

N° d'ordre 076

Ecole doctorale 'Sciences pour l'Ingénieur et Microtechniques'

Université de Franche-Comté

Université de Technologie de Belfort-Montbéliard

## **THESE**

Présentée pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université de Technologie de Belfort  
Montbéliard en Sciences pour l'Ingénieur

Par

Régine Rampon

---

---

# Elaboration et optimisation d'électrolytes pour piles à combustible de type SOFC

---

---

Soutenue le 19 décembre 2007 devant la commission d'examen composée de

Président : Monsieur G. Caboche, Professeur, Université de Bourgogne

Rapporteurs : Madame F. Ansart, Professeur, Université de Toulouse  
Monsieur G. Montavon, Professeur, Université de Limoges

Examineurs : Mademoiselle A. Ringuedé, Chargé de recherche, ENSCP  
Madame G. Bertrand, Maître de conférence, UTBM  
Monsieur C. Coddet, Professeur, UTBM  
Madame N. Caron, Ingénieur de recherche, CEA



## Remerciements

Je tiens à remercier M. Christian Coddet, directeur du Laboratoire d'Etudes et de Recherches sur les Matériaux, les Procédés et les Surfaces de l'Université de Technologie de Belfort-Montbéliard, pour m'avoir accueillie au sein de son laboratoire.

Je prie également Mme Florence Ansart, professeur à l'Université de Toulouse et M. Ghislain Montavon, Professeur à l'Université de Limoges, d'accepter l'expression de ma profonde gratitude pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Je remercie également M. Gilles Caboche, professeur à l'Université de Bourgogne, Mlle Armelle Ringuedé, chargé de recherche à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie Paris et Mme Nadège Caron, ingénieur au CEA Le Ripault, pour avoir accepté de participer au jury de cette thèse.

Je voudrais exprimer ma profonde reconnaissance à Mme Ghislaine Bertrand, maître de conférences à l'UTBM, pour avoir supervisé cette thèse, pour son soutien et pour ses encouragements pendant ces trois années de thèse.

Je remercie aussi Mme Claudine Filiatre pour son aide concernant les mesures rhéologiques et de tension de surface. J'associe à ces remerciements Mlle Cathy Meunier pour l'analyse des dépôts par diffraction des rayons X. Enfin je remercie de nouveau Mlle Armelle Ringuedé pour les mesures électrochimiques ainsi que pour ses explications très pédagogiques.

Que l'ensemble des membres du LERMPS ainsi que toutes les personnes ayant contribué à ces recherches soient remerciées pour leur aide, et plus particulièrement : Lydie, Sophie, Odile, Christian, Geneviève, Priscille, Rachida, Aurélie, Sébastien, Guillaume, Dmitry, Abdul Fatah, Yoann et Olivier pour leur aide souvent précieuse, leur sympathie et leur bonne humeur.

Je ne saurais terminer sans remercier toute ma famille qui m'a soutenue tout au long de ces études à rallonge et ceux qui ont pu faire le déplacement pour assister à ma soutenance.

Enfin, je remercie François, qui m'a aidée à me décider à me lancer dans l'aventure du doctorat, pour sa patience et son soutien.



# Table des matières

<b>TABLE DES MATIERES .....</b>	<b>1</b>
<b>INTRODUCTION GENERALE .....</b>	<b>3</b>
<b>CHAPITRE I - ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE .....</b>	<b>7</b>
Introduction .....	9
I-1. Les piles à combustible.....	10
I-2. L'électrolyte pour SOFC .....	15
I-3. La projection plasma de solutions ou de suspensions (SPS) .....	27
I-4. L'atomisation de liquides.....	35
I-5. Les suspensions.....	41
Conclusion.....	50
<b>CHAPITRE II - TECHNIQUES EXPERIMENTALES .....</b>	<b>51</b>
II-1. Moyens d'élaboration.....	53
II-2. Moyens de caractérisations .....	57
<b>CHAPITRE III - RELATION SUSPENSION/INJECTION/MICROSTRUCTURE DES DEPOTS .....</b>	<b>67</b>
Introduction .....	69
III-1. Caractéristiques des suspensions.....	69
III-2. Maîtrise du jet en sortie d'injecteur.....	80
III-3. Comportement dans le plasma .....	90
Conclusion.....	102
<b>CHAPITRE IV - OPTIMISATION DE LA MICROSTRUCTURE DES DEPOTS..</b>	<b>103</b>
Introduction .....	105
IV-1. Influence des paramètres plasma.....	105
IV-2. Influence de la cinématique.....	113
IV-3. Optimisation de la distance de projection .....	115
IV-4. Essais de refusion par le plasma.....	117
Conclusion.....	121
<b>CONCLUSION GENERALE .....</b>	<b>123</b>
<b>REFERENCES .....</b>	<b>131</b>
<b>LISTE DES FIGURES.....</b>	<b>143</b>
<b>LISTE DES TABLEAUX .....</b>	<b>147</b>
<b>RESUME.....</b>	<b>149</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>150</b>



# **Introduction générale**



Le XXIème siècle est confronté à un défi énergétique sans précédent. La demande mondiale, en particulier dans le domaine des transports, croît de façon massive et inéluctable. Selon les projections établies par l'AIE (Agence Internationale de l'Energie), la demande mondiale en énergie primaire pourrait connaître un taux de croissance de 1,6% par an durant les 25 prochaines années, notamment à cause des transports (terrestres, aériens et maritimes). L'accroissement du prix du pétrole a contribué à raviver les inquiétudes sur les réserves de pétrole disponibles. La masse totale de pétrole présente dans la nature correspond à 10 000 à 12 000 milliards de baril, mais seuls 60% sont extractibles (ces chiffres ne prennent en compte que les gisements connus). Enfin les conflits géopolitiques représentent une autre menace importante quant à une possible rupture d'approvisionnement en pétrole. En effet, les réserves mondiales sont concentrées au-delà de 60% dans le golfe arabo-persique, régulièrement secoué par de violents conflits [1].

Parallèlement, la question du changement climatique se pose de façon de plus en plus urgente. Les derniers travaux de GIEC (Groupe Intergouvernemental d'experts sur l'Evolution du Climat), publiés en février 2007, affirment que « le réchauffement du système climatique est sans équivoque » et qu'il est « très probablement » dû aux émissions de gaz à effet de serre [2]. La population mondiale découvre le problème : prix Nobel de la paix 2007 pour Al Gore et son action en faveur de l'écologie, et au niveau de la France, récente tenue du Grenelle de l'environnement. Il s'agit donc de préparer l'avenir en s'engageant dans une transition énergétique. Cette prise de conscience collective vis-à-vis de l'environnement et de notre dépendance au pétrole s'est traduite en chiffre : le parlement européen a décidé d'allouer 2,4 milliards d'euros à la recherche sur l'énergie pour la période 2007-2013 [3].

La solution proposée par les experts et adoptée par la majorité des décideurs est la diversification énergétique, en utilisant de nouvelles techniques de production plus propres. Le photovoltaïque, l'éolien, la géothermie, ou encore les piles à combustible vivent donc, à des degrés différents, une phase de transition de l'étape de projet pilote à celle de produit fini. Ainsi les piles à combustible, parmi lesquelles se trouvent les piles à combustible à électrolyte solide (SOFC : Solid Oxide Fuel Cell), représentent l'une des technologies de conversion sérieusement envisagée afin de remplacer les convertisseurs d'énergie usuels tels que la chaudière domestique. Par exemple, dès 1983, la société Siemens Westinghouse réalise le premier prototype en technologie tubulaire de 300 W puis par la suite, produit le premier module de 5 kW comprenant 24 piles et fonctionnant à 1000°C en 1986 et enfin met en service un module de 100 kW à Arnhem aux Pays Bas en 1998, qui a fonctionné plus de 16000 heures et a été réinstallé à Essen en Allemagne en 2000.

Cependant, le coût de fabrication des SOFC est relativement élevé et leur performance ainsi que leur durée de vie ne sont pas optimisées. En effet, le développement industriel des SOFC est freiné par leurs hautes températures de fonctionnement (800-1000°C), responsables du vieillissement prématuré des matériaux

céramiques utilisés et du coût élevé des matériaux d'interconnexion tels que les chromites de lanthane. Les recherches se sont donc orientées depuis quelques années vers la réduction de la température de fonctionnement de ces dispositifs autour de 700°C afin, d'une part, de diminuer le coût de fabrication de la pile en rendant possible l'utilisation d'aciers inoxydables comme matériaux d'interconnexion et, d'autre part, de ralentir la dégradation des matériaux céramiques. Néanmoins, l'abaissement de la température de fonctionnement affecte les performances électriques de la pile en entraînant une chute de la conductivité ionique au sein de l'électrolyte.

Deux moyens sont envisagés pour lever ce verrou technologique : utiliser de nouveaux matériaux d'électrolyte meilleurs conducteurs ioniques à 700°C et/ou diminuer l'épaisseur de l'électrolyte. Dans ce dernier cas de figure, la couche se doit d'être très dense afin d'assurer l'imperméabilité de l'électrolyte aux gaz. C'est dans ce contexte que s'inscrit ce travail de recherche. Il s'agit de maîtriser la fabrication de couches minces (vingtaine de microns) et denses par un procédé possédant un important taux de dépôt et permettant à terme d'envisager la production de l'ensemble de la cellule SOFC. Ce procédé, la projection thermique, consiste à injecter une poudre dans une source enthalpique afin de la fondre et de l'accélérer en direction d'un substrat où le dépôt se forme. Il ne permet cependant pas de réaliser aisément des couches denses. Afin de produire des couches présentant une microstructure plus fine, une évolution a consisté à injecter le matériau précurseur sous forme de suspension. Apparu au niveau international il y a une quinzaine d'années et développé depuis 6 ans au laboratoire, ce procédé, facile à implémenter sur une installation de projection thermique conventionnelle, a permis de produire des couches finement structurées et à porosité variable.

Le premier chapitre sera consacré au contexte des piles à combustible. Leur principe général sera présenté avec un accent particulier sur les SOFC et principalement l'électrolyte : ses propriétés, les matériaux existants et les procédés de production. Parmi ces procédés, la projection thermique sera présentée avec ses différentes évolutions technologiques réalisées dans le but de produire l'électrolyte des SOFC. La projection de suspension fera ensuite l'objet d'une présentation détaillée et nous mènera à nous intéresser à deux domaines contigus : l'atomisation de liquides et les suspensions céramiques.

Les dispositifs expérimentaux utilisés dans cette étude feront l'objet du deuxième chapitre. Les techniques d'élaboration (mise en suspension, injection et projection) seront détaillées puis les moyens de caractérisations mis en œuvre seront décrits.

Le chapitre trois traitera des relations entre les formulations des suspensions, les caractéristiques d'injection et les microstructures des dépôts. L'élaboration des suspensions et la caractérisation de leurs propriétés physico-chimiques seront, tout d'abord, présentées. Les atomisations produites par l'injecteur puis par le plasma seront ensuite étudiées. Enfin l'influence des caractéristiques de la suspension et de

l'atomisation mises en exergue précédemment sur la microstructure des dépôts produits sera évaluée.

Le quatrième chapitre sera consacré à la mise au point de dépôts finement structurés, par l'injection de suspensions de zircone partiellement stabilisée à l'yttrine (YPSZ), dans un plasma d'arc soufflé à pression atmosphérique. Les études antérieures ont montré l'importance de plusieurs paramètres sur la qualité des dépôts tel que le diamètre interne de la tuyère, les gaz plasmagènes utilisés et leur débit, la distance de projection... Ces différents paramètres seront étudiés tour à tour afin de produire les dépôts les plus denses possible.

La dernière partie conclura cette étude et abordera les perspectives s'offrant à la poursuite de ce travail.



# Chapitre I - Etude bibliographique

Introduction .....	9
I-1. Les piles à combustible.....	10
I-1.1. Généralités .....	10
I-1.2. Fonctionnement de la pile à électrolyte solide (SOFC) .....	10
I-1.3. Structures des piles à combustible SOFC .....	13
I-2. L'électrolyte pour SOFC .....	15
I-2.1. Critères requis.....	15
I-2.2. Matériaux.....	15
I.2.2.a. Zircones dopées .....	15
I.2.2.b. Cérites dopées .....	16
I.2.2.c. Matériaux à base d'oxyde de lanthane .....	16
I.2.2.d. Autres matériaux .....	17
I.2.2.e. Récapitulatif.....	18
I-2.3. Procédés.....	18
I.2.3.a. Procédés en phase vapeur.....	18
I.2.3.b. Procédés en phase liquide .....	19
I.2.3.c. Procédés en phase solide.....	20
I.2.3.d. La projection thermique appliquée aux SOFC .....	21
I-3. La projection plasma de solutions ou de suspensions (SPS) .....	27
I-3.1. Torche à plasma.....	27
I-3.2. Injection de la solution ou de la suspension dans le plasma .....	28
I.3.2.a. Type d'injection .....	28
I.3.2.b. Systèmes d'atomisation injection.....	29
I-3.3. Précurseurs liquides (solution ou suspension) .....	31
I-3.4. Mécanismes de traitement des précurseurs dans le plasma.....	33
I-4. L'atomisation de liquides.....	35
I-4.1. Brisure d'un jet liquide assistée par un courant de gaz.....	35
I-4.2. Brisure d'une goutte assistée par un courant de gaz .....	38
I-5. Les suspensions.....	41
I-5.1. Description de l'interface oxyde/solution .....	41
I-5.2. Dispersion des suspensions.....	42
I-5.3. Relations caractéristiques physico-chimiques/formulation.....	44
I.5.3.a. Description de la viscosité .....	44
I.5.3.b. Viscosité d'une suspension céramique.....	45
I.5.3.c. Description de la tension de surface.....	48
I.5.3.d. Tension de surface des suspensions céramiques .....	48
Conclusion.....	50



## Introduction

Ce n'est que depuis ces quinze dernières années que les piles à combustible suscitent un intérêt grandissant de la part des industriels et des scientifiques européens notamment dans le cadre des programmes sur les « nouvelles technologies pour l'énergie ». En effet, bien que la découverte, par Sir William Grove, du principe de fonctionnement de la pile à combustible date de 1839, l'abondance des énergies fossiles a freiné leur développement. Or, à terme, la demande mondiale en énergie sera difficile à assurer du fait de la diminution des réserves mondiales en énergies fossiles et des incertitudes géopolitiques liées à leur exploitation. Simultanément la prise de conscience des différents problèmes écologiques et la mise en place de normes environnementales de plus en plus exigeantes ont conduit à développer des technologies de substitution pour la production d'énergie, comme celle des piles à combustible [1].

Les piles à combustible à électrolyte solide (SOFC) restent limitées à des applications où le coût est un facteur secondaire. Cependant, le but est d'occuper désormais des marchés quantitativement significatifs, comme les installations fixes de production d'électricité et de chaleur. Cela signifie que les performances des SOFC doivent être améliorées en particulier par la mise en œuvre de procédés de fabrication moins onéreux et plus rapides que ceux actuellement utilisés [4]. La projection par plasma semble proposer un compromis intéressant, car elle devrait permettre de réaliser à terme l'intégralité du cœur de pile à un coût de production compétitif. Cependant, à l'heure actuelle, la fabrication d'électrolyte par ce procédé reste un verrou technologique à lever.

Dans cette revue bibliographique, nous décrirons le fonctionnement des piles à combustible, les différents types existants et leurs caractéristiques et plus particulièrement les SOFC. Puis l'électrolyte sera détaillé tant au niveau de ses matériaux constitutifs que des procédés de fabrication. Nous nous intéresserons finalement à la projection plasma de suspensions en portant notre attention sur deux des domaines importants pour ce procédé : l'atomisation de liquides et la formulation des suspensions.

## I-1. Les piles à combustible

### I-1.1. Généralités

Les piles à combustible transforment l'énergie chimique d'une réaction en énergie électrique et en chaleur sans passer par une étape de combustion. Ce principe, datant du 19<sup>ème</sup> siècle, ne nécessite pas de recharge. Non limitée par le cycle de Carnot, elles présentent une meilleure efficacité que les générateurs à combustion. Elles ont aussi l'avantage d'être peu bruyantes et peu polluantes (en fonction du combustible utilisé).

Les cellules élémentaires des piles à combustible sont constituées d'une anode et d'une cathode séparées par un électrolyte. Elles sont classifiées selon leur type d'électrolyte et c'est aussi l'électrolyte qui définit en théorie la température d'utilisation. Il existe donc cinq types de piles à combustible [4]:

- les piles alcalines (AFC) et les piles protoniques à polymère (PEMFC) qui sont dites de basses températures ( $T_{\text{utilisation}} < 100^{\circ}\text{C}$ ),
- les piles à acide phosphorique (PAFC) dites de moyennes températures ( $T_{\text{utilisation}} 180\text{-}220^{\circ}\text{C}$ ),
- les piles à carbonate fondu (MCFC) et les piles à électrolyte solide (SOFC) dites de hautes températures ( $T_{\text{utilisation}} 650\text{-}700^{\circ}\text{C}$  pour les premières et  $900\text{-}1000^{\circ}\text{C}$  pour les secondes).

Les SOFC sont les plus efficaces des piles à combustible : en fonctionnement le plus haut rendement atteint est de 70%. La possibilité de co-génération permet d'augmenter encore le rendement de 10%. C'est cette dernière famille de piles qui est étudiée dans la suite.

### I-1.2. Fonctionnement de la pile à électrolyte solide (SOFC)

C'est au sein de l'empilement anode-électrolyte-cathode que les réactions d'oxydo-réduction ont lieu. Le carburant, espèce réductrice, est approvisionné du côté de l'anode tandis que le comburant, espèce oxydante, est alimenté au niveau de la cathode. Le comburant, après avoir été réduit à la cathode, diffuse au travers de l'électrolyte jusqu'à l'anode où il oxyde le carburant, libérant ainsi des électrons (Figure 1). Plusieurs carburants sont utilisables (hydrogène, monoxyde de carbone, méthane...) et, de ces carburants dépendent les gaz rejetés par la pile (de l'eau si le carburant est de l'hydrogène, de l'eau et du  $\text{CO}_2$  si c'est un composé carboné) [5].

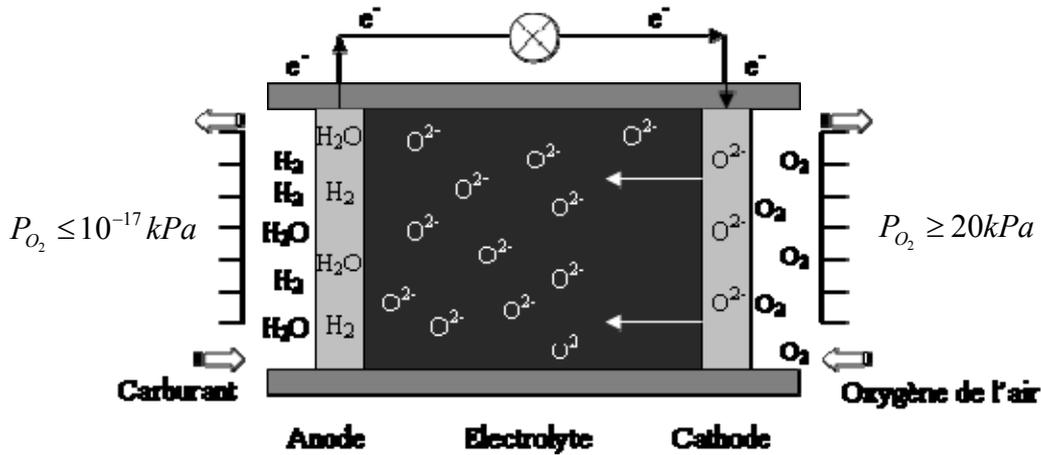


Figure 1 : Schéma d'une pile SOFC avec électrolyte conducteur d'anions

Les réactions d'oxydoréduction se produisent aux points de contact des trois phases gaz/électrode/électrolyte et s'écrivent dans le cas de l'hydrogène :



L'équation bilan de fonctionnement de la pile est alors :  $2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$ .

En plaçant la cellule dans les conditions d'utilisation (température T, pressions partielles d'oxygène  $p_{O_2}^C$  et  $p_{O_2}^A$  respectivement à la cathode et à l'anode) mais en la laissant toutefois en circuit ouvert, le système cellule/compartiments gazeux se trouve alors à l'équilibre thermodynamique. Il y a, de chaque côté de l'électrolyte, équilibre entre l'oxygène gazeux et les ions oxygène.

Il est possible d'exprimer la différence des potentiels électriques présente entre les deux faces d'un électrolyte en fonction des pressions partielles d'oxygène :

$$\tilde{\mu}_{O^{2-}} = \mu_{O^{2-}} - 2F\phi^E$$

$$\tilde{\mu}_{O_2} = \mu_{O_2}$$

$$\tilde{\mu}_{e^-}^{A/C} = \mu_{e^-}^{A/C} - F\phi^{A/C}$$

avec  $\tilde{\mu}$  le potentiel électrochimique,  $\mu$  le potentiel chimique,  $\phi$  le potentiel électrique et F la constante de Faraday.

A l'équilibre, les réactions rédox aux interfaces se traduisent par :

$$\begin{cases} \mu_{O_2}^C + 4\tilde{\mu}_{e^-}^C = 2\tilde{\mu}_{O^{2-}}^C \\ \mu_{O_2}^A + 4\tilde{\mu}_{e^-}^A = 2\tilde{\mu}_{O^{2-}}^A \end{cases}$$

L'électrolyte solide étant un conducteur ionique, l'équivalence suivante est vérifiée :

$$GradC_{O^{2-}} = 0 \Leftrightarrow \mu_{O^{2-}}^C = \mu_{O^{2-}}^A$$

La combinaison des trois dernières équations donne en remplaçant les potentiels électrochimiques par la somme des potentiels chimiques et électriques :

$$\begin{cases} \mu_{O_2}^C + 4\mu_{e^-}^C - 4F\varphi^C = 2\mu_{O_2^{2-}}^{E,C} - 4F\varphi^{E,C} \\ \mu_{O_2}^A + 4\mu_{e^-}^A - 4F\varphi^A = 2\mu_{O_2^{2-}}^{E,A} - 4F\varphi^{E,A} \\ \mu_{O_2^{2-}}^{E,A} = \mu_{O_2^{2-}}^{E,C} \quad \text{et} \quad \tilde{\mu}_{O_2^{2-}}^{E,A} = \tilde{\mu}_{O_2^{2-}}^{E,C} \end{cases}$$

$$\Rightarrow \begin{cases} \varphi^C - \varphi^{E,C} = \frac{1}{4F}(\mu_{O_2}^C + 4\mu_{e^-}^C - 2\mu_{O_2^{2-}}^{E,C}) \\ \varphi^{E,A} - \varphi^A = \frac{1}{4F}(2\mu_{O_2^{2-}}^{E,A} - \mu_{O_2}^A - 4\mu_{e^-}^A) \end{cases}$$

$$\Rightarrow \begin{cases} \varphi^{E,A} \approx \varphi^{E,C} \\ \varphi^C - \varphi^A = \frac{1}{4F}(\mu_{O_2}^C + 4\mu_{e^-}^C - \mu_{O_2}^A - 4\mu_{e^-}^A) \end{cases}$$

$$\Rightarrow E^C - E^A = \frac{1}{4F}(\mu_{O_2}^C - \mu_{O_2}^A)$$

avec  $E^C$  le potentiel de la face cathode et  $E^A$  le potentiel de la face anode.

Or le potentiel chimique  $\mu$  d'un constituant gazeux est fonction de sa pression partielle  $p$ , du potentiel de référence  $\mu_0$  de ce gaz et de la pression de référence  $p_0$ :

$$\mu = \mu_0 + RT \ln \frac{p}{p_0}$$

A l'aide de cette expression et de l'équation établie précédemment, la valeur de la force électromotrice peut être exprimée en fonction des pressions d'oxygène dans les compartiments d'électrodes :

$$fem = \frac{RT}{4F} \ln \frac{p_{O_2}^C}{p_{O_2}^A}$$

Lorsque la cellule débite du courant, la tension effective est inférieure à celle théorique à cause de pertes internes dues à la résistance de l'électrolyte qui dépend de sa nature et de son épaisseur et aux surtensions aux interfaces électrolyte/électrode.

Les cellules élémentaires ainsi constituées sont ensuite mises en série à l'aide d'interconnecteurs reliant électriquement l'anode d'une cellule avec la cathode de la cellule suivante [6]. Ces interconnecteurs sont en céramiques pour les piles fonctionnant à plus haute température bien que la tendance soit maintenant à l'utilisation d'aciers, éventuellement recouverts de couches protectrices contre l'oxydation [5]. Ces systèmes sont assemblés pour constituer le cœur de pile à l'aide de joints qui doivent aussi être adaptés à la température d'utilisation.

## I-1.3. Structures des piles à combustible SOFC

Les piles à combustible présentent une grande modularité, c'est-à-dire qu'elles peuvent être fabriquées dans une large gamme de taille, le rendement électrique étant relativement indépendant de celle-ci. Du fait de cette modularité, elles peuvent être utilisées dans de nombreuses applications avec peu de contraintes sur le choix de l'emplacement. Comme elles sont dénuées de pièces mobiles, leur fonctionnement est silencieux. Par conséquent, elles peuvent être placées à proximité de leur lieu d'utilisation comme au sein d'un milieu urbain, tout en tenant compte des problèmes de sécurité si le carburant est de l'hydrogène et de manière générale de ceux liés à l'utilisation de gaz.

Malheureusement, leur présence est encore limitée sur le marché énergétique, principalement à cause des problèmes matériels en relation avec les coûts de production et de maintenance. En effet, ces derniers restent élevés et la durée de vie des SOFC, non optimale (estimée au maximum à 20000 heures en fonctionnement continu), ne permet pas encore de remplacer les chaudières classiques qui peuvent être utilisées une quinzaine d'années en moyenne. Les coûts de fabrication sont également liés au type d'architecture des piles : tubulaire, planaire ou monolithique (Figure 2).

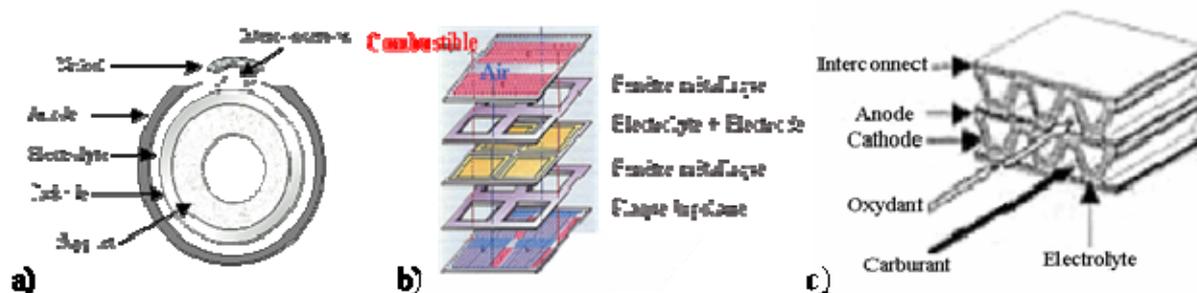


Figure 2 : Schéma des différentes architectures de SOFC : a) tubulaire, b) planaire et c) monolithique

L'architecture tubulaire, où les trois couches constituant la cellule sont déposées sur un substrat cylindrique poreux, permet des assemblages de faible compacité, présentant une bonne étanchéité entre les compartiments d'électrodes et une bonne tenue mécanique assurée par le substrat. L'efficacité de cette pile est affectée par les dimensions (longueurs) des cellules et son coût de fabrication est élevé. A l'inverse, la configuration planaire propose une architecture de l'empilement compacte et, potentiellement, de fortes densités de courant peuvent être délivrées. En contre partie, l'élaboration des cellules, bien que moins coûteuse que la précédente, est plus délicate en raison de la différence de comportement en dilatation des matériaux au frittage et en service. De plus, le scellement des cellules ajoute une contrainte mécanique supplémentaire qui, lors de l'utilisation des cellules sous température (900-1 000°C), peut gêner la dilatation des divers composants entraînant un vieillissement (fissuration voire rupture) prématuré de la pile.

Afin de permettre une large diffusion des SOFC et de les rendre économiquement viables, leurs coûts de production doivent être abaissés. Pour cela, une éventualité est de produire l'intégralité de la cellule par une technologie unique.

De plus, il faut augmenter leur rendement et diminuer leurs températures de fonctionnement. La diminution de la température de fonctionnement des SOFC, actuellement comprise entre 900 et 1000°C, doit permettre d'une part d'augmenter leur durée de vie, en diminuant les réactions de dégradation aux interfaces, et d'autre part d'utiliser des matériaux moins coûteux, faisant fortement baisser leur prix. Un fonctionnement à des températures de 600 à 800°C permettrait de conserver les principaux attraits des SOFC, comme la rapidité des réactions électrochimiques, la possibilité de faire du réformage direct et l'absence de catalyseurs coûteux à base de métaux nobles. Cette température de fonctionnement étant essentiellement fixée par la chute ohmique dans l'électrolyte, il serait intéressant de fabriquer des électrolytes ayant des performances équivalentes à celles obtenues actuellement mais pouvant fonctionner à des températures plus faibles (température visée de 600°C). Pour cela, deux solutions sont envisagées : d'une part diminuer l'épaisseur de l'électrolyte, et d'autre part utiliser un autre matériau plus conducteur à température réduite.

## I-2. L'électrolyte pour SOFC

### I-2.1. Critères requis

L'électrolyte est utilisé pour empêcher tout contact électrique entre les électrodes en bloquant les électrons. Il permet aussi le passage des ions pour maintenir l'équilibre des charges [7]. L'électrolyte doit donc présenter plusieurs caractéristiques :

- une bonne conductivité ionique ( $> 0,1 \text{ S.cm}^{-1}$ ),
- une conductivité électrique quasi nulle ( $10^{-20} < p\text{O}_2 < 0,2 \text{ atm}$ ),
- une faible porosité connectée (pour assurer l'imperméabilité aux gaz),
- une bonne stabilité chimique sous atmosphère réductrice et oxydante,
- de bonnes propriétés thermiques et mécaniques aux températures de travail de la pile,
- une résistance aux chocs thermiques,
- une dilatation thermique comparable à celles des électrodes.

Il faut aussi prendre en compte des considérations de compatibilité et d'adhérence avec les électrodes. En effet, les réactions intervenant dans la pile se produisent aux régions de triple contact des trois phases électrolyte/électrode/gaz. Cela nécessite donc un excellent contact.

### I-2.2. Matériaux

Différents types de matériaux céramiques ont été étudiés dans l'optique d'en faire des électrolytes : les zircons dopées, les cérites dopées, les perovskites à base d'oxyde mixte de lanthane et de gadolinium et d'autres matériaux tels que les pyrochlores et les apatites.

#### *I.2.2.a. Zircons dopées*

Pour des températures entre 800 et 1000°C, la zircone possède une bonne résistance aux chocs thermiques et mécaniques qu'elle soit dopée à l'yttrium, au samarium, au scandium ou au magnésium. Parmi ces composés, la zircone stabilisée à l'yttrine est le matériau le plus utilisé en tant qu'électrolyte pour SOFC. Le pourcentage d'yttrine utilisé est de 8% molaire (stabilisation de la phase cubique, YSZ), ce matériau est alors caractérisé par une bonne stabilité chimique et mécanique, mais aussi par son coût faible comparativement aux autres matériaux. La conductivité ionique du matériau massif est de  $10 \text{ S.m}^{-1}$  à 1000°C [8]. Un dopage avec 3% molaire est également utilisé pour améliorer encore la résistance mécanique, au détriment de la conductivité. Il est aussi possible d'améliorer les propriétés mécaniques et la densification en ajoutant 5 à 20% en masse d'alumine.

Un autre électrolyte prometteur est la zircone dopée au scandium (ScSZ). Le dopage s'effectue avec 10% molaire autant pour sa stabilité mécanique, que pour sa conductivité ionique, environ double ( $25 \text{ S.m}^{-1}$ ) de celle de YSZ à  $1000^\circ\text{C}$  [9]. Cependant au delà de 8% molaire de dopant, il existe des problèmes de transition de phases aux alentours de  $600\text{-}700^\circ\text{C}$ . De plus, ScSZ est plus sensible au vieillissement, particulièrement en dessous de 9% molaire de dopant. L'ajout d'autres dopants ou encore d'alumine peut être envisagé pour stabiliser le matériau, ou encore supprimer la transition de phase. Cependant, ce matériau reste cher et tend à se dégrader facilement dans le temps.

### *1.2.2.b. Cérines dopées*

Les électrolytes à base de cérine peuvent être une alternative aux zircons [10][11]. Ces matériaux possèdent en effet une forte conductivité ionique lorsqu'ils sont dopés au gadolinium, samarium, yttrium ou encore calcium (notés respectivement GDC, SDC, YDC et CDC). Plus stables que les zircons à température intermédiaire et ne présentant pas de tendance à réagir avec les autres composants de la pile, ils deviennent instables à faible pression partielle en oxygène ou encore à des températures supérieures à  $800^\circ\text{C}$  à cause de l'augmentation de la conductivité électrique qui cause alors des courts-circuits dans la pile. Ils peuvent aussi être utilisés comme couche protectrice entre la cathode et l'électrolyte à base de zircone (empêchant ainsi une réaction lors du frittage des deux composants).

A basse température, SDC et YDC montrent tout deux une meilleure conductivité ionique que YSZ ( $9 \text{ S.m}^{-1}$  pour SDC et  $4 \text{ S.m}^{-1}$  pour YDC à  $800^\circ\text{C}$  [9][10]). De plus, ces deux composés ont l'avantage d'être compatibles avec le nickel, rendant ainsi possible l'utilisation d'un mélange cérine/nickel pour l'anode. Mais c'est la cérine dopée à l'oxyde de gadolinium qui présente la meilleure conductivité ionique entre  $600$  et  $800^\circ\text{C}$  ( $16 \text{ S.m}^{-1}$  pour GDC contre  $2 \text{ S.m}^{-1}$  pour YSZ à  $800^\circ\text{C}$  [10]). Elle présente aussi l'avantage d'avoir un coefficient de dilatation thermique proche de ceux des autres composants de la pile (en particuliers des interconnecteurs), et une stabilité chimique vis-à-vis de la plupart des cathodes. Cependant, la stabilité thermique du matériau n'est pas suffisante, ce à quoi une addition d'oxyde de praseodymium pourrait remédier. Ce matériau présente une bonne conductivité à basse température mais sa stabilité mécanique est moindre par rapport à YSZ. Enfin, l'inconvénient majeur reste son prix.

### *1.2.2.c. Matériaux à base d'oxyde de lanthane*

Un autre type d'électrolyte est à base d'oxyde de lanthane [11]. Ce sont des perovskites associant La avec d'autres atomes tels que Ga, Sr, Mg, Co ou encore Fe. Le composé le plus courant est le LSGM ( $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_3$ ) dont la conductivité est de  $16 \text{ S.m}^{-1}$  à  $800^\circ\text{C}$  [10]. Il présente donc une très bonne conductivité ionique, supérieure à celle de YSZ. Par exemple, une association LSGM avec une anode

Ni/SDC et une cathode LSM présente les mêmes performances à 800°C que Ni-YSZ/YSZ/LSM à 1000°C.

Mais, le LSGM a de nombreux inconvénients tels que l'évaporation du gallium à faible pression partielle en oxygène et sous atmosphère réductrice, la mauvaise stabilité mécanique à long terme, les difficultés à faire des films fins et enfin son coût. Or, à égale épaisseur, LSGM présente une conductivité ionique huit fois supérieure à celle de YSZ. Il est néanmoins plus aisé de faire des électrolytes de faible épaisseur avec YSZ, surpassant ainsi LSGM qui ne peut être produit qu'en plus forte épaisseur. Enfin, à plus faible température, LSGM peut former des phases secondaires gênantes aux interfaces.

Il est aussi possible de doper LSGM avec d'autres métaux: cobalt (LSGMC), fer (LSGMF) ou encore les deux (LSGMCF). Ces ajouts permettent d'augmenter la conductivité ionique, mais celui de cobalt doit être effectué en faible quantité pour ne pas augmenter la conductivité électrique. Les problèmes rencontrés par ces types d'électrolytes sont la diffusion du cobalt et le coefficient de dilatation thermique qui est trop grand (pour LSGMCF), ou encore l'incompatibilité avec le nickel (qui est amplement utilisé à l'anode). L'avantage des matériaux dopés cobalt est la compatibilité avec les cathodes LSCF, car la diffusion du cobalt est réduite. Des additions d'autres produits tels que l'oxyde de magnésium ou l'alumine peuvent résoudre des problèmes de tenues mécaniques.

#### *1.2.2.d. Autres matériaux*

Enfin, il existe un large panel d'autres matériaux faisant l'objet de travaux pour servir d'électrolyte tels que des oxydes de thorium, des oxydes d'hafnium, des pyrochlores, ou encore des brownmillerites de barium ou strontium. Ces matériaux présentent de bonnes conductivités ioniques mais la plupart ont des problèmes de stabilité, ne fonctionnent que dans certaines conditions (avec des gammes de pression partielle en oxygène réduites par exemple) ou encore sont difficiles à mettre en œuvre.

Deux grands types de matériaux se dégagent : les LAMOX ( $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ) et les BIMEVOX ( $\text{Bi}_4\text{V}_{2(1-x)}\text{Me}_{2x}\text{O}_{11-3x}$ ). Ces matériaux ont de très bonnes conductivités ioniques à faible température. Cependant ils ont tendance à se réduire dans les gammes de température d'utilisation des SOFC.

Dernièrement, de nombreuses recherches se sont orientées vers les oxy-apatites telles que  $\text{La}_{9,33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  ou  $\text{La}_9\text{Sr}_1\text{Si}_6\text{O}_{26,5}$ . Leur structure est hexagonale et fait ainsi apparaître des tunnels de conduction ionique. Ces matériaux semblent prometteurs cependant leur température de synthèse élevée ( $>1500^\circ\text{C}$ ) reste un inconvénient majeur [8]. Cependant la synthèse de ces matériaux par sol-gel permet de diminuer ces température de frittage.

### I.2.2.e. Récapitulatif

La liste de matériaux présentés précédemment n'est pas exhaustive mais présente les grandes familles de matériaux rapportées dans la littérature. Le Tableau 1 les récapitule en les classant par matériaux de base, les conductivités ioniques n'y sont pas mentionnées car elles dépendent de manière importante du mode de mise en forme ainsi que de la méthode de mesure utilisée.

Tableau 1 : Tableau récapitulatif des types de matériaux utilisés pour les électrolytes de SOFC

matériau de base	dopant
ZrO <sub>2</sub>	Sc, Y
CeO <sub>2</sub>	Ca, Gd, Pr, Sm, Y
LaGaO <sub>3</sub>	Co, Fe, Mg, Sr
La <sub>2</sub> Mo <sub>2</sub> O <sub>9</sub>	Bi, Sn, V, W
Bi <sub>4</sub> V <sub>2</sub> O <sub>11</sub>	Co, Cu, Ni
La <sub>0,33</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>26</sub>	Al, Fe, Sr

Pour la présente étude, c'est la zircone stabilisée à l'yttrine qui a été retenue car, d'une part, elle présente les caractéristiques requises citées précédemment, d'autre part, elle est largement utilisée actuellement comme matériau d'électrolyte dans les cellules SOFC. Sa mise en forme a été obtenue par de nombreux procédés mettant en œuvre des phases vapeurs, liquides ou encore solides.

### I-2.3. Procédés

#### I.2.3.a. *Procédés en phase vapeur*

Le dépôt chimique en phase vapeur consiste à faire réagir des gaz dont les produits vont former un dépôt solide à la surface du substrat. Cela permet de produire des films denses, très fins, uniformes, purs et adhérents de manière reproductible. Les films fabriqués par cette méthode possèdent de très bonnes propriétés électriques et mécaniques. De plus, le dépôt peut être effectué dans des zones difficiles d'accès. [13]

Un dérivé de cette technique est appelé dépôt électrochimique en phase vapeur, (ECVD) [12]. Dans ce procédé, le réacteur est divisé en deux chambres par un support poreux (anode ou cathode) : d'un côté le réactif (vapeur de chlorures métalliques), de l'autre une source d'oxygène. Dans un premier temps, les pores se remplissent de gaz et le dépôt commence à se former. La croissance se produit ensuite grâce à un gradient de potentiel électrochimique à travers le dépôt (les ions oxygènes traversent alors la couche pour aller réagir avec la vapeur de précurseur et augmenter l'épaisseur de la couche). Des films parfaitement denses, sur tout type de substrat sont ainsi produits [13]. La qualité de ces couches est contrebalancée par divers problèmes : haute température de réaction, présence de gaz corrosifs (à cause des composés halogénés entre autres) et bas taux de dépôt. Enfin le coût de cette technique limite son développement pour la production à grande échelle [14].

Dans le procédé de dépôt physique en phase vapeur, la cible, composée du matériau à déposer, est bombardée par des ions. Des atomes ou groupes d'atomes sont alors pulvérisés et vont se déposer sur le substrat. Cette technique permet la croissance lente d'un dépôt dense, construit à l'échelle atomique [13]. Cependant cette technique reste très coûteuse (fonctionnement sous vide), nécessite un investissement en matériel important et a un faible taux de dépôt [15].

### *1.2.3.b. Procédés en phase liquide*

Les procédés de dépôt à partir de précurseurs chimiques consistent à fabriquer un réseau d'oxyde grâce à des réactions de polycondensation. Ils permettent ainsi de produire des films très fins après calcination. Les alcoxydes métalliques (Me-OR avec Me métal) sont les principaux précurseurs utilisés. Cela donne naissance à deux procédés : le sol gel et la pulvérisation calcination.

Dans le procédé sol gel, les précurseurs sont dissous dans des solvants anhydres. La gélification intervient grâce à l'apport d'eau qui provoque des réactions d'hydrolyse et de condensation et donne ainsi naissance à un réseau "métal-oxygène-métal". La microstructure obtenue dépend de la réactivité du précurseur et des conditions de dépôt. Les dépôts sont effectués par "spin-coating" (étalement du gel grâce à la force centrifuge) ou "dip-coating" (étalement par trempage d'une lame). Après dépôt, les couches sont séchées puis traitées thermiquement pour la cristallisation et la densification. Ce procédé est répété plusieurs fois pour atteindre l'épaisseur voulue. Par cette méthode des couches très homogènes dans leur composition sont obtenues. Des films minces ont été ainsi produits de 120 nm à 0,2 mm d'épaisseur sur différents substrats lisses [13][14]. Les principaux problèmes sont les risques de fissuration des couches à cause des tensions résiduelles dues aux traitements thermiques mais aussi le prix des précurseurs (l'équipement est peu coûteux) [14].

La pulvérisation calcination ("spray pyrolysis") consiste à pulvériser une solution de sels métalliques (en milieu aqueux ou alcoolique) sur un substrat chaud afin d'obtenir un film d'oxyde métallique correspondant. Les gouttelettes pulvérisées subissent une décomposition thermique en atteignant le substrat (l'énergie est apportée par la chaleur dispensée par le substrat). La technique d'atomisation va déterminer la taille des gouttes et l'efficacité du procédé. De même que pour le procédé sol gel, le principal défaut est le risque de fissuration [14].

### *I.2.3.c. Procédés en phase solide*

#### I.2.3.c.1. Procédés en phase solide par voie humide

Les procédés "humides" consistent à mettre en suspension des poudres dans divers solvants. La stabilisation est faite à l'aide de dispersants, puis différents additifs sont ajoutés pour ajuster les propriétés rhéologiques, la densité... Cette barbotine est ensuite utilisée de différentes manières.

Un des procédés de mise en forme est le coulage en bande. La barbotine est régulièrement déversée sur un support par le mouvement d'un sabot et l'épaisseur du dépôt est réglée par un système de lame. Cette bande céramique peut être déposée sur un substrat (électrode). Ainsi après calcination, des films dont l'épaisseur varie de 50 à 700  $\mu\text{m}$  sont obtenus. C'est un procédé peu coûteux et simple à mettre en oeuvre avec facilité de changement d'échelle. Cependant, il y a risque d'apparition de fissures lors du traitement thermique [13][14].

Il est aussi possible de fabriquer des encres à partir de poudres très fines. Celles-ci sont alors déposées par sérigraphie puis traitées thermiquement. Cette technique sert à produire des films minces de l'ordre de 30 à 150  $\mu\text{m}$  sur des supports parfaitement plans [14]. Ce procédé est largement utilisé jusqu'à présent pour la production des piles car il est peu coûteux, peu sensible, et offre la possibilité de changement d'échelle de production. Cependant, mettant en jeu un traitement thermique, il donne également lieu à la formation de fissures.

Enfin, le dépôt électrophorétique sert également à fabriquer des films minces. En effet, les particules chargées contenues dans la barbotine sont soumises à un champ électrique qui les entraîne vers le substrat où un dépôt d'épaisseur variant entre 1 et 200  $\mu\text{m}$  se forme. Cette technique, rapide et applicable à de nombreuses formes de substrat, est peu coûteuse et peut aussi être étendue à une production de masse, cela fait d'elle un procédé prometteur [13]. Son principal inconvénient est que la couche obtenue peut présenter une épaisseur inhomogène.

#### I.2.3.c.2. Procédés en phase solide par voie sèche

Les procédés par voie sèche utilisent de la poudre comme matière première. Ainsi pour le pressage frittage la poudre est pressée uni axialement en tablette et ensuite calcinée. Pour les compositions complexes (tel que pour les cermets), les poudres sont préalablement mélangées intimement par broyage. La densité et la microstructure sont contrôlées par le profil de température lors de la calcination. Des couches épaisses de 500 à 1500  $\mu\text{m}$  sont ainsi fabriquées. Outre le fait que l'épaisseur minimale est importante, le principal inconvénient de cette technique est qu'elle nécessite de hautes températures [14].

Un autre procédé par voie sèche est le frittage-flash (SPS pour Spark Plasma Sintering). Le principe consiste à faire passer des pulses de quelques millisecondes de courant continu de plusieurs milliers d'ampères dans le solide. Les matériaux sont alors traités à très haute température (entre 1200 et 1500°C) pour de très courtes durées (de 1 à 10 minutes). L'enchaînement de plusieurs cycles permet d'obtenir des couches denses (1% de porosité, obtenu par la méthode d'Archimède) et la conductivité ionique est augmentée d'environ 50% par rapport à une zircone frittée de manière conventionnelle [16]. Cependant, ce procédé est relativement délicat à mettre en œuvre et nécessite un équipement coûteux.

Enfin, le dernier procédé en phase solide par voie sèche mis en œuvre pour réaliser l'électrolyte est la projection thermique. Les avantages de cette technique sont multiples : taux de croissance des dépôts élevé, large éventail de compositions possibles, elle nécessite cependant un équipement coûteux [13]. Plusieurs techniques de projection thermique, utilisées pour réaliser l'électrolyte, sont décrites dans la partie suivante.

#### 1.2.3.d. La projection thermique appliquée aux SOFC

La projection thermique est un terme générique qui désigne divers procédés (projection à la flamme, projection plasma atmosphérique, projection plasma basse pression...) dans lesquels le matériau à déposer, se présentant généralement sous forme de poudre, est chauffé par le source enthalpique, fondu, accéléré et projeté à grande vitesse sur un support où il se refroidit très rapidement et se solidifie. Chaque particule s'écrase sur le substrat sous forme de lamelle, lamelles qui vont s'empiler pour construire le dépôt. Typiquement, les dépôts de matériaux céramiques, notamment oxydes, ainsi obtenus ont une épaisseur variant de 100  $\mu\text{m}$  à quelques millimètres et une microstructure poreuse constituée d'un réseau de fissures (inter et intra lamellaires) et de pores globulaires comme illustré sur la Figure 3.

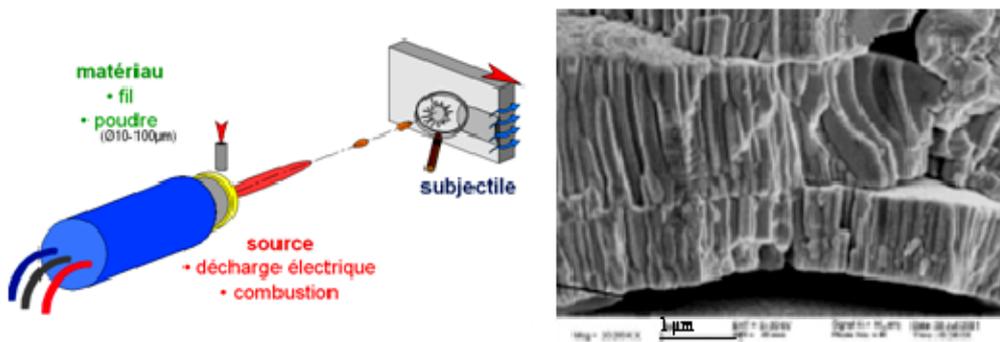


Figure 3 : Schéma de principe de la projection thermique et dépôt de zircone yttrée réalisé par projection plasma atmosphérique conventionnelle

Cela rend *a priori* ces procédés plus attractifs pour la fabrication des électrodes poreuses que de l'électrolyte fonctionnant à température intermédiaire (devant donc être mince, 10 à 20  $\mu\text{m}$ , et dense). Parmi la longue liste de ces procédés, certains ont

tout particulièrement fait l'objet d'optimisations ou de développements ciblés sur l'élaboration de l'électrolyte de la cellule de pile SOFC.

#### I.2.3.d.1. Projection par plasma d'arc soufflé atmosphérique (APS)

Zheng *et al.* ont déposé l'électrolyte avec un plasma dit énergétique visant à conférer des vitesses importantes aux particules tout en leur permettant d'atteindre de hautes températures [17]. Les conditions ont été optimisées en travaillant sur les débits d'argon, d'hydrogène et d'hélium (gaz plasmagènes), l'intensité du courant d'arc et le débit de poudre. Il leur a alors été possible d'obtenir un dépôt de 60 à 70  $\mu\text{m}$  d'épaisseur présentant une microstructure lamellaire et une porosité de l'ordre de 4% qu'ils ont considéré comme de la porosité fermée. De plus, une fissuration due aux contraintes résiduelles lors de la réalisation des dépôts a été observée. Cette microstructure lamellaire accroît la résistance de l'électrolyte comparée à celle du matériau dense du fait des mauvais contacts entre lamelles écrasées. Ainsi, l'électrolyte fabriqué reste très imparfait et représente 60% de la résistance totale d'une cellule. [17].

D'autres équipes ont aussi réalisé des travaux sur l'optimisation des conditions de projection plasma de l'électrolyte comme par exemple Stöver *et al.* qui ont évalué la nouvelle torche Triplex commercialisée par Sulzer Metco [18][19]. Des couches d'une épaisseur inférieure à 40  $\mu\text{m}$  en zircone yttrée avec un taux de fuite de  $2 \text{ Pa.l.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ , considéré comme acceptable, ont ainsi pu être élaborées.

Cependant, tous ces travaux ont conduit leurs auteurs à considérer une étape de post-traitement thermique comme nécessaire. Il s'agit de s'affranchir des résistances générées par les imperfections d'empilement des lamelles constitutives des dépôts projetés. Ainsi, Okumura *et al.* obtiennent par projection APS des couches d'environ 60  $\mu\text{m}$  d'épaisseur et densifient ensuite ces dépôts par traitement thermique (frittage conventionnel) à des températures variant entre 1000°C et 1550°C pendant trois heures afin de réduire leur perméabilité [20]. Cependant lors du traitement d'un empilement complet, une aussi haute température risque d'endommager les électrodes de la cellule (frittage, évaporation du nickel).

Le frittage flash, méthode rapide de post-traitement thermique, a été envisagée et testée [21][22]. Khor *et al.* ont obtenu sous certaines conditions une porosité très faible de l'ordre du pourcent. Au-delà de 1200°C, les revêtements d'électrolyte présentent une transition morphologique qui tend à transformer la structure lamellaire obtenue par projection en une structure qualifiée de "granulaire" [22]. Pour des zircons totalement stabilisées la conductivité ionique à 1053°C augmente de  $6,5 \text{ S.m}^{-1}$  pour l'électrolyte projeté à  $12,2 \text{ S.m}^{-1}$  pour le revêtement traité par frittage flash à 1400°C pendant trois minutes. Simultanément, la porosité a été réduite de 10,7% à 1,4% pour ces mêmes échantillons.

Un autre post-traitement envisageable a consisté à imprégner le revêtement projeté à l'aide d'une solution de nitrates de zirconium et d'yttrium en quantité

stœchiométrique. Après imprégnation, l'échantillon est séché puis traité à des températures variant entre 400 et 500°C jusqu'à décomposition des nitrates [23][24][25]. Ce procédé est répété plusieurs fois jusqu'à obtention d'une couche suffisamment dense. La perméation aux gaz diminue d'un facteur 10, se situant autour de  $0,02 \text{ Pa.l.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$  après 5 imprégnations [24]. Malgré cette réduction de la perméabilité et donc de la porosité (même si aucune mesure n'a été réalisée), la conductivité n'a été augmentée que de 25% (passant de  $2,075 \text{ S.m}^{-1}$  à  $1\ 000^\circ\text{C}$  pour le dépôt brut de projection à  $2,4 \text{ S.m}^{-1}$  pour celui densifié [25]). En effet la technique d'imprégnation, malgré le remplissage des pores, ne permet pas un changement de microstructure, qui reste lamellaire. Une variante a consisté à imprégner des dépôts d'électrolyte avec un sol-gel et à les traiter à  $500\text{-}650^\circ\text{C}$ . Ce post traitement a permis de réduire de 37% la perméation aux gaz du dépôt et d'améliorer sa conductivité [26].

Pour éviter ces post traitements, d'autres procédés de projection plasma ont été mis en œuvre.

#### I.2.3.d.2. Projection par plasma d'arc soufflé sous pression réduite

La projection par plasma d'arc soufflé à faible pression LPPS (ou VPS) consiste à effectuer la projection par plasma d'arc soufflé à l'intérieur d'une chambre hermétique dans laquelle l'atmosphère est contrôlée [27]. Celle-ci peut être composée soit d'air soit d'un gaz inerte (comme l'argon) [27][28]. La pression de la chambre est ensuite diminuée jusqu'à des pressions comprises typiquement entre 100 et 200 mbar [27][28][29]. Dans ces conditions, le plasma issu de la torche possède des caractéristiques particulières : il est plus diffus donc il présente une densité d'énergie plus faible et sa longueur peut atteindre 0,5 à 1 mètre en fonction de la pression environnante.

L'utilisation de torche à plasma munie d'une buse de Laval dans une chambre à basse pression permet d'augmenter la vitesse du jet de plasma et donc celle des particules avant impact (environ  $650 \text{ m.s}^{-1}$ ). L'augmentation de la quantité de mouvement des particules fondues favorise l'obtention de dépôt plus fins et plus denses [30][31][32]. Par exemple, des couches de YSZ et ScSZ d'environ  $20 \mu\text{m}$  d'épaisseur ont été fabriquées au DLR (Deutsche Zentrum für Luft- und Raumfahrt, centre aérospatial allemand) avec un rendement de  $7 \mu\text{m}/\text{passe}$  [28][29]. La porosité totale a été évaluée par analyse d'images inférieure à 2,5%. Cependant, les auteurs ont établi que le taux de fuite diminue lorsque l'épaisseur de l'électrolyte est augmentée jusqu'à  $40\text{-}50 \mu\text{m}$ , ce qui peut être encore amélioré par un traitement thermique à  $1100^\circ\text{C}$  pendant 50 h. Dans ces conditions toutefois, la conductivité ionique des dépôts de YSZ et de ScSZ reste inférieure à celle obtenue pour des matériaux frittés.

### I.2.3.d.3. Projection plasma avec des techniques hybrides

D'autres voies basées sur le principe de la projection plasma ont été explorées. Parmi elles citons la projection hybride dc/rf (HYPS), la projection par plasma inductif rf (IPS), la projection plasma avec torche triple (TTPS) et la projection plasma basse pression à injection centrale (CI-VPS).

Le procédé Triple Torch Plasma Spraying (TTPS) consiste à employer trois sources plasma dc montées dans une chambre à pression réduite et permet de projeter des poudres plus fines qu'en projection conventionnelle ou des précurseurs liquides [33][34]. Ceux-ci sont injectés juste au dessus de la zone où coalescent les trois plasmas (Figure 4).

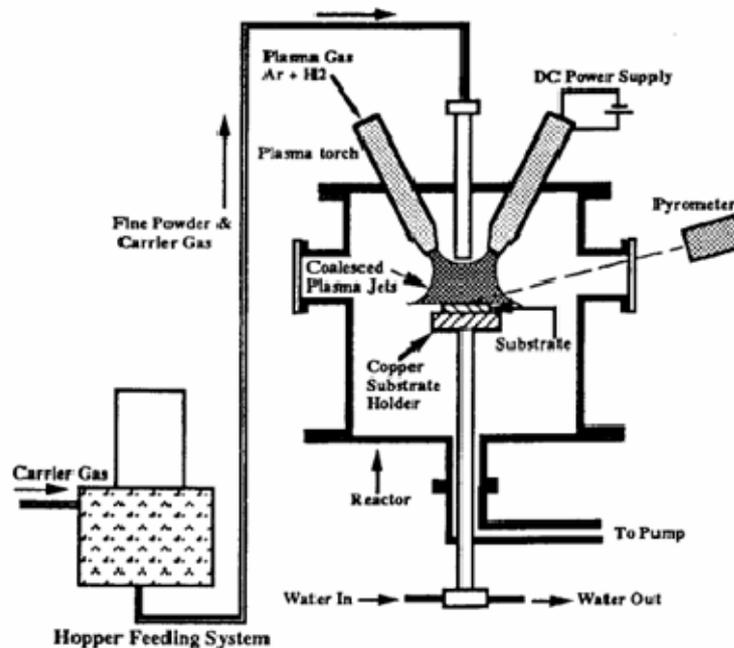


Figure 4 : Schéma du réacteur à trois torches

Les dépôts d'YSZ ainsi produits présentent alors une microstructure fine de grains equiaxes, une épaisseur comprise entre 40 et 70  $\mu\text{m}$  et une porosité inférieure à 0,5 % [34]. La porosité engendrée par cette méthode est largement inférieure à celle obtenue en projection plasma dc conventionnelle (APS). Les performances d'une pile Ni-YSZ/YSZ/LSM totalement réalisée par cette méthode sont de 1V de tension en circuit ouvert et une densité de puissance de  $3,25 \cdot 10^3 \text{ V}\cdot\text{m}^{-2}$  à 900°C.

La projection avec injection centrale (CI-VPS), qui est une technique dérivée de la précédente, présente de plus l'avantage de soumettre les précurseurs à une température plus importante, provoquant ainsi la vaporisation de certaines particules et le dépôt de vapeurs. Cela permet localement un frittage liquide, et la couche obtenue est alors très dense (porosité de 0,3%) sans structure lamellaire [33]. Cependant, le vide favorise aussi la vaporisation préférentielle de certaines espèces à forte pression

de vapeur saturante, et le risque est alors le changement de composition dans les couches obtenues.

#### I.2.3.d.4. Projection par plasma d'arc soufflé atmosphérique de suspensions

Il ressort donc des études précédentes que la conductivité ionique des dépôts projetés plasma de zircone yttrée est améliorée quand les particules de précurseurs sont plus petites. En effet, de telles particules sont plus parfaitement fondues dans le plasma et leur empilement plus compact dans le dépôt réduit les pores interlamellaires. Or pour qu'une particule pénètre dans le plasma, il faut que sa quantité de mouvement (masse multipliée par vitesse) soit équivalente à celle du plasma. De plus, plus la particule est petite, plus sa masse est faible. Il faut alors lui conférer une plus grande vitesse pour assurer la pénétration dans le plasma et donc augmenter le débit de gaz porteur (par exemple pour une particule de diamètre 1  $\mu\text{m}$ , le débit de gaz porteur sera alors d'environ 10  $\text{Nl}\cdot\text{min}^{-1}$ ). Enfin lorsque ce débit atteint le cinquième du débit de gaz plasmagène, cela cause une disruption du jet de plasma. Il est donc nécessaire d'introduire ces particules sous une autre forme : des gouttes de suspension contenant de fines particules et qui auront des tailles plus adaptées à la pénétration dans le plasma.

Partant de ce constat, la projection par plasma d'arc soufflé atmosphérique de suspensions (SPS) a été explorée pour la production d'électrolyte pour SOFC. Le principe de cette méthode est d'injecter un liquide contenant de fines particules (inférieures au micron) dans le plasma. L'utilisation de tels matériaux permet d'obtenir des dépôts avec des microstructures très fines.

Des couches de zircone yttrée ont ainsi été réalisées [35][36]. Ce sont des films fins, jusqu'à 20  $\mu\text{m}$ , ce qui réduit considérablement l'épaisseur de l'électrolyte. De plus, Fazilleau n'observe pas de microstructure lamellaire, ce qui ôte une autre source de résistance des électrolytes. Cependant, aucune mesure de conductivité n'est reportée à ce jour et les couches réalisées par cette méthode ne sont donc pas comparables avec celles réalisées par d'autres procédés.

Cette méthode semble en mesure de produire des électrolytes ne nécessitant pas de post traitement. Il est aussi possible de fabriquer la cathode par cette méthode. Cependant l'obtention de ces films est délicate car les perovskites utilisées sont susceptibles de se décomposer dans le jet de plasma, en particulier si elles contiennent du manganèse qui peut se volatiliser dans le plasma [37]. Les perovskites étant des matériaux relativement chers, il pourrait être intéressant d'utiliser directement des précurseurs mis en solution. Enfin le fait de coupler poudres et précurseurs ioniques dans une suspension (par exemple une solution d'ion nickel chargée de particules de zircone submicronique) devrait permettre d'obtenir des matériaux composites finement imbriqués. Cela aurait un intérêt pour les anodes où le but est d'obtenir un réseau de céramiques recouvert de métal (nickel ou cuivre).

Ce procédé est donc pourvu d'un large potentiel permettant même d'envisager la fabrication d'un cœur de pile complet en une seule étape de projection. Enfin cette méthode est appréciable car facilement industrialisable [38]. Sa versatilité, ses perspectives en terme d'utilisation à grande échelle nous ont mené à choisir ce procédé et à l'étudier dans le cadre de l'application aux électrolytes pour les piles à combustible SOFC.

### I-3. La projection plasma de solutions ou de suspensions (SPS)

La projection thermique de précurseur liquide est apparue au milieu des années 90 [39]. A l'origine développée pour des applications biomédicales (synthèse de poudre d'hydroxyapatite), cette technique consistait en la dissolution de sels métalliques dans un solvant puis l'injection de ce liquide dans une source enthalpique afin d'obtenir poudres ou films [40][41][42]. Deux types de sources enthalpiques ont été utilisés : le plasma et la flamme oxyacétylénique [43][44]. Cette dernière atteint des températures de  $3000^{\circ}\text{C}$  et des vitesses de  $100 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ . Le procédé associé est appelé projection par flamme d'aérosol (AFS pour Aerosol Flame Spraying). Cependant le chauffage des particules est faible et les dépôts obtenus nécessitent une consolidation par traitement thermique.

L'extension de cette méthode à l'introduction de poudres très fines dans la solution précurseur a rapidement suivi [45][46][47]. Cette méthode permet donc de travailler avec des poudres de taille inférieure au micron, ce qui est impossible en projection conventionnelle (le débit d'argon nécessaire pour les faire pénétrer dans le plasma perturberait trop celui-ci et empêcherait le chauffage et l'accélération des particules) [48]. Différents aspects du procédé de projection plasma de solution ou de suspension sont présentés ci-après : les sources enthalpiques, les modes d'atomisation-injection et les types de précurseurs puis les mécanismes proposés de traitement du liquide dans le plasma sont exposés.

#### I-3.1. Torche à plasma

En pratique, quasiment tous les types de torche à plasma ont été utilisés pour projeter solutions ou suspensions. Deux types de torches à plasma existent : torches à induction (rf) ou torche à courant continu (dc), représentées sur la Figure 5.

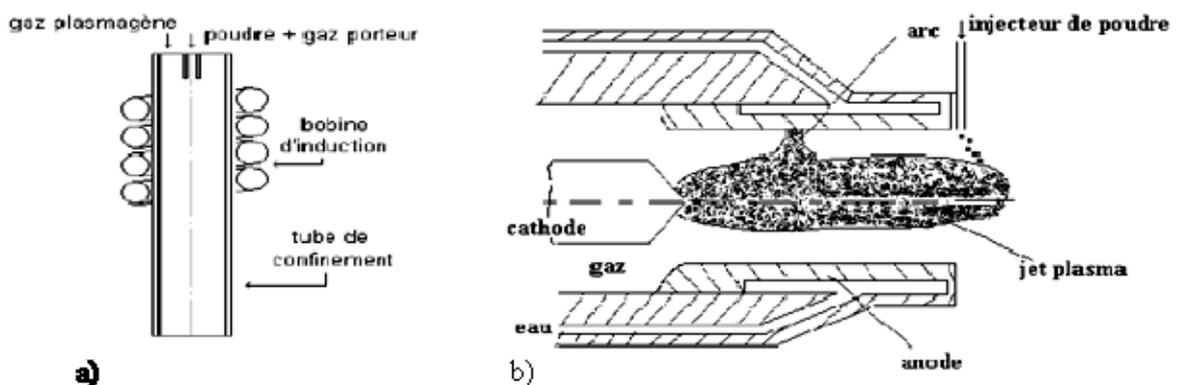


Figure 5 : Schéma de principe d'une torche plasma a) rf et b) dc conventionnelle

Dans le cas des plasmas inductifs, les températures maximales n'excèdent guère  $10\,000^{\circ}\text{C}$ , et les vitesses d'écoulement sont inférieures à  $100 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  [48]. La distribution des températures est annulaire au lieu d'être centrée. Ce phénomène, couplé au chauffage du coeur du jet par convection, limite les gradients thermiques et permet une distribution plus homogène de température pour les torches rf. L'avantage du plasma

rf est de limiter la contamination qui peut avoir lieu dans un plasma dc, ce qui le rend particulièrement intéressant pour le domaine biomédical puisque le matériau déposé ne sera pas pollué [39][46].

Les jets de plasma dc produits par des torches conventionnelles (type PTF4 ou 3MB de Sulzer Metco) se caractérisent par des températures et des vitesses très élevées en sortie de buse : jusqu'à 14 000°C et entre 1 300 et 2 200 m.s<sup>-1</sup> selon les torches utilisées [48]. Ils présentent également de forts gradients radiaux de températures (4000°C.mm<sup>-1</sup>) et de vitesses (> 100 m.s<sup>-1</sup>.mm<sup>-1</sup>).

Afin de diminuer l'érosion de la cathode, une solution a consisté à répartir le courant dans trois arcs indépendants (trois cathodes) au sein d'une tuyère unique (l'anode). C'est le cas de la torche Triplex de Sulzer Metco (Figure 6). Les fluctuations de la tension diminuent alors du fait de l'augmentation de la tension moyenne. Le plasma possède alors trois zones chaudes arrangées triangulairement [49].

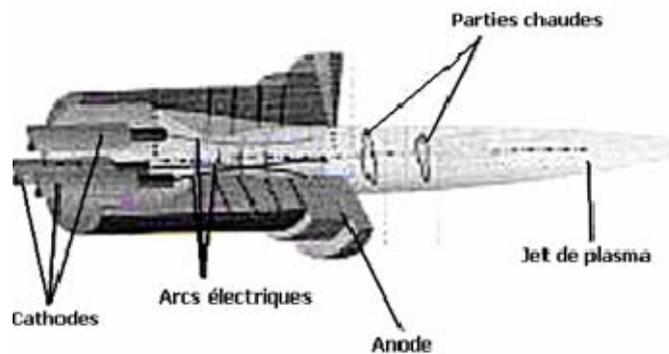


Figure 6 : Schéma de la torche Triplex II de Sulzer Metco [49]

Ce type de torche produit un plasma ayant des caractéristiques en terme de vitesse et de température proche d'un plasma dc classique. Utilisé principalement avec un mélange argon/hélium comme gaz plasmagènes, le plasma présente des fluctuations réduites [48].

### I-3.2. Injection de la solution ou de la suspension dans le plasma

#### I.3.2.a. *Type d'injection*

Le type d'injection radiale ou axiale dépend de la torche à plasma utilisée. En effet, avec une torche rf, l'injection est axiale [45][47]. La suspension est alors atomisée en amont de la formation du plasma [39] et les conditions d'atomisation sont ajustées afin d'avoir un écoulement optimal [46]. L'intérêt de l'injection axiale est d'éliminer les problèmes de pénétration dans le plasma et d'augmenter les transferts, en particulier thermiques, du plasma vers le précurseur. Cependant, l'utilisation d'une torche rf se traduit par des vitesses et températures de plasma plus faibles comme indiqué précédemment. La torche Axial III de Northwest Mettech Corporation permet de profiter des caractéristiques des plasmas dc tout en bénéficiant d'une injection axiale des précurseurs [50][51]. Cette torche est constituée de trois systèmes 'anode/cathode' alimentés par trois générateurs distincts (puissance totale de 50 à

100 kW contre 30 kW pour une torche de conventionnelle), produisant chacun un plasma. Le précurseur est injecté axialement dans la buse où les trois jets de plasma convergent [48][52], ce qui favorise le traitement des précurseurs par le plasma.

Dans le cas d'une torche à plasma d'arc de conventionnelle, l'injection est radiale et se fait en sortie de torche plasma. Deux types de système d'atomisation injection existent : mécanique et pneumatique. Le premier consiste à faire passer le précurseur par un diaphragme fin grâce à une pression appliquée au réservoir de liquide [53]. Le deuxième système d'injection radial, dit pneumatique, consiste à injecter un brouillard de gouttes formées par atomisation du jet liquide par un gaz d'atomisation [49][58][62][63]. Ces deux technologies sont décrites ci-après.

### I.3.2.b. Systèmes d'atomisation injection

#### I.3.2.b.1. Atomisation injection mécanique

Deux types de technologies existent. La première a été développée par K. Wittmann Ténèze [53][54]. Celle-ci consiste à injecter de façon mécanique à travers un orifice de 150  $\mu\text{m}$  de diamètre une suspension céramique dans un plasma d'arc soufflé à pression atmosphérique (Figure 7).

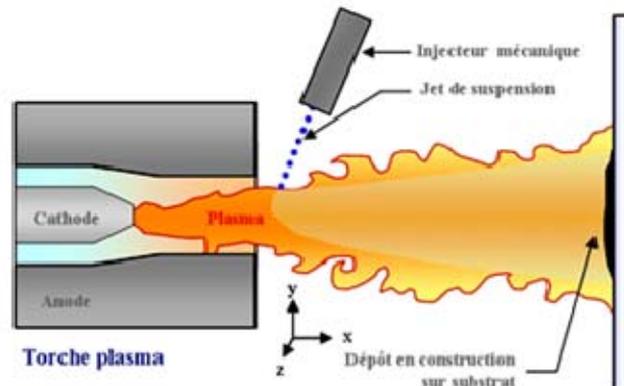


Figure 7 : Principe de projection plasma de suspension avec injection mécanique

Des gouttes se forment sous l'effet de la tension de surface à une certaine distance de la sortie de l'injecteur (instabilité de Rayleigh Taylor) [54], il est donc possible d'injecter le liquide soit sous forme de jet continu soit sous forme de gouttes dont la vitesse peut atteindre jusqu'à 35  $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$  [48]. Les tailles de gouttes sont alors contrôlées par la taille de l'orifice. Leur vitesse dépend quant à elle de la pression appliquée. Siegert *et al.* utilisent un dispositif similaire et produisent des gouttes de diamètre moyen 100  $\mu\text{m}$  dont la vitesse varie entre 4,4 et 22,3  $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$  [57][64].

Blazdell et Kuroda [53] utilisent un injecteur semblable à ceux utilisés dans une imprimante à jet d'encre continu (Figure 8). Le jet est alors fragmenté à l'aide d'impulsions et la taille des gouttes contrôlées par la fréquence de ces impulsions [55]. Le précurseur est injecté sous l'effet d'une pression appliquée (jusqu'à 0,5 MPa) à

travers un trou de 50  $\mu\text{m}$  de diamètre. Un cristal piézoélectrique superpose une onde de pression qui va provoquer la fragmentation du jet de liquide en gouttelettes individuelles de diamètre moyen 87  $\mu\text{m}$  ayant une vitesse de 11,5  $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ .

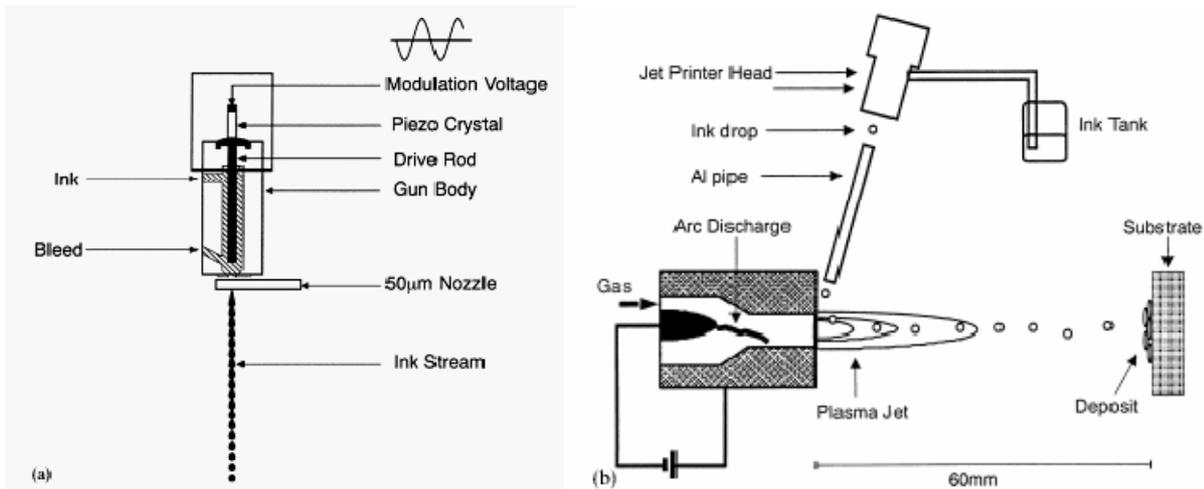


Figure 8 : Description du montage expérimental de Kuroda et al, a) injecteur et b) dispositif [53]

Oberste Berghaus *et al.* utilisent un type d'injection similaire, combinant une buse percée avec un anneau situé à l'arrière de l'injecteur provoquant des pulsations de fréquence variable, jusqu'à 30 kHz [56]. Ils travaillent avec des gouttes de 400  $\mu\text{m}$  séparées de 10  $\mu\text{s}$  et ayant une vitesse de 20  $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ .

### I.3.2.b.2. Atomisation injection pneumatique

Dans ce cas, le précurseur liquide est amené à l'aide d'une pompe péristaltique vers l'injecteur [45][62]. Gitzhofer a ainsi développé un injecteur dans lequel la suspension et le gaz atomiseur circulent à co-courant (Figure 9).

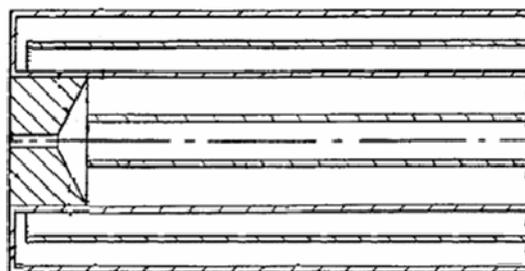


Figure 9 : Plan de l'injecteur concentrique de Gitzhofer et al. [45]

L'injecteur se termine par un convergent qui redirige le gaz vers le flux de suspension pour l'atomiser avant de le diriger vers l'extérieur [45]. Avec le même genre d'injecteur – atomiseur concentrique, Xie obtient des gouttes de diamètre moyen 38  $\mu\text{m}$  et de vitesse 13  $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$  en atomisant des solutions [63].

Enfin Jordan utilise également un injecteur atomiseur concentrique produisant des gouttes présentant une large distribution en tailles, ainsi qu'un injecteur capillaire

avec lequel l'atomisation se fait perpendiculairement au jet de liquide, injecteurs de la société Inframmat Inc. [63][65]. Ce dernier injecteur permet de produire des gouttes de petites tailles avec une distribution resserrée (Figure 10)[65].

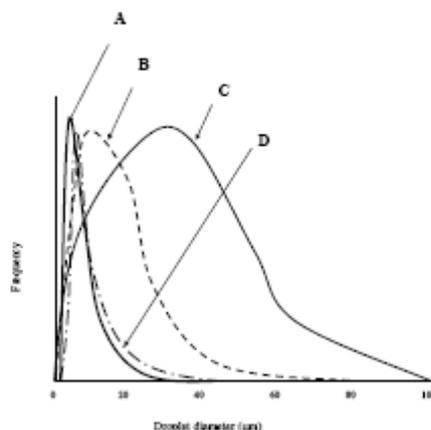


Figure 10 : Distribution de tailles de gouttes obtenues avec A) atomiseur capillaire, B) atomiseur à mélange interne, C) atomiseur par jet d'air transverse, D) nébuliseur, de Jordan et al [65].

Ce type d'injection présente l'inconvénient de produire des gouttes de tailles différentes, donc de masses différentes, ce qui rend l'injection plus hétérogène. Son avantage est que le débit de liquide n'est pas contrôlé par la nécessité de faire pénétrer celui-ci dans le plasma. L'argon est alors à la fois gaz atomiseur et porteur. C'est le mode d'atomisation injection retenu dans ce travail de thèse, du fait de son rôle central dans le procédé il fait donc l'objet d'un sous-chapitre suivant (I-4).

### I-3.3. Précurseurs liquides (solution ou suspension)

Le précurseur liquide injecté dans le plasma peut se présenter sous diverses formes. Ainsi Karthikeyan *et al.* ont utilisé des solutions de sels précurseurs (isopropoxide, butoxide, acétates, oxalates et nitrates) pour fabriquer des nanopoudres [58]. Les sels sont dissous, soit dans des solvants organiques (isopropanol ou butanol par exemple), soit dans de l'eau. L'utilisation de solutions a également permis la synthèse de poudre de cérine dopée au samarium ([60]). Dans ce cas, les sels sont des nitrates dissous dans l'eau et leurs concentrations respectives déterminent la composition de la poudre obtenue. Il est aussi possible d'ajouter de la glycérine, qui va participer à la complexation des sels et être dans le plasma le carburant d'une réaction de combustion avec les nitrates (oxydant), ce qui assure une parfaite décomposition des nitrates. Enfin Xie, *et al.* ont développé l'injection de solutions de précurseurs (Solution Precursor Plasma Spray : SPPS) pour élaborer des barrières thermiques en zircone yttrée [63][66][67]. Ils utilisent également des solutions aqueuses de nitrates et d'acétates.

Un nouveau type de précurseur a été développé par le CEA Le Ripault et a donné lieu à un brevet sur le procédé 'PROSOL' [68]. Il s'agit d'injecter dans le plasma un sol préparé par le procédé sol gel. Ce procédé consiste en une série de

réactions où des espèces métalliques solubles s'hydrolysent pour former un hydroxyde de métal (cf. I.2.3.b). Le sol est donc un système colloïdal dont le milieu de dispersion est un liquide et la phase dispersée un solide (particules de taille variant entre 1 et 100 nm). Les avantages de l'utilisation d'un sol sont les suivants : pureté du matériau déposé (due à l'absence de molécules organiques pour disperser et stabiliser) et très faible taux d'agglomération dans le sol, simplification du procédé (la très grande stabilité du sol permet de s'affranchir d'une agitation, de l'utilisation d'ultrasons pour désagglomérer...).

Enfin, le troisième précurseur envisagé est une suspension de poudres très fines [45]. De nombreux paramètres varient dans la composition d'une suspension : solvant, nature et quantité des additifs, granulométrie de la poudre initiale, charge en poudre dans la suspension... Ces paramètres vont pouvoir influencer la stabilité, la viscosité ou encore la tension de surface, caractéristiques qui gèrent le comportement de la suspension et notamment sa capacité à s'atomiser [48].

Les solvants couramment utilisés sont l'éthanol ou l'eau. Le premier a une enthalpie de vaporisation de  $0,5 \text{ kJ.g}^{-1}$  tandis que celle de l'eau est de  $2,3 \text{ kJ.g}^{-1}$ . L'énergie consommée pour vaporiser le solvant est donc moindre lorsque l'éthanol est utilisé, ce qui permet *a priori* de mieux fondre les particules. La viscosité et la tension de surface de l'éthanol sont également plus faibles que celles de l'eau ( $0,8 \text{ Pa.s}$  et  $25 \text{ mN.m}$  respectivement pour l'éthanol contre  $1 \text{ Pa.s}$  et  $73 \text{ mN.m}$  pour l'eau), ce qui va se traduire par des comportements différents vis-à-vis de l'atomisation.

Il a été par ailleurs observé que l'eau scinde le plasma en deux avec une injection mécanique (existence d'une zone froide) et empêche un bon traitement de la suspension, l'éthanol est alors préféré [53][54]. A l'inverse, des couches denses ont été obtenues avec une injection pneumatique et un solvant aqueux [50][62]. A ce solvant, un dispersant adéquat est systématiquement ajouté afin d'obtenir des suspensions dispersées et stables permettant ainsi d'assurer la reproductibilité du procédé et sa constance dans le temps. La viscosité et la tension de surface peuvent également être contrôlées soit avec la quantité de poudre utilisée pour Waldbillig *et al.* [50] soit avec des liants ou plastifiants tel que l'acétate de polyvinyle ou la glycérine pour Siegert *et al.*[64].

En ce qui concerne la poudre, une distribution resserrée avec des tailles supérieures à  $0,4 \mu\text{m}$  est préférée par Delbos *et al.* [69][70][71]. En effet, une distribution trop large ne permet pas d'assurer une homogénéité de traitement à toutes les particules. D'autre part, des particules trop fines risquent de se vaporiser dans le plasma et d'empêcher la bonne construction du dépôt. Enfin Fazilleau et Waldbillig *et al.* préconisent d'utiliser une suspension peu chargée en poudre [36][50]. Ce dernier nuance cette affirmation en proposant d'ajuster les paramètres plasma afin de pouvoir travailler avec une suspension plus chargée et ainsi diminuer le temps de projection, cette solution étant limitée par la puissance maximale que peut délivrer la torche utilisée [50].

L'importance de la maîtrise de la formulation est la conclusion majeure que nous avons tirée des travaux précédents et nous nous attarderons sur ce point au sous chapitre (I-5).

I-3.4. Mécanismes de traitement des précurseurs dans le plasma

Des mécanismes ont été proposés pour expliquer les phénomènes se produisant dans le plasma. Dans le cas de la projection de solutions, Karthikeyan *et al.* présentent le mécanisme suivant (Figure 11) : après fragmentation des gouttes dans le plasma, le solvant est d'abord évaporé, puis il y a condensation du précurseur et réaction de synthèse, suivie d'une phase de nucléation croissance des grains. Selon la concentration, le type de précipitation va alors différer : à faible concentration la précipitation a lieu en surface des gouttes, ce qui empêche la bonne pyrolyse des éléments et se traduit par des couches poreuses. A l'inverse, à forte concentration, la précipitation se fait en volume et les couches obtenues sont denses.

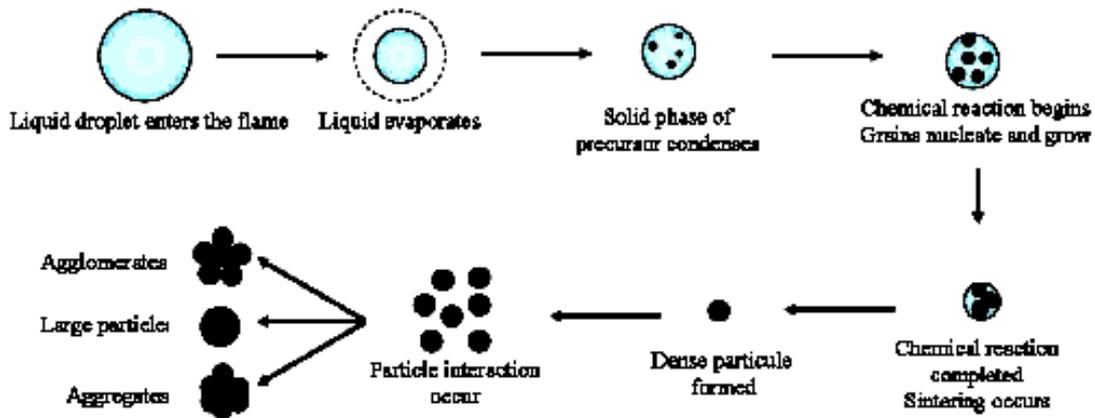


Figure 11 : Schéma de synthèse de particules par injection d'une solution de précurseurs dans un jet de plasma DC [58]

Ces nano particules sont fondues et accélérées, puis collectées sous forme d'un dépôt sur un substrat. Les dépôts issus de solutions aqueuses produisent des hydroxydes. Ils nécessitent un traitement thermique pour obtenir des dépôts d'oxydes. En l'absence de substrat, des nanopoudres sont alors produites. Par exemple les particules céramiques ainsi produites ( $Al_2O_3$ ,  $Mn_2O_3$ ,  $ZrO_2$ ,  $ZrO_2-Y_2O_3$ ) ont une taille comprise entre 1 et 150 nm.

Un mécanisme s'appliquant à la projection de suspensions a été proposé par Wittman-Tenèze [53][54]. De même qu'avec l'injection d'une solution, une première étape va être la fragmentation de la suspension puis la vaporisation du solvant, les particules contenues dans ces gouttelettes vont alors être fondues avant d'aller impacter sur le substrat (Figure 12).

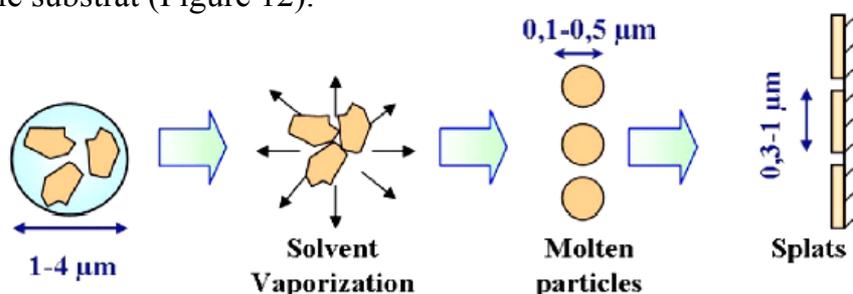


Figure 12 : Schéma des phénomènes impliquant les gouttes de suspension dans le plasma DC [53]

Ce mécanisme est basé sur l'hypothèse que la fragmentation et la vaporisation se font consécutivement. Les temps de fragmentation et de vaporisation pour des suspensions avec solvant alcool, calculés à partir de modèles simples par Wittman-Tenèze, sont en accord avec cette hypothèse. Les poudres ainsi obtenues vont être de tailles supérieures à celles obtenues par pyrolyse de solutions. Les tailles sont alors comprises entre 0,1 et 0,5  $\mu\text{m}$ .

Delbos a complété cette approche en y intégrant l'état de la poudre et son mode d'obtention. Un nouveau mécanisme plus complet a été proposé et est présenté Figure 13.

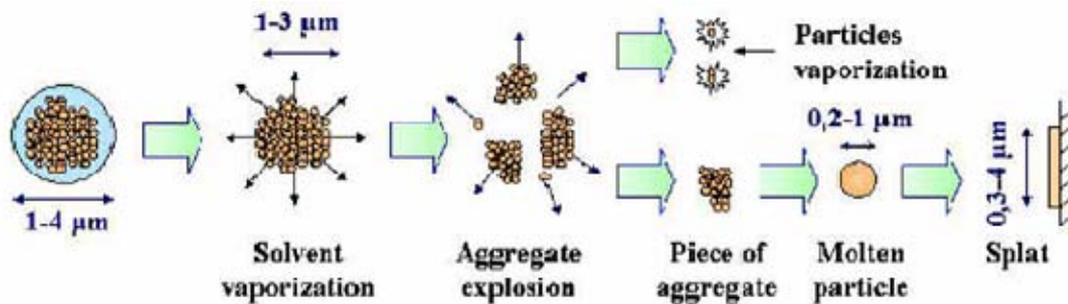


Figure 13 : Schéma des phénomènes impliquant les gouttes de suspension de poudre nanométrique Tosoh contenant des agrégats et des agglomérats de tailles comprises entre 0,1 et 3  $\mu\text{m}$  [48]

En utilisant une poudre obtenue par un procédé chimique (Tosoh 8Y) les agrégats peuvent exploser sous la pression imposée par la vaporisation du solvant. Les agrégats n'ayant pas explosé et donc trop gros pour fondre et s'écraser sur le substrat ne sont pas représentés. Les agrégats explosés vont se répartir en deux populations : une fine vaporisée et une plus grosse qui va fondre et participer à la construction du dépôt.

#### I-4. L'atomisation de liquides

Dans la projection plasma de liquides telle que nous l'avons développée au laboratoire, basée sur un injecteur pneumatique, le phénomène d'atomisation est complexe ; une première atomisation se produit au niveau de l'injecteur qui génère un aérosol de gouttes qui, dans un second temps, croise le jet des gaz plasmagènes lui-même à l'origine d'une seconde atomisation. Les mécanismes responsables de la nébulisation du jet liquide dans l'injecteur et ceux responsables de la fragmentation d'une goutte par un jet gazeux sont présentés dans les paragraphes suivants [72][74][75][76]. Dans l'injecteur pneumatique à nébulisation utilisé dans ces travaux, jets liquide et gazeux sont amenés co-axialement dans une buse dite bi-fluide à mélange interne.

##### I-4.1. Brisure d'un jet liquide assistée par un courant de gaz

Les expériences ont montré que tout jet liquide sortant d'un orifice, et s'épandant dans un milieu gazeux immobile sous forme d'un cylindre, ne reste pas lisse mais présente des ondulations et finit par se briser en gouttes. En effet, la tension de surface, qui est la tension existant à la surface de séparation de deux milieux (dans ce cas un liquide dans un gaz), exerce une force linéique dirigée orthogonalement au contour vers l'intérieur (c'est la force de capillarité). Lorsque la surface n'est pas plane mais présente une courbure, la tension de surface exerce aussi une pression sur le milieu vers lequel la courbure est dirigée (c'est la pression de Laplace). Cette tension de surface s'oppose donc à la création de surface et tend à minimiser celle-ci.

Cependant le cylindre est une forme instable vis-à-vis de la tension de surface. Ainsi pour tendre vers la stabilité, des ondulations de surface (dites instabilités temporelles) apparaissent, tendant à réduire l'aire du cylindre. Ces ondulations croissent le long du jet (instabilités spatiales) en s'éloignant de la sortie de la buse, jusqu'à fractionner le jet (Figure 14). Ces phénomènes furent analysés et théorisés par Plateau (1873) et Rayleigh (1879) d'où leur nom d'instabilités capillaires de Plateau-Rayleigh. La conservation du volume montre que les gouttes formées ont un diamètre environ deux fois plus grand que le diamètre du jet et qu'il existe toujours des gouttes satellites des gouttes principales. La partie du jet précédant le fractionnement est appelée longueur intacte [72].



Figure 14: Schéma de la brisure de Rayleigh d'un jet [72]

L'influence de la pression dynamique du gaz augmente avec l'augmentation de la vitesse du jet liquide. Ainsi, lorsque le jet de liquide est lancé avec une vitesse plus grande dans le milieu gazeux immobile, les forces de frottement et de pression à l'interface liquide-gaz produisent des oscillations. Ces perturbations provoquent des

torsions de la colonne de liquide qui, finalement conduisent à la formation de gouttes de la taille du diamètre de l'orifice de sortie du liquide. Augmenter encore la vitesse du jet liquide amène à un régime d'atomisation caractérisé par une distribution très large de la taille des gouttes. Dans ces conditions des doigts de liquide se créent à la surface du liquide qui se fractionnent ensuite en gouttes [73].

Dans le cas de l'injecteur bi-fluide où un courant gazeux souffle autour du jet liquide, le gaz d'atomisation transfère sa quantité de mouvement à la surface du jet liquide. Ceci cause distorsion et déstabilisation du jet qui entraînent sa rupture. Farago et Chigier ont proposé trois régimes (comportant des sous catégories) à partir de l'analyse d'un jet d'eau atomisé par un flux d'air co-courant [74]. Ces différents modes de brisure ont été discriminés à l'aide du nombre de Weber aérodynamique, représentant le rapport des forces cinétiques à celle de tension de surface :

$$We_G = \frac{\rho_2 (\Delta u)^2 d}{\sigma_1}$$

avec  $\rho_2$  la masse volumique du gaz,  $\sigma_1$  la tension de surface du liquide,  $\Delta u$  la différence de vitesse entre les deux phases et  $d$  le diamètre du filet liquide. Ce nombre de Weber est issu du rapport entre les forces de pression inertielles  $\rho_2(\Delta u)^2$  et les forces de pression de Laplace  $\sigma_1/d$ .

Les trois principaux régimes de désintégration du jet liquide par un courant gazeux sont dus à des instabilités d'ondes produites par des forces de capillarité et de surface et sont décrits selon le nombre de Weber aérodynamique (Figure 15) :

- $We_G < 25$  : la brisure est dominée par les effets de tension de surface et la taille des gouttes est de l'ordre du diamètre du jet, c'est la brisure de Rayleigh ;
- $25 < We_G < 70$  : il y a formation de membranes qui se gonflent sous l'effet du courant de gaz (instabilités de Kelvin-Helmholtz) avant de se briser en très fines gouttelettes avec de plus grosses gouttes sur les bords ;
- $We_G > 100$  : des fibres se forment à la surface du jet, sont arrachées par le gaz et se brisent selon le mécanisme Rayleigh.

Des pulsations dans la formation de l'aérosol de gouttes apparaissent lorsque les vitesses de liquide sont très faibles c'est-à-dire quand le rapport  $\frac{u_1 d_1}{\Delta u}$  est inférieur à  $13.10^3$  : le liquide est arraché par paquets, c'est le mode superpulsatoire. L'atomisation par courant de gaz donne alors naissance à des gouttes de tailles très variées [75].

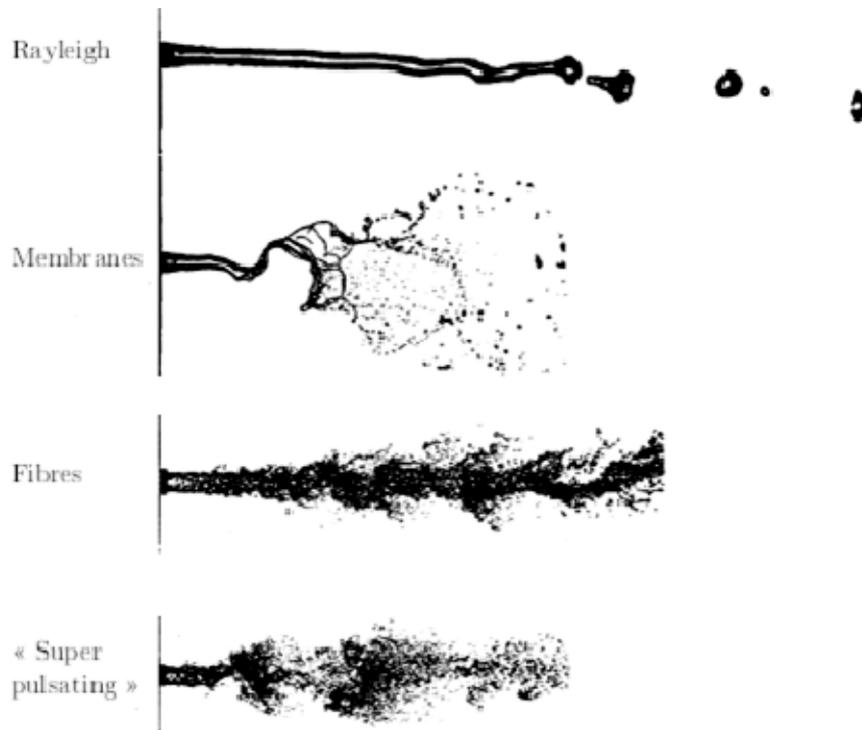


Figure 15 : Photos des de désintégration d'un jet liquide en fonction de  $We_G$ , Farago & Chigier, [74]

Ce classement ne prend en compte que la tension superficielle comme caractéristique du liquide. Cependant une viscosité importante empêche les perturbations dues au courant de gaz de se propager à l'intérieur du jet liquide. L'augmentation de la vitesse du liquide a le même effet. Afin de prendre en compte les paramètres vitesse et viscosité du liquide le nombre adimensionnel de Reynolds liquide est utilisé.

La définition du nombre de Reynolds pour le liquide, représentant le rapport des forces cinétiques à celle de viscosité, est :  $Re_L = \frac{\rho_1 u_1 d}{\eta_1}$ , avec  $\rho_1$ ,  $\eta_1$ ,  $u_1$  respectivement la masse volumique, la viscosité et la vitesse du liquide, et  $d$  le diamètre du jet liquide.

Le nombre de Reynolds a été associé au nombre de Weber pour créer une cartographie du type d'atomisation observé en fonction d'un couple  $(We_G, Re_L)$  par Farago et Chigier (Figure 16) [74].

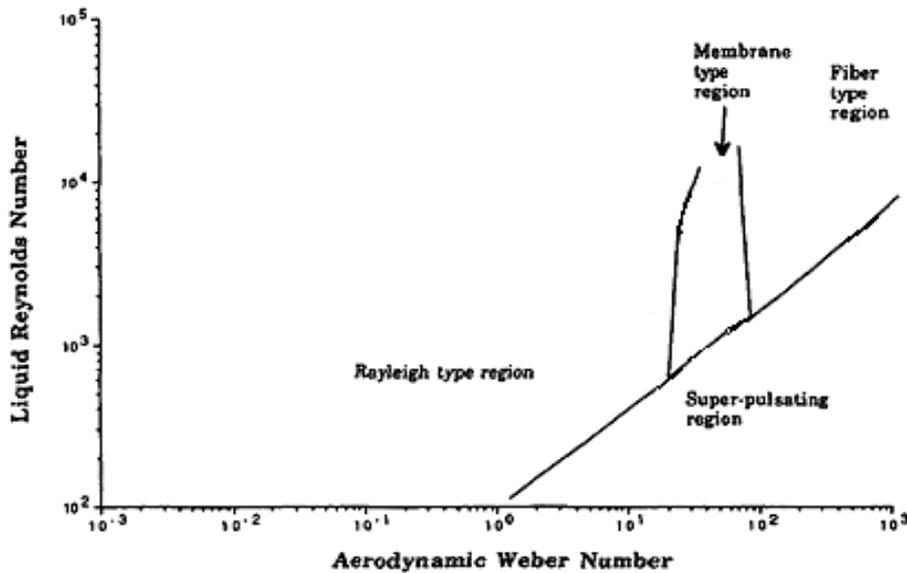


Figure 16 : Cartographie des modes de brisure d'un jet d'eau dans un courant d'air coaxial (selon Farago & Chigier, [72][74])

Lefebvre affirme que le facteur dominant en atomisation bi-fluide est la vitesse relative des jets de gaz et de liquide (air et fuel dans le cas de son étude, [76]). Des vitesses très élevées peuvent conduire à ce qui a été qualifié d'atomisation immédiate. Dans ces conditions il est admis que la viscosité du liquide et la densité de l'air n'ont pas d'effet sur la taille des gouttes de l'aérosol.  $\Delta u$ , la vitesse relative liquide-gaz, ALR le rapport des débits massiques du liquide et du gaz et  $\sigma$ , la tension de surface du liquide sont les trois facteurs qui affectent ce type d'atomisation. Cependant l'architecture des buses d'atomisation, en particulier l'angle d'impact du jet de gaz sur le jet de liquide modifie notablement les caractéristiques de l'aérosol.

#### I-4.2. Brisure d'une goutte assistée par un courant de gaz

Les gouttes sont des objets stables dans une atmosphère immobile puisque leur forme ronde permet d'en minimiser la tension de surface. Lors de l'injection pneumatique de suspension dans un plasma, l'aérosol de gouttes généré par atomisation bi-fluide croise le jet des gaz plasmagènes. Une atomisation, souvent qualifiée de secondaire, se produit alors. Il faut l'apport d'une force extérieure de cisaillement pour effectuer cette seconde atomisation, ici sous la forme d'un courant de gaz à très grande vitesse (supérieure à  $1000 \text{ m.s}^{-1}$ ).

Une goutte subit naturellement la pression de Laplace (vue précédemment) qui tend à conserver le volume sous forme sphérique. Lorsque cette goutte est placée dans un courant de gaz elle est soumise à une force de traînée aérodynamique dépendant du coefficient de traînée, de la surface de la goutte et de la différence de vitesse entre la

goutte et le courant de gaz. La goutte se brise lorsque la pression inertielle est suffisamment forte c'est-à-dire lorsque le nombre de Weber dépasse une valeur critique, établie à partir d'une analyse quantitative des forces en présence. Avec la même démarche que dans le cas d'un jet liquide, le nombre de Weber est donc utilisé pour classifier les différents modes de brisure d'une goutte dans un courant de gaz (Figure 17) :

- $12 < We_G$  : la goutte vibre sous l'effet du gaz et entre en résonance avant de se briser ;
- $12 < We_G < 50$  : la goutte s'aplatit puis s'allonge sous la forme d'un sac, lorsque celui ci perce en un point la goutte se désintègre ;
- $50 < We_G < 100$  : très similaire au mode précédent, il se crée en supplément un jet liquide au centre qui se brise avec retard ;
- $100 < We_G < 350$  : des lames de liquide sont arrachées à la surface de la goutte aplatie qui se brisent ensuite finement ;
- $350 < We_G$  : des vagues se créent à la surface du liquide puis sont emportées par le courant de gaz.

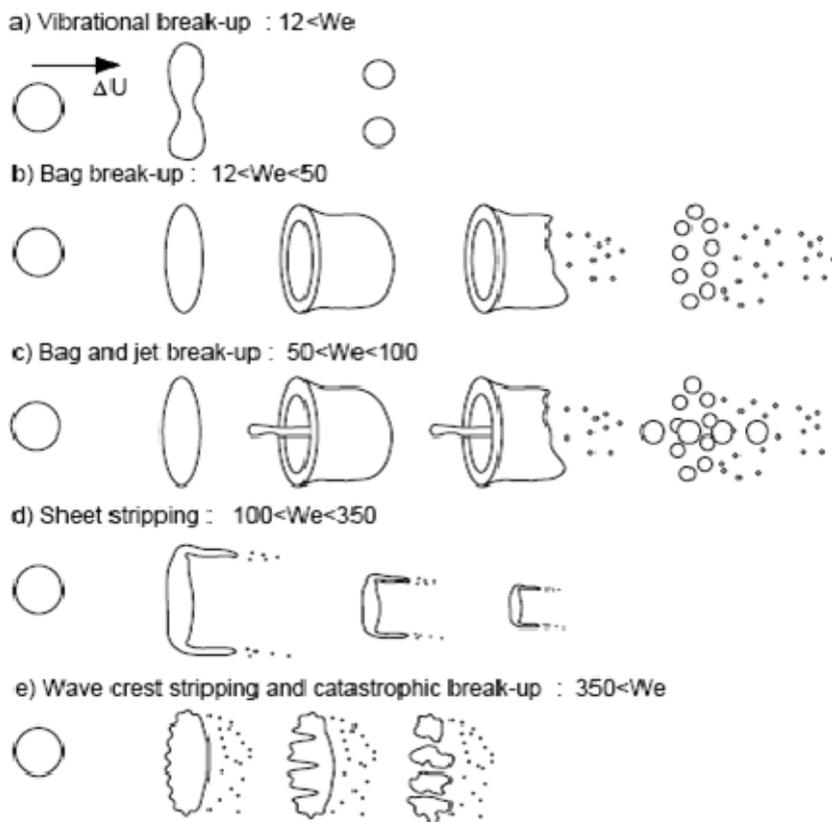


Figure 17 : Modes de désintégration d'une goutte dans un courant de gaz en fonction de  $We_G$ , (selon Pilch&Erdman, [72])

Dans le cas d'un injecteur mécanique qui délivre un train de gouttes individuelles, il est possible de calculer un nombre de Weber critique (au-delà duquel il y a brisure). Ce nombre de Weber critique est atteint lorsque la force due à la tension de surface du liquide  $F_{TS}$  (empêchant la brisure) et la force de traînée aérodynamique

$F_A$  sont en équilibre. Les expressions de chacune de ces forces et du nombre de Weber critique sont données ci après:

$$\left. \begin{aligned} F_{TS} &= \Pi d \sigma_1 \\ F_A &= \frac{\Pi}{8} d^2 \rho_2 (\Delta u)^2 C_D \end{aligned} \right\} \sigma_1 = \frac{\rho_2 (\Delta u)^2 d C_D}{8} \text{ soit } W_c = \frac{8}{C_D}$$

avec  $\sigma_1$  la tension de surface du liquide,  $d$  le diamètre de la goutte,  $\rho_2$  la masse volumique du gaz,  $\Delta u$  la différence de vitesse entre la goutte et le gaz et  $C_D$  le coefficient de traînée [36].

Les expressions du diamètre critique  $d_{crit} = \frac{8\sigma_1}{C_D \rho_2 (\Delta u)^2}$  et de la vitesse relative critique  $\Delta u_{crit} = \sqrt{\frac{8\sigma_1}{C_D \rho_2 d}}$  peuvent être également calculées. Ils sont donc directement liés à la tension superficielle du liquide et font intervenir la viscosité à travers le coefficient de traînée. Ces deux caractéristiques du liquide semblent donc avoir une influence notable sur la taille des gouttelettes finales.

Dans le cadre de ce travail où un injecteur pneumatique bi-fluide est utilisé, c'est un aérosol de gouttes qui subit l'effet du flux de gaz plasmagènes. D'autres phénomènes vont alors intervenir après l'atomisation secondaire (ou fragmentation) tels que des phénomènes de collision et de vaporisation.

I-5. Les suspensions

Comme cela fut décrit dans la partie précédente, la viscosité et la tension de surface régissent en partie l'atomisation d'un liquide par un gaz. Ces deux caractéristiques dépendent de la formulation de la suspension. D'autre part la stabilité des suspensions est un aspect important pour la fiabilité et la reproductibilité du procédé.

I-5.1. Description de l'interface oxyde/solution

Considérons un oxyde  $M_xO_y$ ,  $M^{(2y/x)^+}$  étant le cation métallique. L'ionisation de la surface des particules d'oxyde dans le solvant modifie la distribution des ions dans le liquide. Pour décrire précisément l'interface oxyde / solution, le modèle le plus efficace reste celui de la triple couche qui prend en compte l'influence de la force ionique sur la charge électrique de surface des particules (Figure 18).

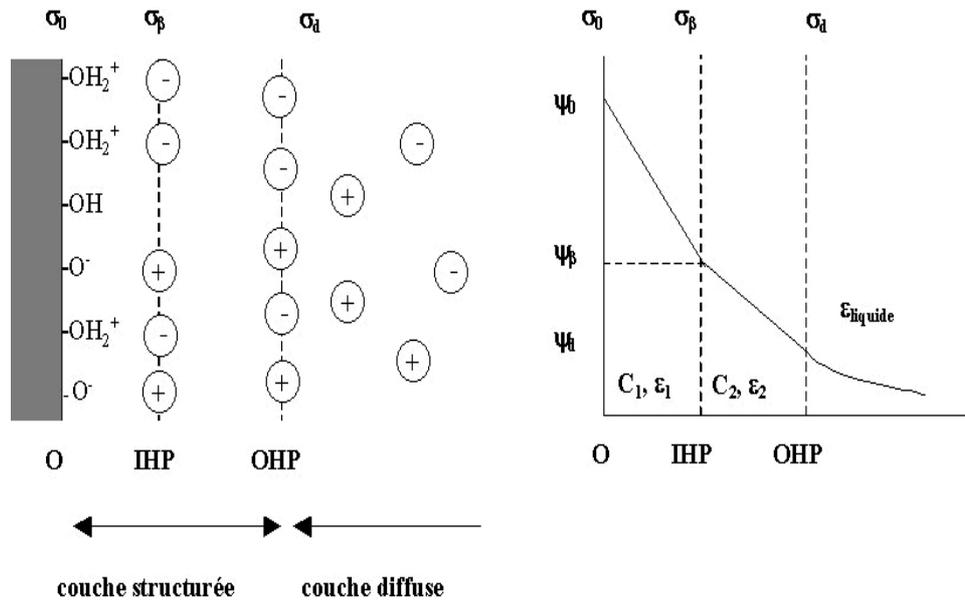


Figure 18 : Représentation de l'interface oxyde / solution (distribution des espèces chargées et variation du potentiel en fonction de la distance à la surface)

Les groupements  $M-OH_2^+$  et  $M-O^-$  sont localisés dans un plan moyen noté 0, assimilé à la surface de la particule. Certains ions présentent une affinité particulière pour la surface et développent des interactions spécifiques avec les groupements hydroxyles. Cette adsorption spécifique des ions va affecter la charge de surface de l'oxyde.

Les ions spécifiquement adsorbés sont localisés dans une première couche compacte qui constitue une zone du solvant très fortement structurée (couche de Stern). Il leur est assigné un plan moyen  $\beta$ , identifié comme le plan interne de

Helmholtz (IHP). La distance entre le plan IHP et le plan 0 est de l'ordre du rayon ionique des ions adsorbés.

La neutralité est assurée par une seconde couche (couche diffuse de Gouy et Chapman), constituée d'ions du solvant distribués sous l'action combinée des interactions électrostatiques et de l'agitation thermique. Le plan dit externe de Helmholtz (OHP) constitue la limite de la zone structurée du solvant.

La zone électriquement perturbée s'étend sur une dizaine de nanomètres. Son épaisseur dépend fortement de la concentration et de la charge des ions de l'électrolyte. Plus la charge et la concentration sont élevées, plus la couche diffuse est comprimée. L'épaisseur de la couche de Stern est appelée longueur de Debye-Hückel, son ordre de grandeur est égal à quelques nanomètres [77].

### I-5.2. Dispersion des suspensions

Les interactions entre particules sont décrites par une énergie potentielle  $E_{pT}$  (T pour total), qui se décompose en deux termes :  $E_{pT} = E_{pA} - E_{pR}$  où  $E_{pA}$  est l'énergie potentielle d'attraction qui trouve son origine dans les forces de Van der Waals, et  $E_{pR}$  l'énergie potentielle de répulsion qui est le résultat d'une combinaison de forces électrostatiques et stériques (auxquelles sont attribuées respectivement  $E_{pRe}$  et  $E_{pRs}$ ) [76][77][78].

La répulsion électrostatique résulte de la formation de la double couche chargée autour des particules plongées dans un solvant polaire. Elle est décrite par la théorie DLVO (Derjaguin, Landau, Verwey, Overbeek) et dépend essentiellement de la constante diélectrique du solvant. C'est pourquoi cette répulsion dans les solvants organiques, mêmes polaires, est moins importante que dans l'eau qui est le solvant possédant la plus haute constante diélectrique et qui contient une forte concentration d'ions.

Les forces électrostatiques résultent de l'interaction des doubles couches électriques à la surface des particules. Elles sont répulsives entre des particules de même charge. Ce phénomène peut être accentué par l'introduction de composés ioniques en solution. Dans les solvants polaires cette méthode se traduit par l'emploi de dispersants sous forme de polyélectrolytes. Le processus est alors sensiblement différent. Il se déroule en trois étapes :

1. adsorption du dispersant
2. dissociation de ces molécules par réaction acido-basiques avec la surface
3. désorption d'une partie des molécules de surface faisant ainsi apparaître une charge.

Enfin, plus la constante diélectrique du solvant est faible, plus  $E_{pRe}$  va être faible et donc ce type de stabilisation inefficace [77][79].

Dès lors il est possible d'utiliser un autre type de dispersion : la stabilisation stérique. Elle est due à l'adsorption à la surface de la particule de longues chaînes de polymères non ioniques qui s'étendent dans la phase liquide. Les chaînes de polymères se déploient dans le solvant et la particule s'entoure d'un réseau de macromolécules qui servent d'écran, empêchant ainsi le rapprochement et donc l'agglomération des particules entre elles (Figure 19).

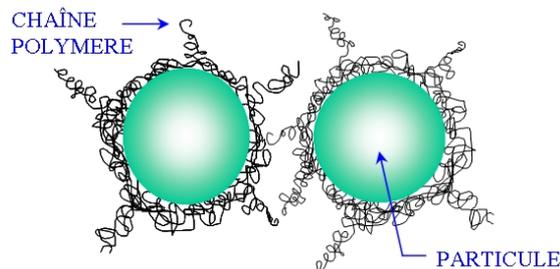


Figure 19 : Principe de la stabilisation stérique

Les suspensions stabilisées stériquement possèdent en outre une propriété intéressante : elles sont thermodynamiquement stables.

Ce type de répulsion est moins compris que le précédent. Cependant il a été établi que pour obtenir une stabilisation stérique pure, il faut que deux conditions soient vérifiées :

- un ancrage fort de la molécule de dispersant à la surface de la particule
- une extension de la chaîne suffisamment longue dans le solvant pour assurer une distance minimale entre les particules de 10 à 20nm.

Les molécules de dispersant se présentent donc sous la forme d'une tête "d'accrochage" de nature nucléophile (par exemple un groupement acide, alcool, amine...) au bout d'une longue chaîne carbonée qui s'étend dans le solvant.

L'adsorption des molécules de dispersant à la surface des particules est donc un facteur essentiel de la stabilisation stérique. Quatre mécanismes d'accroche sont postulés :

- l'échange de ligand : le métal agissant comme un acide de Lewis échange un groupe hydroxyle contre la molécule de dispersant (particulièrement efficace avec des groupes chélatants):  $M - OH + H - D \leftrightarrow M - D + H_2O$
- l'interaction ionique : après réaction acido-basique avec la surface la molécule de dispersant chargée reste à la surface à cause des interactions ioniques :  $H - D + HO - M \leftrightarrow H_2D^+ + ^-O - M$
- la liaison hydrogène : elle se forme entre un hydrogène de surface et un atome du dispersant avec une paire d'électron libre (comme un oxygène, ou un azote) :  $M - O - H + |B - D \leftrightarrow M - O - H \Lambda |B - D$
- l'adsorption chimique : le dispersant réagit avec la surface créant ainsi une liaison covalente et une nouvelle molécule, les halogénures de silanes sont des molécules type utilisées dans ce but :  $M - OH + X - SiR_3 \leftrightarrow M - O - SiR_3 + HX$

Enfin, il est possible de combiner les deux types de stabilisation lorsque de longues chaînes de polymères permettent d'apporter une charge de surface à la particule. Il s'agit alors de mécanisme mixte stérique/électrostatique ou de mécanisme électro-stérique [77][78].

Dans le cas de la zircone yttrée, le point isoélectrique (pH pour lequel les charges de surface se compensent, la surface est considérée "neutre") est compris entre 5 et 6. Il dépend non seulement du matériau mais aussi de l'état de surface des particules (impuretés de surface,...). Au dessus de ce pH, les particules sont chargées négativement et en dessous positivement. Plus le pH de la suspension est éloigné du PIE, plus la charge des particules sera importante et donc plus leur répulsion électrostatique sera importante, ce qui augmentera la stabilité de la suspension [80]. Cependant la répulsion électrostatique naturelle des particules suffit rarement à stabiliser les suspensions de zircone yttrée, des additifs sont alors employés : par exemple des électrolytes [77], ou des dispersants de type électro-stérique comme des polyélectrolytes [81].

Cependant lors de la mise en forme des poudres de YSZ, l'utilisation de solvants organiques est également courante (afin de faciliter le séchage comme dans le cas du tape casting). Ces solvants sont alors classés en deux catégories : polaire ou non polaire. Lorsque le solvant est polaire, le dispersant utilisé est de type électro-stérique, comme un polyester de phosphate [82][83]. Dans le cas d'un solvant peu polaire, le mécanisme de stabilisation recherché est purement stérique, les dispersants sont alors des molécules peu polaires telles que des esters poly insaturés [78][82].

### I-5.3. Relations caractéristiques physico-chimiques/formulation

#### *I.5.3.a. Description de la viscosité*

La rhéologie décrit la réponse des matériaux à une contrainte ou à une déformation appliquée. De nombreux matériaux, comme les suspensions concentrées, se caractérisent par une réponse à la fois élastique et visqueuse, c'est à dire par un comportement viscoélastique. La viscosité représente quant à elle la résistance opposée au glissement de deux couches de substances proches l'une de l'autre sous l'effet d'une contrainte appliquée dans leur plan. La viscosité dynamique  $\eta$  (N.s.m<sup>-2</sup>) représente la résistance à l'écoulement d'un fluide.

La capacité d'écoulement d'un fluide est traduite par une courbe appelée rhéogramme dans laquelle la contrainte de cisaillement est reportée en fonction du gradient de vitesse de cisaillement comme le montre la Figure 20, plusieurs comportements peuvent être observés.

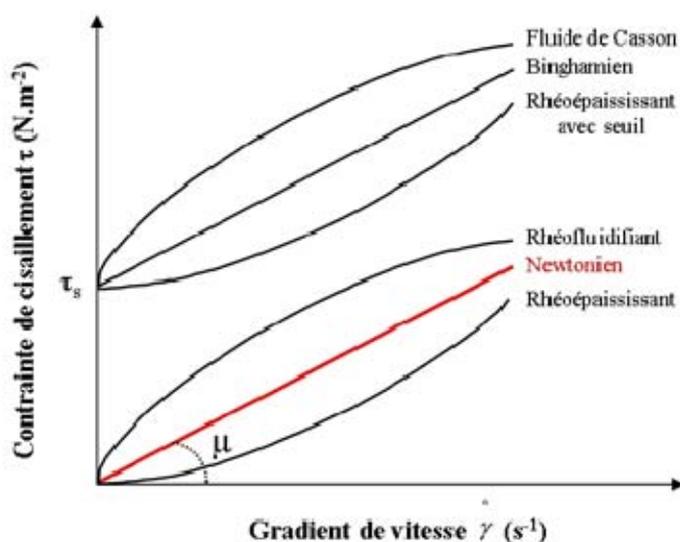


Figure 20 : Représentation schématique des différents comportements rhéologiques

Les fluides Newtoniens présentent un comportement idéal : une relation linéaire entre la contrainte de cisaillement et le gradient de vitesse. La viscosité apparente d'un fluide rhéofluidifiant diminue avec le cisaillement. Ce comportement, fréquent avec les céramiques, est généralement dû à l'orientation des particules, et des chaînes polymériques (auxiliaires organiques de mise en forme) dans le sens de l'écoulement, ce qui réduit la résistance à l'écoulement. A l'inverse, la viscosité apparente d'un fluide rhéoépaississant augmente avec le cisaillement. Cette situation n'est pas favorable pour l'injection de la suspension dans l'écoulement plasma.

Enfin les fluides plastiques ne s'écoulent qu'à partir d'une contrainte seuil. C'est le cas des suspensions présentant une structure tridimensionnelle avec des liaisons fortes entre particules. Le seuil d'écoulement correspond à la contrainte nécessaire pour rompre cette cohésion. Ces fluides se divisent en trois catégories ayant les mêmes comportements que précédemment une fois passée la contrainte seuil.

### 1.5.3.b. Viscosité d'une suspension céramique

La viscosité de suspensions extrêmement diluées est généralement très proche de celle du liquide seul [77]. Leur comportement rhéologique, par extension, peut être assimilé à celui d'un fluide newtonien.

Cependant, des suspensions plus concentrées peuvent adopter un comportement différent dépendant du type d'interaction entre les particules présentes. En effet les systèmes colloïdaux ont une réponse viscoélastique et leur comportement est déterminé par la balance entre trois forces : la diffusion brownienne, l'interaction hydrodynamique (due au mouvement appliqué au liquide) et les forces interparticulaires. Quatre systèmes rhéologiques peuvent alors être distingués : les suspensions dites de 'sphères dures', les suspensions stabilisées électrostatiquement, les suspensions stabilisées stériquement et les suspensions floculées [79].

### I.5.3.b.1. Suspensions de 'sphères dures'

Dans le cas des suspensions de 'sphères dures', les interactions particulières sont très faibles. Le comportement rhéologique des suspensions dépend alors de l'interaction hydrodynamique et de la diffusion brownienne, un schéma en est donné Figure 21.

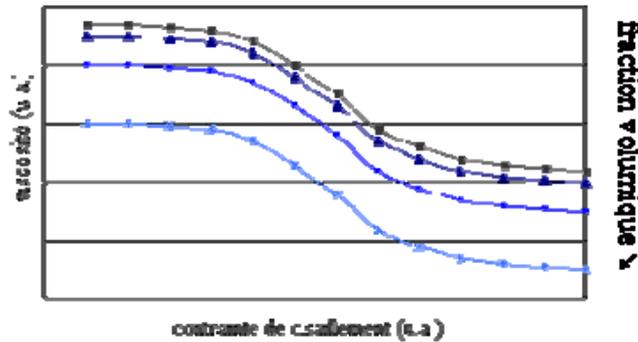


Figure 21 : Schéma du comportement rhéologique des suspensions de 'sphères dures'

Il y a trois zones : à faible contrainte de cisaillement les particules sont distribuées au hasard, la viscosité est dominée par la diffusion brownienne et est très forte. Lorsque la contrainte augmente, les particules commencent à s'arranger en plans glissant les uns par rapport aux autres ; dans cette zone intermédiaire la viscosité diminue. Dans la troisième zone, c'est l'interaction hydrodynamique qui est prédominante : les plans formés précédemment glissent librement les uns sur les autres, la viscosité est donc très faible [79]. Enfin plus la fraction volumique augmente, plus les courbes sont déplacées vers les plus hautes viscosités jusqu'à une fraction limite de 60% qui correspond à un comportement solide [77].

### I.5.3.b.2. Suspensions stabilisées électrostatiquement

L'interaction principale est alors celle de la double couche (cf. I-5.1). Trois paramètres vont alors déterminer le comportement des suspensions : la fraction volumique, le rayon des particules et la concentration d'électrolytes. La fraction volumique a toujours la même influence : plus elle est grande, plus la viscosité est importante du fait d'une plus grande friction entre les particules [76][77].

Les deux autres paramètres influencent l'épaisseur de la double couche par rapport à la taille de la particule. Lorsque le rayon de la particule augmente et que le milieu ne change pas, le rapport de l'épaisseur de la double couche sur le rayon diminue. De même il diminue lorsque la concentration en électrolyte augmente [79].

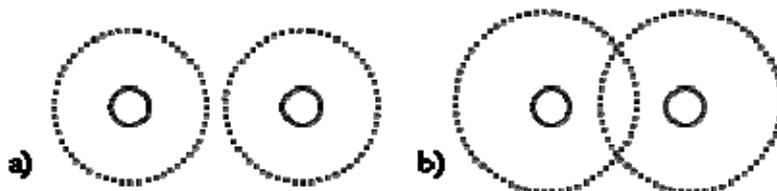


Figure 22 : Schéma des interactions des particules entourées d'une double couche

Par exemple, deux particules qui n'interagissaient pas (Figure 22-a) se retrouvent en contact lorsque la double couche augmente de 20% ((Figure 22-b). La probabilité d'interactions augmentant, le comportement devient élastique et la viscosité est d'autant plus grande [79].

#### I.5.3.b.3. Suspensions stabilisées stériquement

Deux types de dispersant se distinguent : les chaînes courtes et/ou adsorbées en surface des particules sur toute leur longueur et les chaînes plus longues s'étalant dans le solvant. Dans le premier cas, les chaînes adsorbées diminuent les interactions interparticulaires et le système se comporte alors comme une suspension de sphères dures.

Dans le deuxième cas, l'évolution de la viscosité va être comparable à ce qui est observé dans le cas I.5.3.b.2. L'augmentation de la fraction volumique va se traduire par une interaction interparticulaire augmentée. Cependant les interactions de bouts de chaîne sont plus faibles. La viscosité n'augmente que lorsque les particules sont suffisamment proches pour que les interactions entre les chaînes polymériques soient importantes. La viscosité va donc être plus faible que pour une suspension stabilisée électrostatiquement de même fraction volumique.

#### I.5.3.b.4. Suspensions floculées

C'est le cas le plus difficile parmi les comportements car ces suspensions ne sont pas stables. La situation n'étant pas à l'équilibre, les interprétations sont uniquement qualitatives. Une suspension floculée peut donner lieu à un comportement de type plastique. Un floc se comporte tout d'abord comme une particule seule jusqu'à ce que la contrainte de cisaillement soit suffisante pour briser les flocs. La viscosité chute alors brutalement [79].

#### I.5.3.b.5. Influence des additifs

L'ajout de dispersant diminue les interactions interparticulaires. Comme cela a été décrit précédemment, la viscosité diminue donc pour une fraction volumique constante. Plus la dispersion est efficace, plus les interactions sont faibles et donc plus la viscosité est faible [77]. C'est pourquoi il est souvent fait usage des courbes viscosités - contraintes de cisaillement pour détecter les quantités optimales de dispersant.

Enfin l'ajout de plastifiant ou de liant tend à augmenter la viscosité. Deux mécanismes sont proposés. Pour le premier, les molécules ajoutées peuvent fabriquer des ponts si elles s'accrochent simultanément à deux particules. Les interactions

interparticulaires sont alors augmentées et la viscosité augmente. Le deuxième mécanisme s'applique lorsqu'il y a déplétion entre deux particules. Cette déplétion va rapprocher les particules entre elles, augmenter les interactions et donc la viscosité.

### *1.5.3.c. Description de la tension de surface*

La tension superficielle, ou énergie d'interface, ou énergie de surface, est la tension qui existe à la surface de séparation de deux milieux. Au sein d'un fluide (liquide ou gaz), les molécules exercent entre elles des forces d'attraction ou de répulsion : force de Van der Waals (attraction), force électrostatique (attraction ou répulsion). Elles sont qualifiées de « forces intermoléculaires ».

Dans un corps pur liquide, composé d'un seul type de molécules, les molécules s'attirent (sinon, elles ne formeraient pas une phase). Au sein du liquide, chaque molécule subit les différentes forces intermoléculaires : la résultante des forces est nulle. Dans le vide, une molécule ne subit pas de force d'attraction. Donc, à la frontière liquide/vide, les molécules sont attirées côté liquide mais pas côté vide ; la résultante des forces s'exerçant sur les molécules de la surface est donc dirigée vers l'intérieur du liquide. Ceci tend la surface. Dans le cas d'une interface liquide/vide, c'est donc un effet au sein d'un liquide qui amène la surface à se déformer comme une membrane élastique. Mais il existe en surface du liquide une pression de vapeur saturante. Si celle-ci est faible, le liquide est soumis à une faible compression, et les molécules de la surface sont également soumises à une faible attraction de la part de leurs paires de la phase gazeuse ; mais la densité du gaz étant très inférieure à celle du liquide, cette attraction est négligeable.

Lorsque le liquide est au contact d'un gaz, le phénomène est similaire. Le liquide est soumis à la pression du gaz, et les molécules à la surface du liquide sont soumises à l'attraction ou à la répulsion de la part des molécules du gaz. Du fait de la faible densité du gaz par rapport au liquide, en général cette dernière contribution est négligée. La forme de la surface résulte donc de l'équilibre entre la pression du gaz, l'attraction par l'intérieur du liquide, et le poids si l'on est en présence de pesanteur.

### *1.5.3.d. Tension de surface des suspensions céramiques*

La tension de surface constitue donc un paramètre important dans la projection de gouttelettes de suspension puisque c'est cette propriété qui va dicter la propulsion du liquide à s'atomiser (une faible tension superficielle permet de former des gouttes plus fines). La majorité des liquides organiques et inorganiques a une tension superficielle entre 15 et 50 mN/m.

Dans le cas de l'eau, la tension de surface  $\sigma$  prend une valeur élevée de 73 mN/m à 20°C, en raison des fortes interactions intermoléculaires associées aux liaisons hydrogènes. Les principaux facteurs susceptibles d'affecter la valeur de

tension superficielle d'un liquide sont la température et la présence d'espèces dissoutes ou solides. La tension de surface  $\sigma$  décroît avec la température jusqu'à une valeur critique  $T_{CR}$  qui dépend de la nature de ce liquide.

L'influence d'espèces solides dissoutes ou non dans un liquide peut être résumée ainsi : la tension superficielle dépend de la différence de concentration en soluté entre la surface et le volume d'une goutte de ce liquide (Figure 23).

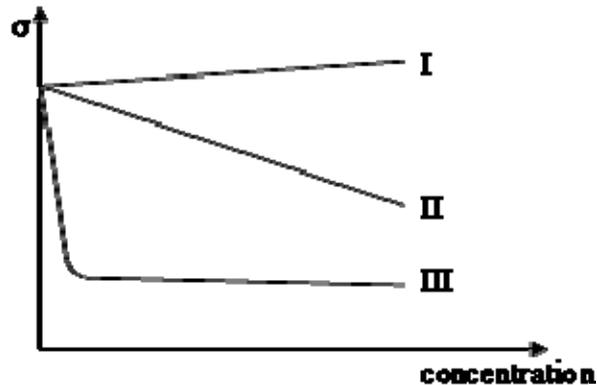


Figure 23 : Types de variation de la tension superficielle en fonction de la concentration en soluté

La majorité des sels inorganiques donne lieu à un effet de légère croissance de  $\sigma$  avec la concentration (courbe I, Figure 23). Ce phénomène peut être expliqué par le fait que l'attraction entre cations et anions du sel dissous est plus forte dans le volume de la goutte de liquide que dans la couche superficielle. Cela donne lieu à une moindre concentration d'ions dans cette couche superficielle et par conséquent, permet une légère augmentation de  $\sigma$  avec la concentration.

Une surconcentration de soluté à la surface entraîne une diminution de la tension : un cas extrême pour l'eau est celui des savons, constitués de molécules organiques dotées d'une extrémité hydrophile et d'une extrémité hydrophobe : les molécules tendent à s'accumuler à la surface de la goutte pour orienter leur extrémité hydrophobe vers l'extérieur (gaz). Dans ce cas, plus la concentration en savon augmente plus la tension  $\sigma$  diminue (courbe II, Figure 23). Enfin, dans le cas des molécules les plus "tensioactives", une brusque décroissance de  $\sigma$  se produit suivie d'une stabilisation à partir d'une concentration critique, dite concentration critique de micelles (CMC) (courbe III, Figure 23).

## Conclusion

Un des obstacles à une plus large diffusion des SOFC sur le marché est leur coût prohibitif. L'objectif de cette thèse est de contribuer à lever un de ses verrous technologiques : la fabrication rapide et à coût réduit d'un électrolyte par un procédé permettant par ailleurs de produire une cellule SOFC complète. Après une revue des matériaux et procédés existants, il a été choisi de faire des couches de zircone yttrée par projection de suspensions. La zircone yttrée n'est certes pas le matériau ayant la plus faible conductivité ionique entre 600 et 800°C, mais le fait de réduire son épaisseur (inférieur à 50  $\mu\text{m}$ ) permettrait à l'électrolyte en YSZ d'atteindre les performances ciblées. En outre son coût en fait un matériau de choix.

Quant à la projection de suspensions, elle semble un procédé prometteur pour la production rapide de couches minces et denses. Ce procédé fait intervenir trois principaux domaines : le plasma, l'atomisation et les suspensions. L'étude bibliographique a mis en valeur les interactions entre l'atomisation et les caractéristiques physico-chimiques des suspensions. L'atomisation intervenant également dans le plasma, les trois domaines sus cités sont étroitement liés. Une partie du travail de thèse a donc été dévolue à l'étude de ces interactions.

## Chapitre II - Techniques expérimentales

II-1.	Moyens d'élaboration.....	53
II-1.1.	Elaboration des suspensions.....	53
II-1.2.	Système d'injection.....	55
II-1.3.	Elaboration des dépôts .....	56
II-2.	Moyens de caractérisations .....	57
II-2.1.	Caractérisations des suspensions.....	57
II.2.1.a.	Evaluation de la sédimentation .....	57
II.2.1.b.	Mesures de tension de surface.....	58
II.2.1.c.	Mesures rhéologiques .....	59
II.2.1.d.	Mesures des distributions granulométriques .....	60
II-2.2.	Caractérisations de l'injection et de la projection .....	60
II.2.2.a.	Mesures de taille de gouttes/particules en vol.....	60
II.2.2.b.	Collecte de lamelles .....	61
II.2.2.c.	Vitesses et températures moyennes des particules en vol .....	62
II-2.3.	Caractérisations des dépôts .....	63
II.2.3.a.	Caractérisation des phases des dépôts.....	63
II.2.3.b.	Caractérisation microstructurale des dépôts.....	63
II.2.3.c.	Caractérisation électrochimique des dépôts [92].....	64



## II-1. Moyens d'élaboration

### II-1.1. Elaboration des suspensions

La poudre utilisée pour cette étude est de la zircone yttrée dopée à 8% en masse (YPSZ, pour Ytria Partially Stabilised Zirconia), fournie par Saint Gobain (Ceramic Materials, Le Pontet, France), de diamètre moyen 0,3  $\mu\text{m}$  (mesuré avec un granulomètre à diffraction laser Mastersizer 2000, Malvern Instruments, France, Figure 24) et de surface spécifique de 6,7  $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ , déterminée par la méthode BET à l'azote. Ce pourcentage de dopant (données Saint Gobain) permet d'obtenir la phase métastable tétragonale  $t'$  qui se caractérise par de bonnes propriétés thermomécaniques.

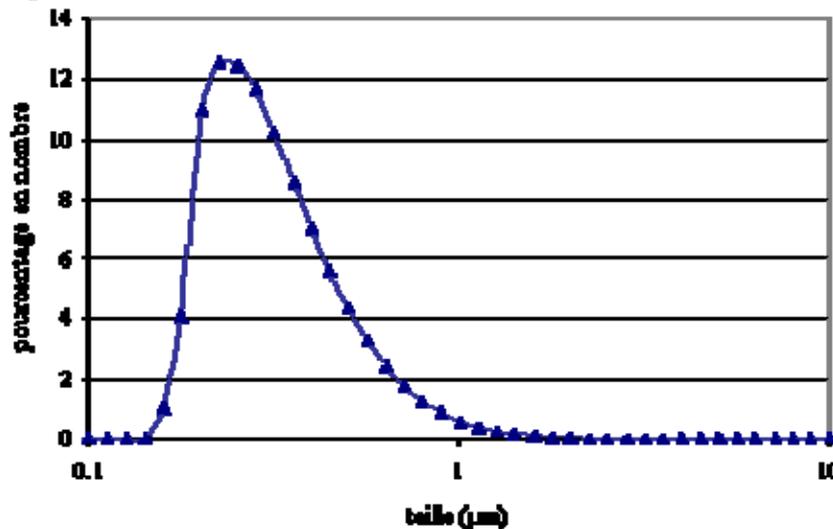


Figure 24 : Distribution granulométrique de la poudre Saint Gobain utilisée dans les suspensions

Le premier solvant sélectionné a été le méthanol en raison de sa faible température de vaporisation (65°C). En effet, plus le solvant se vaporise vite, plus les particules en suspension vont être chauffées rapidement et donc mieux fondues [54]. C'est pour la même raison que le mélange MEK/EtOH a été choisi : moins toxique, le choix de l'azéotrope permet en outre de diminuer la température de vaporisation de l'éthanol seul. Cependant de précédents travaux ont montré que les dépôts obtenus avec des suspensions aqueuses sont relativement denses [62]. De plus, les aspects toxicité et propreté vis-à-vis de l'environnement plaident en sa faveur. Enfin l'utilisation d'eau distillée permet d'obtenir des caractéristiques physico-chimiques différentes, en particulier en ce qui concerne la tension de surface.

Trois solvants ont donc été utilisés : l'eau distillée, le méthanol Normapur et un mélange azéotropique d'éthanol Normapur et méthyléthylcétone Rectapur, avec respectivement 34% et 66% en masse de chaque solvant, solvants organiques commercialisés par Prolabo-VWR (Fontenay sous Bois, France).

Les dispersants ont été choisis en fonction du solvant utilisé : dans le cas du méthanol, le dispersant Solsperse 20000® (de la société Noveon devenue Lubrizol Advanced Materials, Cleveland, USA) a été choisi d'après une étude comparant

différents dispersants [78]. Il est constitué de longues chaînes polymériques compatibles avec le solvant se terminant par un unique groupement d'ancrage (diéthylaminoethanol). Le produit se présente sous la forme d'un liquide jaune transparent très visqueux [84][85]. Dans le cas du mélange MEK/EtOH, le dispersant sélectionné est le Beycostat C213 de la société Ceca (La Garenne Colombes, France) [86]. Il est composé à 50% d'un monoester et à 50% d'un diester et se présente sous la forme d'un solide gélatineux beige. Enfin, pour l'eau distillée, le dispersant choisi est le P90 (Coatex, Genay, France), polyacrylate d'ammonium (PAA-NH<sub>4</sub>) de masse molaire comprise entre 7000 et 8000 g.mol<sup>-1</sup>.

De même que pour les dispersants, les autres adjuvants ont été choisis en fonction du solvant constitutif de la suspension. Pour les solvants organiques, le plastifiant est un polyéthylène glycol de masse molaire 10 000 g.mol<sup>-1</sup> (Fluka). Le plastifiant pour les suspensions aqueuses est un alcool polyvinylique soluble dans l'eau, commercialisé par Rhodia (Paris La Défense, France).

La procédure de mise en suspension se fait comme suit : le solvant et les adjuvants sont mélangés sous agitation magnétique jusqu'à obtention d'un liquide homogène, la poudre est alors ajoutée et l'agitation est conservée pendant au minimum trente minutes. Enfin la suspension est agitée par ultrasons avec une puissance de 60 W afin de finir de désagréger les particules. Le temps d'utilisation des ultrasons a été déterminé après une étude en sédimentation sur une suspension de zircone yttrée dans du méthanol sans adjuvant (Figure 25).

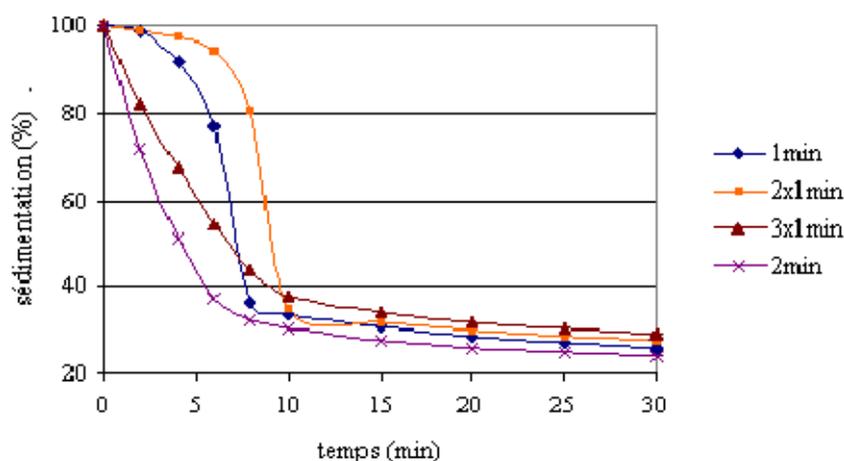


Figure 25 : Sédimentation de suspensions YPSZ/MeOH chargée à 20 % en masse pour différents temps d'agitation par ultrasons

L'utilisation de 1 et 2x1 minutes d'ultrasons permet d'améliorer la stabilité de la suspension sur un court laps de temps. Les particules ont été dissociées, cependant l'absence de dispersant se traduit par une ré-agglomération des particules : le palier correspond à ce temps d'agglomération avant que les agglomérats ne sédimentent. Le palier étant plus long après l'utilisation de 2x1 minutes d'ultrasons, cet intervalle de temps doit permettre de mieux désagglomérer les particules (qui ont besoin de plus de temps pour se ré-agglomérer). L'utilisation d'une troisième minute ou bien de deux minutes sans interruption d'ultrasons se traduit par une sédimentation quasi immédiate. Le temps d'utilisation des ultrasons a donc été fixé à 2x1 minutes.

### II-1.2. Système d'injection

L'injecteur est constitué de deux éléments concentriques : le corps qui se fixe sur la torche et par lequel arrive le gaz d'atomisation, et le tube creux qui se visse à l'arrière du corps et par lequel est acheminée la suspension (Figure 26). Cet injecteur est dit à "mélange interne" et peut également assurer l'atomisation de la suspension.

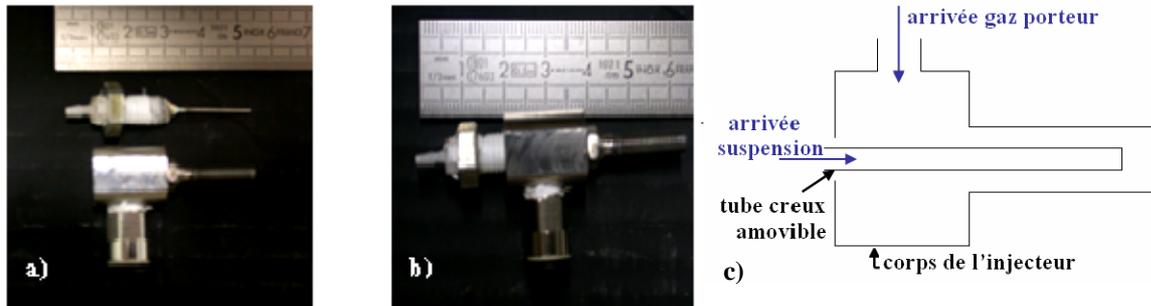


Figure 26 : Photos de l'injecteur a) démonté, b) prêt à utiliser et c) schéma

La suspension est conservée sous agitation magnétique pendant la projection pour assurer l'homogénéité de l'injection et du dépôt. Elle est ensuite amenée jusqu'au plasma à l'aide d'une pompe péristaltique Masterflex®, montée avec des tuyaux en Norprène® (excellente tenue dans le temps et à la température, résistance à l'abrasion). Le système est schématisé Figure 27.

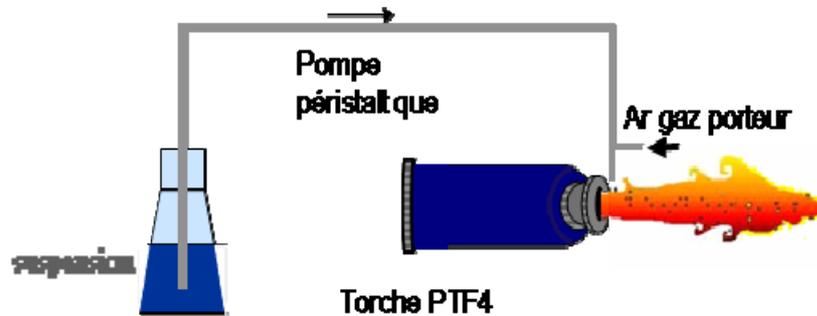


Figure 27 : Schéma du dispositif de projection

L'utilisation d'une pompe péristaltique signifie que le flux de suspension ne sera pas parfaitement continu (le tuyau est "pincé" dans des galets, la vitesse de rotation des galets gouverne le débit de liquide). Plus le débit de liquide est faible, plus la pulsation de la pompe est visible (détectée à l'aide du Spraytec décrit au II.2.2.a). Enfin le débit fourni par la pompe est compris entre  $10 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  et  $40 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  pour une suspension de faible viscosité ( $6 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ ). La limite supérieure tombe à  $25 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  pour une suspension de forte viscosité ( $18 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ ).

### II-1.3. Elaboration des dépôts

Les substrats sont des plaques rectangulaires en acier inoxydable 316L de 2 mm d'épaisseur. Ils subissent au préalable un polissage sur papier SiC de granulométrie 600 plutôt qu'un sablage communément utilisé avant une projection thermique conventionnelle afin de favoriser l'ancrage mécanique du dépôt. En effet le sablage provoque des aspérités très importantes en surface or les lamelles générés en projection de suspensions ont des tailles beaucoup plus petites que celle des lamelles conventionnelles. Il s'agit donc d'adapter la rugosité du substrat aux dimensions des particules qui viennent s'y impacter et ainsi créer une bonne adhérence [36][86].

Les substrats sont alors installés sur un mandrin cylindrique rotatif d'un diamètre de 130 mm. La torche Sulzer Metco PT F4 est quant à elle positionnée sur un bras de robot IRB6 de la société ABB permettant de contrôler de manière reproductible les trajectoires. Pendant la projection, le mandrin est mis en rotation et la torche suit un mouvement de translation verticale parallèle à l'axe du porte échantillon. Le refroidissement est assuré à l'aide de deux buses Venturi (pression de 6 bars) montées à 90° de la torche et à une vingtaine de centimètres des substrats. Les paramètres de projection sont rassemblés dans le Tableau 2.

Tableau 2 : Conditions et paramètres de projection

	Paramètre	Valeurs
<b>Suspension</b>	Solvant	méthanol – MEK/EtOH - eau
	Viscosité	6 - 12 - 18 mPa.s
	Charge	20 % en masse
<b>Injection</b>	Débit d'argon	2 – 3 – 4 – 8 L/min
	Débit suspension	20 mL/min
	Angle	75°
<b>Plasma</b>	Débit d'argon	30 L/min
	Débit d'hydrogène	8 - 10 L/min
	Débit d'hélium	10 L/min
	Intensité	600 A
	Diamètre de buse	6 – 8 mm
<b>Projection</b>	Distance	60 à 35 mm
	Vitesse de projection	0,5 à 2 m/s
	Pas de balayage	5 mm/tour

## II-2. Moyens de caractérisations

### II-2.1. Caractérisations des suspensions

#### II.2.1.a. *Evaluation de la sédimentation*

La cinétique de sédimentation des suspensions a été évaluée à l'aide du TurbiScan Lab®Expert de la société Formulacion. La dispersion à analyser est contenue dans une cellule de mesure de verre cylindrique. La source lumineuse est une diode électroluminescente dans le proche infrarouge. Deux détecteurs optiques synchrones reçoivent respectivement la lumière transmise à travers l'échantillon et la lumière rétrodiffusée.

En mode balayage, la tête de lecture optique balaye la longueur de l'échantillon acquérant les données de transmission et rétrodiffusion tous les 40  $\mu\text{m}$ . Différentes réponses (% de lumière rétrodiffusée, % de lumière transmise, température, ...) peuvent alors être tracées en fonction de la hauteur de la cellule de mesure (exemple Figure 28). Sur la Figure 28, le pourcentage de lumière rétrodiffusée est présenté en fonction de la hauteur dans la cellule de mesure. Lorsque ce pourcentage est maximum, cela signifie que cette partie de la cellule contient des particules en suspension. Lorsque ce pourcentage diminue, la zone étudiée ne contient de particules : c'est le surnageant.

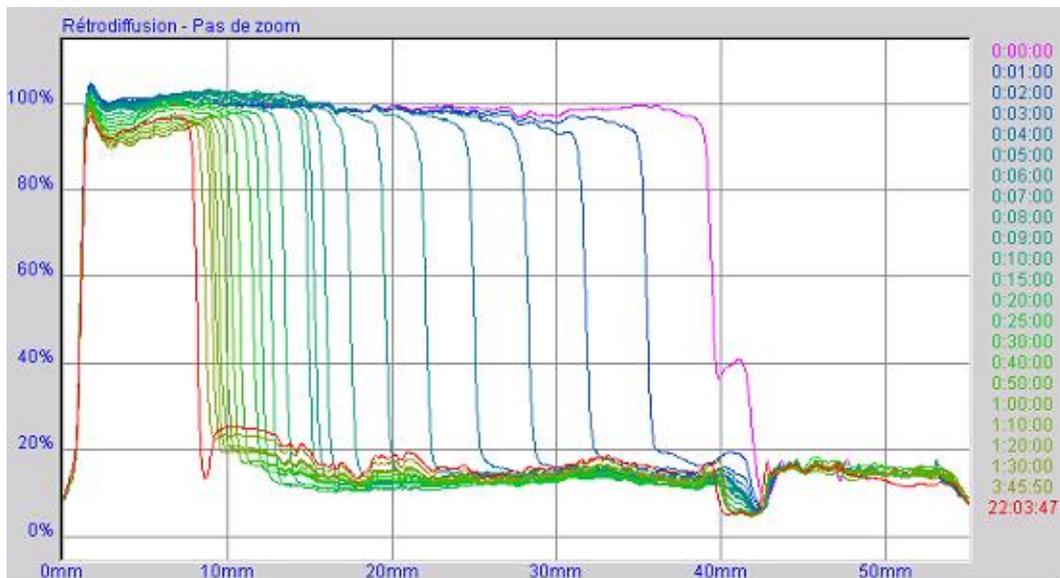


Figure 28 : Courbes de rétrodiffusion obtenues au Turbiscan pour une suspension YPSZ/MeOH

Le front de sédimentation est repéré par la chute brutale du pourcentage de lumière rétrodiffusée. Le rapport de sédimentation, défini par le rapport entre la hauteur du front de sédimentation au temps  $t$  et la hauteur de suspension initiale peut être recalculé en fonction du temps, on définit ainsi le  $RSH = \frac{h_{sédiment,t}}{h_{initiale}}$ . Les mesures sont effectuées jusqu'à ce que le front de sédimentation ne varie plus (hauteur

constante). Enfin les cinétiques de sédimentation ont pu être tracées pour les différentes suspensions et les vitesses de sédimentation déterminées.

### II.2.1.b. Mesures de tension de surface

Les mesures de tension de surface ont été réalisées avec le Processor Tensiometer K12, de la société Krüss à l'institut UTINAM de l'Université de Franche-Comté (C. Filiatre). La méthode de mesure mise en œuvre dans le cadre de ce travail est celle de la lame de Wilhelmy. Dans cette méthode, une plaque très mince de platine est suspendue à l'un des bras d'une balance et plonge dans un liquide contenu dans un réservoir.

La tension superficielle est déterminée en mesurant la force d'arrachement de la lame (Figure 29). Le liquide est élevé vers la lame jusqu'à détection du contact : une tension maximale s'exerce alors sur la balance. La tension est calculée avec la formule :  $\sigma = \frac{F}{L \times \cos \theta}$  avec  $\sigma$  la tension de surface, F la force exercée sur la balance, L le périmètre de la lame et  $\theta$  l'angle de mouillage. L'utilisation d'une lame en platine rugueuse assure un mouillage parfait des liquides sur la surface et donc un angle de contact nul. La tension de surface est alors le rapport entre la force exercée sur la balance et le périmètre de la lame.

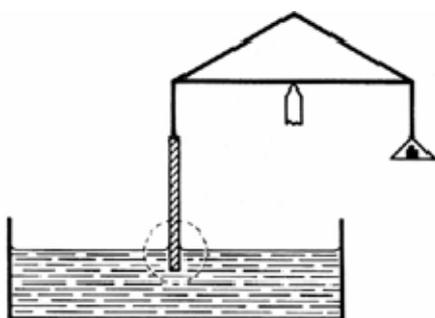


Figure 29 : Schéma de la méthode de Wilhelmy et photo du tensiomètre K12

Avant la mesure, les particules sont dissociées de la suspension par centrifugation et c'est la tension de surface du surnageant qui est mesurée. Le surnageant est introduit dans un petit cristalliseur au centre de la balance (partie droite de l'appareil sur la photo Figure 29). La lame est alors approchée au plus près de la surface de liquide. L'appareil va ensuite automatiquement plonger la lame dans le liquide puis l'en retirer afin d'effectuer la mesure, les données sont traitées (partie gauche de l'appareil) et la tension de surface est déterminée en  $\text{mN.m}^{-1}$ .

La lame et le cristalliseur doivent ensuite être nettoyés avec beaucoup de soin avant de répéter la manipulation. Leur propreté est vérifiée par la mesure de la tension de surface de l'eau distillée (si la valeur de  $73 \text{ mN.m}^{-1}$  n'est pas retrouvée, les éléments doivent être de nouveau nettoyés, éventuellement à l'acide). L'erreur de mesure est de  $3 \text{ mN.m}^{-1}$ .

### II.2.1.c. Mesures rhéologiques

Les mesures de viscosité ont été effectuées avec le viscosimètre VISCO88BV de Malvern Instrument. Cet appareil est constitué de deux cylindres coaxiaux (Figure 30).



Figure 30: Schéma du viscosimètre VISCO88BV

La barbotine à caractériser est versée entre les deux cylindres. Le cylindre intérieur est mis en rotation et le couple est mesuré sur le même axe. Le calcul de viscosité est basé sur les propriétés des fluides Newtonien. Les viscosités des barbotines ont été mesurées à environ 21°C (température ambiante). La vitesse de cisaillement est imposée par la géométrie du viscosimètre et a été conservée égale à  $1226 \text{ s}^{-1}$  afin d'obtenir une valeur de couple minimale (0,5 mNm correspondant à la limite de validité de la mesure). L'erreur est évaluée à environ 3%.

Des mesures rhéologiques ont été réalisées avec un système cône plan monté sur un Carrimed CSL50 (société Rhéo) à l'institut UTINAM de l'Université de Franche-Comté (C. Filiatre). Des courbes rhéologiques sont présentées Figure 31.

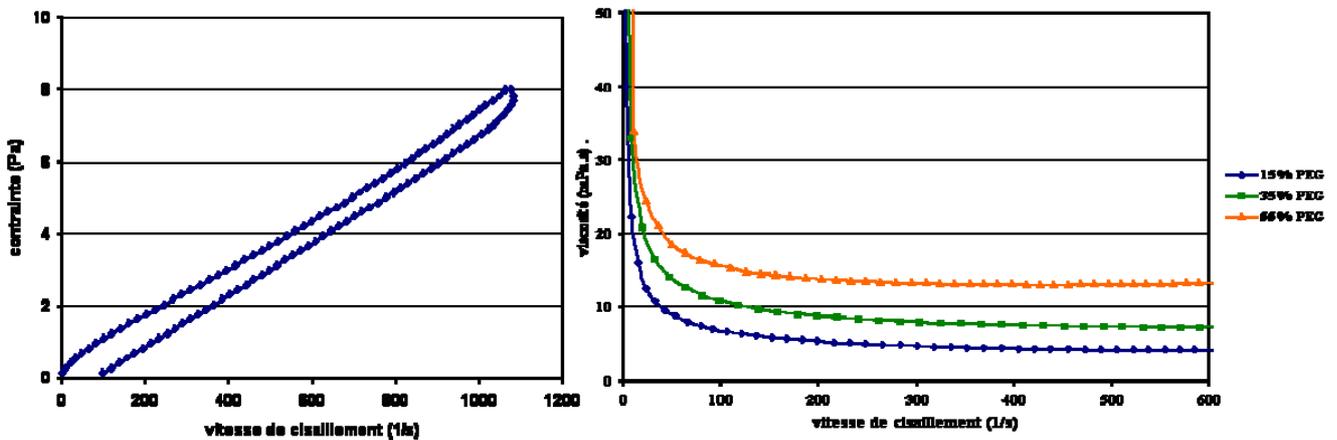


Figure 31 : Comportement rhéologique de suspensions YPSZ/MeOH stabilisée : contrainte en fonction de la vitesse de cisaillement pour la suspension contenant 35 % en masse de PEG et viscosités des suspensions en fonction de la quantité de PEG

Le comportement rhéofluidifiant des suspensions est vérifié. De plus, les viscosités mesurées à forte vitesse de cisaillement sont du même ordre que celles mesurées par le viscosimètre VISCO88BV, ce qui justifie l'utilisation systématique de ce dernier.

### II.2.1.d. Mesures des distributions granulométriques

Les distributions granulométriques ont été mesurées avec un granulomètre à diffraction laser Mastersizer 2000 équipé du module voie liquide Hydro 2000 de la société Malvern Instruments.

Le principe de cette technique repose sur la déviation de la lumière par les particules. Lorsque les particules passent devant le faisceau laser, elles dévient la lumière d'un angle inversement proportionnel à leur taille avec une intensité proportionnelle à leur taille. L'interprétation de ces mesures est réalisée à l'aide de la théorie de Mie (implantée dans le logiciel d'exploitation) et permet d'obtenir des distributions de tailles en volume et en nombre.

Cette caractérisation a permis de mesurer la présence d'agglomérats dans les suspensions. Elle a pour but d'évaluer la dispersion des suspensions (en corrélation avec leur stabilité). La cellule voie liquide a été utilisée sans ultrasons et avec une vitesse de pompe minimale afin de ne pas briser les agglomérats éventuellement formés dans la suspension. Celle-ci est alors introduite en petites quantités (quelques gouttes) de sorte que le taux d'obscurcissement du laser soit compris entre 5 et 20% (plage conseillée par le fabricant du dispositif). Enfin des mesures à intervalles de temps fixes sont réalisées.

## II-2.2. Caractérisations de l'injection et de la projection

### II.2.2.a. Mesures de taille de gouttes/particules en vol

Le Malvern Spraytec (société Malvern Instruments) est un appareil dont le principe de mesure repose lui aussi sur la théorie de Mie. Le jet de goutte est dirigé de telle sorte qu'il passe entre la source d'un faisceau laser de longueur d'onde 632,8 nm et de diamètre 10 mm d'un côté et les capteurs de l'autre (Figure 32).



Figure 32 : photos a) du Spraytec, b) d'un jet pendant analyse au spraytec

Le faisceau laser intercepte le jet de gouttes ou de particules, des capteurs placés de manière concentrique face à la diode laser mesurent la lumière diffractée. Chaque capteur correspond à une gamme de tailles. Après traitement des données, il est possible d'obtenir le nombre de particules par tranche de tailles mesurée toutes les

3 millisecondes [88]. La lentille utilisée dans ce travail définit la limite supérieure de détection de l'appareil à 400  $\mu\text{m}$ .

Cet appareil a permis de caractériser la buse pneumatique d'atomisation-injection en terme de taille des gouttes générées et injectées dans le plasma. Pour cela l'injecteur a été placé horizontalement à 6 mm du faisceau laser (cette distance correspond à celle de l'injecteur et de l'enveloppe du jet de plasma en configuration de projection).

Ce système de mesure a également été utilisé in situ (pendant la projection) afin de déterminer les tailles des particules après passage dans le plasma in situ. La distance torche/appareil utilisée dans ce cas a été choisie très supérieure à la distance de projection (au moins 150 mm) afin de limiter les interférences dues au plasma.

### II.2.2.b. Collecte de lamelles

L'étude de l'écrasement des particules peut permettre de comprendre la formation des dépôts. Pour cela, un système de pendule oscillant qui peut être positionné face à la torche a été conçu (Figure 33). Le pendule est constitué d'un bras en aluminium où une masselotte en inox est fixée en un point M situé à une distance  $l$  du point de rotation O ( $OM=l$ ) ; le substrat (en verre afin d'avoir une surface plane et non rugueuse et de faciliter la prise d'image au MEB) peut être fixé à l'extrémité de ce bras. Le point P correspond au centre de la zone exposée au plasma ( $OP=R$ ). L'angle initial que fait le bras avec l'horizontale est  $\theta_0$ . Le système est fixé en position haute (de départ) à l'aide d'un électro-aimant. Une fois l'ensemble plasma/injection démarré, l'électro-aimant permet de lâcher le pendule qui est ensuite ralenti par une feuille de caoutchouc fixée au bas de la potence.

Dans les conditions expérimentales retenues, les paramètres sont les suivants :  $R = 50 \text{ cm}$ ,  $l = 15 \text{ cm}$  et  $\theta_0 = 15^\circ$ . Par conséquent,  $v_M = 1,025 \text{ m.s}^{-1}$  et  $v_P = 3,42 \text{ m.s}^{-1}$ . La vitesse de passage du pendule (substrat) devant la torche est donc de  $3,42 \text{ m.s}^{-1}$  et le temps d'interception moyen pour un substrat de largeur 2,5 cm est de 7 ms.

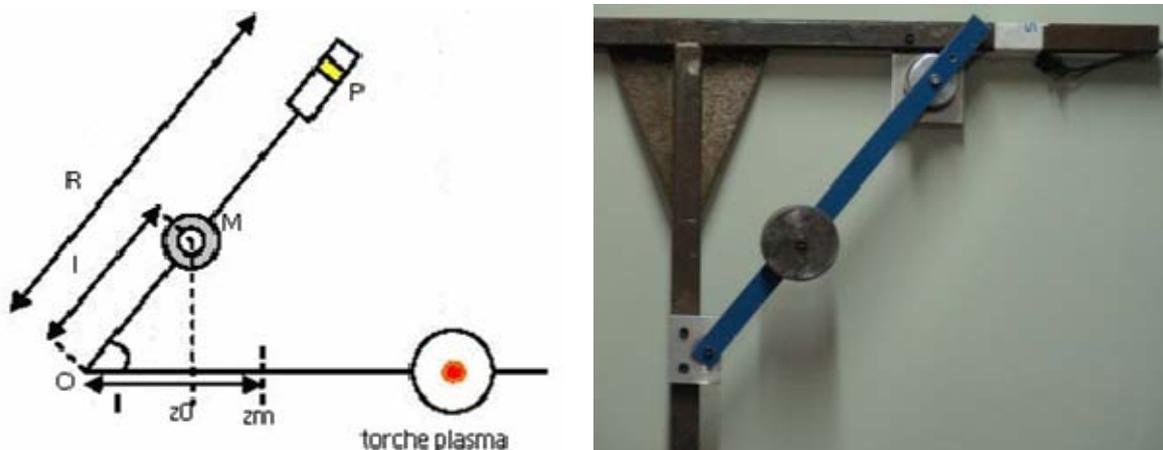


Figure 33 : Schéma et photo du système de collecte des particules

Les caractéristiques des impacts sont déterminées par microscopie électronique à balayage puis traitées par analyse d'images. Les facteurs de formes proposés dans les travaux de Montavon et al. [89][90] sont utilisés :

- le diamètre équivalent (DE), il est défini comme le diamètre d'un cercle ayant la même surface (A) que la forme sélectionnée :

$$DE = \sqrt{\left(\frac{4A}{\Pi}\right)}$$

- le facteur d'élongation (FE), il définit la non circularité d'une forme. Un cercle parfait est représenté par un FE unitaire :

$$FE = \frac{\Pi}{4} \times \frac{L^2}{A}$$

- le taux d'éclaboussure (TE), il caractérise l'importance de la projection de matériau à la périphérie de l'impact. Une valeur unitaire représente l'absence d'éclaboussure :

$$TE = \frac{L}{4\Pi} \times \frac{p^2}{A}$$

avec A l'aire de la forme étudiée, L sa longueur maximale et p son périmètre.

### II.2.2.c. Vitesses et températures moyennes des particules en vol

Les mesures de la température de surface et de la vitesse des poudres formées après traitement des suspensions par le plasma ont été réalisées à l'aide de l'Accuraspray-g3 de la société Tecnar. Cet outil de diagnostic est composé d'une tête de mesure contrôlée par ordinateur (Figure 34).



Figure 34 : Photo de l'accuraspray g3 de Tecnar Automation et schéma d'installation

La tête de mesure comporte une caméra CCD (objectif de droite) qui permet de numériser des caractéristiques de la plume de projection (largeur, position, ...). Les mesures concernant les particules en vol sont réalisées à l'aide d'une double fibre optique [91]. Celle-ci détecte les particules en deux points différents : le signal retardé du deuxième senseur provient des mêmes particules que celles détectées par le premier senseur quelques millimètres plus haut dans la plume plasma. La distance étant constante entre les points de mesure, cette corrélation croisée permet de calculer la vitesse des particules en vol.

La mesure de température s'effectue en filtrant les signaux reçus. Ceci permet de déterminer la température moyenne des particules selon le principe de la pyrométrie bi-chromatique. Cela suppose que la radiation des particules soit la même aux deux longueurs d'onde utilisées.

L'appareil est installé comme indiqué dans la Figure 34. Placé latéralement au plasma, il est à une distance latérale de celui-ci de 200 mm. L'influence du débit de gaz porteur et des débits de gaz plasmagènes a été évaluée à 40 mm de la torche de projection (ce qui correspond à la distance de projection standard adoptée dans ce travail). Cet appareil a également été utilisé pour étudier la distance de projection.

### II-2.3. Caractérisations des dépôts

#### *II.2.3.a. Caractérisation des phases des dépôts*

Les phases des dépôts céramiques sont déterminées par diffraction de rayons X, à température ambiante grâce à un diffractomètre X'Pert MPD Philips, selon une longueur d'onde  $K\alpha$  du Cu et une géométrie parafocale. Ces déterminations ont été réalisées à l'institut FEMTO de l'Université de Franche-Comté par C. Meunier. L'intensité détectée en fonction de l'angle de déviation  $2\theta$  du faisceau est enregistrée selon un balayage en pas à pas de  $0,04^\circ/s$  et un temps de comptage par pas de 7 secondes dans la zone de  $2\theta$  de  $15$  à  $100^\circ$ .

#### *II.2.3.b. Caractérisation microstructurale des dépôts*

La caractérisation microstructurale des dépôts est réalisée à l'aide d'un microscope électronique à balayage de type JEOL JSM 5800LV. Les échantillons sont découpés puis enrobés sous vide dans une résine époxy. Le polissage est réalisé automatiquement sur une machine de type Vanguard (société Buehler). Les étapes se suivent de la manière suivante : papier SiC de granulométrie 600 puis 1200, draps tissés et suspensions de diamant de  $9\ \mu\text{m}$ ,  $3\ \mu\text{m}$ ,  $1\ \mu\text{m}$  et enfin  $0,5\ \mu\text{m}$ . Enfin un film conducteur de carbone est déposé à la surface de l'échantillon.

Des images de taille  $30 \times 40\ \mu\text{m}^2$  sont réalisées en mode électrons secondaires pour observer l'épaisseur des dépôts. Puis une série de vingt images de taille  $15 \times 20\ \mu\text{m}^2$  ( $15\ \mu\text{m}$  est l'épaisseur moyenne des dépôts) est exécutée en mode électrons rétrodiffusés qui permet un meilleur contraste, la résolution est alors de  $0,02\ \mu\text{m}/\text{pixel}$ . Dans le logiciel ImageJ, les images sont binarisées après détermination du seuillage, puis subissent un filtrage afin d'éliminer les pixels parasites isolés (Figure 35). La porosité est alors déterminée pour chaque image comme le rapport entre l'aire des surfaces noires (pores) et l'aire totale de l'image. Cela permet enfin de calculer une moyenne et un écart type pour chaque dépôt.

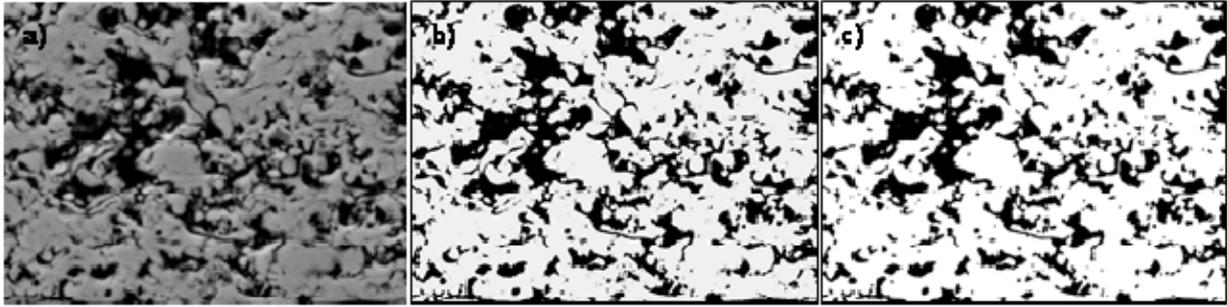


Figure 35 : Images d'un dépôt YPSZ a) obtenu au MEB, b) après binarisation et c) après filtrage

### II.2.3.c. Caractérisation électrochimique des dépôts [92]

La spectroscopie d'impédance consiste à imposer un potentiel constant au système étudié auquel une tension sinusoïdale d'amplitude donnée et de fréquence variable est superposée. L'impédance électrique du système  $Z(\omega)$  est le rapport entre la tension alternative appliquée  $E(\omega) = E_0 \cdot e^{j\omega t}$  et le courant résultant  $I(\omega) = I_0 \cdot e^{j(\omega t + \varphi)}$ .  $E_0$  et  $I_0$  sont l'amplitude de la tension et du courant,  $\omega$  la pulsation du signal ( $\omega = 2\pi f$  avec  $f$  la fréquence) et  $\varphi$  le déphasage du courant par rapport à la tension.

$Z(\omega)$  étant un nombre complexe, il peut donc s'écrire de la manière suivante :  $Z(\omega) = Z'(\omega) + jZ''(\omega)$  où  $Z'$  et  $Z''$  sont les parties réelle et imaginaire de l'impédance. Il est ensuite représenté en traçant  $-Z'' = f(Z')$  dans un repère cartésien orthonormé : c'est de diagramme de Nyquist des électrochimistes (Figure 36).

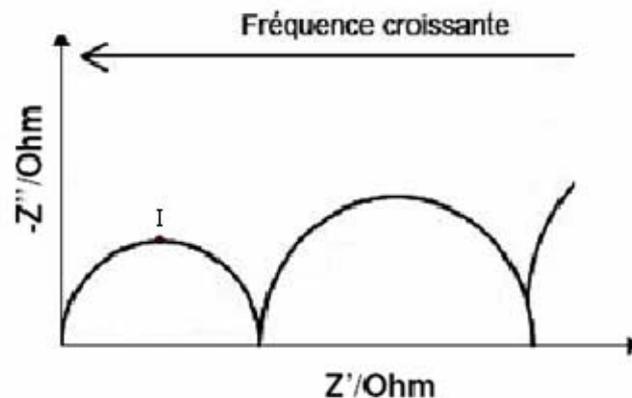


Figure 36 : Exemple de diagramme d'impédance de Nyquist des électrochimistes

Sur un diagramme de Nyquist, chaque demi-cercle correspond à la contribution des constituants du matériau : grains, joints de grains... Il peut être modélisé par un circuit RC parallèle, caractéristique des matériaux diélectriques et possède une fréquence de relaxation propre. La résistance  $R$  du phénomène correspond au diamètre du demi-cercle. Pour chaque contribution, le sommet du demi-cercle (par exemple I sur la Figure 36) permet de déterminer la capacité  $C$  et la fréquence de relaxation  $f^0$  : I a comme coordonnées  $(R/2, R/2)$  et ce point est obtenu à la fréquence  $f^0$ . La capacité  $C$  est obtenue à partir des deux paramètres précédents par la relation :  $2\pi f^0 RC = 1$ .

Les mesures ont été effectuées au LECA (Laboratoire d'Electrochimie et de Chimie Analytique de l'Ecole Nationale de Chimie Paris) par M<sup>lle</sup> Armelle Ringuedé.

Le montage est constitué d'une cellule de mesure placée dans un four permettant de travailler entre la température ambiante et 900°C (Figure 37). Les mesures d'impédance ont été réalisées avec un potentiostat Autolab Ecochemie BV-PGSTAT30. La gamme de fréquence est de  $10^{-2}$ - $10^6$  Hz et onze points par décade ont été mesurés. L'amplitude du signal alternatif de tension varie entre 150 et 350 mV, en vérifiant le domaine de linéarité du système. Toutes les mesures sont réalisées sans polarisation continue : l'électrode de référence et la contre-électrode sont alors court-circuitées (configuration à deux électrodes). La cellule de mesure, représentée schématiquement Figure 37, consiste en une électrode ponctuelle de platine (0,25 mm de diamètre) en contact avec la couche mince à étudier et une grille de platine pressée contre le substrat conducteur électronique (LSM ou acier inoxydable). La pointe de platine agit comme électrode et collecteur de courant, alors que la grille de platine associée au substrat conducteur électronique sert uniquement de collecteur de courant.

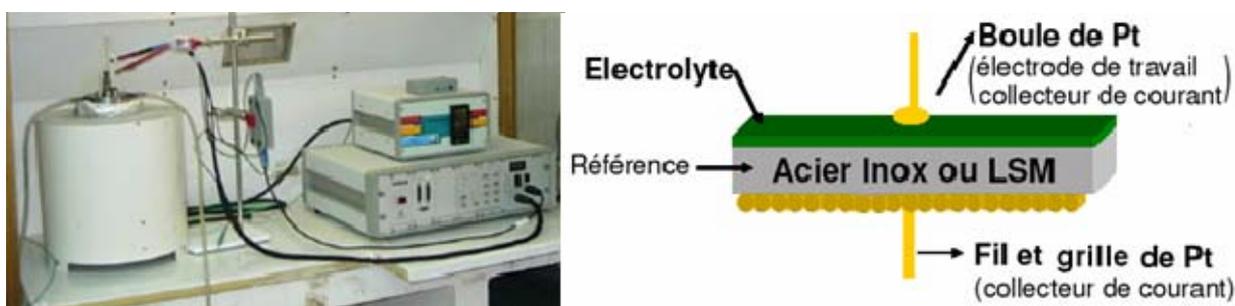


Figure 37 : Photo et schéma du montage de spectroscopie d'impédance utilisé (LECA) [92]

Les montages classiques (pour étudier des matériaux frittés, massifs) consistent à recouvrir de laque de platine (servant d'électrode et de collecteur de courant) chaque face du matériau à étudier, ce qui permet d'assurer la symétrie du système. Dans le cas des couches minces, un substrat est utilisé comme support, le système perd donc obligatoirement sa symétrie. La caractérisation électrochimique des couches minces, peu référencée dans la littérature, est avérée très délicate et un montage avec une électrode ponctuelle a été développé spécialement pour l'étude de couches minces, au LECA. Les résultats obtenus à l'aide d'une telle électrode sont alors difficilement corrélables aux données de la littérature.

L'utilisation d'une boule de platine, en contact mécanique avec la surface, permet de s'affranchir des problèmes de fissuration des couches. En effet, lorsqu'une laque de platine est appliquée, elle risque de pénétrer dans des fissures traversantes lors du recuit et de créer ainsi un court-circuit ; ce qui n'est pas le cas lors de l'utilisation de la boule de platine. Cependant la rugosité des couches produites par projection thermique (de l'ordre de 2  $\mu\text{m}$ ), si elle est intéressante pour une bonne adhérence des couches entre elles et la stabilité thermo-mécanique d'une cellule, pose le problème du contact entre l'électrode sous forme de boule et la surface de l'électrolyte. Enfin un contact ponctuel permet d'accéder à la mesure de la conductivité transverse et non à la conductivité en surface.



## Chapitre III -Relation suspension/injection/microstructure des dépôts

Introduction .....	69
III-1.Caractéristiques des suspensions.....	69
III-1.1. Obtention de suspensions dispersées et stables .....	69
III.1.1.a. Etude de la stabilité des suspensions dans le méthanol.....	69
III.1.1.b. Etude de la stabilité des suspensions dans l'azéotrope méthyléthylcétone - éthanol .....	73
III.1.1.c. Etude de la stabilité des suspensions dans l'eau.....	75
III-1.2. Contrôle des caractéristiques physico chimiques .....	76
III.1.2.a. Contrôle de la viscosité des suspensions dans le méthanol.....	76
III.1.2.b. Contrôle de la viscosité des suspensions dans l'azéotrope méthyléthylcétone - éthanol .....	77
III.1.2.c. Contrôle de la viscosité des suspensions dans l'eau.....	78
III.1.2.d. Tensions de surface des suspensions.....	79
III-2.Maîtrise du jet en sortie d'injecteur .....	80
III-2.1. Evolution des tailles de gouttes avec le nombre $We_G$ .....	81
III.2.1.a. A $Re_L$ constant, effet de la variation du débit d'argon .....	82
III.2.1.b. A $Re_L$ constant, effet de la variation de la tension de surface .....	83
III-2.2. Evolution des tailles de gouttes avec le nombre $Re_L$ .....	86
III.2.2.a. A $We_G$ constant, effet de la vitesse du liquide .....	86
III.2.2.b. A $We_G$ constant, effet de la viscosité de la suspension .....	87
III-2.3. Récapitulatif .....	89
III-3.Comportement dans le plasma .....	90
III-3.1. Influence du débit de gaz d'injection .....	90
III-3.2. Influence de la formulation de la suspension .....	94
III.3.2.a. Influence du solvant.....	94
III.3.2.b. Influence de la viscosité.....	98
Conclusion.....	102



### Introduction

Le procédé de projection utilisé dans ce travail consiste en l'injection pneumatique d'une suspension céramique dans un plasma. Il y a donc double atomisation du liquide : la première dans l'injecteur (brisure de jet liquide assistée par courant de gaz) et la seconde dans le plasma (brisure de gouttes assistée par le flux de gaz plasmagènes). Or l'étude bibliographique a montré que l'atomisation ne dépend pas seulement des vitesses des phases concernées mais également des caractéristiques physico chimiques des suspensions (densité, viscosité, tension de surface). L'objectif du travail présenté ici est donc d'évaluer l'influence de la formulation des suspensions sur l'atomisation, c'est-à-dire sur l'injection puis l'influence combinée de l'injection et des suspensions sur la projection. Pour cela les suspensions ont été formulées afin de présenter des caractéristiques physico-chimiques données. Les atomisations ont ensuite été évaluées en terme de distributions de tailles de gouttes. Enfin des dépôts ont été réalisés afin d'étudier les différentes microstructures obtenues.

### III-1. Caractéristiques des suspensions

#### III-1.1. Obtention de suspensions dispersées et stables

Il est nécessaire d'utiliser des suspensions stables dans le temps afin d'assurer la reproductibilité et la constance du procédé au cours de la projection. Une raison de la stabilité des suspensions est la bonne dispersion de fines particules (l'effet de la gravité est moins marqué pour de petites particules que pour des agglomérats plus lourds). D'autre part une bonne dispersion est recherchée afin de construire une microstructure homogène du dépôt.

##### *III.1.1.a. Etude de la stabilité des suspensions dans le méthanol*

##### III.1.1.a.1. Influence du pourcentage en masse de poudre

Des suspensions de zircone yttrée dans du méthanol contenant des pourcentages en masse croissants ont été réalisées sans dispersant avec une simple agitation magnétique. Les courbes superposées représentant la sédimentation en fonction du temps pour chaque pourcentage sont présentées Figure 38. Le front de sédimentation, ou RSH, représenté ici correspond à la variation relative de la hauteur de l'interface : il est calculé par le rapport entre la hauteur du front de sédimentation (déterminé à l'aide du Turbiscan, cf. chapitre II) et la hauteur de suspension introduite dans la cellule (100% correspond alors à une suspension n'ayant pas du tout sédimenté).

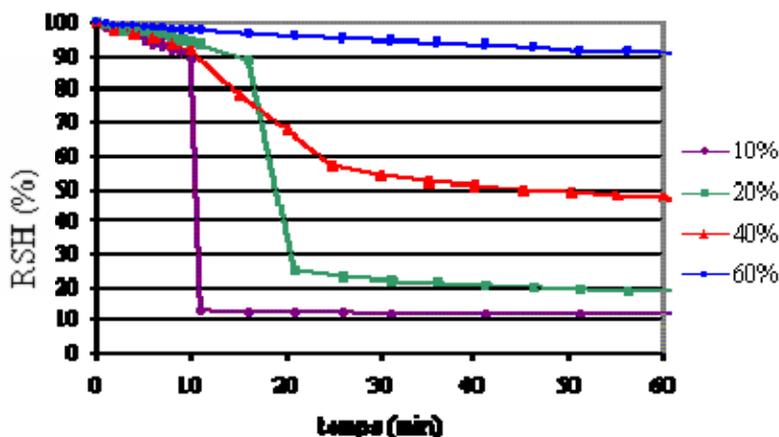


Figure 38 : Sédimentation de suspensions YPSZ/MeOH pour différents pourcentages en masse de poudre

Les courbes des trois plus faibles pourcentages présentent une forme similaire : d'abord un plateau sur une dizaine de minutes puis une brusque chute du front de sédimentation (moins accentuée plus le pourcentage en masse de poudre est grand) s'achevant sur une zone de pente très faible, dite zone de compression, jusqu'à obtention de la hauteur de sédiment finale (au bout d'une heure pour la suspension à 10% en masse, dix heures pour celle à 20% en masse et vingt cinq heures pour celle à 40% en masse). Le sédimentation de la suspension la plus chargée se fait en une seule phase très lente, la hauteur de sédiment finale (lorsque le volume de sédiment n'évolue plus) est alors obtenue au bout de quarante heures.

Le premier plateau correspond à la durée initiale de floculation. Les agglomérats alors formés sédimentent très rapidement à des vitesses de  $21 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  $15 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$  et  $3 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$  pour les suspensions chargées à 10%, 20% et 40% respectivement (vitesse calculée dans la zone de sédimentation rapide, i.e. sur la pente de la chute du front de sédimentation). La sédimentation de la suspension chargée à 60% en masse s'effectue beaucoup plus lentement, à une vitesse de  $0,2 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ . La vitesse "linéaire" de sédimentation diminue avec le pourcentage en masse du fait de la gêne stérique qu'exercent les particules les unes sur les autres, la sédimentation est dite "gênée".

Cependant, la vitesse linéaire de sédimentation n'est pas proportionnelle à la taille des agglomérats formés. L'application du modèle de sédimentation de Richardson Zaki modifié par Warfa ([43]) pour évaluer la taille d'agglomérats dans des suspensions qui sédimentent donne des diamètres de Stokes de  $11 \mu\text{m}$  pour les suspensions chargées à 10, 20 et 40% en masse et de  $69 \mu\text{m}$  pour la suspension chargée à 60 % en masse (un facteur correctif permet de prendre en compte le pourcentage en masse de poudre i.e. les interactions interparticulaires qui influent sur la vitesse de sédimentation). Cependant, ce modèle est considéré comme peu fiable pour une charge supérieure à 50% en masse. Une analyse granulométrique en voie liquide a été effectuée sur une suspension de 20% en masse, en minimisant l'agitation, afin de vérifier le modèle et de comprendre le profil de sédimentation (Figure 39).

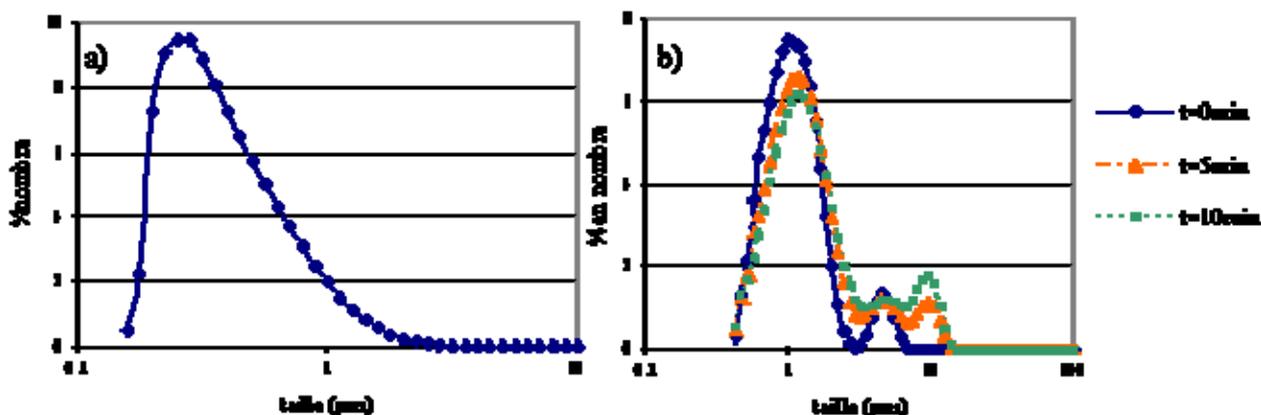


Figure 39 : a) Distribution granulométrique de la poudre initiale, b) évolution dans le temps de la distribution granulométrique d'une suspension contenant 20 % en masse de YPSZ dans MeOH

Initialement (à  $t = 0$  min), il est possible d'identifier deux pics : un centré sur  $1 \mu\text{m}$  (taille légèrement supérieure à la poudre initiale, probablement des agglomérats très petits) et un centré sur  $6 \mu\text{m}$  correspondant aux premiers agglomérats. Après 5 minutes, le pourcentage de petites particules a diminué, la quantité de premiers agglomérats est restée constante et un troisième pic centré sur  $10 \mu\text{m}$  est apparu. Cette évolution se poursuit après 10 minutes : le pic des petites particules se réduit tandis que celui des gros agglomérats augmente.

La présence de pics à  $1$  et  $6 \mu\text{m}$  dès le début de l'analyse granulométrique révèle que la poudre n'a probablement pas été totalement désagglomérée par l'agitation employée. Aussi l'agitation magnétique a été complétée par la suite avec une agitation par ultrasons, dont l'intensité et le temps ont été optimisés vis-à-vis de la dispersion ( $2 \times 1$  minutes, puissance de  $60 \text{ W}$ ). La dispersion des particules de zirconium yttrifié dans le méthanol n'est pas stable ; celles-ci s'agglomèrent et sédimentent. Ces observations ont été confirmées par les profils des cinétiques de sédimentation enregistrés au Turbiscan (Figure 40).

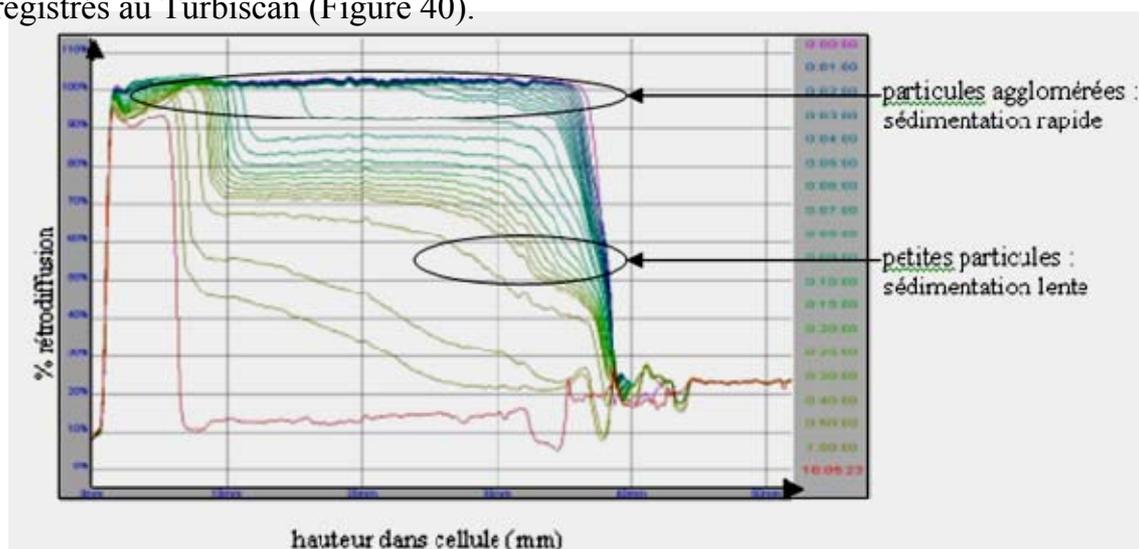


Figure 40 : Profils obtenus au cours du temps avec le Turbiscan pour une suspension YPSZ dans méthanol sans dispersant chargée à 20% en masse

Deux populations de particules peuvent être mises en évidence : une première sédimentant très vite, représentant les grosses particules et correspondant à l'évolution du front de sédimentation présentée Figure 38, et une deuxième restant en suspension plus longtemps (correspondant au résiduel de petites particules). Enfin les parties supérieures des profils (au dessus de 80% de rétrodiffusion) se resserrent à mesure que le système se concentre (la rétrodiffusion est maximale sur une faible hauteur de la cellule) : la vitesse de sédimentation diminue, c'est la zone de compression.

### III.1.1.a.2. Effet du dispersant

Parallèlement au travail de mise en suspension de la poudre de zircone yttrée dans le méthanol, des premiers dépôts ont été réalisés en faisant varier la charge de poudre. La microstructure des dépôts obtenus a montré que pour une suspension contenant plus de 20% en masse de poudre, le dépôt présentait beaucoup de particules infondues et donc une porosité plus importante. D'autre part, l'utilisation d'une suspension plus faiblement chargée (10% en masse) était très consommatrice en solvant sans montrer une réelle amélioration de la microstructure. En conséquence, la charge a été fixée à 20% en masse de poudre pour la suite du travail.

Une recherche bibliographique a permis de sélectionner deux dispersants pour la dispersion de poudre céramique dans un solvant alcool : le Solsperse 20000® et le Beycostat C213 [78]. Suite à des essais réalisés en parallèle avec ces deux dispersants, le Solsperse 20000® a été choisi comme le dispersant le plus efficace pour la dispersion de la poudre YPSZ dans le méthanol. Afin de déterminer la quantité de dispersant optimale, une étude de stabilité a été menée pour des quantités comprises entre 0 et 5% en masse par rapport à la masse de poudre, les résultats sont présentés Figure 41.

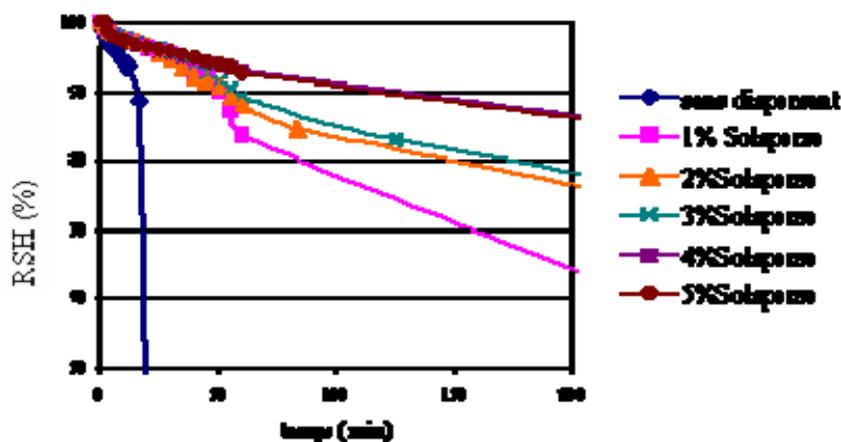


Figure 41 : Sédimentation de suspensions YPSZ/MeOH chargée à 20% en masse pour différents pourcentages de Solsperse20000®

De même que ce qui a été vu précédemment, la suspension sans dispersant sédimente quasi-immédiatement. L'ajout de Solsperse 20000® permet d'éliminer la chute brutale du front de sédimentation, les vitesses de sédimentation passent de  $15 \text{ mm.min}^{-1}$  pour la suspension sans dispersant à  $0,07 \text{ mm.min}^{-1}$ ,  $0,05 \text{ mm.min}^{-1}$ ,

0,04 mm.min<sup>-1</sup> et 0,04 mm.min<sup>-1</sup> pour les suspensions contenant respectivement 1%, 2%, 3%, 4% et 5% en masse de dispersant (rapporté à la masse de poudre). La stabilité de la suspension augmente donc avec le pourcentage de Solsperse 20000® jusqu'à être maximale à partir de 4% de dispersant. Afin de corrélérer la stabilité avec la dispersion des particules, les évolutions des distributions granulométriques ont été mesurées au cours du temps (Figure 39 et Figure 42).

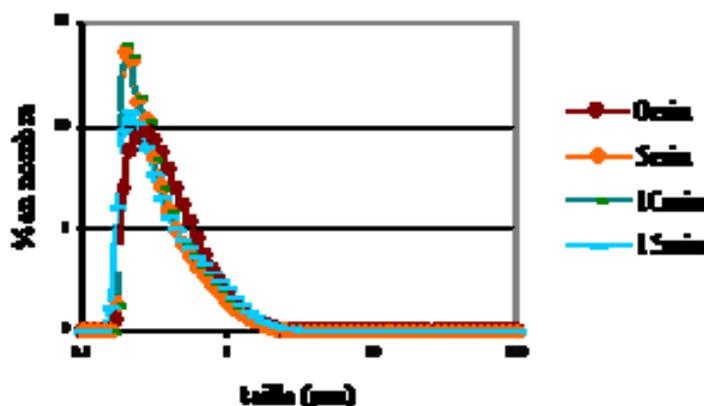


Figure 42: Evolution de la distribution granulométrique de la suspension YPSZ/MeOH chargée à 20% en masse avec 4% de Solsperse20000® au cours du temps

Dans la suspension sans dispersant (Figure 39-b), les particules flocculaient quasi instantanément pour atteindre des tailles avoisinant 10 µm expliquant ainsi la sédimentation quasi instantanée. Dans le cas d'une suspension contenant du dispersant (Figure 42), la distribution granulométrique reste monomodale centrée sur 0,6 µm, les particules de zircone yttrée ont donc été correctement désagglomérées lors de l'élaboration de la suspension et ne s'agglomèrent pas au cours du temps.

D'après la description du Solsperse 20000® [84][85], celui-ci est constitué de molécules longues composées de longues chaînes polymériques compatibles avec le solvant se terminant par un unique groupement d'ancrage (diethylaminoethanol). Donc lorsque la suspension contient du dispersant, celui-ci s'adsorbe en surface des particules grâce à sa "tête" hydrophile. En s'allongeant dans le solvant, le reste de la molécule doit créer une répulsion stérique qui empêche probablement l'agglomération des particules, comme cela est mis en évidence par cette étude (Figure 42).

### III.1.1.b. Etude de la stabilité des suspensions dans l'azéotrope méthyléthylcétone - éthanol

De même que précédemment, la charge a été fixée à 20% en masse de poudre. Les deux dispersants sélectionnés précédemment ont été évalués pour la dispersion de la poudre de zircone yttrée dans le mélange MEK/EtOH. Le dispersant retenu est le BeycoStat C213 qui présente une efficacité plus grande que le Solsperse 20000® comme cela est montré sur la Figure 43. Afin de déterminer la quantité de dispersant optimale, une étude de stabilité a été menée pour des quantités comprises entre 0 et 4% en masse par rapport à la masse de poudre (Figure 43).

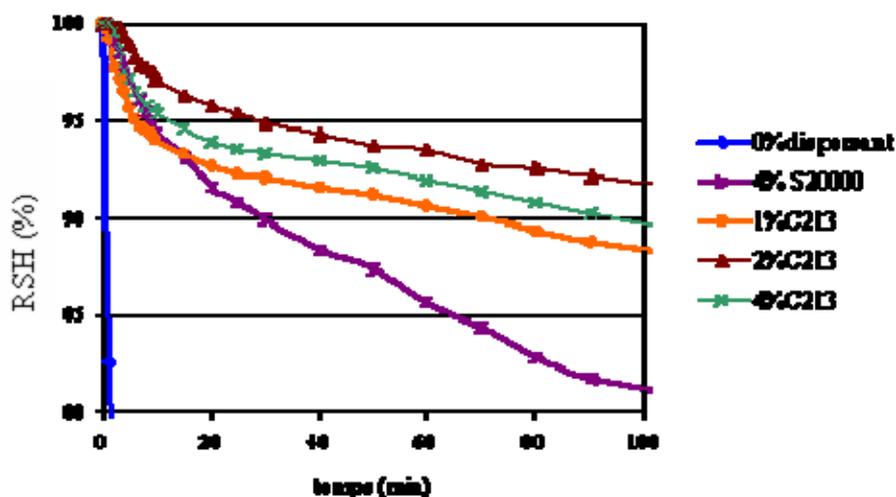


Figure 43 : Sédimentation de suspensions YPSZ/MEK-EtOH chargée à 20% en masse pour différents pourcentages massiques de dispersant

De nouveau, la suspension sans dispersant sédimente quasi-immédiatement. L'ajout de dispersant permet d'augmenter considérablement la stabilité : la vitesse de sédimentation, de  $8 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$  sans dispersant, est de  $0,07 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$  pour 4 % de Solsperser 20000® et de  $0,05 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  $0,03 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$  et  $0,04 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$  respectivement pour 1%, 2% et 4% de Beycostat C213, ce qui valide l'utilisation de ce dispersant.

Le Beycostat C213 a donc un effet dès le premier pourcent ajouté. Une stabilisation maximale de la suspension est obtenue pour 2% massique de dispersant et l'augmentation de la quantité de dispersant ne permet pas d'améliorer encore la stabilité et semble même la détériorer.

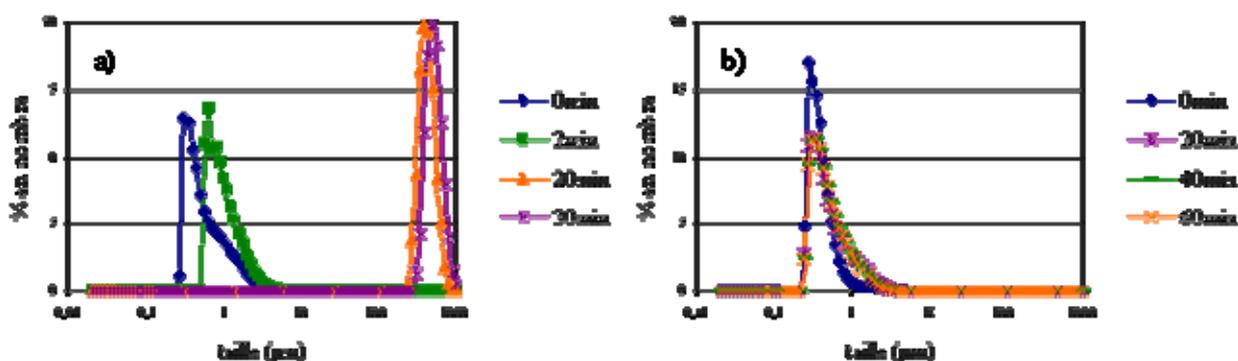


Figure 44: Distributions granulométriques au cours du temps de suspensions YPSZ/MEK-EtOH chargée à 20% en masse a) sans dispersant, b) avec 2% de dispersant (par rapport à la masse de poudre)

La suspension sans dispersant présente une agglomération rapide des particules entre elles jusqu'à atteindre des tailles d'agglomérats d'environ  $800 \mu\text{m}$  après la disparition totale des petites particules (Figure 44-a). Ces particules de taille très importantes sédimentent alors très rapidement ainsi qu'il l'a été vu Figure 43.

L'ajout de dispersant empêche cette agglomération (Figure 44-b) : un seul pic centré sur  $0,6 \mu\text{m}$  est présent même si un léger élargissement de la base du pic au

cours du temps, qui traduit un début d'agglomération, peut être noté. Le dispersant Beycostat C213 est composé de chaînes alternant des parties hydrophiles et hydrophobes (Figure 45) et il agit ici par une combinaison de répulsions électrostatiques et stériques.

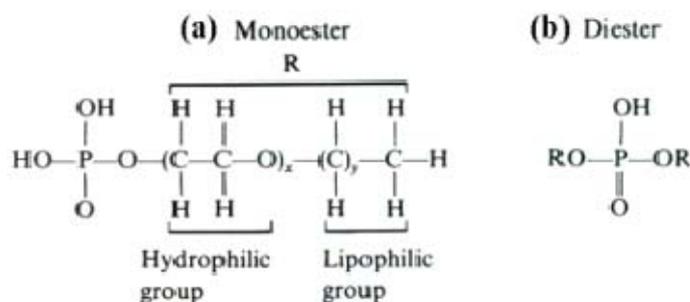


Figure 45 : Molécules de dispersant Beycostat C213

Les chaînes moléculaires viennent s'adsorber à la surface des particules, développant une charge de surface (répulsion électrostatique) et s'étendant dans le solvant peu polaire (répulsion stérique) [86]. Cette forme pourrait expliquer la dégradation de la stabilité lorsque le dispersant est ajouté en excès : les molécules de dispersant n'ont plus l'espace suffisant sur la surface d'une particule pour s'y adsorber totalement, elle risque donc de s'adsorber sur deux particules simultanément et donc de favoriser une faible agglomération.

### III.1.1.c. Etude de la stabilité des suspensions dans l'eau

La concentration et le pH choisis sont issus d'une étude réalisée par P. Roy : 0,17% en masse de polyacrylate d'ammonium (par rapport à la masse de poudre) et pH naturel [81]. La Figure 46 présente l'effet du dispersant sur la stabilité de la suspension.

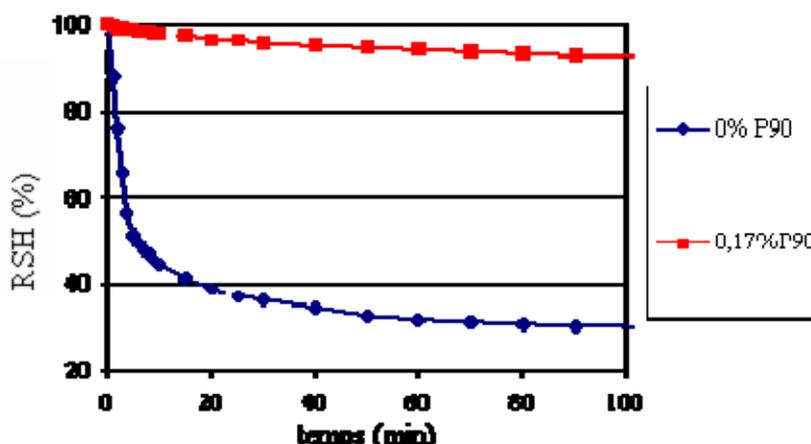


Figure 46: Sédimentation de suspensions YPSZ/eau avec ou sans dispersant

Dès les premières minutes après l'arrêt de l'agitation, la barbotine sans dispersant subit une sédimentation très importante : la hauteur de sédiment atteint presque sa valeur finale en une vingtaine de minutes. La vitesse de sédimentation (calculée sur la première partie de la courbe, avant la zone de compression) est de

2 mm.min<sup>-1</sup> et elle est divisée par cent pour devenir égale à 0,02 mm.min<sup>-1</sup> après ajout de dispersant.

Le point isoélectrique des particules de zircone a été déterminé à pH 5,8 [81]. A pH naturel (environ égal à 8), les particules de zircone sont donc faiblement chargée négativement. Cependant la répulsion électrostatique est insuffisante comme le montre l'analyse granulométrique (Figure 47-a) : dès les premières minutes les particules de la suspension sans dispersant ont floculé. Les agglomérats ainsi formés sédimentent rapidement du fait de leur taille importante (supérieure à 100 µm).

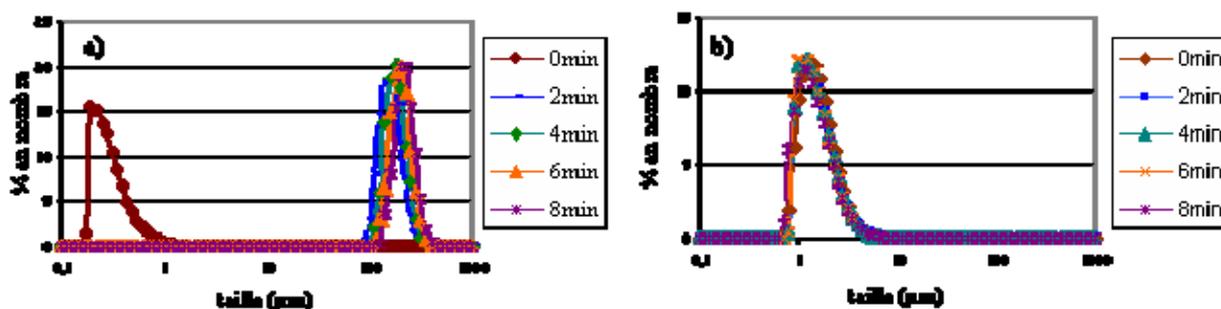


Figure 47: Analyses granulométriques de suspensions YPSZ/eau a) sans dispersant, b) avec dispersant

Inversement dans le cas de la suspension avec dispersant et pour les mêmes intervalles de temps, la taille des particules reste constante (Figure 47-b). En effet à pH naturel, le dispersant est dissocié et chargé négativement. Le dispersant adsorbé en surface des particules hausse alors la charge négative de surface augmentant ainsi la répulsion électrostatique. D'autre part, du fait de la taille des chaînes de dispersant, il y a également une répulsion stérique qui intervient. Cependant, la dispersion ainsi obtenue ne permet pas d'atteindre la distribution en taille des particules initiales de zircone yttriée (le pic est centré au-delà de 1 µm). Ceci laisse supposer que le mécanisme de dispersion en présence de PAA est effectif non pas sur les particules individuelles mais sur de petits amas de quelques particules.

### III-1.2. Contrôle des caractéristiques physico chimiques

#### III.1.2.a. Contrôle de la viscosité des suspensions dans le méthanol

Le polyéthylène glycol (PEG) a été choisi avec une masse molaire la plus élevée possible car plus celle-ci est importante plus la viscosité est grande [93]. Des suspensions à base de méthanol contenant 4% massique rapporté à la masse de poudre de Solsperse 20000® (III.1.1.a.2) et différentes quantités de PEG ont alors étudiées. L'ajout de plastifiant en diverses quantités permet d'obtenir une évolution de la viscosité mesurée à 1226 s<sup>-1</sup> (Tableau 3).

Tableau 3: Viscosité de suspensions YPSZ/MeOH chargée à 20% en masse et stabilisée par 4% massique de Solsperse 20000® contenant divers pourcentages massiques de PEG.

% PEG	0	15	20	30	35	40	50	55
viscosité (mPa.s)	4	6	7	10	12	13	16	18

Une étude en sédimentation a également été réalisée afin de vérifier que l'ajout de plastifiant ne déstabilise pas la suspension. L'ajout de plastifiant permet en fait d'augmenter la stabilité des suspensions (Figure 48).

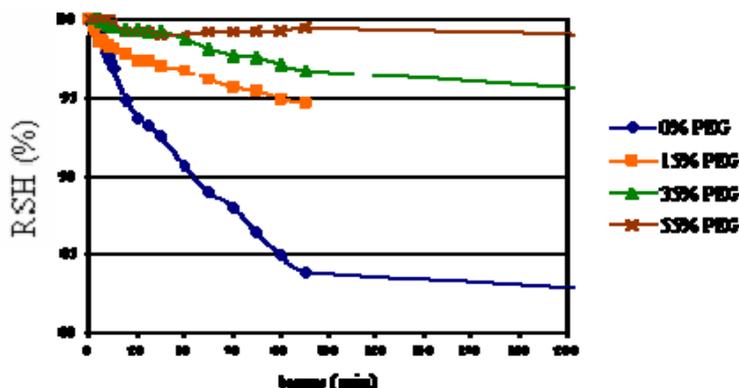


Figure 48: Sédimentation de suspensions YPSZ/MeOH chargée à 20% en masse et stabilisée par 4% massique de Solsperse 20000® pour des quantités croissantes de PEG

L'ajout de PEG permet donc d'augmenter la viscosité du milieu. La distribution de longues chaînes dans le solvant augmente la friction particules/milieu et diminue ainsi leur mobilité, diminuant tant leur capacité à s'agglomérer que leur sédimentation. Cela permet d'obtenir une stabilisation encore accrue.

### III.1.2.b. Contrôle de la viscosité des suspensions dans l'azéotrope méthyléthylcétone - éthanol

Lorsque du polyéthylène glycol est ajouté à la suspension la plus stable obtenue dans le mélange azéotrope méthyléthylcétone – éthanol (2% massique de Beycostat C213), une sédimentation très importante est observée (Figure 49).

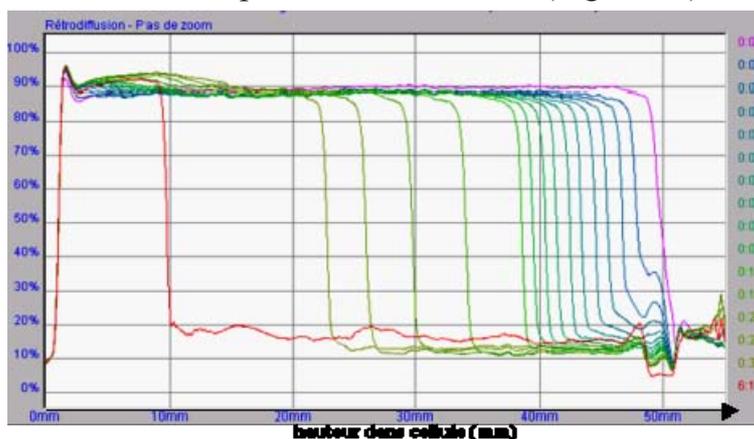


Figure 49: Courbes de sédimentation d'un mélange YPSZ/MEK-EtOH chargée à 20% en masse et stabilisée par 2% en masse de Beycostat contenant 10% en masse de PEG

Les profils obtenus au Turbiscan montrent que la sédimentation est immédiate et rapide ( $1 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ ). Elle est vraisemblablement le résultat d'une interaction néfaste entre les additifs causant une forte agglomération et donc la sédimentation. Ce problème n'existant pas avec le Solsperse 20000® (la stabilité des suspensions avec méthanol a au contraire été encore améliorée), ce dispersant a été retenu pour les

formulations suivantes. Les viscosités des suspensions ainsi obtenues sont présentées Tableau 4.

Tableau 4: Viscosité de suspensions YPSZ/MEK-EtOH chargée à 20% en masse et stabilisée par 4% en masse de Solspere 20000® contenant des pourcentages en masse croissants de PEG

% PEG	0	10	20	30	40	50
viscosité (mPa.s)	4	6	8	12	16	18

De nouveau une étude en sédimentation a été réalisée pour vérifier la stabilité des suspensions ainsi formulées (Figure 50).

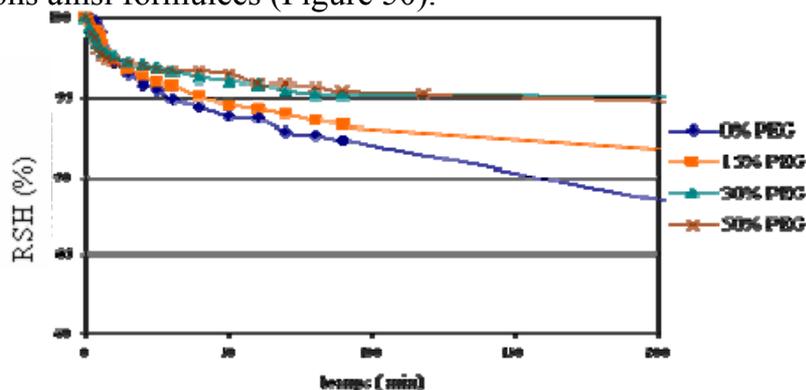


Figure 50: Sédimentation de suspensions YPSZ/MEK-EtOH chargée à 20% en masse et stabilisée par 4% en masse de Solspere 20000® contenant des pourcentages en masse croissants de PEG

Comme pour les formulations avec le méthanol, l'ajout de polyéthylène glycol va stabiliser la suspension grâce à l'augmentation de la friction particules/milieu.

### III.1.2.c. Contrôle de la viscosité des suspensions dans l'eau

Suivant la même étude qui avait établi la quantité de dispersant optimale [81], l'alcool polyvinylique (APV) a été choisi comme plastifiant et ajouté en différentes quantités dans la suspension stabilisée obtenue précédemment. L'effet de l'APV sur la stabilité des suspensions est présenté Figure 51.

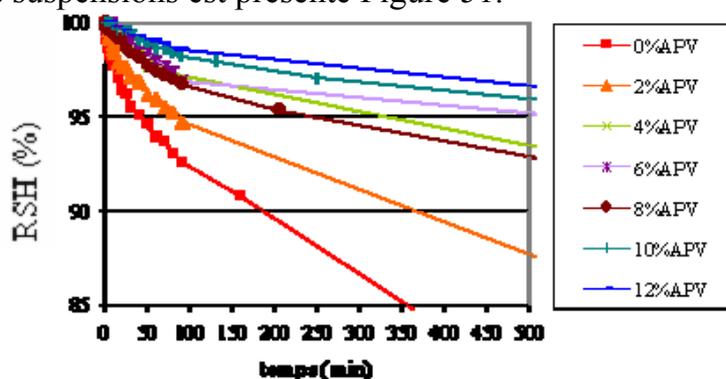


Figure 51: Sédimentation de suspensions YPSZ/H2O/P90 pour différents pourcentages d'APV

Du fait de sa structure (groupement -OH tout le long de la chaîne), l'alcool polyvinylique possède une très bonne affinité tant avec la surface de particules céramiques qu'avec l'eau (possibilité de liaison hydrogène). Il peut donc s'adsorber sur des sites libres en surface des particules de zircon et augmenter la répulsion stérique donc diminuer l'agglomération. D'autre part, l'ajout de longues chaînes

carbonées va créer un encombrement dans le milieu (même mécanisme qu’avec le PEG dans les alcools).

Tableau 5: Viscosité de suspensions YPSZ/eau/P90 contenant divers pourcentages d'APV

% APV	0	2	4	6	8	10	12
viscosité (mPa.s)	6	8	12	15	18	22	24

La viscosité des suspensions augmente avec la quantité d’APV (Tableau 5). L’affinité de l’alcool polyvinylique pour les céramiques et l’eau existe aussi entre les molécules, donc plus la concentration augmente plus les interactions seront fortes, faisant aussi augmenter la viscosité (résultat aussi observé chez Cheng [95]).

#### III.1.2.d. Tensions de surface des suspensions

Trois viscosités ont été sélectionnées pour l’étude de l’influence de la viscosité sur la projection des suspensions : 6 mPa.s, 12 mPa.s et 18 mPa.s. Cinq mesures de tension superficielle ont été réalisées pour chaque suspension. Les moyennes sont présentées dans le Tableau 6, l’erreur est évaluée à 3 mN.m<sup>-1</sup>.

Tableau 6: Tension de surface de suspensions de YPSZ en fonction du solvant et de la viscosité

	solvant MEK/EtOH			solvant MeOH			solvant eau		
viscosité (mPa.s)	6	12	18	6	12	18	6	12	18
tension de surface (mN.m <sup>-1</sup> )	25	26	27	25	27	29	38	38	39

Les tensions superficielles dépendent essentiellement du solvant utilisé : elles sont environ 1,5 fois supérieures avec de l’eau qu’avec de l’alcool. En effet l’eau pure a une tension de surface très élevée (73 mN.m<sup>-1</sup> à 25°C) par rapport aux alcools (25 mN.m<sup>-1</sup> à 25°C). L’ajout de poudre et d’adjuvant dans l’eau a le même effet que des impuretés, à savoir diminuer la tension de surface. Cependant celle-ci reste élevée par rapport aux tensions de surface mesurées pour les suspensions avec des solvants alcool. Enfin, elle est constante quelque soit la viscosité, la quantité de plastifiant n’a donc pas d’influence.

L’ajout de poudre, de dispersant et de plastifiant ne fait pas baisser la tension superficielle par rapport au solvant pur dans le cas des suspensions alcooliques. Ces suspensions présentent en outre des tensions superficielles identiques. Une légère augmentation de la tension superficielle avec l’ajout de plastifiant est observée (et donc l’augmentation de la viscosité). Cependant l’erreur sur la mesure est importante, cette augmentation est donc peu significative.

La tension de surface n’est donc pas modifiable à l’aide d’adjuvant, c'est-à-dire sans changer le comportement vis-à-vis de la vaporisation de la suspension dans le plasma. Elle n’est contrôlable, dans le cadre de cette étude, qu’en changeant le solvant et donc la température de vaporisation.

### III-2. Maîtrise du jet en sortie d'injecteur

Les phénomènes d'atomisation qui se produisent lors de la projection plasma de suspensions utilisant une injection pneumatique peuvent être appréhendés, dans une première approche, en deux temps : en sortie d'injecteur où se produit la brisure du jet liquide assistée par un courant de gaz puis en pénétrant dans le jet plasma où les gouttes précédemment formées se brisent, assistées par le flux gazeux plasmagène.

L'atomisation est caractérisée, comme cela a été présenté au chapitre I-4.2, par de nombreux paramètres adimensionnels. Un nombre de Reynolds peut être défini pour les deux phases : pour le gaz  $Re_G = \frac{\rho_G u_G D_G}{\mu_G}$  et pour le liquide  $Re_L = \frac{\rho_L u_L D_L}{\mu_L}$ . Un paramètre figé par le design de la buse d'injection-atomisation s'exprime par le rapport des aires traversées par le jet de gaz et de liquide :  $A_{GL} = \frac{D_G^2}{D_L^2}$ . Dans cette étude ce rapport est constant à 4,5. Un paramètre clé concernant la brisure de liquide est le nombre de Weber aérodynamique :  $We = \frac{\rho_G (U_G - U_L)^2 D_L}{\sigma}$  qui traduit le rapport entre les forces déstabilisant le jet liquide et celles permettant de le conserver.

Des cartographies ont été établies à partir de ces nombres adimensionnels pour mettre en évidence les différents régimes de brisure de jets liquides. Parmi elles, la cartographie proposée par Farago et Chigier qui s'appuie sur les nombres de Reynolds liquide et de Weber aérodynamique (Figure 52), concerne l'atomisation d'un jet d'eau par un gaz coaxial dans des conditions proches de celles mises en œuvre dans le présent travail.

Aussi, dans cette première étude relative aux phénomènes d'atomisation en projection plasma de suspensions, nous avons donc choisi de nous intéresser tout particulièrement aux deux nombres adimensionnels les plus importants : le nombre de Reynolds liquide  $Re_L$  et le nombre de Weber aérodynamique  $We_G$ . Ces nombres adimensionnels permettent de prendre en compte les différentes vitesses (gaz et liquide) et les caractéristiques physico-chimiques du gaz (masse volumique) et de la suspension (masse volumique, tension de surface et viscosité).

Le système d'injection pneumatique et les conditions opératoires utilisés ici pour atomiser la suspension avant son introduction dans le plasma sont caractérisés par des valeurs du nombre  $We_G$  comprises entre 1 et 20 et des valeurs du nombre  $Re_L$  comprises entre 10 et 300. Cette zone, repérée par un rectangle sur la Figure 52, se situe à la limite des gammes de valeurs  $Re_L$  et  $We_G$  étudiées par Farago et Chigier. Cependant, cette cartographie, pour une valeur  $Re_L$  supérieure à 100, servira de guide pour interpréter les résultats d'atomisation des suspensions dans notre système.

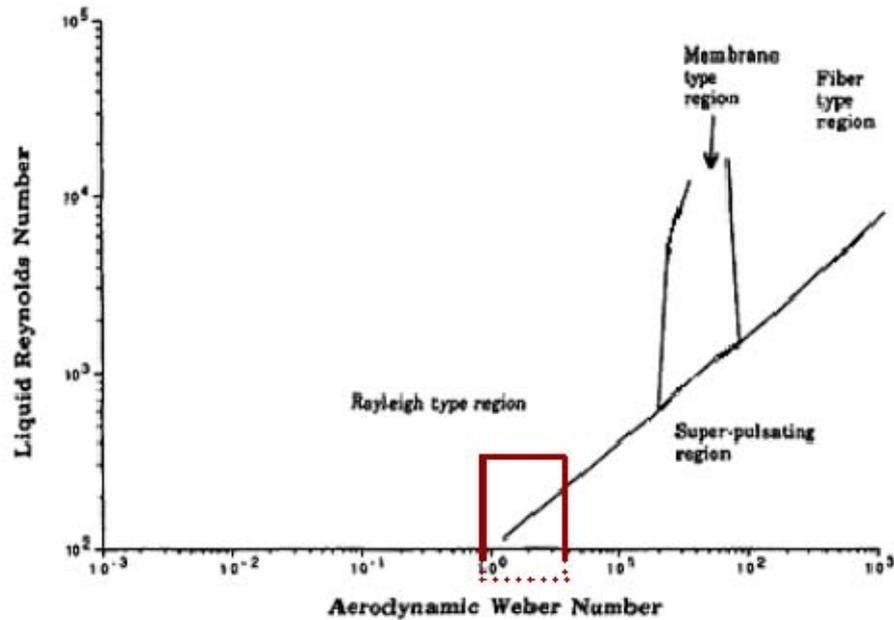


Figure 52 : Modes de désintégration d'un jet d'eau dans un courant d'air coaxial en fonction des nombres de Reynolds et Weber (Farago & Chigier, 1992)

En faisant varier les débits du gaz d'injection ou de la suspension mais aussi les caractéristiques des suspensions (la tension de surface en changeant le solvant, et la viscosité en ajoutant des additifs organiques), différents aérosols ont été générés, étudiés et caractérisés par leurs nombres de Reynolds liquide et Weber aérodynamique. Il s'agit d'évaluer l'effet des conditions opératoires de la buse pneumatique d'injection-atomisation (y compris les caractéristiques de la suspension) sur la distribution en tailles des gouttes formées. Parallèlement, l'objectif de ce travail est de pouvoir qualifier le jet de gouttes et d'identifier ainsi le régime de brisure en se référant à la cartographie établie par Farago et Chigier. Finalement, il s'agit de connaître et maîtriser l'atomisation de la suspension avant sa pénétration dans le jet plasma.

### III-2.1. Evolution des tailles de gouttes avec le nombre $We_G$

Le nombre adimensionnel de Weber pour le gaz, de formule  $We_G = \frac{\rho_2(\Delta u)^2 d}{\sigma_1}$ , varie essentiellement avec la différence de vitesse,  $\Delta u$  (gouvernée par la vitesse du gaz) et la tension de surface de la suspension,  $\sigma_1$ . Ces deux variables sont pilotées respectivement par deux paramètres opératoires: le débit d'argon (gaz d'atomisation) et le solvant, base de la suspension.

III.2.1.a. A  $Re_L$  constant, effet de la variation du débit d'argon

Pour chaque solvant, les distributions de tailles de gouttes ont été tracées pour une suspension de viscosité 6 mPa.s et des débits de liquide constants afin de garder un nombre de Reynolds constant aux alentours de 220 et de 270 pour les suspensions respectivement alcooliques (Figure 53-a et -b) et aqueuse (Figure 53-c). Les débits d'argon sont choisis entre 4 et 8 L/min afin de faire varier la vitesse du gaz ( $\Delta u$  varie de 8 m.s<sup>-1</sup> à 13 m.s<sup>-1</sup> et 17,5 m.s<sup>-1</sup> pour des débits de 4 L.min<sup>-1</sup>, 6 L.min<sup>-1</sup> et 8 L.min<sup>-1</sup> respectivement). Le nombre de Weber va alors varier de 2 à 5-8 et à 9-17 pour ces mêmes débits de gaz selon la tension de surface de la suspension atomisée (Figure 53).

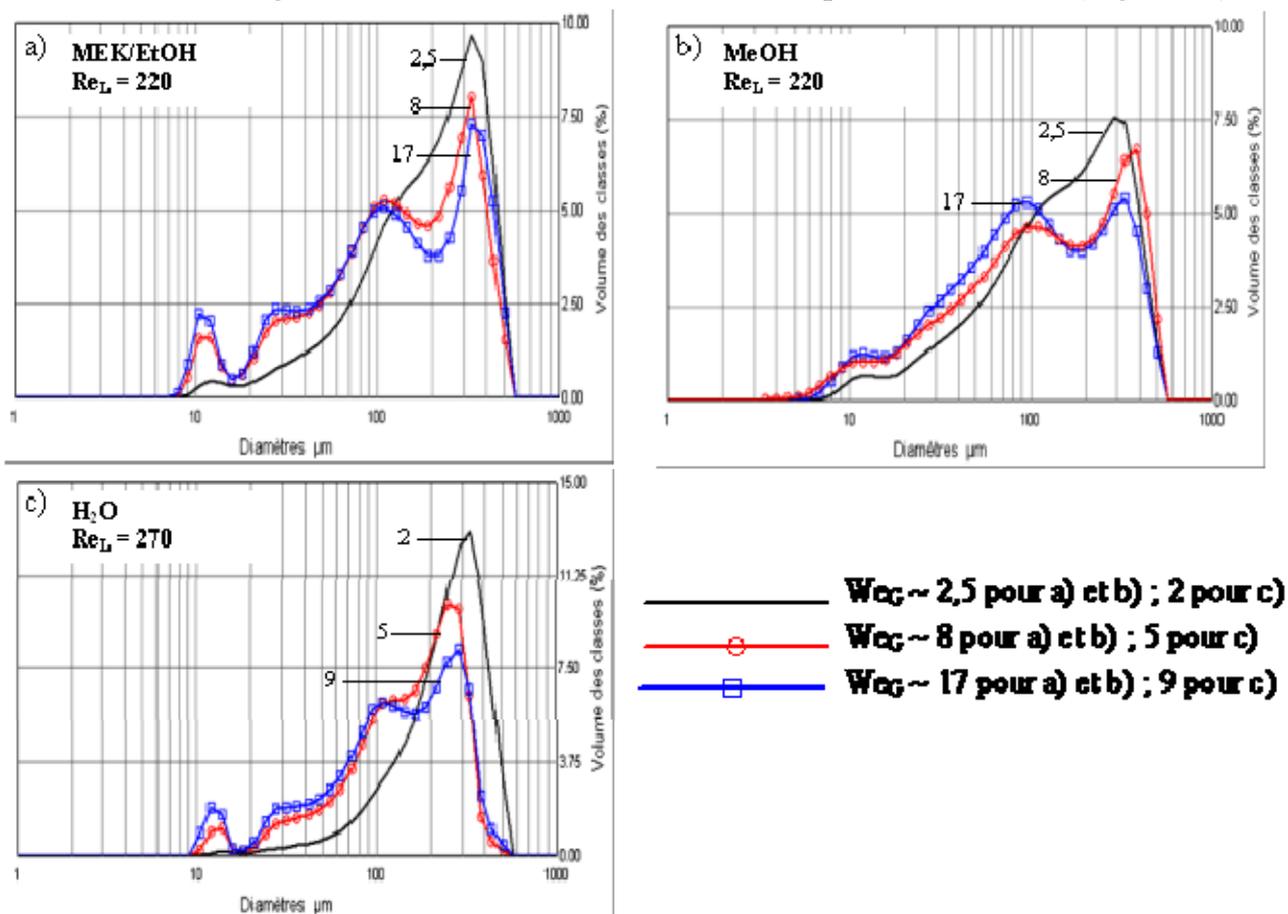


Figure 53 : Distributions de taille de gouttes pour des  $We_G$  augmentant, les suspensions ayant pour solvant a) le mélange MEK/EtOH, b) du MeOH et c) de l'eau

Les distributions de tailles de gouttes ont presque toutes le même profil : trois pics distincts à 10  $\mu\text{m}$ , 100  $\mu\text{m}$  (avec un épaulement vers 30  $\mu\text{m}$ ) et 300  $\mu\text{m}$ . Les trois figures présentent la même évolution : plus  $We_G$  augmente plus la population des plus petites gouttes (de 10 et 100  $\mu\text{m}$ ) augmente au détriment de celle des grosses gouttes de 300  $\mu\text{m}$ .

Les prévisions se basant uniquement sur le nombre de Weber (2,5 à 17) indiquent un mode de brisure type Rayleigh. Cependant, la pondération par le nombre de Reynolds liquide (compris entre 220 et 270 dans notre cas) montre que si pour un Weber très faible la brisure est effectivement de type Rayleigh (ce qui correspond bien

aux grosses gouttes observées), lorsque  $We_G$  est plus fort la brisure est dans le mode super-pulsatoire qui donne des gouttes de tailles très dispersées (voir chapitre I-4.2).

Dans le cas des suspensions à base d'alcools (Figure 53-a et b,  $Re_L \sim 220$ ), la transition entre le mode Rayleigh et le mode superpulsatoire est atteinte même pour le plus faible  $We_G$  (2,5), ce qui explique le profil de tailles de gouttes très large (la relation  $u_L/\Delta u < 13.10^3$  est vérifiée). Dans cette configuration, plus  $We_G$  augmente, plus l'atomisation se déplace dans le mode super-pulsatoire avec des profils assez similaires.

Dans le cas de la suspension avec solvant eau ( $Re_L \sim 270$ ), la première courbe (Figure 53-c) est réalisée pour  $We_G$  de 2 en dessous de la transition Rayleigh/super-pulsatoire. La distribution a un profil monomodal centré sur les très grosses tailles correspondant à la brisure de type Rayleigh. Une valeur de  $We_G$  de 5 étant proche de la limite, la distribution de taille de gouttes commence à s'élargir, avec plus de gouttes de petites tailles pour le plus grand  $We_G$ . L'atomisation ne se fait donc plus dans le mode Rayleigh au-delà de cette valeur de  $We_G$ .

### *III.2.1.b. A $Re_L$ constant, effet de la variation de la tension de surface*

Le nombre adimensionnel Weber est également dépendant de la tension de surface du liquide. Celle-ci n'a pas pu être modifiée à travers la formulation des suspensions par l'ajout d'additifs. Seule l'utilisation de différents solvants a permis d'obtenir deux tensions de surface distinctes de  $25 \text{ mN.m}^{-1}$  avec les solvants alcools et de  $38 \text{ mN.m}^{-1}$  avec l'eau.

Les distributions de tailles de gouttes ont alors été tracées pour deux valeurs du nombre de Reynolds, aux alentours de 120 (Figure 54- a et - b) et de 20 (Figure 55- a et -b). Dans chaque cas, les débits de gaz et de suspension étant identiques, seule la tension de surface influe sur la valeur de  $We_G$ . Ainsi  $We_G$  est systématiquement plus important pour les suspensions à base d'alcool dont la tension de surface est plus faible d'un facteur 1,5 environ.

#### III.2.1.b.1. Effet de la tension de surface pour une suspension de faible viscosité

La Figure 54 présente les distributions de tailles de gouttes après atomisation pour des nombres de Reynolds élevés c'est-à-dire à partir de suspensions de faible viscosité (6 mPa.s) pour les solvants : eau, mélange azéotropique MEK/EtOH et méthanol.

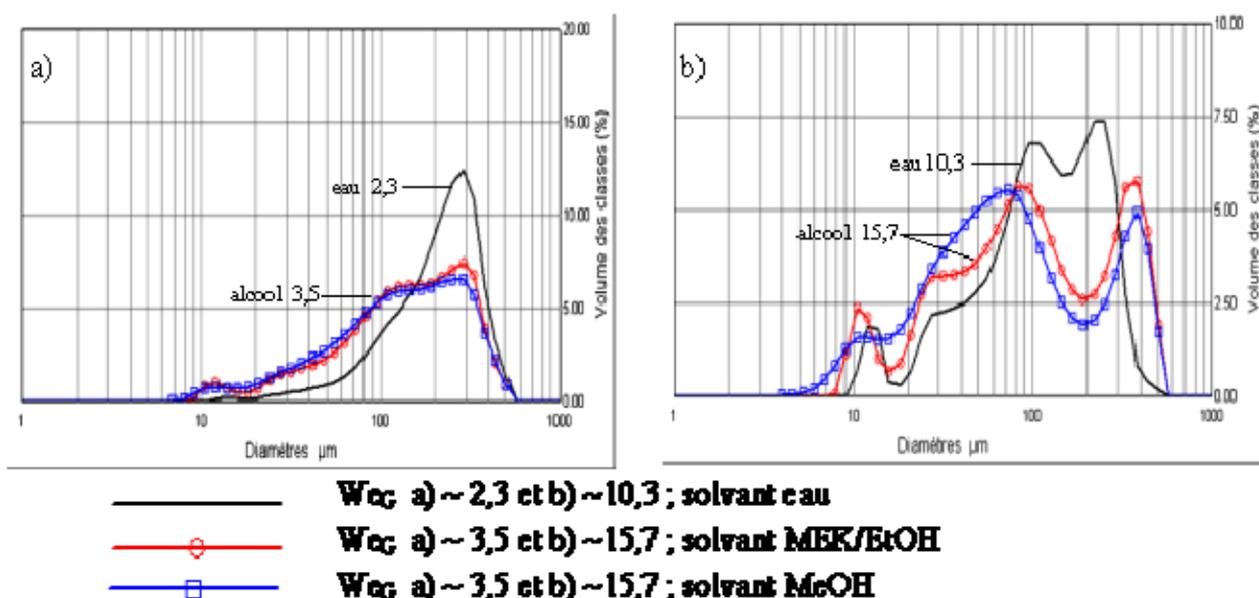


Figure 54 : Distributions de tailles de gouttes pour des  $We_G$  variant sous l'effet de la tension de surface et pour un  $Re_L$  constant à 120 (viscosité des suspensions fixées à 6 mPa.s)

Dans le cas des suspensions de faible viscosité avec  $Re_L$  égal à 120 (Figure 54-a et -b), deux comportements se distinguent selon la valeur de  $We_G$ . Sur la Figure 54-a, la distribution de tailles de gouttes pour l'eau est resserrée autour d'un pic principal à 300 μm avec un épaulement vers 100 μm et un très petit pic apparaît vers 12 μm. Avec les solvants MEK/EtOH et MeOH, les distributions de tailles de gouttes sont beaucoup plus larges avec un petit pic à 12 μm (mieux défini que pour l'eau) et une bande à deux sommets : 100 μm et 300 μm.

Le calcul de  $We_G$  donne 2,3 pour la suspension à l'eau et 3,5 pour les suspensions avec alcool. Par lecture de la Figure 52, le nombre de Weber limite (pour la transition Rayleigh/superpulsatoire) est aux alentours de 2,5 pour un  $Re_L$  de 120. Avec une valeur de  $We_G$  à 2,3 le mode de désintégration du jet de suspension aqueuse se situe à la transition entre les deux modes de brisure. C'est pourquoi la distribution se compose très majoritairement d'un pic principal (avec épaulement) constitué de très grosses gouttes (300 μm). Pour des  $We_G$  supérieurs (3,5), la limite est dépassée ce qui donne une distribution de taille de gouttes beaucoup plus large.

Dans la Figure 54-b, les trois distributions de tailles de gouttes sont multimodales et étalées. La distribution obtenue avec une suspension à base d'eau ( $We_G \sim 10,3$ ) est composée de trois pics à 250 μm, 100 μm (avec un épaulement à 30 μm) et 12 μm. Pour les suspensions à base d'alcool ( $We_G \sim 15,7$ ), les distributions semblent plus larges avec de nouveau trois pics principaux à 300 μm, 80-90 μm (avec un épaulement à 30 μm) et 11-12 μm. Dans ces cas, le  $We_G$  limite entre régime de Rayleigh et régime pulsatoire est largement dépassé, l'atomisation se fait selon le mode superpulsatoire et les gouttes obtenues ont des tailles très diverses.

Enfin le  $We_G$  est toujours plus grand pour les suspensions alcool que pour celle à l'eau à cause de leur tension de surface une fois et demie plus faible. Cela signifie

que la force appliquée par la tension de surface vers l'intérieur (du jet et des gouttes) est plus faible et donc que ces suspensions ont une capacité supérieure à s'atomiser, ce qui explique l'étalement plus important de leurs distributions de tailles de gouttes.

### III.2.1.b.2. Pour une suspension de forte viscosité

Les distributions de tailles de gouttes après atomisation de suspensions de viscosité 18 mPa.s avec les trois mêmes solvants que précédemment sont présentées Figure 55.

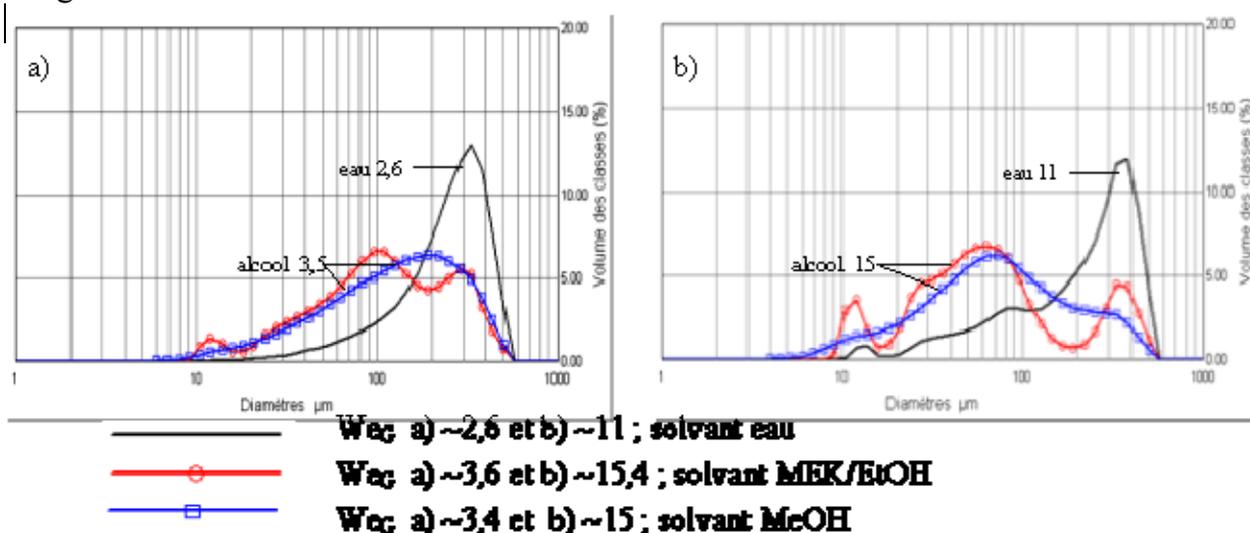


Figure 55 : Distributions de taille de gouttes pour des  $We_G$  variant sous l'effet de la tension de surface et pour un  $Re_L$  constant à 20

Les différences observées avec les suspensions de faibles viscosités sont moins flagrantes (paragraphe précédent) que lorsque le travail s'effectue avec des suspensions dont la viscosité est trois fois supérieure (18 mPa.s) et donc avec un  $Re_L$  aux alentours de 20 (Figure 55-a et -b).

Dans la Figure 55-a ( $We_G$  faible,  $\sim 3$ ), la distribution de tailles de gouttes pour l'eau est resserrée autour d'un pic principal à 300  $\mu\text{m}$ . Avec le solvant MEK/EtOH, la distribution de taille de gouttes est beaucoup plus large avec un petit pic à 12  $\mu\text{m}$  et une bande à deux sommets : 100 et 300  $\mu\text{m}$ . Avec le solvant MeOH, la distribution de tailles de gouttes est différente avec un unique pic très large dont le sommet est à 200  $\mu\text{m}$ .

Les comportements observés pour  $We_G$  plus important (supérieur à 10) ne varient que faiblement (Figure 55-b). La distribution obtenue avec une suspension aqueuse reste principalement située autour de 300  $\mu\text{m}$  même s'il y a apparition d'épaulements parasites à 12  $\mu\text{m}$ , 30  $\mu\text{m}$  et 80  $\mu\text{m}$ . Pour les suspensions avec des solvants alcool, les distributions sont toutes deux déplacées vers les plus petites tailles. Il y a plus de pics avec le MEK/EtOH comme solvant : 12  $\mu\text{m}$ , 60  $\mu\text{m}$  et 300  $\mu\text{m}$  ; tandis qu'avec MeOH un pic principal est à 60  $\mu\text{m}$  avec des épaulements à 12 et 300  $\mu\text{m}$ .

Pour des valeurs du nombre de Reynolds aussi faibles, c'est-à-dire de fortes viscosités, il n'a pas été possible de se rapporter à des travaux existants (il n'y a pas de données pour  $Re < 100$  sur la Figure 52 par exemple). Il ne semble pas possible d'extrapoler la droite de démarcation entre les zones de Rayleigh et de super pulsation au vu des résultats obtenus. En effet, dans ce cas toutes les conditions se traduiraient par un mode d'atomisation super-pulsatoire. Si celui-ci peut décrire les distributions de taille de gouttes pour les suspensions à base d'alcool, cela n'est cependant plus possible pour la suspension à l'eau. Il est seulement possible de conclure qu'une combinaison d'une tension de surface forte avec une grande viscosité de la suspension mène à des tailles de gouttes élevées avec une distribution plus fine qui pourrait s'associer à une brisure de type Rayleigh pour  $We_G$  de 2,6. La limite Rayleigh/super-pulsation se situerait dans ces conditions à  $We_G$  de 11. L'atomisation des suspensions à base d'alcool semble avoir déjà franchi cette limite et être dans un régime d'atomisation superpulsatoire.

### III-2.2. Evolution des tailles de gouttes avec le nombre $Re_L$

La définition du nombre adimensionnel Reynolds pour le liquide est :

$$Re_L = \frac{\rho_1 u_1 d}{\eta_1}$$

avec  $\rho_1$ ,  $\eta_1$ ,  $u_1$  respectivement la masse volumique, la viscosité et la vitesse du liquide, et  $d$  le diamètre du filet liquide. Ce nombre uniquement calculé à partir des caractéristiques de la suspension permet notamment de prendre en compte sa viscosité. Il est possible de faire varier deux paramètres : la vitesse du liquide (avec le débit de suspension) et la viscosité (avec la formulation de la barbotine).

#### III.2.2.a. *A $We_G$ constant, effet de la vitesse du liquide*

Il faut noter qu'une augmentation de la vitesse du liquide se traduit par une très faible diminution du  $We_G$  (dont le calcul fait intervenir la différence de vitesse liquide/gaz). Cependant, cette variation étant très faible ( $< 0,2$  pour  $We_G$  de 3,5 et  $< 0,5$  pour  $We_G$  de 15), elle n'est pas prise en compte par la suite.

L'effet de la vitesse du liquide a été examiné pour les suspensions avec les trois solvants présentés précédemment, pour des viscosités de 6 mPa.s et 12 mPa.s et pour des nombres de Weber élevés ( $> 10$ ) ou faibles ( $< 5$ ) et les superpositions des distributions de taille de gouttes sont présentées Figure 56.

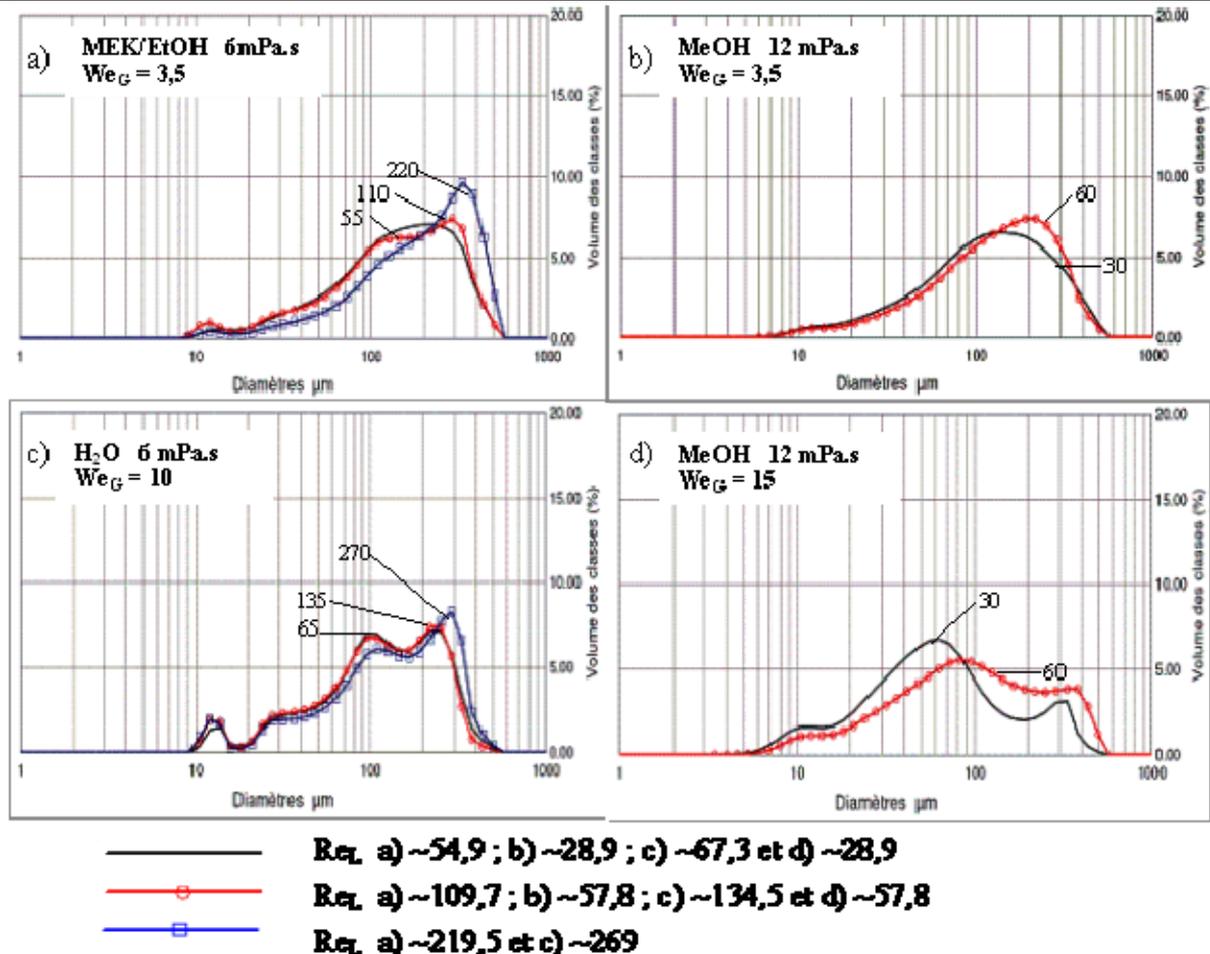


Figure 56 : Distributions de taille de gouttes pour des suspensions ayant pour solvant a) MEK/EtOH – viscosité 6mPa.s,  $We_G \sim 3,5$  ; b) MeOH – viscosité 12mPa.s,  $We_G \sim 3,5$  ; c) eau – viscosité 6mPa.s,  $We_G \sim 10$  et d) MeOH– viscosité 12mPa.s,  $We_G \sim 15$

Les quatre exemples donnés Figure 56 présentent des distributions de tailles de gouttes plutôt étalées et sont représentatifs des évolutions des distributions en fonction de la vitesse du liquide pour toutes les configurations (viscosités, tension de surface, vitesse de gaz). Pour toutes ces configurations, l’augmentation de la vitesse du liquide tend à augmenter la taille des gouttes produites. Plus  $Re_L$  ainsi modifié est grand plus la distribution de taille correspondante est déplacée vers les gros diamètres.

Cependant, cet effet est très peu marqué. Malgré des augmentations considérables de  $Re_L$  (multiplié par deux et par quatre dans le cas des faibles viscosités), aucun changement de régime d’atomisation n’est constaté, et ce quel que soit  $We_G$ . Ce paramètre semble donc être de faible importance dans la gamme  $We_G/Re_L$  étudiée.

### III.2.2.b. A $We_G$ constant, effet de la viscosité de la suspension

La modification de la formulation de la barbotine entraîne non seulement une variation de la viscosité mais aussi une variation de la densité de la suspension ce qui a pour conséquence un changement de  $We_G$  pour des conditions identiques de débits. Cette variation (de l’ordre de 0,1 pour des  $We_G$  de l’ordre de 3 et de 10) est peu

importante et n'est pas prise en compte par la suite. L'effet de la viscosité a été examiné de la même manière que précédemment en travaillant avec différentes gammes de vitesses (liquide et gaz) et différents solvants, les superpositions des distributions de tailles de gouttes sont présentées Figure 57.

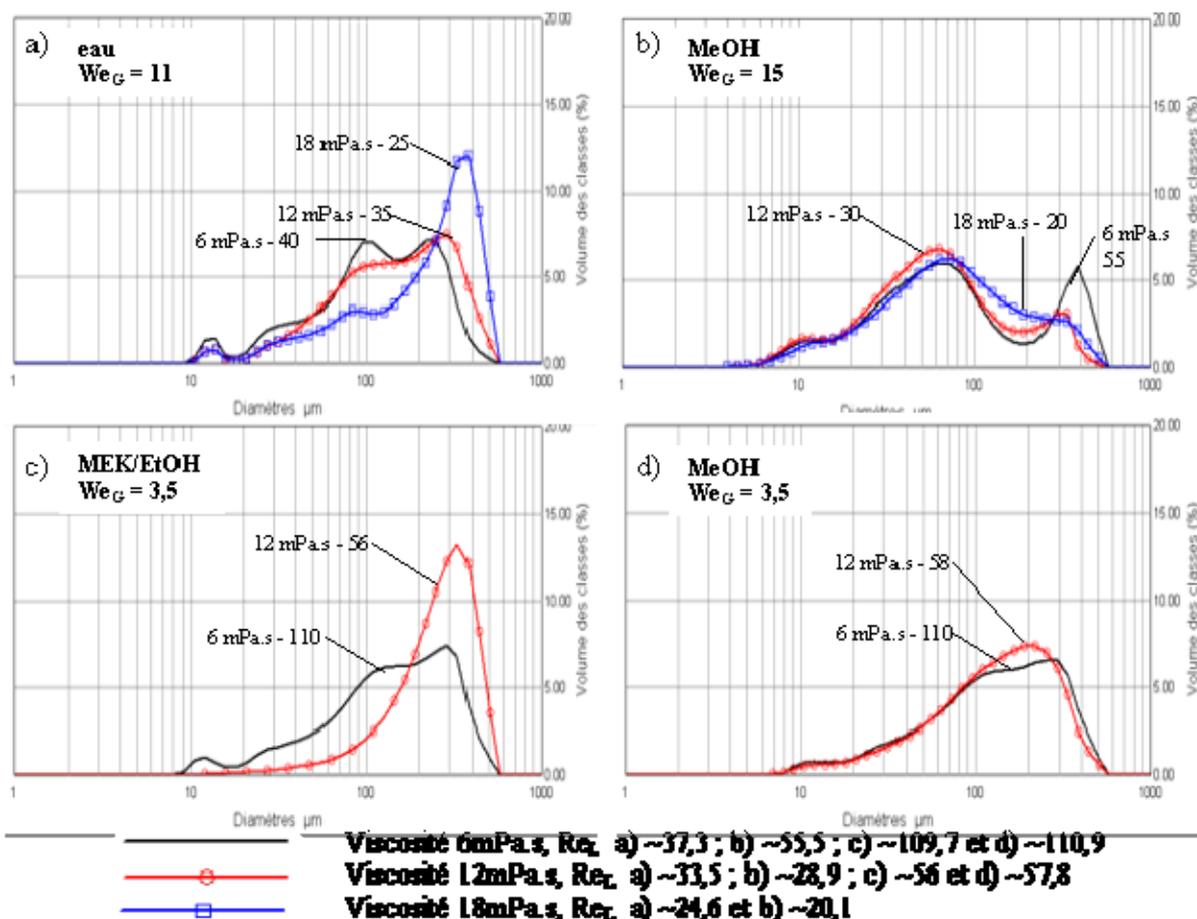


Figure 57 : Distributions de taille de gouttes pour des suspensions solvant a) eau,  $We_G \sim 11$  ; b) MeOH,  $We_G \sim 15$  ; c) MEK/EtOH,  $We_G \sim 3,5$  et d) MeOH,  $We_G \sim 3,5$  (viscosité et  $Re_L$  arrondi sur le graphique)

Pour l'eau, et ce pour toutes les distributions de tailles de gouttes (même celles non présentées ici), l'augmentation de viscosité tend systématiquement à augmenter la taille des gouttes. A très fort  $We_G$  (Figure 57-a), les suspensions moins visqueuses sont suffisamment perturbées par le jet gazeux pour être atomisées en un mélange de gouttes de tailles très diverses. Ensuite la suspension la plus visqueuse donne naissance à une distribution fine avec un maximum à  $300 \mu\text{m}$ , phénomène qui se produit pour toutes les conditions d'atomisation. A  $We_G$  plus faible, quelque soit la viscosité de la suspension, le courant de gaz ne produit qu'une atomisation de type Rayleigh caractérisée par de très grosses tailles de gouttes.

Dans le cas du méthanol, le phénomène est inverse : quelques soient les conditions d'atomisation, les distributions en taille de gouttes restent larges et le pic unique pour les très grosses gouttes n'apparaît pas (Figure 57-b et -d). L'augmentation de viscosité semble plutôt lisser les distributions de tailles de gouttes, ce qui traduit une atomisation plus homogène. Les viscosités utilisées ici ne semblent pas suffire

pour empêcher une brisure désordonnée du jet (au profit d'une atomisation en mode Rayleigh).

Enfin le mélange azéotropique MEK/éthanol présente un comportement intermédiaire : à faible  $We_G$  l'augmentation de viscosité a permis de resserrer la distribution de tailles de gouttes et de la déplacer vers les plus grandes tailles comme lorsque le solvant utilisé est de l'eau. Cela traduit un changement de mode d'atomisation qui n'était pas observé dans le cas du méthanol. Toutes les caractéristiques des suspensions étant presque similaires (viscosité et tension de surface), cette différence reste pour l'instant inexplicée. Par ailleurs les deux solvants organiques ont un comportement complètement semblable pour un  $We_G$  élevé : l'augmentation de viscosité n'est alors pas suffisante pour diminuer les perturbations induites dans le jet par le courant de gaz.

### III-2.3. Récapitulatif

Les effets de différents paramètres opératoires (débit du gaz d'atomisation, débit, tension de surface et viscosité de la suspension) ont été évalués au moyen de deux nombres adimensionnels : le nombre de Weber aérodynamique et le nombre de Reynolds liquide. Ainsi à  $Re_L$  constant, lorsque  $We_G$  augmente sous l'effet de l'augmentation du débit de gaz ou de la diminution de la tension de surface de la suspension, la distribution de tailles de gouttes résultante s'élargit avec apparition de nouveaux pics marquant des tailles plus faibles. De même à  $We_G$  constant, lorsque  $Re_L$  augmente sous l'effet de la diminution de la viscosité de la suspension, la distribution de tailles de gouttes s'élargit vers des tailles de gouttes inférieures. La Figure 58 récapitule les types de brisure de jet observés en fonction des couples  $(Re_L, We_G)$  utilisés dans cette étude : une transition mode Rayleigh / mode superpulatoire est proposée pour une valeur de  $We_G$  de 2,5.

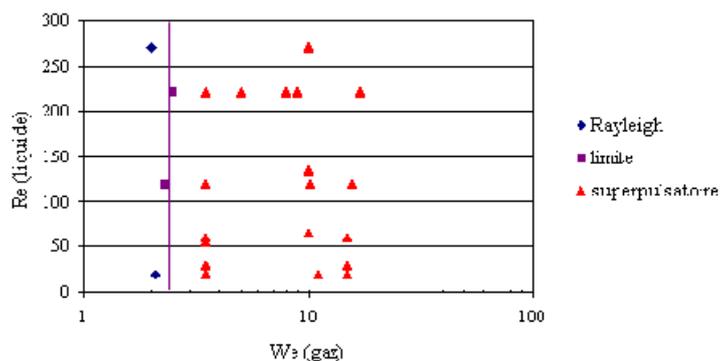


Figure 58 : Récapitulatif du type de brisure de jet observé en fonction des couples  $(Re_L, We_G)$

De manière générale, les suspensions aqueuses semblent plus difficiles à atomiser et donnent des distributions plutôt fines centrées sur les grosses gouttes ( $300 \mu m$ ) ; elles nécessitent les conditions d'atomisation les plus sévères (débit de gaz important, faible viscosité) pour que les distributions de tailles de gouttes s'élargissent. A l'inverse les suspensions à base d'alcool ont démontré une plus grande facilité à s'atomiser avec des distributions systématiquement étalées avec deux à trois pics ( $300 \mu m$ ,  $50-100 \mu m$  et  $10-20 \mu m$ ).

### III-3. Comportement dans le plasma

Les gouttes précédemment formées et caractérisées sont donc injectées dans le plasma, "portées" par le gaz qui a permis d'atomiser la suspension. Le débit de gaz porteur est reconnu comme un paramètre important en projection thermique conventionnelle (APS) pour optimiser la trajectoire et donc le traitement des poudres puisqu'il est corrélé avec la vitesse des particules. L'influence du débit de gaz atomiseur-porteur a donc été évaluée dans le cas de la projection de suspension.

Cet aérosol de gouttes est ensuite atomisé dans le plasma sous l'effet de la vitesse très importante des gaz plasmagènes (supérieure à  $1000 \text{ m.s}^{-1}$ ). Or la formulation des suspensions influence beaucoup l'atomisation réalisée dans l'injecteur, elle a probablement également un effet sur l'atomisation des gouttes dans le plasma. Une étude a alors été menée afin de déterminer l'influence de la formulation des suspensions sur la projection, et la microstructure des dépôts obtenus.

Pour mesurer les effets du débit de gaz porteur et de la formulation des suspensions, les températures et vitesses des particules ont été mesurées à la distance de projection pour toutes les suspensions avec un débit d'argon faible ( $3\text{-}4 \text{ L.min}^{-1}$ ) puis fort ( $8 \text{ L.min}^{-1}$ ). Elles sont reportées dans le Tableau 7.

Tableau 7 : Températures et vitesses moyennes des particules en vol à 40 mm de la sortie de la torche plasma en fonction du débit d'argon et des formulations des suspensions (conditions de projection plasma : Ar  $30 \text{ L.min}^{-1}$ ,  $\text{H}_2$   $8 \text{ L.min}^{-1}$  et I 600 A, diamètre de l'anode de 6 mm)

viscosité (mPa.s)	solvant eau			solvant MEK/EtOH			solvant MeOH		
	6	12	18	6	12	18	6	12	18
T (°C) pour débit argon 3 L/min	2800	2900	3100	3000	3050	3150	2900	3050	3150
v (m/s) pour débit argon 3 L/min	550	550	570	470	480	490	460	470	490
T (°C) pour débit argon 4 L/min	2700	2800	3050	2900	3000	3100	2750	3000	3050
v (m/s) pour débit argon 4 L/min	540	550	560	470	470	480	460	460	470
T (°C) pour débit argon 8 L/min	2150	2200	2450	2300	2450	2600	2300	2400	2550
v (m/s) pour débit argon 8 L/min	440	450	470	410	420	430	400	410	430

#### III-3.1. Influence du débit de gaz d'injection

Il apparaît clairement dans le Tableau 7 que, quelque soit la suspension utilisée, solvant alcool ou eau, visqueuse ou peu visqueuse, l'effet de l'augmentation du débit d'argon est le même : la température et la vitesse des particules en vol chutent. Pour l'eau la chute moyenne de température est de  $650^\circ\text{C}$  et celle de vitesse de  $100 \text{ m.s}^{-1}$  lorsque le débit d'argon varie de 4 à  $8 \text{ L.min}^{-1}$ . Pour les alcools, la chute de température est d'environ  $550^\circ\text{C}$  et de  $50 \text{ m.s}^{-1}$  pour la vitesse pour la même variation du débit d'argon. Lorsque la variation du débit d'argon est plus faible (de 3 à  $4 \text{ L.min}^{-1}$ ), les températures et vitesses moyennes des particules diminuent également et sont identiques pour les suspensions eau et alcool : environ  $100^\circ\text{C}$  et  $10 \text{ m.s}^{-1}$ .

L'augmentation du débit d'argon conduit à l'introduction dans le plasma d'un jet de suspension plus atomisé (taille des gouttes plus faible avec distribution de taille élargie à cause de l'augmentation de  $We_G$ ), comme cela a été établi précédemment. L'étude de l'effet du débit d'argon a été restreinte à des couples solvant / viscosité correspondant à des  $Re_L$  et  $We_G$  (270 / 2 et 9), (60 / 3,5 et 15) et (20 / 3,5 et 15). Pour mémoire, les distributions initiales de tailles de gouttes en sortie d'injecteur sont représentées Figure 59.

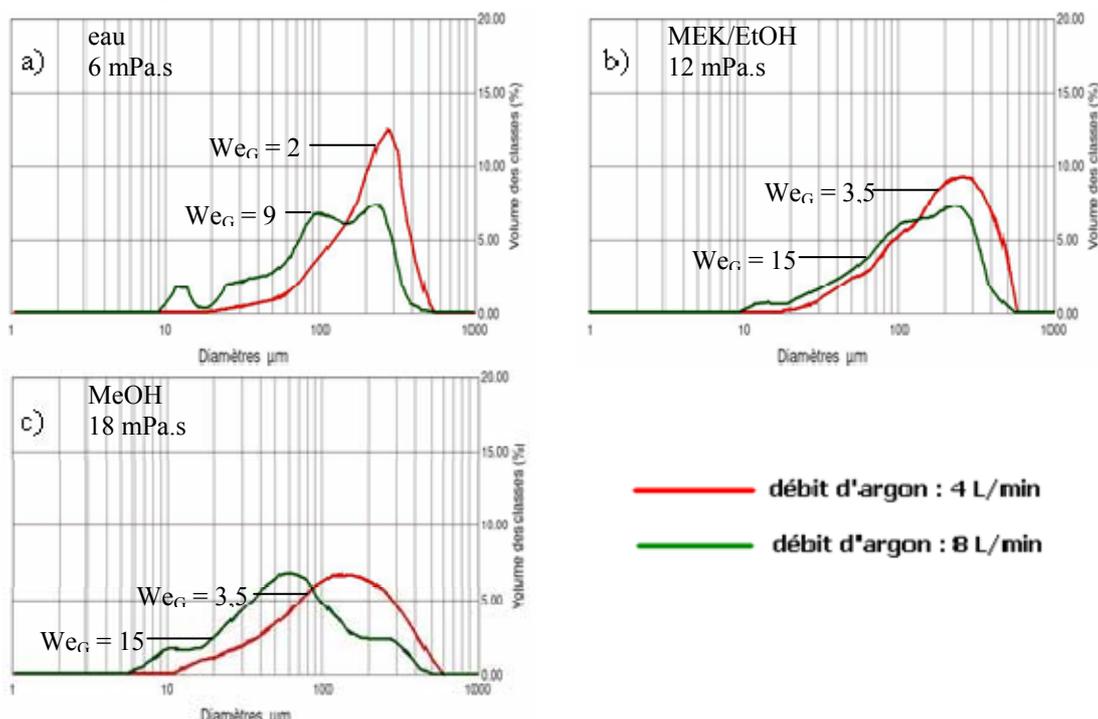


Figure 59 : Distributions de tailles de gouttes pour deux débits d'argon après atomisation de suspensions : solvant et viscosité a) eau – 6 mPa.s, b) MEK/EtOH – 12 mPa.s et c) MeOH – 18 mPa.s

Avec l'augmentation du débit de gaz atomiseur, les distributions de tailles de gouttes se déplacent vers les plus petits diamètres et ainsi les trajectoires suivies par ces gouttes sont préférentiellement à la périphérie du jet plasma. Ceci explique donc les plus faibles températures et vitesses atteintes par les particules. Cependant, ces distributions en taille des gouttes ne peuvent à elles seules justifier les importantes réductions des températures et vitesses ; par exemple avec le solvant MEK/EtOH il y a relativement peu d'écart sur les tailles des gouttes atomisées avec 4 ou 8 L.min<sup>-1</sup> alors que la température a chuté de 600°C et la vitesse de 50 m.s<sup>-1</sup>.

L'autre effet de l'augmentation du débit d'argon est de refroidir le plasma. En effet, le jet d'argon à température ambiante est envoyé avec un angle rentrant, à 75° du jet de plasma (donc légèrement à contre courant). Le plasma perd donc de l'énergie thermique et cinétique, les transferts aux particules sont réduits, d'où la baisse de vitesse et de température. Il faut ajouter à cela l'effet du mélange de gaz plasmagènes Ar/H<sub>2</sub> qui se traduit par des bouffées de plasma qui vont également perturber les transferts aux particules.

Afin de corréliser ces effets avec la microstructure des dépôts, un couple de dépôts réalisés avec 4L/min et 8L/min en débit de gaz porteur a été réalisé pour chaque couple solvant / viscosité (Figure 60).

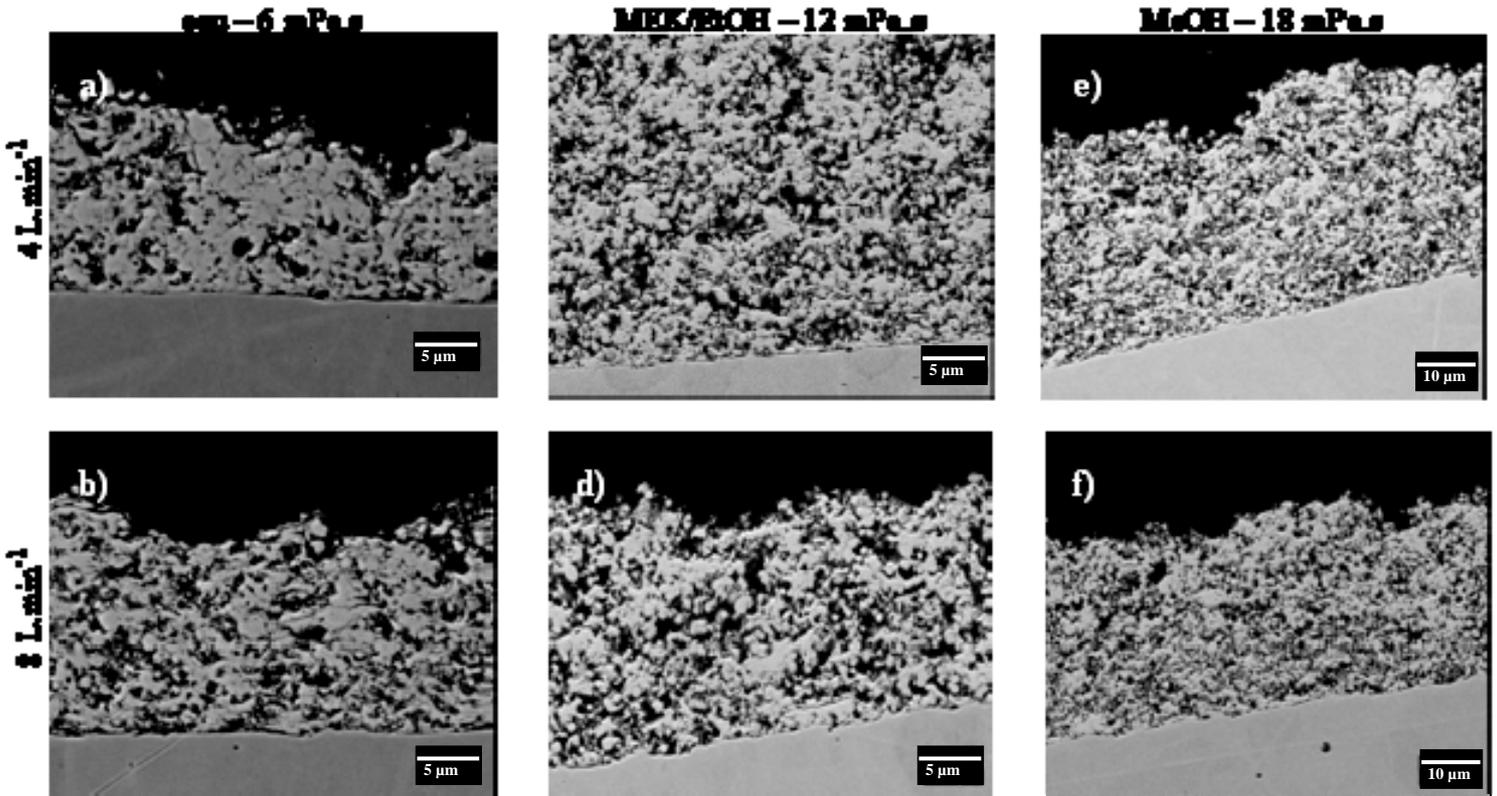


Figure 60 : Images MEB de dépôts projetés avec un plasma Ar : 30L/min, H<sub>2</sub> : 8L/min et i : 600A ; à partir de suspensions ayant pour solvant et viscosité : a) et b) eau - 6mPa.s, c) et d) MEK/EtOH – 12mPa.s, e) et f) MeOH – 18mPa.s ; avec pour débit de gaz porteur (Ar) : 4L/min pour a), c) et e) et 8L/min pour b), d) et f)

Tout d’abord, aucun des dépôts ne présente la microstructure lamellaire caractéristique des dépôts obtenus par APS (Figure 60). Les dépôts semblent plutôt constitués d’un assemblage de parties bien fondues et parfaitement cohérentes (pas d’interfaces visibles) contenant parfois de toutes petites porosités globulaires (Figure 60 et Figure 61-a) séparées par de très grosses porosités. Dans le cas de l’eau, dans les images des dépôts obtenus avec un débit d’argon plus important, le réseau poreux semble plus important, contenant de très petites particules de la taille des particules initiales de zircone yttrée (ce sont des particules infondues, cf. Figure 60-b et Figure 61-b).

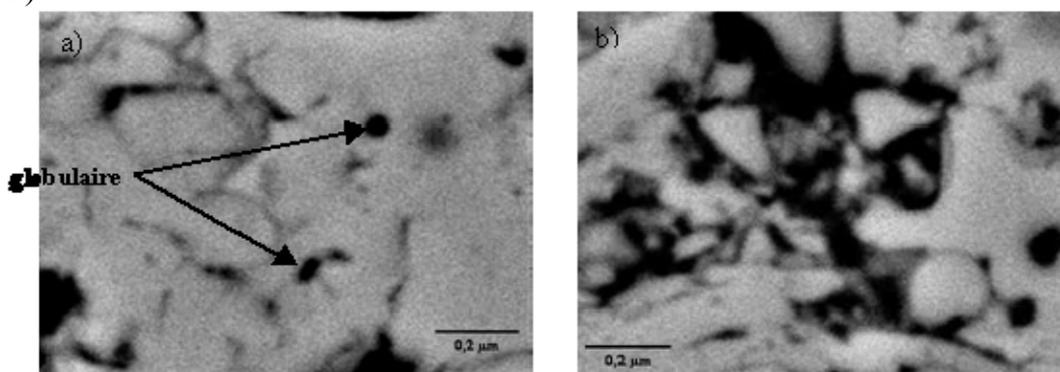


Figure 61 : Images zoomées a) de la Figure 60-a et b) de la Figure 60-b

Si la réduction de la porosité, avec la diminution du débit de gaz d'atomisation, est visible sur les images MEB des dépôts obtenus avec la suspension aqueuse (Figure 60-a et b), elle est moins flagrante pour les dépôts obtenus avec les suspensions à base d'alcool (Figure 60-c à f). Pour dégager une tendance, les taux de porosité de chaque dépôt ont été déterminés par analyse d'images et sont rassemblés dans le Tableau 8.

Tableau 8 : Taux de porosité observés pour des dépôts obtenus par projection liquide (conditions de projection : Ar 30L/min, H<sub>2</sub> 8 L/min, i 600A)

		eau 6mPa.s	MEK/EtOH 12mPa.s	MeOH 18mPa.s
Ar 4L/min	% porosité	24 ± 4	37 ± 4	32 ± 4
Ar 8L/min	% porosité	32 ± 3	41 ± 4	36 ± 6

Les distributions de tailles de gouttes en sortie d'injecteur étaient presque semblables pour les suspensions alcool quelque soit le débit d'argon. A l'inverse, les distributions obtenues pour la suspension eau étaient très différentes : distribution fine de grosses gouttes (300 µm) pour 4 L.min<sup>-1</sup> d'argon contre large distribution de gouttes de tailles très diverse (entre 10 et 300 µm) pour 8 L.min<sup>-1</sup>. Or le taux de porosité dans le dépôt augmente avec le débit d'argon. Dans le cas de l'eau, l'injection de plus grosses gouttes présentant une distribution plus fine semble donc permettre d'obtenir des dépôts plus denses : le traitement des gouttes est alors plus homogène. Cependant dans le cas des suspensions à base d'alcool, des distributions de tailles de gouttes quasi identiques conduisent à l'obtention de dépôts avec des taux de porosité différents (4% d'écart), même si la différence est à prendre avec précaution (de l'ordre de l'écart type).

Par ailleurs, l'augmentation du débit de gaz porteur se traduit par une chute des températures et vitesses des gaz dans le plasma et donc des particules en vol, à tel point qu'avec un débit de gaz porteur de 8 L.min<sup>-1</sup>, les particules ont une température en dessous de la température de fusion qui est de 1600°C (jusqu'à 500°C en dessous). Les conditions d'étalement des particules sont donc plus défavorables avec un fort débit de gaz porteur, ce qui se traduit par une augmentation du taux de porosité. Cette étude a alors été complétée en travaillant avec des débits de gaz d'atomisation encore plus faibles (2 et 3 L.min<sup>-1</sup>) pour les suspensions aqueuse de viscosité 6 mPa.s et à base de méthanol de viscosité 18 mPa.s (Figure 62).

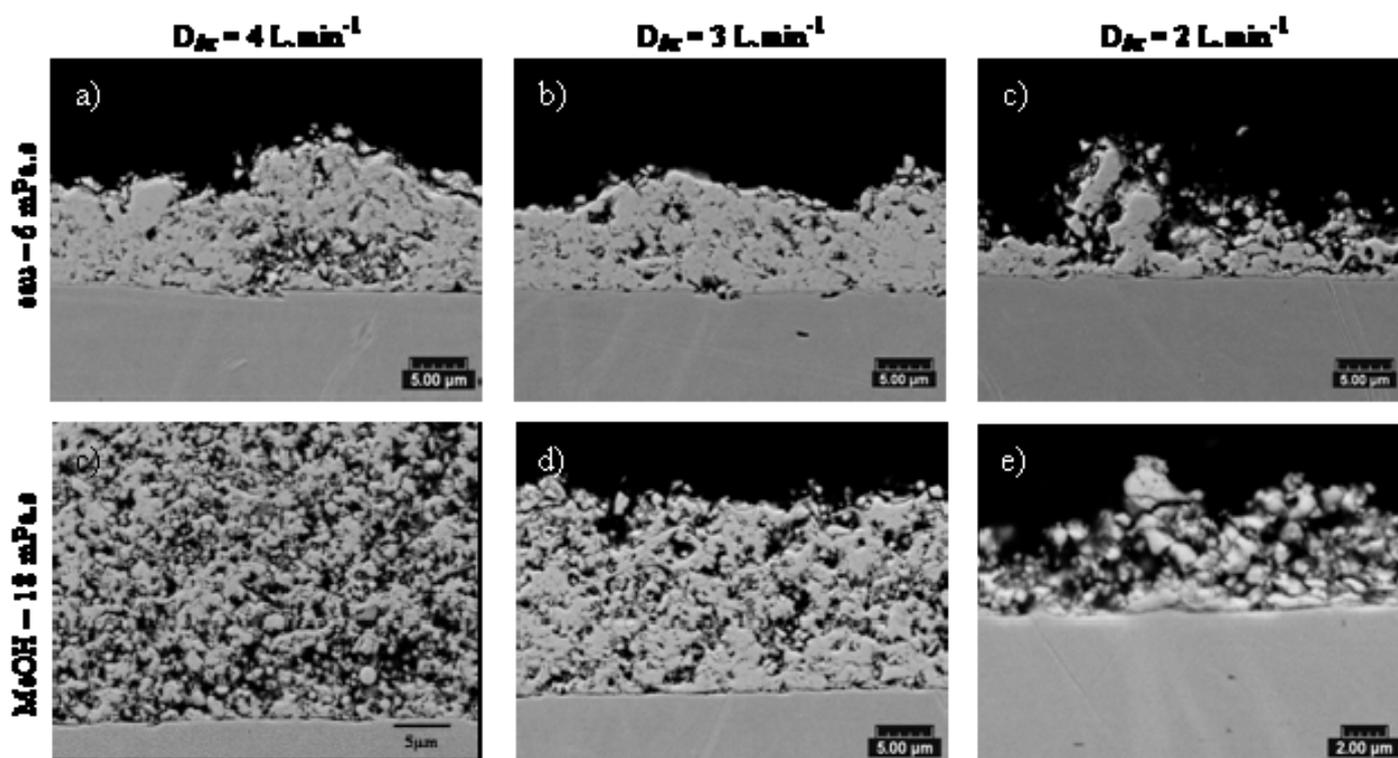


Figure 62 : Images MEB de dépôts projetés avec un plasma Ar : 30L/min, H<sub>2</sub> : 8L/min et i : 600A ; à partir de suspensions ayant pour solvant et viscosité : a), b) et c) eau - 6mPa.s ; c), d) et e) MeOH – 18mPa.s ; avec pour débit de gaz porteur : a) et c) 4L.min<sup>-1</sup> ; b) et d) 3 L.min<sup>-1</sup> ; c) et e) 2 L.min<sup>-1</sup>

Il n'y a pas de changement radical de microstructure lorsque le débit d'argon passe de 4 L.min<sup>-1</sup> à 3 L.min<sup>-1</sup> même si la porosité semble réduite. En effet la détermination des taux de porosité par analyse d'images donne pour l'eau : 24% et 20% pour 4 L.min<sup>-1</sup> et 3 L.min<sup>-1</sup> de débit d'argon respectivement ; pour le méthanol : 33% et 31% pour 4 L.min<sup>-1</sup> et 3 L.min<sup>-1</sup> de débit d'argon respectivement. Enfin l'utilisation d'un débit d'argon encore plus faible, 2 L.min<sup>-1</sup>, ne permet plus de faire pénétrer correctement les gouttes de suspension dans le plasma. Les dépôts obtenus sont très fins, avec beaucoup de particules infondues. Avec ce débit de gaz porteur, les gouttes subissent probablement la deuxième atomisation en périphérie du plasma. Elles ne voient donc pas la partie la plus chaude du plasma, les particules sont peu ou pas fondues et donc n'adhèrent pas au substrat.

### III-3.2. Influence de la formulation de la suspension

#### III.3.2.a. Influence du solvant

Comme établi précédemment, la seule solution pour faire varier la tension de surface est d'utiliser un solvant soit aqueux soit alcoolique (MEK/EtOH ou MeOH), le premier permettant d'avoir une tension de surface environ 1,5 fois plus grande que les seconds. Cependant la chaleur latente de vaporisation varie également : elle est de 2,3.10<sup>6</sup> J.kg<sup>-1</sup>, 0,6.10<sup>6</sup> J.kg<sup>-1</sup> et 0,5.10<sup>6</sup> J.kg<sup>-1</sup> pour l'eau, le méthanol et l'azéotrope

MEK/EtOH respectivement. Les différences de vaporisation des suspensions ne peuvent donc pas totalement être négligées.

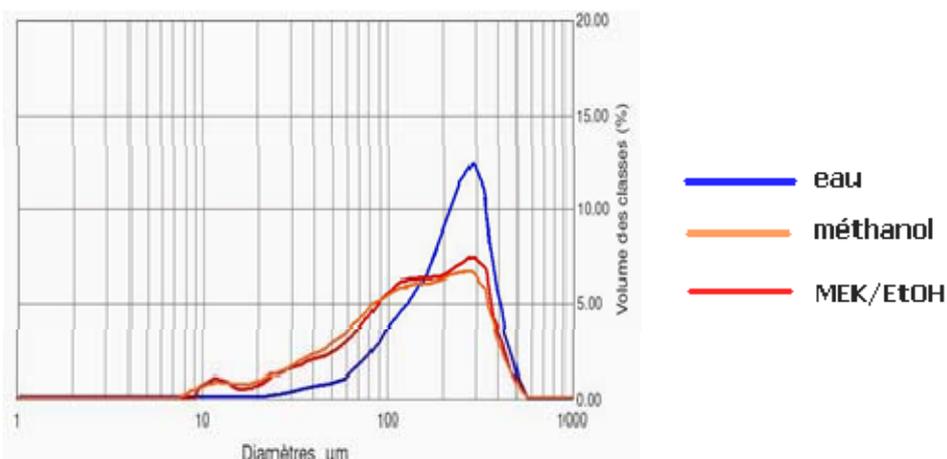


Figure 63 : Distributions de tailles de gouttes après atomisation de suspensions de viscosité 12 mPa.s avec un débit d'argon de 4 L.min<sup>-1</sup>

Les distributions de tailles de gouttes injectées dans le plasma sont présentées Figure 63. La suspension aqueuse est injectée ici encore sous forme de gouttes plus grosses et avec des tailles plus homogènes que les suspensions à base alcool.

Dans le Tableau 7, les valeurs de températures et de vitesses de particules après passage dans le plasma sont assez similaires pour les suspensions ayant pour solvant du méthanol ou un mélange MEK/EtOH. La projection de suspensions aqueuses se caractérise par des températures plus faibles (environ 150°C de différence avec les suspensions alcooliques). A l'inverse, les vitesses des particules sont plus élevées, la différence variant entre 30 et 90 m.s<sup>-1</sup>.

Dans le plasma, plus les gouttes sont fines plus elles sont entraînées rapidement [96]. D'autre part, du fait de leur plus grande tension de surface par rapport aux suspensions alcooliques, les suspensions aqueuses nécessitent des vitesses de gaz plus importantes pour atteindre un nombre de Weber donné. Les gouttes de suspensions aqueuses vont donc s'atomiser plus profondément dans le plasma et rencontrer des zones où les températures et les vitesses des gaz sont plus importantes. Les gouttes sont donc mieux accélérées, et les vitesses de particules après traitement dans le plasma plus grandes. Cela pourrait expliquer également les différences de tailles de particules après passage dans le plasma (Figure 64) : les gouttes de suspensions à base d'eau sont moins fragmentées, les particules issues de la vaporisation du solvant et de la fusion des particules primaires sont donc plus grosses.

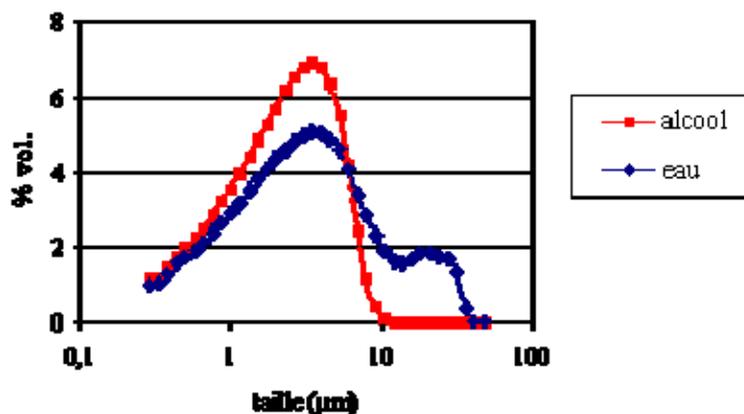


Figure 64 : Tailles de particules en vol après passage dans un plasma Ar 30L/min, H<sub>2</sub> 8L/min et i 600A, de suspensions de viscosité 12mPa.s, débit de gaz porteur 4L/min

Malgré le passage dans des zones plus chaudes la plus basse température atteinte avec une suspension aqueuse s'explique par le fait que la vaporisation de l'eau nécessite une plus grande quantité d'énergie thermique, énergie qui n'est alors plus disponible pour chauffer les particules. Les particules atteignent donc des températures plus faibles [54]. Les différences de vitesse et de température des particules à l'impact vont alors permettre de produire des microstructures différentes (Figure 65).

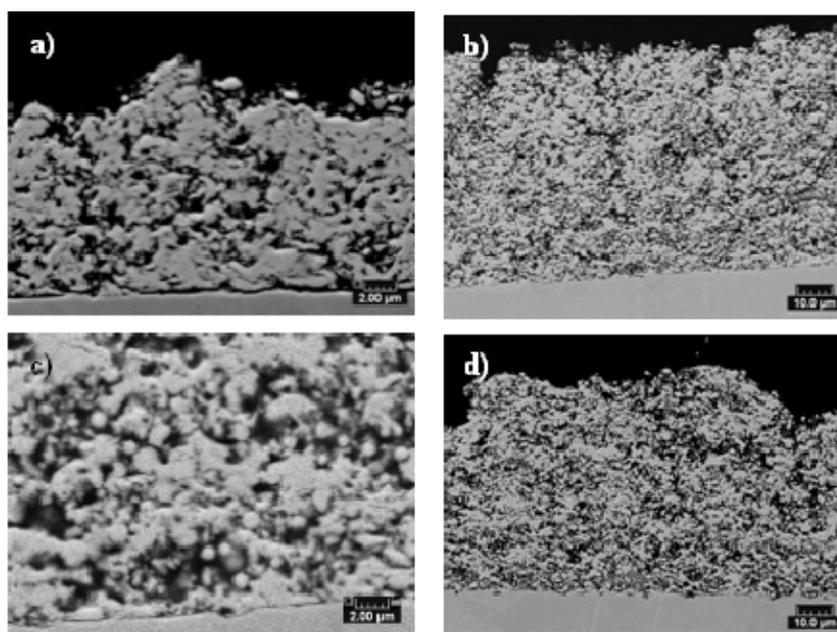


Figure 65 : Images MEB de dépôts projetés avec un plasma Ar 30L/min, H<sub>2</sub> 8L/min et i 600A, gaz porteur 4L/min ; suspensions de viscosité 12 mPa.s et solvant : a) eau, b) et c) MEK/EtOH, d) MeOH

Les microstructures des dépôts obtenus par projection de suspensions ayant pour solvant MeOH ou MEK/EtOH sont très semblables. Les zones denses sont fines et de très petites particules rondes de taille inférieure au micromètre sont décelées dans ces dépôts (Figure 66). Elles proviennent probablement de gouttes ayant explosé en vol [48], les particules initiales sont alors dissociées au lieu de former des agrégats et soit ne fondent pas soit sont fondues individuellement. Etant plus petites, ces particules

ont une plus faible inertie thermique et sont donc refroidies très rapidement avant leur impact sur le substrat où elles ne s'étalent pas mais sont piégées par des particules encore fondues s'écrasant.

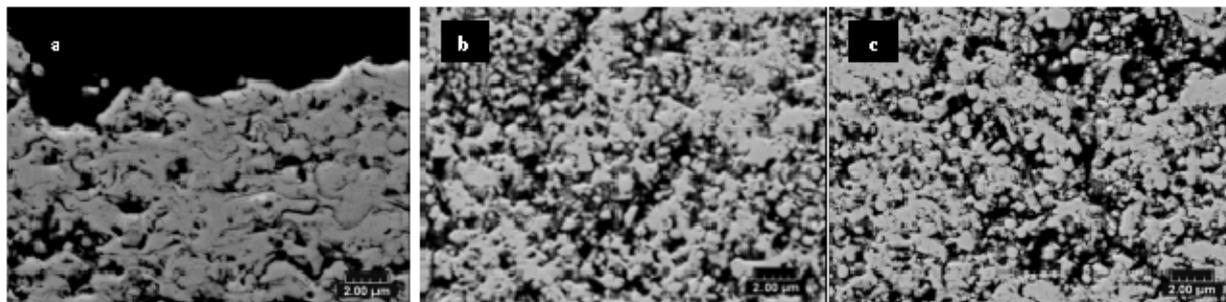


Figure 66 : Images MEB de dépôts projetés avec un plasma Ar 30L/min, H<sub>2</sub> 8L/min et i : 600A, gaz porteur 4L/min ; suspensions de viscosité 12 mPa.s et solvant : a) eau, b) MEK/EtOH et c) MeOH

Le système de mesure des températures et vitesses moyennes (Accuraspray) ne permet pas de détecter ces particules froides et donne une valeur de température élevée (au dessus du point de fusion) pour ces solvants. En effet, cet appareil donne une moyenne et les petites particules non fondues (donc de température faible comparée à celle des particules fondues) ne sont pas détectées par l'appareil.

Ces particules refroidies n'ont pas été identifiées dans les dépôts obtenus par projection de suspensions aqueuses. La tension superficielle des suspensions aqueuses étant supérieure à celle des suspensions alcooliques, il est possible que les gouttes n'exploient pas en vol. Le solvant s'en évapore et des agrégats de particules se forment avant de fondre. Les particules fondues étant plus grosses, elles ont une plus grande inertie thermique et ne sont donc pas refroidies avant d'impacter sur le substrat. Cela pourrait correspondre au déplacement vers les plus grandes tailles de la distribution de taille de particules en vol (Figure 64).

Cependant de très petites particules sont également présentes sur les distributions de taille de particules en vol pour des suspensions aqueuses et alcooliques (Figure 64). Ces particules de tailles inférieures au micromètre sont donc présentes quelque soit le solvant utilisé. Elles sont probablement issues d'une fragmentation périphérique provoquées par les fluctuations du jet de plasma. Les taux de porosité sont présentés dans le Tableau 9.

Tableau 9 : Taux de porosité observés pour des dépôts obtenus avec des suspensions de viscosité 12mPa.s et comme conditions de projection : Ar 30L/min, H<sub>2</sub> 8 L/min, i 600A, gaz porteur 4L/min

	solvant eau	solvant MEK/EtOH	solvant MeOH
taux de porosité (%)	24 ± 4	37 ± 4	38 ± 5

Les dépôts après projection de suspensions aqueuses sont composés de zones denses qui semblent plus larges et plus homogènes, dénotant un meilleur étalement des particules. Cela est confirmé par le taux de porosité qui est alors drastiquement diminué (de 10%). Or, si la température moyenne des particules est inférieure à celle

obtenue avec des suspensions alcooliques, leur vitesse est largement supérieure. La diminution du taux de porosité liée à l'augmentation de la vitesse des particules a également été observée par Bouaricha *et al.* lors de la projection de suspensions de cérine avec une torche Mettech III [51]. La vitesse joue donc un rôle primordial dans la réduction du taux de porosité.

Enfin, les particules en vol lors de la projection d'une suspension avec pour solvant du méthanol et une viscosité de 18 mPa.s ont la même température que les particules après projection d'une suspension aqueuse de viscosité 6 mPa.s tandis que la vitesse est largement inférieure. Cependant, les dépôts obtenus par projection de suspension aqueuse présentent toujours un taux de porosité inférieur à ceux obtenus par projection de suspensions alcooliques. Dans ce cas, le critère principal à l'obtention d'un dépôt dense ne semble donc pas être une très forte température des particules en vol mais plutôt leur vitesse élevée, cependant la température doit être suffisamment élevée pour que les particules soient fondues et puissent donc s'étaler.

### III.3.2.b. Influence de la viscosité

De même que l'augmentation de la tension de surface, celle de la viscosité tend à augmenter les tailles des gouttes obtenues après atomisation d'un liquide, phénomène qui a été observé plus particulièrement avec les suspensions aqueuses (Figure 67). Cela traduit une plus grande difficulté à s'atomiser pour des suspensions visqueuses. L'ajout de quantités croissantes de plastifiant permet d'augmenter la viscosité des suspensions. Mais, les produits organiques à longues chaînes plus difficiles à vaporiser vont plus probablement brûler dans le plasma et risquent de laisser des résidus dans le dépôt. Enfin si une vaporisation se produisait plutôt qu'une combustion, cela consommerait une partie de l'énergie qui ne serait plus disponible pour chauffer les particules.

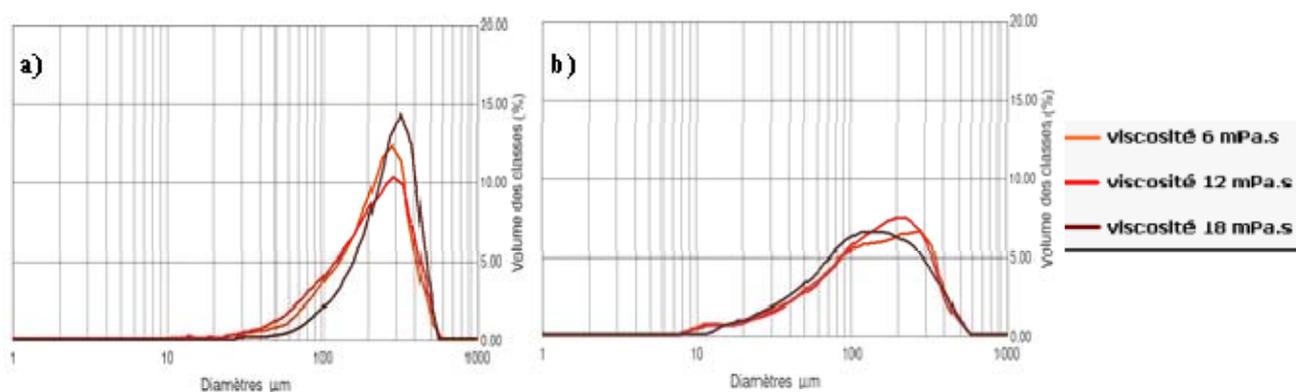


Figure 67 : Distributions de tailles de gouttes après atomisation avec un débit d'argon de  $4 \text{ L.min}^{-1}$  de suspensions de solvant a) eau et b) méthanol

L'augmentation de la viscosité des suspensions se traduit après projection par une augmentation des vitesses et températures en vol des particules après passage dans

le plasma (Tableau 7). Les gains sont en moyenne de 150°C et de 10 m.s<sup>-1</sup> pour une augmentation de la viscosité de 6 mPa.s.

En se basant sur le même raisonnement que celui proposé pour la tension de surface, si la taille des gouttes des suspensions plus visqueuses se réduisent plus lentement, elles vont connaître des zones où les températures et les vitesses des gaz sont plus importantes (pénétration plus à coeur dans le plasma). Les particules résultant du traitement des gouttes par le plasma auront donc des températures et vitesses plus importantes que celles résultant de gouttes de suspensions moins visqueuses. Les différentes distributions de tailles de particules après projection sont présentées sur la Figure 68.

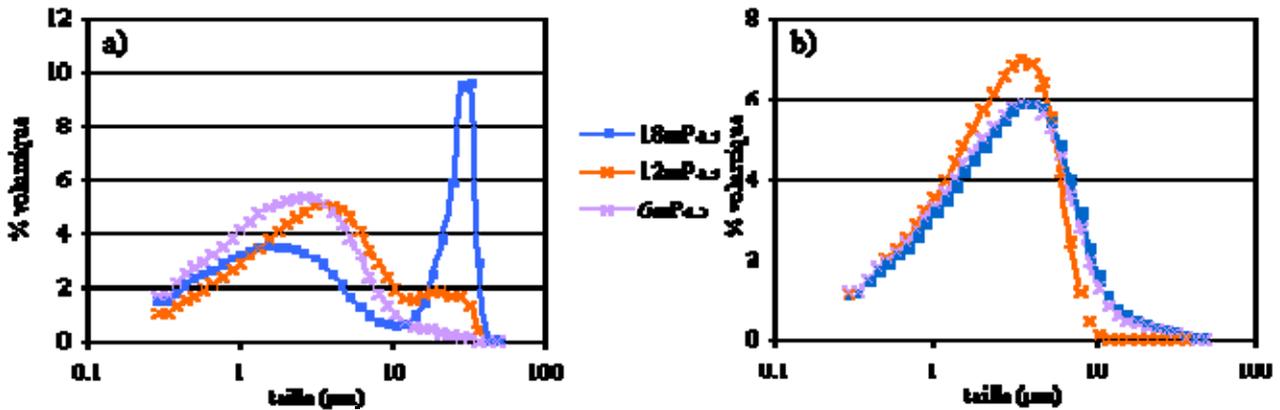


Figure 68 : Tailles de particules en vol après passage dans un plasma Ar 30L/min, H2 8L/min et i 600A, débit de gaz porteur 4L/min, de suspensions ayant pour solvant a) de l'eau et b) du méthanol

Les distributions de tailles de particules après projection de suspensions aqueuses (Figure 68-a) montrent une évolution d'une répartition monomodale (environ 4 μm) pour une viscosité faible à une répartition bimodale (2 μm et 30 μm) pour la viscosité la plus élevée. Cela confirmerait le fait que des gouttes de suspensions plus visqueuses sont plus difficiles à atomiser par le jet plasma. Ce phénomène n'est pas détectable avec le méthanol, probablement parce que la viscosité n'est pas assez élevée pour contrebalancer la diminution de tension de surface. Les dépôts obtenus par projection de ces diverses suspensions sont présentés Figure 69.

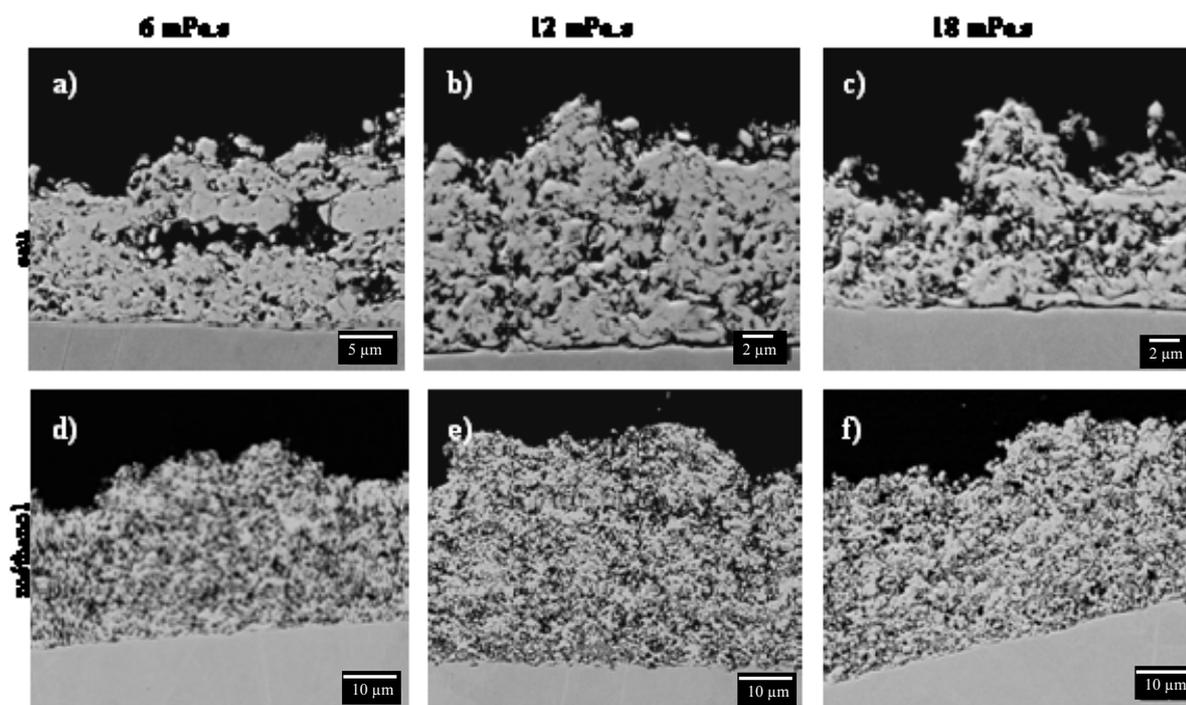


Figure 69 : Images MEB de dépôts projetés avec un plasma Ar : 30L/min, H2 : 8L/min et  $i$  : 600A, gaz porteur 4L/min ; à partir de suspensions ayant pour viscosité a) et d) 6mPa.s, b) et e) 12mPa.s et c) et f) 18mPa.s ; avec pour solvant a), b) et c) eau et d), e) et f) MeOH

L'augmentation de la viscosité ne change pas drastiquement les microstructures contrairement à ce qui se passait avec le changement de solvant. Les dépôts obtenus à partir de suspensions aqueuses restent plus minces et plus denses que ceux réalisés à partir de suspensions alcooliques (Figure 70).

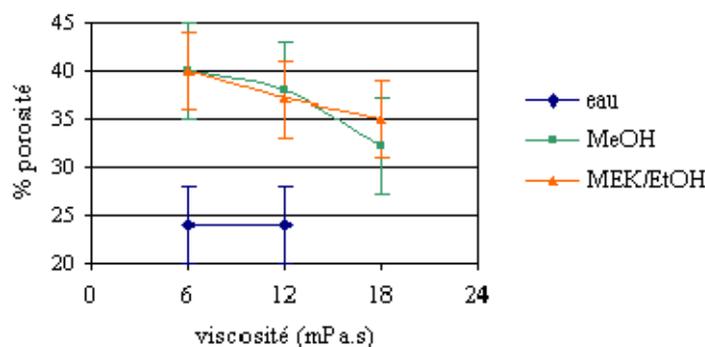


Figure 70 : Taux de porosité des dépôts obtenus après projection avec un plasma Ar : 30L/min, H2 : 8L/min et  $i$  : 600A, gaz porteur 4L/min ; en fonction de la viscosité des suspensions utilisées

L'augmentation de viscosité des suspensions aqueuses n'a pas d'effet sur le dépôt obtenu par projection : le taux de porosité reste constant (à 24%), tout comme le taux de dépôt (masse déposée en un passage de la torche devant le substrat). Le taux de porosité n'a pas été déterminé pour le dépôt obtenu par projection de la suspension ayant une viscosité de 18 mPa.s à cause de sa trop faible épaisseur. En effet, la projection de la suspension aqueuse la plus visqueuse a donné lieu à des problèmes importants de colmatage de l'injecteur. L'utilisation de cette suspension n'est donc pas souhaitable pour la stabilité du procédé tel qu'utilisé actuellement.

Pour le cas des suspensions alcooliques, l'augmentation de la viscosité permet de diminuer le taux de porosité (Figure 70). La comparaison des images MEB prises en coupe de dépôts réalisés avec du méthanol (Figure 69-d, e et f) montre que la microstructure "en dentelle" est conservée. Cependant pour le dépôt à partir de la suspension de plus forte viscosité, les zones denses semblent plus importantes en taille comme en nombre et le taux de porosité diminue de 5%. L'augmentation des vitesses et température des particules en vol permet donc d'avoir un meilleur étalement des particules et de diminuer ainsi la porosité.

Néanmoins ce gain ne permet pas d'atteindre des taux de porosité comparables à ceux obtenus avec l'eau, cela serait peut être possible en augmentant encore la quantité de plastifiant (et donc la viscosité). Or il a été établi que tous les produits organiques ne sont pas forcément pyrolysés dans le plasma lors de la projection de solution [65][67]. De tels problèmes pourraient également se poser pour des suspensions contenant des organiques à longues chaînes et même peut être à cause des solvants alcool. Afin de le vérifier, des échantillons de poudres récupérées après passage dans le plasma ont été portés à 1300°C et une analyse des gaz en sortie de four a été réalisée. La poudre issue du traitement thermique d'une suspension aqueuse de viscosité 18 mPa.s contient 0,14% en masse de carbone tandis que celle issue d'une suspension MEK/EtOH de même viscosité contient 0,35% en masse de carbone. Continuer à ajouter du plastifiant risque donc probablement d'augmenter encore ce pourcentage de carbone dans le dépôt qui pourrait être préjudiciable à son comportement.

## Conclusion

Des suspensions dispersées ont donc été obtenues que ce soit avec l'eau, le méthanol ou l'azéotrope éthanol/méthyléthylcétone comme solvant. Dans ces deux derniers cas la quantité de dispersant a été ajustée afin d'obtenir un état dispersé stable dans le temps. L'ajout de plastifiant a permis de contrôler la viscosité. Enfin la tension de surface n'est pas contrôlable par l'ajout d'additifs organiques, seul le changement de solvant permet de la modifier.

L'atomisation de suspension est un processus complexe faisant intervenir de nombreux paramètres comme la formulation de la suspension, les différents débits de gaz et de liquide et fortement dépendant bien sûr du design de la buse. Les comportements des suspensions vis-à-vis de l'atomisation se sont révélés très différents selon le solvant utilisé dans la formulation. Il est relativement aisé de contrôler la taille des gouttes produites à partir d'une suspension utilisant l'eau comme solvant : distributions de tailles de gouttes quasi monomodales pour un faible débit de gaz ou une forte viscosité de la suspension. L'utilisation d'un solvant type alcool diminue cette capacité de contrôle : seules des distributions extrêmement larges ont été obtenues. Ces dernières peuvent être déplacées en direction des plus petites (ou plus grandes) tailles mais le passage multi/monomodal n'a pas pu être réalisé.

Cette étude a donc permis de donner des tendances sur les différences de comportement des suspensions vis-à-vis de l'atomisation. Le nombre de Weber du plasma est beaucoup plus important que ceux utilisés dans ce travail et varie selon la distance à l'axe de la torche. Cependant il est probable que les différences d'atomisation en fonction des formulations des suspensions vont suivre les mêmes tendances. Les capacités à s'atomiser des suspensions ont alors permis d'avancer des hypothèses quant aux trajectoires des gouttes dans le plasma permettant d'expliquer les évolutions des vitesse et température des particules en vol.

L'étude du processus de dépôt a ensuite montré que l'utilisation de l'eau comme solvant dans les suspensions permet d'atteindre des vitesses de particules bien plus élevées qu'avec de l'alcool même si les températures sont moindres. Comme cela se traduit par une diminution drastique des taux de porosité, l'hypothèse est avancée qu'à partir d'une certaine température c'est la vitesse qui va contrôler le bon étalement des particules. L'effet de l'augmentation de la vitesse a aussi pu être apprécié lorsqu'il a été la conséquence de l'augmentation des viscosités des suspensions. Si le gain semble nul lors de l'utilisation d'une suspension aqueuse, il est appréciable lorsque la suspension est en solvant méthanol ou MEK/EtOH.

Enfin l'importance du débit de gaz porteur a été mise en évidence, pas tant pour la taille des gouttes introduites dans le plasma que pour les perturbations induites dans celui-ci. La diminution du débit de gaz porteur a ainsi permis de diminuer le taux de porosité. Cependant en dessous d'un débit de  $3 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ , la suspension ne pénètre plus dans le plasma et le dépôt formé est extrêmement mince, quasi inexistant.

## Chapitre IV - Optimisation de la microstructure des dépôts

Introduction .....	105
IV-1.Influence des paramètres plasma .....	105
IV-1.1. Influence du diamètre de la buse.....	105
IV-1.2. Influence de la composition du plasma .....	107
IV.1.2.a. Effet de l'augmentation du débit d'argon ou d'hélium .....	109
IV.1.2.b. Effet de l'augmentation du débit d'hydrogène.....	111
IV-2.Influence de la cinématique .....	113
IV-3.Optimisation de la distance de projection .....	115
IV-4.Essais de refusion par le plasma .....	117
Conclusion.....	121



## Introduction

L'objectif de cette thèse était non seulement d'améliorer la compréhension des phénomènes impliqués dans la projection de suspension mais aussi de produire des couches minces (vingtaine de microns) et le plus dense possible. La littérature liste de nombreux paramètres essentiels du procédé tels que le plasma (nature et débit des gaz, intensité du courant d'arc), la cinématique et la distance de projection. L'influence de ces paramètres a donc été évaluée séparément. Enfin des observations nous ont amené à nous intéresser à l'opportunité de refondre les dépôts à l'aide du plasma afin d'obtenir la microstructure souhaitée.

### IV-1. Influence des paramètres plasma

#### IV-1.1. Influence du diamètre de la buse

Deux types de buse de torche à plasma ont été testés : une anode de diamètre 8 mm et une anode de diamètre 6 mm. L'étude a été réalisée avec la suspension stable chargée à 20% en masse dans du méthanol et présentant une viscosité de 6 mPa.s. Les conditions plasmagènes retenues sont : débit d'argon de 30 L.min<sup>-1</sup>, débit d'hydrogène de 8 L.min<sup>-1</sup> et intensité de 600 A. La puissance effective moyenne alors délivrée par la torche est identique dans les deux cas et s'élève à 20 kW. Dans ces deux configurations, des particules ont été collectées à une distance de 40 mm en sortie de tuyère, leur analyse statistique est présentée Figure 71.

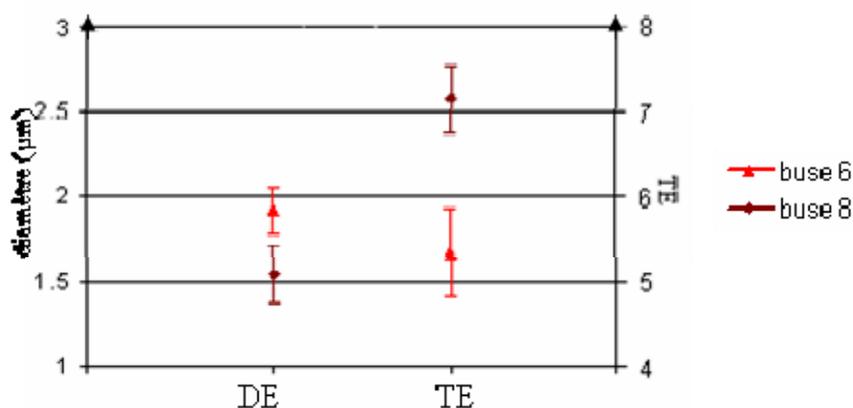


Figure 71 : Analyse statistique des diamètres équivalents et taux d'éclaboussure moyens des particules récoltées sur verre après projection d'une suspension méthanol dans un plasma Ar : 30 L.min<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub> : 8 L.min<sup>-1</sup> et i : 600 A pour deux buses de diamètre 6 mm et 8 mm, avec 4 L.min<sup>-1</sup> de gaz porteur

Lors de la collecte des particules sur substrat de verre, l'écrasement semble être meilleur après le passage de la suspension dans le plasma généré avec la buse de 6 mm qu'avec la buse de 8 mm. En effet, le diamètre équivalent obtenu avec la buse de 6 mm est supérieur, l'écrasement des particules semble donc plus efficace, complet. Mais surtout, le taux d'éclaboussure est notablement plus faible avec la buse de 6 mm. Ces éclaboussures sont néfastes à la construction d'un dépôt exempt de défauts dans la mesure où elles vont gêner l'empilement parfait des lamelles (contact sans espace entre les particules fondues). Pour compléter l'étude statistique de l'écrasement des

particules, des dépôts ont été réalisés afin de comparer leurs microstructures (Figure 72).

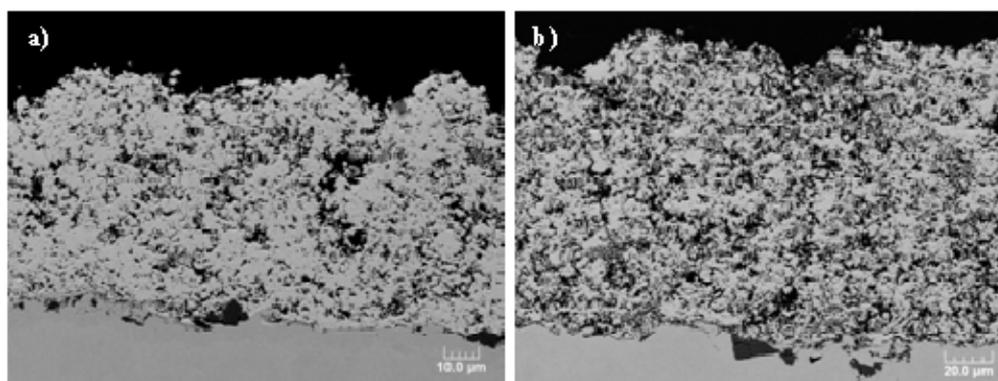


Figure 72 : Images MEB de coupes polies de dépôts obtenus par projection d'une suspension méthanol avec  $4 \text{ L.min}^{-1}$  de débit de gaz porteur dans un plasma  $\text{Ar} : 30\text{L.min}^{-1}$ ,  $\text{H}_2 : 8\text{L.min}^{-1}$  et  $i : 600 \text{ A}$  et pour une buse de diamètre de a) 6 mm et b) 8 mm

Les épaisseurs obtenues pour un même nombre de passes sont très différentes :  $71 \pm 6 \mu\text{m}$  pour la buse de 6 mm contre  $124 \pm 8 \mu\text{m}$  pour la buse de 8 mm. Les masses recueillies sont 1,6 fois plus grandes avec la buse de 8 mm. Cet écart est dû à la différence de volume du plasma. En effet, plus le diamètre de la buse est petit, plus le jet de plasma est constricté [97]. Avec un diamètre de tuyère plus grand, l'injection de la suspension dans le plasma est donc plus facile, une plus grande quantité de matière est traitée dans le plasma et les masses déposées sont plus importantes (d'où la différence d'épaisseur).

Outre la diminution du volume, la diminution du diamètre de la buse provoque l'augmentation de l'enthalpie du jet de plasma. La quantité de mouvement et les gradients de vitesse sont également plus importants [97]. Cela se traduit sur les dépôts par une microstructure beaucoup plus aérée dans le dépôt obtenu par projection avec une buse de diamètre 8 mm. Les taux de porosité sont de 33% ( $\pm 2\%$ ) pour le dépôt obtenu avec la buse de diamètre 6 mm et de 40% ( $\pm 3\%$ ) pour celui obtenu avec la buse de diamètre 8 mm. Des observations de ces dépôts en microscopie électronique à balayage ont alors été faites en s'intéressant particulièrement aux zones à forte porosité (Figure 73).

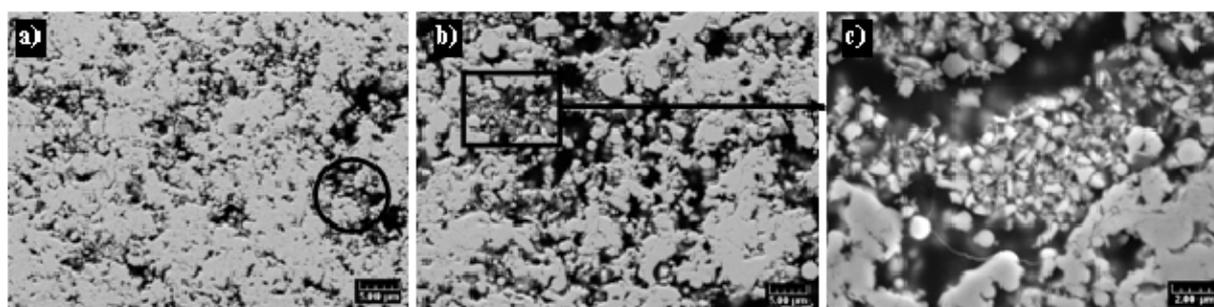


Figure 73 : Images MEB des dépôts obtenus par projection d'une suspension méthanol avec  $4 \text{ L.min}^{-1}$  de débit de gaz porteur dans un plasma  $\text{Ar} : 30\text{L.min}^{-1}$ ,  $\text{H}_2 : 8\text{L.min}^{-1}$  et  $i : 600 \text{ A}$  et avec une buse d'un diamètre de a) 6 mm (zoom de la Figure 72-a), b) et c) 8 mm (zoom de la Figure 72-b)

Comme attendu, à même grandissement, les zones poreuses sont plus étendues dans le dépôt obtenu avec la buse de 8 mm que dans celui obtenu avec la buse de 6 mm (comparaison des Figure 73-a et Figure 73-b). Cependant dans les deux cas, les zones à forte porosité (par exemple celles entourées sur les Figure 73-a et Figure 73-b), sont constituées du même type de particules présentées sur la Figure 73-c : ce sont de petites particules anguleuses de taille environ 1  $\mu\text{m}$  très semblables à la poudre initiale. Il est alors légitime de penser que ce sont des particules infondues. Elles proviennent très probablement de gouttes de suspension entraînées à la périphérie du jet plasma et qui n'ont ainsi pas transité par les isothermes leur permettant d'être fondues ou bien ce sont des particules éjectées par thermophorèse.

Or non seulement le plasma issu d'une buse de diamètre 8 mm permet d'entraîner plus de matière, mais il a également une enthalpie plus faible. Cet excédent de matière n'est donc pas correctement traité et provoque une augmentation des zones contenant des infondues donc de la porosité en général. En conséquence, la buse de diamètre 6 mm a donc été sélectionnée pour la suite de ce travail.

#### IV-1.2. Influence de la composition du plasma

La composition du plasma influence les qualités thermodynamiques de celui-ci. Différents mélanges de gaz plasmagènes ont donc été testés : avec ou sans hélium, en faisant varier les débits des gaz primaires argon et hydrogène afin de faire varier la viscosité et l'enthalpie du plasma. Pour tous ces mélanges, l'intensité est gardée constante égale à 600 A. Les puissances moyennes effectives relevées en fonctionnement sont présentées dans le Tableau 10.

Tableau 10 : Puissances effectives des plasmas générés pour  $i = 600 \text{ A}$  en fonction des compositions en gaz données avec des débits en  $\text{L.min}^{-1}$

Composition (Ar-H <sub>2</sub> -He, L.min <sup>-1</sup> )	30-8-0	30-10-0	40-8-0	30-8-10	40-10-0
P <sub>effective</sub> (kW)	20	20,5	21,5	22	22,5
Enthalpie massique (MJ/kg)	22,1	22,6	17,9	23,6	18,7

Les puissances relevées en fonctionnement sont du même ordre de grandeur et elles augmentent avec la somme des débits de gaz. Concernant l'enthalpie massique, on observe que l'augmentation du débit d'hydrogène et l'ajout d'hélium se traduisent par une augmentation de l'enthalpie massique du plasma. En effet, les enthalpies de l'hélium et de l'hydrogène sont nettement supérieures à celle de l'argon [98]. A l'inverse l'ajout d'argon à hydrogène constant entraîne une diminution de l'enthalpie massique du plasma. Aucun mélange argon/hélium (dont l'intérêt est de diminuer les fluctuations du plasma) n'est présenté ici car, lors des essais, la quantité de mouvement des gouttes de suspensions n'était pas suffisante pour assurer leur pénétration.

Afin de comparer ces plasmas vis-à-vis du traitement des suspensions, des mesures de température et de vitesse des particules ont été réalisées à 45 mm de la sortie de tuyère lors de projections d'une suspension aqueuse stable et de viscosité

6 mPa.s (la distance est imposée par l'appareil qui ne permet pas d'obtenir des résultats à plus faible distance pour les plasmas les plus lumineux). Les valeurs sont rapportées dans le Tableau 11.

*Tableau 11 : Températures et vitesses des particules en vol à 45 mm en sortie de buse plasma en fonction de la composition du plasma avec  $i = 600$  A, après projection d'une suspension aqueuse de viscosité 6 mPa.s injectée avec un débit d'argon de 3 L.min<sup>-1</sup>*

Composition (Ar-H <sub>2</sub> -He, L.min <sup>-1</sup> )	30-8-0	40-8-0	30-8-10	30-10-0	40-10-0
Température (°C)	2800 ± 50	2900 ± 30	3050 ± 50	2950 ± 40	3150 ± 40
Vitesse (m.s <sup>-1</sup> )	550 ± 5	570 ± 5	580 ± 2	560 ± 3	580 ± 4

L'augmentation du débit total de 10 L.min<sup>-1</sup> par ajout d'argon (associé à une diminution du pourcentage d'hydrogène de 4%) se traduit par une augmentation moyenne de température de 100°C et de vitesse de 20 m.s<sup>-1</sup>. L'augmentation dans les mêmes quantités du débit total par l'ajout d'hélium permet d'accroître cette augmentation : la température augmente de 250°C et la vitesse de 30 m.s<sup>-1</sup> par rapport aux valeurs relevées pour le mélange Ar:H<sub>2</sub> 30:8 L.min<sup>-1</sup>. En effet lorsque le débit de gaz plasmagène est augmenté, la vitesse du plasma augmente. L'augmentation est plus importante quand les mélanges utilisés jouent sur la constriction de la colonne d'arc tel que l'hélium ou l'hydrogène [97]. La présence d'hélium permet en outre d'augmenter la viscosité du mélange ce qui diminue l'entraînement de l'air ambiant par le jet de plasma et allonge le jet de plasma [98][99]. Le cœur du jet de plasma Ar-He-H<sub>2</sub> reste "laminaire" plus longtemps que le jet de plasma Ar-H<sub>2</sub> et il est moins perturbé par l'entraînement d'air ambiant, ce qui permet un meilleur traitement thermique et cinétique des particules.

L'augmentation du débit d'hydrogène de 2 L.min<sup>-1</sup> (passant le mélange Ar:H<sub>2</sub> de 30:8 L.min<sup>-1</sup> à 30:10 L.min<sup>-1</sup>) permet d'augmenter la température des particules de 150°C en moyenne et leur vitesse de 10 m.s<sup>-1</sup>. Cette faible augmentation du débit d'hydrogène permet donc d'obtenir une augmentation de température comparable à celle obtenue en ajoutant 10 L.min<sup>-1</sup> d'hélium ou d'argon. En effet, si l'hydrogène et l'hélium ont une enthalpie supérieure, c'est essentiellement l'augmentation du pourcentage d'hydrogène qui augmente l'enthalpie massique du plasma [97][98].

L'analyse des températures et vitesses des particules en vol semble désigner les mélanges 30-8-10 et 40-10-0 (correspondant aux débits en L.min<sup>-1</sup> du mélange argon-hydrogène-hélium dans cet ordre) comme compositions permettant de chauffer et d'accélérer au mieux les particules. Des dépôts ont été réalisés à une distance de 40 mm pour tous ces plasmas par injection d'une suspension aqueuse de viscosité 6 mPa.s avec 3 L.min<sup>-1</sup> de gaz (Figure 74).

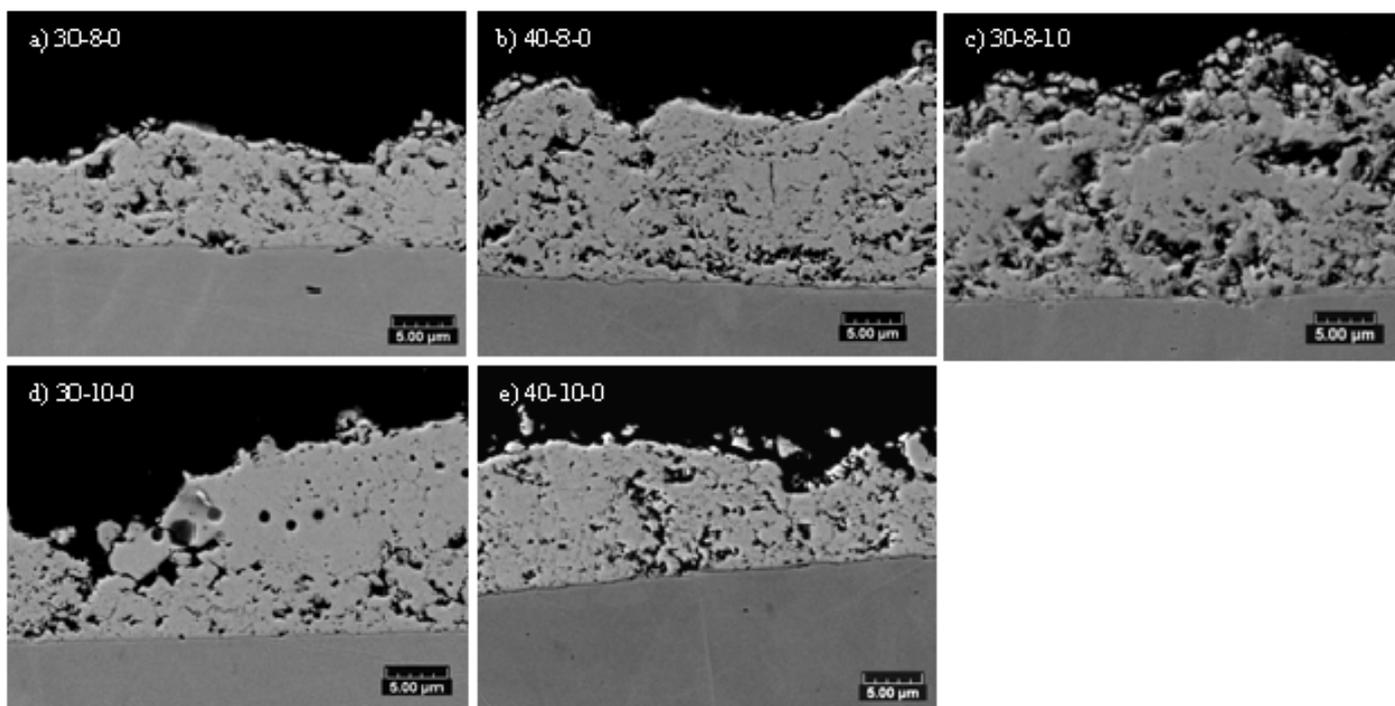


Figure 74 : Images MEB des dépôts obtenus par projection d'une suspension eau avec  $3 \text{ L.min}^{-1}$  de débit de gaz porteur dans un plasma (buse de diamètre 6 mm) avec  $i = 600 \text{ A}$  et des mélanges de gaz : a) Ar :  $30 \text{ L.min}^{-1}$ ,  $\text{H}_2$  :  $8 \text{ L.min}^{-1}$  et He :  $0 \text{ L.min}^{-1}$ , b) Ar :  $40 \text{ L.min}^{-1}$ ,  $\text{H}_2$  :  $8 \text{ L.min}^{-1}$  et He :  $0 \text{ L.min}^{-1}$ , c) Ar :  $30 \text{ L.min}^{-1}$ ,  $\text{H}_2$  :  $8 \text{ L.min}^{-1}$  et He :  $10 \text{ L.min}^{-1}$ , d) Ar :  $30 \text{ L.min}^{-1}$ ,  $\text{H}_2$  :  $10 \text{ L.min}^{-1}$  et He :  $0 \text{ L.min}^{-1}$  et e) Ar :  $40 \text{ L.min}^{-1}$ ,  $\text{H}_2$  :  $10 \text{ L.min}^{-1}$  et He :  $0 \text{ L.min}^{-1}$

Les dépôts ainsi obtenus ont été analysés par analyse d'images afin d'en déterminer l'épaisseur et le taux de porosité. Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 12 et les microstructures vont être analysées selon deux axes : ajout d'argon ou d'hélium et ajout d'hydrogène.

Tableau 12 : Taux de porosité et épaisseur des dépôts obtenus par après projection d'une suspension aqueuse de viscosité  $6 \text{ mPa.s}$  injectée avec un débit d'argon de  $3 \text{ L.min}^{-1}$  en fonction de la composition du plasma avec  $i = 600 \text{ A}$

Composition (Ar-H <sub>2</sub> -He, L.min <sup>-1</sup> )	30-8-0	40-8-0	30-8-10	30-10-0	40-10-0
Taux de porosité (%)	$20 \pm 3$	$19 \pm 4$	$28 \pm 3$	$17 \pm 2$	$22 \pm 8$
Epaisseur (µm)	$11,1 \pm 2,9$	$14,2 \pm 5,8$	$14,9 \pm 5,9$	$8,7 \pm 3,4$	$9,3 \pm 4,2$

#### IV.1.2.a. Effet de l'augmentation du débit d'argon ou d'hélium

L'augmentation du débit total de  $10 \text{ L.min}^{-1}$  se traduit par une augmentation de l'épaisseur des dépôts de 3 à 4 µm lorsque l'hydrogène est fixé à  $8 \text{ L.min}^{-1}$ . Corrélativement, les masses déposées en un passage de la torche devant le substrat sont également supérieures lorsque le débit est augmenté : 3,1 mg/passe pour le mélange 30-8-0 contre 4 mg/passe et 3,6 mg/passe pour les mélanges 40-8-0 et 30-8-10 respectivement.

L'augmentation du débit de gaz permet donc d'entraîner plus de matière dans le jet de plasma et donc d'obtenir un meilleur rendement de dépôt. Les microstructures

obtenues pour les mélanges 30-8-0 et 40-8-0 sont assez similaires (Figure 74-a et b) avec un mélange de fines porosités (taille inférieure au micron) et de plus gros pores pouvant contenir de petites particules infondues ayant voyagées dans la périphérie du jet (Figure 75-a). Effectivement les taux de porosité, déterminés par analyse d'images, sont presque identiques pour les mélanges 30-8-0 et 40-8-0 et égaux à 20% et 19% respectivement (Tableau 12). Cette différence du taux de porosité reste faible et peu significative (de l'ordre des écart-types). L'ajout de  $10 \text{ L.min}^{-1}$  ne permet donc pas d'améliorer de façon notable le dépôt en terme de densité mais augmente le rendement.

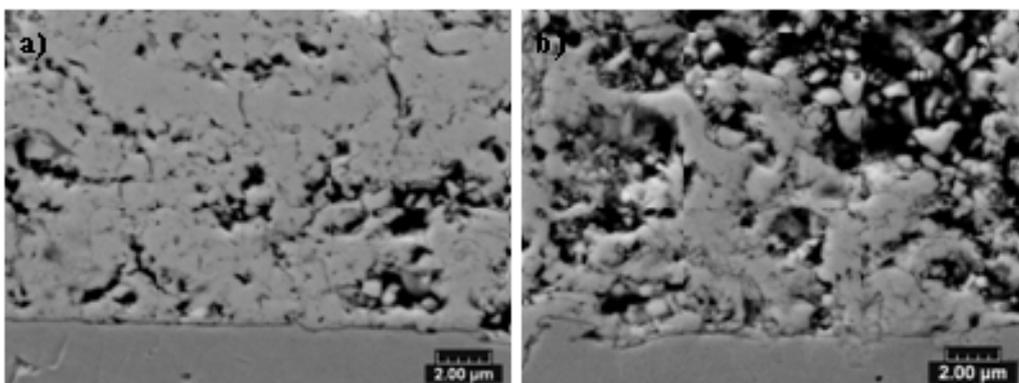


Figure 75 : Images MEB des dépôts obtenus par projection d'une suspension eau ( $3 \text{ L.min}^{-1}$ ) dans un plasma avec  $i = 600 \text{ A}$  et des mélanges de gaz : a) Ar :  $30 \text{ L.min}^{-1}$ ,  $\text{H}_2$  :  $8 \text{ L.min}^{-1}$  et He :  $0 \text{ L.min}^{-1}$  et b) Ar :  $30 \text{ L.min}^{-1}$ ,  $\text{H}_2$  :  $8 \text{ L.min}^{-1}$  et He :  $10 \text{ L.min}^{-1}$

D'autre part, l'ajout de  $10 \text{ L.min}^{-1}$  d'hélium remplaçant les  $10 \text{ L.min}^{-1}$  d'argon supplémentaires ne permet pas de traiter plus de matière et semble même défavorable à l'obtention d'un dépôt plus dense. Dans le cas du mélange 30-8-10 (Figure 74-c), les grosses porosités semblent avoir des volumes plus importants et contiennent plus de petites particules (Figure 75-b). Le taux de porosité de ce dépôt s'élève alors à 28%. L'ajout d'hélium permettait d'augmenter les températures et vitesses des particules en vol (Tableau 11), mais il se traduit également par l'apparition de particules infondues promotrices de porosités (Figure 75-b). Les évolutions des caractéristiques des particules en vol s'expliquaient par l'augmentation de la viscosité du plasma et la constriction de celui-ci [97][99]. Les isothermes les plus froides raccourcissent et les diamètres des isothermes les plus chaudes diminuent, ce qui rend la pénétration des gouttes dans les zones les plus chaudes plus difficile. C'est probablement pour cette raison qu'une partie des gouttes de suspension ne peut pas pénétrer suffisamment profondément dans le plasma. Elles ne sont donc pas fondues mais entraînées et emprisonnées dans le dépôt par des particules fondues s'impactant sur le substrat. Ces particules ne sont pas suffisamment chaudes pour être détectées avec l'Accuraspray, seules les particules chaudes (ayant bien pénétré le plasma) sont 'vues', ce qui explique les chiffres importants reportés dans le Tableau 11.

Les augmentations de l'épaisseur et du taux de dépôt sont plus faibles lorsque le débit d'hydrogène est fixé à  $10 \text{ L.min}^{-1}$  ( $0,5 \mu\text{m}$  pour l'épaisseur et  $0,3 \text{ mg/passe}$ ). Ces différences ne sont pas significatives (de l'ordre de l'erreur). En outre, l'ajout de  $10 \text{ L.min}^{-1}$  d'argon à un mélange contenant  $10 \text{ L.min}^{-1}$  d'hydrogène a le même effet que l'ajout de  $10 \text{ L.min}^{-1}$  d'hélium au mélange contenant  $8 \text{ L.min}^{-1}$  d'hydrogène : la porosité augmente (passage de 17% à 22%). L'explication est de même nature :

lorsque le débit d'hydrogène est plus élevé le jet de plasma est déjà plus constricté [43][97], l'augmentation du débit de gaz empêche alors une bonne pénétration des gouttes de suspensions, une partie des particules ne sont donc pas traitées correctement par le plasma et le taux de porosité augmente. Il est à noter que pour ces plasmas plus constrictés il pourrait être pertinent de réajuster le débit de gaz porteur (un débit plus fort serait peut-être plus à même de faire pénétrer les particules dans le cœur du jet plasma).

#### IV.1.2.b. Effet de l'augmentation du débit d'hydrogène

L'augmentation du débit d'hydrogène de  $2 \text{ L.min}^{-1}$  semble induire une diminution de l'épaisseur des dépôts (Tableau 12) : de  $2,4 \mu\text{m}$  quand le débit d'argon est de  $30 \text{ L.min}^{-1}$  (passage de 21 % à 25% d'hydrogène dans le mélange de gaz plasmagène) et de  $4,9 \mu\text{m}$  quand le débit d'argon est de  $40 \text{ L.min}^{-1}$  (passage de 16 % à 20% d'hydrogène). Le taux de dépôt (masse déposée en un passage de la torche devant le substrat) reste cependant inchangé dans le premier cas ( $3,1 \text{ mg/passe}$  pour  $8 \text{ L.min}^{-1}$  contre  $3,2 \text{ mg/passe}$  pour  $10 \text{ L.min}^{-1}$ ) et diminue dans le deuxième cas ( $4 \text{ mg/passe}$  pour  $8 \text{ L.min}^{-1}$  contre  $3,4 \text{ mg/passe}$  pour  $10 \text{ L.min}^{-1}$ ).

Il y a donc diminution du rendement lorsque le débit d'argon est de  $40 \text{ L.min}^{-1}$  et que le débit d'hydrogène est augmenté de  $2 \text{ L.min}^{-1}$ . En parallèle, le taux de porosité augmente un peu (19% pour le mélange 40-8-0 et 22% pour le mélange 40-10-0) mais surtout la microstructure semble plus irrégulière pour le plus fort débit d'hydrogène. En effet, des écarts-types de  $\pm 3\%$  sur le premier taux de porosité et de  $\pm 8\%$  sur le deuxième ont été obtenus comme cela est illustré sur les Figure 76-a et Figure 76-b qui pour le même dépôt montrent des architectures de pores très différentes. L'augmentation du débit d'hydrogène dans un plasma déjà très rapide à cause du fort débit d'argon empêche là encore une bonne pénétration des gouttes de suspension et donc un traitement correct des particules (des particules infondues sont présentes dans le dépôt, Figure 76-a). De plus l'augmentation de la fraction massique d'hydrogène entraîne une augmentation des fluctuations du plasma et le traitement des particules dans le plasma est donc moins homogène.

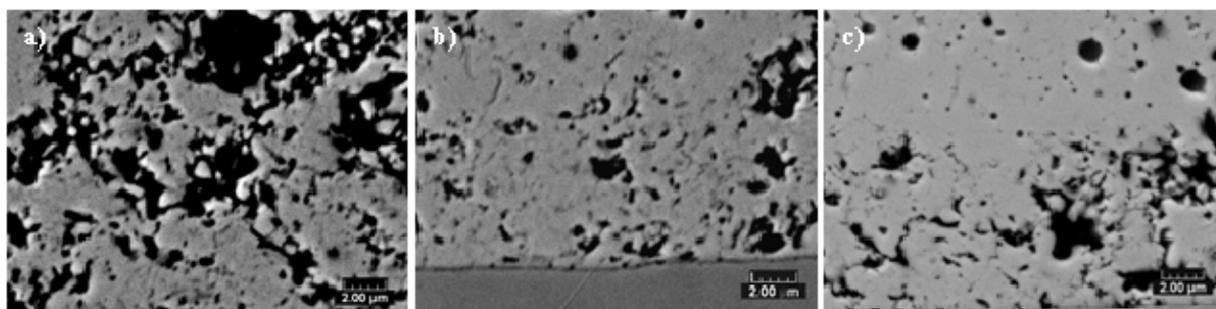


Figure 76 : Images MEB des dépôts obtenus par projection d'une suspension eau ( $3 \text{ L.min}^{-1}$ ) dans un plasma avec  $i = 600 \text{ A}$  et les mélanges de gaz suivants : a) et b)  $\text{Ar} : 40 \text{ L.min}^{-1}$ ,  $\text{H}_2 : 10 \text{ L.min}^{-1}$ ,  $\text{He} : 0 \text{ L.min}^{-1}$  et c)  $\text{Ar} : 30 \text{ L.min}^{-1}$ ,  $\text{H}_2 : 10 \text{ L.min}^{-1}$ ,  $\text{He} : 0 \text{ L.min}^{-1}$

Lorsque le débit d'argon est de  $30 \text{ L.min}^{-1}$ , l'augmentation du débit d'hydrogène permet de diminuer l'épaisseur sans changer le taux de dépôt : le dépôt

obtenu est donc plus dense. En effet les taux de porosité sont de 20% pour  $8 \text{ L.min}^{-1}$  d' $\text{H}_2$  contre 17% pour  $10 \text{ L.min}^{-1}$  d' $\text{H}_2$  (Figure 76-c). Mais surtout la microstructure du dépôt évolue dans l'épaisseur : certaines parties du dépôt présentent des pores de grandes dimensions ( $> 2 \mu\text{m}$ ) avec une connectivité importante (Figure 77-a), d'autres ont des pores très ronds entourés d'une matrice qui semble très dense (Figure 77-c). Enfin il existe des zones intermédiaires : les pores sont encore anguleux et la matrice semble présenter des joints de grains (Figure 77-b). Les zones les plus denses ne sont observées que dans la partie supérieure du dépôt et lorsque celui-ci est assez épais ( $\sim 15\mu\text{m}$ ).

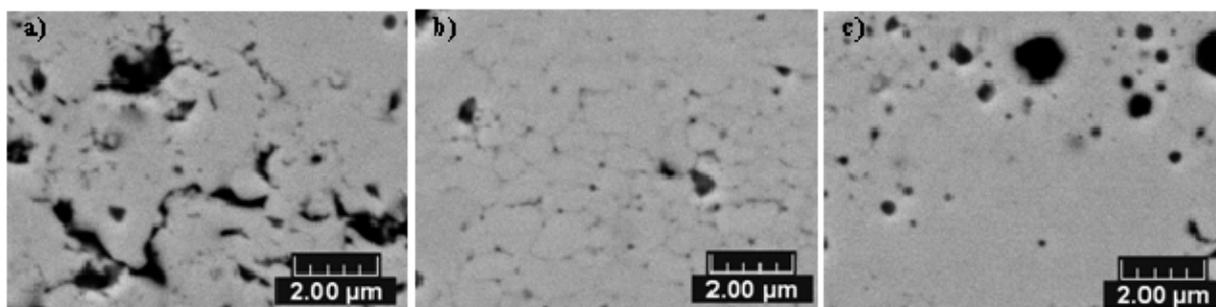


Figure 77: Images MEB de différentes zones du dépôt obtenu par projection d'une suspension eau ( $3 \text{ L.min}^{-1}$ ) dans un plasma avec  $i = 600 \text{ A}$  et  $\text{Ar} : 30 \text{ L.min}^{-1}$ ,  $\text{H}_2 : 10 \text{ L.min}^{-1}$ ,  $\text{He} : 0 \text{ L.min}^{-1}$

Ces trois types de microstructure laissent supposer qu'avec ce mélange de gaz plasmagènes, une partie du dépôt reste sous forme fondue ou en tout cas au dessus de la température de frittage au cours de la projection. Les Figure 77-a à Figure 77-c montrent l'évolution d'une microstructure fortement poreuse vers une microstructure constituée de pores fermés emprisonnés dans une matrice dense : cette évolution structurale est identique à celle observée dans le frittage conventionnel de pièces céramiques. Il y a donc eu frittage du dépôt pendant que celui-ci se constituait. Ce frittage n'est cependant observé que lorsque le dépôt est épais (entre 15 et  $20 \mu\text{m}$ ), les parties de faible épaisseur ne contiennent pas de zones frittées (type Figure 77-b et Figure 77-c). Un dépôt totalement fritté avec une microstructure semblable à celle présentée sur la Figure 77-c serait intéressant pour l'utilisation dans une SOFC : même s'il n'est pas encore totalement dense les porosités semblent fermées (donc ne sont pas connectées), ce qui permettrait d'obtenir un dépôt imperméable aux gaz. Cependant il n'est pas possible de statuer pleinement avec une analyse d'images MEB et il serait intéressant de faire des mesures de taux de fuite.

Cependant, il reste de grosses porosités contenant des petites particules. L'augmentation du débit d'hydrogène permet en effet d'allonger les isothermes chaudes mais provoque aussi l'augmentation de la vitesse des gaz du plasma. Le premier effet permet de densifier le dépôt car celui-ci voit des températures plus importantes qu'avec un plasma contenant moins d'hydrogène. Le deuxième effet empêche une partie des gouttes de suspension de pénétrer correctement dans le plasma, provoquant l'insertion dans le dépôt d'infondus, promoteurs de porosité.

En conclusion l'augmentation du débit d'argon, et donc la réduction de la fraction massique d'hydrogène, semble permettre d'augmenter le rendement de dépôt lorsque le débit d'hydrogène est fixé à  $8 \text{ L.min}^{-1}$ . Il ne permet cependant pas

d'améliorer la microstructure en terme de densité. Pour cela, le mélange argon à  $30 \text{ L.min}^{-1}$  avec hydrogène à  $10 \text{ L.min}^{-1}$  semble prometteur dans la mesure où il permet la densification du dépôt pendant la projection. Cependant il faut noter que tous les résultats présentés ici ont été obtenus pour une distance de projection de 40 mm et des débits de gaz atomiseur/porteur de  $3 \text{ L.min}^{-1}$ , débit qui avait été optimisé dans le cas d'un plasma  $30 \text{ L.min}^{-1}$  d'argon,  $8 \text{ L.min}^{-1}$  d'hydrogène et intensité 600 A. Cette distance de projection et ce débit ne sont peut être pas les valeurs optimales qui conviendraient aux autres compositions du plasma.

#### IV-2. Influence de la cinématique

Les projections présentées dans ces travaux ont été réalisées sur des substrats en rotation. La vitesse de rotation du porte-substrat définit la fréquence de passage du substrat (puis du début de dépôt) devant le plasma, l'échauffement du substrat va donc varier selon cette vitesse. Des dépôts ont été réalisés pour trois vitesses de rotation différentes :  $100 \text{ tours.min}^{-1}$ ,  $150 \text{ tours.min}^{-1}$  et  $200 \text{ tours.min}^{-1}$  par projection d'une suspension eau de viscosité  $6 \text{ mPa.s}$  ( $3 \text{ L.min}^{-1}$  de gaz d'injection) à 40 mm du substrat tout en adaptant la vitesse du robot afin de maintenir le pas de balayage (Figure 78). Ces vitesses correspondent respectivement à des temps d'exposition de 16 ms, 24 ms et 32 ms par tour. Deux plasmas ont été utilisés : Ar :  $30 \text{ L.min}^{-1}$ ,  $\text{H}_2$  :  $8 \text{ L.min}^{-1}$ ,  $i$  : 600 A et pour les deux vitesses les plus faibles : Ar :  $30 \text{ L.min}^{-1}$ ,  $\text{H}_2$  :  $10 \text{ L.min}^{-1}$ ,  $i$  : 600 A. La vitesse de déplacement du robot a été adaptée afin de garder un pas constant égal à 4 mm.

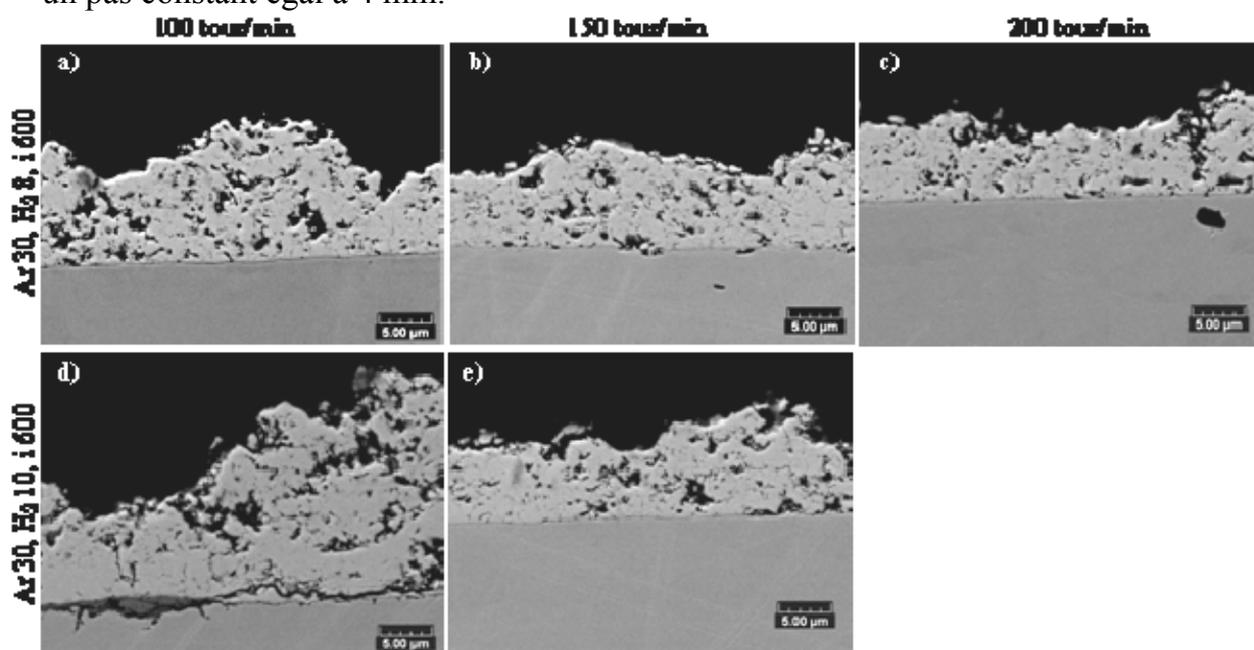


Figure 78 : Images MEB des dépôts obtenus par projection d'une suspension eau ( $3 \text{ L.min}^{-1}$ ), plasma avec  $i = 600 \text{ A}$  et mélanges de gaz : a), b) et c) Ar :  $30 \text{ L.min}^{-1}$ ,  $\text{H}_2$  :  $8 \text{ L.min}^{-1}$  ; d) et e) Ar :  $30 \text{ L.min}^{-1}$ ,  $\text{H}_2$  :  $10 \text{ L.min}^{-1}$ , et pour vitesse a) et d)  $100 \text{ tours/min}$ , b) et e)  $150 \text{ tours/min}$  et c)  $200 \text{ tours/min}$

En première observation, les microstructures des dépôts restent assez similaires pour chaque plasma étudié. Dans le cas du plasma Ar: $\text{H}_2$  ( $30:8 \text{ L.min}^{-1}$ ), l'épaisseur semble légèrement décroître lorsque la vitesse de rotation est de  $200 \text{ tours.min}^{-1}$

(Figure 78-c). Les épaisseurs des dépôts à 100 et 150 tours.min<sup>-1</sup> sont plus semblables mais le dépôt à 100 tours.min<sup>-1</sup> est moins régulier (la Figure 78-a présente des "vagues" à la surface du dépôt). Effectivement, la détermination des épaisseurs par analyse d'images montre que non seulement l'épaisseur est optimale pour une vitesse de rotation de 150 tours.min<sup>-1</sup> mais surtout que la variation est bien plus faible à cette vitesse, l'épaisseur du dépôt est donc bien plus régulière (Figure 79-a).

Dans le cas du plasma 30-10, l'épaisseur du dépôt pour la vitesse de 100 tours.min<sup>-1</sup> semble plus importante par comparaison des Figure 78-a et Figure 78-b mais aussi plus irrégulière. Cela est confirmé par la Figure 79-a qui montre que l'épaisseur est 1,4 fois plus grande pour la vitesse de 100 tours.min<sup>-1</sup> et que la barre d'erreur est trois fois plus grande. En outre, le dépôt obtenu avec une vitesse de 100 tours.min<sup>-1</sup> présente une fissure qui court à l'interface avec le substrat (Figure 78). Le temps d'exposition du substrat par le plasma est probablement trop long : le substrat se dilate sous l'effet de la température et son coefficient d'expansion thermique étant différent de celui de la zircone ( $18.10^{-6} \text{ K}^{-1}$  pour l'acier contre  $10.10^{-6} \text{ K}^{-1}$  pour la céramique) le dépôt se décolle lors du refroidissement sous l'effet des contraintes.

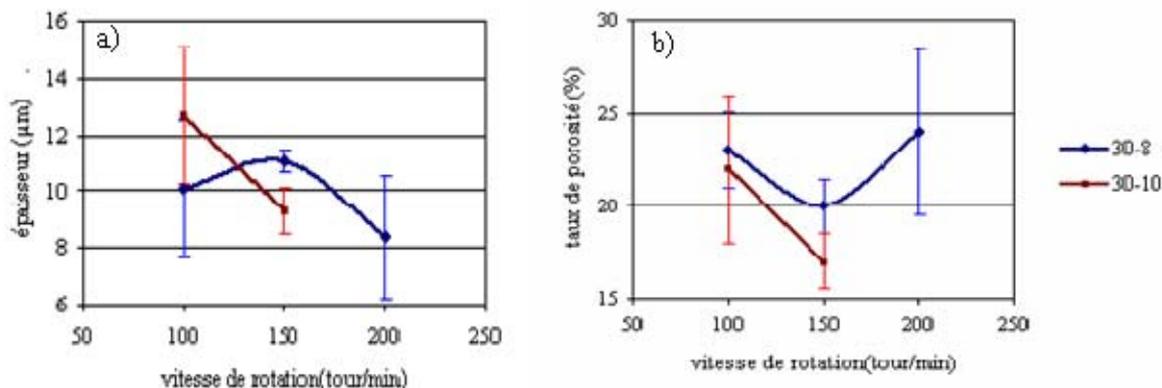


Figure 79 : a) épaisseurs et b) taux de porosité des dépôts obtenus par projection d'une suspension eau ( $3 \text{ L.min}^{-1}$ ) dans un plasma avec  $i = 600 \text{ A}$  et deux mélanges de gaz ( $\text{Ar} : 30 \text{ L.min}^{-1}$ ,  $\text{H}_2 : 8 \text{ L.min}^{-1}$  et  $\text{Ar} : 30 \text{ L.min}^{-1}$ ,  $\text{H}_2 : 10 \text{ L.min}^{-1}$ ) en fonction de la vitesse de rotation du porte substrat

Enfin pour les deux plasmas, les taux de porosité sont les plus faibles pour les dépôts réalisés avec une vitesse de rotation de 150 tours.min<sup>-1</sup> (Figure 79-b). Ce résultat est logique dans le cas d'une vitesse de rotation de 200 tours.min<sup>-1</sup> : le substrat est peu exposé au plasma (0,016 s par tour) : sa température s'élève moins, ce qui empêche un bon étalement des particules. Dans le cas de la vitesse de 100 tours.min<sup>-1</sup>, le substrat est exposé au plasma 0,032 s par tour, cela devrait favoriser un meilleur étalement des particules par rapport à la vitesse de 150 tours.min<sup>-1</sup> (exposition de 0,024 s par tour). Il est possible que ce surcroît d'échauffement permette à des particules moins chaudes et/ou moins rapides de s'accrocher sur le substrat alors qu'elles ne s'accrocheraient pas sur un substrat légèrement plus froid (comme dans le cas de la vitesse de 150 tours.min<sup>-1</sup>). Ces particules ne s'étalant pas correctement, elles provoquent l'augmentation du taux de porosité observée. Il faut en outre prendre en compte la fissuration du dépôt obtenu avec le plasma 30-10 pour une vitesse de 100 tours.min<sup>-1</sup> qui augmente également le taux de porosité.

La vitesse de rotation permettant d'obtenir le dépôt le plus dense est donc de  $150 \text{ tours.min}^{-1}$  pour les deux plasmas étudiés ici et pour la distance de projection de 40 mm. Une mesure de température de surface pendant la projection semble importante afin de bien comprendre l'importance de la vitesse de rotation. Mais c'est justement la rotation du porte substrat qui rend cette mesure difficile : par exemple l'utilisation d'un pyromètre est sujette à caution puisque que celui-ci verrait alternativement la surface du porte substrat et celle du substrat (qui n'ont pas les mêmes émissivités). De même la rotation empêche l'utilisation d'un thermocouple car même avec un passage tournant, le contact thermocouple substrat est imparfait. Enfin il pourrait être intéressant de regarder l'effet du changement de vitesse du robot (changement de pas de recouvrement) sur la microstructure des dépôts.

### IV-3. Optimisation de la distance de projection

Le dernier paramètre étudié dans ce travail est la distance de projection. Cette étude s'est faite en deux temps : tout d'abord avec une suspension méthanol stable, de faible viscosité et une injection avec  $4 \text{ L.min}^{-1}$  de gaz porteur, puis, suite au travail présenté au chapitre III, avec une suspension eau et une injection avec  $3 \text{ L.min}^{-1}$  de gaz porteur.

Un étude statistique des lamelles (analyse sur cinquante lamelles collectées) obtenues par projection d'une suspension méthanol avec  $4 \text{ L.min}^{-1}$  de gaz porteur dans un plasma  $\text{Ar} : 30 \text{ L.min}^{-1}$ ,  $\text{H}_2 : 8 \text{ L.min}^{-1}$  et  $i = 600 \text{ A}$  a été réalisée pour quatre distances de projection : 30, 40, 50 et 60 mm (Figure 80).

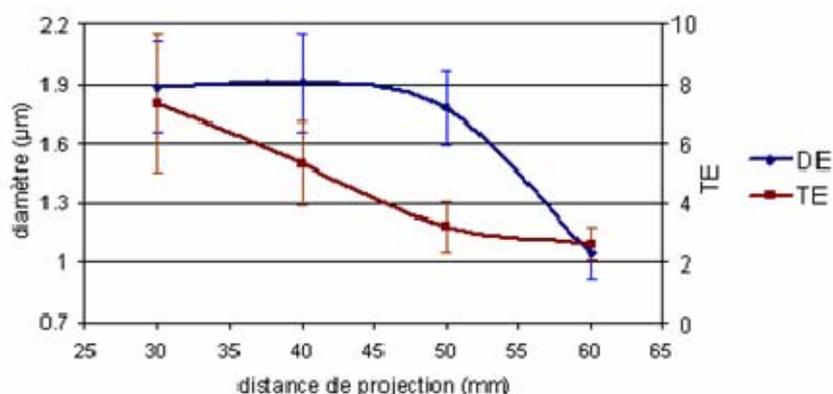


Figure 80 : Diamètres équivalents et taux d'éclaboussure des spalts obtenues par projection d'une suspension méthanol ( $4 \text{ L.min}^{-1}$ ) dans un plasma avec  $\text{Ar} : 30 \text{ L.min}^{-1}$ ,  $\text{H}_2 : 8 \text{ L.min}^{-1}$  et  $i = 600 \text{ A}$

La Figure 80 montre que le diamètre équivalent croît fortement quand la distance de projection diminue de 60 à 50 mm. Il augmente encore légèrement ( $0,2 \text{ µm}$ ) lorsque la distance est de 40 mm puis stagne avec une valeur quasi identique pour 30 mm. Inversement, le taux d'éclaboussure reste presque constant pour des distances de projection de 50 et 60 mm puis croît fortement lorsque la distance diminue à 40 puis 30 mm (2 unités à chaque fois). Suivant le diamètre équivalent, l'écrasement est donc optimal pour une distance de projection de 40 mm avec un taux d'éclaboussure intermédiaire. Cependant, une distance de travail de 45 mm semble

être également un bon compromis : diamètre équivalent maximum et taux d'éclaboussure réduit.

Les suspensions avec solvant aqueux s'étant par ailleurs révélées plus propices à l'obtention de dépôts plus denses, la suite du travail a été réalisée avec une suspension eau de viscosité 6 mPa.s et un débit d'injection de 3 L.min<sup>-1</sup>. Les températures et vitesses des particules en vol ont alors été mesurées à 40 et 45 mm de la sortie de la torche de projection afin de comparer ces distances de travail pour un plasma : 30 L.min<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub> : 8 L.min<sup>-1</sup> et i = 600 A (Tableau 13).

Tableau 13 : Températures et vitesses des particules en vol après projection d'une suspension eau (3 L.min<sup>-1</sup>) dans un plasma avec Ar : 30 L.min<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub> : 8 L.min<sup>-1</sup> et i = 600 A pour différentes distances

Distance de mesure (mm)	40	45
Température (°C)	2850 ± 50	2800 ± 40
Vitesse (m.s <sup>-1</sup> )	540 ± 10	550 ± 10

Ces mesures montrent que les température et vitesse des particules en vol varient très peu entre 40 et 45 mm de la sortie de tuyère (les écarts sont de l'ordre de l'erreur et donc peu significatifs). Des dépôts ont enfin été réalisés pour des distances de projection de 35, 40 et 45 mm par projection de la suspension aqueuse avec un débit du gaz d'atomisation de 3 L.min<sup>-1</sup> dans deux plasmas : Ar : 30 L.min<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub> : 8 L.min<sup>-1</sup>, i = 600 A (référence) et Ar : 30 L.min<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub> : 10 L.min<sup>-1</sup>, i = 600 A, d'après le chapitre IV.1.2.b (Figure 81).

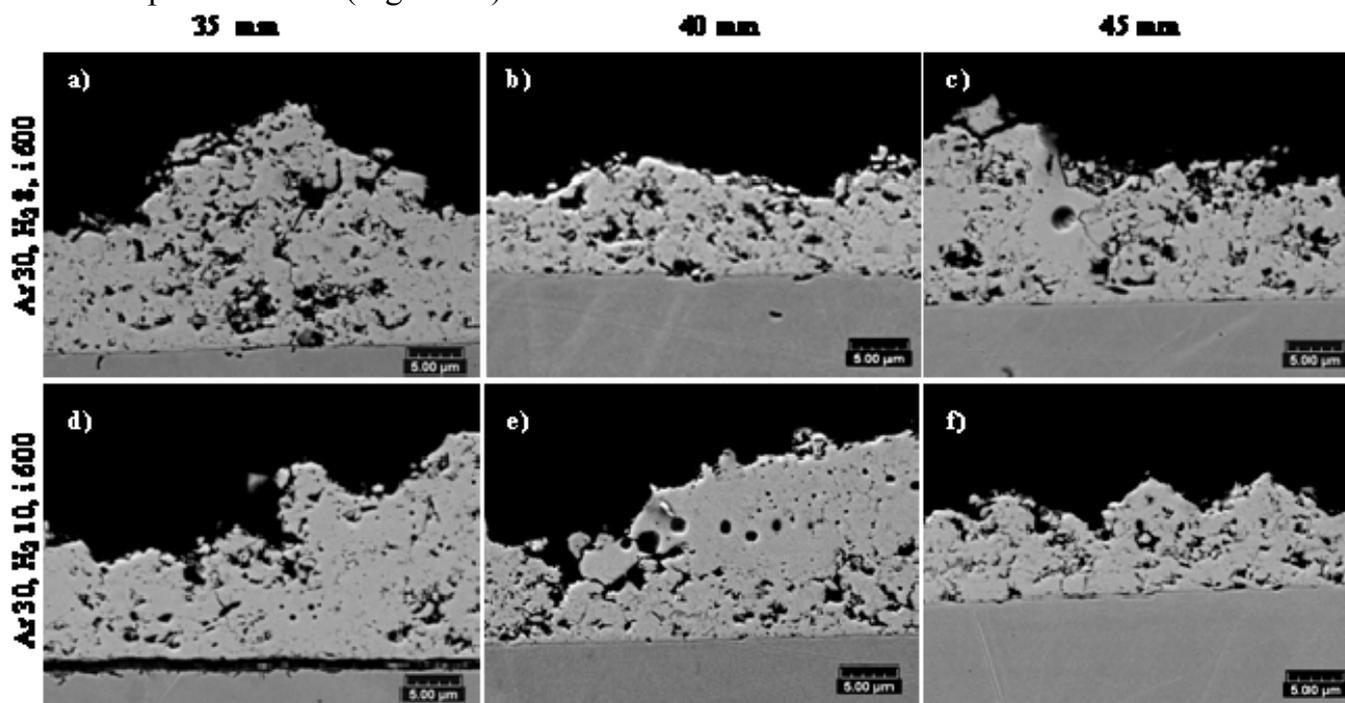


Figure 81 : Images MEB des dépôts obtenus par projection d'une suspension eau dans plasma avec i = 600 A et mélanges de gaz : a), b) et c) Ar : 30 L.min<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub> : 8 L.min<sup>-1</sup> ; d), e) et f) Ar : 30 L.min<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub> : 10 L.min<sup>-1</sup>, et avec une distance de projection a) et d) 35 mm, b) et e) 40 mm et c) et f) 45 mm

Chaque série de dépôts présente le même type de microstructure : fines porosités associées à de gros pores contenant éventuellement des infondus (Figure 81). Dans le cas du débit d'hydrogène de  $8 \text{ L.min}^{-1}$ , la quantité de gros pores semble diminuer quand la distance de projection augmente (Figure 81-a à Figure 81-c). Ceci est confirmé par l'analyse d'images qui donne des taux de porosité diminuant lorsque la distance de projection augmente: ils passent de 23% à 35 mm à 18% à 45 mm (Tableau 14). En effet, une distance de projection plus faible correspond à un échauffement plus important du substrat, ce qui permet à des particules plus ou moins fondues d'adhérer au substrat. De plus, des gouttes qui n'ont pas pénétré dans le plasma en sortie de tuyère sont entraînées par le flux de gaz. Plus la distance de projection est grande, moins les particules ainsi entraînées ont de quantité de mouvement (l'extérieur de plasma refroidit et ralentit). Ce sera alors plus difficile pour ces infondus d'impacter sur le substrat et donc d'y être piégés. Cependant, il est dommageable d'augmenter encore la distance de projection : à plus forte distance les particules fondues et accélérées dans le plasma risquent d'avoir refroidi et perdu de la vitesse, ce qui empêche leur bon écrasement (d'où le diamètre équivalent réduit pour les particules écrasées obtenues à 50 mm, Figure 80).

Tableau 14 : Taux de porosité et épaisseur des dépôts obtenus par après projection d'une suspension aqueuse de viscosité  $6 \text{ mPa.s}$  injectée avec un débit d'argon de  $3 \text{ L.min}^{-1}$  en fonction de la composition du plasma avec  $i = 600 \text{ A}$

Composition ( $\text{Ar-H}_2\text{-He, L.min}^{-1}$ )	30-8-0			30-10-0		
Distance de projection (mm)	35	40	45	35	40	45
Taux de porosité (%)	$23 \pm 4$	$20 \pm 4$	$18 \pm 5$	$23 \pm 8$	$17 \pm 6$	$10 \pm 3$

Dans le cas des dépôts réalisés avec  $10 \text{ L.min}^{-1}$  d'hydrogène, l'évolution des taux de porosité suit la même tendance mais celle-ci est plus accentuée (Figure 81-d à Figure 81-f). En effet, le dépôt réalisé à 35 mm présente un taux de porosité de 23% contre 10% pour le dépôt réalisé à 45 mm (Tableau 14). De plus, le dépôt réalisé à 35 mm est complètement décollé du substrat (Figure 81-d) : les contraintes introduites dans le dépôt sont donc beaucoup trop importantes à cette distance. L'augmentation de la distance de projection permet donc d'améliorer la microstructure du dépôt. Cependant le dépôt réalisé à 45 mm ne présente plus les zones qui semblent avoir été gardée à l'état fondu pendant la construction du dépôt (Figure 81-f) : à cette distance le dépôt n'est plus suffisamment chauffé pour être fritté en cours de projection.

#### IV-4. Essais de refusion par le plasma

La conservation du dépôt au dessus de sa température de frittage au cours de sa construction semble une piste intéressante pour obtenir des dépôts à porosité fermée. Cependant le travail à de telles températures induit de nombreuses contraintes entre le substrat et le dépôt. Une possibilité serait de refondre un dépôt en surface tandis que l'épaisseur du dépôt protégerait le substrat, évitant ainsi le décollement.

Des premiers essais ont été réalisés sur des dépôts réalisés par projection d'une suspension méthanol de faible viscosité injectée avec 4 L.min<sup>-1</sup> de gaz porteur dans un plasma Ar : 30 L.min<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub> : 8 L.min<sup>-1</sup>, i = 600 A. Ces dépôts ont ensuite été soumis à deux passages de la torche plasma (conditions plasmagènes identiques au dépôt sans injection de suspension ou de solvant). La cinématique choisie est celle de la projection soit une vitesse linéaire de la torche 1500 mm.s<sup>-1</sup>. Différentes distances de refusion ont été testées, pour lesquelles les microstructures des dépôts traités sont présentées Figure 82.

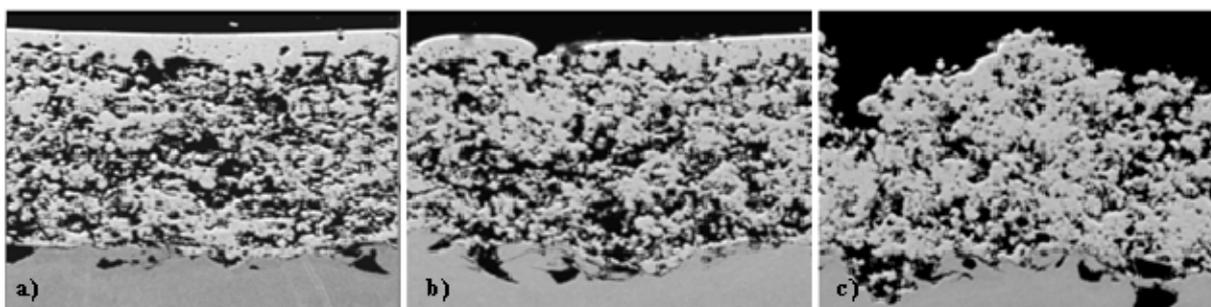


Figure 82 : Images MEB des dépôts obtenus par projection de suspension méthanol dans un plasma Ar : 30 L.min<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub> : 8 L.min<sup>-1</sup> et i : 600 A et traités à a) 30 mm, b) 33 mm et c) 34 mm

La microstructure de la zone refondue (Figure 83) est similaire à celle observée pour le dépôt présenté au IV.1.2.b réalisé avec le plasma Ar : 30 L.min<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub> : 10 L.min<sup>-1</sup>, i = 600 A : des porosités rondes enchâssées dans une matrice dense. Les épaisseurs refondues, estimées par analyse d'images sont de 7,1 μm après traitement à 30 mm, 3,6 μm après traitement à 33 mm et 0 μm après traitement à 34 mm. La distance limite de refusion, apportant assez de chaleur à la surface pour la densifier est donc de 33 mm pour ces conditions de plasma et cette cinématique.

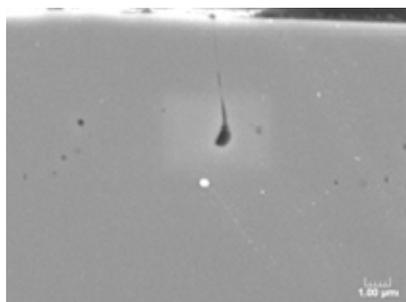


Figure 83 : Image MEB de la zone refondue du dépôt traité à 30 mm

Enfin les dépôts présentent tous des fissures traversantes, ce qui les disqualifie pour une utilisation comme électrolyte. Une étude plus systématique a alors été réalisée sur des dépôts présentant des taux de porosité différents : un taux de porosité plus faible devrait nécessiter moins d'énergie pour être refondu et diminuer le taux de pores résiduel. Deux types de dépôts ont été élaborés avec un plasma Ar 30 L.min<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub> 8 L.min<sup>-1</sup> et une intensité de 600 A, par injection avec un débit de 4 L.min<sup>-1</sup> d'une suspension avec solvant eau (dépôts A) ou méthanol (dépôts B). Les premiers dépôts ont un taux de porosité de 18% et une épaisseur moyenne de 17 μm et les seconds un taux de porosité de 33% et une épaisseur moyenne de 36 μm. Les rugosités des surfaces sont les mêmes pour les deux types de dépôt : Ra moyen de 2 μm (± 0,3 μm).

La refusion de ces dépôts a alors été étudié en effectuant un passage de la torche fonctionnant sans injection devant les dépôts fixes afin de former un cordon de refusion. Les essais ont été réalisés en faisant varier trois paramètres : le plasma (en changeant les débits de gaz plasmagènes), la vitesse de passage et la distance de la torche au dépôt ; les conditions sont récapitulées dans le Tableau 15.

Tableau 15 : Conditions de refusion des dépôts réalisés avec un plasma Ar 30 L.min<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub> 8 L.min<sup>-1</sup> et une intensité de 600 A, débit d'injection de 4 L.min<sup>-1</sup>

Nom	Dépôt	Débits gaz plasma (Ar-H <sub>2</sub> , L.min <sup>-1</sup> )	Distance (mm)	Vitesse (mm.s <sup>-1</sup> )
A-1	A	30-8	30	600
A-2	A	30-8	30	800
A-3	A	30-8	30	1000
B-1	B	30-8	30	800
B-2	B	30-8	30	1000
B-3	B	30-8	30	1200
B-4	B	30-8	32	1000
B-5	B	30-8	34	1000
B-6	B	30-8	36	1000
B-7	B	27-7	30	1000

Des images MEB des coupes polies faites le long du cordon de refusion en son centre ont ensuite été réalisées. La rugosité de surface (Ra) des cordons a été évaluée et des photos des surfaces ont été prises en microscopie optique. Des exemples des images MEB et photos optiques sont donnés Figure 84.

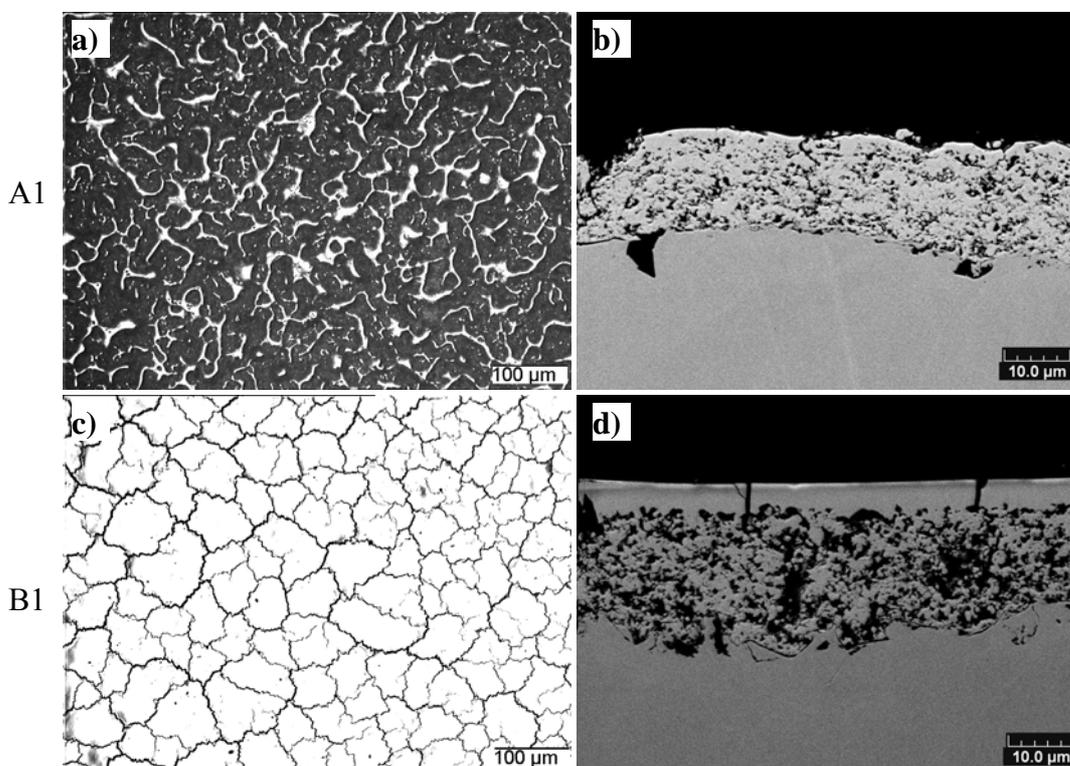


Figure 84 : a) et c) photos au microscope optique et b) et d) images MEB des cordons refondus des échantillons a) et b) A1 et c) et d) B1

Chaque série d'images est caractéristique de la série de refusion correspondant : les dépôts A traités avec le plasma ne montrent pas de faciès refondu en coupe ou en surface. A l'inverse, les dépôts B présentent après traitement plasma une microstructure caractéristique de la refusion : surface très dense sur une épaisseur de quelques micromètres et aspect faïencé en surface. Les photos prises au microscope optique ont ensuite été traitées par analyse d'images afin de déterminer l'aire moyenne des écailles, les résultats sont rassemblés dans le Tableau 16.

Tableau 16 : Rugosités, aires des écailles et épaisseurs refondues des cordons traités par plasma

Nom	A1	A2	A3	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7
Ra ( $\mu\text{m}$ )	1,8	2	1,9	0,7	0,9	0,7	0,8	0,6	1	0,9
Surface ( $\mu\text{m}^2$ )	Ø	Ø	Ø	4400	4250	6250	3900	6150	3900	3700
Epaisseur ( $\mu\text{m}$ )	0	0	0	7,1	6,8	5,7	6,2	5,8	6,1	7,9

Les trois grandeurs analysées s'accordent pour montrer que les dépôts A n'ont pas été totalement refondus même à faible distance (30 mm) et avec une vitesse de passage réduite ( $600 \text{ mm.s}^{-1}$ ). En effet la rugosité reste inchangée et les images MEB des coupes polies ne montrent pas de changement de microstructure de la surface. Cependant le fin réseau blanc visible sur la Figure 84-a peut correspondre à un début de refusion sur les aspérités de surface. Or ces dépôts ont une épaisseur plus faible que celles des dépôts B (20  $\mu\text{m}$  de différence) et sont également moins poreux (15% de différence). Cette épaisseur réduite ainsi qu'un taux de porosité plus faible ne doivent pas permettre une isolation thermique satisfaisante de la surface : la chaleur étant évacuée à travers le dépôt, elle n'est plus suffisante pour refondre le dépôt.

Inversement, tous les dépôts B ont été refondus même celui traité avec la plus grande distance (36 mm, échantillon B6) ou avec un plasma moins énergétique (mélange  $27 \text{ L.min}^{-1}$  d'argon et  $7 \text{ L.min}^{-1}$  d'hydrogène, ce qui donne une puissance effective de 15 kW contre 20 kW pour le mélange de référence,  $30 \text{ L.min}^{-1}$  d'argon et  $8 \text{ L.min}^{-1}$  d'hydrogène). Les rugosités Ra des cordons sont réduites d'une soixantaine de pourcent après refusion (il y a faïencage), cependant il ne semble pas y avoir de corrélation entre cette caractéristique de surface et les conditions de refusion.

Par ailleurs, il semble y avoir deux grands ensembles concernant les valeurs des aires des écailles formées pendant la refusion : aux alentours de  $4000 \mu\text{m}^2$  et  $6000 \mu\text{m}^2$ . Ainsi, augmenter la vitesse de passage du plasma devant le dépôt de  $800 \text{ mm.s}^{-1}$  à  $1200 \text{ mm.s}^{-1}$  a permis de moins endommager la surface tout en maintenant une épaisseur refondue supérieure à  $5 \mu\text{m}$ . Le même résultat a été obtenu en optimisant la distance torche-dépôt à 34 mm pour une vitesse intermédiaire de  $1000 \text{ mm.s}^{-1}$ . Il semble qu'un compromis distance-vitesse permet d'optimiser le flux thermique afin de minimiser les problèmes de fissuration (essais B3 et B5). En effet, cette distance est supérieure à la distance maximale de refusion établie précédemment, cependant la vitesse linéaire dans le première étude de  $1500 \text{ mm.s}^{-1}$  est supérieure à celle utilisée ici qui est de  $1000 \text{ mm.s}^{-1}$ , le temps d'exposition au plasma est donc plus faible : 16 ms pour la première vitesse contre 25 ms pour la seconde. Cette combinaison distance-vitesse permet une augmentation de l'accumulation de chaleur en surface et rend donc possible la refusion. La première série de dépôts a montré que

le couple 30 mm – 1500 mm.s<sup>-1</sup> permet d'obtenir une couche refondue présentant les mêmes caractéristiques que celles obtenues avec l'essai B3. Cela laisse supposer qu'il existe des gammes de "fonctionnement" pour ces couples distance-vitesse. En revanche, le dépôt traité à 36 mm est non seulement refondu mais également plus faïencé que celui traité à 34 mm. Ce résultat n'est pas expliqué. Enfin l'utilisation d'un plasma moins énergétique n'a pas permis de diminuer le faïencage du dépôt.

### Conclusion

Ce travail avait pour but d'optimiser la microstructure en vue d'obtenir un électrolyte dense. Pour cela l'influence des paramètres opératoires sur la microstructure des dépôts a été étudiée. Deux paramètres permettent de faire varier le plasma : le diamètre de l'anode (6 ou 8 mm) et les débits de gaz plasmagènes. L'augmentation du diamètre de la buse a pour effet de produire un plasma moins constricté facilitant la pénétration des gouttes. Cependant, le plasma obtenu est également moins énergétique et ne permet pas de fondre correctement les particules, les dépôts obtenus sont alors plus poreux (7% de porosité de plus que pour les dépôts obtenus avec un plasma issu d'une anode de diamètre 6 mm). L'augmentation du débit de gaz en augmentant le débit d'argon de 10 L.min<sup>-1</sup> permet également d'entraîner plus de matière dans le jet de plasma. Cependant les microstructures obtenues sont assez similaires et les taux de porosité de l'ordre de 20%. D'autre part, l'ajout de 10 L.min<sup>-1</sup> d'hélium remplaçant les 10 L.min<sup>-1</sup> d'argon supplémentaires est défavorable à la pénétration des gouttes dans le plasma et produit des dépôts plus poreux (taux de porosité de 28%). Enfin lorsque le débit d'argon est de 30 L.min<sup>-1</sup>, l'augmentation du débit d'hydrogène de 2 L.min<sup>-1</sup> se traduit par une diminution du taux de porosité (de 3%) et par une microstructure nouvelle laissant supposer qu'il y a eu densification du dépôt pendant la projection.

Les dépôts étant réalisés à l'aide d'un système rotatif, l'influence de la vitesse de rotation du porte-substrat a été étudiée (entre 100 et 200 tours.min<sup>-1</sup>). Les microstructures des dépôts restent assez similaires pour toutes les vitesses de rotation. Les taux de porosité sont les plus faibles pour les dépôts réalisés avec une vitesse de rotation de 150 tour.min<sup>-1</sup>. Lorsque la vitesse est supérieure, le faible échauffement du substrat empêche un bon étalement des particules. Pour une vitesse inférieure, un échauffement trop important permet probablement l'accrochage de particules peu fondues et provoque donc une augmentation du taux de porosité. A cette vitesse, l'apparition de fissures à l'interface est également possible.

Le dernier paramètre étudié a été la distance de projection. Une étude statistique des particules écrasées sur substrat de verre a montré que l'écrasement était maximal pour une distance inférieure à 45 mm et qu'en parallèle le taux d'éclaboussure augmentait drastiquement pour une distance supérieure à 50 mm. Les températures et vitesses des particules en vol à 40 et 45 mm de la torche se sont révélées similaires. Enfin la comparaison des taux de porosité a montré qu'une distance de projection de

45 mm semblait plus indiquée pour diminuer les taux de porosité. Cependant, cette distance ne permet pas d'effectuer la densification in-situ observée sur un dépôt réalisé à 40 mm avec un plasma contenant  $30 \text{ L.min}^{-1}$  d'argon et  $10 \text{ L.min}^{-1}$  d'hydrogène.

Enfin la refusion ne semble possible que pour des dépôts assez épais (plus de  $30 \mu\text{m}$ ) et poreux. Elle est systématiquement accompagnée d'un faïençage des échantillons, les fissures de surface pouvant alors s'arrêter dans le dépôt ou être traversantes. Il peut être intéressant d'essayer de combiner des paramètres permettant d'augmenter les surfaces des écailles ("grande" distance, vitesse importante...) ou encore travailler avec des plasmas encore moins puissants (diminuer le débit d'hydrogène), pour cela une étude des flux thermiques en surface serait instructive. L'utilisation d'un bicouche, un dépôt fin et à porosité réduite sur une couche épaisse et très poreuse, permettrait peut être de réduire également le faïençage (la couche poreuse pourrait ensuite être imprégnée de nickel pour servir d'anode). Enfin une autre piste est d'envisager un rechargement (sol-gel) ou l'utilisation d'un matériau "cicatrisant", c'est-à-dire d'introduire une phase vitreuse ( $\text{MgO}$  par exemple).

# Conclusion Générale



L'inquiétude vis à vis de l'environnement et de l'appauvrissement des ressources en énergie fossile s'est traduit par un véritable essor dans l'intérêt pour d'autres sources d'énergie. Malgré leur coût d'élaboration, les SOFC s'avèrent être des candidats intéressants comme convertisseurs d'énergie chimique en énergie électrique. Actuellement, leur durée de vie est cependant réduite par leur haute température d'utilisation. Afin de réduire cette température de fonctionnement, deux voies consistant à modifier l'électrolyte sont envisagées : l'étude de nouveaux matériaux conducteurs ioniques et la conception d'électrolyte sous forme de couches minces.

Dans ce contexte, ce travail de thèse s'est orienté vers la production d'électrolyte sous forme de couche mince (10-20  $\mu\text{m}$ ) par un procédé permettant, à terme, de produire l'ensemble d'une cellule SOFC, ce qui permettrait d'en minimiser le coût : la projection thermique. Il a été adapté en injectant une suspension céramique dans un plasma d'arc soufflé à pression atmosphérique : la projection thermique de suspension.

Une première partie de ces travaux a consisté à étudier les interactions entre la formulation des suspensions, l'atomisation et l'injection de ces dernières et leur projection. Des suspensions dispersées ont donc été formulées dans trois solvants : l'eau, le méthanol ou l'azéotrope éthanol/méthyléthylcétone afin d'obtenir un état dispersé stable et de contrôler la viscosité. L'étude de l'atomisation de ces suspensions a permis de mettre en évidence leurs différences de comportement. Les suspensions avec l'eau comme solvant ont permis de produire des gouttes suivant des distributions en tailles quasi monomodales pour un faible débit de gaz ou une forte viscosité de la suspension ou bien des distributions très larges pour un débit de gaz plus important et des viscosités réduites. Les suspensions avec des solvants alcool n'ont permis de produire que des jets de gouttes de tailles très dispersées.

Cette étude a également permis d'avancer des explications quant aux différences relevées sur les vitesses et températures des particules en vol. En effet les suspensions à base d'eau s'atomisant plus difficilement, les gouttes produites ont probablement mieux pénétré le plasma et les particules issues de ces gouttes ont été mieux accélérées. Leurs températures restent inférieures à celles obtenues avec des solvants alcool à cause de la température de vaporisation élevée de l'eau. L'utilisation de l'eau comme solvant dans les suspensions permet donc d'atteindre des vitesses de particules bien plus élevées, ce qui s'est traduit par une diminution des taux de porosité. De même l'augmentation des viscosités des suspensions a eu pour conséquence l'augmentation de la vitesse des particules et la diminution des taux de porosité des dépôts obtenus. L'hypothèse a alors été avancée qu'à partir d'une certaine température c'est la vitesse qui va contrôler le taux de porosité. Enfin le débit de gaz porteur s'est révélé très important : sa diminution a permis de diminuer les taux de porosité des dépôts en diminuant les perturbations induites dans le plasma. Cependant,

une valeur plancher de  $3 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$  a été déterminée en dessous de laquelle les gouttes ne pénètrent plus le plasma.

Il faut noter que la poudre utilisée dans ce travail est relativement grosse ( $d_{50}$  de 600 nm). Il pourrait être intéressant de travailler avec des poudres plus fines avec des tailles de l'ordre de la dizaine de nanomètre. L'intérêt est que plus la poudre est fine, plus elle sera facile à fritter. Cela changerait également la densité et la viscosité des suspensions obtenues, donc leur comportement vis-à-vis de l'atomisation. D'autre part, cette étude a été réalisée pour un injecteur avec une géométrie fixe. Les distributions de tailles de goutte obtenues n'étaient pas contrôlables et surtout rarement monomodales, l'injection n'était donc pas homogène. Une nouvelle conception permettant d'obtenir des jets plus fins avec des gouttes homogènes en taille pour des débits de gaz les plus faibles possible est une piste intéressante pour le contrôle de ces jets. Enfin le travail a été réalisé avec des débits de gaz entiers. Les outils de contrôle de projection thermique permettant d'accéder à des débits précis au dixième de litre, il serait intéressant de faire varier ces débits sur une plus petite gamme afin d'optimiser le débit d'injection.

La deuxième partie de ce travail avait pour but d'optimiser la microstructure en vue d'obtenir un électrolyte dense. Pour cela l'influence des paramètres opératoires sur la microstructure des dépôts a été étudiée. Deux paramètres ont été étudiés : le diamètre de l'anode (6 ou 8 mm) et les débits de gaz plasmagènes. Les dépôts obtenus avec une buse de diamètre 8 mm sont plus poreux. L'augmentation de  $10 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$  du débit d'argon permet d'augmenter le rendement mais ne permet pas de diminuer le taux de porosité du dépôt. L'ajout de  $10 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$  d'hélium remplaçant les  $10 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$  d'argon supplémentaires se traduit par une augmentation du taux de porosité du dépôt. Enfin l'augmentation du débit d'hydrogène de  $8 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$  à  $10 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$  (pour un débit d'argon de  $30 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ ), permet d'obtenir une microstructure nouvelle laissant supposer qu'il y a eu frittage du dépôt pendant la projection et de diminuer le taux de porosité.

L'influence de la vitesse de rotation du porte-substrat a également été étudiée. Les microstructures des dépôts restent assez similaires pour toutes les vitesses de rotation et le taux de porosité minimum est obtenu pour les dépôts réalisés avec une vitesse de rotation de  $150 \text{ tours}\cdot\text{min}^{-1}$ . Le dernier paramètre étudié est la distance de projection. Une étude statistique des particules écrasées sur substrat de verre combinée à la mesure des températures et vitesses des particules en vol et à la comparaison des taux de porosité a montré qu'une distance de projection de 45 mm permettait d'obtenir le plus faible taux de porosité.

Le plus faible taux de porosité observé est donc de 10% pour le dépôt obtenu par projection d'une suspension avec solvant eau de faible viscosité injectée avec un débit de  $3 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$  dans un plasma avec  $30 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$  d'argon,  $10 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$  d'hydrogène et une intensité de 600 A à une distance de 45 mm sur un substrat en rotation à une vitesse de  $150 \text{ tours}\cdot\text{min}^{-1}$ . Cependant les paramètres opératoires ont été étudiés séparément, il serait donc très intéressant de réaliser un plan d'expérience sur des

gammes (de débit, distance, vitesse...) plus restreintes afin d'optimiser plus finement la microstructure des dépôts et d'évaluer les interactions entre ces paramètres. Les paramètres d'injection doivent alors également être pris en compte dans le plan d'expérience afin d'optimiser l'ensemble du système. Une étude de reproductibilité est également nécessaire.

L'étape de refusion permet également d'obtenir une microstructure très intéressante (porosité fermée dans matrice très dense) mais la fissuration ne semble pas évitable. Il pourrait être intéressant de chercher à ajouter un matériau dit cicatrisant, ou d'envisager une recharge (par sol-gel par exemple). Une autre piste serait de considérer d'autres types de refusion, notamment par laser. Cependant la densification pendant la projection serait la solution idéale. Elle a été observée lors de la projection à 40 mm avec un plasma avec 30 L.min<sup>-1</sup> d'argon, 10 L.min<sup>-1</sup> d'hydrogène et une intensité de 600 A, c'est pourquoi ce dépôt a fait l'objet d'une caractérisation par spectroscopie d'impédance.

Dans un premier temps, le dépôt a été réalisé sur un substrat en acier inoxydable 316L. La conductivité de cet échantillon s'est avérée nulle quelque soit la température utilisée pour la mesure. L'étude de la surface du même acier après projection d'eau (mêmes conditions de projection) a montré qu'une couche d'oxydes mixtes fer-chrome se développait à la surface (épaisseur de 200 nm déterminée par infrarouge). Cette couche isolante empêchant l'utilisation d'acier comme substrat, une couche épaisse de La<sub>0,8</sub>Sr<sub>0,2</sub>MnO<sub>3</sub> (300 μm) a été choisie comme support de la couche mince de zircone. Ce premier dépôt a été réalisé sur une plaque d'aluminium par projection d'une poudre LSM (d<sub>50</sub> 17,5 μm, société Inframat) injectée avec 3L.min<sup>-1</sup> de gaz porteur dans un plasma 30 L.min<sup>-1</sup> d'argon, 3 L.min<sup>-1</sup> d'hydrogène et une intensité de 500 A à une distance de 100 mm (conditions non optimisées). La zircone yttrée a ensuite été projetée selon les paramètres mis au point précédemment, le bicouche est présenté Figure 85.

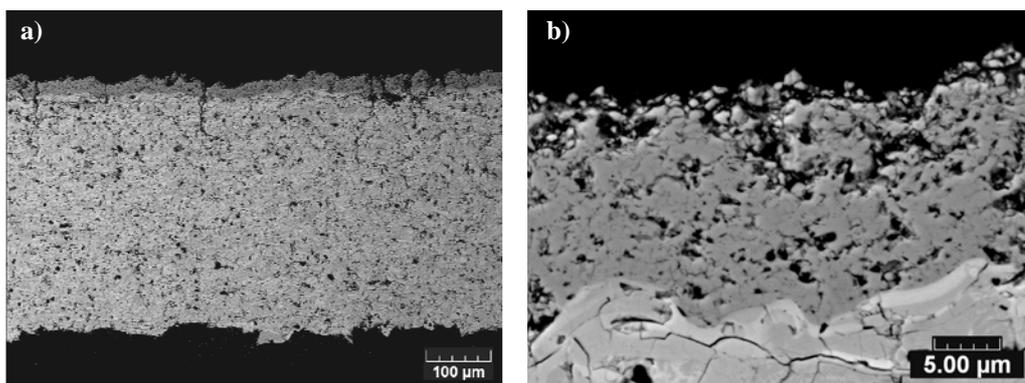


Figure 85 : Images MEB a) du bicouche LSM/YPSZ et b) de la couche YPSZ déposée sur un substrat d'aluminium par projection de LSM (injection 3 L.min<sup>-1</sup>, plasma Ar 30 L.min<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub> 3 L.min<sup>-1</sup> et i 500 A, distance 100 mm) puis de YPSZ (injection 3 L.min<sup>-1</sup>, plasma Ar 30 L.min<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub> 10 L.min<sup>-1</sup> et i 600 A, distance 40 mm)

La microstructure de la couche LSM n'a pas été optimisée et le taux de porosité est faible par rapport à ce qui est utilisé pour une électrode de SOFC conventionnelle

(13%). De plus, l'analyse DRX a montré que la structure perovskite est conservée après projection, même si l'élargissement des pics révèle soit une distribution large de la taille des cristallites soit la formation d'autres oxydes de stoechiométrie variable (Figure 86). Quant à la zirconite, elle reste assez poreuse (environ 20%) et les zones refondues sont plus rares que sur le dépôt observé au chapitre IV. Le diffractogramme des rayons X montre que la structure tétragonale  $t'$  est conservée et la petite quantité de phase monoclinique est transformée en phase tétragonale  $t'$  (Figure 86).

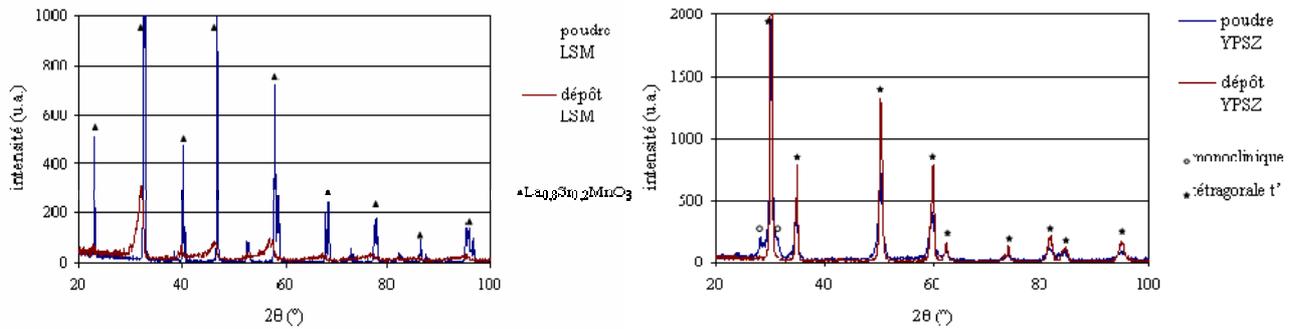


Figure 86 : Diffractogramme RX des poudres et dépôts LSM et YPSZ du bicouche étudié

Cet échantillon a ensuite été testé avec le banc d'essai décrit au chapitre II tous les 50°C entre 450 et 700°C. La Figure 87 représente des diagrammes d'impédance typiques du système, obtenus à 600°C et 700°C pour une amplitude du signal alternatif de 150 mV. Ils sont représentés dans le plan de Nyquist des électrochimistes.

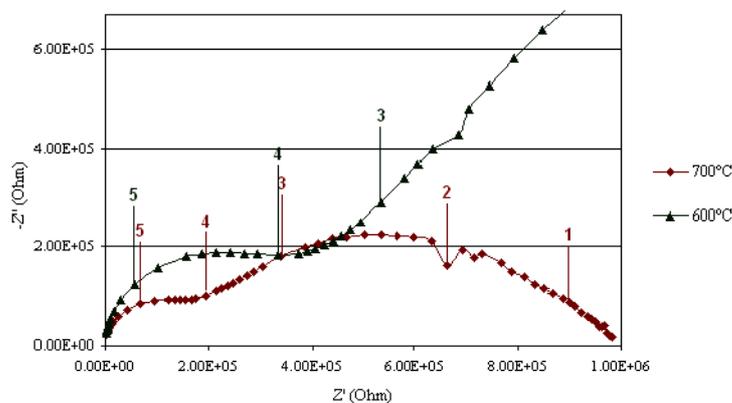


Figure 87 : Diagrammes d'impédances du système bicouche LSM/YPSZ enregistrés à  $\Delta V = 150 \text{ mV}$  pour deux températures (le logarithme des fréquences est reporté sur la figure)

Ces diagrammes présentent comme attendu un premier arc de cercle qui est attribué à la contribution du matériau. Les demi résistances équivalentes sont mesurées à partir du diamètre de cet arc de cercle pour chaque température. Les logarithmes de ces résistances sont ensuite tracés en fonction de l'inverse de la température en coordonnées d'Arrhenius (Figure 88).

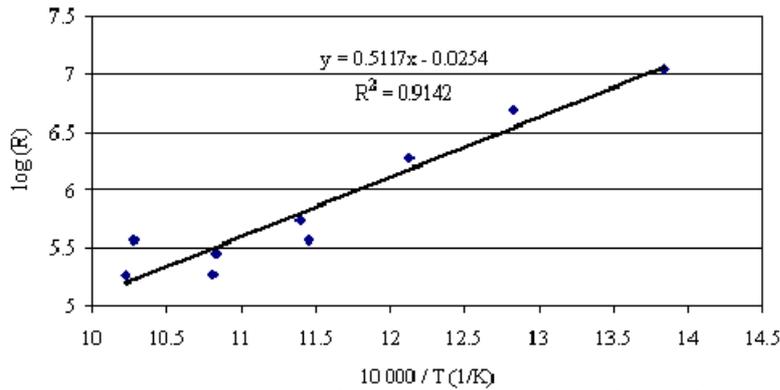


Figure 88 : Diagramme d'Arrhenius du système bicouche LSM/YPSZ

La résistance ainsi déduite suit une loi d'Arrhenius dont la pente permet de calculer l'énergie d'activation du phénomène de conduction associé dans le matériau. En effet celle-ci est liée à la conductivité du matériau par l'équation :

$$\sigma = \sigma_0 \cdot e^{\frac{-E_a}{kT}}$$

avec  $\sigma$  la conductivité (en  $S \cdot cm^{-1}$ ),  $E_a$  son énergie d'activation (en  $J \cdot mol^{-1}$ ),  $k$  la constante de Boltzmann et  $T$  la température (en Kelvin). Or la conductivité est proportionnelle à l'inverse de la résistance ( $\sigma = \frac{e}{RS}$  avec  $e$  l'épaisseur du dépôt et  $S$  la surface de l'électrode de mesure), il est donc possible de remplacer la conductivité dans l'équation précédente par la résistance mesurée :

$$R = A \cdot e^{\frac{E_a}{kT}}$$

avec  $A$  une constante. Le passage au logarithme donne ensuite la relation :

$$\log(R) = B + \frac{E_a}{2,3kT}$$

avec  $B$  une constante (2,3 est le facteur permettant de passer du logarithme népérien au logarithme décimal). En exprimant l'énergie en électron volt et en prenant en compte l'échelle utilisée dans le diagramme d'Arrhenius, l'équation devient :

$$\log(R) = B + \frac{E_a \times 1,6 \cdot 10^{-19}}{2,3 \times 1,38 \cdot 10^{-23} \times 10^4} \times \frac{10^4}{T}$$

En simplifiant, l'expression de la pente devient :

$$pente = \frac{1,6}{2,3 \times 1,38} E_a \approx 0,5 E_a$$

Dans notre cas, l'énergie d'activation est donc de 1 eV, ce qui est caractéristique de la zircone yttrée massive et d'un conducteur ionique par ions oxyde d'une manière générale. Par spectroscopie d'impédance, nous pouvons donc évaluer la conductivité des couches fabriquées. Les premières caractérisations ont montré que dans certaines conditions nous avons pu élaborer des couches conductrices ioniques quand ces dernières sont déposées sur LSM. Il sera donc essentiel de poursuivre ce type de caractérisation pour les différentes couches produites caractérisées par des microstructures différentes. Cela permettra d'optimiser les dépôts vis-à-vis de l'application visée, en fonction des résultats obtenus.



## Références



- 
- [1] [www.ifp.fr](http://www.ifp.fr)
- [2] [www.legrenelle-environnement.fr](http://www.legrenelle-environnement.fr)
- [3] [www.euractiv.com](http://www.euractiv.com)
- [4] C. Song, Fuel processing for low-temperature and high-temperature fuel cells, Challenges and opportunities for sustainable development in the 21st century, 2002, Catalysis Today 77: 17-49
- [5] S.P.S. Badwal, K. Foger, Solid oxide electrolyte fuel cell review, 1996, Ceramic international 22: 257-265
- [6] O. Yamamoto, Solid oxide fuel cells: fundamental aspects and prospects, 2000, Electrochimica Acta 45: 2423-2435
- [7] A. Boudghene Stambouli, E. Traversa, Solid oxide fuel cells: a review of an environmentally clean and efficient source of energy, 2002, Renewable and Sustainable Energy Reviews 6: 433-455
- [8] J.M. Bassat, C. Lalanne, S. Roudeau, F. Mauvy, J.C. Grenier, Nouveaux matériaux pour une mise en oeuvre des piles à combustible SOFC à températures intermédiaires, 2006, Matériaux 2006, colloque 16, Dijon, 13-17 novembre 2006
- [9] F.M.B. Marques, A. Atkinson, V.V. Kharton, Transport properties of solid oxide electrolyte ceramics: a brief review, 2004, Solid State Ionics, 174, 135-149
- [10] K.C. Wincewicz, J.S. Cooper, Taxonomies of SOFC materials and manufacturing alternatives, 2005, Journal of Power Sources, 140, 280-296
- [11] A. Weber, E. Ivers-Tiffée, Materials and concept for solid oxide fuel cells (SOFCs) in stationary and mobile applications, 2004, Journal of Power Sources, 127 : 273-283
- [12] A. Minashige, K. Fukushima, K. Tsukada, M. Kobune, T. Yazawa, K. Kikushi, M. Inaba, Z. Ogumi, Preparation of dense electrolyte layer using dissociated oxygen electrochemical vapor deposition technique, 2004, Solid State Ionics, 175, 483-485
- [13] F. Tietz, H.P. Buchkremer, D. Stöver, Components manufacturing for solid oxide fuel cells, 2002, Solid State Ionics 152-153:373-381
- [14] J. Will, A. Mitterdofer, C. Kleinlogel, Fabrication of thin electrolytes for second-generation solid oxide fuel cells, 2000, Solid State Ionics 131: 79-96
- [15] L.R. Pederson, P. Singh, X.D. Zhou, Application of vacuum deposition methods to solid oxide fuel cells, 2006, Vacuum 80 : 1066-1083

- [16] X.J. Chen, K.A. Khor, S.H. Chan, L.G. Yu, Preparation yttria stabilized zirconia electrolyte by spark plasma sintering, 2003, *Materials Science and Engineering*, A341, 43-48
- [17] R. Zheng, X.M. Zhou, S.R. Wang, A study of Ni+8YSZ/8YSZ/La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>CoO<sub>3</sub> ITSOFC fabricated by atmospheric plasma spraying, 2005, *Journal of Power Sources* 140 : 217-225
- [18] D. Stover, D. Hathiramani, R. Vassen, R.J. Damani, Plasma sprayed components for SOFC applications, 2006, *Surface and Coatings Technology* 201 : 2002-2005
- [19] R. Vassen, D. Stover, Development of thin and gastight ceramic coatings by atmospheric plasma-spraying, 2006, *Proceedings of the 2006 International Thermal Spray conference*
- [20] K. Okumura, Y. Aihara, S. Ito, S. Kawasaki, Development of thermal spraying-sintering technology for solid oxide fuel cells, 2000, *Journal of Thermal Spray Technology*, 9 : 354-359
- [21] K.A. Khor, X.J. Chen, S.H. Chan, L.G. Yu, Microstructure-property modifications in plasma sprayed 20 wt.% yttria stabilized zirconia electrolyte by spark plasma sintering (SPS) technique, 2004, *Materials Science and Engineering A366* : 120-126
- [22] K.A. Khor, L.-G. Yu, S.H. Chan, X.J. Chen, Densification of plasma sprayed YSZ electrolytes by spark plasma sintering (SPS), 2003, *Journal of the European Ceramic Society* 23 : 1855-1863
- [23] 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, 2004, *Surface and Coating Technology* 190 : 60-64
- [24] C.J. Li, C.X. Li, et al., Performance of YSZ electrolyte layer deposited by atmospheric plasma spraying for cermet-supported tubular SOFC, 2004, *The 4th International Symposium on Applied Plasma Science* 699-703
- [25] X.J. Ning, C.X. Li, C.J. Li, G.J. Yanga, Modification of microstructure and electrical conductivity of plasma-sprayed YSZ deposit through post-densification process, 2006, *Materials Science and Engineering A* 428 : 98-105
- [26] 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, 2007, *Journal of Power Sources* 167 : 340-348

- [27] A. Refke, G. Barbezat, D. Hawley, R. Schmidt, Low pressure plasma spraying (LPPS) as a tool for the deposition of functional SOFC components, ITSC 2004
- [28] G. Schiller, R. Henne, M. Lang, Development of vacuum plasma sprayed thin-film SOFC for reduced operating temperature, *Fuels Cells Bulletin* 21
- [29] M. Lang, R. Henne, S.E. Pohl, G. Schiller, Vacuum plasma spraying of thin film planar solid oxide fuel cells (SOFC) – development and investigation of the YSZ electrolyte layer
- [30] L.R. Pederson, P. Singh, X.-D. Zhou, Application of vacuum deposition methods to solid oxide fuel cells, 2006, *Vacuum*, 80 : 1066-1083
- [31] X.Q. Ma, F. Borit, V. Guipont, M. Jeandin, Vacuum plasma sprayed YSZ electrolyte for solid oxide fuel cell application, 2002, *Proceedings of the International Thermal Spray Conference* 116-121, Ed. E. Lugscheider, Pub. Verlag, Dusseldorf, Germany
- [32] J. Van Herle, A.J. McEvoy, K.R. Thampi, Conductivity measurements of various yttria-stabilized samples, 1994, *Journal of Materials Science*, 29 : 3691-3701
- [33] H.C. Chen, J. Heberlein, R. Henne Integrated fabrication process for solid oxide fuel cells in a triple torch plasma reactor, , 2000, *Journal of Thermal Spray Technology*, 9, 348-353
- [34] H.C. Chen, J. Heberlein, T. Yoshida, Preparation of films for solid oxide fuel cells by center injection low pressure plasma spraying, 1998, *Proceedings of the 15<sup>th</sup> International Thermal Spray Conference*
- [35] C. Delbos, J. Fazilleau, J.F. Coudert, P. Fauchais, L. Bianchi, K. Wittman-Teneze, Plasma Spray Elaboration of Finely Structured YSZ Thin coating by Liquid Suspension Injection, 2003, *Thermal Spray 2003: Advancing the Science and Applying the Technology*
- [36] J. Fazilleau, Contribution à la compréhension des phénomènes impliqués dans la réalisation de dépôts finement structurés d'oxydes par projection de suspension plasma, 2003, thèse, Université de Limoges
- [37] C. Monterrubio-Badillo, H. Ageorges, T. Chartier, J.F. Coudert, P. Fauchais, Plasma Spraying of a Perovskite Suspension for SOFC cathodes, 2003, *Thermal Spray 2003: Advancing the Science and Applying Technology*
- [38] L. Xie, X. Ma, E.H. Jordan, N.P. Padture, D.T. Xiao, M. Gell, Deposition mechanism of thermal barrier coatings in the solution precursor plasma spray process, 2004, *Surface and Coatings Technology*, 177-178:103-107

- [39] E. Bouyer, F. Gitzhofer, M.I. Boulos, Proceeding Suspension plasma spraying of hydroxyapatite, of the 12th International Symposium on Plasma Chemistry, 1995, Ed. J. Heberlein, D.W. Erine, J.T. Roberts, 2, 865-870
- [40] E. Bouyer, F. Gitzhofer, M. Boulos, Suspension plasma spraying for hydroxyapatite powder preparation by RF plasma, 1997, IEEE Transactions on Plasma Science, 25, n°5
- [41] J. Karthikeyan, C.C. Berndt, J. Tikkanen, J. Y. Wang, A. H. King, H. Herman, Nanomaterial powders and deposits prepared by flame spray processing of liquid precursors, 1997, Nanostructured Materials 8 : 61-74
- [42] J. Tikkanen, K.A. Gross, C.C. Berndt, V. Pitkänen, J. Keskinen, S. Raghu, M. Rajala, J. Karthikeyan, Characteristics of the liquid flame spray process, 1997, Surface and Coatings Technology 90 : 210-216
- [43] T. Poirier, Dépôt de zircone colloïdale sur substrats métalliques par projection par flamme d'un aérosol, 2000, Thèse n°49-2000, Université de Limoges
- [44] T. Poirier, A.M. Vardelle, M.F. Elchinger, M. Vardelle, A. Grimaud, H. Vesteghem, Modeling of the acceleration and behavior at impact of ceramic suspension droplets in aerosol flame spraying, 2001, Thermal Spray 2001: New Surfaces for a New Millenium, Ed C.C. Berndt, K.A. Khor, E.F. Lugscheider, ASM International, Materials Park, Ohio, USA
- [45] F. Gitzhofer, E. Bouyer, M. Boulos, US Patent 5.609.921, Suspension plasma spray, 1997
- [46] R. Kumar, P. Cheang, K.A. Khor, Radio frequency (RF) suspension plasma sprayed ultra-fine hydroxyapatite (HA)/zirconia composite powders, 2003, Biomaterials 24: 2611-2621
- [47] G. Schiller, M. Mueller, F. Gitzhofer, Preparation of perovskite powders and coatings by RF-suspension plasma spraying, 1998, Proceedings of the 15th International Thermal Spray Conference
- [48] P. Fauchais, V. Rat, Parameters controlling liquid plasma spraying: solutions, sols or suspensions, 2007, Journal of Thermal Spray Technology, communication personnelle
- [49] F.W. Bach, K. Mohwald, D. Kolar, Qualification of a modified triplex II plasma gun for processing of liquid precursor and wire- or powder shaped spray materials under controlled atmosphere, 2005, Thermal Spray 2005 : Thermal Spray connects : Explore its surfacing potential ! Basel, Switzerland, 2-4 Mai 2005, Editor : E. Lugscheider

- [50] D. Waldbillig, O. Kesler, Z. Tang, A. Burgess, Suspension plasma spraying of solid oxide fuel cell electrolytes, 2007, Thermal Spray 2007 : Global Coating Solutions, Pekin, China
- [51] S. Bouaricha, J. Oberste Berghaus, J.G. Legoux, C. Moreau, Production of samarium doped ceria plasma sprayed nano-coatings using an internal injection of a suspension containing nanoparticles, 2005, Thermal Spray 2005 : Thermal Spray connects : Explore its surfacing potential ! Basel, Switzerland, 2-4 Mai 2005, Editor : E. Lugscheider
- [52] J. Oberste Berghaus, S. Bouaricha, J.G. Legoux, C. Moreau, T. Chraska, Suspension plasma spraying of nano-ceramics using an axial injection torch, 2005, Thermal Spray 2005 : Thermal Spray connects : Explore its surfacing potential ! Basel, Switzerland, 2-4 Mai 2005, Editor : E. Lugscheider
- [53] K. Wittman, F. Blein, J.F. Coudert, P. Fauchais, Control of the injection of an alumina suspension containing nanograins in a dc plasma, 2001, Thermal Spray 2001: New Surfaces for a New Millenium, Ed C.C. Berndt, K.A. Khor, E.F. Lugscheider, ASM International, Materials Park, Ohio, USA
- [54] K. Wittman-Teneze, Etude de l'élaboration de couches minces par projection plasma, 2001, Thèse n°60-2001, Université de Limoges
- [55] P. Blazdell, S. Kuroda, Plasma spraying of submicron ceramic suspensions using a continuous ink jet printer, 2000, Surface and Coatings Technology, 123, 239-246
- [56] J. Oberste Berghaus, S. Bouaricha, J.G. Legoux, C. Moreau, Injection conditions and in-flight particle states in suspension plasma spraying of alumina and zirconia nano-ceramics, 2005, Thermal Spray 2005 : Thermal Spray connects : Explore its surfacing potential ! Basel, Switzerland, 2-4 Mai 2005, Editor : E. Lugscheider
- [57] R. Siegert, J.E. Doring, J.L. Marques, R. Vassen, D. Sebold, D. Stover, Denser ceramic coatings obtained by the optimization of the suspension plasma spraying technique, 2004, Thermal Spray 2004: Thermal Spray Solutions Advances in Technology and Applications, Osaka, Japan
- [58] J. Karthikeyan, C.C. Berndt, J. Tikkanen, J. Reddy, H. Herman, Plasma spray of nanomaterial powders and deposits, 1997, Material Science Engineering, A238, 275-286
- [59] F. Gitzhofer, M.E. Bonneau, M. Boulos, Double doped ceria electrolyte synthesized by solution plasma spraying with induction plasma technology, 2001, Thermal Spray 2001: New Surfaces for a New Millenium, Ed C.C. Berndt, K.A. Khor, E.F. Lugscheider, ASM International, Materials Park, Ohio, USA

- [60] L. Jia, C. Dossou-Yovo, C. Gahlert, F. Gitzhofer, Induction plasma spraying of samaria doped ceria electrolyte for solid oxide fuel cells, 2004, Thermal Spray 2004: Thermal Spray Solutions Advances in Technology and Applications, Osaka, Japan
- [61] I. Castillo, R. Munz, Inductively coupled plasma synthesis of CeO<sub>2</sub>-based powders from liquid solutions for SOFC electrolytes, 2005, Plasma Chemistry and Plasma Processing, 25:2, 87-107
- [62] F.-L. Toma, Elaboration et mise en forme de matériaux à base de TiO<sub>2</sub> pour le développement de traitements passifs de l'environnement (Application aux oxydes d'azote), 2004, thèse
- [63] L. Xie, X. Ma, A. Ozturk, E.H. Jordan, N.P. Padture, B.M. Cetegen, D.T. Xiao, Processing parameter effects on solution precursor plasma spray process spray pattern, M. Gell, 2004, Surface and Coatings Technology, 183, 51-61
- [64] R. Siegert, J.E. Doring, J.L. Marques, R. Vassen, D. Sebold, D. Stover, Influence of the injection parameters on the suspension plasma spraying coating properties, 2005, Thermal Spray 2005 : Thermal Spray connects : Explore its surfacing potential ! Basel, Switzerland, 2-4 Mai 2005, Editor : E. Lugscheider
- [65] E.H. Jordan, M. Gell, P. Bonzani, D. Chen, S. Basu, B. Cetegen, F. Wu, Making dense coatings with the solution precursor plasma spray process, 2007, Thermal Spray 2007 : Global Coating Solutions, Pekin, China
- [66] L. Xie, X. Ma, E.H. Jordan, N.P. Padture, D.T. Xiao, M. Gell, Identification of coating deposition mechanisms in the solution-precursor plasma spray process using model spray experiments, 2003, Materials Science and Engineering, A362, 204-212
- [67] L. Xie, D. Chen, E.H. Jordan, A. Ozturk, F. Wu, X. Ma, B.M. Cetegen, M. Gell, Formation of vertical cracks in solution-precursor plasma sprayed thermal barrier coatings, 2006, Surface and Coatings Technology, 201, 1058-1064
- [68] K. Valle, P. Belleville, K. Wittmann Teneze, L. Bianchi, F. Blein, Fr Patent 2.877.015, Revêtement nanostructuré et procédé de revêtement, 2006
- [69] C. Delbos, V. Rat, C. Bonhomme, J. Fazilleau, J.F. Coudert, P. Fauchais, Influence of powder size distributions on microstructural features of finely structured plasma sprayed coatings, 2004, High Technology Plasma Processes, 8, 397-406
- [70] C. Delbos, J. Fazilleau, V. Rat, J.F. Coudert, P. Fauchais, Influence of powder size distribution and heat flux on yttria stabilised coatings elaborated by liquid suspension injection in a dc plasma jet, 2005, Thermal Spray 2005 : Thermal Spray connects : Explore its surfacing potential ! Basel, Switzerland, 2-4 Mai 2005, Editor : E. Lugscheider

- [71] C. Delbos, J. Fazilleau, J.F. Coudert, P. Fauchais, L. Bianchi, K. Wittman-Teneze, Plasma Spray Elaboration of Finely Structured YSZ Thin coating by Liquid Suspension Injection, 2003, Thermal Spray 2003: Advancing the Science and Applying the Technology
- [72] P. Marmottant, Atomisation d'un liquide par un courant gazeux, 2001, thèse, Institut National Polytechnique de Grenoble
- [73] R.D. Reitz, F. Bracco, Mechanism of atomization of a liquid jet, 1982, Phys. Fluids, 25, 1730-1742
- [74] Z. Farago, N. Chigier, Morphological classification of disintegration of round liquid jets in coaxial air stream, 1992, Atomisation and Sprays, 2, 137-153
- [75] J. Lasheras, E. Hopfinger, Liquide jet instability and atomization in a coaxial gas stream, 2000, Annual Review of Fluid Mech., 32, 275-308
- [76] A.H. Lefebvre, Atomisation and sprays, 1989, Hemisphere Pub. Corp., New York
- [77] S.B. Johnson, G.V. Franks, P.J. Scales, D.V. Boger, T.W. Healy, Surface chemistry-rheology relationships in concentrated mineral suspensions, 2000, Int. J. Miner. Process. 58: 267-304
- [78] S. Zürcher, T. Graule, Influence of dispersant structure on the rheological properties of highly concentrated zirconia dispersions, 2004, Journal of the European Ceramic Society
- [79] TH.F. Tadros, Correlation of viscoelastic properties of stable and flocculated suspensions with their interparticle interactions, 1996, Advances in Colloid and Interface Science, 68:97-200
- [80] I. Varga, F. Csempesz, G. Zfiray, Effect of pH of aqueous ceramic suspensions on colloidal stability and precision of analytical measurements using slurry nebulization inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, 1996, Spectrochimica Acta, B 51, 253-259
- [81] R. Roy, Barrières thermiques élaborées par projection thermique : de la structure de la poudre à celle du dépôt, 2005, thèse n°031, Université de Technologie de Belfort Montbéliard
- [82] A. Mukherjee, B. Maiti, A. Das Sharma, R.N. Basu, H.S. Maiti, 2001 Correlation between slurry rheology, green density and sintered density of tape cast yttria stabilized zirconia, Ceramics International, 27, 731-739
- [83] P. Lenormand, D. Caravaca, C. Laberty-Robert, F. Ansart, Thick films of YSZ electrolytes by dip coating process, 2005, Journal of the European Ceramic Society, 25, 2643-2646

- [84] <http://www.noveoncoatings.com/Hyperdispersants/AboutProducts/solsperseH.asp>
- [85] Fiche signalétique, SOLSPERSE20000®, Noveon
- [86] C. Delbos, Contribution à la compréhension de l'injection par voie liquide de céramiques ou métaux dans un plasma d'arc soufflé afin d'élaborer des dépôts finement structurés pour SOFCs, thèse, 2004
- [87] <http://www.techniques-ingenieur.fr/affichage/DispMain.asp?ngcmId=k475&file=k475/k475-2.htm#I2.9.2>
- [88] <http://www.malvern.co.uk/LabEng/products/spraytec/spraytec.htm>
- [89] G. Montavon, C. Coddet, Quantification of particle morphologies in view of quality control of the thermal spray process, 1996, *Materials Characterization*, 36 : 4-5, 257-269
- [90] G. Montavon, C. Coddet, S. Sampath, C. C. Berndt and H. Herman, Effects of the spray angle on splat morphology during thermal spraying, 1997, *Surface and Coatings Technology*, 91: 1-2, 107-115
- [91] Manuel de produit accuraspray g3, MAN 40857 FR04, Sulzer Metco
- [92] C. Brahim, Conception et performances électrochimiques de matériaux nanostructurés pour piles à combustible à oxyde solide, 2006, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris
- [93] K.Y. Lim, D.H. Kim, U. Paik, S.H. Kim, Effect of the molecular weight of polyethylene glycol on the plasticization of green sheets composed of ultrafine BaTiO<sub>3</sub> particles and polyvinyl butyral, 2003, *Materials Research Bulletin*, 38 : 1021-1032
- [94] M. Naito, Y. Fukuda, N. Yoshikawa, H. Kamiya and J. Tsubaki, Optimization of Suspension Characteristics for Shaping Processes, 1997, 17:251-257
- [95] R. Cheng, Y. Shao, M. Liu, R. Qian, Effect of adsorption on the viscosity of dilute polymer solution, 1998, *European Polymer Journal*, 34-11:1613-1619
- [96] C. Marchand, C. Chazelas, G. Mariaux, A. Vardelle, Liquid precursor plasma spraying : modeling the interactions between the transient plasma jet and the droplets, 2007, *Thermal Spray 2007 : Global Coating Solutions*, Pekin, China, published by ASM International, Materials Park, Ohio, USA
- [97] G. Renouard-Vallet, Elaboration par projection plasma d'électrolytes de zircone yttrifiée denses et de faible épaisseur pour SOFC, 2004, Thèse n°2-2004, Université de Limoges

[98] M.-P. Planche, Contribution à l'étude des fluctuations dans une torche à plasma. Application à la dynamique de l'arc et aux mesures de vitesse d'écoulement, 1995, Thèse n°37-1995, Université de Limoges

[99] P. Fauchais, A. Vardelle, B. Dussoubs, Quo Vadis Thermal Spraying, 2001, Journal of Thermal Spray Technology, 10 : 44-66



## Liste des figures

Figure 1 : Schéma d'une pile SOFC avec électrolyte conducteur d'anions.....	11
Figure 2 : Schéma des différentes architecture de SOFC : a) tubulaire, b) planaire et c) monolithique.....	13
Figure 3 : Schéma de principe de la projection thermique et dépôt de zircone yttriée réalisé par projection plasma atmosphérique conventionnelle .....	21
Figure 4 : Schéma du réacteur à trois torches .....	24
Figure 5 : Schéma de principe d'une torche plasma a) rf et b) dc conventionnelle.....	27
Figure 6 : Schéma de la torche Triplex II de Sulzer Metco .....	28
Figure 7 : Principe de projection plasma de suspension avec injection mécanique.....	29
Figure 8 : Description du montage expérimental de Kuroda et al, a) injecteur et b) dispositif .....	30
Figure 9 : Plan de l'injecteur concentrique de Gitzhofer et al. ....	30
Figure 10 : Distribution de tailles de gouttes obtenues avec A) atomiseur capillaire, B) atomiseur à mélange interne, C) atomiseur par jet d'air transverse, D) nébuliseur, de Jordan et al .....	31
Figure 11 : Schéma de synthèse de particules par injection d'une solution de précurseurs dans un jet de plasma DC .....	33
Figure 12 : Schéma des phénomènes impliquant les gouttes de suspension dans le plasma DC .....	34
Figure 13 : Schéma des phénomènes impliquant les gouttes de suspension de poudre nanométrique Tosoh contenant des agrégats et des agglomérats de tailles comprises entre 0,1 et 3 $\mu\text{m}$ .....	34
Figure 14: Schéma de la brisure de Rayleigh d'un jet .....	35
Figure 15 : Photos des de désintégration d'un jet liquide en fonction de $We_G$ , Farago & Chigier.....	37
Figure 16 : Cartographie des modes de brisure d'un jet d'eau dans un courant d'air coaxial (selon Farago & Chigier).....	38
Figure 17 : Modes de désintégration d'une goutte dans un courant de gaz en fonction de $We_G$ , (selon Pilch&Erdman).....	39
Figure 18 : Représentation de l'interface oxyde / solution (distribution des espèces chargées et variation du potentiel en fonction de la distance à la surface) .....	41
Figure 19 : Principe de la stabilisation stérique .....	43
Figure 20 : Représentation schématique des différents comportements rhéologiques .....	45
Figure 21 : Schéma du comportement rhéologique des suspensions de 'sphères dures' .....	46

Figure 22 : Schéma des interactions des particules entourées d'une double couche.....	46
Figure 23 : Types de variation de la tension superficielle en fonction de la concentration en soluté .....	49
Figure 24 : Distribution granulométrique de la poudre Saint Gobain utilisée dans les suspensions.....	53
Figure 25 : Sédimentation de suspensions YPSZ/MeOH chargée à 20 % en masse pour différents temps d'agitation par ultrasons .....	54
Figure 26 : Photos de l'injecteur a) démonté, b) prêt à utiliser et c) schéma.....	55
Figure 27 : Schéma du dispositif de projection.....	55
Figure 28 : Courbes de rétrodiffusion obtenues au Turbiscan pour une suspension YPSZ/MeOH.....	57
Figure 29 : Schéma de la méthode de Wilhelmy et photo du tensiomètre K12.....	58
Figure 30: Schéma du viscosimètre VISCO88BV .....	59
Figure 31 : Comportement rhéologique de suspensions YPSZ/MeOH stabilisée : contrainte en fonction de la vitesse de cisaillement pour la suspension contenant 35 % en masse de PEG et viscosités des suspensions en fonction de la quantité de PEG.....	59
Figure 32 : photos a) du Spraytec, b) d'un jet pendant analyse au spraytec.....	60
Figure 33 : Schéma et photo du système de collecte des particules.....	61
Figure 34 : Photo de l'accuraspray g3 de Tecnar Automation et schéma d'installation .....	62
Figure 35 : Images d'un dépôt YPSZ a) obtenu au MEB, b) après binarisation et c) après filtrage .....	64
Figure 36 : Exemple de diagramme d'impédance de Nyquist des électrochimistes.....	64
Figure 37 : Photo et schéma du montage de spectroscopie d'impédance utilisé (LECA) .....	65
Figure 38 : Sédimentation de suspensions YPSZ/MeOH pour différents pourcentages en masse de poudre .....	70
Figure 39 : a) Distribution granulométrique de la poudre initiale, b) évolution dans le temps de la distribution granulométrique d'une suspension contenant 20 % en masse de YPSZ dans MeOH.....	71
Figure 40 : Profils obtenus au cours du temps avec le Turbiscan pour une suspension YPSZ dans méthanol sans dispersant chargée à 20% en masse .....	71
Figure 41 : Sédimentation de suspensions YPSZ/MeOH chargée à 20% en masse pour différents pourcentages de Solsperse20000® .....	72
Figure 42: Evolution de la distribution granulométrique de la suspension YPSZ/MeOH chargée à 20% en masse avec 4% de Solsperse20000® au cours du temps .....	73
Figure 43 : Sédimentation de suspensions YPSZ/MEK-EtOH chargée à 20% en masse pour différents pourcentages massiques de dispersant .....	74

Figure 44: Distributions granulométriques au cours du temps de suspensions YPSZ/MEK-EtOH chargée à 20% en masse a) sans dispersant, b) avec 2% de dispersant (par rapport à la masse de poudre).....	74
Figure 45 : Molécules de dispersant Beycostat C213 .....	75
Figure 46: Sédimentation de suspensions YPSZ/eau avec ou sans dispersant .....	75
Figure 47: Analyses granulométriques de suspensions YPSZ/eau a) sans dispersant, b) avec dispersant.....	76
Figure 48: Sédimentation de suspensions YPSZ/MeOH chargée à 20% en masse et stabilisée par 4% massique de Solsperse 20000® pour des quantités croissantes de PEG .....	77
Figure 49: Courbes de sédimentation d'un mélange YPSZ/MEK-EtOH chargée à 20% en masse et stabilisée par 2% en masse de Beycostat contenant 10% en masse de PEG .....	77
Figure 50: Sédimentation de suspensions YPSZ/MEK-EtOH chargée à 20% en masse et stabilisée par 4% en masse de Solsperse 20000® contenant des pourcentages en masse croissants de PEG.....	78
Figure 51: Sédimentation de suspensions YPSZ/H2O/P90 pour différents pourcentages d'APV .....	78
Figure 52 : Modes de désintégration d'un jet d'eau dans un courant d'air coaxial en fonction des nombres de Reynolds et Weber (Farago & Chigier, 1992) .....	81
Figure 53 : Distributions de taille de gouttes pour des $We_G$ augmentant, les suspensions ayant pour solvant a) le mélange MEK/EtOH, b) du MeOH et c) de l'eau.....	82
Figure 54 : Distributions de tailles de gouttes pour des $We_G$ variant sous l'effet de la tension de surface et pour un $Re_L$ constant à 120 (viscosité des suspensions fixées à 6 mPa.s) .....	84
Figure 55 : Distributions de taille de gouttes pour des $We_G$ variant sous l'effet de la tension de surface et pour un $Re_L$ constant à 20 .....	85
Figure 56 : Distributions de taille de gouttes pour des suspensions ayant pour solvant a) MEK/EtOH – viscosité 6mPa.s, $We_G \sim 3,5$ ; b) MeOH – viscosité 12mPa.s, $We_G \sim 3,5$ ; c) eau – viscosité 6mPa.s, $We_G \sim 10$ et d) MeOH– viscosité 12mPa.s, $We_G \sim 15$ .....	87
Figure 57 : Distributions de taille de gouttes pour des suspensions solvant a) eau, $We_G \sim 11$ ; b) MeOH, $We_G \sim 15$ ; c) MEK/EtOH, $We_G \sim 3,5$ et d) MeOH, $We_G \sim 3,5$ (viscosité et $Re_L$ arrondi sur le graphique).....	88
Figure 58 : Récapitulatif du type de brisure de jet observé en fonction des couples ( $Re_L, We_G$ ) .....	89
Figure 59 : Distributions de tailles de gouttes pour deux débits d'argon après atomisation de suspensions : solvant et viscosité a) eau – 6 mPa.s, b) MEK/EtOH – 12 mPa.s et c) MeOH – 18 mPa.s .....	91
Figure 60 : Images MEB de dépôts projetés avec un plasma Ar : 30L/min, H <sub>2</sub> : 8L/min et i : 600A ; à partir de suspensions ayant pour solvant et viscosité : a) et b) eau - 6mPa.s, c) et d) MEK/EtOH – 12mPa.s, e) et f) MeOH – 18mPa.s ; avec pour débit de gaz porteur (Ar) : 4L/min pour a), c) et e) et 8L/min pour b), d) et f) .....	92

Figure 61 : Images zoomées a) de la Figure 60-a et b) de la Figure 60-b.....	92
Figure 62 : Images MEB de dépôts projetés avec un plasma Ar : 30L/min, H <sub>2</sub> : 8L/min et i : 600A ; à partir de suspensions ayant pour solvant et viscosité : a), b) et c) eau - 6mPa.s ; c), d) et e) MeOH – 18mPa.s ; avec pour débit de gaz porteur : a) et c) 4L.min <sup>-1</sup> ; b) et d) 3 L.min <sup>-1</sup> ; c) et e) 2 L.min <sup>-1</sup> .....	94
Figure 63 : Distributions de tailles de gouttes après atomisation de suspensions de viscosité 12 mPa.s avec un débit d'argon de 4 L.min <sup>-1</sup> .....	95
Figure 64 : Tailles de particules en vol après passage dans un plasma Ar 30L/min, H <sub>2</sub> 8L/min et i 600A, de suspensions de viscosité 12mPa.s, débit de gaz porteur 4L/min .....	96
Figure 65 : Images MEB de dépôts projetés avec un plasma Ar 30L/min, H <sub>2</sub> 8L/min et i 600A, gaz porteur 4L/min ; suspensions de viscosité 12 mPa.s et solvant : a) eau, b) et c) MEK/EtOH, d) MeOH .....	96
Figure 66 : Images MEB de dépôts projetés avec un plasma Ar 30L/min, H <sub>2</sub> 8L/min et i : 600A, gaz porteur 4L/min ; suspensions de viscosité 12 mPa.s et solvant : a) eau, b) MEK/EtOH et c) MeOH .....	97
Figure 67 : Distributions de tailles de gouttes après atomisation avec un débit d'argon de 4 L.min <sup>-1</sup> de suspensions de solvant a) eau et b) méthanol .....	98
Figure 68 : Tailles de particules en vol après passage dans un plasma Ar 30L/min, H <sub>2</sub> 8L/min et i 600A, débit de gaz porteur 4L/min, de suspensions ayant pour solvant a) de l'eau et b) du méthanol .....	99
Figure 69 : Images MEB de dépôts projetés avec un plasma Ar : 30L/min, H <sub>2</sub> : 8L/min et i : 600A, gaz porteur 4L/min ; à partir de suspensions ayant pour viscosité a) et d) 6mPa.s, b) et e) 12mPa.s et c) et f) 18mPa.s ; avec pour solvant a), b) et c) eau et d), e) et f) MeOH.....	100
Figure 70 : Taux de porosité des dépôts obtenus après projection avec un plasma Ar : 30L/min, H <sub>2</sub> : 8L/min et i : 600A, gaz porteur 4L/min ; en fonction de la viscosité des suspensions utilisées.....	100
Figure 71 : Analyse statistique des diamètres équivalents et taux d'éclaboussure moyens des particules récoltées sur verre après projection d'une suspension méthanol dans un plasma Ar : 30 L.min <sup>-1</sup> , H <sub>2</sub> : 8 L.min <sup>-1</sup> et i : 600 A pour deux buses de diamètre 6 mm et 8 mm, avec 4 L.min <sup>-1</sup> de gaz porteur .....	105
Figure 72 : Images MEB de coupes polies de dépôts obtenus par projection d'une suspension méthanol avec 4 L.min <sup>-1</sup> de débit de gaz porteur dans un plasma Ar : 30L.min <sup>-1</sup> , H <sub>2</sub> : 8L.min <sup>-1</sup> et i : 600 A et pour une buse de diamètre de a) 6 mm et b) 8 mm .....	106
Figure 73 : Images MEB des dépôts obtenus par projection d'une suspension méthanol avec 4 L.min <sup>-1</sup> de débit de gaz porteur dans un plasma Ar : 30L.min <sup>-1</sup> , H <sub>2</sub> : 8L.min <sup>-1</sup> et i : 600 A et avec une buse d'un diamètre de a) 6 mm (zoom de la Figure 72-a), b) et c) 8 mm (zoom de la Figure 72-b).....	106
Figure 74 : Images MEB des dépôts obtenus par projection d'une suspension eau avec 3 L.min <sup>-1</sup> de débit de gaz porteur dans un plasma (buse de diamètre 6 mm) avec i = 600 A et des mélanges de gaz : a) Ar : 30 L.min <sup>-1</sup> , H <sub>2</sub> : 8 L.min <sup>-1</sup> et He : 0 L.min <sup>-1</sup> , b) Ar : 40 L.min <sup>-1</sup> , H <sub>2</sub> : 8 L.min <sup>-1</sup> et He : 0 L.min <sup>-1</sup> , c) Ar : 30 L.min <sup>-1</sup> , H <sub>2</sub> : 8 L.min <sup>-1</sup> et He : 10 L.min <sup>-1</sup> , d) Ar :	

30 L.min <sup>-1</sup> , H <sub>2</sub> : 10 L.min <sup>-1</sup> et He : 0 L.min <sup>-1</sup> et e) Ar : 40 L.min <sup>-1</sup> , H <sub>2</sub> : 10 L.min <sup>-1</sup> et He : 0 L.min <sup>-1</sup> .....	109
Figure 75 : Images MEB des dépôts obtenus par projection d'une suspension eau (3 L.min <sup>-1</sup> ) dans un plasma avec $i = 600$ A et des mélanges de gaz : a) Ar : 30 L.min <sup>-1</sup> , H <sub>2</sub> : 8 L.min <sup>-1</sup> et He : 0 L.min <sup>-1</sup> et b) Ar : 30 L.min <sup>-1</sup> , H <sub>2</sub> : 8 L.min <sup>-1</sup> et He : 10 L.min <sup>-1</sup> .....	110
Figure 76 : Images MEB des dépôts obtenus par projection d'une suspension eau (3 L.min <sup>-1</sup> ) dans un plasma avec $i = 600$ A et les mélanges de gaz suivants : a) et b) Ar : 40 L.min <sup>-1</sup> , H <sub>2</sub> : 10 L.min <sup>-1</sup> , He : 0 L.min <sup>-1</sup> et c) Ar : 30 L.min <sup>-1</sup> , H <sub>2</sub> : 10 L.min <sup>-1</sup> , He : 0 L.min <sup>-1</sup> .....	111
Figure 77: Images MEB de différentes zones du dépôt obtenu par projection d'une suspension eau (3 L.min <sup>-1</sup> ) dans un plasma avec $i = 600$ A et Ar : 30 L.min <sup>-1</sup> , H <sub>2</sub> : 10 L.min <sup>-1</sup> , He : 0 L.min <sup>-1</sup> .....	112
Figure 78 : Images MEB des dépôts obtenus par projection d'une suspension eau (3 L.min <sup>-1</sup> ), plasma avec $i = 600$ A et mélanges de gaz : a), b) et c) Ar : 30 L.min <sup>-1</sup> , H <sub>2</sub> : 8 L.min <sup>-1</sup> ; d) et e) Ar : 30 L.min <sup>-1</sup> , H <sub>2</sub> : 10 L.min <sup>-1</sup> , et pour vitesse a) et d) 100 tours/min, b) et e) 150 tours/min et c) 200 tours/min .....	113
Figure 79 : a) épaisseurs et b) taux de porosité des dépôts obtenus par projection d'une suspension eau (3 L.min <sup>-1</sup> ) dans un plasma avec $i = 600$ A et deux mélanges de gaz (Ar : 30 L.min <sup>-1</sup> , H <sub>2</sub> : 8 L.min <sup>-1</sup> et Ar : 30 L.min <sup>-1</sup> , H <sub>2</sub> : 10 L.min <sup>-1</sup> ) en fonction de la vitesse de rotation du porte substrat.....	114
Figure 80 : Diamètres équivalents et taux d'éclaboussure des spalts obtenues par projection d'une suspension méthanol (4 L.min <sup>-1</sup> ) dans un plasma avec Ar : 30 L.min <sup>-1</sup> , H <sub>2</sub> : 8 L.min <sup>-1</sup> et $i = 600$ A.....	115
Figure 81 : Images MEB des dépôts obtenus par projection d'une suspension eau dans plasma avec $i = 600$ A et mélanges de gaz : a), b) et c) Ar : 30 L.min <sup>-1</sup> , H <sub>2</sub> : 8 L.min <sup>-1</sup> ; d), e) et f) Ar : 30 L.min <sup>-1</sup> , H <sub>2</sub> : 10 L.min <sup>-1</sup> , et avec une distance de projection a) et d) 35 mm, b) et e) 40 mm et c) et f) 45 mm.....	116
Figure 82 : Images MEB des dépôts obtenus par projection de suspension méthanol dans un plasma Ar : 30 L.min <sup>-1</sup> , H <sub>2</sub> : 8 L.min <sup>-1</sup> et $i : 600$ A et traités à a) 30 mm, b) 33 mm et c) 34 mm.....	118
Figure 83 : Image MEB de la zone refondue du dépôt traité à 30 mm .....	118
Figure 84 : a) et c) photos au microscope optique et b) et d) images MEB des cordons refondus des échantillons a) et b) A1 et c) et d) B1 .....	119
Figure 85 : Images MEB a) du bicouche LSM/YPSZ et b) de la couche YPSZ déposé sur un substrat d'aluminium par projection de LSM (injection 3 L.min <sup>-1</sup> , plasma Ar 30 L.min <sup>-1</sup> , H <sub>2</sub> 3 L.min <sup>-1</sup> et $i$ 500 A, distance 100 mm) puis de YPSZ (injection 3 L.min <sup>-1</sup> , plasma Ar 30 L.min <sup>-1</sup> , H <sub>2</sub> 10 L.min <sup>-1</sup> et $i$ 600 A, distance 40 mm) .....	127
Figure 86 : Diffractogramme RX des poudres et dépôts LSM et YSPZ du bicouche étudié. 128	
Figure 87 : Diagrammes d'impédances du système bicouche LSM/YPSZ enregistrés à $\Delta V = 150$ mV pour deux températures (le logarithme des fréquences est reporté sur la figure)....	128
Figure 88 : Diagramme d'Arrhenius du système bicouche LSM/YPSZ.....	129

## Liste des tableaux

Tableau 1 : Tableau récapitulatif des types de matériaux utilisés pour les électrolytes de SOFC .....	18
Tableau 2 : Conditions et paramètres de projection.....	56
Tableau 3: Viscosité de suspensions YPSZ/MeOH chargée à 20% en masse et stabilisée par 4% massique de Solsperse 20000® contenant divers pourcentages massiques de PEG. ....	76
Tableau 4: Viscosité de suspensions YPSZ/MEK-EtOH chargée à 20% en masse et stabilisée par 4% en masse de Solsperse 20000® contenant des pourcentages en masse croissants de PEG .....	78
Tableau 5: Viscosité de suspensions YPSZ/eau/P90 contenant divers pourcentages d'APV ..	79
Tableau 6: Tension de surface de suspensions de YPSZ en fonction du solvant et de la viscosité.....	79
Tableau 7 : Températures et vitesses moyennes des particules en vol à 40 mm de la sortie de la torche plasma en fonction du débit d'argon et des formulations des suspensions (conditions de projection plasma : Ar 30 L.min <sup>-1</sup> , H <sub>2</sub> 8 L.min <sup>-1</sup> et I 600 A, diamètre de l'anode de 6 mm) .....	90
Tableau 8 : Taux de porosité observés pour des dépôts obtenus par projection liquide (conditions de projection : Ar 30L/min, H <sub>2</sub> 8 L/min, i 600A) .....	93
Tableau 9 : Taux de porosité observés pour des dépôts obtenus avec des suspensions de viscosité 12mPa.s et comme conditions de projection : Ar 30L/min, H <sub>2</sub> 8 L/min, i 600A, gaz porteur 4L/min.....	97
Tableau 10 : Puissances effectives des plasmas générés pour i = 600 A en fonction des compositions en gaz données avec des débits en L.min <sup>-1</sup> .....	107
Tableau 11 : Températures et vitesses des particules en vol à 45 mm en sortie de buse plasma en fonction de la composition du plasma avec i = 600 A, après projection d'une suspension aqueuse de viscosité 6 mPa.s injectée avec un débit d'argon de 3 L.min <sup>-1</sup> .....	108
Tableau 12 : Taux de porosité et épaisseur des dépôts obtenus par après projection d'une suspension aqueuse de viscosité 6 mPa.s injectée avec un débit d'argon de 3 L.min <sup>-1</sup> en fonction de la composition du plasma avec i = 600 A .....	109
Tableau 13 : Températures et vitesses des particules en vol après projection d'une suspension eau (3 L.min <sup>-1</sup> ) dans un plasma avec Ar : 30 L.min <sup>-1</sup> , H <sub>2</sub> : 8 L.min <sup>-1</sup> et i = 600 A pour différentes distances .....	116
Tableau 14 : Taux de porosité et épaisseur des dépôts obtenus par après projection d'une suspension aqueuse de viscosité 6 mPa.s injectée avec un débit d'argon de 3 L.min <sup>-1</sup> en fonction de la composition du plasma avec i = 600 A .....	117
Tableau 15 : Conditions de refusion des dépôts réalisés avec un plasma Ar 30 L.min <sup>-1</sup> , H <sub>2</sub> 8 L.min <sup>-1</sup> et une intensité de 600 A, débit d'injection de 4 L.min <sup>-1</sup> .....	119
Tableau 16 : Rugosités, aires des écailles et épaisseurs refondues des cordons traités par plasma.....	120

## Résumé

La température d'utilisation importante des SOFC est à l'origine de nombreux problèmes tant au niveau du choix des matériaux que de la durée de vie des piles. Un point clef dans l'obtention d'une pile fonctionnant à température réduite est la production d'un électrolyte dense et mince (une vingtaine de microns). Dans ce but, le procédé de projection par plasma d'arc soufflé atmosphérique (APS) a été adapté en remplaçant la poudre usuellement injectée dans le plasma par une suspension de fines particules. Pour mener à bien ces travaux, une bonne compréhension des phénomènes mis en jeu est nécessaire au contrôle de la microstructure des dépôts.

Tout d'abord, une étude a été menée dans le but de comprendre les interactions entre les suspensions, l'injection et le procédé de projection. Des suspensions dispersées et stables ont été élaborées dans trois solvants : l'eau, le méthanol ou l'azéotrope éthanol/méthyléthylcétone. L'ajout de plastifiant a permis de contrôler la viscosité tandis que seul la nature du solvant a permis de modifier la tension de surface. Les comportements des suspensions vis-à-vis de l'atomisation ont ensuite été évalués. Ainsi pour l'eau les distributions de taille de gouttes sont quasi monomodales pour un faible débit de gaz ou une forte viscosité de la suspension, tandis que pour les alcools elles sont extrêmement larges et contiennent des gouttes de tailles très variées. Enfin en tirant des tendances sur les différences de comportement des suspensions vis-à-vis de l'atomisation, des hypothèses quant aux trajectoires des gouttes dans le plasma ont été avancées afin d'expliquer les évolutions des vitesses et température des particules en vol. L'étude de la microstructure des dépôts a ensuite montré que l'utilisation de l'eau comme solvant et la diminution du débit de gaz porteur se traduisent par une diminution drastique des taux de porosité.

Outre les effets de la formulation des suspensions et de l'injection, certains paramètres opératoires de projection ont été évalués afin d'être optimisés. Ainsi la distance de projection est un paramètre particulièrement important. Les paramètres plasma permettent également la modification de la microstructure des dépôts, les plus intéressants ont donc été sélectionnés grâce aux températures et vitesses de particules mesurées avec l'accuraspray. Enfin les paramètres cinématiques optimaux ont été déterminés.

Enfin l'obtention de dépôt dense étant délicate, une autre piste a été explorée de façon préliminaire afin d'obtenir des couches denses : le traitement thermique in situ. De premiers dépôts ont été traités par passage du plasma à très faible distance des dépôts précédemment réalisés. Des couches très denses sont alors obtenues en surface sur des épaisseurs très réduites. Des dépôts présentant les différentes microstructures obtenues dans ces travaux ont alors été testés par spectroscopie d'impédance.

Mots clés : SOFC, dépôt, électrolyte, YSZ, projection thermique, suspension, atomisation

---

## Abstract

The high operating temperature of the SOFC decreases the life time of the cells. The reduction of the SOFC operating temperature causes several problems such as ohmic drop through the electrolyte. To overcome these cell performance losses, the electrolyte resistivity can be decreased by lowering the thickness of the electrolyte. The chosen process is the plasma jet projection of ceramics suspensions. A good understanding of the process is necessary in order to control the coatings microstructure.

First the interactions between the suspension characteristics, the injection and the projection process have been studied. Dispersed and stable suspensions have been obtained in three different solvents: distilled water, methanol and ethanol/methylethylketone azeotrope. Solvent nature determines the surface tension and viscosity is controlled through additive amounts. Atomization has been studied as a function of the suspension formulations. Suspension with water generates monomodal drop size distribution when its viscosity is high or the atomization gas flow rate is low. Suspensions with alcohol generate wide drop size distribution. This work gave trends about suspension behaviour toward atomization and allowed us to make hypothesis about drop trajectory in the plasma. Finally study of the coating microstructure showed that using water as solvent and working with low atomization gas flow rate generate the less porous microstructure.

Influence of operating parameters such as plasma characteristics, cinematic and projection distance has been evaluated. Particle temperatures and speeds were measured with accuraspray and used as a tool to select the best operating parameters in order to obtain less porous coatings. It was really difficult to obtain dense coatings so in situ thermal treatment was studied and preliminary tests are presented. Coatings were produced and then treated by passing the plasma in front of the coating. Coating surfaces are obtained really dense but are cracked. Finally first electrochemical results are presented.

Keywords: SOFC, coatings, electrolyte, YPSZ, thermal spray, suspension, atomization