III-10.

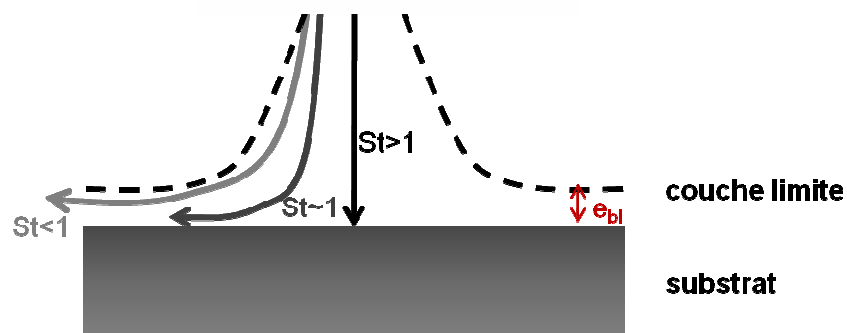


Figure III-10: Modification qualitative des trajectoires des particules au voisinage d'un substrat en fonction de leur nombre de Stokes.

Une possibilité pour augmenter la vitesse des particules est d'augmenter le ratio d'hélium dans le mélange de gaz plasmagènes. Cependant, cette augmentation produit aussi une augmentation de l'enthalpie massique du plasma [121], du flux thermique transmis au substrat et donc contribue à l'augmentation des contraintes résiduelles au sein du dépôt. Comme il a été vu dans le paragraphe précédent, l'augmentation de la distance de projection permet de diminuer le flux thermique transmis au substrat. Cependant, la faible inertie [122] des particules oblige à considérer des distances de projection relativement faibles. Ainsi, il est nécessaire de trouver un compromis entre tous ces paramètres : dans cette étude l'enthalpie massique du plasma sera maintenue constante en dépit de la possibilité d'augmenter la vitesse des particules par une augmentation de la puissance du plasma. Cette dernière fera l'objet d'une étude lorsque les flux thermiques transmis au substrat seront maîtrisés par un refroidissement approprié.

### 2.2.1. Caractérisation de la torche plasma de projection

Afin de comparer les effets des paramètres opératoires entre la torche industrielle et la torche laboratoire, il a été décidé de travailler à enthalpie massique constante. Cette dernière est un paramètre facilement accessible à l'utilisateur une fois l'intensité de courant choisie. En effet, la tension ainsi que les températures en entrée et sortie de circuit de refroidissement sont mesurées en continu par l'interface de pilotage des torches. Plusieurs mélanges gazeux, contenant de l'argon et de l'hélium pour limiter les fluctuations du jet de plasma, ont été testés [9].

La Figure III-11 présente l'évolution de l'enthalpie massique du plasma en fonction de l'intensité de courant d'arc pour différents ratios d'hélium dans le mélange gazeux pour la torche F4MB (Sulzer Metco, Wohlen, Suisse) et avec les conditions optimisées pour la torche "SPCTS". Cette courbe permet ainsi de déterminer les conditions opératoires avec la torche F4MB permettant d'obtenir la même enthalpie qu'avec la torche "SPCTS". À paramètres de puissance identiques, Ar (30 L.min<sup>-1</sup>)-He (30 L.min<sup>-1</sup>) et I = 600 A, l'enthalpie massique atteinte avec la torche "SPCTS" est de 11,5 MJ.kg<sup>-1</sup> alors qu'elle est de 19 MJ.kg<sup>-1</sup> avec la torche industrielle. Afin de maintenir l'enthalpie massique constante (12 MJ.kg<sup>-1</sup>) il faut réduire le ratio volumique d'hélium dans le mélange total à 33% et réduire l'intensité de courant à 500 A.



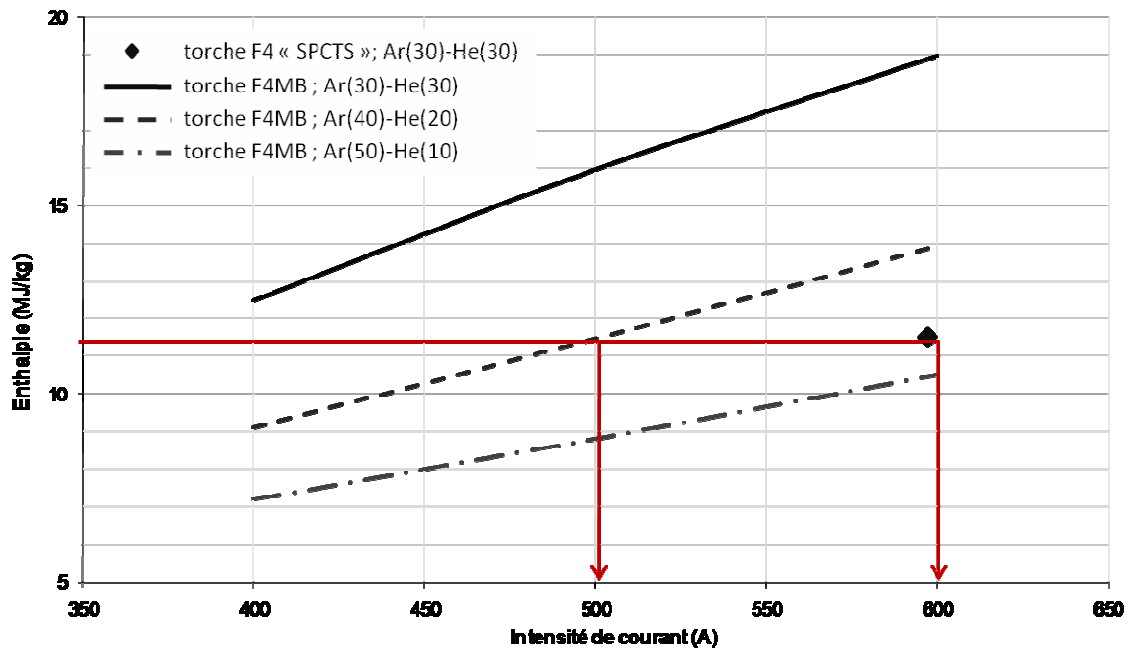


Figure III-11 : Enthalpie massique du plasma pour différents mélanges de gaz plasmagènes et différentes torches de projection

### 2.2.2. Réalisation de dépôts

L'utilisation de la torche industrielle F4MB (Sulzer Metco, Wohlen, Suisse), avec un mélange de gaz plasmagènes et des conditions électriques conduisant à l'obtention d'un jet de plasma de même enthalpie massique que la torche SPCTS ( $12 \text{ MJ.kg}^{-1}$ ) impose de travailler avec les paramètres présentés dans le Tableau III-4. Les paramètres géométriques ainsi que l'injection de la suspension ont été maintenus constants: une distance de projection de 30 mm, une vitesse relative torche/ substrat de  $1 \text{ m.s}^{-1}$ , une pression d'injection de 0,5 MPa pour un débit massique de suspension de  $24 \text{ g.min}^{-1}$ . Il faut cependant noter qu'en raison du changement de fraction volumique des gaz, la pression d'injection de la suspension peut ne plus être tout à fait adaptée à la réalisation de dépôts denses, cela nécessiterait une optimisation complémentaire). Tous les dépôts présentés dans cette partie ont été réalisés avec 30 passages devant la torche afin d'obtenir des épaisseurs comprises entre 20 et 30  $\mu\text{m}$ .

Tableau III-4: Paramètres de projection de la suspension de Y-PSZ avec une torche F4MB (Sulzer Metco, Wohlen, Suisse)

<i>paramètre</i>	<i>valeur</i>
<i>torche</i>	F4MB
<i>diamètre de tuyère [mm]</i>	6
<i>débit volumique d'argon [L.min<sup>-1</sup>]</i>	40
<i>débit volumique d'argon [L.min<sup>-1</sup>]</i>	20
<i>intensité de courant [A]</i>	500
<i>distance de projection [mm]</i>	30
<i>vitesse relative torche / substrat [m.s<sup>-1</sup>]</i>	1
<i>pas de balayage [mm.passe<sup>-1</sup>]</i>	10

### 2.2.2.1. Etude des phases

L'analyse par diffraction des rayons X du matériau déposé avec les paramètres cités dans le Tableau III-4 montre que le dépôt a la même structure que le précurseur de départ. Il n'y a pas d'apparition de la phase monoclinique à la résolution des rayons X, Figure III-12.

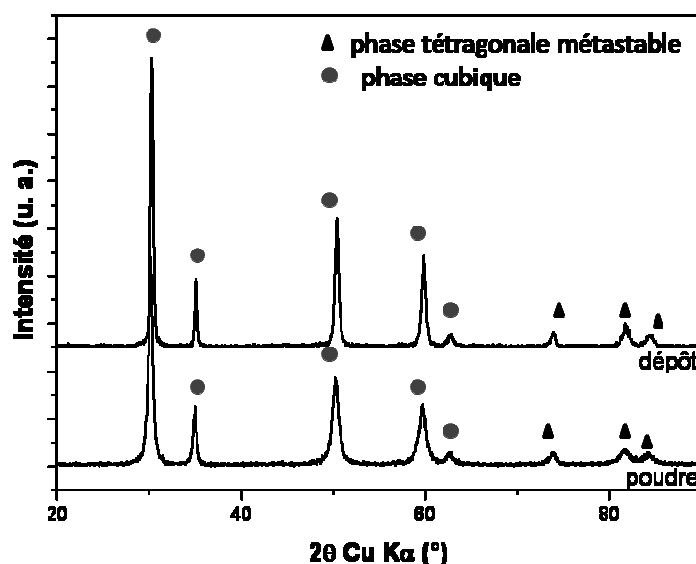


Figure III-12: Diffractogrammes des rayons X du dépôt SPS réalisé dans les conditions définies avec la torche F4MB et du précurseur

### 2.2.2.2. Étude de la microstructure

La microstructure des dépôts a été analysée par microscopie électronique à balayage et par diffraction des rayons X aux très faibles angles (USAXS) afin d'en quantifier le taux de porosité.

#### a. Observations microscopiques

La Figure III-13 présente le dépôt réalisé avec les paramètres définis précédemment (Tableau III-4). La Figure III-13 a) montre une micrographie en coupe polie. À la résolution de l'image (80 nm), aucune fissure ne peut être discernée. La Figure III-13 b) montre un agrandissement dans l'épaisseur du dépôt. Celui-ci est composé de particules sphériques traitées dans le jet de plasma, de zones fondues mais aussi de quelques particules anguleuses non-traitées par le plasma.

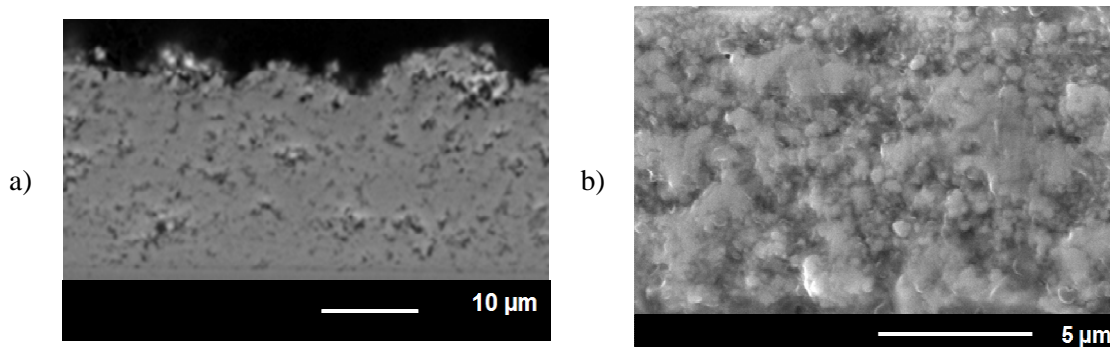


Figure III-13 : Micrographie MEB des coupes polies du dépôt réalisé avec la torche F4MB (Sulzer Metco, Wohlen, Suisse) : a) vue d'ensemble et b) agrandissement

La résolution obtenue avec le MEB n'est pas suffisante à l'évidence pour caractériser de tels dépôts nanostructurés (résolution inférieure à la dimension moyenne des particules). C'est pourquoi des observations complémentaires ont été faites au MEB-FEG qui permet d'atteindre, dans les conditions d'utilisation pour la fractographie ci-dessous, une résolution de 4 nm, Figure III-14.

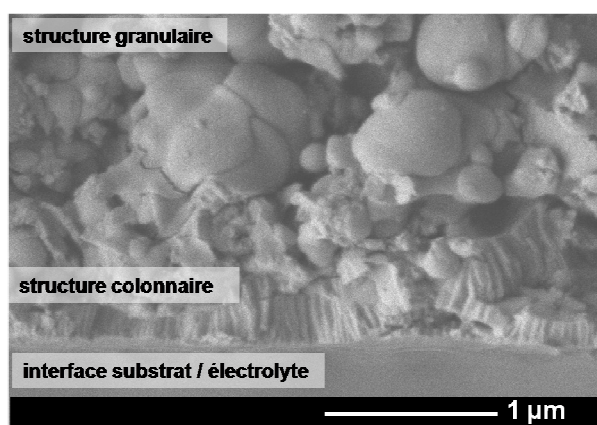


Figure III-14 : Micrographie MEB-FEG d'une fracture du dépôt réalisé avec la torche F4MB

Deux zones distinctes apparaissent au sein de la couche : une zone colonnaire proche de l'interface avec le substrat d'une centaine de nanomètres d'épaisseur et une zone granulaire au-delà sur le reste du dépôt. La zone colonnaire est formée par les particules fondues qui s'étalent sur la surface du substrat et dont le refroidissement se fait rapidement (de l'ordre de  $10^6 \text{ K.s}^{-1}$ ). La zone granulaire peut être expliquée en première approximation par la remise en goutte des particules fondues à l'impact sous l'influence des forces de tension à cause d'une solidification retardée [123]. La solidification retardée peut être due, quant à elle, à la résistance thermique de contact de la zone colonnaire [124] mais aussi au flux thermique supérieur à  $20 \text{ MW.m}^{-2}$  imposé par la torche pendant  $25 \mu\text{s}$  environ durant son passage devant une zone donnée durant la construction du dépôt. Ce flux thermique retarde le refroidissement de la lamelle, permettant ainsi à la tension superficielle de redonner une forme sphérique à la lamelle toujours fondue.

### **b. Quantification de la porosité**

La porosité a été quantifiée par la méthode USAXS. Le Tableau III-5 permet de comparer les porosités pour les dépôts réalisés avec les paramètres optimisés pour les torches "SPCTS" et F4MB. La torche industrielle F4MB permet de diminuer le taux total de porosité de l'électrolyte, de 20,8 % avec la torche "SPCTS" à 14,3 % avec la torche industrielle. Cependant, les mesures par pycnomètre à hélium ont montré que si la porosité diminuait, celle-ci reste en majorité une porosité ouverte ce qui peut être néfaste à l'utilisation de la couche comme électrolyte. En effet, la porosité fermée est de 1,4 %, ce qui représente seulement 10% de la porosité totale.

**Tableau III-5 : Mesure de la porosité totale : comparaison des porosités des dépôts réalisés dans les conditions optimales (cf Tableau III-4) pour les torches "laboratoire" et F4MB (Sulzer Metco, Wohlen, Suisse)**

<i>torche de projection</i>	<i>"SPCTS"</i>	<i>F4MB</i>
<i>taux total de porosité [%]</i>	20,8	14,3
<i>taux de porosité fermée [%]</i>	-	1,4

### **2.2.2.3. Mesure de la perméabilité des couches**

Des mesures de taux de fuite à l'air ont été réalisées au Laboratoire de Projection Thermique du CEA Le Ripault pour adresser la perméabilité des couches. Pour réaliser ces mesures, l'électrolyte doit être déposé sur un substrat poreux, de rugosité moyenne  $2,5 \mu\text{m}$  et dont la perméabilité à l'air est connue (support type PORAL). Le taux de fuite obtenu pour le dépôt est de  $0,5 \text{ MPa.L/s.m}^2$  alors que le cahier des charges impose un taux de fuite maximal de  $10^{-2} \text{ Pa.L/s.m}^2$ . Ce taux de fuite élevé peut être expliqué par la présence de défauts d'empilements le long de l'épaisseur du dépôt, défauts qui ne sont

pas visibles lorsque l'électrolyte est déposé sur un substrat poli ( $R_a < 0,1 \mu\text{m}$ ). Ces défauts sont visibles sur la micrographie de la coupe polie d'un électrolyte déposé sur un support poreux de type PORAL, Figure III-15. Le taux de fuite mesuré n'est donc pas intrinsèque à la structure du dépôt mais lié aux défauts d'empilements se développant en raison de la rugosité élevée de la surface du substrat.

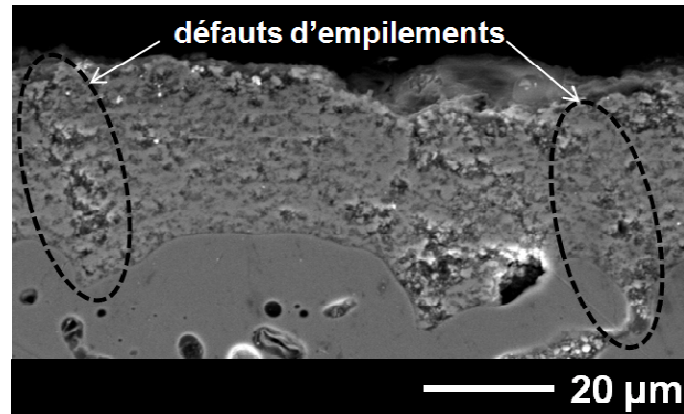
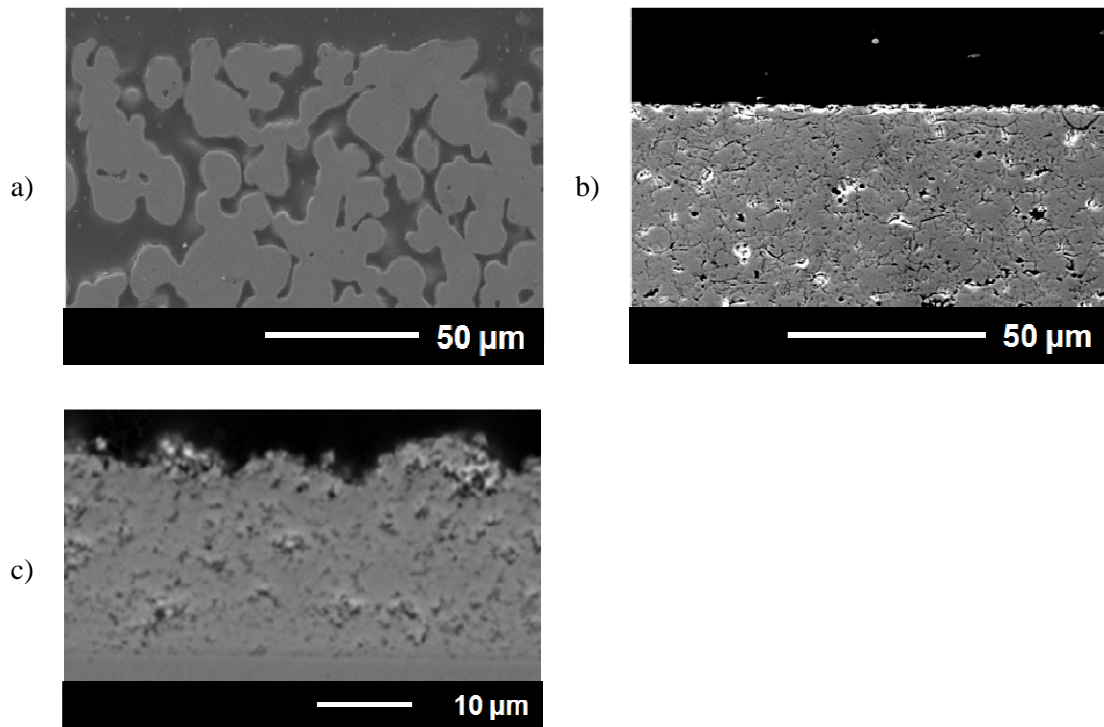


Figure III-15: Micrographie MEB en coupe polie d'une couche de Y-PSZ déposée par SPS sur un substrat de rugosité moyenne 2,5  $\mu\text{m}$

La rugosité moyenne des supports poreux, utilisés pour la mesure de taux de fuite, est de 2500 nm (2,5  $\mu\text{m}$ ) alors que le diamètre médian des particules en suspension est de 50 nm. Le rapport entre ces deux grandeurs est donc de 50 et il permet d'expliquer les défauts d'empilements qui naissent aux anfractuosités du substrat et se propagent sur toute l'épaisseur de la couche. Ceci peut être expliqué par un "effet d'ombre" des anfractuosités sur les particules d'une part et par la trajectoire des particules de petites taille d'autre part. Cet effet a été observé par exemple par O. Tingaud qui a observé une augmentation de défauts similaires avec l'accroissement de la rugosité moyenne de la surface, *c.a.d.* l'augmentation du nombre de passages du substrat devant la torche [10]. Il a expliqué ces phénomènes par la déviation des particules de petites tailles par rapport à l'axe d'injection, en fonction du nombre de Stokes (Eqn. III-1), Figure III-10. O. Tingaud a ainsi montré que, dans le cas de la projection de suspension où les particules ont un diamètre médian de 50 nm, les trajectoires sont déviées par rapport à l'axe [10]. La différence de taille entre les anfractuosités du substrat et les particules déviées participent alors au développement des défauts d'empilement dans la couche.

Il est donc nécessaire de diminuer la rugosité moyenne de la surface du substrat, pour diminuer le rapport entre la rugosité moyenne et le diamètre médian des particules en suspension, utilisé pour les mesures de taux de fuite afin d'obtenir un résultat caractéristique de l'électrolyte obtenu dans les conditions optimisées. Du fait de la porosité ouverte du substrat PORAL, le polissage de sa surface pourrait induire son comblement (beurrage) influençant la mesure. Afin de s'affranchir de ce

phénomène, une sous-couche poreuse en zircone partiellement stabilisée Y-PSZ d'une épaisseur maximale de 100  $\mu\text{m}$  a été déposée par projection plasma conventionnelle (APS) sur le substrat PORAL puis polie afin de diminuer le rapport  $Ra/d_{50}$ . Après avoir déterminé le taux de fuite de l'ensemble constitué par le substrat PORAL et la sous-couche, des dépôts de Y-PSZ ont été réalisés par projection SPS. Ainsi, la cellule de mesure est finalement constituée du support PORAL, de la sous-couche Y-PSZ déposée par APS et de l'électrolyte SPS, Figure III-16.



**Figure III-16: Réalisation des couches dédiées à la mesure de taux de fuite des dépôts Y-PSZ réalisés par SPS : a) substrat rugueux 304L de perméabilité connue, b) sous couche en Y-PSZ réalisée par APS, de surface polie et de perméabilité mesurée et c) couche de Y-PSZ réalisée par SPS de taux de fuite à déterminer**

Afin de vérifier l'impact de la rugosité de la surface sur la microstructure du dépôt, plusieurs rapports  $Ra/d_{50}$  ont été testés (en polissant le substrat à différents niveaux de rugosité moyenne). Les taux de fuite mesurés correspondants sont présentés sur le Tableau III-6 et représentés sur la Figure III-17.

En raison de l'erreur sur les capteurs de pression, sur le volume de la cellule et sur l'aire de l'échantillon, il est possible d'estimer l'erreur sur la mesure à environ 10%.

Tableau III-6: Résultats du taux de fuite du dépôt de Y-PSZ réalisé par SPS sur des substrats de rugosités moyennes différentes

<i>rapport <math>Ra/d_{50}</math></i>	<i>taux de fuite [MPa.l/s.m<sup>2</sup>]</i>
<i>50</i>	0,500
<i>10</i>	0,247
<i>4</i>	0,090
<i>2</i>	0,037

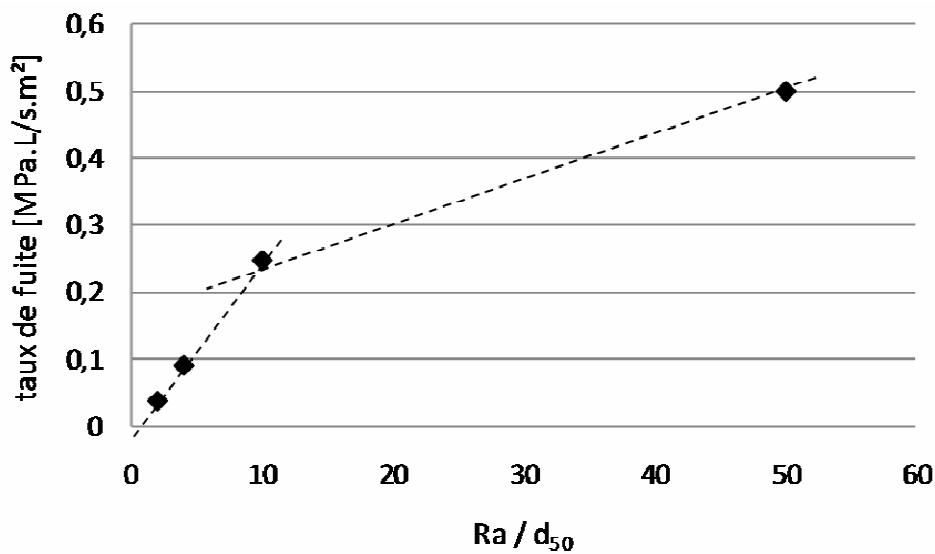


Figure III-17 : Taux de fuite en fonction du rapport entre la rugosité moyenne de la sous-couche APS et le diamètre médian des précurseurs

La courbe montre en effet que la rugosité moyenne du substrat joue un rôle prépondérant sur le taux de fuite du dépôt. Lorsque le rapport est égal à 2, la rugosité moyenne est de l'ordre de 0,1  $\mu\text{m}$ , soit du même ordre que celle des substrats inox 304L utilisés précédemment. Dans ces conditions, le taux de fuite du dépôt est caractéristique de l'électrolyte déposé dans les conditions optimisées sur substrat poli et sa valeur est de 0,037 MPa.L/s.m<sup>2</sup>. Un tel taux reste cependant supérieur à la valeur maximale requise par le cahier des charges ( $10^{-4}$  MPa.L/s.m<sup>2</sup>). Ainsi le rapport maximal entre la rugosité moyenne du substrat et le diamètre des particules devrait être de l'ordre de 1 pour élaborer une couche dense. Cependant lors de l'élaboration d'un EHT, l'électrolyte est déposé sur la cathode ou sur l'anode qui sont des couches poreuses et rugueuses. De plus le polissage de ces céramiques n'est pas aisé et il est difficile d'obtenir des rugosités moyennes inférieures au dixième de micromètre. Il apparaît donc nécessaire de rechercher des procédés qui permettent de s'affranchir de la rugosité du substrat.

En termes de comparaison, peu de mesures de taux de fuite ont été publiées concernant des dépôts SPS, mais les dépôts réalisés par APS permettent d'obtenir un taux de fuite acceptable après un traitement post-projection de type imprégnation sol-gel [125]. Cependant en raison de l'influence de la méthode de mesure sur les résultats et de l'influence de l'épaisseur, la comparaison entre les études n'est que peu significative.

### **2.3. Conclusion sur l'élaboration de couches de zircone par projection plasma de suspensions avec les torches conventionnelles**

Cette partie concernait la réalisation d'électrolytes denses grâce à une torche conventionnelle mono-cathode de type F4 de réalisation soit laboratoire soit industrielle. Dans les deux cas, afin de limiter au maximum les fluctuations du pied d'arc à l'anode, le gaz plasmagène retenu a été le mélange Ar-He. Après avoir déterminé les paramètres opératoires géométriques pour la torche "SPCTS" et les avoir transposés à une torche industrielle PTF4 fonctionnant avec la même enthalpie de 12MJ/kg, les électrolytes réalisés présentent un taux global de porosité de 14,3 % (dont 90 % représenté par la porosité ouverte) et un taux de fuite à l'air à température ambiante de 0,037 MPa.L/s.m<sup>2</sup>. Cependant ces valeurs ne satisfont pas le cahier des charges qui préconise un taux de fuite de 10<sup>-4</sup> MPa.L/s.m<sup>2</sup>.

Dans le chapitre dédié à l'étude bibliographique, il a été montré que la projection de suspension est plus sensible aux fluctuations du jet de plasma que la projection conventionnelle [9]. Or si le mélange gazeux a été choisi pour diminuer ces fluctuations de tension, il n'en demeure pas moins que l'utilisation d'un mélange Ar-He avec une torche conventionnelle impose des fluctuations de tension de l'ordre de 25 % à une fréquence proche de 4 kHz [9]. Les particules ne sont donc pas traitées de façon homogène, ce qui contribue à la formation d'une porosité ouverte au sein du dépôt par multiplication de défauts d'empilement. La nécessité d'avoir un électrolyte dense impose donc de travailler avec un jet de plasma plus stable dans le temps. La torche TriplexPro 200 (Sulzer Metco, Wohlen, Suisse), dont la longueur de l'arc électrique est fixée par une chambre à un potentiel flottant, disposée entre l'anode et la cathode et constituée d'anneaux isolés, permettrait d'améliorer la stabilité de l'arc et de réaliser des électrolytes de meilleure qualité.



## 3. Torche tri-cathode

La suite de cette étude est dédiée à la réalisation par projection thermique de suspensions de dépôts de zircone partiellement stabilisée à l'yttrine. Il s'agit ici principalement d'une étude préliminaire permettant de montrer la faisabilité du procédé.

### 3.1. Caractérisation de la torche

En raison du nombre de combinaisons possibles des paramètres opératoires et afin de déterminer une première fenêtre opératoire, la première étape a d'abord été de caractériser la torche TriplexPro 200 (Sulzer Metco, Wohlen, Suisse).

#### 3.1.1. Flux thermique

A l'état stationnaire, les mesures de tension moyenne et de flux thermique transféré du plasma au substrat ont été effectuées. Afin de comparer les résultats obtenus avec ceux découlant de l'implémentation d'une torche à plasma mono-cathode conventionnelle, l'enthalpie massique du plasma a, dans un premier temps, été maintenue constante. Toutefois, pour obtenir des dépôts plus denses, elle sera augmentée par la suite.

Tous les paramètres testés ne sont pas présentés ici. Ils ont été variés en fonction des restrictions du constructeur présentées dans le chapitre 2 (intensité de courant maximale, débit volumique de gaz minimale, ratio Ar/N<sub>2</sub> minimal).

##### **3.1.1.1. Détermination de l'enthalpie massique du jet de plasma**

La Figure III-18 a) montre l'évolution de la tension de la torche en fonction de son intensité de courant d'arc pour la torche F4MB (Sulzer Metco, Wohlen, Suisse) avec une tuyère de 6 mm de diamètre et pour différents mélanges gazeux. Deux comportements peuvent être distingués : l'augmentation de la tension avec l'accroissement du ratio d'hélium dans le mélange et la diminution de la tension avec l'augmentation de l'intensité de courant. Ce dernier comportement est caractéristique d'un arc à longueur variable [126]. La Figure III-18b montre l'évolution de la tension avec l'intensité de courant pour des mélanges gazeux identiques, une tuyère de 9 mm de diamètre et la torche TriplexPro 200 (Sulzer Metco, Wohlen, Suisse). Contrairement au comportement observé avec une torche mono-cathode, la tension augmente avec l'intensité de courant quelque soit la composition du mélange

gazeux, Figure III-18 c). ). Ce comportement est caractéristique d'un arc à longueur fixe comme c'est le cas dans une torche à arc transféré [127]. Ces graphiques montrent aussi que les tensions d'arc sont plus importantes, à diamètre de tuyère équivalent, pour la torche tri-cathodes. L'enthalpie massique du plasma va donc en être augmentée.

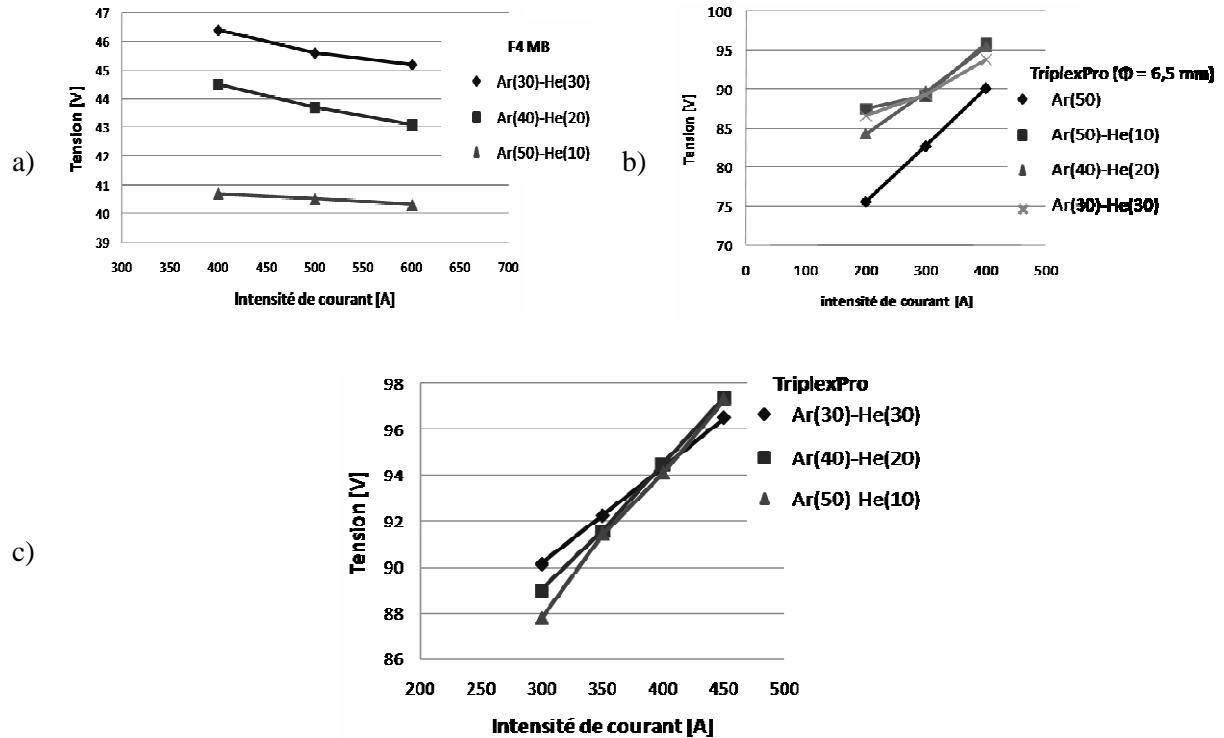


Figure III-18: Comparaison des évolutions de tension d'arc en fonction de l'intensité de courant : a) pour une torche F4MB (Sulzer Metco, Wohlen, Suisse) avec une tuyère de 6 mm, b) pour une torche TriplexPro 200 (Sulzer METco, Wohlen, Suisse) avec une tuyère de 6,5 mm et c) pour un diamètre de tuyère de 9 mm

À partir de ces mesures de tension, l'enthalpie massique du plasma a été calculée par la relation donnée en annexe 1. L'évolution de ce paramètre en fonction de l'intensité de courant pour différents mélanges gazeux, présentée Figure III-19, permet de déterminer trois jeux de paramètres correspondant à trois mélanges plasmagènes différents permettant d'atteindre une valeur de 12 MJ/kg :

- Ar (50 L.min<sup>-1</sup>), I = 350 A
- Ar (50 L.min<sup>-1</sup>) – He (10 L.min<sup>-1</sup>), I = 350 A
- Ar (50 L.min<sup>-1</sup>) – N<sub>2</sub> (8 L.min<sup>-1</sup>), I = 300 A.

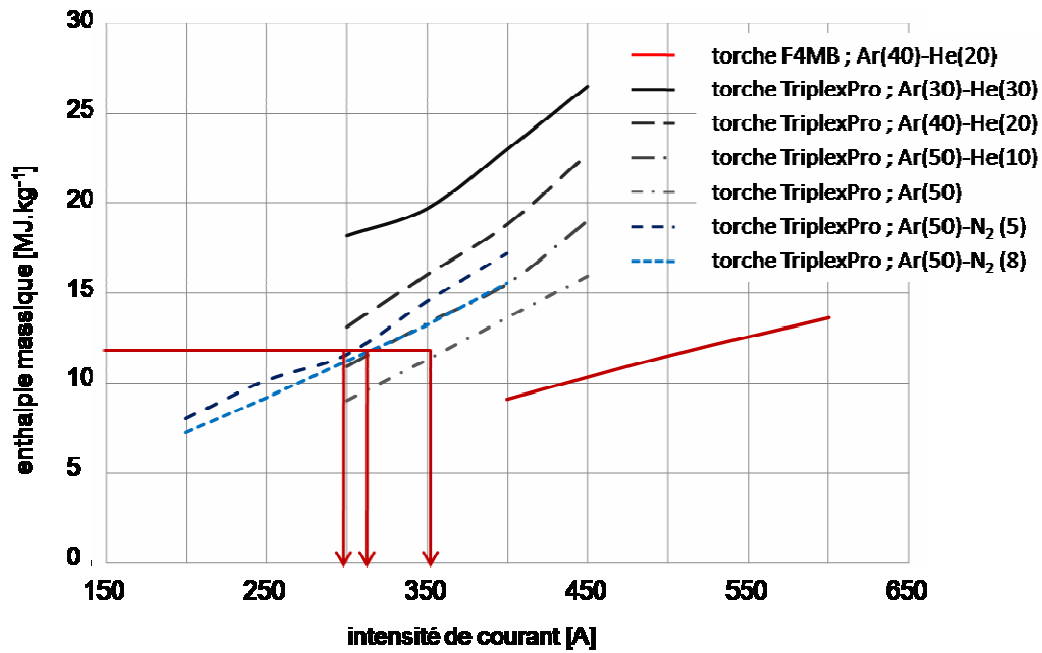


Figure III-19: Evolution de l'enthalpie massique du plasma en fonction de l'intensité de courant pour différentes torches et différents paramètres avec des diamètres de tuyères de 6 mm pour la F4MB et de 9 mm pour la TriplexPro 200

### 3.1.1.2. Mesure des flux thermiques

Dans un second temps, le flux thermique transféré du plasma au substrat a été mesuré à l'aide d'un calorimètre à cibles concentriques. Les essais ont été réalisés avec des disques de surfaces d'intégration successives : 113 cm<sup>2</sup> (S<sub>113</sub>), 28 cm<sup>2</sup> (S<sub>28</sub>) et 3 cm<sup>2</sup> (S<sub>3</sub>) et pour des distances de projection différentes, de 120 à 30 mm. La densité de flux axiale du plasma a une variation exponentielle avec la distance de tir : la densité de flux est maximale pour une distance de projection et une surface d'intégration minimale. Ceci peut être expliqué par la répartition radiale de type gaussienne du flux thermique qui présente un maximum à l'axe géométrique de la torche [128]. Ce comportement est observé pour les torches mono-cathodes comme pour les torches tri-cathodes, dont il est possible de déduire que le flux aura la même répartition de type gaussienne, Figures III-20 et III-21 a) et b).

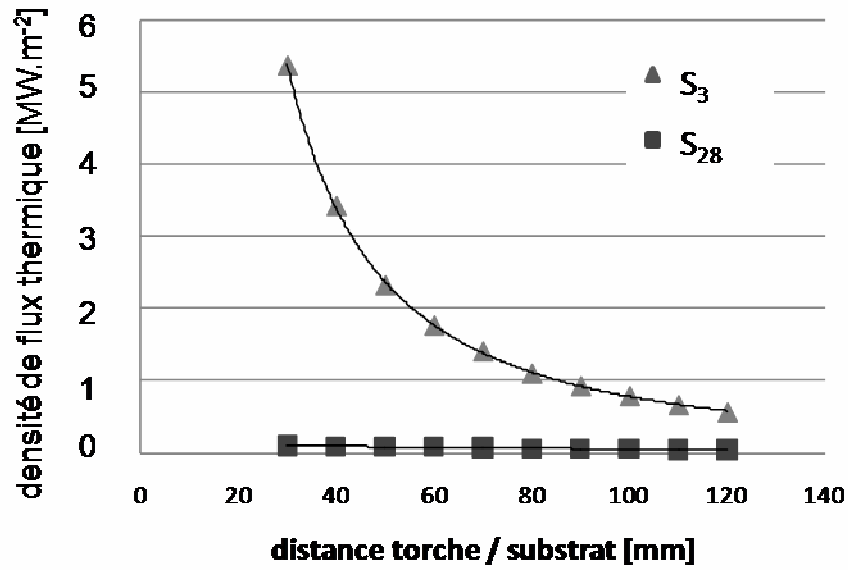
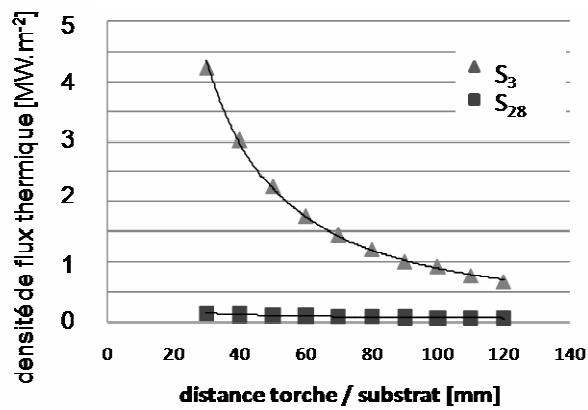
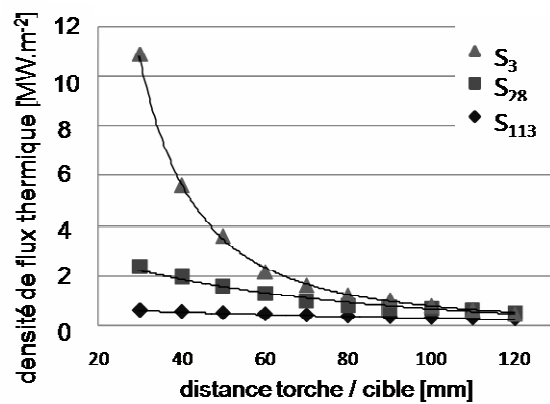


Figure III-20: Evolutions de la densité de flux apportée par le plasma dans les conditions optimisées pour une torche F4MB (Sulzer Metco, Wohlen, Suisse) de diamètre de tuyère 6 mm

a)



b)



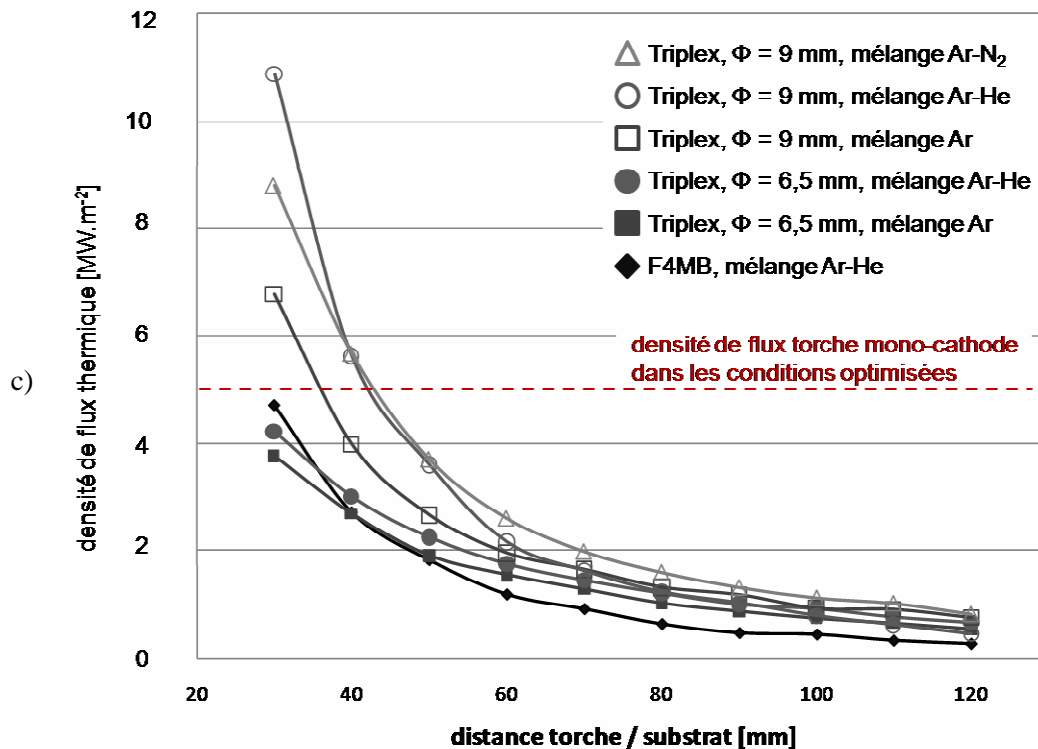


Figure III-21: Evolutions de la densité de flux apportée par le plasma : a) pour le mélange Ar-He choisi pour la torche TriplexPro 200 (Sulzer Metco, Wohlen, Suisse) pour un diamètre de tuyère 6,5 mm, b) pour le mélange Ar-He pour un diamètre de tuyère 9 mm et c) comparaison des flux thermiques pour différentes torches de projection et différents paramètres

La Figure III-21 c) permet de comparer la densité de flux apporté par le plasma pour les torches F4MB et TriplexPro 200 (Sulzer Metco, Wohlen, Suisse) pour différents jeux de paramètres de puissance en fonction de la distance de projection. Dans les conditions optimisées de projection avec une torche mono-cathode (30 mm), la densité de flux est de  $5 \text{ MW.m}^{-2}$  pour une cible de  $3 \text{ cm}^2$ . Pour une même cible et une même distance de projection, les densités de flux thermiques sont comprises entre 7 et  $11 \text{ MW.m}^{-2}$  pour la torche TriplexPro 200 avec une tuyère de 9 mm. Le flux thermique pilote le mécanisme de formation des dépôts, notamment l'épaisseur de la première couche à croissance colonnaire notée en Figure III-14. Il est donc nécessaire de conserver le flux apporté par le plasma constant par rapport aux précédentes expérimentations et donc la distance entre la torche et le substrat lors de l'utilisation de la torche tri-cathodes devra être de 40 à 50 mm. Cependant il faut aussi prendre en compte la faible inertie des particules de petites tailles, ce qui limite la distance de projection. C'est pourquoi le compromis choisi est de travailler à une distance de projection de 40 mm avec cette torche.

### 3.1.2. Fluctuations

Ces mesures réalisées concernent l'évolution de la tension des cathodes dans le temps ainsi que la visualisation de la position des trois lobes de plasma au moyen d'une caméra rapide.

#### 3.1.2.1. Mesure des fluctuations de tension

Les mesures de fluctuations des trois cathodes ont été réalisées simultanément grâce à une carte à trois entrées. Les spectres de fréquence en ont ensuite été déduits au moyen du logiciel Labview (National Instrument Corporation, Austin, TX, Etats-unis) par transformée de Fourier. L'enregistrement de l'évolution des tensions des cathodes dans le temps a été faite sur une période de 0,2 s, à une fréquence d'enregistrement de 333 kHz, ce qui permet d'intégrer les phénomènes ayant une fréquence maximale caractéristique de 30 kHz. Les résultats sont présentés en termes de puissance électrique qui est proportionnelle à la tension puisque la source est une source de courant (l'intensité délivrée est constante). La Figure III-22 présente le spectre de fréquences obtenu à partir des mesures de tension pour un mélange Ar ( $50 \text{ L.min}^{-1}$ ) pour la torche TriplexPro 200 équipée d'une tuyère de 9 mm de diamètre, l'amplitude maximale est obtenue pour une fréquence de 20 kHz. Cette fréquence est en fait celle du commutateur de la source de courant. Elle est présente sur tous les spectres de fréquence et ne sera donc pas être prise en compte dans les analyses.

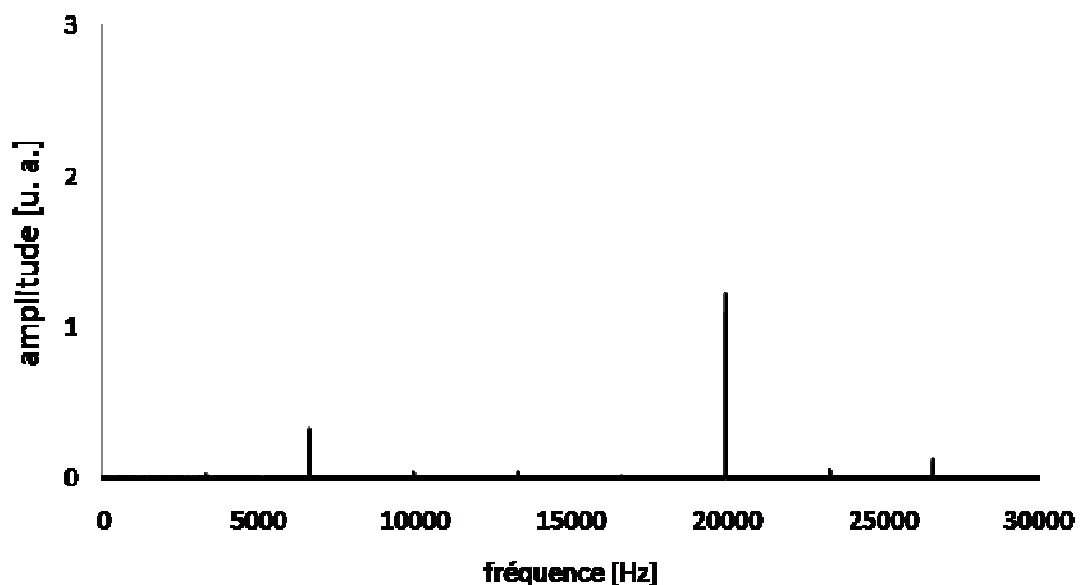


Figure III-22: Spectre de fréquences obtenu pour un mélange Ar ( $50 \text{ L.min}^{-1}$ ) à 350 A avec une tuyère de 9 mm

La Figure III-23 présente l'évolution simultanée dans le temps de la puissance électrique des trois cathodes pour le mélange 100 % argon. De ces courbes ont pu être déduites les fluctuations relatives des trois cathodes qui sont comprises entre 17 et 19 %. Ceci équivaut à des écarts de tension crête à

crête compris entre 14 et 17 V pour des tensions moyenne de 85 V. Les spectres de puissance associés montrent des différences avec ceux observés habituellement pour des torches mono-cathode dont l'amplitude maximale se situe à une fréquence de 4-5 kHz [129]. En effet, l'amplitude maximale hors fréquence de la source de courant est à une fréquence d'environ 7 kHz pour chacune des trois cathodes. Il est donc possible de penser que les trois cathodes ont le même comportement dans le temps.

La Figure III-24 présente l'évolution des puissances électriques dans le temps des trois cathodes et de leur résultante pour différents jeux de paramètres opératoires. La résultante est en fait la somme des fluctuations des trois cathodes. Cette sommation est rendue en effet possible car les signaux ont été enregistrés simultanément. Elle permet donc de quantifier les fluctuations du jet de plasma formé par les trois lobes de plasma. Tout d'abord, l'évolution de la puissance électrique de chaque cathode a été reportée sur un même graphique duquel il est possible de déduire que les signaux sont déphasés d'approximativement  $120^\circ$ , quel que soit le mélange gazeux utilisé. Ce déphasage est propice à la diminution des fluctuations globales du jet de plasma. Ces fluctuations de puissance sont mesurées à partir de la somme des contributions des trois cathodes et varient entre 13 % pour le mélange contenant 100 % d'argon et 15 % pour le mélange contenant de l'azote. Les maximas d'amplitude, Figure III-25, ne varient pas pour les mélanges contenant de l'argon et de l'hélium et se situent autour de 7 kHz. Des auteurs ont montré par corrélation des signaux de tension avec des mesures de température de particules que les particules ne subissaient pas les effets des fluctuations ayant de telles fréquences. Il est donc possible de penser que les fluctuations du jet de plasma n'auront pas d'influence sur le traitement des particules [129]. Cependant, le comportement est différent lorsque le mélange contient de l'azote. Dans ce cas, l'amplitude maximale est alors située autour de 3,5 kHz et les fluctuations relatives sont maximales à 15%. Ceci peut être expliqué par la présence d'un gaz diatomique et il faut s'attendre à ce que les fluctuations induites avec un mélange contenant de l'azote modifient le traitement des particules et donc la qualité des dépôts.

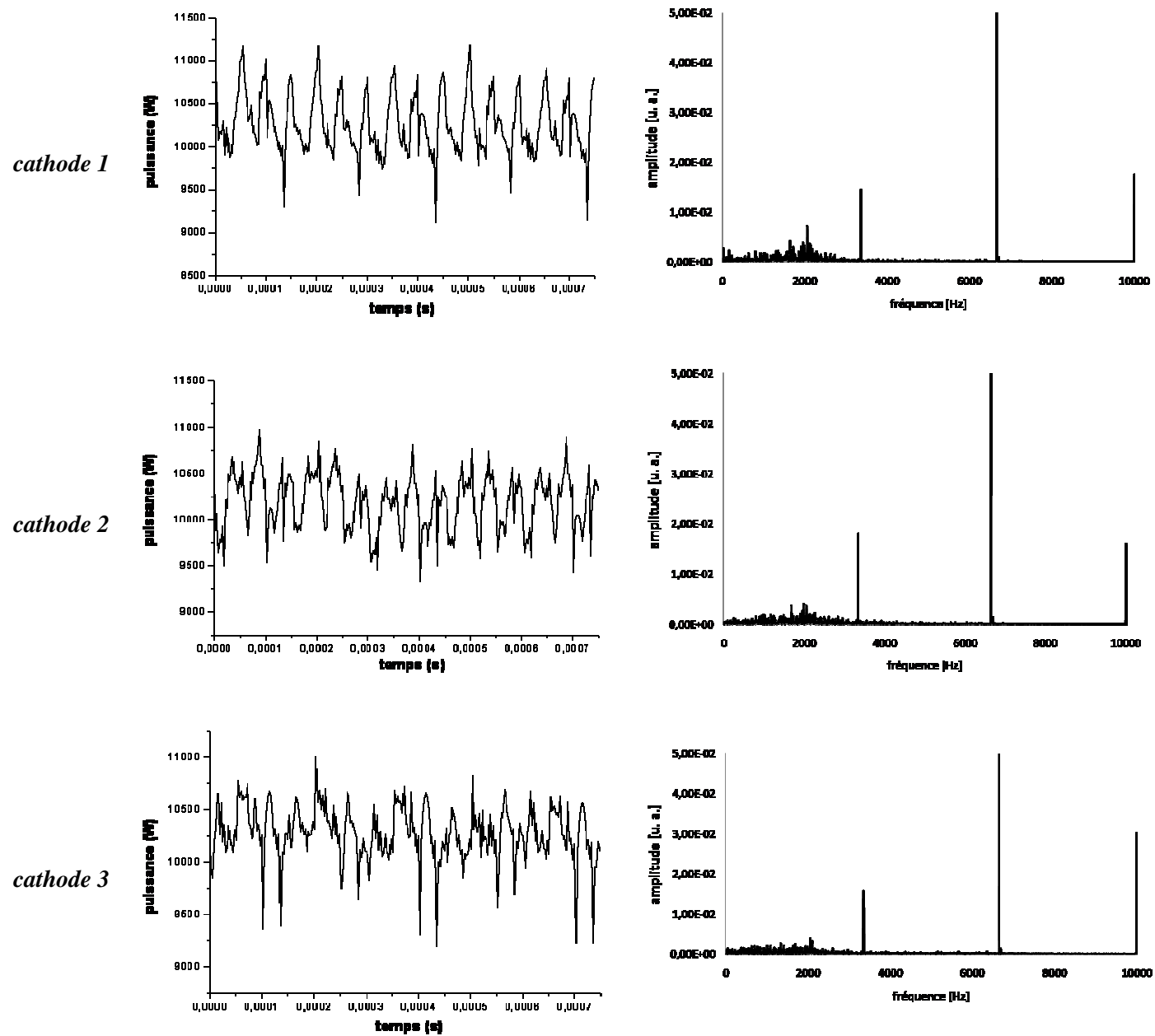


Figure III-23: Evolution de la puissance électrique et spectres associés pour chacune des cathodes pour un mélange Ar ( $50 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ ) à 350 A avec une tuyère de 9 mm



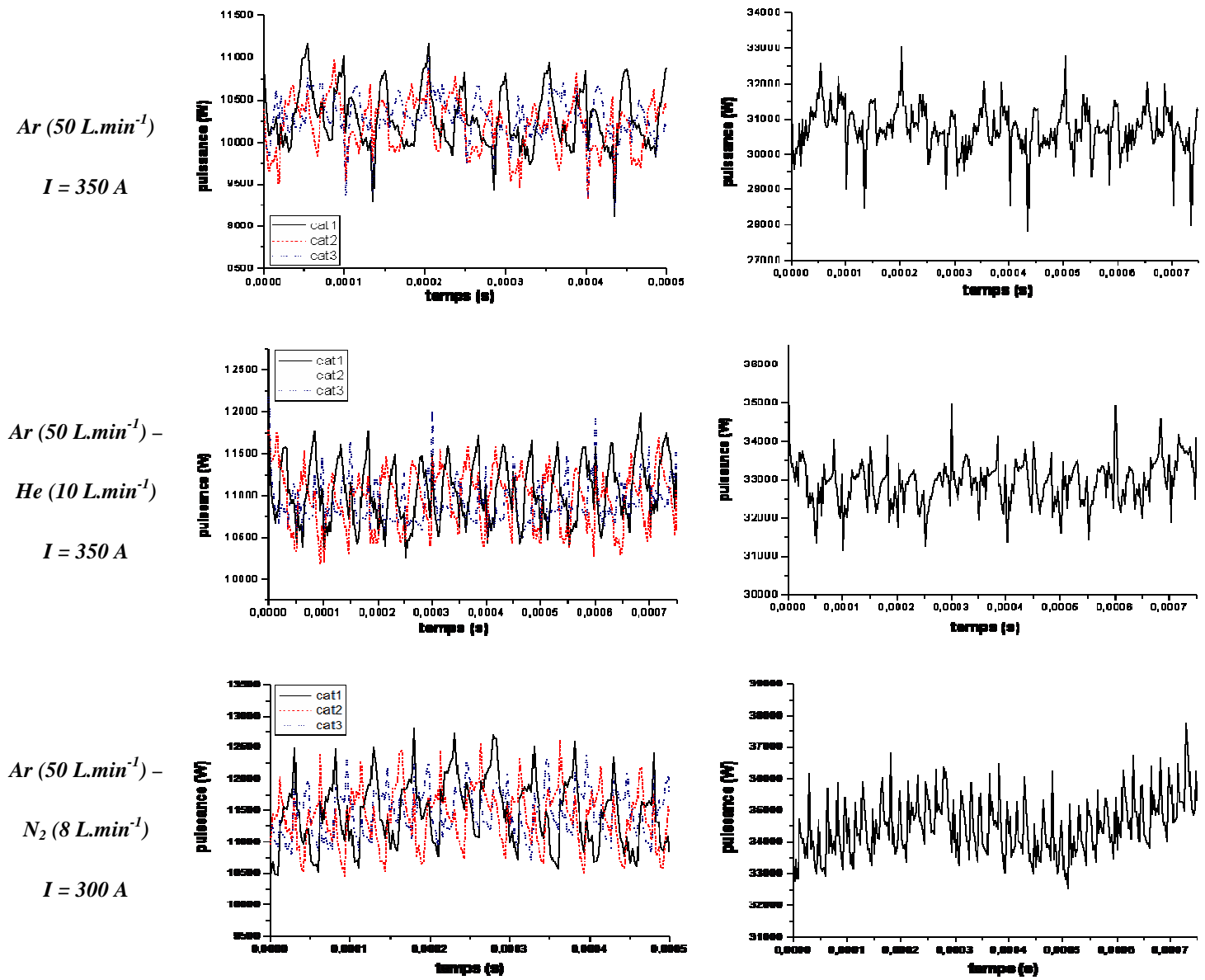
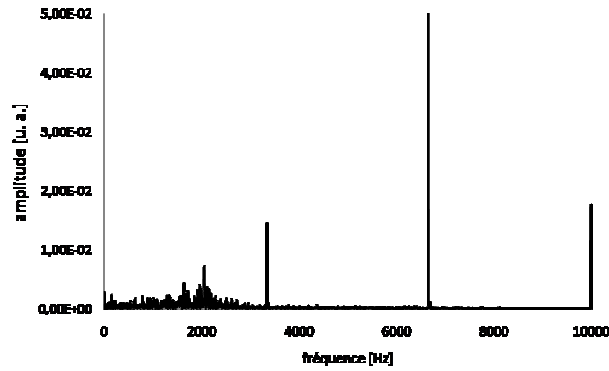
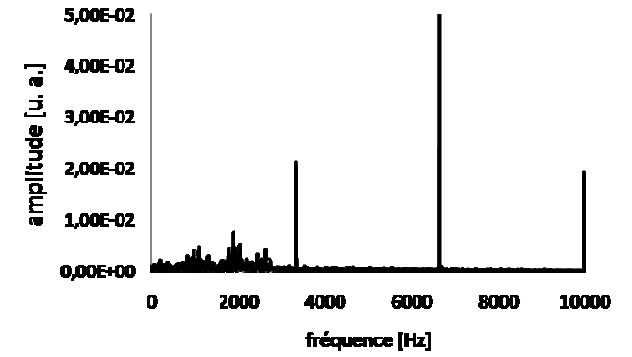


Figure III-24: Evolution de la puissance électrique pour les différents paramètres de projection avec la TriplexPro 200 ( $\Phi = 9\text{mm}$ )

*Ar (50 L.min<sup>-1</sup>)*  
*I = 350 A*



*Ar (50 L.min<sup>-1</sup>) - He (10 L.min<sup>-1</sup>)*  
*I = 350 A*



*Ar (50 L.min<sup>-1</sup>) - N<sub>2</sub> (8 L.min<sup>-1</sup>)*  
*I = 300 A*

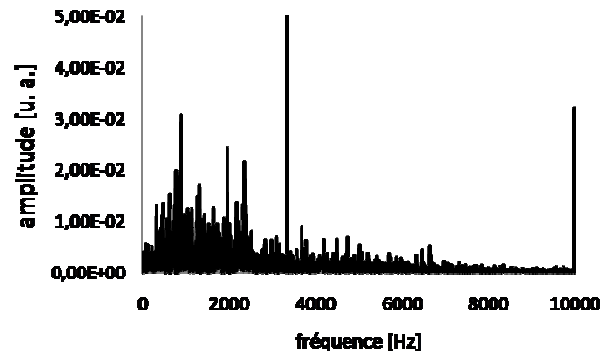


Figure III-25: Evolution des spectres de puissance associés aux variations de puissance dans le temps pour les différents paramètres de projection avec la torche TriplexPro 200 ( $\Phi = 9$  mm)

### 3.1.2.2. Visualisation des fluctuations

Afin d'appréhender les fluctuations du jet de plasma, des observations de profil ont été réalisées au moyen d'une caméra rapide et du logiciel Photron Fastcam (Tokyo, Japon). Les images ont été acquises à une fréquence de 7,5 kHz avec un temps d'ouverture de 1,5  $\mu$ s. Avec ces réglages, les images sont prises toutes les 130  $\mu$ s et les dix images successives présentées Figure III-26 permettent d'observer une période de 1,3 ms. Les images ont été traitées dans un second temps par le logiciel Scion Images (Scion Corporation, Frederick, Etats-Unis) qui permet, après seuillage, de visualiser les zones les plus émissives (donc les plus chaudes) du jet de plasma. À partir de ces images traitées, les variations des longueurs du jet de plasma ont été analysées, Figure III-27 : les variations relatives sont de l'ordre de 22 % pour le mélange 100 % argon, de 23 % pour le mélange Ar-He et de 25 % pour le mélange Ar-N<sub>2</sub>. Ces mesures permettent de déduire que le jet de plasma n'est que peu fluctuant, quelque soit le mélange gazeux, et contrairement aux phénomènes observés avec une torche mono-cathode, il n'y a pas d'extinction visible du jet de plasma aux fréquences d'observation [97].

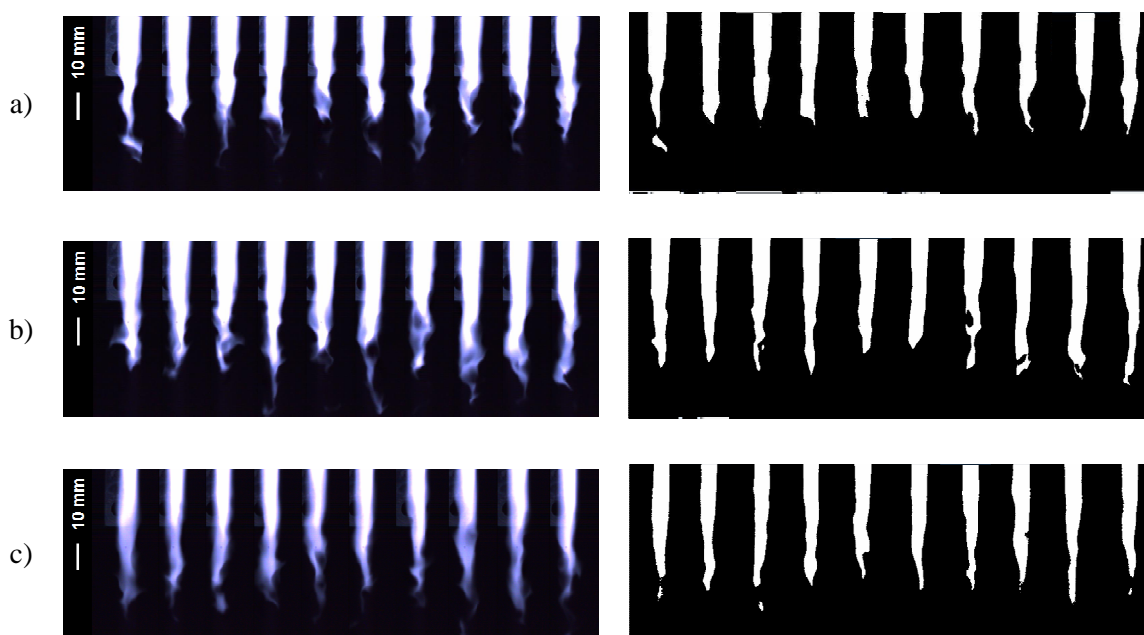


Figure III-26: Influence du mélange gazeux sur les fluctuations du jet de plasma : a) Ar, b) mélange Ar-He et c) mélange Ar-N<sub>2</sub> ( $\Phi = 9$  mm)

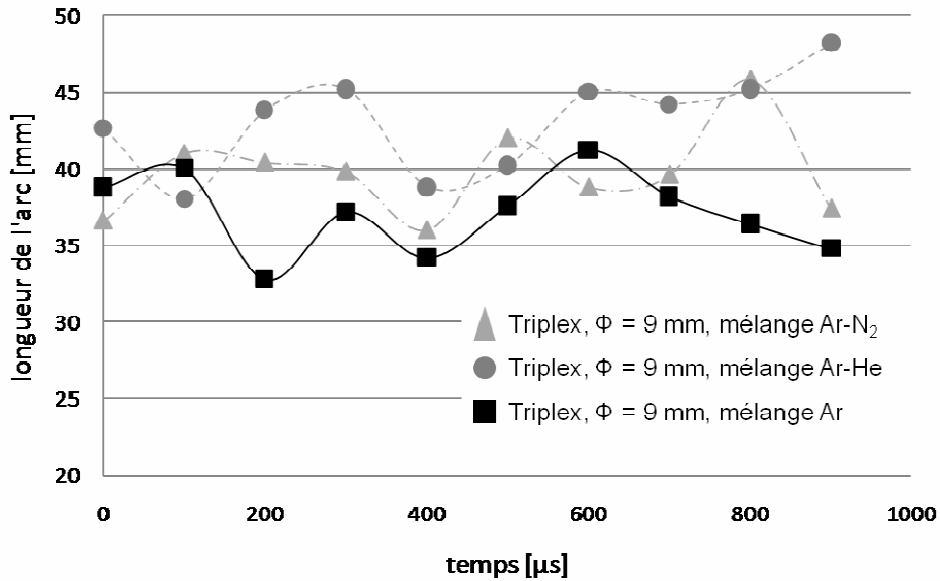


Figure III-27: Courbe de variation de la longueur du jet de plasma en fonction du temps pour différents mélanges de gaz plasmagènes

### 3.1.2.3. Visualisation des lobes

L'existence des trois cathodes induit la formation de trois lobes de plasma qui génèrent le jet en sortie de la torche. Des images de la sortie de tuyère ont donc été réalisées avec une caméra rapide et le logiciel Photron Fastcam (Tokyo, Japon). Les fréquences d'observations sont de 10 kHz avec un temps d'ouverture de 1,5  $\mu$ s. Les images successives, enregistrées à 100  $\mu$ s d'intervalle, présentées Figure III-28 permettent de visualiser une fenêtre de 1 ms. Il apparaît alors que le jet de plasma est bien formé des trois lobes déphasés dans le temps.

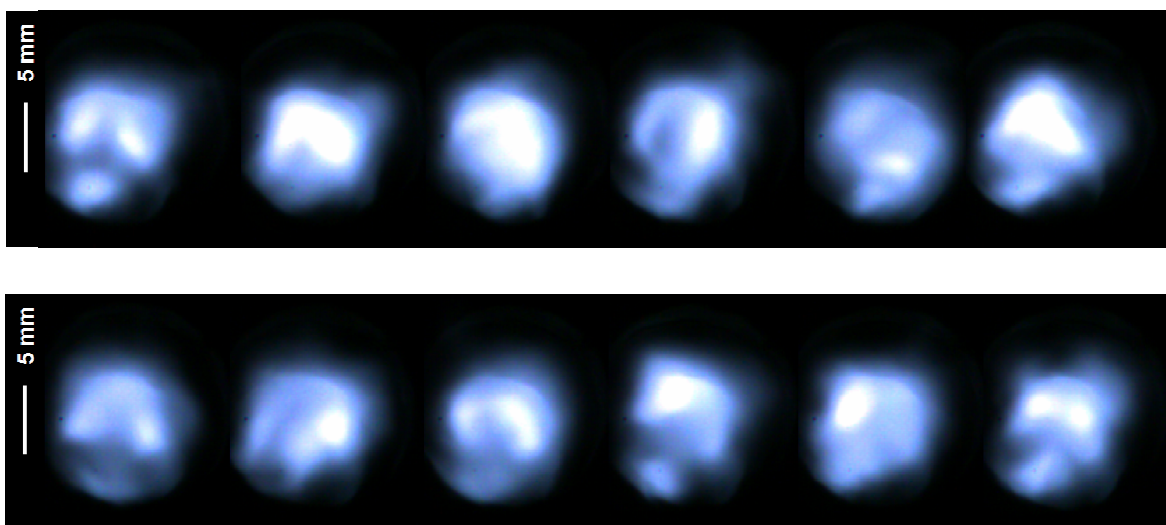


Figure III-28 : Visualisation des trois arcs de la TriplexPro 200 pour les paramètres Ar(50 l.min<sup>-1</sup>), I = 200 A ( $\Phi = 9$  mm)

### 3.1.3. Détermination d'une fenêtre opératoire

L'existence de ces trois lobes de plasma permet donc deux choix d'injections des précurseurs : soit une injection dans un lobe (maximum de viscosité du jet de plasma) soit une injection entre deux lobes (minimum de viscosité). Ce second mode d'injection permet d'atteindre des vitesses et des températures plus importantes de particules en vol [99].

#### 3.1.3.1. Caractéristiques des particules en vol

Afin de déterminer les positions d'injection et de vérifier leur influence sur la construction des dépôts, un diagnostic des caractéristiques (vitesse et température de surface) des particules en vol a été réalisée avec l'Accuraspray-g3 (Tecnar, St Bruno, QC, Canada). Afin de limiter les erreurs sur la mesure, les cellules d'acquisition doivent être situées suivant un axe perpendiculaire à l'axe d'injection de matière. Les cinq positions d'injection possibles sur la TriplexPro 200 (Sulzer Metco, Wohlen, Suisse), notées de 0 à 4, imposent l'utilisation d'un goniomètre qui a été réalisé spécifiquement pour cette mesure, Figure III-29. Ce goniomètre sera par la suite utilisé pour fixer l'injecteur de suspension pour la réalisation de dépôts.

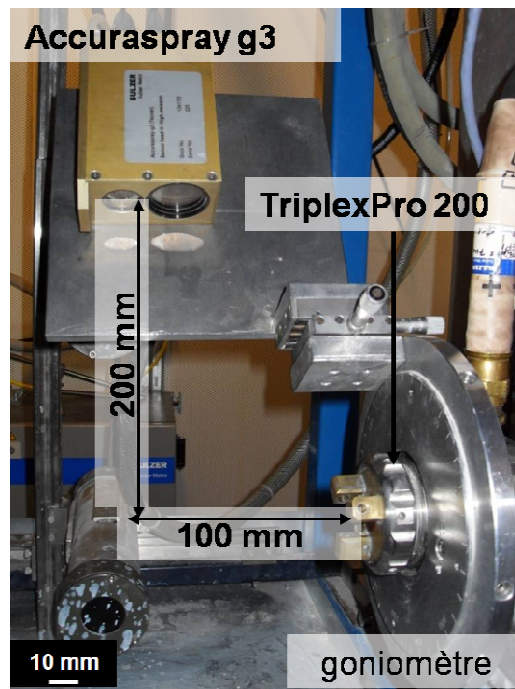


Figure III-29: Goniomètre réalisé pour le diagnostic des particules en vol et pour la projection de suspension avec la torche TriplexPro 200

La résolution spatiale de l'Accuraspray-g3 (Tecnar, St Bruno, QC, Canada) ne permet pas de mesurer les caractéristiques en vol de particules nanométriques. Les mesures ont alors été faites en APS avec une poudre de zircone partiellement stabilisée à l'yttrine ( $ZrO_2 - 13\%$  masse  $Y_2O_3$ ) de taille micrométrique, dont la distribution granulométrique est présentée Figure III-30.

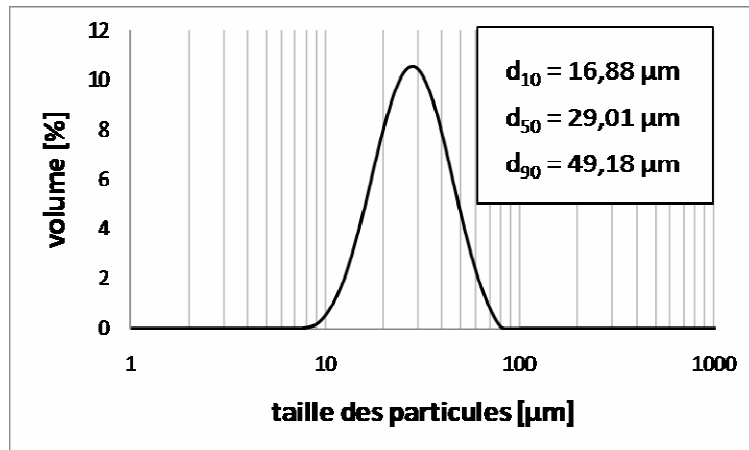


Figure III-30 : Distribution granulométrique de la poudre de Y-PSZ utilisée pour les mesures des caractéristiques des particules en vol

Le premier diamètre de tuyère utilisé a été de 6,5 mm afin de comparer les résultats avec ceux d'une torche mono-cathode de 6 mm de diamètre. Puis un plus grand diamètre ( $\Phi = 9$  mm) a été testé car il permettrait d'atteindre des températures d'ensemble plus élevées et est préconisé pour la réalisation de dépôts de matériaux réfractaires [101].

La Figure III-31 montre que la position de l'injecteur a une influence significative sur le traitement des particules par le jet de plasma. En effet, les températures d'ensemble varient de 2600°C à 3200°C et les vitesses entre 350 et 440 m.s<sup>-1</sup> en fonction de la position de l'injecteur. Ces résultats permettent aussi de supposer que l'injection en position 1 avec les conditions opératoires se fera entre deux lobes de plasma car dans cette position, les maxima de température et de vitesse sont atteints. Cette figure montre aussi que les températures et vitesses des particules atteignent des valeurs plus importantes avec la torche tri-cathode qu'avec la torche mono-cathode pour des diamètres d'anode équivalents. Cela est lié au meilleur rendement énergétique atteint avec la torche tri-cathode.

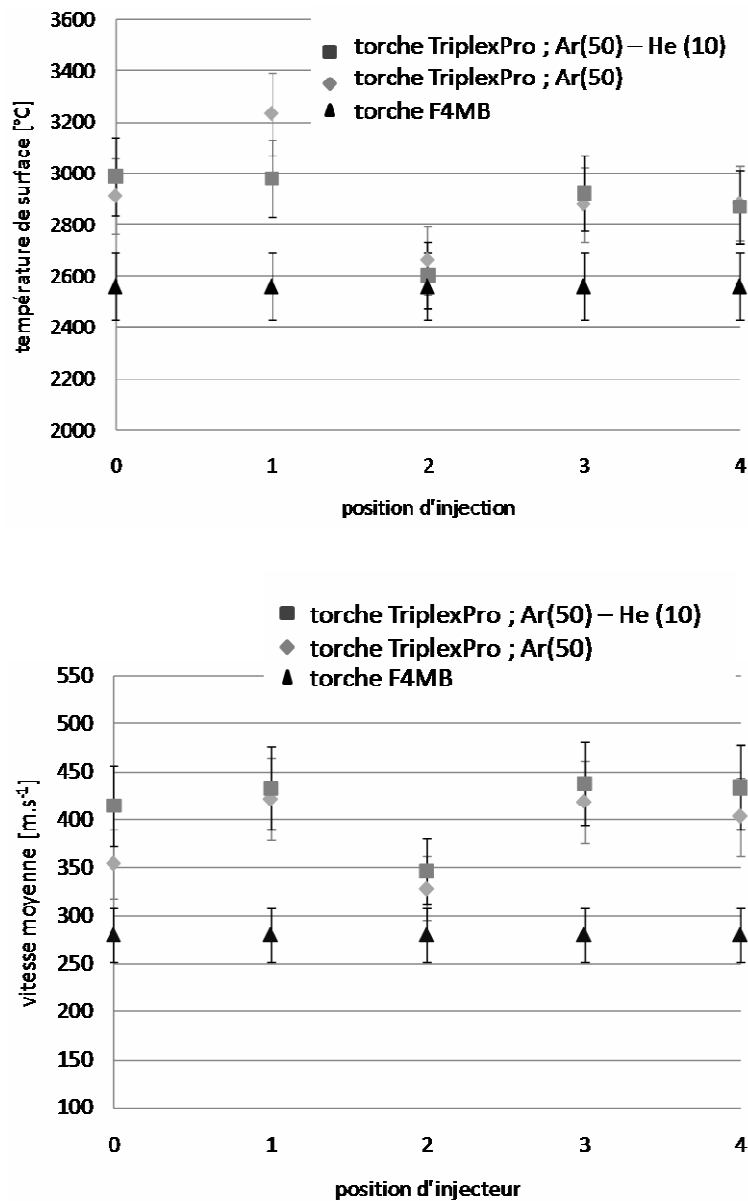


Figure III-31 : Caractéristiques des particules en vol : comparaison entre une torche F4MB ( $\Phi = 6 \text{ mm}$ ) et la torche TriplexPro 200 ( $\Phi = 6,5 \text{ mm}$ )

L'utilisation d'une tuyère de 9 mm permet d'augmenter le temps de séjour des particules au sein du jet de plasma, les vitesses d'ensemble sont comprises entre 200 et 250  $\text{m.s}^{-1}$  et sont donc légèrement inférieures aux vitesses obtenues avec une torche mono-cathodes (aux conditions d'utilisation choisies), Figure III-32. Par ailleurs l'influence de la position d'injection avec une telle tuyère est réduite, les températures de surface et vitesses moyennes sont sensiblement équivalentes pour chaque position en fonction des mélanges gazeux. Ceci peut être dû au fait que le plasma est plus dilaté avec une tuyère de grand diamètre. À noter que l'utilisation de l'azote comme second gaz plasmagène n'est possible qu'avec une tuyère de 9 mm et permet d'accroître les températures de surface du fait de sa dissociation.

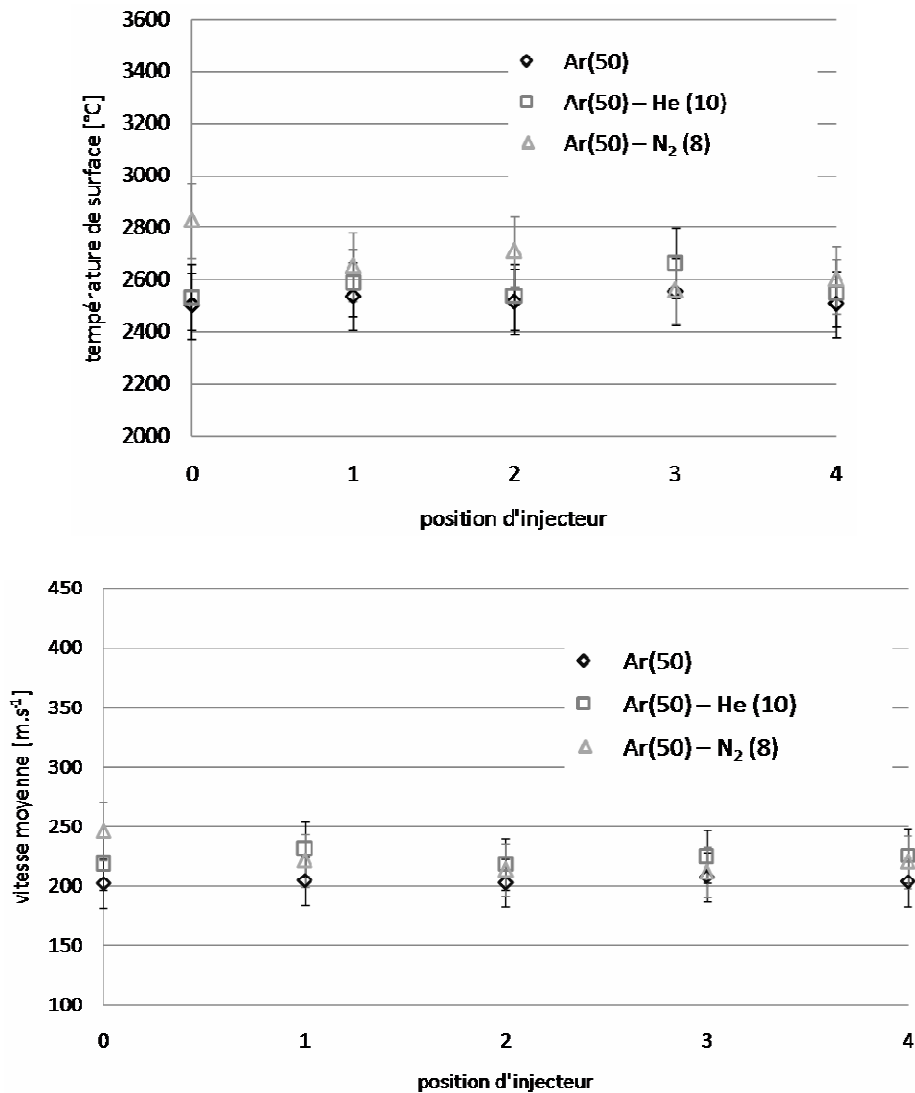


Figure III-32 : Caractéristiques des particules en vol en fonction des positions d'injection pour la torche TriplexPro 200 (Sulzer Metco, Wohlen, Suisse) ( $\Phi = 9 \text{ mm}$ )

A partir de ces résultats, deux positions d'injection semblent se dégager. La position 2 correspond à des températures de surface atteintes sont équivalentes pour les deux tuyères et les vitesses sensiblement différentes ( $>300 \text{ m.s}^{-1}$  pour la tuyère de 6,5 mm contre  $230 \text{ m.s}^{-1}$  pour la tuyère de 9 mm). La position 1, avec un diamètre de 6,5 mm, présente les valeurs de température et de vitesse les plus élevées ( $> 400 \text{ m.s}^{-1}$  et  $> 3000 \text{ °C}$ ) et dont il est possible de supposer qu'elle permet une injection de matière entre deux lobes de plasma. L'injection entre deux lobes permettant l'effet "cage" et donc un meilleur traitement des particules [99].



### **3.1.3.2. Conclusion**

Grâce à sa conception, la torche tri-cathode TriplexPro 200 (Sulzer Metco, Wohlen, Suisse) permet de diminuer les fluctuations des pieds d'arc électriques. Les fluctuations de puissance électrique enregistrées sont en effet de l'ordre de 20 % quels que soient les paramètres de puissance considérés. En comparaison, les fluctuations minimales atteintes pour une torche mono-cathode F4MB avec le mélange Ar-He sont de l'ordre de 30% [9]. La torche tri-cathode semble donc bien adaptée à la projection de suspensions, plus sensible aux phénomènes de fluctuations à cause de la taille des particules. Les mesures d'enthalpie massique ainsi que le diagnostic des particules en vol ont permis de déterminer une fenêtre opératoire pour la réalisation de dépôts par projection de suspensions. Ces paramètres sont présentés dans le Tableau III-6. Deux diamètres de tuyère seront utilisés : un diamètre de 6,5 mm qui permet d'obtenir des vitesses d'ensemble plus importantes ( $> 300 \text{ m.s}^{-1}$ ) et une tuyère de 9 mm qui permet d'allonger le temps de séjour des particules au sein du plasma. Deux positions d'injection sont associées : la position 2 qui permet de comparer l'influence de la vitesse des particules sur la construction des dépôts (à température de surface équivalente) et la position 1 qui permet, pour une tuyère de 6,5 mm, l'injection de matière entre deux lobes de plasma et de bénéficier pleinement de l'effet "cage".

La distance de projection a été fixée à 40 mm, distance à laquelle le flux transmis par le plasma au dépôt est peu différent de celui transmis dans les conditions d'utilisation de la torche F4MB à une distance de 30 mm. Les paramètres géométriques, comme la vitesse relative torche/substrat ou le pas de balayage, seront identiques à ceux utilisés lors des études précédentes bien qu'il sera nécessaire par la suite de conduire une étude approfondie identique à celle conduite par O. Tingaud de l'influence de ces paramètres sur la morphologie du dépôt [10]. Le nombre de passages devant la torche a été maintenu à 30 durant cette étude.

Tableau III-7 : Paramètres de projection la suspension de Y-PSZ avec la torche TriplexPro 200 (Sulzer Metco, Wohlen, Suisse)

<i>paramètre</i>	<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>	<i>7</i>
<i>diamètre de tuyère [mm]</i>	9	9	9	6,5	6,5	6,5	6,5
<i>débit volumique d'argon [L.min<sup>-1</sup>]</i>	50	50	50	50	50	50	50
<i>débit volumique d'hélium [L.min<sup>-1</sup>]</i>	0	10	0	0	10	0	10
<i>débit volumique d'azote [L.min<sup>-1</sup>]</i>	0	0	8	0	0	0	0
<i>intensité de courant [A]</i>	350	350	300	350	350	350	350
<i>enthalpie massique [MJ.kg<sup>-1</sup>]</i>	10,94	12,70	11,74	11,25	13,05	11,25	13,05
<i>position de l'injecteur</i>	2	2	2	2	2	1	1
<i>pression d'injection de la suspension [MPa]</i>	0,5						
<i>diamètre de l'injecteur [µm]</i>	150						
<i>débit massique de suspension [g.min<sup>-1</sup>]</i>	24						
<i>distance de projection [mm]</i>	40						
<i>vitesse relative torche / substrat [m.s<sup>-1</sup>]</i>	1						
<i>pas de recouvrement [mm.passe<sup>-1</sup>]</i>	10						

### 3.2. Réalisation de dépôts

Les dépôts ont donc été réalisés avec deux tuyères de diamètre différent. Cette partie présentera en premier lieu les résultats obtenus avec une tuyère de petit diamètre ( $\Phi = 6,5$  mm), permettant la comparaison avec la torche mono-cathode. Dans un second temps les résultats obtenus avec une tuyère de plus grand diamètres seront présentés ( $\Phi = 9$  mm). Les propriétés des dépôts présentent le taux de fuite des électrolytes ainsi synthétisés. Il faut cependant noter qu'en raison des porteurs d'injecteurs refroidis et qui ne peuvent être otés, il n'a pas été fait d'optimisation d'injection de la suspension dans le jet de plasma. Il est donc fort probable que cette injection ne convienne pas à l'obtention de dépôts reproductibles et répondants au cahier des charges.

### 3.2.1. Utilisation d'une tuyère de 6,5 mm

Afin de comparer les deux torches (mono-cathode et tri-cathode), les premières couches de Y-PSZ ont été élaborées avec une tuyère de diamètre sensiblement analogue ( $\Phi = 6,5$  mm pour 6 mm), tuyère qui permet d'atteindre des valeurs élevées de températures de surface et de vitesses d'ensemble des particules en vol. L'utilisation de cette tuyère ne permet cependant de travailler qu'avec deux mélanges gazeux : le premier est composé en totalité d'argon et le second d'argon et d'hélium.

#### 3.2.1.1. Étude des phases

##### a. Gaz plasmagène : Ar (50 L.min<sup>-1</sup>)

L'analyse par diffraction des rayons X des matériaux élaborés avec une tuyère de 6,5 mm et de l'argon comme gaz plasmagène montre que les dépôts sont essentiellement composés de la structure du précurseur, Figure III-33. Cependant, le dépôt réalisé en position d'injection 1 contient de façon non négligeable la phase monoclinique de la zircone. Ce résultat est très certainement dû aux hautes températures atteintes par les particules lors de la projection du fait de leur piégeage dans le jet de plasma par l'effet "cage". Ceci peut favoriser une déplétion en yttrine dans le composé. La présence de cette phase monoclinique pourrait être un frein à l'utilisation de la position 1 comme position d'injection. En effet, cette phase est responsable des fissures induites par les changements de volume aux transitions de phase tétragonal  $\rightarrow$  monoclinique lors des descentes et montées en température. De plus, l'apparition de la phase monoclinique pourrait diminuer la conduction ionique du matériau [130].

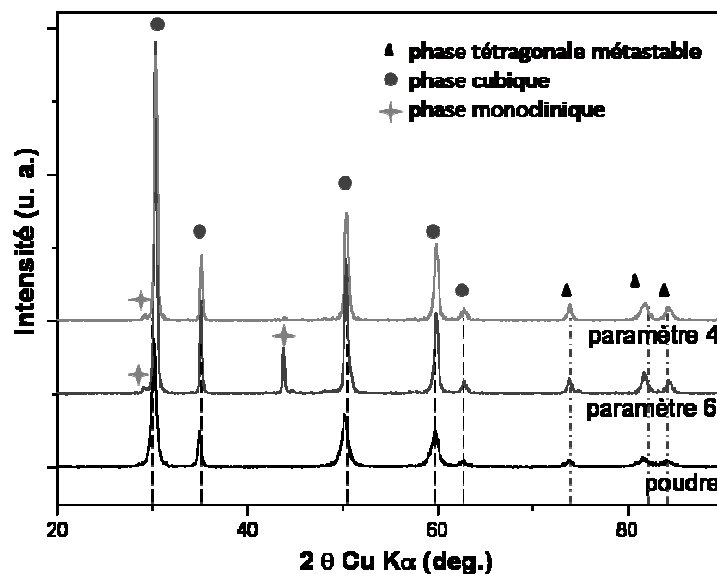


Figure III-33: Diffractogrammes des rayons X des dépôts SPS réalisés avec une tuyère de 6,5 mm pour les paramètres 4 (100 % argon, position 2) et 6 (100 % argon, position 1) (cf paramètres opératoires Tableau III-7)

### b. Gaz plasmagène : Ar (50 L.min<sup>-1</sup>) – He (10 L.min<sup>-1</sup>)

L'analyse par diffraction des rayons X des dépôts réalisés avec un mélange de gaz plasmagènes Ar (50 L.min<sup>-1</sup>) – He(10 L.min<sup>-1</sup>) montre que ceux-ci sont constitués de la phase initiale du précurseur (phase cubique), la quantité de phase monoclinique étant négligeable, quelque soit la position d'injection de matière, Figure III-34. Les propriétés de conduction devraient donc être conservées par rapport au précurseur.

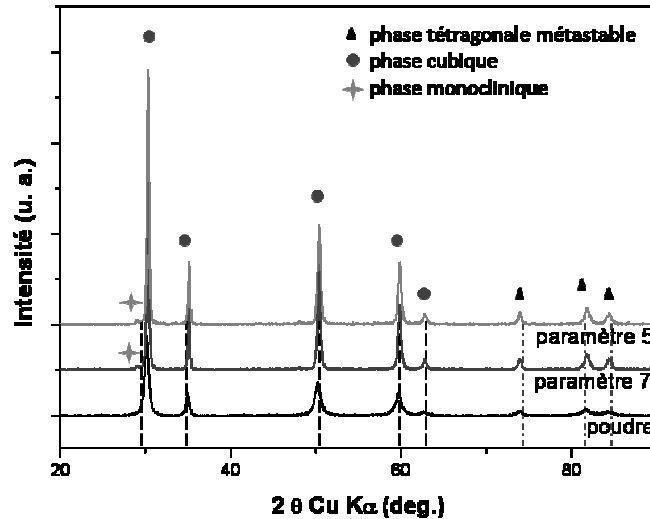
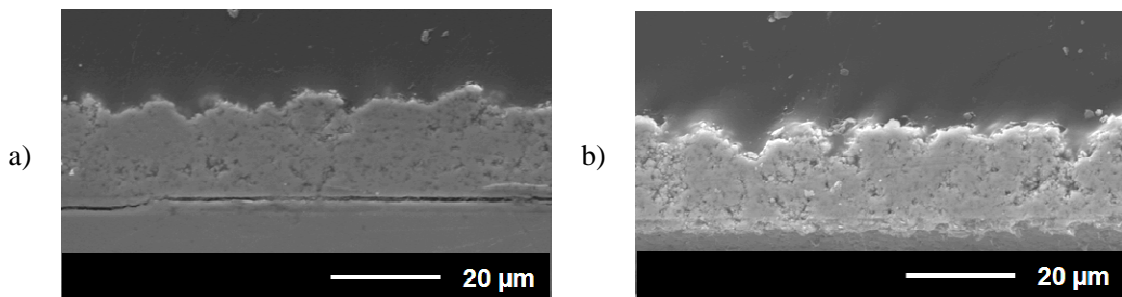


Figure III-34 : Diffractogrammes des rayons X des dépôts SPS réalisés avec une tuyère de 6,5 mm pour les paramètres 5 (Ar-He, position 2) et 7 (Ar-He, position 1) (cf paramètres opératoires Tableau III-7)

### 3.2.1.2. Étude de la microstructure

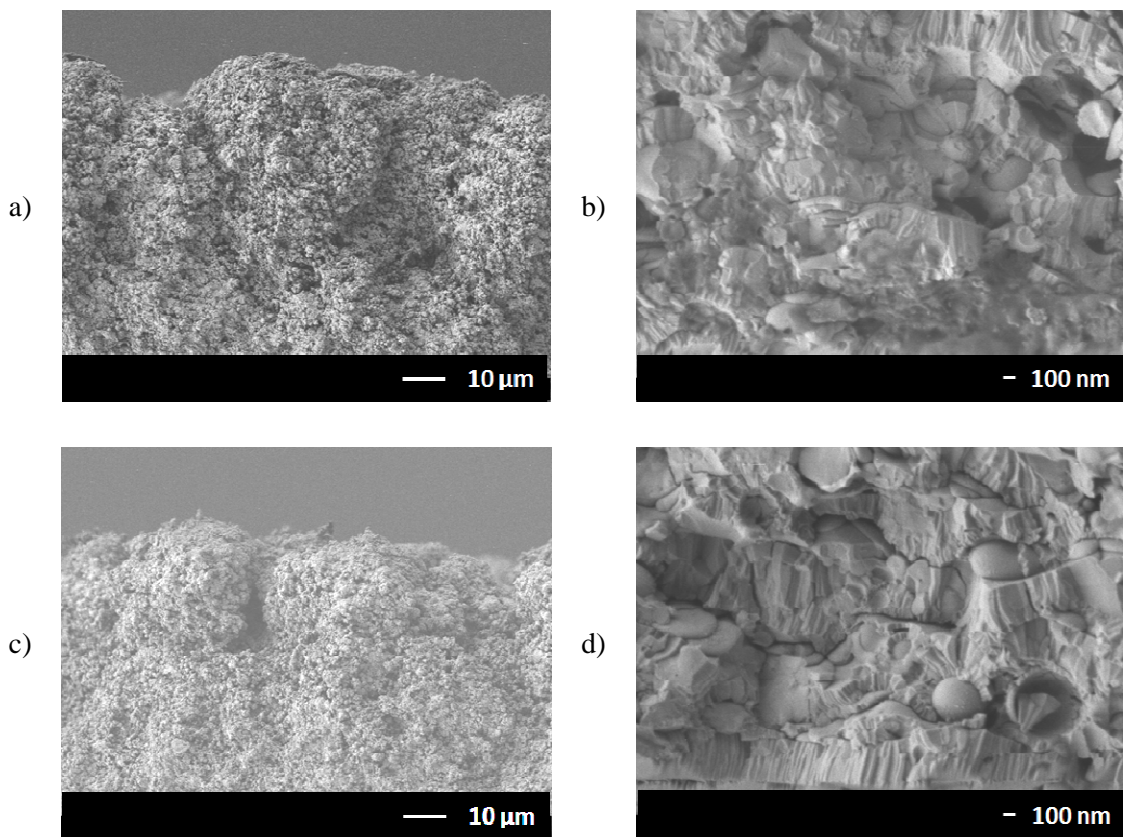
#### a. Gaz plasmagène : Ar (50 L.min<sup>-1</sup>)

La Figure III-35 présente les micrographies en coupe polie des dépôts réalisés avec une tuyère de 6,5 mm pour les paramètres 4 du Tableau III-6, Figure III-35 b), et 6, Figure III-35 a). A la résolution de l'appareil (80 nm), aucune fissure n'est visible et les artefacts de polissage (arrachements, etc.) ne permettent pas de conclure quant à l'éventuelle présence de porosités ou à l'influence de la position d'injection sur la microstructure de la couche.



**Figure III-35 : Micrographies MEB en coupe polie des dépôts réalisés avec un mélange Ar : a) paramètre 6 (position de l'injecteur 1 (-40°)) et b) paramètre 4 (position de l'injecteur 2 (-20°)) pour un diamètre de tuyère de 6,5 mm**

Afin d'augmenter la résolution et d'accéder à la microstructure des dépôts, ceux-ci ont été observés en fracture au MEB-FEG, Figure III-36. Les micrographies à plus fort grossissement permettent de confirmer que les dépôts ne contiennent pas de fissures. Celles à plus fort grossissement, dont la résolution est de l'ordre de 4 nm, ont été réalisées près de l'interface avec le substrat et montrent que la structure colonnaire domine ici en comparaison avec la microstructure obtenue pour un dépôt réalisé avec la torche mono-cathode F4MB. Seule ici quelques particules sphériques enchâssées entre deux lamelles sont visibles. Cette microstructure peut être expliquée en première approximation par les températures de particules qui sont plus importantes avec la torche tri-cathode, ainsi que par le flux thermique apporté par ces particules qui participent de fait à la diminution de la résistance thermique de contact et à la mouillabilité des particules sur le dépôt en construction.

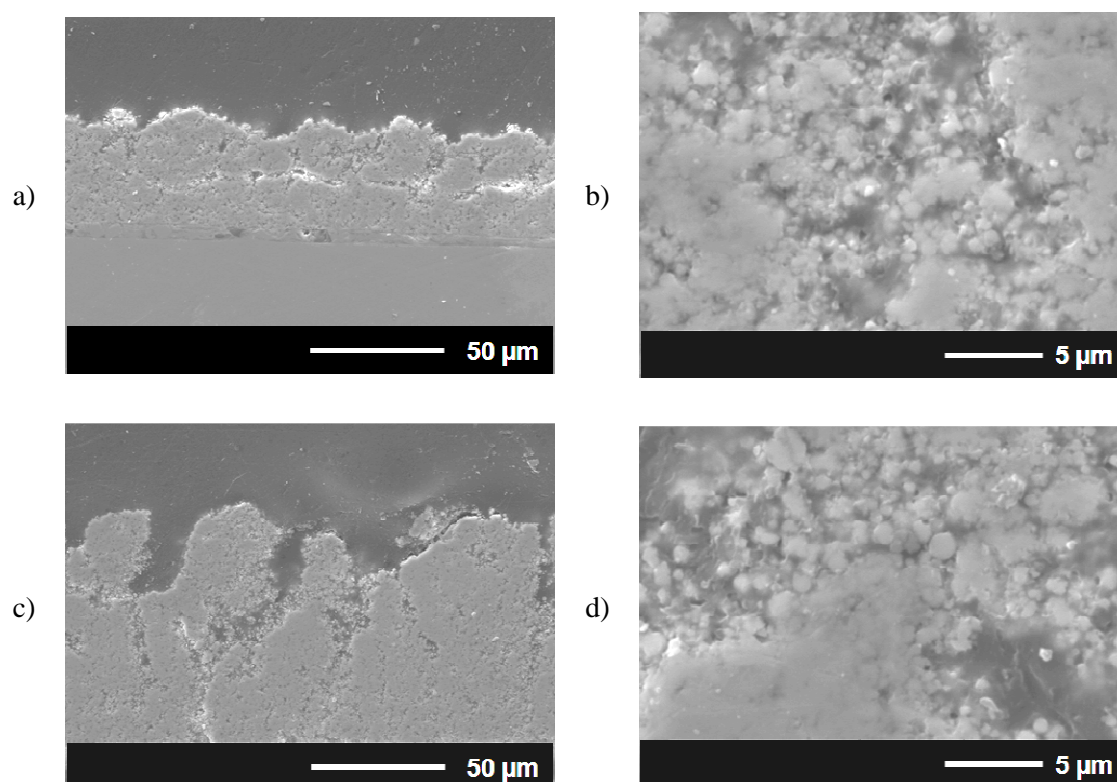


**Figure III-36: Micrographies MEB-FEG de fractures des dépôts réalisés avec : a) et b) le paramètre 6: a) paramètre 6 (position de l'injecteur 1 (-40°)) ; c) et d) le paramètre 4 (position de l'injecteur 2 (-20°)) pour une tuyère de diamètre 6,5 mm**

### **b. Gaz plasmagène : Ar (50 L.min<sup>-1</sup>) – He (10 L.min<sup>-1</sup>)**

La Figure III-37 présente les micrographies des coupes polies des dépôts réalisés avec les paramètres 5 et 7 du Tableau III-6. Contrairement aux couches déposées avec 100% argon comme gaz plasmagène, les dépôts présentent ici des défauts d'empilements. Ceci est particulièrement visible lorsque

l'injecteur de suspension est placé en position 2: dans cette configuration, il est raisonnable de supposer que l'injection se fait dans un lobe de plasma. Les micrographies à plus fort grossissement montrent que les dépôts sont constitués de particules sphériques (traitées par le plasma puisque les particules de poudre sont initialement anguleuses) mais aussi de particules anguleuses non traitées. La pénétration dans le lobe correspondant à un maximum de viscosité semble donc ne pas se faire correctement et des particules circuleraient en périphérie du jet comme l'a montré R. Etchart-Salas [9]. Une solution serait donc d'augmenter la densité de mouvement du jet de suspension au travers de sa vitesse (*i. e.* la pression dans la cuve) et de faire une étude systématique de l'injection de la suspension au sein du plasma au moyen par exemple du système Spray Watch (Oseir, Tampere, Finlande) utilisé par cet auteur.



**Figure III-37 : Micrographies MEB en coupe polie des dépôts réalisés avec un mélange Ar-He : a) et b) paramètre 7 (position de l'injecteur 1 (-40°)) ; c) et d) paramètre 5 (position de l'injecteur 2 (-20°)) pour une tuyère de diamètre 6,5 mm**

Les observations de ces mêmes dépôts au MEB-FEG confirment la présence de défauts d'empilement. Les vues à plus forts grossissements à l'interface substrat/dépôt montrent de plus que la structure granulaire est cette fois prépondérante au sein du dépôt, rendant l'aspect général des couches plus poreux. Cet aspect étant une fois de plus, plus prononcé pour le dépôt réalisé avec l'injecteur en position 2.



Ce travail a ainsi permis de montrer que la position de l'injecteur de suspension a une influence prépondérante sur la construction des dépôts. Les meilleurs résultats sont obtenus lorsque l'effet "cage" peut pleinement jouer, c'est-à-dire lorsque la suspension est injectée entre deux lobes de plasma ce qui conduit alors à des vitesses et températures d'ensemble des particules plus élevées. Cette influence peut être expliquée par la constriction des lobes de plasma aux faibles diamètres de tuyères, rendant le jet global moins homogène macroscopiquement.

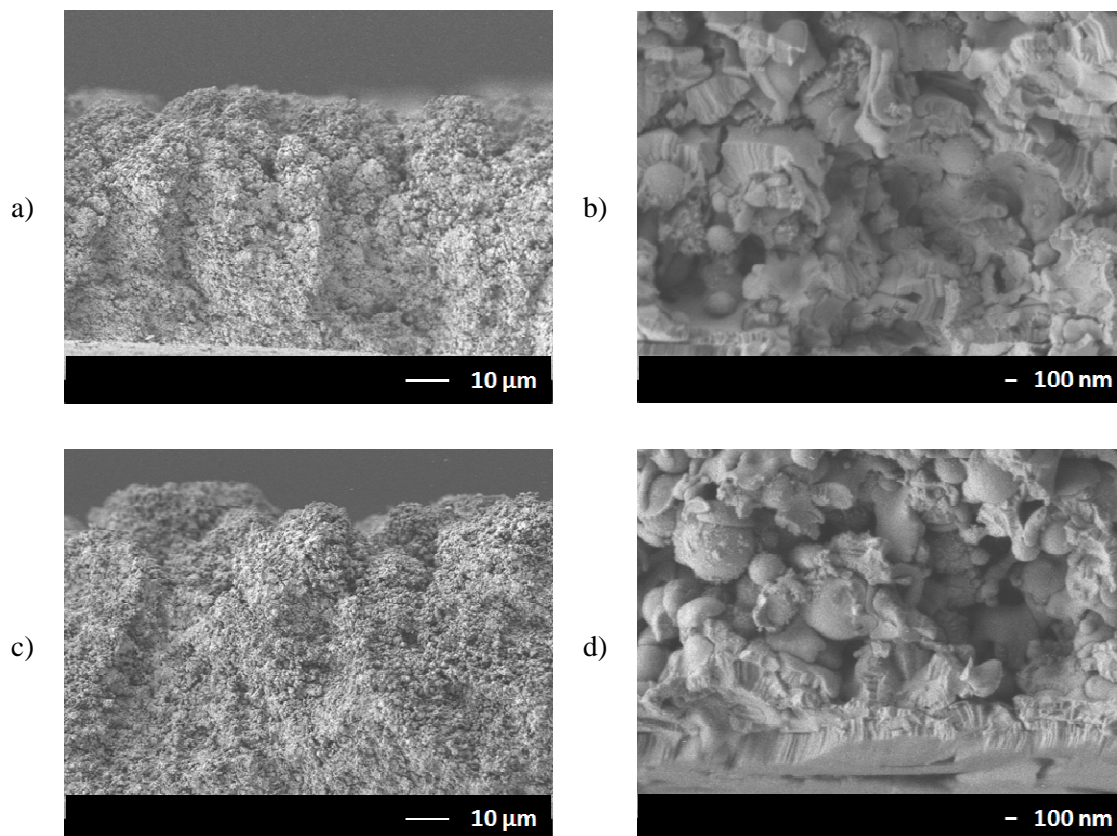


Figure III-38: Micrographies au MEB-FEG des fractures des dépôts réalisés avec un mélange Ar-He : a) et b) paramètre 7 (position de l'injecteur 1 (-40°)) ; c) et d) paramètre 5 (position de l'injecteur 2 (-20°)) pour une tuyère de diamètre 6,5 mm

### 3.2.2. Utilisation d'une tuyère de 9 mm

La tuyère de 9 mm est préconisée, par le constructeur et d'autres auteurs [101], pour déposer des matériaux réfractaires. Les essais réalisés ici concernent l'utilisation de plusieurs mélanges gazeux pour une seule position d'injection. En effet, les mesures de diagnostic en vol ont montré que dans le cas d'une tuyère de grand diamètre, les caractéristiques des particules varient peu en fonction de la position de l'injecteur.

### 3.2.2.1. Étude des phases

L'analyse par diffraction des rayons X réalisés sur les dépôts montre que ceux-ci sont constitués en majorité des phases du précurseur initial : la phase cubique stabilisée et la phase métastable tétragonale, Figure III-39. Les propriétés intrinsèques de la poudre initiale devraient donc être conservées dans le dépôt, aux effets induits par les interfaces.

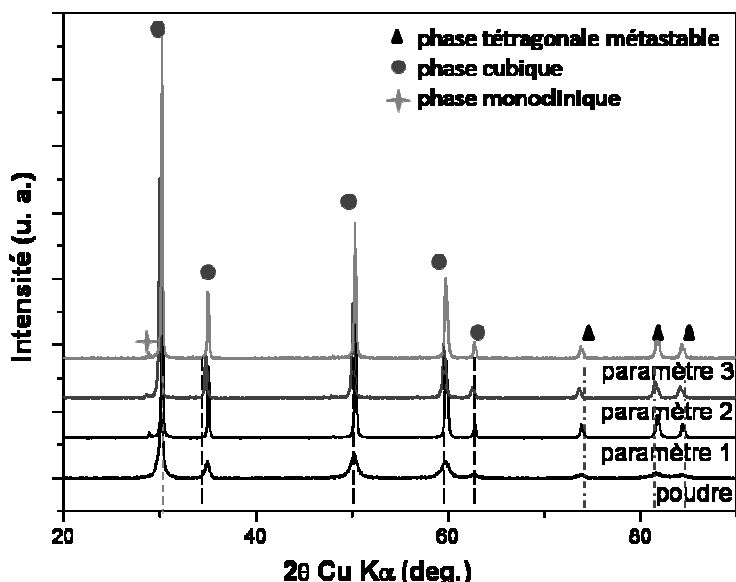
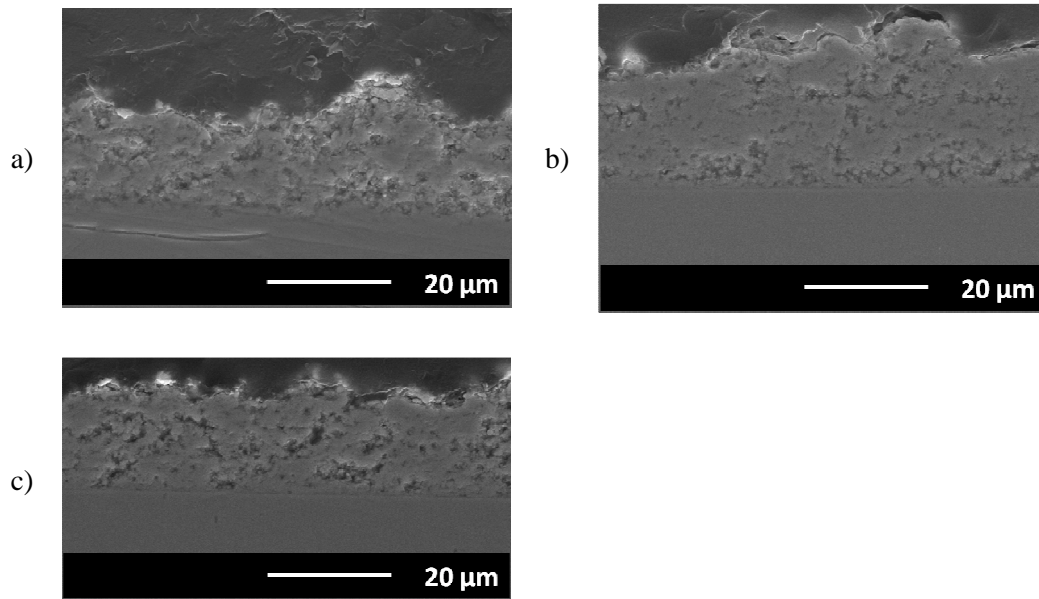


Figure III-39: Diffractogrammes des rayons X des dépôts réalisés avec les paramètres 1 (100 % argon), 2 (Ar-He) et 3 (Ar - N<sub>2</sub>) (cf paramètres opératoires Tableau III-7)

### 3.2.2.2. Étude de la microstructure

Les micrographies MEB des coupes polies des dépôts réalisés avec la tuyère de 9 mm pour différents paramètres de puissance sont présentées Figure III-40. Les dépôts présentent la même morphologie que ceux réalisés avec la torche mono-cathode dans les conditions optimisées : aucune fissure ou défaut d'empilement n'est visible, ainsi qu'aucune porosité à la résolution de l'appareil (80 nm). Les multiples artefacts de polissage rendent difficile toutefois la caractérisation plus approfondie de ces couches.





**Figure III-40: Micrographies MEB des coupes polies des dépôts réalisés avec : a) le paramètre 1 (100 % Ar), b) le paramètre 2 (Ar-He) et c) le paramètre 3 (Ar-N<sub>2</sub>) pour une tuyère de diamètre 9 mm**

L'analyse des fractures de ces dépôts au MEB-FEG montre que la structure prédominante est encore une fois la structure colonnaire provenant du refroidissement rapide des lamelles sur le substrat ou les couches précédemment déposées. Il est important de remarquer toutefois que contrairement aux observations réalisées sur des dépôts réalisés avec une torche mono-cathode et un mélange de gaz plasmagènes contenant un gaz diatomique, l'utilisation ici d'azote dans le mélange n'induit pas d'inhomogénéité dans le dépôt. Cette observation est conforme aux mesures de variations de puissance électrique détaillées au paragraphe 3.1.2.1.

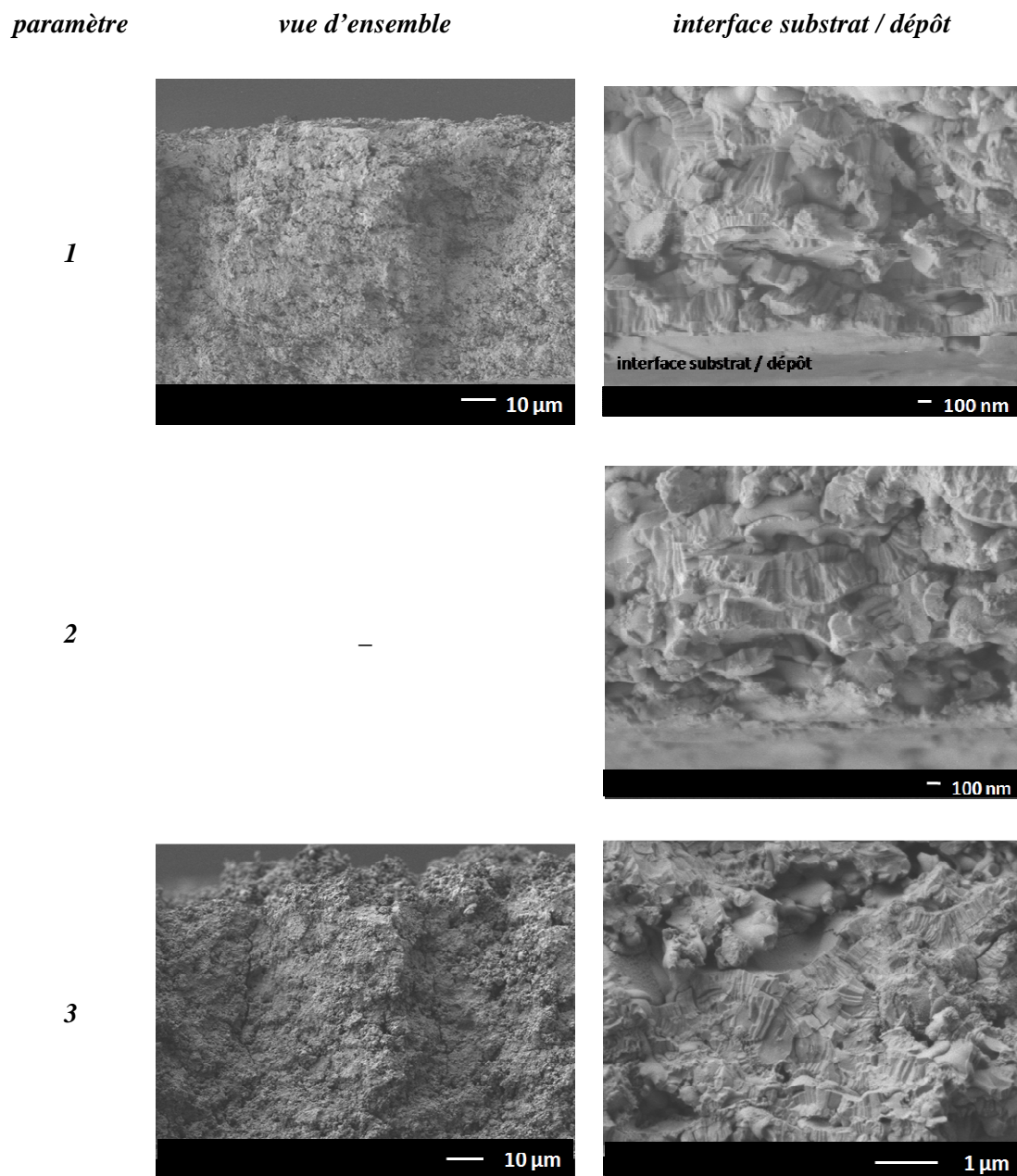


Figure III-41 : Micrographies au MEB-FEG des fractures des dépôts réalisés avec les paramètres 1 (100 % argon), 2 (Ar-He) et 3 (Ar-N<sub>2</sub>) pour une tuyère de diamètre 9 mm

### 3.2.3. Quantification de la porosité

La porosité des dépôts réalisés dans cette partie a été quantifiée par USAXS, pour le taux de porosité totale, et par pycnométrie à hélium, pour le taux de porosité fermée. Les résultats sont présentés Figure III-42. Dans les études précédentes, les taux de porosité totale étaient supérieurs à 10 % même dans les conditions de projections optimisées (14,3 %). L'utilisation d'une torche TriplexPro 200 permet de diminuer le taux de porosité totale: celui-ci passe au-dessous de 10 % pour les paramètres 1 ( $\Phi = 9$  mm, position 2, 100 % argon) et 2 ( $\Phi = 9$  mm, position 2, Ar-He). Ceci permet de penser qu'une

optimisation plus aboutie des paramètres de puissance avec cette torche permettra de réduire d'autant plus la porosité totale. Les valeurs maximales sont obtenues pour le paramètre 4 ( $\Phi = 6,5$  mm, position 2, 100 % argon) à 12,4 % et le paramètre 6 ( $\Phi = 6,5$  mm, position 1, Ar-He) à 11,9 %, ce qui confirme l'hypothèse d'une mauvaise pénétration de la suspension dans le jet de plasma pour cette position d'injection. Il est toutefois nécessaire de remarquer que la porosité des dépôts reste majoritairement une porosité ouverte, les taux de porosité fermée étant compris entre 0,3 % et 7,6 % (valeurs absolues), ce qui pourrait se révéler néfaste pour une application de type électrolyte EHT / SOFC.

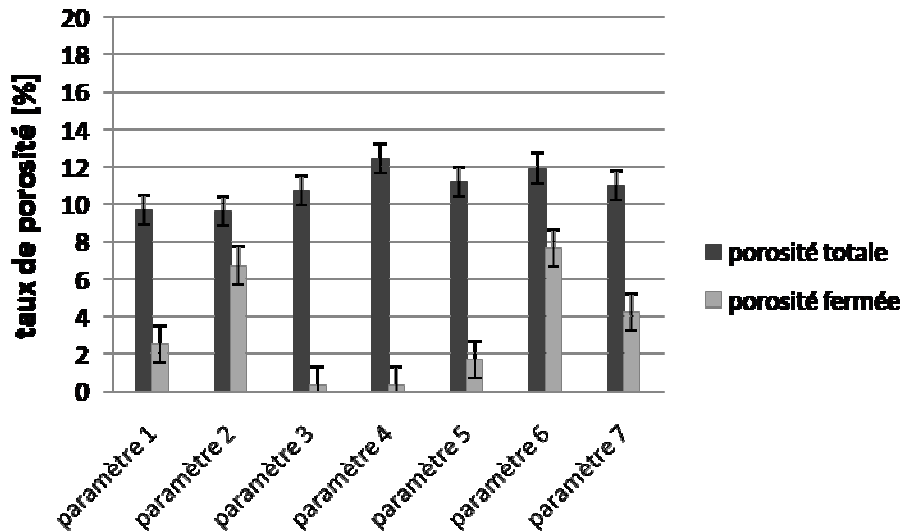


Figure III-42 : Mesure de la porosité totale et fermée : comparaison des porosités des dépôts réalisés avec les paramètres de la fenêtre opératoire (cf paramètres opératoires Tableau III-7).

### 3.2.4. Etude de la perméabilité à l'air des couches

Le taux de fuite étant influencé par le taux de porosité, celui-ci n'a été mesuré que pour les dépôts réalisés avec les paramètres 1 et 2 qui permettent d'obtenir les taux de porosité minimums (9,7 % et 9,6 % respectivement). Les dépôts ont alors été réalisés sur l'empilement PORAL C3/zircone APS décrit au chapitre III.2.2.2.3.

Les taux de fuite ont été mesurés au laboratoire LPT<sub>h</sub> au CEA Le Ripault (Monts, France) et sont présentés dans le Tableau III-8. Les taux de fuite obtenus sont plus élevés que celui obtenu pour l'électrolyte réalisé avec une torche mono-cathode, contrairement à ce qui était espéré par rapport aux taux de porosité. En effet, le taux atteint est de 0,07 MPa.L/s.m<sup>2</sup> pour le paramètre 1 et de 0,10 MPa.L/S.m<sup>2</sup> pour le dépôt réalisé avec le paramètre 2. Ces résultats résultent très certainement du flux thermique transmis par le plasma au dépôt qui est supérieur avec la torche TriplexPro 200, ceci pouvant générer des contraintes au sein du dépôt et provoquer des fissures. De plus, il faut rappeler que l'injection de la suspension au sein du jet de plasma n'a pas été encore pleinement optimisée. Il

faut donc à présent impérativement faire une étude par imagerie sur la pénétration de jet de suspension dans le jet de plasma afin d'affiner les conditions opératoires.

**Tableau III-8 : Mesure du taux de fuite des dépôts réalisés avec la torche tri-cathodes dont les taux de porosité sont minimaux : paramètres 1 et 2**

<i>paramètre</i>		<i>taux de fuite [MPa.L/s.m<sup>2</sup>]</i>
<i>torche F4MB</i>	<i>conditions optimisées (cf Tableau III-4)</i>	0,037
<i>torche TriplexPro 200</i>	<i>paramètre 1 (cf Tableau III-7)</i>	0,070
	<i>paramètre 2 (cf Tableau III-7)</i>	0,100

## 4. Conclusion

Ce chapitre était dédié à la réalisation de dépôts de zircone partiellement stabilisée à l'yttrine par projection thermique de suspensions, dans le but d'une utilisation en électrolyte pour un électrolyseur à haute température. Le cahier des charges préconise une porosité totale macroscopique de l'ordre de 2% et une couche offrant une perméabilité à l'air à température ambiante de l'ordre de  $10^{-4}$  MPa.L/s.m<sup>2</sup>. À partir des acquis des études réalisées précédemment au laboratoire SPCTS, il a été possible d'optimiser les paramètres de projection afin d'obtenir un matériau de porosité et taux de fuite réduits. L'implication industrielle du sujet imposant l'utilisation d'un procédé industriel, ces paramètres ont alors été transposés à une torche industrielle F4MB (Sulzer Metco, Wohlen, Suisse) en considérant l'enthalpie massique du plasma comme point de référence maintenu constant (12 MJ.kg<sup>-1</sup>). Le taux total de porosité a ainsi pu être diminué de 20 % à 15 %. Cependant le taux de fuite de 0,037 MPa.L/s.m<sup>2</sup> reste nettement supérieur à celui requis par le cahier des charges pour l'électrolyte. Ces résultats peuvent être imputés aux fluctuations de tension, de l'ordre de 30 %, résultant du claquage – réamorçage de l'arc électrique qui se produit dans les torches mono-cathodes.

La projection de suspensions étant plus sensible à ces fluctuations, il est apparu nécessaire d'utiliser un système dans lequel la longueur d'arc est imposée, la torche TriplexPro 200 (Sulzer Metco, Wohlen, Suisse) constituée de trois cathodes et d'une anode séparés par des neutrodes permet d'avoir un arc de

longueur fixe dont les fluctuations mesurées dans ce travail sont inférieures à 20%. Ce comportement justifie donc l'emploi d'un tel système pour la réalisation de l'électrolyte dense. Le jet de plasma généré par ce système est composé de trois lobes qui ont été visualisés au moyen d'une caméra rapide. Ceci permet de définir deux zones d'injection de la suspension : soit dans un lobe correspondant à un maximum de viscosité pour lequel les particules pénétreront difficilement, soit entre deux lobes correspondant à un minimum pour lequel les particules seront piégées et les caractéristiques en vol améliorées. Cependant, les mesures ont montré que la position d'injection n'a vraiment d'influence que pour une tuyère de petit diamètre (6,5 mm) pour laquelle les lobes seraient mieux définis. Ainsi, l'utilisation d'une tuyère de 6,5 mm et de la position d'injection 1 permettrait d'observer l'effet "cage" pour lequel les vitesses et températures d'ensemble sont maximales. Afin de comparer les couches déposées avec cette torche à celles réalisées avec une torche conventionnelle, les paramètres de projection ont été choisis tels que l'enthalpie massique du plasma et le flux thermique transmis au dépôt soient identiques. Il faut noter que cette configuration n'est cependant pas pleinement optimisée et qu'il sera nécessaire d'augmenter la puissance du plasma pour réaliser des électrolytes plus denses. Ceci nécessitera alors de maîtriser les flux thermiques transmis au substrat et donc son refroidissement.

Ainsi, les électrolytes réalisés avec la torche tri-cathode et pour une tuyère de diamètre sensiblement équivalent présentent des taux totaux de porosité du même ordre (10 %) dont la majorité est une porosité ouverte. L'utilisation d'une tuyère de 9 mm permet cependant de diminuer ce taux de porosité (< 10 %) mais aussi de globalement diminuer le taux de porosité ouverte (environ 3 %) bien que les taux de fuite soient largement supérieurs à celui obtenu pour un électrolyte réalisé avec la torche F4MB. Ceci peut être expliqué par la relaxation des contraintes thermiques pouvant exister au sein du dépôt consécutivement à des flux thermiques transmis aux substrats plus élevés, mais aussi par une injection non encore complètement optimisée de la suspension dans le jet de plasma.



## **IV. ANODE**





## IV. ANODE

Cette partie est dédiée à la mise au point de dépôts de matériaux nano-structurés de type pérovskite pour la réalisation de l'anode d'une cellule élémentaire d'un électrolyseur à haute température. Ces matériaux sont réalisés par projection conventionnelle (injection par gaz protecteur) d'agglomérats micrométriques de particules nanométriques à l'aide de la torche tri-cathode TriplexPro 200 (Sulzer Metco, Wohlen, Suisse). Cet équipement permet de découpler partiellement vitesse et température d'ensemble des particules en vol à l'inverse de torches classiques mono-cathode.

Ce type de poudres permet la réalisation de dépôts à deux échelles : une échelle micrométrique correspondant à la fraction fondue des particules et qui permet d'assurer la cohésion du système et une échelle nanométrique, ou sub-micrométrique, correspondant à la fraction non fondue (cœur) des particules et qui permet d'assurer a priori le gain en termes de propriétés du matériau par diminution de l'échelle de la structure. Pour réaliser de tels dépôts les poudres doivent donc être fondues en surface et non fondues à l'intérieur [61].

Les matériaux comme le manganite de lanthane dopé au strontium (LSM) ont fait l'objet de nombreuses études en projection thermique conventionnelle avec une torche mono-cathode. Cependant peu d'études ont été réalisées avec la torche TriplexPro 200 [94][105]. La première tâche a donc été de déterminer une fenêtre des paramètres opératoires de projection afin d'obtenir des dépôts à deux échelles dont la composition chimique est identique à la composition de la poudre de départ.

Pour des raisons économiques (le prix de la ferro-cobaltite de lanthane dopée au strontium (LSCF) étant six fois plus élevé que celui de la manganite de lanthane dopée au strontium) mais aussi pour la similitude entre les morphologies et les compositions, et enfin du fait de l'expérience acquise en projection thermique de ce matériau, la détermination de cette première fenêtre paramétrique est réalisée avec un précurseur LSM.

La stratégie expérimentale suivie pour cette partie est rappelée Figure IV-1.

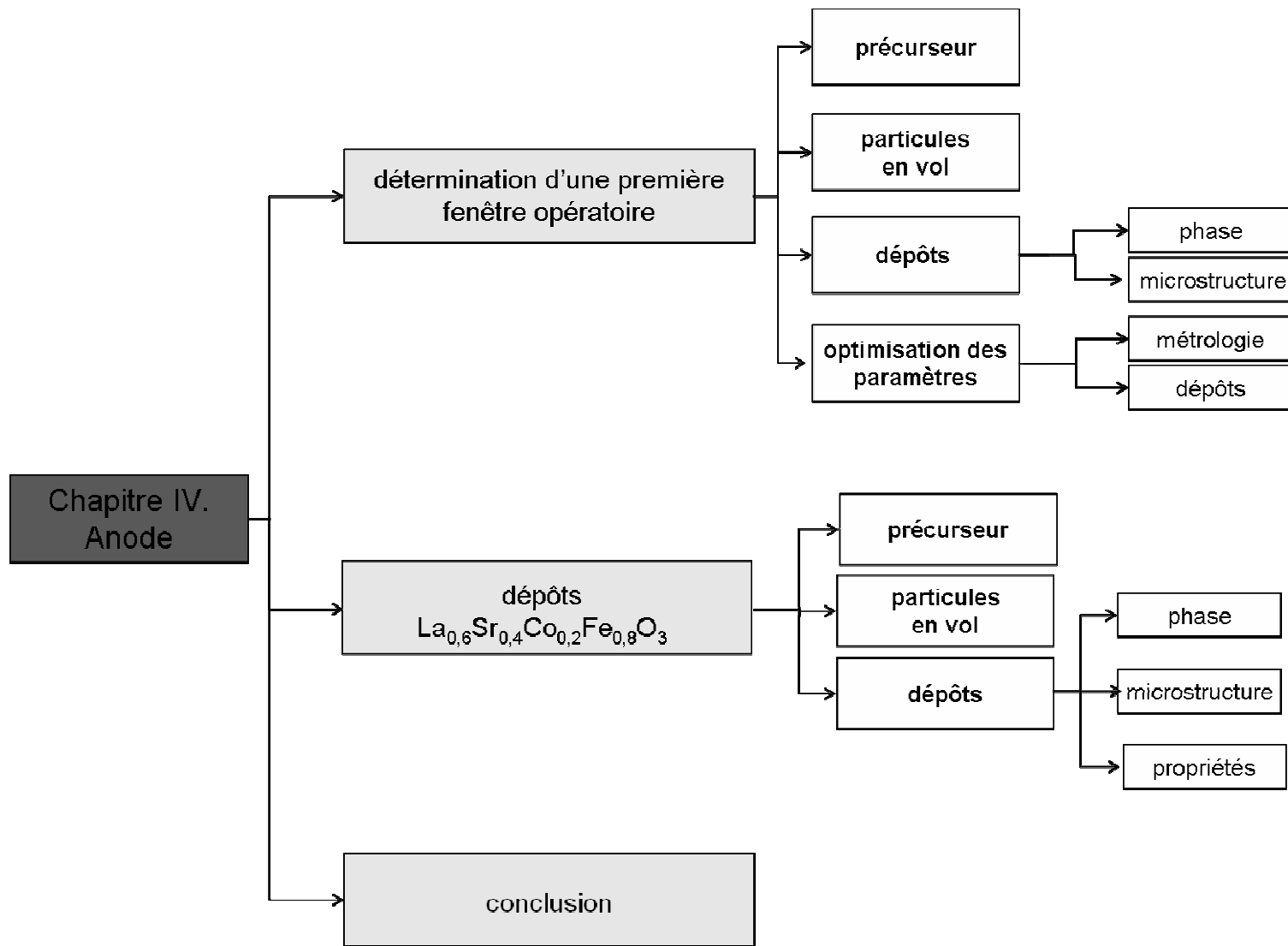


Figure IV-1 : Stratégie expérimentale pour l'élaboration de l'anode EHT

# 1. Détermination d'une première fenêtre paramétrique

## 1.1. Précurseur

Le matériau utilisé pour réaliser cette étude préliminaire est une poudre de manganite de lanthane dopée au strontium, référencée Infrox S5725SR-1, de composition  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$  (LSM) confirmée par la diffraction des rayons X, Figure IV-2. Cette poudre est fabriquée par la société Inframat Advanced Materials (Farmington, Etats-Unis).

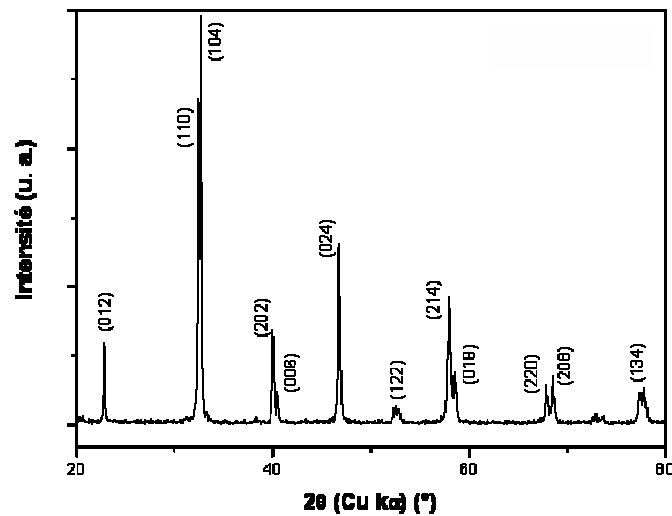


Figure IV-2 : Diffractogramme des rayons X de la poudre  $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$  (Inframat Advance Materials, Farmington, Etats-Unis)

Les poudres sont composées d'agglomérats micrométriques sphériques poreux de particules nanométriques, comme le montre la Figure IV-3.

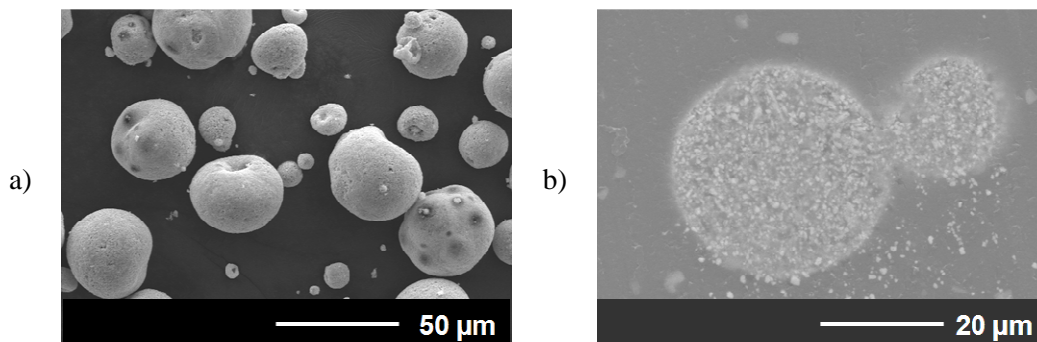


Figure IV-3 : Micrographie MEB-SE du précurseur LSM : a) vue d'ensemble, b) vue d'une coupe polie

A plus fort grossissement, on peut confirmer que les précurseurs sont effectivement faits de particules nanométriques, Figure IV-4.

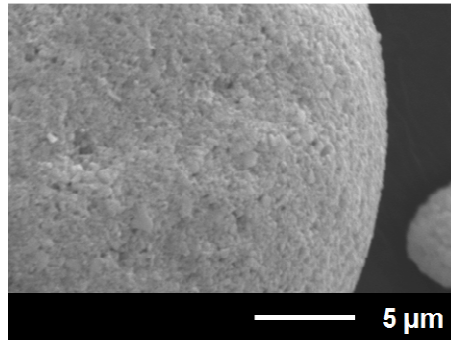


Figure IV-4 : Micrographie MEB-SE à fort grossissement du précurseur LSM

Le fabricant annonce un diamètre médian compris entre 30 et 40 µm. Pour confirmer cette valeur, la mesure des tailles a été réalisée par granulométrie laser en voie sèche, ceci afin d'éviter l'utilisation d'ultra-sons qui pourrait rompre les agglomérats constituant le précurseur. La distribution granulométrique, représentée Figure IV-5, est monomodale et est centrée sur 38,15 µm. Cette mesure confirme la valeur annoncée et une telle taille de particules convient donc à la projection conventionnelle.

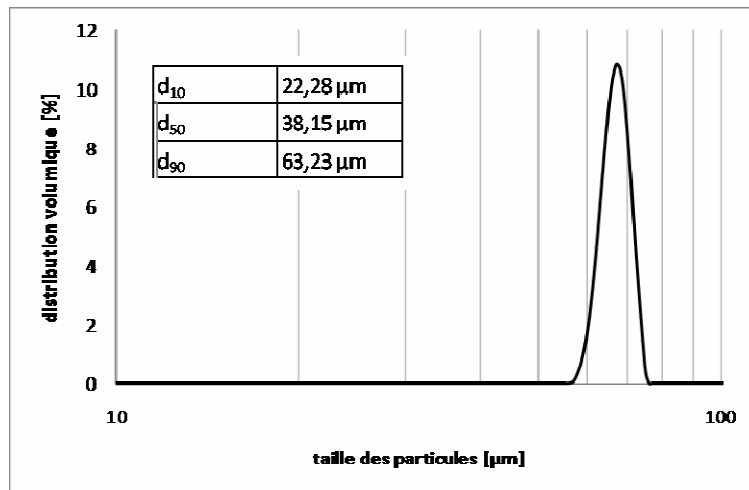


Figure IV-5 : Distribution granulométrique de la poudre du précurseur LSM

## 1.2. Caractérisation des particules en vol

L'objectif est ici de déterminer les paramètres opératoires permettant d'obtenir des dépôts ayant une structure à deux échelles (micrométrique-nanoométrique). Pour cela, les précurseurs doivent être fondus en périphérie et non-fondus à cœur [61]. La première étape a donc été de mesurer les caractéristiques d'ensemble des particules en vol pour différents paramètres de puissance. Afin d'obtenir la morphologie désirée pour les précurseurs, les paramètres ont été variés afin d'augmenter la vitesse d'ensemble des particules plutôt que la température. Des tuyères de torche de différents diamètres ont donc pour ce faire été sélectionnées. Le choix s'est porté principalement sur une tuyère de plus petit diamètre ( $\phi = 6,5$  mm) afin de favoriser au maximum la vitesse d'écoulement des gaz, afin de limiter le temps de l'interaction plasma/particules en vue d'avoir une fusion partielle, en périphérie des particules uniquement. Dans ces conditions, l'ajout d'hélium dans le mélange gazeux permet d'accroître la viscosité du plasma au-delà de 10000 K ainsi que sa conductivité thermique. L'augmentation de la viscosité permet d'assurer un meilleur entraînement des particules dans les zones de températures supérieures à 10000 K et limite l'entraînement de l'air dans le jet de plasma [131]. Trois fractions volumiques d'hélium dans le mélange gazeux ont donc été testées (0 %, 25 % et 50 %). Enfin, pour assurer un traitement optimal des particules dans le jet de plasma, le débit de gaz porteur a été ajusté afin d'avoir une déviation du jet de particules par rapport à l'axe géométrique de la torche de 3 degrés correspondant de facto à une pénétration optimisée des particules dans le cœur potentiel du plasma [44]. Dans cette première approche, la position azimutale de l'injecteur de poudre correspondant à la position standard n°2 (déviation de 20° par rapport à l'axe vertical) et un injecteur long dont l'angle avec l'axe géométrique est de 90°.

Les températures et vitesses d'ensemble des particules en vol ont été mesurées par le système Accuraspray-g3 (Tecnar, Saint-Bruno, QC, Canada) pour différents paramètres de puissance désignées 1, 2, 3 et 4 dans le Tableau IV-1.

Tableau IV-1 : paramètres de puissance utilisés pour la détermination de la fenêtre opératoire

<i>paramètre</i>	<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>
<i>diamètre de tuyère de torche [mm]</i>	6,5	6,5	6,5	9
<i>débit d'argon [L.min<sup>-1</sup>]</i>	60	58	54	60
<i>débit d'hélium [L.min<sup>-1</sup>]</i>	0	19	54	0
<i>intensité de courant [A]</i>	400	400	400	400
<i>enthalpie massique [MJ.kg<sup>-1</sup>]</i>	12,0	15,0	18,7	13,0
<i>distance de projection [mm]</i>	100	100	100	100
<i>débit de poudre [g.min<sup>-1</sup>]</i>	17	17	17	17
<i>débit de gaz porteur (Ar) [L.min<sup>-1</sup>]</i>	6,2	6,8	7,2	3,0
<i>diamètre de l'injecteur de poudre [mm]</i>	1,8			

Les résultats obtenus sont présentés Figure IV-6 en fonction de l'enthalpie massique du plasma. Ces résultats résultent de la moyenne de trois mesures de vitesse ou de température à trois instants différents avec extinction de la torche entre chaque mesure. A paramètre de puissance identique le diamètre de tuyère n'a que peu d'influence sur la température d'ensemble de surface des particules. En tenant compte des erreurs sur la mesure, les températures mesurées sont de 2700°C pour une tuyère de 6,5 mm de diamètre et de 3000°C pour un tuyère de 9 mm. A contrario, la vitesse d'ensemble des particules est nettement plus influencée par le diamètre de la tuyère : elle est supérieure à 300 m.s<sup>-1</sup> pour une tuyère de 6,5 mm et de l'ordre de 270 m.s<sup>-1</sup> pour une tuyère de 9 mm. Ceci est du à la vitesse d'écoulement des gaz qui est plus importante lorsque le diamètre de tuyère est réduit [132]. L'augmentation du pourcentage d'hélium permet quant à lui d'accroître à la fois les températures de surface et les vitesses d'ensemble des particules. Cet effet peut être expliqué par l'augmentation de l'enthalpie massique du plasma avec la présence d'hélium en ce qui concerne les températures de surface des particules. L'élévation des vitesses d'ensemble correspond à l'augmentation du débit volumique engendré par une plus forte valeur de la fraction volumique d'hélium à débit massique constant.

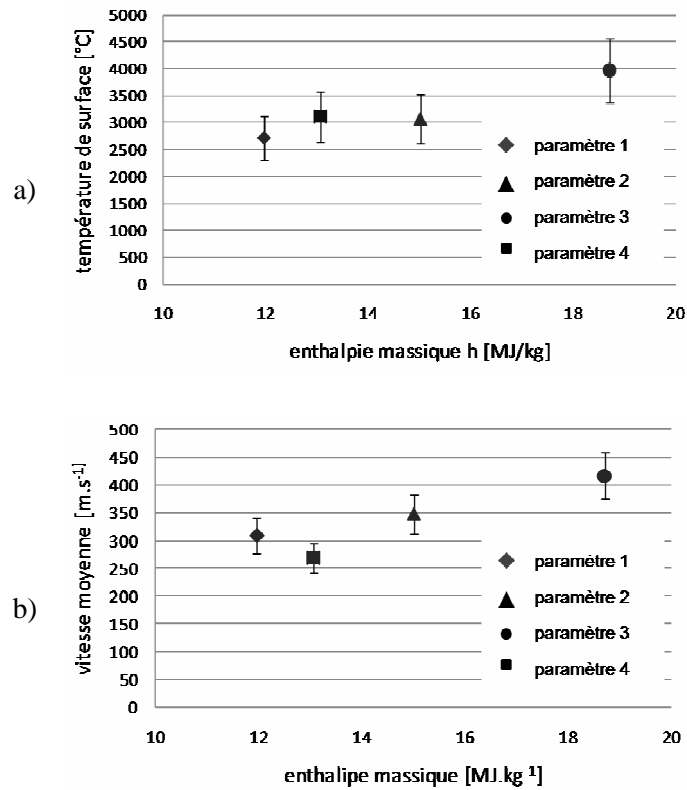
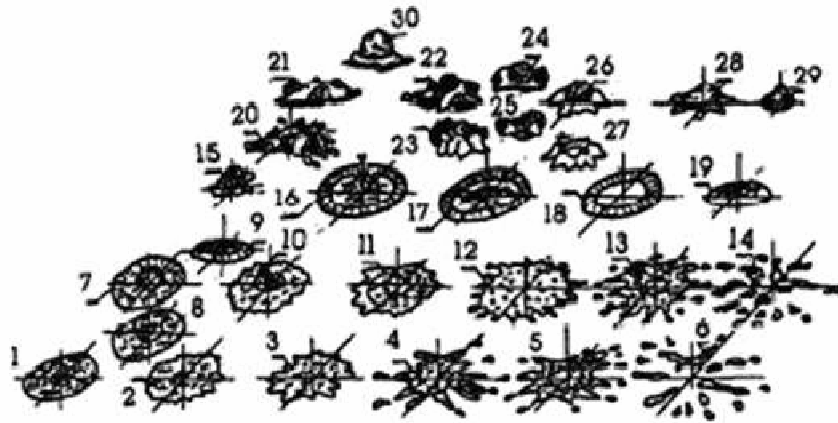


Figure IV-6: Mesures des vitesses et températures d'ensemble des particules en vol pour les différents paramètres de puissance (cf paramètres opératoires Tableau IV-1)

En parallèle aux mesures des caractéristiques des particules en vol, des lamelles ont été recueillies sur des substrats en verre (présentant une rugosité moyenne de surface de l'ordre de  $0,01 \mu\text{m}$  permettant de ne pas influencer l'écrasement), placés à 100 mm de la sortie de tuyère et à température ambiante. L'observation de ces lamelles a été effectuée avec un microscope optique Nikon Eclipse LV100 (Nikon Corporation, Japon) en transmission. Il est alors possible, à partir de ces observations, de déterminer qualitativement l'état de fusion des particules à partir de la Figure IV-7 qui permet d'identifier les particules totalement fondues (indices 1 à 11 sur la figure), mais aussi les particules fondues en périphérie et solides à cœur (indices 15 à 19) ou encore les particules qui ne sont pas fondues par le jet de plasma (indices 28 et 29) [133].



1 à 4 totalement fondu

7 à 11 totalement fondu avec des inclusions de gaz

12 à 14 : surchauffé, phénomène d'évaporation

15 à 19 : couronne périphérique fondue, mais noyau solide

20, 21 et 30 : couronne solidifiée et noyau fondu

22 à 27 : couronne solidifiée, interface fondue et noyau solide

28 et 29 : particules solides (hautes vitesses d'accélération)

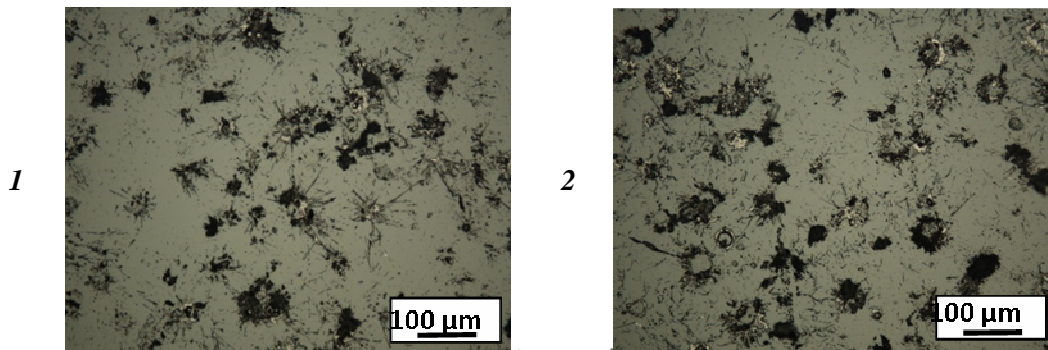
**Figure IV-7: Classement des morphologies des particules à l'impact sur le substrat [133]**

À partir des photographies de la Figure IV-8, il est possible de constater que l'utilisation d'une tuyère de 9 mm avec les paramètres de puissances choisis ne permet pas d'atteindre la morphologie désirée, les particules sont totalement fondues. Ceci peut être expliqué par le temps de séjour des particules dans le jet de plasma, qui est plus important d'après les résultats de mesure de vitesse d'ensemble. En utilisant une tuyère de 6,5 mm, deux types de morphologies sont observables sur les lamelles. Lorsque la fraction volumique d'hélium dans le mélange gazeux est augmentée, les lamelles récoltées sont caractéristiques de particules ayant une couronne périphérique fondue mais un noyau solide. Ceci est particulièrement visible lorsque la fraction volumique d'hélium dans le mélange est de 50% (paramètre 3).



indices 28 à 29, Figure IV-7

indices 28 à 29, Figure IV-7



indices 15 à 19, Figure IV-7

indices 1 à 4, Figure IV-7

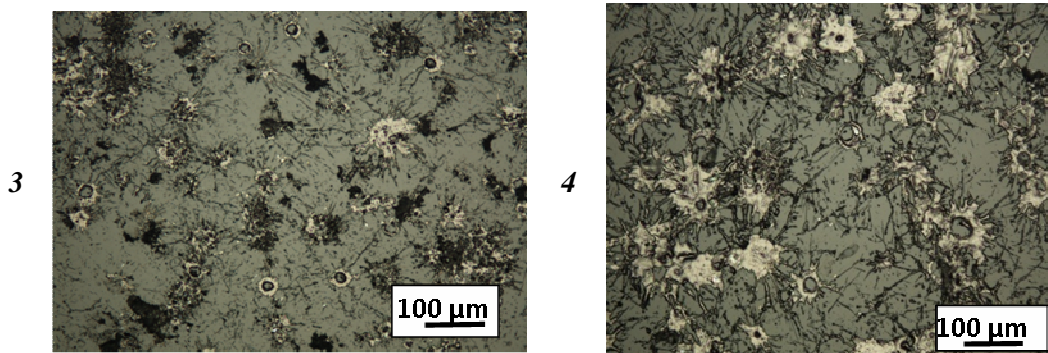


Figure IV-8: Vue au microscope optique des lamelles récoltées pour les différents paramètres de puissance (cf paramètre opératoires Tableau IV-1)

Les mesures en vol des vitesses et températures d'ensemble des précurseurs, couplées à l'observation des lamelles, ont ainsi permis d'éliminer l'utilisation de la tuyère de 9 mm pour la réalisation d'un matériau d'anode avec une structure à deux échelles à partir d'agglomérats micrométriques de particules nanométriques.

### 1.3. Réalisation de dépôts

Les dépôts de LSM ont été réalisés avec les paramètres 1, 2 et 3 décrits dans le Tableau IV-1. Les paramètres géométriques choisis sont des paramètres classiques pour la projection thermique, c'est-à-dire une distance de projection de 100 mm, une vitesse relative torche/substrat de  $1 \text{ m.s}^{-1}$  et un pas de balayage de 10 mm par passe. Les dépôts ont été réalisés en 30 passages de la torche devant les échantillons afin de réaliser des couches d'environ  $250 \mu\text{m}$  d'épaisseur moyenne. Les substrats utilisés sont des substrats en inox 304L, préalablement sablés ( $R_a = 2,5 \mu\text{m}$ ) et dégraissés à l'éthanol.

### 1.3.1. Étude des phases

Les propriétés de conduction de l'anode sont pilotées en grande partie par la composition et la structure des matériaux. Le précurseur choisi est un matériau de type pérovskite dont la substitution des sites A génère des charges négatives, compensées par l'apparition des charges positives sur les sites B avec éventuellement l'apparition de lacunes d'oxygène. Cette substitution induit donc une conduction mixte électronique/ionique. Il est alors primordial de contrôler l'absence de phases secondaires pouvant diminuer ces performances de conduction.

Une analyse des phases en présence dans les dépôts par diffraction des rayons X (anti-cathode de cuivre  $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ ) a été réalisée sur les dépôts réalisés avec les paramètres 1, 2 et 3, sur une plage angulaire de  $20$  à  $80^\circ$  avec un pas de  $0,04^\circ$  et un temps de comptage de  $0,9 \text{ s}$ . Le résultat de cette analyse est présenté Figure IV-9 et montre qu'à la résolution des rayons X ( $10^{24} \text{ atomes.m}^{-3}$ ), les dépôts ne présentent pas de décomposition notable [134].

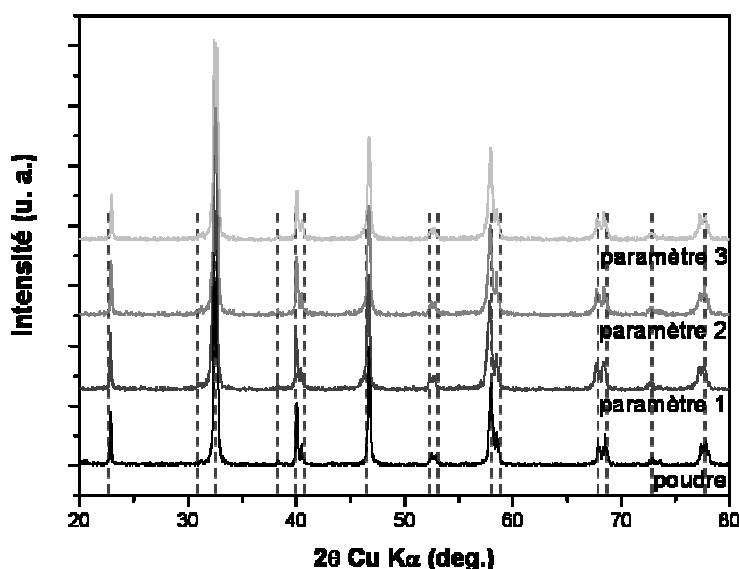


Figure IV-9: Comparaison des diffractogrammes des rayons X de la poudre initiale et des dépôts réalisés pour différents paramètres et une tuyère anodique de 6,5 mm : paramètre 1 (0% d'He), paramètre 2 (25% d'He) et paramètre 3 (50% d'He) (cf paramètres opératoires Tableau IV-1)

### 1.3.2. Étude de la microstructure

L'analyse microstructurale a été réalisée afin de s'assurer de la présence d'une structure à deux échelles au sein des dépôts. L'analyse microstructurale a d'abord été réalisée qualitativement par observations au microscope électronique à balayage, puis semi-quantitativement par analyse de la variabilité de la micro-dureté Vickers des dépôts.

### **1.3.2.1. Observation microscopique**

La réalisation des dépôts a été couplée à la collecte de particules dans l'eau, cette expérience permettant de corréler la microstructure des dépôts à l'état de fusion des particules en vol. Cette collecte a été réalisée suivant le schéma de la Figure IV-10. Après sédimentation des particules, le surplus d'eau a été éliminé et la poudre collectée placée dans une étuve à 80°C pendant 12 heures pour la sécher. Les particules recueillies en vol sont présentées Figure IV-11 ainsi que leur coupe. Ainsi, il est possible de remarquer que quelques soient les paramètres opératoires les poudres conservent leur caractère non fondu au cœur (vue en coupe), mais il semble que l'utilisation des paramètres 2 et 3 permette de fondre la périphérie de celles-ci (vue d'ensemble). Ces caractérisations viennent confirmer ce qui avait été observé avec la collecte de lamelles.

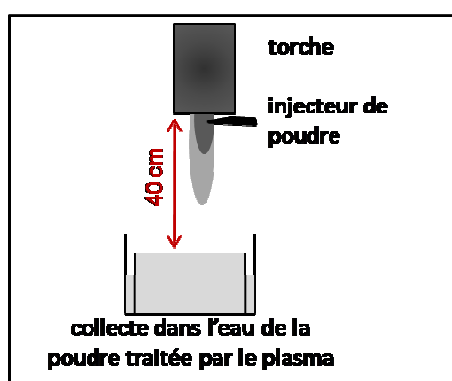


Figure IV-10 : Schéma du montage permettant de récolter les poudres traitées

Les dépôts réalisés ont des épaisseurs comprises entre 200 et 250  $\mu\text{m}$ . L'épaisseur moyenne déposée par passe est donc de l'ordre de 1  $\mu\text{m}$ . Les observations au MEB sur coupes polies des dépôts ne permettent pas de discriminer leurs microstructures selon les paramètres de puissance. En effet, la résolution maximale du microscope dans ces conditions n'est que de 230 nm, ce qui est élevé par rapport à la taille des particules nanométriques constituant les agrégats précurseurs. Les vues d'ensemble des poudres traitées montrent toutefois que le nombre de particules dont la périphérie est fondue augmente avec la fraction volumique d'hélium dans le mélange gazeux. Ce résultat peut être expliqué simplement par l'augmentation notable de l'enthalpie massique du plasma lorsque la fraction volumique d'hélium augmente, entraînant en conséquence un accroissement de la vitesse du jet. Les vues en coupe polies quant à elles montrent que le cœur des particules reste non fondu quelque soit la fraction volumique d'hélium dans le mélange.

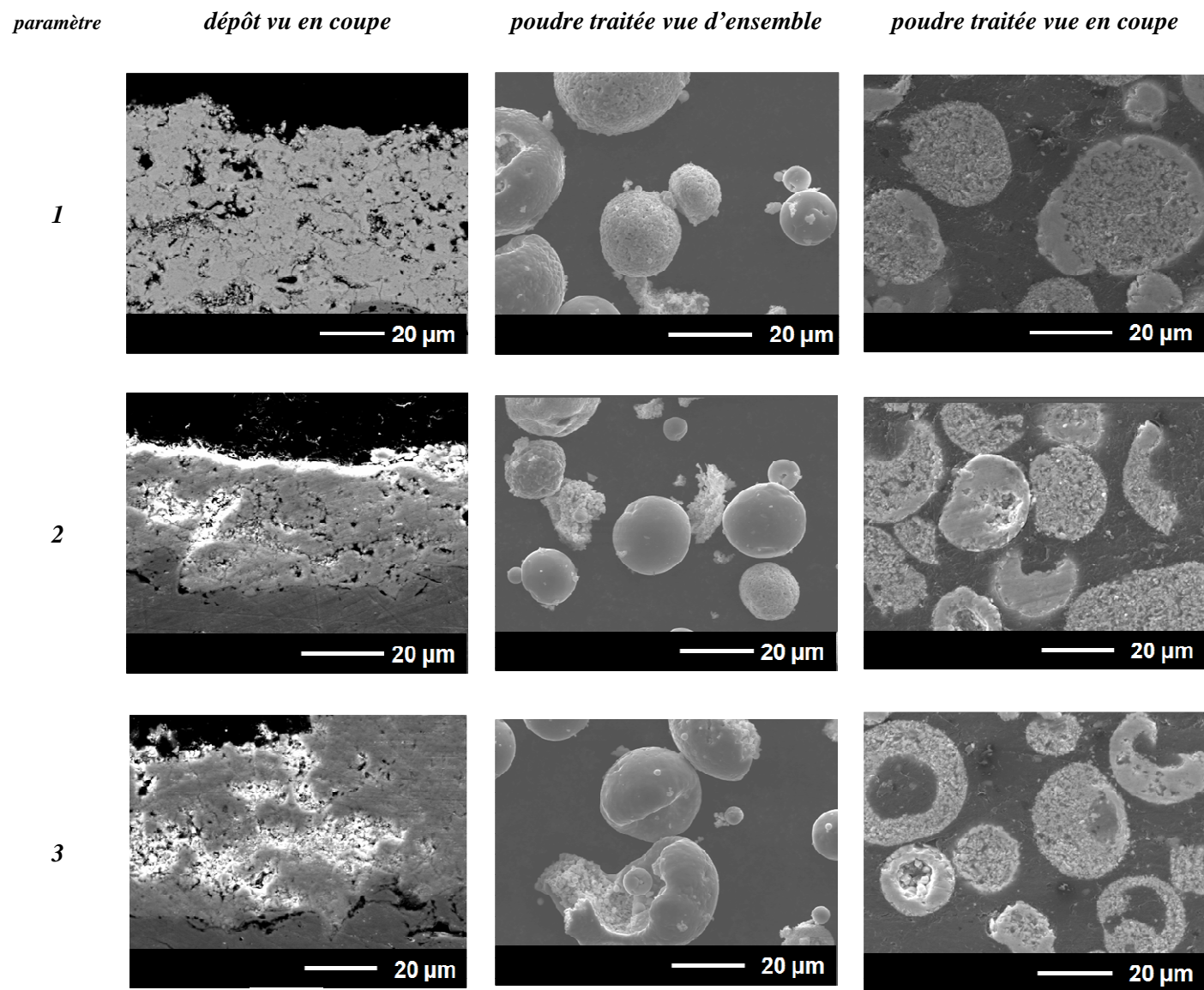


Figure IV-11: Micrographies MEB des dépôts en coupe et des poudres (vue d'ensemble et en coupe) traitées pour différents paramètres et une tuyère anodique de 6,5 mm : paramètre 1 (0% d'He), paramètre 2 (25% d'He) et paramètre 3 (50% d'He) (cf Tableau IV-1)

Une vue du dépôt réalisé avec le paramètre 3 (tuyère anode de 6,5 mm, 50% d'hélium) montre nettement que celui-ci présente une structure à deux échelles avec des zones fondues assurant sa cohésion, Figure IV-12 a) et des zones non fondues et poreuses, Figure IV-12 b).

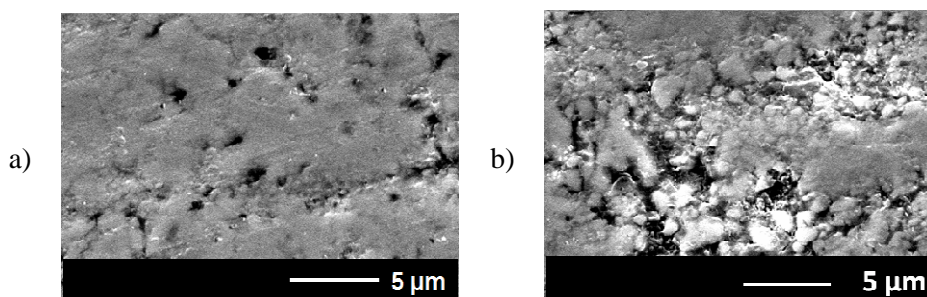


Figure IV-12: Micrographies MEB d'un dépôt en coupe réalisé avec le paramètre 3 (tuyère 6,5 mm et 50% d'He), vue à fort grandissement

En parallèle aux analyses microscopiques, les distributions des tailles des poudres traitées ont été mesurées et sont présentées Figure IV-13. Les distributions des poudres traitées par le jet de plasma sont décalées vers les diamètres les plus petits du fait du frittage ou de la fusion s'opérant en surface. Les poudres traitées par le plasma avec les paramètres de puissance 3 ont une distribution granulométrique plus large. Ceci peut être expliqué par la rupture des particules dans le jet de plasma compte tenu du débit gazeux utilisé avec ces paramètres (débit volumique total de 108 L.min<sup>-1</sup>).

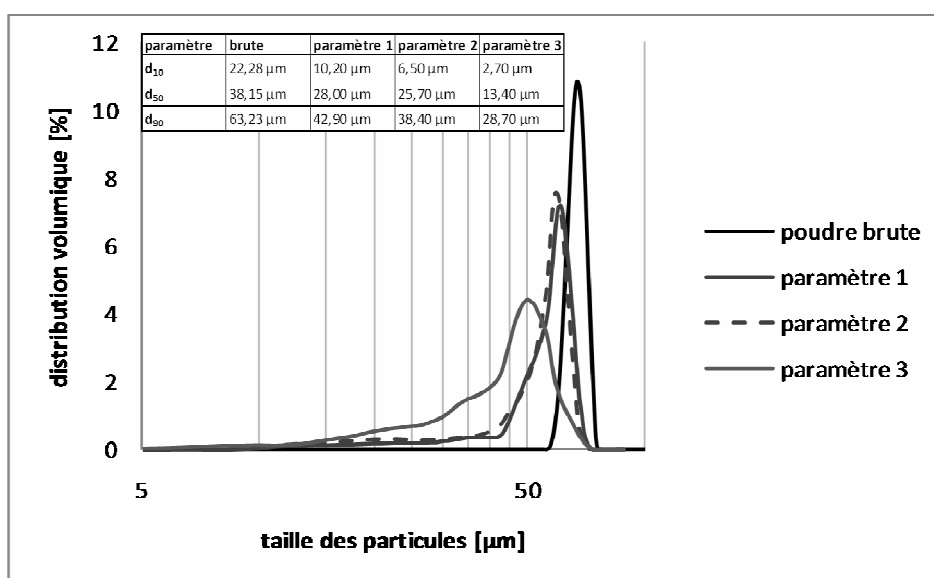


Figure IV-13: Distribution granulométrique des poudres traitées pour différents paramètres et une tuyère de 6,5 mm :paramètre 1 (0% d'He), paramètre 2 (25% d'He) et paramètre 3 (50% d'He)

### 1.3.2.2. Mesure de la porosité

L'anode EHT / cathode SOFC est le lieu où les gaz sont fabriqués / dissociés. Cette couche doit donc présenter une porosité ouverte afin de permettre l'accès des gaz aux matériaux et d'augmenter la surface réactive. Comme pour les couches nano-structurées, il est possible de quantifier cette porosité ouverte par poussée hydrostatique ou pycnométrie à l'hélium. Ceci suppose néanmoins de décoller la couche de son substrat. Le décollage de la couche du substrat a été réalisé pour les couches électrolytes par attaque acide du substrat mais, dans le cas présent, l'acide attaque en premier lieu le dépôt. Une autre méthode pour décoller la couche est d'utiliser la différence des coefficients de dilatation thermique entre le substrat et le dépôt. Pour cela, le dépôt sur le substrat est plongé successivement dans de l'azote liquide (-195,79°C) puis dans de l'eau à 80°C. Mais du fait de la présence de structure sub-micrométriques dans le dépôt, celui accommode très bien les contraintes de dilatation thermique : il est donc également impossible de décoller le dépôt par cette méthode.

C'est pourquoi la mesure de la porosité a finalement été réalisée à partir de coupes polies des dépôts par analyse d'images MEB grâce au logiciel Scion Image (Scion corporation, Frederick, Etats-Unis). Cette mesure donne accès à la distribution volumique des pores, à leur forme et à leur répartition spatiale et permet de quantifier sans distinction le pourcentage total de porosité (ouverte et fermée). La mesure se fait par application du protocole stéréologique de Delesse consécutivement à la mesure des surfaces après un seuillage des niveaux de gris. Les étapes du protocole sont décrites Figure IV-14.

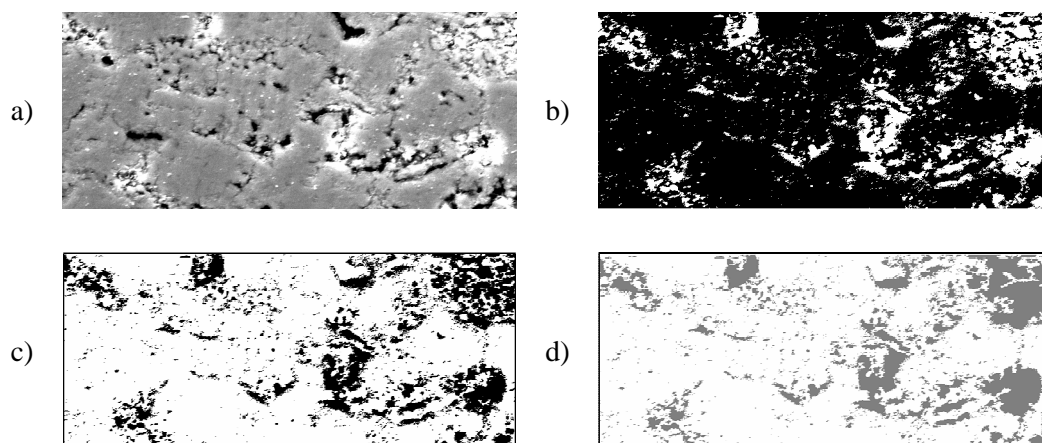


Figure IV-14: Méthodologie d'estimation du taux de porosité des dépôts par analyse d'images : a) image d'origine, b) après seuillage, c) après inversion et d) après analyse

L'évolution de la variabilité d'une mesure (rapport entre écart-type et valeur moyenne) est étudiée afin d'évaluer pour un grandissement donné le nombre d'images nécessaires à analyser par échantillon



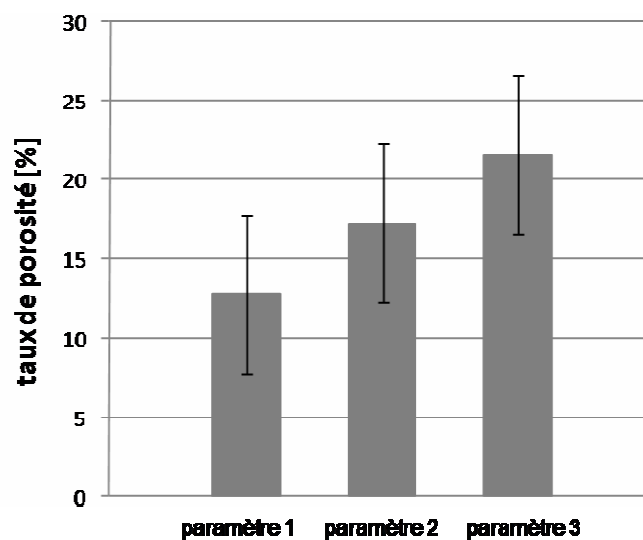
pour obtenir un résultat représentatif (variabilité intrinsèque en d'autres termes). À titre d'exemple, la variabilité de la mesure de porosité est ainsi représentée Figure IV-15.



**Figure IV-15 : Analyse de la variabilité de la mesure de porosité du dépôt réalisé avec le jeu de paramètres 1 par analyse d'image (cf paramètres opératoires Tableau IV-1)**

D'après la Figure IV-15, l'analyse d'au moins cinq images au grossissement considéré est nécessaire pour avoir une estimation représentative.

Il convient de rappeler que les résultats obtenus par cette méthode dépendent toutefois des artefacts de polissage. Elle ne peut donc être considérée comme totalement quantitative. Cependant elle permet d'estimer un comportement en fonction des paramètres de projection.



**Figure IV-16: Taux de porosité des dépôts de LSM réalisés avec des paramètres de puissance différents et une tuyère de 6,5 mm : paramètre 1 (0% d'He), paramètre 2 (25% d'He) et paramètre 3 (50% d'He) (cf paramètres opératoires Tableau IV-1)**

Les taux globaux de porosités des dépôts sont compris entre 15 et 22 %, Figure IV-16. Il faut noter des erreurs importantes sur la mesure du fait de la microstructure à deux échelles : les parties ayant une structure micrométrique due à la périphérie fondue des particules sont plus denses que les parties sub-micrométriques. Il sera nécessaire de quantifier la porosité totale nanométrique afin de quantifier précisément le taux total de porosité et de conclure quant au respect du cahier des charges.

### **1.3.2.3. Etude de la variabilité de la microdureté**

La dureté d'un matériau à deux échelles dépend de l'endroit où est faite la mesure. Ainsi, le dépôt pour lequel la variabilité de la dureté Vickers sera la plus importante pourra être considéré comme celui ayant la structure la moins homogène, *c.a.d.* celui contenant le plus fort taux des deux structures. Afin de quantifier la variabilité des dépôts, vingt mesures de dureté ont été réalisées aléatoirement sur des coupes polies sous une charge de 0,5 N (50 gf) et un temps d'application de la charge de 15 s. Les résultats sont résumés dans le Tableau IV-2.

**Tableau IV-2 : Mesure de dureté Vickers pour une charge de 0,5 N**

<i>paramètre</i>	<i>paramètre 1</i>	<i>paramètre 2</i>	<i>paramètre 3</i>	<i>paramètre 4</i>
<i>dureté moyenne (HV)</i>	384	371	424	773
<i>écart-type</i>	135	136	180	55

Les valeurs de dureté Vickers sont relativement faibles pour des céramiques dont les valeurs moyennes sont de l'ordre de 700 MPa [135]. Ceci peut être expliqué par la structure des précurseurs et donc du dépôt où l'existence d'une structure présentant de multiples interfaces en raison de sa finesse permet a priori une meilleur accommodation des contraintes. Le dépôt qui a la plus forte dureté (773 MPa) a été réalisé avec le paramètre 4 (tuyère anodique de 9 mm, mélange gazeux composé à 100% d'argon). Les lamelles récoltées avec ce paramètre présentent un état de fusion totale. De ce fait le dépôt a une structure totalement microstructurée, faite de lamelles fondues et de fissures inter- et intra- lamellaires, Figure IV-17.



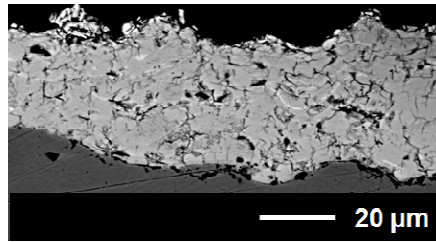


Figure IV-17: Microscopie MEB en coupe polie du dépôt réalisé avec le paramètre 4 (tuyère de 9 mm et 0% d'He)

L'évolution de la variabilité de la dureté Vickers avec le nombre de mesures des dépôts de LSM réalisés dans cette étude est représentée en Figure IV-18. Deux comportements peuvent être distingués. La variabilité de la mesure pour le dépôt réalisé avec le paramètre 4 (tuyère anode de 9 mm) est faible et le nombre de mesures nécessaires pour avoir une mesure représentative du dépôt (c'est-à-dire une variabilité stabilisée) est de 5 essais. Pour les dépôts réalisés avec une tuyère de 6,5 mm la variabilité de la mesure est plus importante (en moyenne 0,5) et le nombre d'essais nécessaires est de l'ordre de la dizaine. Ces résultats confirment les observations microscopiques des dépôts et des lamelles, à savoir que l'utilisation d'une tuyère de diamètre 6,5 mm permet d'obtenir des dépôts à deux structures pour ce précurseur.

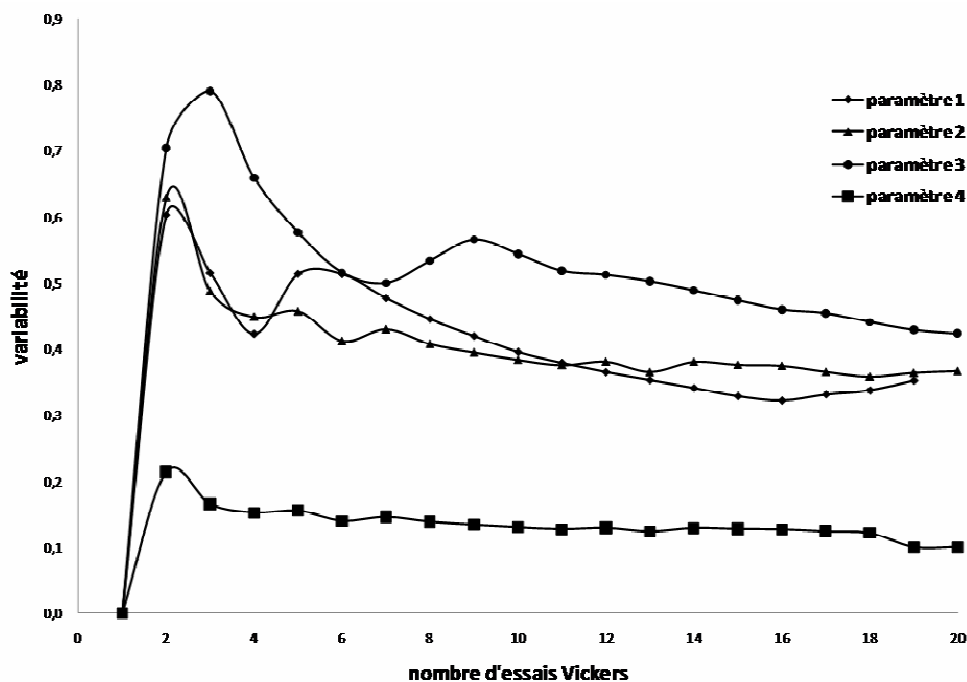


Figure IV-18: Evolution de la variabilité de la dureté Vickers en fonction du nombre d'essais et des paramètres opératoires (cf paramètres opératoires Tableau IV-1)

### **1.3.3. Conclusion**

Lors de cette étude de pré-optimisation, les effets de plusieurs paramètres de projection ont été appréhendés, en particulier le diamètre de tuyère : une tuyère de 6,5 mm qui, selon le constructeur, est préconisée pour les céramiques à bas point de fusion, et une tuyère de 9 mm préconisée pour les matériaux réfractaires. Le paramètre de puissance modifié était la fraction volumique d'hélium dans le mélange de gaz plasmagène : trois fractions volumiques ont été ainsi considérées (0, 25 et 50 %). Des mesures de températures et vitesses d'ensemble des particules en vol, testées pour les quatre conditions, réalisées avec l'Accuraspray-g3 et couplées avec des collectes de lamelles, ont permis d'éliminer l'usage de la tuyère de 9 mm pour la réalisation de couches à deux échelles. Ces mesures ont aussi permis de mettre en évidence l'intérêt du paramètre 3, pour lequel le mélange gazeux contient 50% en volume d'hélium et la tuyère d'anode a un diamètre de 6,5 mm. Ces paramètres conduisent aux plus grandes vitesses de particules. Les dépôts de LSM ont montré qu'ils conservaient la phase initiale du précurseur et une microstructure identique, non différenciable par analyse microscopique ou analyse de la variabilité de la dureté Vickers. Le choix du paramètre a donc été fait en fonction de la collecte des lamelles, effectuée à la distance de projection. Celles-ci ont montré que le paramètre 3 permet d'obtenir l'architecture des particules espérée, à savoir une périphérie fondue et un cœur solide non fondu.

## **1.4. Optimisation des paramètres**

Ainsi que nous l'avons déjà souligné, la particularité de la torche TriplexPro 200, en plus de sa stabilité, est l'existence de trois lobes de plasma, ce qui permet l'injection dans un lobe (maximum de viscosité) ou entre deux lobes (minimum de viscosité), cas pour lequel les particules sont piégées dans le jet de plasma (augmentant les vitesses et températures des particules en vol). Afin d'optimiser le traitement des particules, cinq positions d'injection sont possibles. Lors de l'étape de pré-optimisation précédente, paragraphe 1.3., les dépôts ont été réalisés avec l'injecteur de poudre en position standard, c'est-à-dire une rotation azimutale de  $-20^\circ$ , correspondant à la position 0. Une étude a donc été menée quant à l'influence de la position d'injection des particules dans le jet de plasma sur la construction des dépôts.

### **1.4.1. Métrologie des particules**

La première étape a consisté à mesurer les caractéristiques des particules en vol avec les paramètres de puissance définis précédemment (Tableau IV-1) et pour les cinq positions d'injection. Les débits de gaz porteur ont été ajustés afin d'optimiser la pénétration des particules dans le jet de plasma, c'est-à-

dire pour obtenir, comme avec la torche mono-cathode, une déviation du panache de particules de l'ordre de  $3^\circ$  par rapport à l'axe géométrique de la torche.

Les résultats sont présentés Figure IV-19 et montrent une nette variation des caractéristiques des particules en vol en fonction de la position azimutale de l'injecteur de poudre. Par souci d'économie, les caractéristiques ont été mesurées avec la poudre de zircone utilisée au paragraphe III.3.1.3. en lieu et place des poudres de LSM et LSCF. Ceci permet de distinguer une tendance mais non les valeurs atteintes, c'est pourquoi les résultats sont présentés sans échelle.

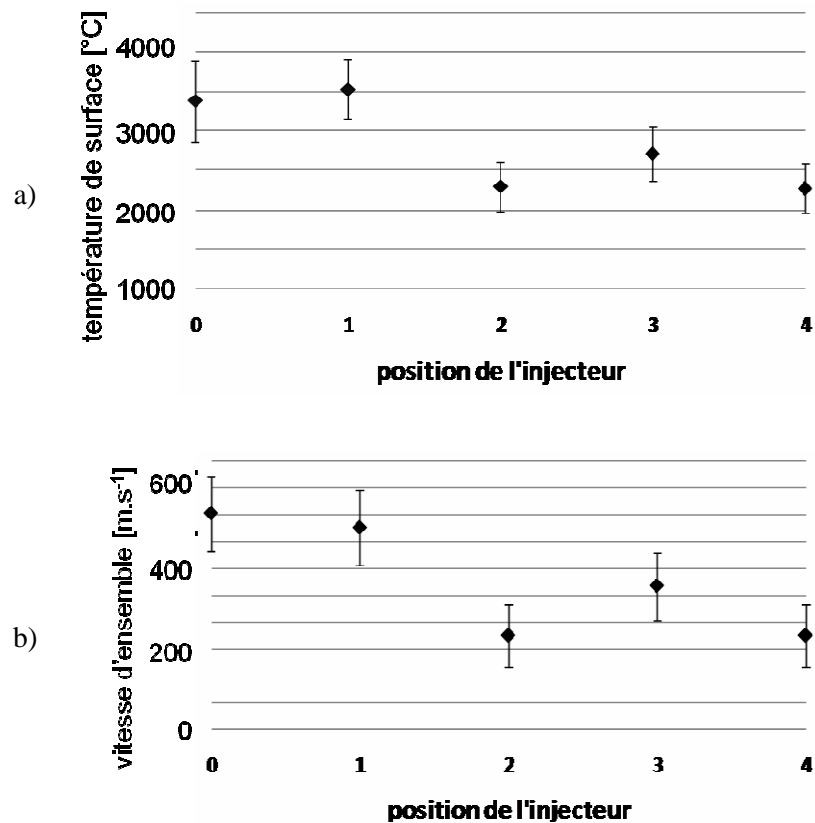


Figure IV-19: Mesures des températures et vitesses d'ensemble de particules en vol pour différentes positions d'injection ( $\Phi = 6,5$  mm)

De ces résultats, deux positions semblent se dégager : la position 1 ( $-40^\circ$ ) pour laquelle les vitesses et températures d'ensemble des particules en vol sont les plus élevées (respectivement  $550 \text{ m.s}^{-1}$  et  $3000^\circ\text{C}$ ) et la position 2 ( $-20^\circ$ ) pour laquelle les caractéristiques ont les plus faibles valeurs (une vitesse de  $470 \text{ m.s}^{-1}$  et une température de surface de  $2500^\circ\text{C}$ ). Il est alors possible de supposer que lorsque l'injecteur est en position 1, la poudre est injectée entre deux lobes du jet de plasma.

### 1.4.2. Réalisation de dépôts

Les dépôts de LSM ont donc été réalisés dans les positions d'injection des précurseurs 1 et 2 avec les paramètres de puissance présentés dans le Tableau IV-3.

Tableau IV-3: Paramètres de projection pour l'optimisation de la position azimutale de l'injecteur de poudre

<i>paramètre</i>	<b>3</b>	<b>5</b>
<i>diamètre de tuyère [mm]</i>	6,5	6,5
<i>débit d'argon [l.min<sup>-1</sup>]</i>	54	54
<i>débit d'hélium [l.min<sup>-1</sup>]</i>	54	54
<i>intensité du courant d'arc [A]</i>	400	400
<i>enthalpie massique du jet de plasma [MJ.kg<sup>-1</sup>]</i>	18,7	18,7
<i>distance de projection [mm]</i>	100	100
<i>débit de poudre [g.min<sup>-1</sup>]</i>	17	17
<i>débit de gaz porteur [l.min<sup>-1</sup>]</i>	7,2	7,2
<i>diamètre de l'injecteur de poudre [mm]</i>	1,8	1,8
<i>position de l'injecteur de poudre</i>	2	1

#### 1.4.2.1. Étude des phases

La diffraction des rayons X, Figure IV-20, réalisée sur les dépôts montre qu'ils sont constitués de la phase initiale du précurseur. En effet, à la limite de détection des rayons X, aucune décomposition ou phase secondaire n'est discernable.

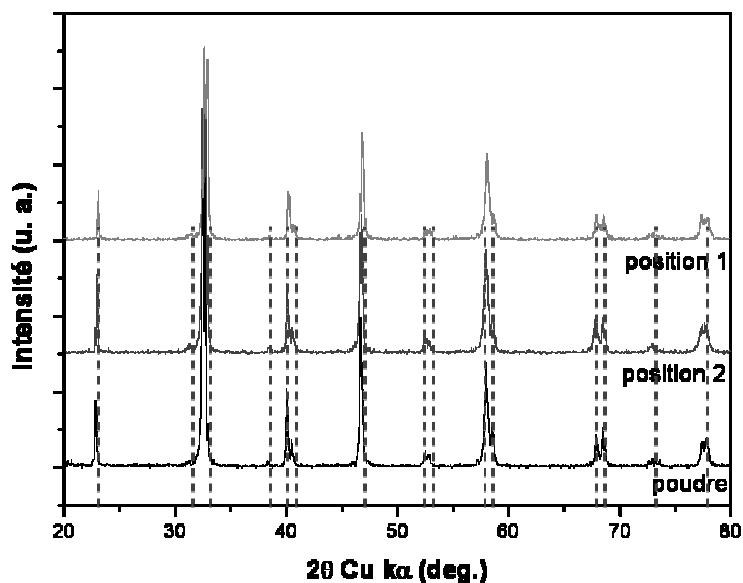


Figure IV-20: Comparaison des diffractogrammes de rayons X entre le précurseur et les dépôts réalisés avec différents paramètres d'injection et une tuyère de 6,5 mm : paramètre 3 (position 2) et paramètre 5 (position 1)

### 1.4.2.2. Étude de la microstructure

#### a. Observation microscopique

Les dépôts réalisés avec les deux positions de projection, en 60 passages de la torche, ont des épaisseurs de l'ordre de 200  $\mu\text{m}$ . L'épaisseur moyenne déposée par passe est donc de 3  $\mu\text{m}$  par passe. Les vues en coupe des dépôts sont présentées Figure IV-21. Leur microstructure est comparable : il est possible de distinguer des zones relativement denses et des zones plus poreuses.

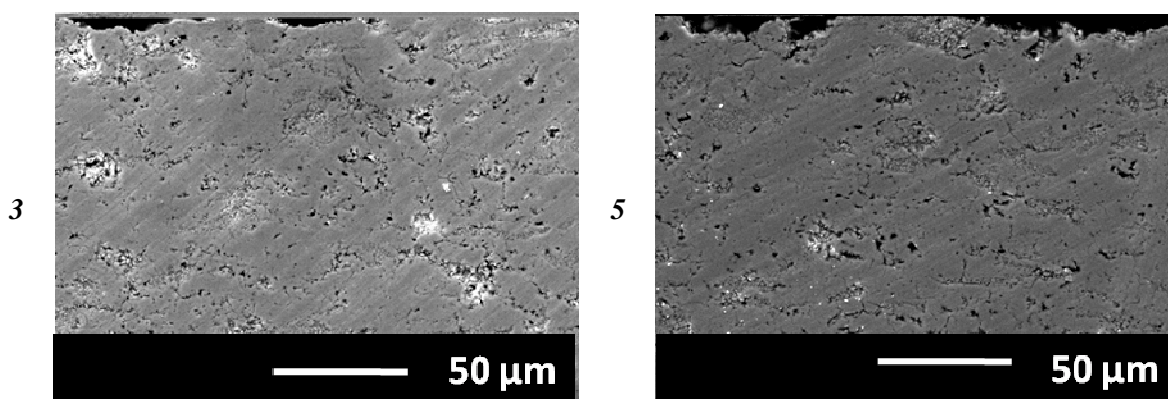
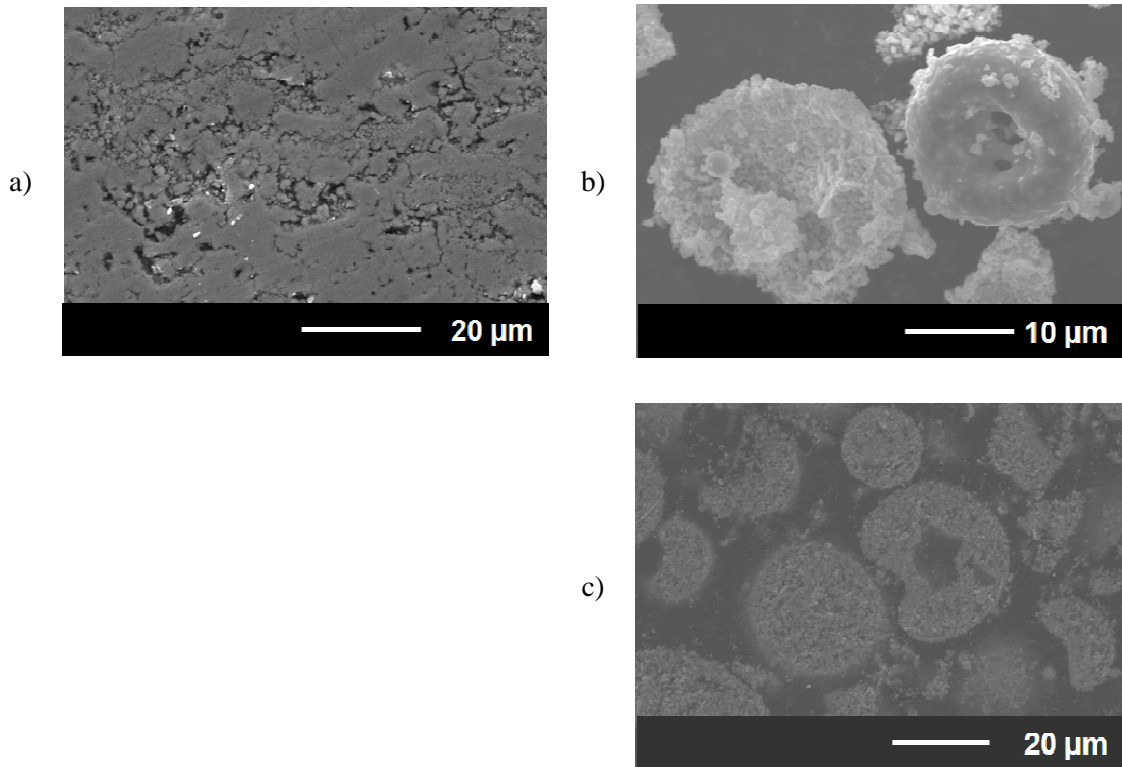


Figure IV-21: Micrographie MEB en coupe des dépôts réalisés avec différentes positions d'injecteurs de poudre : paramètre 3 (position 2) et paramètre 5 (position 1)

Un agrandissement du dépôt réalisé avec l'injection des précurseurs en position 1 est montré Figure IV-22 ainsi que les vues de la poudre traitée et collectée dans l'eau avec cette même condition.



**Figure IV-22: Micrographie MEB a) d'une coupe du dépôt réalisé en position 1, b) d'une vue d'ensemble et c) d'une vue en coupe des poudres traitées dans cette condition**

La Figure IV-22 a) permet de distinguer l'existence de zones poreuses au sein du dépôt, zones correspondant très vraisemblablement au cœur non-fondu des particules, comme le montre la Figure IV-22 c). Enfin la Figure IV-22 b) permet de confirmer que la périphérie des particules a bien été fondue, et correspond aux parties denses du dépôt. Les particules collectées dans l'eau et traitées dans ces deux conditions ont été analysées par granulométrie laser. Les résultats sont présentés Figure IV-23. En comparant les distributions granulométriques de la poudre initiale et des poudres traitées par le plasma (tuyère de 6,5 mm et mélange contenant 50% vol. d'hélium) pour les positions 1 et 2 de l'injecteur de poudre, il apparaît un décalage des tailles vers des diamètres plus fins. Ceci confirme bien une densification par fusion d'une fraction de plus en plus importante des particules.

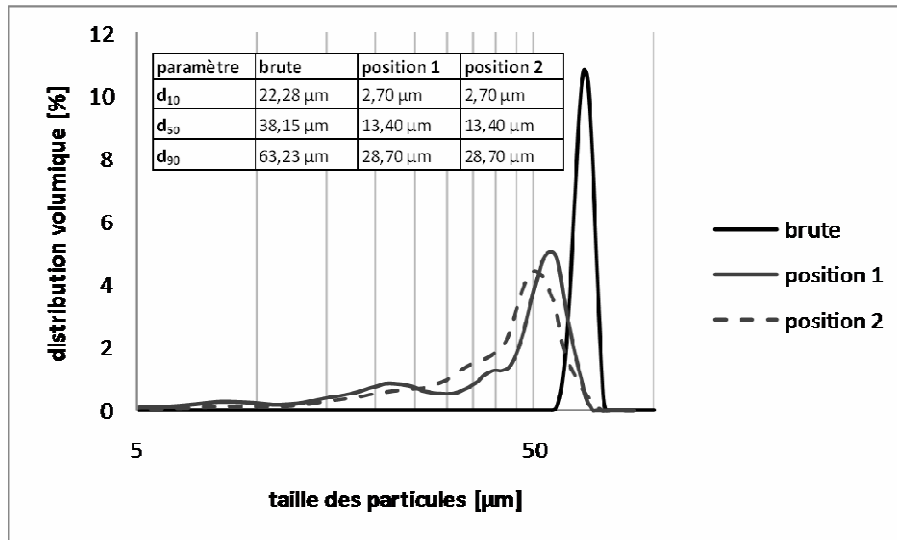


Figure IV-23 : Distribution volumique des poudres traitées par le plasma avec les paramètres de puissance 3 pour différentes positions d'injection

### b. Mesure de la porosité

La porosité totale des dépôts a été quantifiée par analyse d'image MEB d'après le protocole décrit précédemment au chapitre IV. 1.3.2.2.. Les résultats sont présentés dans le Tableau IV-4. Les taux de porosités obtenus sont de l'ordre de 6% pour la couche déposée en position 1 et de 10% pour celle déposée en position 2. En raison de l'erreur et de la relative faible fiabilité de la mesure de porosité par analyse d'images sur de tels dépôts, il est difficile toutefois de conclure quant à l'influence des positions d'injection sur le taux de porosité.

Tableau IV-4 : Taux de porosité des dépôts de LSM réalisé avec le paramètre 3 (tuyère de 6,5 mm et 50% vol. d'hélium) pour deux positions d'injection

	<i>position 1</i>	<i>position 2</i>
<i>taux de porosité</i>	6% ± 2%	10% ± 2%

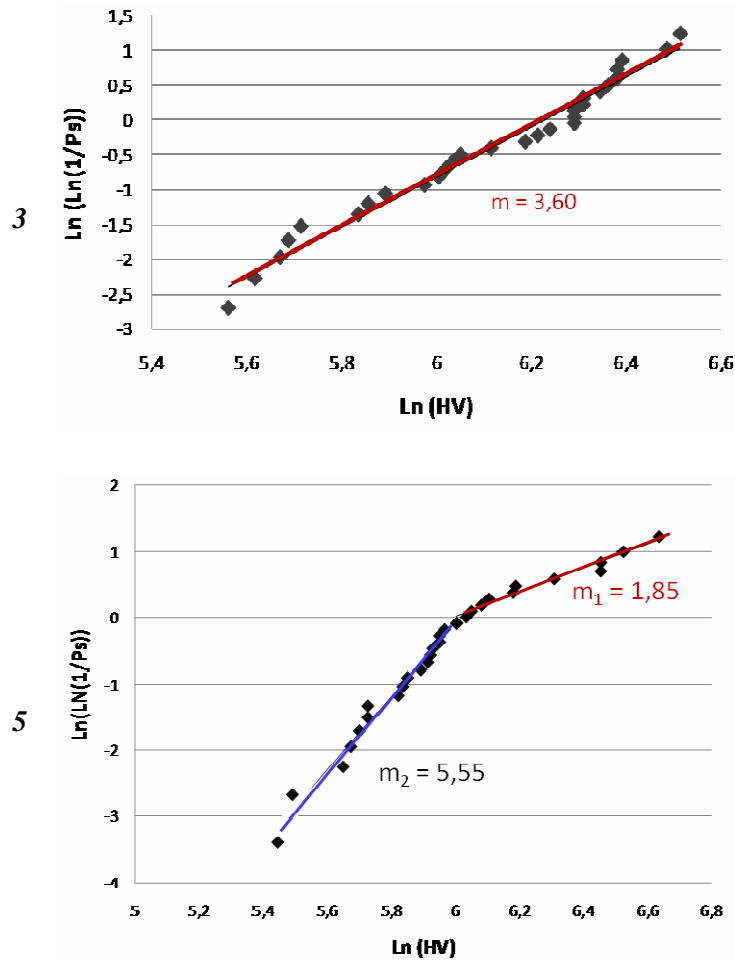
### c. Analyse de la dureté

Compte tenu des similitudes dans la microstructure des dépôts, l'analyse de la dureté (permettant de quantifier les structures à deux échelles) a été réalisée par analyse du module de Weibull. En effet cette analyse est plus sensible que l'analyse de la simple variabilité précédemment décrite.

Le module de Weibull reflète les variations dans la distribution et des études ont montré que les modules de Weibull de valeurs élevées sont représentatifs d'une faible variation dans la distribution et

sont donc représentatifs d'une structure plus homogène du dépôt alors que les modules de faibles valeurs sont représentatifs de fortes variations et donc d'une structure inhomogène [136-137].

Lorsqu'un matériau a une structure à deux échelles, la distribution de probabilité est alors caractérisée par deux modules de Weibull.



**Figure IV-24: Analyse statistique par calcul du module de Weibull à partir de la dureté Vickers pour les dépôts réalisés dans différentes conditions : paramètre 3 (tuyère 6,5 mm ; 50% d'He, position 2), paramètre 5 (tuyère 6,5 mm ; 50% d'He, position 1)**

La Figure IV-24 représente l'analyse statistique de la distribution des duretés Vickers pour les dépôts de LSM réalisés avec les deux positions d'injection différentes. Il est possible de distinguer deux comportements : la couche déposée avec un injecteur en position 2 (paramètre 3) n'a pas de structure à deux échelles, contrairement à celle obtenue avec l'injecteur en position 1. En effet l'analyse de la dureté met en évidence un seul module de Weibull alors que pour la couche déposée avec un injecteur en position 1, pour laquelle l'injection se fait entre deux lobes, l'analyse met en évidence deux modules de Weibull. Il est donc légitime de penser que le paramètre 5 permet d'obtenir un dépôt présentant une double échelle : une échelle sub-micrométrique et poreuse responsable de la variation



des valeurs de dureté (module de Weibull  $m_1$ ) et une échelle micrométrique plus homogène (module de Weibull  $m_2$ ).

## 1.5. Conclusion

Cette première partie était dédiée à la détermination d'une fenêtre de paramètres opératoires pour la réalisation d'anodes LSCF pour un électrolyseur à haute température. Pour des raisons d'économie, cette pré-optimisation a été réalisée à partir d'un matériau de structure et microstructure proches mais de moindre coût, la LSM ( $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$ ). La structure idéale pour un matériau d'anode est une couche suffisamment épaisse (quelques centaines de micromètres) et poreuse afin d'augmenter la surface spécifique et les réactions catalytiques. Le matériau doit de plus être conducteur mixte, ce qui dépend de la phase du matériau.

La torche utilisée pour cette étude était la torche TriplexPro 200, permettant de découpler partiellement la vitesse et la température des particules en vol. En premier lieu la détermination des paramètres de puissance a été réalisée d'après un diagnostic des particules en vol, une collecte de lamelles et enfin la réalisation de dépôts. Les paramètres de puissance étudiés ont été le diamètre de la tuyère anodique ainsi que la fraction volumique d'hélium dans le mélange de gaz plasmagènes. D'après ces analyses, un paramètre de puissance a été sélectionné pour la réalisation de l'anode : ce paramètre correspond à une tuyère de 6,5 mm avec un mélange gazeux contenant 50% en volume d'hélium. Il permet en effet d'atteindre le traitement désiré des particules (une structure "core-shell" avec une périphérie fondue et un cœur non-fondu) mais aussi un dépôt sans décomposition ou phase secondaire apparente et une porosité totale de l'ordre de 20%.

L'utilisation de la torche TriplexPro 200 implique la possibilité d'injecter les précurseurs dans un lobe de plasma ou entre deux des trois lobes constituant le jet de plasma. La deuxième analyse a donc consisté à déterminer l'influence de la position azimutale de l'injecteur de poudre sur la morphologie et les caractéristiques des dépôts. Deux positions d'injection ont été testées permettant d'atteindre les valeurs extrémales de vitesses et températures d'ensemble des particules en vol (caractéristiques déterminées par le système accuraspray-g3) : la position 1 (rotation de  $-40^\circ$ ) et la position 2 (rotation de  $-20^\circ$ ). Si les structures et morphologies des dépôts apparaissaient identiques, l'analyse de Weibull de la dureté Vickers des dépôts résultants a montré que seule la position 1 permettait d'obtenir un dépôt ayant une structure à deux échelles. Cette dernière position a donc été retenue pour la réalisation de matériau d'anode LSCF. Les paramètres retenus sont résumés dans le Tableau IV-5.

Tableau IV-5: Paramètres optimisés pour la réalisation d'anode EHT en matériau LSCF

<i>paramètre</i>	<b>5</b>
<i>diamètre de tuyère [mm]</i>	6,5
<i>débit d'argon [l.min<sup>-1</sup>]</i>	54
<i>débit d'hélium [l.min<sup>-1</sup>]</i>	54
<i>intensité du courant d'arc [A]</i>	400
<i>enthalpie massique du plasma [MJ.kg<sup>-1</sup>]</i>	18,7
<i>distance de projection [mm]</i>	100
<i>vitesse relative torche / substrat [m.s<sup>-1</sup>]</i>	1
<i>pas de recouvrement [mm.passe<sup>-1</sup>]</i>	10
<i>débit de poudre [g.min<sup>-1</sup>]</i>	17
<i>débit de gaz porteur [l.min<sup>-1</sup>]</i>	7,2
<i>diamètre de l'injecteur de poudre [mm]</i>	1,8
<i>position de l'injecteur de poudre</i>	1

## 2. Réalisation de dépôts de ferro-cobaltite de lanthane dopée au strontium $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3$

Il s'agit, dans cette partie, de transposer les paramètres de projection déterminés lors de la phase précédente au matériau de ferro-cobaltite de lanthane dopée au strontium (LSCF) dont les performances électrochimiques sont meilleures aux températures intermédiaires (800-900°C) que celles du matériau LSM.

### 2.1. Précurseur

Le matériau utilisé pour la réalisation de l'anode de l'électrolyseur à haute température est réalisé par la société Inframat (Inframat Advanced Materials, Farmington, Etats-Unis) de type pérovskite et de

composition  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3$  confirmée par l'analyse de la poudre par diffraction des rayons X, Figure IV-25.

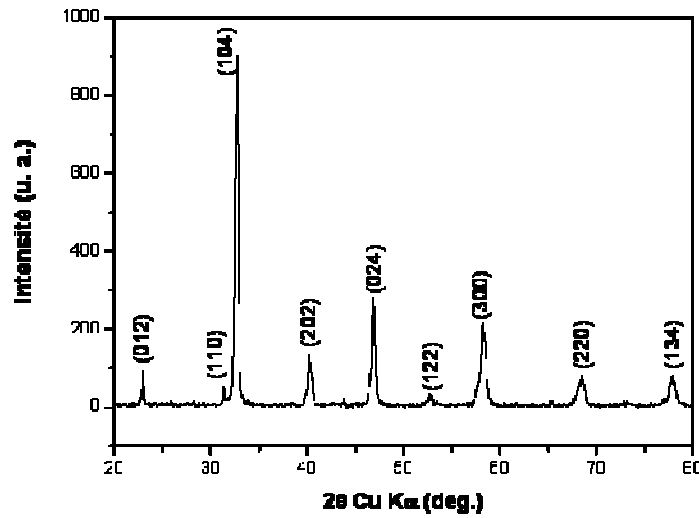


Figure IV-25: Diffractogramme des rayons X de la poudre  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3$  (Inframat Advanced Materials, Farmington, Etats-Unis)

Comme pour le précurseur LSM, les poudres sont composées d'agglomérats sphériques poreux de particules nanométriques, Figure IV-26. Afin de s'assurer du caractère nanométrique des particules, la poudre initiale a été analysée par microscopie électronique en transmission, Figure IV-27.

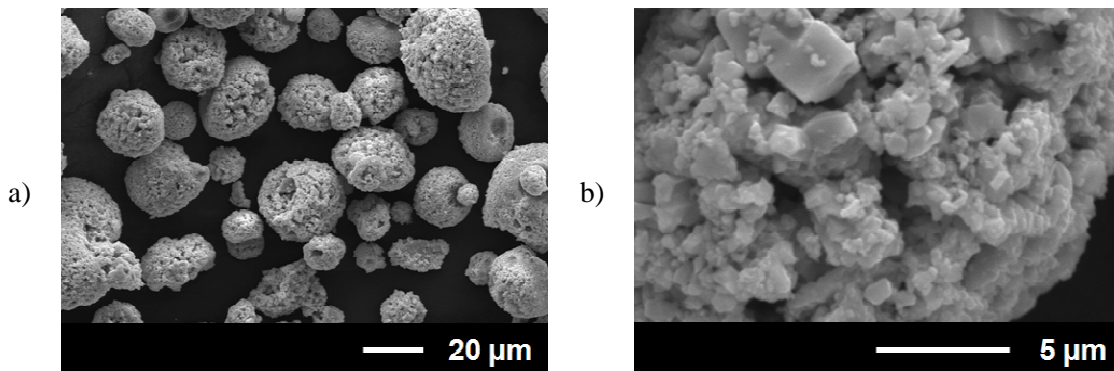


Figure IV-26: Micrographies MEB-SE du précurseur LSCF : a) vue d'ensemble, b) vue à fort grossissement

D'après cette analyse, il apparaît que la poudre initiale est composée d'agglomérats de quelques dizaines de micromètres, eux-mêmes constituées de particules plus petites d'une centaine de nanomètres comme le montre le cliché de diffraction électronique Figure IV-27 b), indexé à l'aide de la fiche JCPDS 00-048-0124 correspondant à la phase  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3$ . Les raies caractéristiques du Cu proviennent des pièces polaires de l'appareil.

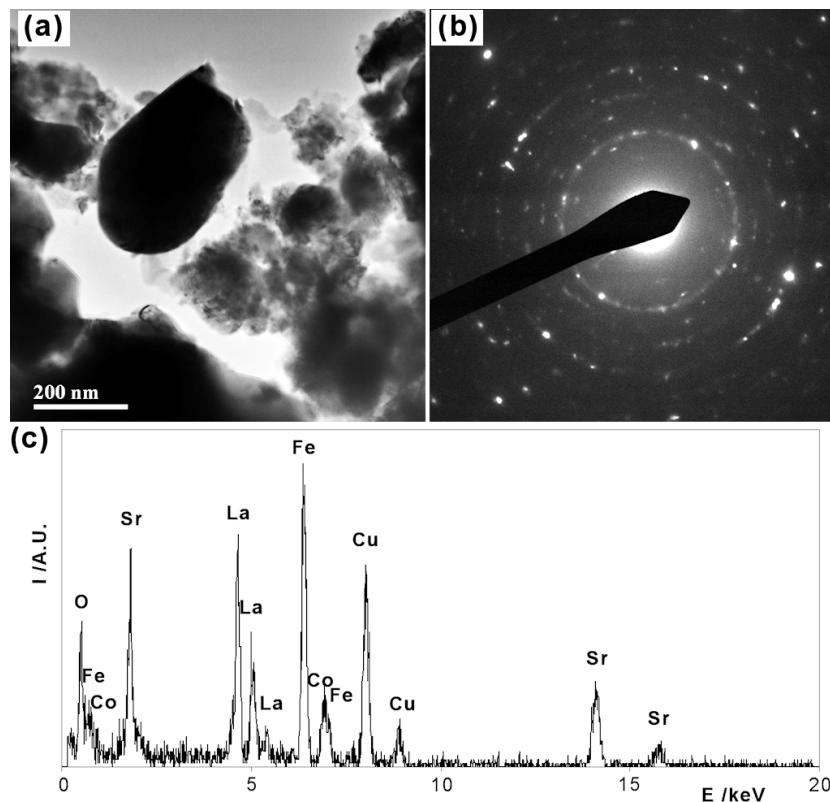


Figure IV-27: Analyse MET du précurseur LSCF : a) microstructure du précurseur, b) diagramme de diffraction électronique associé, c) analyse eds représentative de la composition chimique du précurseur

La distribution des tailles des agglomérats, réalisée par granulométrie laser en voie sèche, a montré que la poudre initiale a une distribution monomodale centrée sur  $d_{50} = 37,25 \mu\text{m}$ , Figure IV-28.

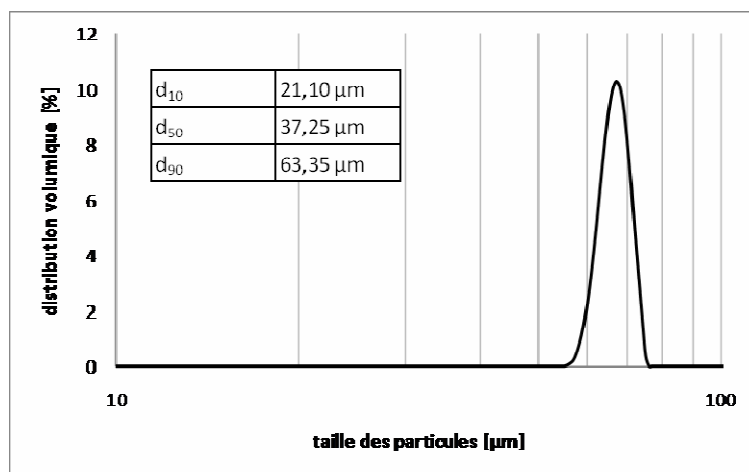


Figure IV-28: Distribution granulométrique de la poudre de précurseur LSCF

## 2.2. Réalisation de dépôts

Le dépôt de LSCF a été réalisé suivant les paramètres déterminés en première partie et présentés dans le Tableau IV-4. Les paramètres géométriques ont été maintenus constants par rapport à l'étude menée avec le précurseur LSM : la distance de projection a été fixée à 100 mm, la vitesse relative torche/substrat à  $1 \text{ m.s}^{-1}$  et un pas de recouvrements de  $10 \text{ mm.passe}^{-1}$ . Le nombre de passage devant la torche a été fixé à 60 passes afin d'obtenir une épaisseur de dépôt de l'ordre de la centaine de micromètres.

### 2.2.1. Étude des phases

Le diffractogramme des rayons X réalisé sur le dépôt LSCF et comparé à celui de la poudre montre que la phase initiale est conservée, aucune décomposition ou phase secondaire ne sont visibles sur la Figure IV-29.

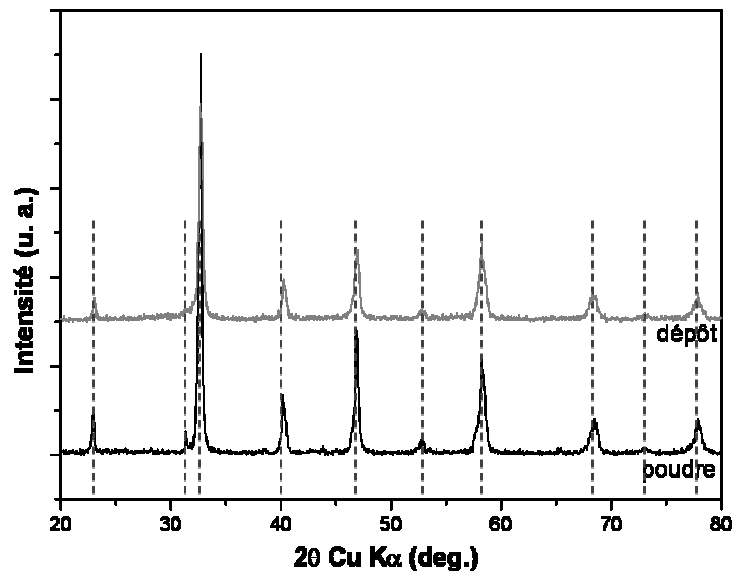


Figure IV-29: Diffractogrammes des rayons X du précurseur initial et du dépôt de LSCF

### 2.2.2. Étude de la microstructure

Comme précédemment, la microstructure du dépôt a été analysée par microscopie électronique mais aussi par analyse de Weibull de la dureté Vickers.

#### 2.2.2.1. Observation microscopique

Afin de pouvoir corréler la microstructure du dépôt au traitement des particules dans le plasma, les particules ont été comme précédemment recueillies dans de l'eau puis analysées.

La micrographie MEB des particules traitées montre que les particules sont fondues en périphérie, Figure IV-30 a) et poreuses au cœur Figure IV-30 b). Cependant la Figure IV-30 a) montre aussi que les agglomérats de la poudre initiale sont rompus par le plasma lors de leur traitement en traitement très certainement d'une consolidation insuffisante : il en résulte des particules de petites tailles fondues.

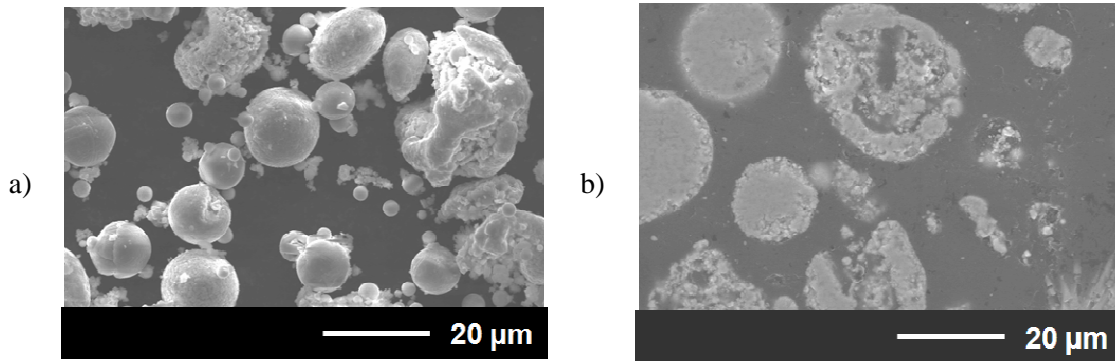


Figure IV-30: Micrographie MEB de la poudre de LSCF traitée par le plasma dans les conditions optimisées : a) vue d'ensemble et b) vue en coupe.

La distribution des tailles de la poudre traitée montre un décalage vers des diamètres plus petits, ce phénomène étant indicatif de la densification en surface des agglomérats poreux dans le jet de plasma ainsi que la rupture de certains autres.

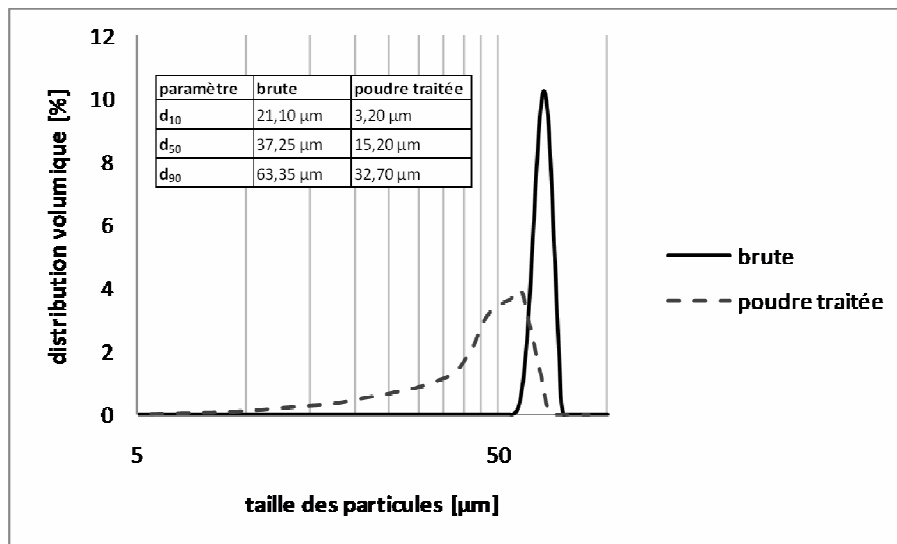
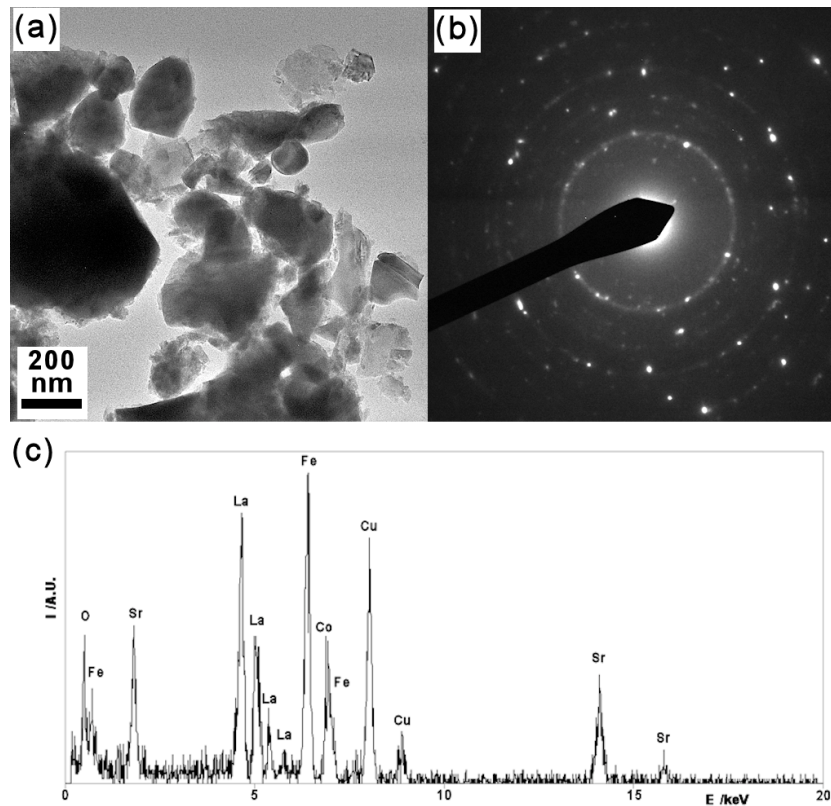


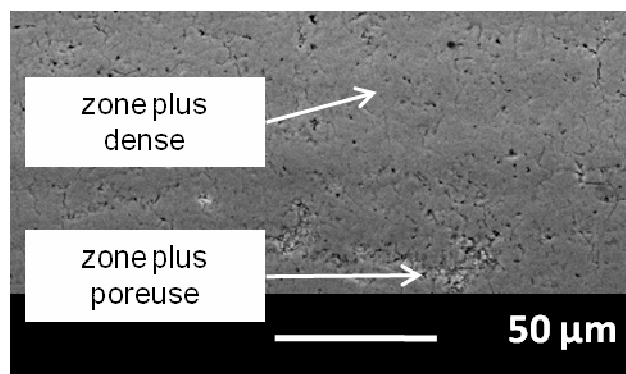
Figure IV-31: Distributions granulométriques de la poudre initiale et de la poudre traitée par le plasma dans les conditions de puissance optimisée

La poudre traitée a aussi été analysée au MET, ce qui a permis de montrer qu'elle conserve la même morphologie, Figure IV-32 a), et la même taille de particules diffractantes, Figure IV-32 a) et b), ainsi que la même composition, Figure IV-32 c).



**Figure IV-32: Caractérisation de la poudre de LSCF traitée dans le plasma :a) micrographie électronique d'un grain de poudre de LSCF, b) diagramme de diffraction associé caractéristique d'une microstructure fine et c) spectre à dispersion en énergie représentatif de la structure LSCF**

Les micrographies MEB en coupe du dépôt montrent que celui-ci a une épaisseur de l'ordre de 200  $\mu\text{m}$  et une microstructure constituée de zones fondues, de fissures et de quelques zones contenant des particules de plus petit diamètre, Figure IV-33. Cette microstructure semble peu poreuse, la porosité totale calculée par analyse d'image étant de l'ordre de  $10\% \pm 4,5\%$ .



**Figure IV-33: Micrographie MEB du dépôt de LSCF en coupe**



Afin d'avoir une meilleure résolution et une meilleure définition de la microstructure du dépôt, celui-ci a été analysé par microscopie électronique en transmission. Ainsi, une structure bimodale a pu être observée : une zone avec des grains colonnaires et une zone avec des grains équiaxes, Figure IV-34. Cette architecture bimodale a déjà été remarquée dans les dépôts réalisés par projection plasma avec une torche mono-cathode à partir de précurseurs de même type. Les auteurs supposent que les grains colonnaires proviennent de lamelles fondues étalées et les grains équiaxes de particules plus ou moins fondues [138-139]. De plus ils expliquent la croissance colonnaire des lamelles par le refroidissement rapide du matériau [138].

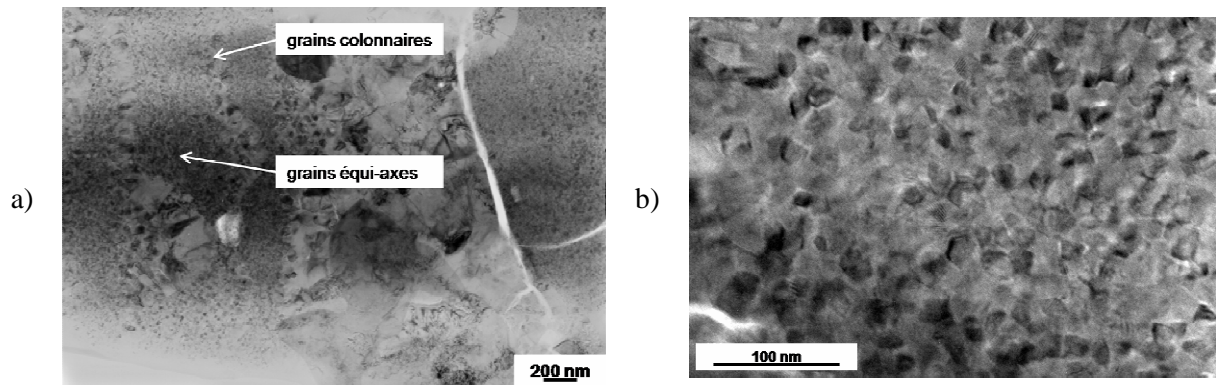


Figure IV-34: Observation MET en coupe du dépôt de LSCF : microstructure générale (a) et agrandissement de la zone à grains équiaxes (b)

La Figure IV-35 montre un agrandissement de la zone polycristalline constituée de grains équiaxes dont le diamètre est de l'ordre de 20 nm. Le cliché de diffraction électronique associé confirme par la présence des cercles que cette zone est poly-cristalline. De plus, l'analyse de ce cliché a montré que la phase initiale du précurseur est conservée dans le dépôt.

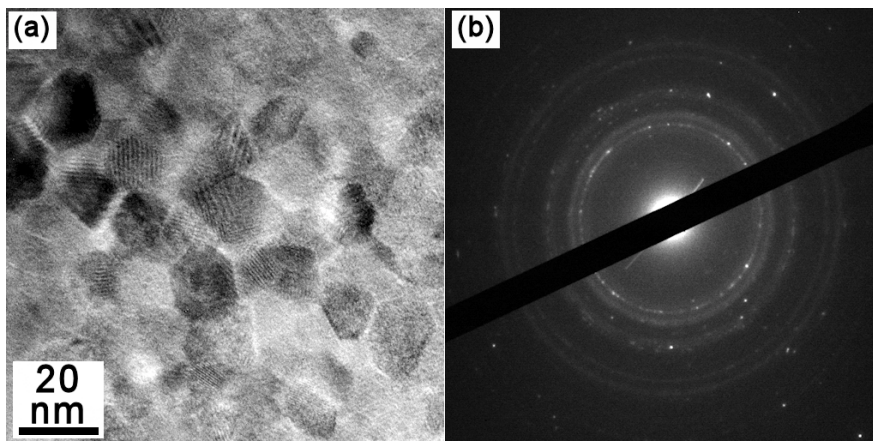


Figure IV-35: Caractérisation d'une zone nanostructurée au sein du dépôt LSCF : a) micrographie électronique de grains nanométriques et b) cliché de diffraction électronique d'une zone poly-cristalline nanostructurée



Il apparaît donc que le dépôt de LSCF réalisé dans cette étude est composé de l'association de plusieurs structures : une structure colonnaire due au refroidissement des parties fondues des précurseurs et une structure granulaire due à l'enchevêtrement des zones non fondues du précurseur.

### 2.2.2.2. Analyse de Weibull

Les analyses microscopiques en transmission ont montré que le dépôt est composé de deux structures de tailles différentes. L'analyse statistique des mesures de dureté Vickers, par le calcul du module de Weibull, Figure IV-36, permet de confirmer ces observations. En effet, deux modules de Weibull peuvent être distingués : le module le plus élevé  $m_1$  est caractéristique de domaines plus homogènes de taille micrométrique et le module  $m_2$  caractéristique de domaines moins homogènes de taille caractéristique inférieure au micromètre.

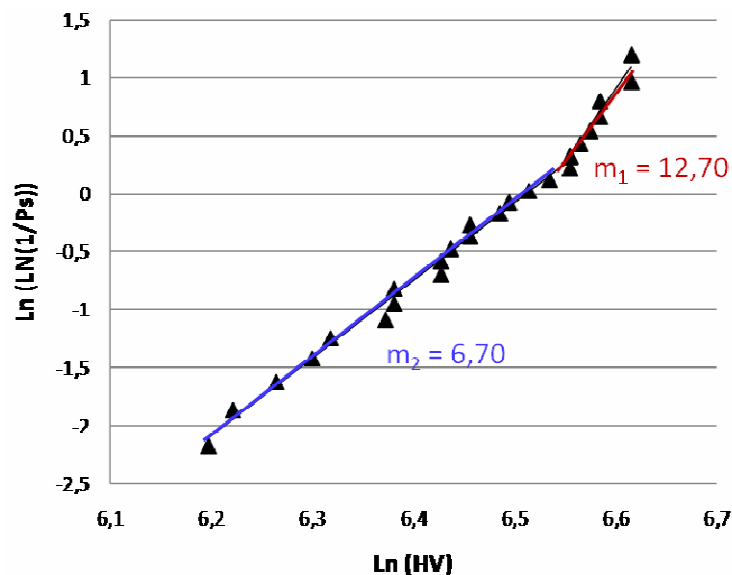


Figure IV-36: Analyse statistique par calcul du module de Weibull des mesures de dureté Vickers sur le dépôt LSCF

## 3. Conclusion

Ce chapitre était dédié à l'élaboration par projection thermique conventionnelle au moyen d'une torche TriplexPro 200 d'une anode EHT. L'anode EHT doit être réalisée dans un matériau ayant de bonnes propriétés catalytiques et de conducteur mixte. De plus afin de permettre l'accès des gaz à la surface de l'anode, celle-ci doit être poreuse et avoir une épaisseur suffisamment importante pour augmenter la surface spécifique. Enfin les dernières études ont montré l'intérêt de structures nanométriques pour les propriétés de conduction comme pour les propriétés catalytiques [52].

Parmi les matériaux utilisés pour la réalisation d'anode EHT, un matériau se distingue par ses propriétés aux températures intermédiaires (800-900°C), la ferro-cobaltite de lanthane dopée au strontium (LSCF) de structure type pérovskite substituée sur les sites A et B. Du fait de son coût élevé (de l'ordre de 600 €.kg<sup>-1</sup>), un autre matériau de composition et structure proche a été choisi pour optimiser la fenêtre opératoire : le manganite de lanthane dopé au strontium (LSM) (de l'ordre de 100 €.kg<sup>-1</sup>). Afin de réaliser un matériau d'anode à structure à double échelle (une échelle micrométrique assurant la cohésion du matériau et une échelle nanométrique assurant les bonnes propriétés), le précurseur choisi est constitué d'agglomérats micrométriques de particules nanométriques [61].

Lors de l'étude préliminaire, les paramètres géométriques ont été fixés (paramètres standards en projection thermique) et seuls les paramètres de puissance ont été explorés, notamment la fraction volumique d'hélium contenu dans le mélange gazeux ou le diamètre de la tuyère anodique. D'après la collecte de lamelles à la distance de projection mais aussi les mesures des caractéristiques en vol des particules et les analyses des dépôts, il a été possible de déterminer un paramètre de puissance optimale qui a permis la réalisation d'un dépôt ayant la structure à deux échelles désirée sans décomposition de phase. La seconde étape de cette étude préliminaire a été de déterminer la meilleure position azimutale de l'injecteur de poudre liée à la particularité de la torche TriplexPro 200 (Sulzer Metco, Wohlen, Suisse) qui est de générer trois lobes de plasma et qui offre ainsi la possibilité d'injecter le précurseur entre de lobes de plasma ou dans un lobe. Deux positions d'injection ont alors été testées : la position 1 (-40°) permettant d'atteindre les plus hautes valeurs de températures et vitesses d'ensemble des particules en vol et la position 2 (-20°) qui elle permet d'avoir les valeurs les plus faibles. L'analyse des dépôts a ainsi permis de montrer que seule la position 1 permet d'obtenir des dépôts ayant une structure bimodale.

Une fois les paramètres opératoires déterminés, le dépôt de LSCF a été réalisé. Le dépôt ne présente alors pas de décomposition ou de phases secondaires et il est possible de retrouver la structure bimodale obtenue pour les dépôts de LSM. Seule la porosité totale semble trop faible (environ 10%) par rapport au cahier des charges qui requiert une porosité totale de l'ordre de 40%, mais les incertitudes de la méthode retenue et sa résolution trop limitée ne permettent pas d'être conclusif. En effet, la porosité présente au sein des agglomérats nanométriques infondus est elle-même de dimension nanométrique et ne peut donc être adressée avec la méthode retenue. Des analyses par porosimétrie par intrusion de mercure pourraient permettre très certainement cette analyse, avec le risque non négligeable toutefois d'obtenir une mesure biaisée à la suite à l'endommagement de la structure.

## **CONCLUSION GENERALE**



## Conclusion générale

Cette étude avait pour objectif de réaliser par projection plasma des couches fonctionnelles nano-structurées d'un électrolyseur à haute température EHT. Deux éléments ont été ainsi étudiés : l'électrolyte réalisé par projection thermique de suspension de particules nanométriques ( $d_{50} = 50$  nm) et l'anode obtenue par projection de particules nanométriques agglomérées avec une torche tri-cathode. Du fait de leurs propriétés de conduction ionique et électronique, la zircone partiellement stabilisée à l'yttrine (13% en masse) a été choisie comme matériau d'électrolyte, et la ferrocobaltite de lanthane dopée au strontium comme matériau d'anode.

Le cahier des charges du programme PRODHYGE impose à l'électrolyte d'avoir une conduction ionique de  $10^{-2}$  S.cm<sup>-1</sup>, et surtout un taux de fuite maximal de  $10^{-4}$  MPa.L/s.m<sup>2</sup>. Afin d'assurer ces propriétés et de diminuer la taille caractéristique des défauts d'empilements, l'électrolyte a été réalisé par projection thermique de suspensions. Cette technique a été largement étudiée au laboratoire SPCTS depuis K. Wittmann-Teneze [6] qui l'a initié au SPS jusqu'à R. Etchart-Salas [9] qui a étudié les paramètres influençant la qualité et la reproductibilité des dépôts SPS réalisés avec une torche de laboratoire. Il a notamment optimisé les paramètres d'injection de la suspension au sein du jet de plasma. O. Tingaud [10] a montré quant à lui l'importance d'une cinématique adaptée. La première tâche de cette étude a alors été d'optimiser, avec une torche de projection conventionnelle, les paramètres géométriques cinématiques tels que la distance et la vitesse de projection afin d'obtenir les dépôts les plus denses possibles. Les taux de porosité ont été mesurés par diffusion des rayons X aux très faibles angles, en collaboration avec le Dr. J. Ilavsky au laboratoire Advanced Photon Source (Argonne, Etats-Unis). Cette méthode permet de prendre en compte toutes les tailles de pores, de quelques Å à quelques dizaines de micromètres. Ces mesures ont alors montré que dans les conditions de projection optimisées avec une torche laboratoire, le taux de porosité est de l'ordre de 20,8 % avec une majorité de pores de taille nanométrique (80% en nombre des pores inférieurs à 40 nm de dimension caractéristique). L'utilisation d'une torche industrielle F4MB (Sulzer Metco, Wohlen, Suisse) et la détermination des paramètres de projection à enthalpie massique du plasma constante ont permis de diminuer le taux de porosité total jusqu'à 14,3 % . Cependant cette porosité est en majorité une porosité ouverte, ce qui explique un taux de fuite de 0,037 MPa.L/s.m<sup>2</sup>. Les fluctuations engendrées par le mouvement du pied d'arc dans les torches conventionnelles ( $\frac{\Delta V}{V} \sim 30$  % pour un mélange Ar-He) perturbent en effet la fragmentation du jet de liquide par le plasma et influent sur la qualité des dépôts. Aussi il est possible d'espérer réduire la porosité par l'utilisation d'une torche plasma dont les fluctuations sont moindres. La torche tri-cathode de type TriplexPro 200 (Sulzer Metco, Wohlen, Suisse) a été utilisée et les mesures de variation de tension dans le temps de ce

système ont montré que les fluctuations relatives restent inférieures à 20 %, même pour un mélange contenant un gaz diatomique (Ar-N<sub>2</sub>). La porosité totale des couches passe alors au-dessous de 10 % pour certains paramètres opératoires. Cependant, l'utilisation de cette torche introduit de nouveaux problèmes quant aux possibilités d'injection. Ainsi, les trois lobes de plasma qui constituent le jet de plasma créent la possibilité d'injecter dans un lobe (maximum de viscosité du plasma) ou entre deux lobes (minimum de viscosité du plasma) pour lesquels la pression d'injection de la suspension (vitesse) doit être adaptée. Ceci malheureusement n'a pas pu être fait car les porte-injecteurs refroidis de la torche ne permettaient pas de viser l'injection du liquide. Enfin, l'étude a montré l'influence de la rugosité du substrat sur la construction des dépôts nanostructurés, et la nécessité de la contrôler afin d'éviter le développement de défauts d'empilements qui commencent dès que  $Ra/d_{50} > 2$ .

Le même cahier des charges impose à l'anode d'avoir une conductivité mixte (électronique/ionique) et une porosité ouverte suffisante pour permettre la diffusion des gaz et la réaction catalytique. Peu d'études ont été menées au laboratoire SPCTS sur l'élaboration de matériaux d'anode EHT. Il faut cependant citer ceux de C. Monterrubio-Badillo [11] qui a montré que les composés de type pérovskite LaMnO<sub>3</sub> se décomposent dans les conditions de projection plasma. Ainsi, pour réaliser cette anode poreuse, il a été choisi d'utiliser la projection conventionnelle d'agglomérats micrométriques de particules nanométriques avec une torche tri-cathode (TriplexPro 200). En effet, cette torche permet de découpler relativement bien la vitesse et la température des particules en vol, ce qui permet alors de limiter la décomposition du matériau. De plus, l'existence des trois lobes de plasma formant le jet permet de réaliser soit une injection dans un lobe soit entre deux lobes et ainsi d'optimiser l'injection du précurseur en fonction des propriétés recherchées. En raison du prix du précurseur LSCF, la détermination de la fenêtre opératoire a été réalisée en utilisant un précurseur de structure et de propriétés proches de ce dernier, mais six fois moins cher: le manganite de lanthane dopé au strontium (LSM). Les lamelles recueillies ainsi que les dépôts réalisés ont permis de déterminer des paramètres de puissance pour lesquels l'analyse du module de Weibull de la dureté Vickers du dépôt a montré l'existence d'une structure à deux échelles. L'analyse statistique par module de Weibull de la dureté a en effet permis de calculer deux modules, caractéristiques d'une structure bimodale. L'étude de l'influence de la position de l'injecteur sur la structure des dépôts a aussi permis de distinguer une position (rotation de -20° dans le sens trigonométrique) pour laquelle l'injection se fait entre deux lobes, comme position d'injection préférentielle. En effet, l'analyse statistique par module de Weibull de la dureté a permis de calculer deux modules, caractéristiques d'une structure bimodale. Enfin, l'analyse des phases en présence par diffraction des rayons X et diffraction des électrons au MET a montré l'absence de décomposition ou l'apparition de phase parasites au sein du dépôt pouvant détériorer les propriétés du matériau.

Les principaux résultats obtenus dans ce travail sont ainsi résumés dans le tableau suivant :

	<b>Electrolyte</b>	<b>Anode</b>
<b>1</b>	épaisseur de 30 $\mu\text{m}$	épaisseur comprise entre 40 et 100 $\mu\text{m}$
<b>2</b>	conservation phase initiale	conservation phase initiale
<b>3</b>	porosité ouverte ~ 10 %	–
<b>4</b>	–	résistance de polarisation < 0,4 $\Omega\cdot\text{cm}^2$
<b>5</b>	taux de fuite à l'air 0,037 MPa.L/s.m <sup>2</sup>	taux de fuite minimal de 0,07 MPa.L/s.m <sup>2</sup>

Ainsi les résultats obtenus dans cette étude sont prometteurs, mais des efforts sont encore nécessaires pour l'élaboration d'un électrolyte mince par projection de suspensions avec la torche tri-cathode. En effet, la pénétration du jet de suspension au sein du jet de plasma étant un paramètre primordial il est nécessaire d'en réaliser une étude systématique, après modification de la face avant de la torche Triplex, au moyen, par exemple, d'une caméra rapide synchronisée avec un laser. De même il faut prendre en compte l'état de surface du substrat, et notamment sa rugosité, ce qui revient à maîtriser la surface de l'électrode sur laquelle sera déposé l'électrolyte, sans toutefois augmenter la résistance de surface. Quant à l'anode, la porosité totale de l'électrode peut être augmentée par action d'un agent porogène lors de la projection.





**PERSPECTIVES**

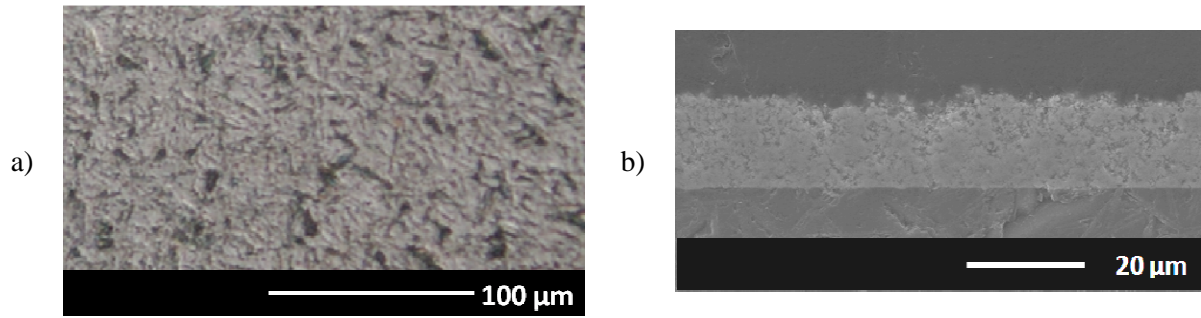


## Perspectives

De nombreuses suites à ces travaux sont possibles et il est possible de voir à long terme l'industrialisation d'une cellule d'électrolyseur éralisée par projection thermique. Il sera donc nécessaire de caractériser les performances des matériaux élaborés séparément mais aussi les performances des cellules et notamment leur compatibilité chimique et mécanique, cette dernière pouvant engendrer de nombreuses fissures et une diminution des performances, en particulier lors de la mise en fonctionnement [140]. Cependant, il est en premier lieu nécessaire de caractériser les performances électrochimiques des matériaux élaborés ici. Des premiers travaux exploratoires ont été conduits, afin en particuliers de valider les protocoles expérimentaux.

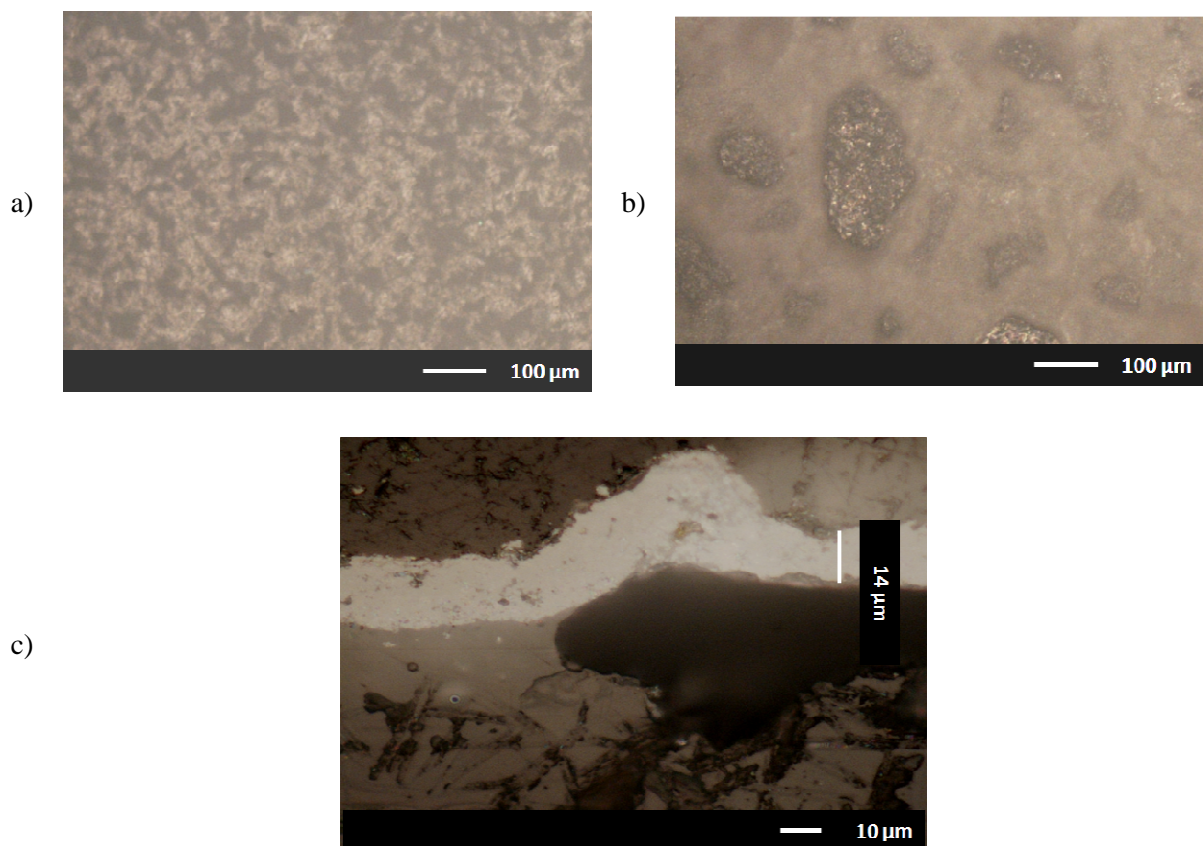
### 1. Performances de l'électrolyte

Afin de mesurer la conductivité ionique de l'électrolyte réalisé en YSZ, celui-ci doit être déposé sur un substrat isolant électrique. De plus, ce substrat doit pouvoir résister aux flux thermiques importants (jusqu'à  $30 \text{ MW.m}^{-2}$ ) imposés par le jet de plasma lors de l'élaboration du dépôt. Des essais ont donc été réalisés sur du Macor® qui est une vitrocéramique composée à 55 % en volume d'aiguilles de mica fluoré enchassées dans une matrice vitreuse de borosilicate. Le premier test a été fait sur un substrat cylindrique de diamètre 30 mm. Les micrographies du macor et du dépôt de YSZ sur ce substrat sont présentées Figure 2. Le dépôt semble alors avoir une bonne adhérence au substrat et il présente la même morphologie que les dépôts réalisés sur substrats inox. De plus, une diffraction des rayons X a montré que la phase monoclinique était absente de la couche. Ce substrat semblerait donc approprié à la mesure de conductivité ionique.



**Figure 2 : Substrat Macor® : a) micrographie du Macor® en coupe, b) micrographie en coupe du dépôt sur le Macor®**

Les mesures nécessitent cependant de considérer un substrat rectangulaire de dimension 10×60 mm<sup>2</sup>. D'autres substrats ont donc été acquis. Les micrographies de ces plaques de Macor® après passage devant la torche sont présentées Figure 3. Après projection sur ces substrats, aucune couche de YSZ ne se développe à la surface du substrat. La différence de microstructure de surface entre une zone de Macor® soumise à la projection et une zone non soumise à la projection montre la formation d'une phase supposée vitreuse d'une dizaine de micromètres d'épaisseur. Une différence de compositions entre les deux Macor utilisés est à l'origine très certainement de cette difficulté.



**Figure 3: Essai sur Macor® en barreaux : a) micrographie de la surface du Macor® avant projection et sous la fixation après la projection, b) micrographie de la surface du Macor® ayant subi les passages devant le plasma et c) micrographie en coupe du Macor® après passage devant le plasma**

Ainsi, afin de mesurer la conductivité ionique de l'électrolyte, un autre substrat isolant électrique et résistant à de fortes températures devra être identifié et utilisé.

## 2. Performances de l'anode

Les performances électrochimiques du dépôt LSCF ont été mesurées au Laboratoire de Céramiques Composites Avancées du CEA Le Ripault (LCCA, Monts, France) ainsi qu'à l'Institut für Technische Thermodynamik de Deutsches Zentrum für Luft-und Raumfahrt (DLR, Stuttgart, Allemagne) à partir de demi-cellules composées d'un empilement LSCF/YSZ/LSCF. Le dépôt de YPSZ a été réalisé d'après les paramètres décrits dans le chapitre précédent sur l'électrolyte et l'épaisseur a été optimisée afin d'obtenir un dépôt suffisamment solide pour être manipulé sans substrat porteur. Les dépôts de LSCF ont ensuite été déposés de part et d'autre de la couche de zircone d'après les paramètres optimisés présentés dans le Tableau IV-4. Afin de s'assurer de la cohérence des mesures, une analyse par diffraction des rayons X et par observation microscopique a été réalisée sur une demi-cellule.

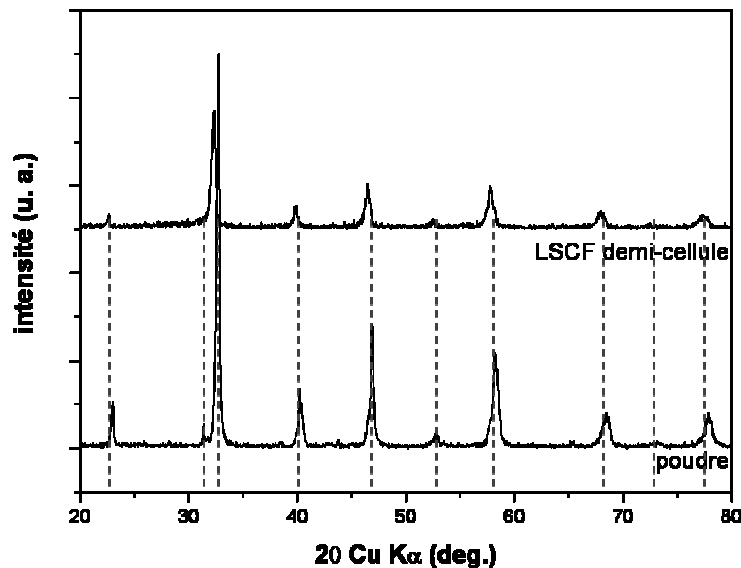


Figure 4: Comparaison des diffractogrammes des rayons X effectués sur la poudre et sur le dépôt LSCF de la demi-cellule

La Figure 4 permet ainsi de s'assurer que le dépôt est composé de la phase initiale du précurseur. Bien qu'un décalage des pics, pouvant être attribué aux diverses contraintes soit identifiable, aucune phase

secondaire n'apparaît sur ce diffractogramme. La Figure 5 quant à elle montre que le dépôt de LSCF présente une épaisseur de 200  $\mu\text{m}$ . Enfin, la fracture permet de constater l'existence d'une structure bimodale avec la présence de zones poreuses provenant certainement des parties non fondues des particules et la présence de lamelles fondues.

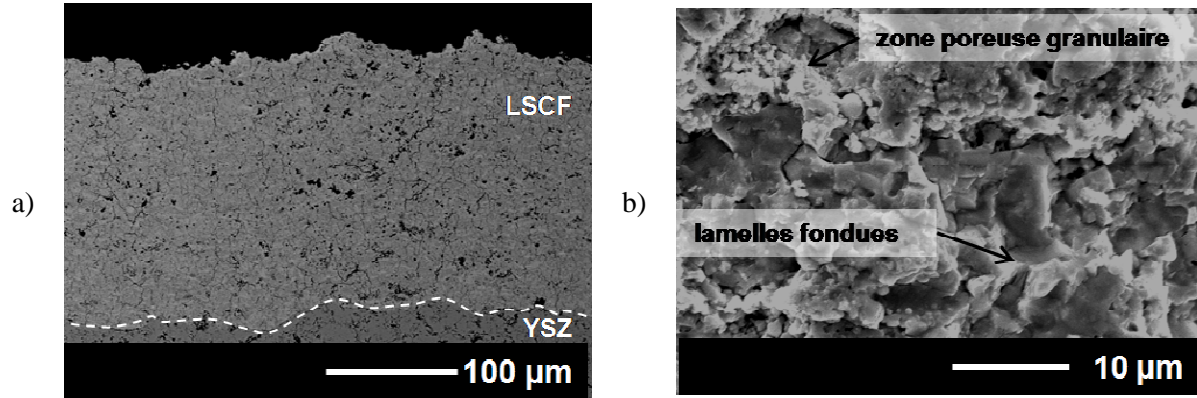
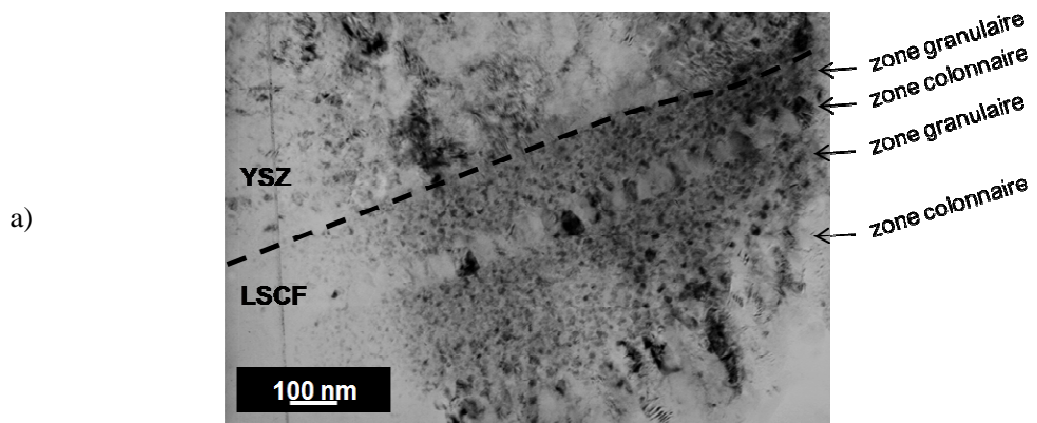


Figure 5 : Micrographies MEB en coupe polie a) et en fracture b) du dépôt de LSCF de la demi-cellule

Le dépôt a aussi été analysé par microscopie électronique en transmission, Figure 6. La microstructure du dépôt est identique à celle observée lorsque celui-ci est réalisé sur un substrat en inox 304L, deux zones distinctes coexistent : une zone de croissance colonnaire correspondant à la solidification des zones fondues des agglomérats et une zone des grains nanométriques équi-axes correspondant aux zones non fondues des agglomérats.



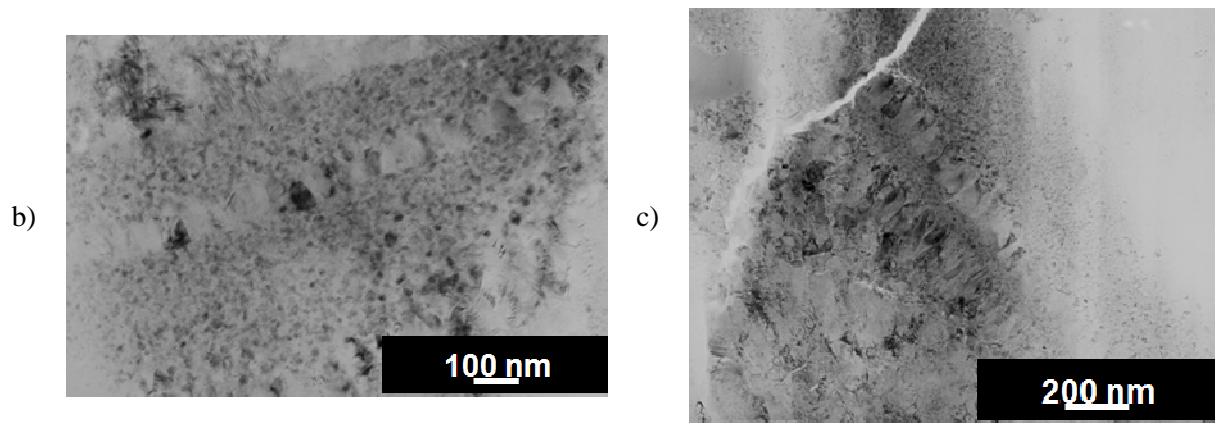


Figure 6 : Micrographie MET en coupe du dépôt LSCF réalisé sur un substrat de Y-PSZ par APS : a) et b) interface Y-PSZ / LSCF et c) au cœur du dépôt

Les résultats du DLR ont été obtenus à partir de mesures réalisées sur trois demi-cellules à 400°C. Les résistances spécifiques (Area Specific Resistance, ASR) ont été déduites d'après les diagrammes de Nyquist, Figure 7. Les valeurs de ces résistances sont comprises entre 645  $\Omega \cdot \text{cm}^2$  et 1019  $\Omega \cdot \text{cm}^2$ .

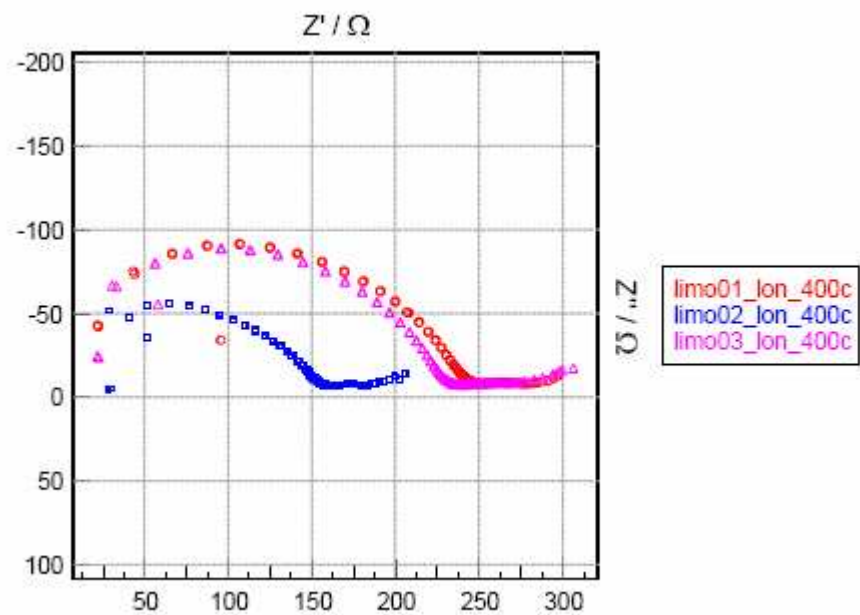


Figure 7 : Diagramme de Nyquist des trois cellules, réalisé au DLR à 400°C

Dans la littérature, les valeurs d'ASR données pour des températures de 650°C sont comprises entre 0,8  $\Omega \cdot \text{cm}^2$  [141] et 6,2  $\Omega \cdot \text{cm}^2$  [142] en fonction des procédés d'élaboration. Plusieurs hypothèses peuvent expliquer les faibles résultats obtenus ici : l'épaisseur du dépôt ainsi que l'utilisation de la zircone partiellement stabilisée comme électrolyte. En effet, certains auteurs soulignent

l'incompatibilité de ces deux matériaux, il y a diffusion de matière et formation d'une phase isolante  $\text{SrZrO}_3$  à l'interface [143].

Il est donc nécessaire pour approfondir cette étude de diminuer l'épaisseur du dépôt, par exemple à  $50\ \mu\text{m}$  mais aussi d'utiliser  $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{1,9}$  (CGO) comme électrolyte afin d'améliorer les propriétés de l'empilement ou d'intercaler une barrière de diffusion.

### **3. Amélioration des procédés**

Des travaux complémentaires devront enfin être entrepris en vue d'optimiser plus encore les conditions d'injection de la suspension au sein du jet de plasma généré par la torche tri-cathode. Pour ce faire, l'emploi d'un dispositif d'imagerie rapide dont le déclenchement pourra être couplé le cas échéant aux fluctuations de tension de l'arc électrique devrait être employé. Cette injection pleinement optimisée, il sera alors possible d'envisager d'opérer simultanément trois injecteurs en vue d'augmenter les quantités de matière traitées et donc l'épaisseur moyenne déposée par passe.



## **REFERENCES**



- 
- 1** N. HART, Fuel cells Bulletin, 15 (1999), pp 4-7.
  - 2** K.L. ECCLESTON, Solid Oxide Steam Electrolysis for High Temperature Hydrogen Production, PhD thesis, University of St Andrews, UK, 2006.
  - 3** CEEPND, Rapport n°267, 2000.
  - 4** R. GOEDKOOP, R. SPRIENSMA, EI99, 2001.
  - 5** R. HENNE, Solid oxide fuel cells : A challenge for plasma deposition processes, *J. Therm. Spray Technol.*, 10, 3 (2007), pp 381-403.
  - 6** K. WITTMANN-TENEZE, “Etude de l’élaboration de couches minces par projection plasma”, Thèse de troisième cycle, Université de Limoges, n° 60-2001, (2001).
  - 7** J. FAZILLEAU, “ Contribution à la compréhension des phénomènes impliqués dans la réalisation des dépôts finement structurés d’oxydes par projection plasma”, Thèse de troisième cycle de l’université de Limoges, n° 56 (2003).
  - 8** 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’élaborés des dépôts finement structurés pour S.O.F.Cs.”, Thèse de troisième cycle de l’université de Limoges, n°48 (2004).
  - 9** R. ETCHART-SALAS, “Projection par plasma d’arc de particules submicrométriques en suspension. Approche expérimentale et analytique des phénomènes impliqués dans la reproductibilité et la qualité des dépôts”, Thèse de troisième cycle de l’université de Limoges, (2007)
  - 10** O. TINGAUD, “Elaboration de dépôts à gradients de propriétés par projection plasma de suspension de particules submicrométriques”, Thèse de troisième cycle de l’université de Limoges, (2008).
  - 11** C. MONTERRUBIO-BADILLO, H. AGEORGES, T. CHARTIER, J.F. COUDERT, P. FAUCHAIS, Preparation of LaMnO<sub>3</sub> perovskite thin films by suspension plasma spraying for SOFC applications, *Surf. Coat. Technol.*, 12-13, 200 (2006), pp 3743-3756.
  - 12** C. DEPOTES, M. DUCLOT, P. FABRY, J. FOULETIER, A. HAMMOU, M. KLERTZ, E. SIEBERT, J.L. SOUQUET, Electrochimie des solides, Ed. Presses universitaires de Grenoble, France, 1994, pp 378-388.
  - 13** J.C. SABONNADIÈRE, Nouvelles technologies de l’énergie – Stockage et technologies à émission réduite, Ed. Hermès, Paris, France, 2007.
  - 14** F. BARBIER, T. PRIEM, La pile à combustible en questions, *Clefs CEA n°50-51*, Hiver 2004-2005 (2005), pp 65-68.
  - 15** C. BAUDOUIN, S. HIS, J.-P. JONCHERE, Comment produire l’hydrogène ? La production à partir de combustibles fossiles, *Clefs CEA n°50-51*, Hiver 2004-2005 (2005), pp 31-33.

- 
- 16** P. IORA, P. CHIESA, High efficiency process for the production of pure oxygen based on SFOC-SOEC Technology, *J. Power Sources*, (2008).
- 17** K.L. ECCLESTON, « Solid Oxide Steam Electrolysis for High Temperature Hydrogen Production », St Andrews, UK, 2006, p 175.
- 18** W. DONITZ, E. ERDLE, R. STREICHER, Chapter 2: High temperature electrochemical technology for H<sub>2</sub> production and power generation, *Electrochemical hydrogen technologies: Electrochemical Prod. And Combustion of Hydrogen*, Ed. H. WENDT, Amsterdam, The Netherlands, Elsevier Sci. Ltd, 1990.
- 19** N.J. MASKALICK, High temperature electrolysis cell performance characterization, *International J. Hydrogen Energy*, 4 (1986), pp 563-570.
- 20** J.S. HERRING, P.A. LESSING, J.E. O'BRIEN, C. STOOTTS, High temperature solid oxide electrolyze system, *DOE hydrogen system*, 2004.
- 21** J.S. HERRING, J.E. O'BRIEN, C. STOOTTS, P.A. LESSING, R. ANDERSON, High temperature solid oxide electrolyze system, *DOE Hydrogen, Fuel cells and infrastructures technol.*, 2003.
- 22** F. BLEIN, Cahier des Charges EHT PRODHYGE YRC DL-07 02LCA A, *Document à diffusion restreinte*.
- 23** C.W. CHEN, D.S. TSAI, T.-Y. JIN, W.-H. CHUNG, C.-C. CHOU, Electrochemical performance of lanthanum calcium cobalt ferrite cathode interfaced to LAMOX electrolyte, *Solid State Ionics*, 9-10, 179 (2008), pp 330-337.
- 24** J. H. PARK, S. D. PARK, Oxygen permeability an structural stability of La<sub>0,6</sub>Sr<sub>0,4</sub>Co<sub>0,2</sub>Fe<sub>0,8</sub>O<sub>3-δ</sub> membrane, *Korean J. chem.. Eng.*, 5, 24 (2007), pp 897-905.
- 25** S. WANG, M. KATSUKI, M. DOYIKA, T. HASHIMOTO, High temperature properties of La<sub>0,6</sub>Sr<sub>0,4</sub>Co<sub>0,2</sub>Fe<sub>0,8</sub>O<sub>3-δ</sub> phase structure and electrical conductivity, *Solid State Ionics*, 159 (2003), pp 71-78.
- 26** J. SUNARSO, S. BAUMANN, J.M. SERRA, W.A. MEULENBERG, S. LIU, Y.S. LIN, J.C. DINIZ DA COSTA, Mixed ionic-electronic conducting (MIEC) ceramic-based membranes for oxygen separation, *J. Mem. Sci.*, 320 (2008), pp 13-41.
- 27** Q. YIN, Z. YANG, Effects of microstructure on oxygen transport in perovskite-type oxides, *J. Mater. Sci.*, 41 (2006), pp 4865-4870.
- 28** F. TIETZ, V.A.C. HAANAPPEL, A. MAI, J. MERTENS, D. STOVER, Performance of LSCF cathodes in cell tests, *J. Power Sources*, 156 (2006), pp 20-22.
- 29** A. MINESHIGE, J. IZUTSU, M. NAKAMURA, K. NIGAKI, J. ABE, M. KOBUNE, S. FUJII, T. YASAWA, Introduction of A-site deficiency into La<sub>0,6</sub>Sr<sub>0,4</sub>Co<sub>0,2</sub>Fe<sub>0,8</sub>O<sub>3-δ</sub> and its effect on structure and conductivity, *Solid State Ionics*, 176 (2005), pp 1145-1149.
- 30** A. MAI, V.A.C. HAANAPPEL, S. UHLENBRUCK, F. TIETZ, D. STOVER, Ferrite-based perovskites as cathode materials for amode-supported solid oxide fuel cells Part 1. Variation of composition, *Solid State Ionics*, 176 (2005), pp 1341-1350.
- 31** W.H. KIM, H.S. SONG, J. MOON, H.W. LEE, Intermediate temperature solid oxide fuel cell using (La, Sr)(Co, Fe)O<sub>3</sub>-based cathodes, *Solid State Ionics*, 177 (2006), pp 3211-3216.

- 
- 32** L. KONG, B. LIU, J. ZHAO, Y. GU, Y. ZHANG, Synthesis of nano-crystalline  $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_{6-\delta}$  anode material by sol-gel thermolysis method, *J. Power Sources*, 1, 188 (2009), pp 114-117.
- 33** A. BENYOUCEF, D. KLEIN, O. RAPAUD, C. CODDET, B. BENYOUCEF, Thermal stability of atmospheric plasma sprayed (Ni, Cu, Co)-YSZ and Ni-Cu-Co-YSZ anodes cermets for SOFC application, *J. Physics and Chemistry of Solids*, 70 (2009), pp 1487-1495.
- 34** SAN PING JIANG, SIEW HWA CHAN, A review of anode materials development in solid oxide fuel cells, *J. Mater. Sci.*, 39 (2004), pp 4405-4439.
- 35** C.J. LI, C.X. LI, Y.Z. XING, M. GAO, G.J. YANG, Influence of YSZ electrolyte thickness on the characteristics of plasma-sprayed cermet supported tubular SOFC, *Solid State Ionics*, (2006), pp 2065-2069.
- 36** M. KUMAR, A. SAMSON NESARAJ, I. ARUL RAJ, R. PATTABIRAMAN, Synthesis and characterization of  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  electrolyte for intermediate temperature solid oxide fuel cells (ITSOFC), *Ionics*, 10 (2004), pp 93-97.
- 37** T. NAKAJIMA, K. NISHIO, T. ISHIGAKI, T. TSUCHIYA, Preparation and electrical properties of  $\text{Ln}_x(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{(1.5x-12)}$  (Ln: Nd, La) with apatite structure, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 33 (2005), pp 107-111.
- 38** N. SAMMES, Y. DU, Intermediate-temperature SOFC electrolytes, *Full Cell Technology: State and Perspectives*, (2005), pp 19-34.
- 39** R. STEVENS, Zirconia and zirconia ceramics, Ed. Magnesium Elektron Ltd, Flemington, USA, n°113, 1986.
- 40** G. ANTOU, “Améliorations de revêtements barrières thermiques par un procédé de refusion laser in situ utilisant un laser à diodes”, Thèse de troisième cycle de l’université Louis Pasteur de Strasbourg, n°4574 (2004).
- 41** R. INGEL, R.P.D. LEWIS, B.A. BENDER, R.W. RICE, Physical, microstructural, and thermomechanical properties of  $\text{ZrO}_2$  single crystals, *Science and technology of zirconia : Advanced in ceramic*, 12 (1984), pp 408-413.
- 42** D. BECKEL, A. BIEDERLE-HUTTER, A. HARVEY, A. INFORTUNA, U.P. MUECKE, M. PRESTAT, J.L.M. RUPP, L.J. GAUCKLER, Thin films for micro solid oxide fuel cells, *J. Power Sources*, 173 (2007), pp 325-345.
- 43** T.V. GESTEL, D. SEBOLD, W.A. MEULENBERG, H.-P. BUCHKREMER, Development of thin-film nano-structured electrolyte layers for application in anode-supported solid oxide fuel cells, *Solid State Ionics*, 179 (2008), pp 428-437.
- 44** P. FAUCHAIS, A. VARDELLE, B. DUSSOUDS, Quo vadis plasma spraying?, *J. Therm. Spray Technol.*, 10, 1 (2001), pp 44-66.
- 45** A. KULKARNI, A. VAIDYA, A. GOLAND, S. SAMPATH, H. HERMAN, Processing effects on porosity-property correlations in plasma sprayed yttria-stabilized zirconia coatings, *Materials and Engineering*, A359 (2003), pp 100-111.
- 46** R. ZHENG, X.M. ZHOU, S.R. WANG, T.L. WEN, C.X. DING, A study of  $\text{Ni+8YSZ/8YSZ/La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$  ITSOFC fabricated by atmospheric plasma spraying, *J. Power Sources*, 140 (2005), pp 217-225.

- 
- 47** C.J. LI, C.X. LI, Y.Z. XING, M. GAO, G.J. YANG, Influence of YSZ electrolyte thickness on the characteristics of plasma-sprayed cermet supported tubular SOFC, *Solid State Ionics*, 177 (2006), pp 2065-2069.
- 48** X.J. NING, C.X. LI, C.J. LI, G.J. YANG, Modification of microstructure and electrical conductivity of plasma-sprayed YSZ deposit through post-densification process, *Materials Science and Engineering*, A428 (2006), pp 98-105.
- 49** C.J. LI, X.J. NING, C.X. LI, Effect of densification processes on the properties of plasma-sprayed YSZ electrolyte coatings for solid oxide fuel cells, *Surf. Coat. Technol.*, 190 (2005), pp 60-64.
- 50** L. ROSE, O. KESLER, Z. TANG, A. BURGESS, Application of sol gel spin coated yttria-stabilized zirconia layers for the improvement of solid oxide fuel cell electrolytes produced by atmospheric plasma spraying, *J. Power Sources*, 167 (2007), pp 340-348.
- 51** K.A. KHOR, L.G. YU, S.H. CHAN, X.J. CHEN, Densification of plasma sprayed YSZ electrolytes by spark plasma sintering, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 23 (2003), pp 1855-1863.
- 52** M. ZACH, C. HAGGLUND, D. CHAKAROV, B. KASEMO, Nanoscience and nanotechnology for advanced energy systems, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 10 (2006), pp 132-143.
- 53** F. ROSEI, Nanostructured surfaces : challenges and frontiers in nanotechnology, *J. Phys. Condens. Matter*, 16 (2004), S 1373.
- 54** A.S. EDELSTEIN, J.S. MURDAY, B.B. RATH, Challenges in nanomaterials design, *Progress in materials science*, 1-4, 42 (1997), pp 5-21.
- 55** J.Y. YING, Design and synthesis of nanostructured catalysts, *Chemical engineering science*, 5, 61 (2006), pp 1540-1548.
- 56** J. SCHOONMAN, Nanostructured materials in solid state ionics, *Solid State Ionics*, 135 (2000), pp 5-19.
- 57** P. FAUCHAIS, A. VARDELLE, Heat and momentum transfer in coating formation by plasma spraying, *Int. J. Thermal Sci.*, 9-11, 39 (2000), pp 852-870.
- 58** M.I. BOULOS, P. FAUCHAIS, A. VARDELLE, E. PFENDER, Fundamentals of plasma particle momentum and heat transfer, *Plasma spraying : Theory and application*, (Ed.) R. Suryanarayanan, (Pub.) World Scientific Publishing Co, Singapore, 1993, pp 3-60.
- 59** Y.P. CHOU, E. PFENDER, Behavior of particulates in thermal plasma flow, *Plasma Chem. Plasma Process*, 9, 1 (1989), pp 45-71.
- 60** V. HUREVICH, L. PAWLOWSKI, I. SMUROV, Heating of porous particles in the plasma flame, *International Thermal Spray Conference 2008: Thermal spray crossing borders*, Ed. E. Lugscheider, Maastricht, The Netherlands, 2-4 June 2008 (2008).
- 61** R.S. LIMA, B.R. MARPLE, Thermal spray coatings engineered from nanostructured ceramic agglomerated powders for structural, Thermal barrier and biomedical applications, *J. Therm. Spray Technol.*, 16, 1 (2007), pp 40-63.
- 62** 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, *Thermal Spray 2007 : Global Coating*

---

*Solutions*, Ed. B.R. Marple, M.M Hyland, Y.C. Lau, C.J. Li, R.S. Lima, G. Montavon, Beijing, China, 14-16 may 2007 (2007), pp 463-467

**63** P-A. BEAU, “Modélisation de l’atomisation d’un jet de liquide. Applications aux sprays Diesel”, Thèse de troisième cycle, Université de Rouen, 2006.

**64** C.S. LEE, R.D. REITZ, Effect of liquid properties on the breakup mechanisms of high speed liquid drops, *Atomization and Sprays*, 11 (2001), pp 1-19.

**65** D. CHEN, E.H. JORDAN, M. GELL, Effect of solution concentration on splat formation and coating microstructure using the solution precursor plasma spray process, *Surf. Coat. Technol.*, 202 (2008), pp 2132-2138.

**66** J. KARTHIKEYAN, C.C. BERNDT, J. TIKKANEN, J. REDDY, H. HERMAN, Plasma spray of nanomaterial powders and deposits, *Mater. Science Engineering*, A238, (1997), pp 275-286.

**67** C. DELBOS, J. FAZILLEAU, V. RAT, J.F. COUDERT, P. FAUCHAIS, B. PATEYRON, Phenomena involved in suspension plasma spraying Part 2 : zirconia particle treatment and coating formation, *Plasma Chem Plasma Process*, 26 (2006), pp 393-414

**68** K.D. DANOV, P.A. KRALCHEVSKY, K.P. ANANTHAPADMANABHAN, A. LIPS, Influence of electrolytes on the dynamic surface tension of ionic surfactant solutions : Expanding and immobile interfaces, *J. Colloids Int. Sci.*, 303 (2006), pp 56-68.

**69** P. COUSSOT, C. ANCEY, Rhéophysique des pâtes et des suspensions, Pub. EDP sciences, France, 1999.

**70** J.F. COUDERT, V. RAT, Influence of configuration and spraying conditions on the electric arc instabilities of a plasma spray torch: role of acoustic resonance, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 41 (2008), pp 1-9.

**71** E. PFENDER, J. FINCKE, R. SPORES, Entrainement of cold gas into thermal plasma jets, *Plasma Chem. Plasma Proc.*, 11, 4 (1991), pp 529-543.

**72** P. ROUMILHAC, J.F. COUDET, P. FAUCHAIS, Influence of the arc chamber and of the surrounding atmosphere on the characteristics and temperature distributions of Ar-H<sub>2</sub> and Ar-He spraying plasma jets, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, (Pub.) Materials Research Society, 190 (1991), pp 227-237.

**73** P.C. HUANG, J.V. HEBERLEIN, E. PFENDER, A two-fluid model for turbulence for a thermal plasma jet, *Plasma Chem. Plasma Proc.*, 15, 1 (1995), pp 25-46

**74** O. LAGNOUX, “Projection de poudres métalliques par plasma d’arc soufflé à l’air libre – Etude de l’entraînement d’air et de son influence sur l’oxydation des poudres en vol et des dépôts, Thèse de troisième cycle de l’université de Limoges”, n° 47-1999 (1999).

**75** P. FAUCHAIS, R. ETCHART-SALAS, V. RAT, J.F. COUDERT, N. CARON, K. WITTMANN-TENEZE, Parameters controlling liquid plasma spraying : solutions, sols or suspensions, *J. Therm. Spray Technol.*, 17, 1 (2008), pp 31-59.

**76** P. FAUCHAIS, R. ETCHART-SALAS, C. DELBOS, M. TOGNONVI, V. RAT, J.F. COUDERT, T. CHARTIER, Suspension and solution plasma spraying of finely structured layers : potential application to SOFCs, *J. Phys. D : Appl. Phys.*, 40 (2007), pp 2349-2406.

- 
- 77** P. FAUCHAIS, V. RAT, J.F. COUDERT, R. ETCHART-SALAS, G. MONTAVON, Operating parameters for suspension and solution plasma spray coatings, *Surf. Coat. Technol.*, 202 (2008), pp 4309-4317.
- 78** H. CHEN, C.X. DING, Nanostructured zirconia coating prepared by atmospheric plasma spraying, *Surf. Coat. Technol.*, 150 (2002), pp 31-36.
- 79** H. ZHOU, F. LI, B. HE, J. WANG, B.D. SUN, Nanostructured yttria stabilized zirconia coatings deposited by air plasma spraying, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 17 (2007), pp 389-393.
- 80** R. RAMPON, C. FILIATRE, G. BERTRAND, Suspension plasma spraying of YPSZ coatings : suspension atomization and injection, *J. Therm. Spray Technol.*, 17, 1 (2008), pp 105-114.
- 81** R. RAMPON, "Elaboration et optimisation d'électrolytes pour piles à combustible de type SOFC", Thèse de troisième cycle de l'université de Technologie de Belfort-Montbéliard, n°076, 2008.
- 82** D. WALDBILLIG, O. KESLER, Z. TANG, A. BURGESS, Suspension plasma spraying of solid oxide fuel cell electrolytes, *Thermal spray 2007 : Global Coating Solution*, Ed. B.R. Marple, M.M Hymand, Y.C. Lau, C.J. Li, R.S. Lima, G. Montavon, Beijing, China, 14-16 may 2007 (2007), pp 677-681.
- 83** R. GADOW, A. KILLINGER, J. RAUCH, Introduction to high velocity suspension flame spraying (HVSFS), *J. Thermal Spray Technol.*, 17 (2008), pp 655-661
- 84** J. RAUCH, G. BOLELLI, A. KILLINGER, R. GADOW, V. CANNILLO, L. LUSVARGHI, Advances in High Velocity Suspension Flame Spraying (HVSFS), *Surf. Coat. Technol.*, 203 (2009), pp 2131-2138.
- 85** R. GADOW, A. KILLINGER, A. CANDEL RUIZ, H. WECKMANN, A. OLLINGER, O. PATZ, Investigation on HOVF-Technique for fabrication of SOFCs electrolyte layer, *Thermal spray 2007: Global coating solution*, Ed. B.R. Marple, M.M. Hyland, Y.C. Lau, C.J. Li, R.S. Lima, G. Montavon, Beijing, China, 14-16 may 2007 (2007)
- 86** A. KILLINGER, R. GADOW, Thermal spraying of functional coatings for SOFC components, 11<sup>th</sup> European Inter-regionel conference on ceramics, Lausanne, 3-5 sept 2008, Eds. D. Mari, R. Schaller, Presses polytechniques et universitaires romandes, Schweiz, Suisse.
- 87** A. KILLINGER, M. KUHN, R. GADOW, High velocity suspension flame spraying, a new approach for spraying nanoparticles with hypersonic speed, *Surf. Coat. Technol.*, 201 (2006), pp 1922-1929.
- 88** K. WITTMANN-TENEZE, K. VALLE, L. BIANCHI, P. BELLEVILLE, N. CARON, Nanostructured zirconia coatings processed by PROSOL deposition, *Surf. Coat. Technol.*, 202 (2008), pp 4349-4354.
- 89** J. LAGERBOM, A.P. NIKKILA, M. KYLMALAHTI, P. VUORISTO, Phase stability and structure of conductive perovskite ceramic coatings by thermal spraying, *International Thermal Spray Conference 2008: Thermal spray crossing borders*, Ed. E. Lugscheider, Maastricht, The Netherlands, 2-4 june 2008 (2008), pp 1103-1108.
- 90** H.K. KANG, P.R. TAYLOR, Direct production of porous cathode material ( $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ) using a reactive DC thermal plasma spray system, *J. Thermal Spray Technol.*, 10, 3(2000), pp 526-531.
- 91** H. NIE, W. HUANG, T.L. WEN, H. TU, Z. ZHAN, LSM cathodes for SOFC prepared by plasma spraying, *J. mater. sci. lett.*, 21 (2002), pp 1951-1953.



- 
- 92** B.D. WHITE, O. KESLER, L. ROSE, Air plasma spray processing and electrochemical characterization of SOFC composite cathodes, *J. Power Sources*, 1, 178 (2008), pp 334-343.
- 93** C. JIN, J. LIU, W. GUO, Y. ZHANG, Electrochemical characteristics of an  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-x}$ - $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{O}_3$  multi-layer composite cathode for intermediate temperature solid oxide fuel cells, *J. Power Sources*, 183 (2008), pp 506-511.
- 94** A.A. SYED, Z. ILHAN, G. SCHILLER, Plasma sprayed oxygen electrode for solid oxide fuel cells and high temperature water electrolyzers, *International Thermal Spray Conference 2008: Thermal spray crossing borders*, Ed. E. Lugscheider, Maastricht, The Netherlands, 2-4 june 2008 (2008), pp 190-194.
- 95** C. HWANG, C.H. TSAI, C.H. LO, C.H. SUN, Plasma sprayed metal supported YSZ/Ni-LSGM-LSCF ITSOFC with nanostructured anode, *J. Power Sources*, 1, 180 (2008), pp 132-142.
- 96** J. SCHEIN, J. ZIERHUT, M. DZULKO, G. FORSTER, K.D. LANDES, Improved plasma spray torch stability through multi-electrode design, *Contrib. Plasma Phys.*, 7, 47 (2007), pp 498-504.
- 97** J. SCHEIN, G. FORSTER, Innovative high-speed camera system diagnostics of plasma torch fluctuations, *International Thermal Spray Conference 2008: Thermal spray crossing borders*, Ed. E. Lugscheider, Maastricht, The Netherlands, 2-4 june 2008 (2008), pp 816-819
- 98** R. MOLZ, R. McCULLOUGH, D. HAWLEY, Developement of process maps for coating evaluation for high velocity plasma, *Thermal spray 2007: Global coating solution*, Ed. B.R. Marple, M.M. Hyland, Y.C. Lau, C.J. Li, R.S. Lima, G. Montavon, Beijing, China, 14-16 may 2007 (2007), pp 688-693.
- 99** M. DZULKO, G. FORSTER, K.D. LANDES, J. ZIERHUT, K. NASSENSTEIN, Plasma torch development, Pub. ITSC 2005 : Thermal Spray connects : Explore its surfacing potential, 2005 Basel, Suisse, pp 431-434.
- 100** J. SCHEIN, M. RICHTER, K.D. LANDES, G. FORSTER, J. ZIERHUT, M. DZULKO, Tomographic investigation of plasma jets produced by multielectrode plasma torches, *J. Therm. Spray Technol.*, 17, 3 (2008), pp 338-343.
- 101** G. MAUER, R. VASSEN, D. STOVER, Preliminary study on the TriplexPro-200 gun for atmospheric plasma spraying of yttria-stabilized zirconia, *Surf. Coat. Technol.*, 202 (2008), pp 4374-4381.
- 102** K. BOBZIN, F. ERNST, J. ZWICK, K. RICHARDT, D. SPORER, R.J. MOLZ, TriplexPro 200 – Potential and advanced applications, *Thermal spray 2007: Global coating solution*, Ed. B.R. Marple, M.M. Hyland, Y.C. Lau, C.J. Li, R.S. Lima, G. Montavon, Beijing, China, 14-16 may 2007 (2007), pp 723-726.
- 103** R. VASSEN, D. HATHIRAMANI, J. MERTENS, V.A.C. HAANAPPEL, I.C. VINKE, Manufacturing of high performance solid oxide fuel cells (SOFCs) with atmospheric plasma spraying (APS), *Surf. Coat. Technol.*, 202 (2007), pp 499-508.
- 104** R. VASSEN, H. KASSNER, A. STUKE, F. HAULER, D. HATHIRAMANI, D. STOVER, Advanced thermal spray technologies for applications in energy systems, Proc. 3èmes rencontres internationales de projection thermique, 6-7 décembre 2007.
- 105** M. GINDRAT, A. REFKE, R. DAMANI, APS-triplex and LPPS-thin film as advanced plasma spraying technologies for industrialization of SOFC components, *International Thermal Spray Conference 2008: Thermal spray crossing borders*, Ed. E. Lugscheider, Maastricht, The Netherlands, 2-4 june 2008 (2008), pp 100-105.

- 
- 106** H. KASSNER, R. VASSEN, D. STOVER, Study on instant droplet and particle stages during suspension plasma spraying, 3èmes rencontres internationales de projection thermique, Lille, France, 6-7 décembre 2007.
- 107** Ed. P. LACOMBE, B. BAROUX, G. BERANGER, Les aciers inoxydables, Pub. Les éditions scientifiques, France, 1990.
- 108** L. PAWLOWSKI, Dépôts physiques : Techniques, microstructures et propriétés, Ed. Presses polytechniques et universitaires, 2002.
- 109** A. KLEITZ, D. BOULAUD, Granulométrie des particules en mouvement et des aérosols, Techniques de l'Ingénieur, R2 360.
- 110** J. CHATELET, Application du laser à la granulométrie, Techniques de l'Ingénieur, E4 410.
- 111** Ed. AFNOR, Spécification géométrique des produits – Etat de surface : Méthode du profil – Termes, définitions et paramètres d'état de surface, NF EN 4287 :1998 – 12, 1998.
- 112** R. GUINEBRETIERE, Diffraction des rayons X sur échantillons polycristallins : instrumentation et étude de la microstructure, Ed. Lavoivier, France, 2006.
- 113** J. A. CURRAN, T.W. CLYNE, Porosity in plasma electrolytic oxide coatings, *Acta Materialia*, 54 (2006), pp 1985-1993.
- 114** J.F. McCARTHY, J. ILAVSKY, J.D. JASTROW, L.M. MAYER, E. PERFECT, J. ZHUANG, Protection of organic carbon in soil microaggregates via restructuring of aggregate porosity and filling of pores with accumulating organic matter, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72 (2008), pp 4725-4744
- 115** O. TINGAUD, A. GRIMAUD, A. DENOIRJEAN, G. MONTAVON, V. RAT, J.F. COUDERT, P. FAUCHAIS, T. CHARTIER, Suspension plasma-sprayed alumina coating structures: operating parameters versus coating architecture, *J. Therm. Spray Technol.*, 17, 5-6 (2008), pp 662-670.
- 116** R. VASSEN, H. KASSNER, G. MAUER, D. STOVER, Suspension plasma spraying: process characteristics and applications, *J. Therm. Spray Technol.*, 19, 1 (2010), pp 219-255.
- 117** K. REMESH, S.C.M. YU, H.W. NG, C.C. BERNDT, Computational study and experimental comparison of the in-flight particle behavior for an external injection plasma spray process, *J. Therm. Spray Technol.*, 12, 4 (2003), pp 508-522.
- 118** J. ILAVSKY, P.R. JEMIAN, A.J. ALLEN, F. ZHANG, L.E. LEVINE, G.G. LONG, Ultra-small-angle x-ray scattering at the advanced Photon Source, *J. App. Cryst.*, 42 (2009)
- 119** P. FAUCHAIS, A. VARDELLE, Heat, mass and momentum transfer in coating formation by plasma spraying, *Int. J. Therm. Sci.*, 39 (2000), pp 852-870.
- 120** P.C. HUANG, J. HEBERLEIN, E. PFENDER, Particle behavior in a two-fluid turbulent plasma jet, *Surf. Coat. Technol.*, 73 (1995), pp 142-151.
- 121** S. JANISSON, E. MEILLOT, A. VARDELLE, J. F. COUDERT, B. PATEYRON AND P. FAUCHAIS, Plasma spraying using Ar-He-H<sub>2</sub> gas mixtures, *J. Therm. Spray Technol.*, 8, 4 (1999), pp 545-552.

- 
- 122** D. CHENG, Q. XU, G. TRAPAGA, E.J. LAVERNIA, The effect of particle size and morphology on hte in-flight behavior of particles during high-velocity oxyfuel thermal spraying, *Metallurgical and materials transaction B*, 32B, (2001), pp 525-535.
- 123** V.V. SOBOLEV, J.M. GUILMANY, Flattening of droplets and formation of splats in thermal spraying : a review of recent work – part 2, *J. Therm. Spray Technol.*, 8, 2 (1999), pp 301-314.
- 124** A. BACCIOCHINI, G. MONTAVON, J. ILAVSKY, A. DENOIRJEAN, P. FAUCHAIS, Porous architecture of SPS thick YSZ coatinnns structured at the nanometer scale (~50 nm), *J. Therm. Spray Technol.*, 1-2, 19 (2010), pp 198-206.
- 125** C.J. LI, C.X. LI, X.J. NING, Performance of YSZ electrolyte layer deposited by atmospheric plasma spraying for cermet-supported tubular SOFC, *Vacuum*, 73 (2004), pp 699-703.
- 126** M.P. PLANCHE, J.F. COUDERT, P. FAUCHAIS, Velocity measurement for arc jets produced by a DC plasma spray torch, *Plasma Chem. Plamsa Process.*, 18, 2 (1998), pp 263-283.
- 127** R. BINI, M. MONNO, M.I. BOULOS, Effect of cathode nozzle geometry and process parameters on the energy distribution for an Argon transferred arc, *Plasma Chem. Plasma Process.*, 27 (2007), pp 359-380
- 128** F. MONNERIE-MOULIN, “Contribution à l’étude des flux thermiques imposés en projection plasma au substrta et au dépôt et à leur influence sur les propriétés du dépôt”, Thèse de troisième cycle de l’université de Limoges, n° 59-1993 (1993).
- 129** S. GOUTIER, E. NOGUES-DELBOS, M. VARDELLE, P. FAUCHAIS, Particle temperature fluctuations in plasma spraying, *J. Therm. Spray Technol.*, 17, 5-6 (2008), pp 895-901
- 130** I.R. GIBSON, G.P. DRANSFIELD, J.T.S. IRVINE, Influence of yttria concentration upon electrical properties and susceptibility to ageing of yttria-stabilized zirconias, *J. Europ. Ceram. Soc.*, 18 (1998), pp 661-667.
- 131** S. JANISSON, A. VARDELLE, J.F. COUDERT, E. MEILLOT, B. PATEYRON, P. FAUCHAIS, Plasma spraying using Ar-He-H<sub>2</sub> gas mixture, *J. Therm. Spray Technol.*, 8, 4 (1999), pp 545-552.
- 132** M. RAHMANE, G. SOUCY, M.I. BOULOS, R. HENNE, Fluid dynamic study of direct current plasma jets for plasma spraying applications, *J. Therm. Spray Technol.*, 7, 3 (1998), pp 349-356.
- 133** V.V. KUDINOV, P. YU PEKSHEV, V.A. SAFIYLLIN, High temperature dust laden jets, Eds. Solonenko and Fedorchenko, 1989, pp. 381.
- 134** G. MAUER, D. SEBOLD, R. VASSEN, D. STOVER, Characterization of plasma-sprayed yttria-stabilized zirconia coatings by cathodoluminescence, *J. Therm. Spray Technol.*, 18, 4 (2009), pp 572-577.
- 135** G. FEHRINGER, S. JANES, M. WILERDSOHN, R. CLASEN, Proton-conducting ceramics as electrode/electrolyte-materials for SOFCs : Preparation, mechanical and thermo-meechanical properties of thermal sprayed coatings, material combination and stacks, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 20 (2004), pp 705-715.
- 136** C.K. LIN, S.H. LEIGH, C.C BERDNT, Investigation of plasma sprayed materials dy Vickers indentation tests, *Proceedings of International Thermal Spray Conference 1995*, May 1995, Kobe, Japon, pp 903-908.

- 
- 137** C.K. LIN, C.C. BERNDT, Statistical analysis of microhardness variations in thermal spray coatings, *J. Mater. Sci.*, 30 (1995), pp 11-117.
- 138** X. LIN, Y. ZENG, X. ZHENG, C. DING, Thermal diffusivity of plasma sprayed monolithic coating of alumina-3 wt. % titania produced with nanostructured powder, *Surf. Coat. Technol.*, 195 (2005), pp 85-90.
- 139** X. LIN, Y. ZENG, X. ZHOU, C. DING, Microstructure of alumina-3wt. % titania coatings by plasma spraying with nanostructured powders, *Mater. Sci. Engineer., A* 357 (2003), pp 228-234.
- 140** M. WENZELBURGER, D. LOPEZ, R. GADOW, Methods and application of residual stress analysis on thermally sprayed coatings and layer composites, *Surf. Coat. Technol.*, 201 (2006), pp 1995-2001.
- 141** C. ROSSIGNOL, J.M. RALPH, J.M. BAE, J.T. VAUGHEY,  $\text{Ln}_{1-x}\text{SrCoO}_3$  (LN = Gd, Pr) as a cathode for intermediate-temperature solid oxide fuel cells, *Solid State Ionics*, 175 (2004), pp 56-61.
- 142** H. ZHAO, L. HUO, L. SUN, L. YU, S. GAO, J. ZHAO, Preparation, chemical stability and electrochemical properties of LSCF-CBO composite cathodes, *Mater. Chem. Phys.*, 88 (2004), pp 160-166.
- 143** K.C. WINCEWICZ, J.S. COOPER, Taxonomies of SOCF material and manufacturing alternatives, *J. Power Sources*, 140 (2005), pp 280-296.

# **ANNEXES**



# Annexe 1

## 1. Les pertes thermiques

Les pertes thermiques sur une torche à plasma sont évaluées par un bilan sur l'eau de refroidissement.

$$P_{th} = \dot{m}.c_{peau}.\Delta T$$

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

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

$c_p$  la chaleur massique de l'eau ( $c_p = 4180 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ),

$\Delta T_{torche}$  la différence de température de l'eau entre l'entrée et la sortie du circuit de refroidissement due à l'arc électrique (K).

## 2. Le rendement thermique

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

$$R_{th} = 1 - \frac{P_{th}}{U.I}$$

Avec :  $R_{th}$  le rendement thermique (%),

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

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

$U$  la tension aux bornes de la torche (V).

Le rendement thermique représente le pourcentage de la puissance électrique dissipée, vraiment utilisé pour chauffer les gaz plasmagènes.

## 3. L'enthalpie

Le bilan énergétique de la torche permet de définir une enthalpie massique moyenne  $h$  telle que :

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

Avec :  $h$  l'enthalpie massique moyenne du jet de plasma (J.kg<sup>-1</sup>),

$P$  la puissance électrique dissipée (W),

$P_{th}$  les pertes thermiques (J),

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

$\dot{m}_p$  le débit massique de gaz plasmagène (kg.s<sup>-1</sup>).

L'enthalpie massique moyenne du plasma est une fonction de la température et varie en fonction de la composition chimique du mélange des gaz plasmagènes.



## Annexe 2 : analyse statistique par module de Weibull

La fonction de Weibull est une fonction statistique qui s'exprime sous l'équation suivante :

$$F(x) = 1 - \exp\left(-\left(\frac{x}{x_0}\right)^m\right)$$

Où  $F(x)$  est la distribution cumulative de probabilité et  $x$  est une mesure choisie parmi les données collectées. Le module de Weibull,  $m$ , reflète les variations au sein de la distribution, la valeur caractéristique  $x_0$  représente les 63,2% de la distribution cumulative. Le module de Weibull est habituellement déterminé par une méthode graphique pour laquelle il faut prendre en compte le double logarithme népérien de l'équation IV-1 :

$$\ln\left(\ln\left(\frac{1}{1-F(x)}\right)\right) = \ln\left(\ln\left(\frac{1}{P_s}\right)\right) = m(\ln(x) - \ln(x_0))$$

$$\text{Avec } F(x) = \frac{i}{n+1}$$

$n$  étant le nombre total de données considérées dans la distribution et  $i$  le  $i^{\text{ème}}$  ordre croissant de la distribution.

Concrètement, le graphique représentant  $\ln\left(\ln\left(\frac{1}{1-F(x)}\right)\right) = f(\ln(x))$  et le module de Weibull  $m$  est représenté par la pente de cette droite.

## **Annexe 3 :**

### **International Thermal Spray Conference 2008**

Maastricht, The Netherlands, 2-4 june 2008

Published in Thermal Crossing Borders

Ed. E. Lugscheider

#### **Thin and dense yttria-partially stabilized zirconia electrolytes for IT-SOFC manufactured by suspension plasma spraying**

E. Brousse<sup>1</sup>, G. Montavon<sup>1</sup>, P. Fauchais<sup>1</sup>, A. Denoirjean<sup>1</sup>, V. Rat<sup>1</sup>, J.-F. Coudert<sup>1</sup>, H. Ageorges<sup>1</sup>, K. Wittman-Teneze<sup>2</sup>, N. Caron<sup>2</sup> / <sup>1</sup> Limoges, FR / <sup>2</sup> Monts, FR

## **Annexe 4 :**

### **International Workshop on Advanced Ceramic 03**

Limoges, France, 6-8 november 2008

Extended Abstract

### **Thin and dense yttria-partially stabilized zirconia electrolytes for it-sofc manufactured by suspension plasma spraying**

**E. BROUSSE<sup>1</sup>, G. MONTAVON<sup>1</sup>, P. FAUCHAIS<sup>1</sup>, A. DENOIRJEAN<sup>1</sup>, A. GRIMAUD<sup>1</sup>,**

**N. CARON<sup>2</sup>, K. WITTMANN-TENEZE<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>SPCTS - UMR CNRS 6638, Faculty of Sciences, University of Limoges, Limoges, FRANCE

<sup>2</sup>LPT<sub>h</sub> – CEA/DAM Le Ripault, MONTS, FRANCE

■ corresponding author - @: [elodie.brousse@unilim.fr](mailto:elodie.brousse@unilim.fr) – tel.: +33 555 45 75 40

## **Annexe 5 :**

### **International Thermal Spray Conference 2009**

Las Vegas, Nevada, USA, 4-7 may 2009

Published in Thermal Spray 2009: Proceedings of the International Thermal Spray Conference

Ed. B.R. Marple, M.M. Hyland, Y.-C. Lau, C.-J. Li, R.S. Lima, G. Montavon

### **Gastight Ytria-Partially Stabilized Zirconia Layers Manufactured by Suspension Plasma Spraying for SOFC Electrolyte Functional Layers**

***E. Brousse\*, G. Montavon\*, A. Denoirjean, P. Fauchais***

*SPCTS – UMR CNRS 6638, Faculty of Sciences, University of Limoges, Limoges, France*

*\*E-mail: [ghislain.montavon@unilim.fr](mailto:ghislain.montavon@unilim.fr) and [elodie.brousse@unilim.fr](mailto:elodie.brousse@unilim.fr)*

***K. Wittmann-Teneze***

*LPT<sub>h</sub>, CEA-DAM, Centre du Ripault, BP16, 37260 Monts, France*

## **Annexe 6 :**

### **4èmes Rencontres Internationales de Projection Thermique 2009**

Lille, France, 2-4 december 2009

Submitted to Surface and Coating

#### **Manufacturing of Nanometer-Sized Functional Layers for Solid Oxide Fuel Cells by Various Plasma Spray Techniques**

Elodie BROUSSE<sup>1,✉</sup>, Pierrette MICHAUX<sup>1</sup>, Manon NUZZO<sup>1</sup>, Alain DENOIRJEAN<sup>1</sup>,  
Ghislain MONTAVON<sup>1,2,✉</sup>, Pierre FAUCHAIS<sup>1</sup>, Karine WITTMAN-TENEZE<sup>3</sup>

<sup>1</sup> SPCTS, UMR CNRS n°6638, Faculté des Sciences et Techniques, Université de Limoges  
123 avenue Albert Thomas, 87060 Limoges cedex, France

<sup>2</sup> current address: LERMPS – EA3316, Université de Technologie de Belfort-Montbéliard, site de  
Sévenans, 90010 Belfort cedex, France

<sup>3</sup> CEA DAM, Le Ripault, F-37260 Monts, France

✉ Corresponding authors, to whom all correspondence should be addressed

Tel.: +33 (0)3 84 58 31 61 - @: ghislain.montavon@utbm.fr

Tel.: +33 (0)5 55 45 75 40 – elodie.brousse@unilim.fr