

Thèse N° 094

**Ecole Doctorale "Sciences pour l'Ingénieur Microtechnique"
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**

Présentée et soutenue publiquement par

Wei GAO

Le 18 septembre 2008

**Synthèse et caractérisation de revêtements de silicates de lanthane
de structure apatite élaborés par projection plasma dédiés aux
piles à combustibles IT-SOFCs**

Jury

Président

DESSEMOND L, Professeur LEPMI-ENSEEG, Domaine Universitaire, Grenoble

Rapporteurs

JI V, Professeur, LEMHE/ICMMO UMR CNRS 8182, Université Paris-Sud, Paris

MAUVY F, Maître de conférences (HDR), ICMCB-CNRS, Université Bordeaux I, Bordeaux

Examineurs

CODDET C, Professeur, LERMPS, UTBM, Belfort

LIAO H, Professeur, LERMPS, UTBM, Belfort

LAPOSTOLLE F, Maître de conférences, LERMPS, UTBM, Belfort

REMERCIEMENTS

Ce travaux de doctorat ayant fait l'objet d'une collaboration internationale entre CSC et UT-INSA, je tiens à remercier en tout premier lieu leur investissement dans des projets de recherches innovants tels que celui des piles à combustible.

Je tiens à remercier Monsieur le Professeur CODDET C., directeur du Laboratoire d'Etudes et de Recherches sur les Matériaux, les Procédés et les Surface (LERMPS) de l'Université de Technologie de Belfort-Montbéliard (UTBM) pour m'avoir accueilli dans son laboratoire.

Ces trois années de recherche ont été effectuées au LERMPS de Belfort en France dirigé successivement par Monsieur LIAO H., Professeur à l'UTBM. Je voudrais lui exprimer ma profonde reconnaissance. Ses conseils et ses commentaires précieux m'ont permis de surmonter mes difficultés et de progresser dans mes études.

Je tiens tout particulièrement à remercier mon co-directeur de thèse, Monsieur LAPOSTOLLE F., Maître de conférences à l'UTBM. Ses qualités scientifiques et humaines, son encouragement et ses remarques ont largement contribué à l'aboutissement de cette thèse. qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude.

Tout mon travail s'est déroulé au laboratoire LERMPS et je tiens à remercier tous les membres de l'équipe pour leur aide précieuse tant d'un point de vue technique et scientifique ainsi que pour leur soutien moral.

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

Je voudrais également exprimer mes remerciements sincères à Monsieur ZOU G., Académicien et Monsieur CUI Q., Professeur au laboratoire NLSHM d'Université de Jilin en Chine, qui par leur expérience et son enthousiasme, m'a aussi donné beaucoup de propositions tout au long de ce projet.

Enfin, je souhaite exprimer toute ma reconnaissance à mes parents, ma sœur et beau-frère pour leur soutien constant et leur patience. Je n'oublie pas ma femme Hong qui je dois en grande partie l'accomplissement de ce travail par l'espoir et la confiance qu'elle a toujours su me donner.

Merci à tous pour votre soutien et votre compréhension sans limite.

SOMMAIRE

| | |
|---|-----------|
| INTRODUCTION..... | 1 |
| CHAPITRE I LES APATITES COMME NOUVEL ELECTROLYTE DE PILES IT-SOFC..... | 5 |
| I.1 Les piles à combustible (FC)..... | 7 |
| I.1.1 Historique..... | 7 |
| I.1.2 Principe de fonctionnement..... | 7 |
| I.1.3 Les différents types de piles..... | 8 |
| I.2 Les piles à combustible à oxyde solide (SOFC)..... | 9 |
| I.2.1 Principes et avantages..... | 9 |
| I.2.2 Technologies et applications..... | 10 |
| I.3 Nécessité d'abaisser la température de fonctionnement des SOFC (IT-SOFC)..... | 13 |
| I.3.1 Nécessité des IT-SOFC..... | 13 |
| I.3.2 Les électrolytes pour les IT-SOFC..... | 13 |
| I.4 Electrolytes basses températures envisageables: les apatites..... | 21 |
| I.4.1 Présentation..... | 21 |
| I.4.2 La structure apatite..... | 22 |
| I.4.3 Les méthodes de synthèse des apatites..... | 25 |
| I.5 Bilan..... | 27 |
| CHAPITRE II LES MATERIAUX ET METHODES DE SYNTHESE DES APATITES..... | 31 |
| II.1 Matériaux..... | 33 |
| II.1.1 L'oxyde de lanthane La_2O_3 | 33 |
| II.1.2 La silice SiO_2 | 36 |
| II.1.3 Conclusion..... | 37 |
| II.2 Méthodes..... | 37 |
| II.2.1 Réactions solide-solide..... | 37 |
| II.2.2 Projection plasma..... | 41 |
| II.3 Techniques de caractérisation..... | 47 |
| II.3.1 Diffraction des rayons X..... | 47 |
| II.3.2 Analyses microscopiques..... | 48 |
| II.3.3 Analyses thermiques..... | 48 |
| II.3.4 Mesures de densité..... | 48 |
| II.3.5 Analyses granulométriques..... | 48 |
| II.3.6 Caractérisation des propriétés électriques..... | 49 |

| | |
|--|------------|
| CHAPITRE III SYNTHÈSE ET FRITTAGE DE POUDRE D'APATITE..... | 51 |
| III.1 Synthèse par voie solide..... | 53 |
| III.1.1 Essai préliminaire..... | 53 |
| III.1.2 Problème essentiel..... | 56 |
| III.2 Optimisation des paramètres expérimentaux..... | 56 |
| III.2.1 Optimisation des réactifs..... | 56 |
| III.2.2 Co-broyage..... | 58 |
| III.2.3 Mise en forme..... | 60 |
| III.2.4 Optimisation du frittage..... | 60 |
| III.2.5 Optimisation des cycles thermiques..... | 62 |
| III.2.6 Discussion sur le mécanisme des phases secondaires La_2SiO_5 et $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ | 65 |
| III.3 Bilan..... | 67 |
| CHAPITRE IV SYNTHÈSE DE DEPOTS D'APATITE..... | 71 |
| IV.1 Matériaux..... | 73 |
| IV.1.1. Poudres..... | 73 |
| IV.1.2. Substrats..... | 74 |
| IV.2 Synthèse par projection plasma..... | 75 |
| IV.2.1 Installation de projection..... | 75 |
| IV.2.2 Nature du plasma..... | 75 |
| IV.2.3 Essai préliminaire..... | 76 |
| IV.2.4 Conclusion essentielle..... | 79 |
| IV.3 Optimisation des paramètres expérimentaux..... | 79 |
| IV.3.1 Poudre de départ..... | 80 |
| IV.3.2 Distance de projection..... | 87 |
| IV.3.3 Intensité du courant d'arc..... | 88 |
| IV.3.4 Teneur en H_2 dans le mélange plasmagène..... | 92 |
| IV.4 Etude de cristallisation de dépôt projeté..... | 95 |
| IV.5 Bilan..... | 98 |
| CHAPITRE V PROPRIETES ELECTRIQUES DES DEPOTS D'APATITE..... | 101 |
| V.1 Evolution des propriétés électriques..... | 103 |
| V.1.1 Conductivité électrique..... | 103 |
| V.1.2 Spectroscopie d'impédance complexe..... | 104 |
| V.2 Choix des échantillons..... | 105 |
| V.3 Mesures et résultats expérimentaux..... | 106 |

| | |
|--|------------|
| V.3.1 Influence de la poudre de départ..... | 106 |
| V.3.2 Influence de l'intensité du courant d'arc..... | 110 |
| V.3.3 Influence de la teneur en H ₂ dans le mélange plasmagène..... | 112 |
| V.3.4 Mesure des propriétés électriques par spectroscopie d'impédance..... | 114 |
| V.4 Bilan..... | 117 |
| CONCLUSION GENERALE..... | 119 |

INTRODUCTION

INTRODUCTION

Devant l'épuisement des réserves pétrolières et la prise de conscience de la qualité de notre environnement, les piles à combustible apparaissent comme une solution d'avenir pour la production d'énergie. Les piles à combustible (Fuel Cells: FCs) ont été découvertes en 1839 par Sir William Grove, elles produisent de l'énergie électrique par un processus électrochimique entre un combustible et un oxydant. Différents types de piles, qui se distinguent par leur température d'utilisation et la nature de leur électrolyte, ont déjà été étudiés et développés. Parmi les convertisseurs d'énergie propre, les piles à oxyde solide (Solid Oxide Fuel Cells: SOFCs) sont très attractives et prometteuses, pour des raisons essentiellement liées à leur fiabilité et à leur rendement élevé. Elles répondent parfaitement aux préoccupations actuelles quant à la préservation de l'environnement par l'utilisation de nouvelles sources d'énergie.

Leur principe de fonctionnement repose sur un électrolyte céramique dense conduisant les ions oxydes O^{2-} , séparant un milieu riche en oxygène (l'air), et un milieu pauvre en oxygène contenant le combustible (l'hydrogène ou du monoxyde de carbone). L'oxygène est dissocié à la cathode en ions oxydes suivant la réaction $O_2 + 4e^- \rightarrow 2O^{2-}$. Ces ions migrent ensuite à travers l'électrolyte et réagissent avec le combustible pour conduire à la production d'un courant et d'eau ou de CO_2 suivant le combustible utilisé au départ. Le rendement d'une SOFC est avant tout lié à la bonne diffusion des ions O^{2-} à travers l'électrolyte. De tels systèmes, fonctionnant à hautes températures, permettent un rendement global supérieur à 80% dans certains cas. A l'heure actuelle, le conducteur ionique le plus utilisé est la zircone dopée à l'oxyde d'yttrium dont les propriétés de conduction sont déjà largement reportées dans la littérature. L'inconvénient majeur de ces dispositifs reste leur température de fonctionnement élevée, environ 1000 °C, liée aux propriétés électriques médiocres de l'électrolyte. Ces températures élevées posent des problèmes de choix de matériaux d'interconnexion (nécessité d'utiliser des composés non métalliques au coût élevé), de réactivité, de stabilité en température, d'étanchéité, etc..

Une des clés du développement futur des piles à combustible est l'abaissement de leur température de fonctionnement aux alentours de 500-800 °C (Intermediate Temperature- Solid Oxide Fuel Cells: IT-SOFCs). Cela est conditionné par la mise en place de nouveaux matériaux d'électrolyte pour la conduction de l'ion oxyde. Ces nouveaux électrolytes doivent bien entendu présenter des propriétés électriques égales, voire supérieures à celles de la zircone dans des gammes de températures dites intermédiaires. Ils doivent également être capables de résister aux conditions extrêmes d'une pile à combustible, c'est à dire stables à la fois en milieu réducteur (à l'anode) et oxydant (à la cathode). Les apatites sont des céramiques pouvant répondre à de telles attentes. Ce mémoire se penche sur l'étude de ce type de matériau autour de cinq parties.

Au cours du premier chapitre de ce manuscrit une étude sera présentée sur le principe de fonctionnement des FCs ainsi que sur les différents types de piles, et ce après un bref rappel historique. Puis, une attention particulière sera portée à la nécessité de diminuer la température de fonctionnement des SOFCs, qui permet de justifier l'intérêt du développement des oxyapatites pour cette application. Enfin, les nouveaux matériaux à structure apatitique susceptibles de convenir en tant qu'électrolyte dans les IT-SOFCs seront abordés.

Le deuxième chapitre est consacré à une description exhaustive des matériaux d'oxyapatite. Dans cette partie, les méthodes d'élaboration de poudre et de dépôt utilisées au cours de nos travaux seront également présentées. La description succincte des différentes techniques utilisées dans le cadre de ce travail, que ce soit pour la synthèse de poudres céramiques ou la caractérisation de leurs propriétés physiques et chimiques, sera effectuée.

Le troisième chapitre concerne plus particulièrement la mise au point de protocoles solide-solide optimisés permettant l'obtention de poudres d'oxyapatite de formulation $La_{10}(SiO_4)_6O_3$ comme matériau de référence. La méthode de synthèse retenue est la voie solide, dont la relative simplicité de mise en œuvre constitue un atout, en particulier en vue de la synthèse ultérieure d'un grand nombre d'échantillons. L'obtention d'un produit pur par

Introduction

cette voie est relativement délicate, et l'accent est particulièrement mis sur les différentes précautions à prendre tout au long du protocole afin de limiter au maximum la présence de phases secondaires indésirables.

Le quatrième chapitre décrira la technique et le procédé de projection plasma sous air utilisés dans le cadre de cette étude pour la synthèse des revêtements: Dans ce chapitre, nous nous attacherons donc à présenter les matériaux sélectionnés (poudre et substrat), à exposer la méthodologie à adopter dans le choix des paramètres de projection, à décrire les dispositifs expérimentaux de projection puis à détailler les techniques de caractérisation des propriétés microstructurales et physico-chimiques des dépôts.

Le dernier chapitre est axé sur la mesure des propriétés électriques des dépôts d'oxyapatite. Afin d'améliorer la conductivité et de mieux comprendre les mécanismes de conduction en relation avec la morphologie des couches, diverses séries d'oxyapatites avec des conditions d'élaboration variable mais à stœchiométrie contrôlée, sont également synthétisées par voie solide et déposées par projection plasma.

Ce travail s'intéresse essentiellement à l'effet de ces paramètres sur les propriétés de conduction intrinsèques des apatites. Une synthèse générale sur la mise en œuvre et la caractérisation des propriétés électriques sera présentée en conclusion.

CHAPITRE I

LES APATITES COMME NOUVEL ELECTROLYTE DE PILES IT-SOFC

CHAPITRE I

LES APATITES COMME NOUVEL ELECTROLYTE DE PILES IT-SOFC

Ce premier chapitre a pour vocation de présenter le contexte global de cette étude dans le domaine des conducteurs ioniques, et plus particulièrement dans le domaine des piles à combustible à oxyde solide (SOFC). Une brève description de l'état de l'art de cette technologie est ainsi présentée.

A l'heure actuelle, la réduction des émissions de gaz carbonique (CO₂) est un objectif majeur. En effet, ce gaz est le plus abondant des gaz à effet de serre. Il est produit notamment par la combustion des ressources fossiles (pétrole, gaz naturel, charbon) qui sont largement utilisées pour la production d'énergie électrique et thermique.

I.1 Les piles à combustible (FC)

I.1.1 Historique

Les piles à combustible ont été découvertes en 1839 par William Grove, mais elles sont restées dans l'oubli jusqu'aux programmes spatiaux des années 1960. Depuis la fin des années 80 - début des années 1990, de nombreux acteurs s'y sont de nouveau intéressés: entreprises, centres de recherche, universités et gouvernements. Des prototypes ont été réalisés: véhicules, chargeur de batteries de portables, systèmes de génération de chaleur et d'électricité, mais les piles sont encore une technologie en développement dont on attend une réelle percée dans 10 ou 15 ans selon le secteur.

I.1.2 Principe de fonctionnement

Le principe de fonctionnement est simple: une cellule élémentaire est constituée de deux électrodes (anode et cathode) séparées par un électrolyte. La pile est alimentée en hydrogène et en oxygène. A l'anode, l'hydrogène (H₂) réagit en se séparant en deux protons H⁺ et deux électrons e⁻. Les protons passent à travers l'électrolyte et les électrons à travers le circuit électrique. Ils se recombinent à la cathode avec l'oxygène (O₂) pour donner de l'eau (H₂O).

De chaque côté des électrodes se trouvent les plaques bipolaires chargées de collecter le courant (figure I.1).

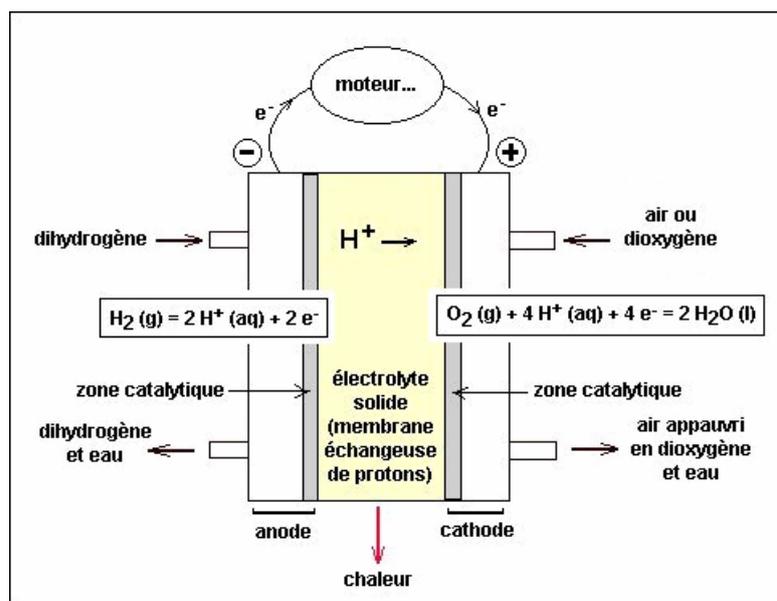


Figure I.1: Fonctionnement d'une pile à combustible

En pratique, ces cellules élémentaires sont assemblées les unes aux autres en série ou en parallèle pour former un empilement (ou stack). La puissance du stack dépend du nombre de cellules et de leur surface. On peut ainsi couvrir un large spectre de puissance de quelques kW à plusieurs MW. En miniaturisant l'ensemble, on a même des piles pouvant fournir seulement quelques Watts.

Cela ne suffit pas pour réaliser le système tout entier: il faut en plus rajouter des compresseurs, pompes, onduleur, échangeurs de chaleur, les systèmes de contrôle - commande, de sûreté de fonctionnement, le stockage et la préparation du carburant.

I.1.3 Les différents types de piles

On compte actuellement 6 types de pile à combustible:

- AFC (*Alkaline Fuel Cell*),
- PEMFC (*Proton Exchange Membrane Fuel Cell*),
- DMFC (*Direct Methanol Fuel Cell*),
- PAFC (*Phosphoric Acid Fuel Cell*),
- MCFC (*Molten Carbonate Fuel Cell*),
- SOFC (*Solid Oxide Fuel Cell*).

Ces piles se différencient selon la nature de leur électrolyte, le niveau de leur température de fonctionnement, leur architecture et les domaines d'application dans lesquels chaque type peut être utilisé. Par ailleurs, chaque pile a des exigences différentes en termes de combustibles.

Les domaines d'application pour les piles sont les suivants:

- les applications portables,
- les applications spatiales,
- les applications sous marines,
- les groupes de secours,
- les applications automobiles (voiture et bus),
- la cogénération (industrielle ou groupement d'habitations),
- la production centralisée d'électricité.

Ci dessous sont données les caractéristiques de tous les types de piles (tableau I.1). Ces derniers exploitent tous le même principe de fonctionnement mais, en fonction des différents électrolytes utilisés, présentent des différences importantes au niveau des matériaux constitutifs des porteurs de charges, des températures de fonctionnement, des rendements et des domaines d'application.

Tableau I.1: Les différents types de piles à combustible: nature chimique des électrodes et électrolyte, niveau de température, rendement énergétique et applications visées

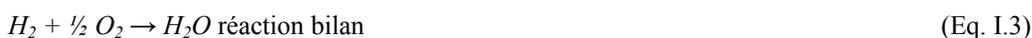
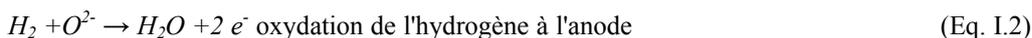
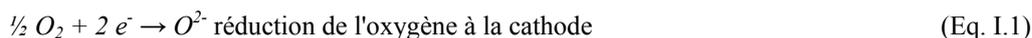
| Type de pile | AFC | PEMFC | DMFC | PAFC | MCFC | SOFC |
|-------------------------|----------------------|---|--|---------------------------------|---|--|
| Nom | Alkaline Fuel Cell | Proton Exchange Membrane Fuel Cell | Direct Methanol Fuel Cell | Phosphoric Acid Fuel Cell | Molten Carbonate Fuel Cell | Solid Oxide Fuel Cell |
| Electrolyte | Solution KOH | Membrane polymère conductrice de protons | Membrane polymère conductrice de protons | Acide phosphorique | Li ₂ CO ₃ et K ₂ CO ₃ fondu dans une matrice LiAlO ₂ | ZrO ₂ et Y ₂ O ₃ |
| Ions dans l'électrolyte | OH ⁻ | H ⁺ | H ⁺ | H ⁺ | CO ₃ ²⁻ | O ²⁻ |
| Niveau de température | 60-80°C | 60-100°C | 60-100°C | 180-220°C | 600-660°C | 700-1000°C |
| Rendement | 35% | 35% | 35% | 40% | 50% | 70% |
| Combustible | H ₂ | H ₂ (pur ou reformé) | Méthanol | H ₂ (pur ou reformé) | H ₂ (pur ou reformé) | H ₂ (pur ou reformé) |
| Oxydants | O ₂ (pur) | Air | Air | Air | Air | Air |
| Domaines d'application | Spatial | Automobiles, Portable, Cogénération, Maritime | Portable | Cogénération | Cogénération Production centralisée d'électricité | Cogénération Production centralisée d'électricité Automobile (APU) |
| Niveau de développement | Utilisée | Prototypes | Prototypes | Technologie mûre | Prototypes | Prototypes |

I.2 Les piles à combustible à oxyde solide (SOFC)

I.2.1 Principes et avantages

La première tentative de réalisation d'une pile à combustible haute température (~1000 °C) mettant en œuvre un électrolyte solide est attribuée à Baur et Preiss au début des années 30. Mais c'est grâce à l'exploitation des propriétés de conduction anionique de la zircone stabilisée dans les années 60 que ce type de pile a fait l'objet d'études approfondies.

La cellule élémentaire SOFC est généralement composée de matériaux oxydes (électrolyte, cathode, anode et interconnecteur). Les demi-réactions qui se produisent aux électrodes sont les suivantes:



La réaction globale est analogue à celle d'une combustion alors qu'il ne s'en produit aucune dans la pile SOFC. Il n'y a pas de contact direct entre les gaz.

Le schéma de principe de la pile SOFC planaire est reporté ci-dessous (figure I.2). Il représente un cœur de pile cathode-électrolyte-anode (noté C-E-A) pris entre deux plaques d'interconnecteur. Ces dernières permettent d'évacuer les charges électroniques, mais elles comportent également les canaux de distribution des gaz

hydrogène et air.

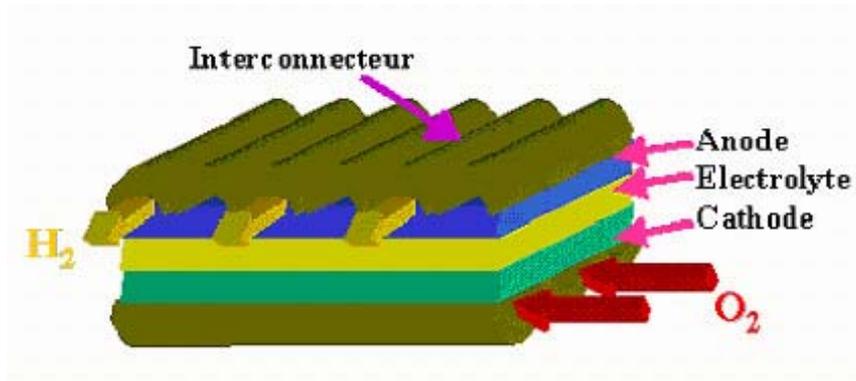


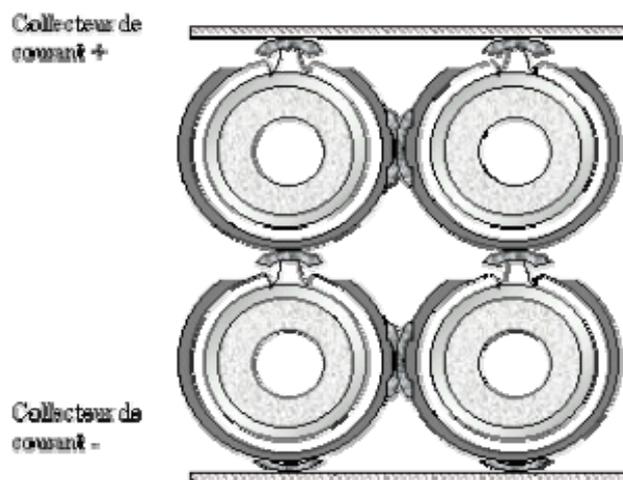
Figure I.2: Vue éclatée d'un cœur de pile (y compris les plaques d'interconnecteurs) (C-E-A: Cathode-Electrolyte-Anode)

La technologie SOFC présentée ici possède plusieurs avantages comparativement à celle d'autres piles à combustible:

- ainsi que précisé précédemment, ce type de pile possède le plus fort rendement électrique, de l'ordre de 70%, et son fonctionnement à haute température (600-1000 °C) permet de récupérer une partie de l'énergie sous forme de chaleur. Dans ce cas, le rendement global peut atteindre 85%, on parle de système fonctionnant en cogénération.
- de part leur température de fonctionnement élevée, ces systèmes peuvent utiliser outre l'hydrogène, divers autres combustibles tels que le gaz naturel, le méthanol ou encore des biogaz. Ceci est un atout majeur lorsque l'on prend en compte les difficultés à produire et stocker de l'hydrogène pur. On peut par exemple imaginer que cette pile à combustible soit directement alimentée par le réseau de gaz naturel.
- la production de CO₂, NO_x, SO_x, CO, ... est minimale en comparaison avec les autres technologies.

I.2.2 Technologies et applications

Plusieurs architectures ont été étudiées pour confectionner des cellules afin d'optimiser le fonctionnement de la pile complète. Les deux principales sont les géométries tubulaire et planaire mais d'autres technologies ont également été imaginées par différentes sociétés. Elles se décrivent ainsi:



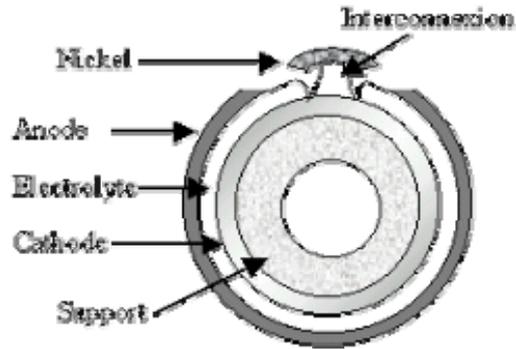


Figure I.3: Technologie tubulaire

- technologie tubulaire développée par Westinghouse (qui travaille maintenant en partenariat avec Siemens): un tube sert de support à la cathode (au centre), l'électrolyte, et l'anode (à l'extérieur) qui l'entourent sous forme de couches concentriques. La cathode est fabriquée par extrusion, anode et électrolyte et interconnecteurs sont déposés par CVD. L'air circule à l'intérieur des tubes et le combustible à l'extérieur. Les tubes sont placés en parallèle et connectés par des plaques de nickel qui permettent la contraction et l'expansion des tubes en température. Le schéma d'un empilement tubulaire est représenté à la figure I.3.
- technologie planaire développée par des entreprises telles que Siemens: on aboutit à une structure plus compacte et beaucoup plus simple. La cellule élémentaire est constituée par les électrodes entourant l'électrolyte, chacune étant reliée aux autres par des plaques bipolaires et séparée des autres par des joints d'étanchéité (figure I.4). Le problème essentiel de ce type de structure vient de l'étanchéité des cellules. C'est la technologie la plus répandue aujourd'hui.

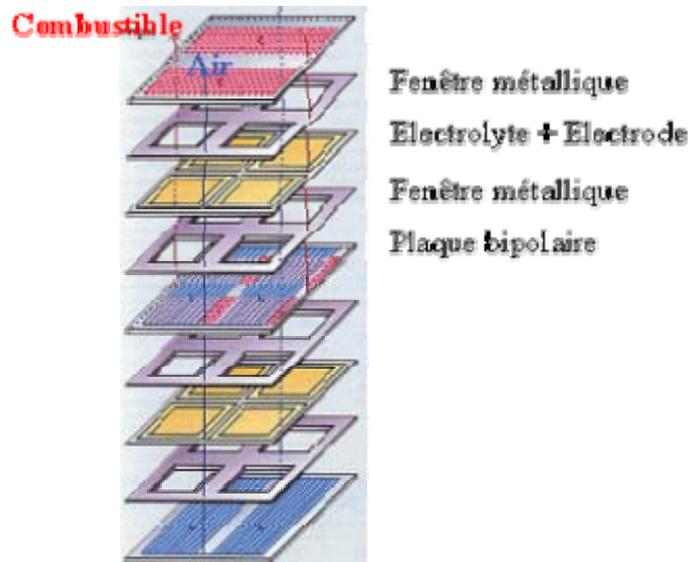


Figure I.4: Technologie planaire

- la technologie planaire particulière (Sulzer-Hexis) est appelée ainsi car ces SOFC sont à la fois planes et circulaires. Chaque cellule comporte l'électrolyte entouré par deux électrodes (anode et cathode) et est séparée des autres par des échangeurs miniatures/interconnexions. Cette technologie a été développée par Sulzer-Hexis qui fabrique des piles de petite puissance (1 kW). Sa représentation schématique est donnée à la figure I.5.

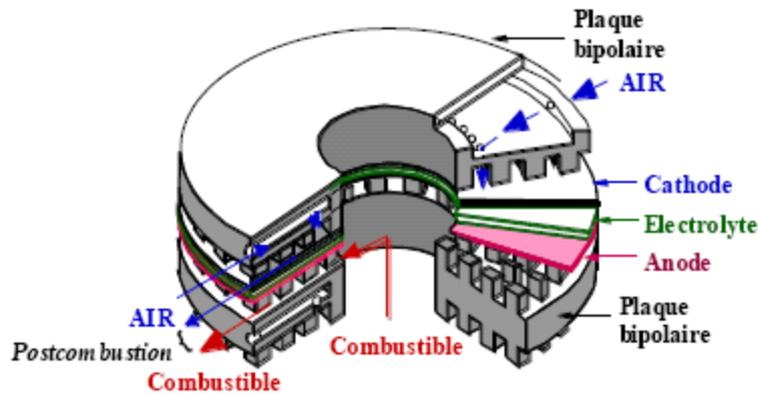


Figure I.5: Pile de Sulzer-Hexis

- il existe par ailleurs des technologies plus originales, propres à certaines entreprises comme la technologie monolithique ou la pile «bandes configuration» (où les cellules sont segmentées en série).

Bien que les développements d'architectures aient donné lieu à de nombreuses réalisations, notons que leur optimisation est toujours un sujet de recherche et développement très actif aujourd'hui.

Du fait de leurs spécificités (cogénération en particulier), les piles SOFC visent généralement des applications dans les secteurs du stationnaire et du résidentiel (habitation ou groupe d'habitations, immeubles, hôpitaux...). Cependant, des modules de petite puissance ont aussi été conçus pour des utilisations mobiles, en particulier dans le domaine de l'automobile: ce sont les unités auxiliaires de puissance ou APU (Auxiliary Power Unit).

Applications stationnaires:

Dans le cas des applications stationnaires, on distingue:

- les applications domestiques (chaleur et électricité, quelques kW),
- la production de chaleur et d'électricité par cogénération,
- la production centralisée d'électricité couplée avec une turbine à gaz ou à vapeur.

L'autre utilisation stationnaire des SOFC se retrouve dans les petites applications domestiques de quelques kW. Dans ce cas la chaleur produite peut être réutilisée pour les besoins en eau chaude ou le chauffage de l'habitation. Les SOFC ont l'avantage de pouvoir utiliser directement de multiples carburants: du gaz naturel au charbon gazéifié en passant par la biomasse. Sulzer-Hexis - l'une des entreprises les plus impliquées avec des SOFC conçues pour ce type d'application - vise un marché allant des habitations individuelles aux petits immeubles.

Applications automobiles:

Dans le domaine automobile, on pense utiliser la SOFC, mais pas en combinaison avec le moteur électrique et le système de traction: elle servirait plutôt d'APU pour produire le courant nécessaire à des besoins croissants en électricité des voitures modernes comme la climatisation, le chauffage... et pourrait ainsi fonctionner même à l'arrêt. Dans ce cas, on peut utiliser directement de l'essence qui sera «simplement» reformée.

Du point de vue technologique, les SOFC sont des piles «haute température» qui apportent inévitablement de l'exigence pour les propriétés des matériaux correspondant (coût, durée de vie, combustible...). Bien que les recherches s'orientent depuis plusieurs années vers une diminution de la température de fonctionnement, la chute

ohmique au sein de l'électrolyte et les surtensions aux électrodes augmentent fortement, entraînant du même coup une diminution des performances électrochimiques de la pile. Les solutions envisagées concernent la recherche de nouveaux matériaux et/ou une optimisation de leur mise en forme (épaisseur, méthode de dépôt, gradients de porosité ou de composition...).

I.3 Nécessité d'abaisser la température de fonctionnement des SOFC (IT-SOFC)

I.3.1 Nécessité des IT-SOFC

Comme nous l'avons vu précédemment, une SOFC doit fonctionner à haute température afin d'obtenir une conduction ionique optimale de l'électrolyte. Plusieurs avantages découlent de cette température de fonctionnement (oxydation du combustible facilitée, reformage direct de ce dernier, rendement de la pile plus élevé...).

Bien que les efforts de recherche soient considérables au niveau mondial, la commercialisation de ce type de pile est retardée. Il en résulte en effet une série d'inconvénients à ne pas négliger: performances insuffisantes, réactions aux interfaces entre ses éléments facilitées, fragilité mécanique et coût élevé des matériaux utilisés, vieillissement prématuré des divers éléments constitutifs de la pile dû à une température de fonctionnement élevée.

En conséquence, une amélioration de l'efficacité des SOFC passe nécessairement par un abaissement de cette température de fonctionnement à des niveaux dits intermédiaires (de 500 à 800 °C). Il devient donc impératif de trouver un nouvel électrolyte fonctionnant à des températures plus faibles. Ce nouveau matériau doit répondre à plusieurs contraintes dont voici une liste non exhaustive:

- il doit avoir une conduction anionique (ions O^{2-}) la meilleure possible dans la gamme de températures d'utilisation
- il doit présenter des conductions cationiques et électroniques négligeables, ces dernières parasitant celle des anions
- il doit être stable en atmosphères oxydante et réductrice, celles-ci étant présentes au niveau de chacune des électrodes (P_{O_2} variant de 1 à 10^{-15} atm)
- il doit avoir de bonnes propriétés mécaniques et thermiques à la température considérée
- il doit être compatible avec les autres éléments de la pile qui seront en contact avec lui (absence de réactivité chimique, coefficients de dilatation du même ordre de grandeur...)

I.3.2 Les électrolytes pour les IT-SOFC

Il existe de nombreux composés susceptibles de remplacer le matériau de référence, qui est la zircone stabilisée à l'yttrium [1-4]. Les principaux candidats sont des composés à base de cérine, en particulier la cérine dopée au gadolinium, des gallates de lanthane et des oxydes de bismuth alliés. Depuis quelques années, de nouveaux matériaux présentent des propriétés intéressantes pour être employés dans les IT-SOFC. Parmi eux, on trouve les LAMOX et les oxydes à structure apatite.

I.3.2.1 Composés à base de zircone

La zircone cristallise sous trois formes allotropiques (figure I.6). De l'ambiante à 1170 °C, la structure monoclinique, de groupe d'espace $P2_1/c$, est stable. La phase quadratique, de groupe d'espace $P4_2/nmc$, est stable de 1170 °C à 2370 °C. Plusieurs descriptions de cette phase sont rencontrées dans la littérature. La première correspond à un mode primitif avec les paramètres de maille $a = 0,364$ nm et $b = c = 0,527$ nm. Dans ce cas, la

majeure partie des sites de l'oxygène imposés par le groupe d'espace restent vacants. L'ion Zr^{4+} est placé au centre de deux tétraèdres d'ions oxydes décalés de 90° l'un par rapport à l'autre, les ions O^{2-} se trouvant à une distance de 0,2065 nm et 0,2455 nm de Zr^{4+} . La structure peut également être décrite par un mode base centrée C, avec des paramètres de maille $a = 0,515$ nm et $b = c = 0,527$ nm. Il s'agit bien de la même phase car en appliquant les relations qui lient le mode primitif P et le mode base centrée C, les paramètres de maille obtenus sont identiques. La transformation de la phase monoclinique vers la phase quadratique est de type martensitique et se traduit par une augmentation de volume de 5%.

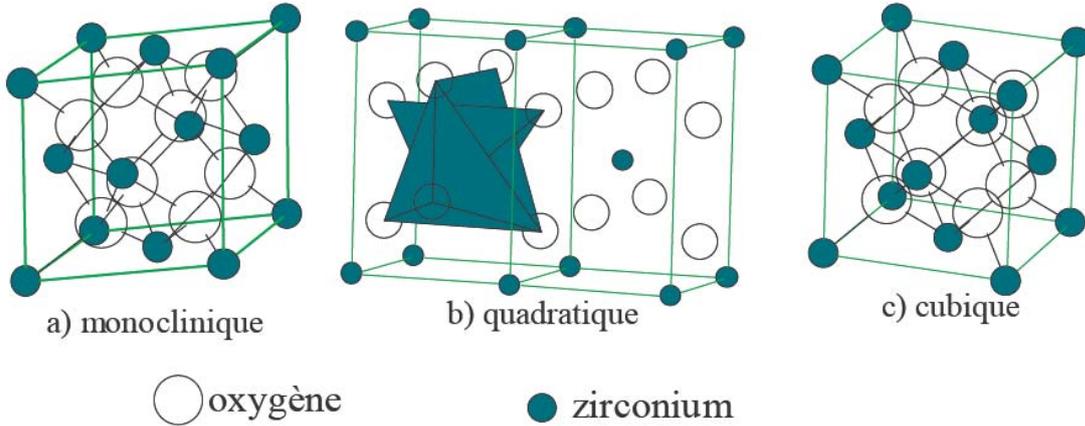


Figure I.6: Formes allotropiques de la zirconite

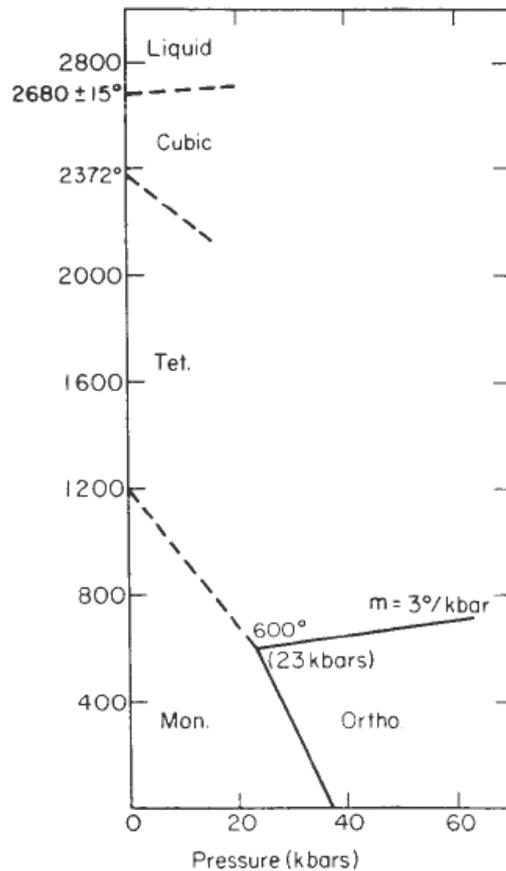


Figure I.7: Structure de la zirconite en fonction de la température et de la pression

Au-delà de 2370 °C et jusqu'au point de fusion, la structure stable est la fluorine de groupe d'espace $Fm\bar{3}m$. La transformation de la phase quadratique vers la phase cubique est une transformation du second ordre qui n'entraîne pas de variation volumique. Une phase métastable de la zirconite, appelée Ω , apparaît dans le domaine des fortes pressions (figure I.7). Cette phase cristallise sous une structure orthorhombique de groupe d'espace $Pbcm$.

La zirconite présente de nombreux avantages, mais elle possède un faible pouvoir de conduction des ions. Pour cette raison, et en vue de l'application visée, il est nécessaire de doper l'oxyde de zirconium. La substitution d'un atome de zirconium (Zr^{4+}) par un dopant de type R^{3+} permet de créer une demi-lacune d'oxygène par ion substitué pour respecter l'électroneutralité du matériau. De plus, l'ajout de dopant stabilise les phases quadratique ou cubique de la zirconite, selon la teneur en dopant, évitant ainsi la transformation martensitique lors de la transition monoclinique-quadratique qui peut être à l'origine de fissures. Par conséquent, la teneur en dopant offre la possibilité de contrôler le taux de lacunes ainsi que la structure du matériau. Le choix de la nature du dopant est imposé par l'effet stérique et par son coût. La taille de l'ion R^{3+} doit être la plus proche possible de celle de Zr^{4+} (0,084 nm) pour éviter un effet de blocage avec des cations trop gros. Le dopant le plus utilisé de nos jours est l'yttrium, tandis qu'un dopage au scandium permet l'obtention de conductivités ioniques bien supérieures [5, 6].

La substitution au scandium est peu utilisée pour des raisons de prix et de disponibilité, mais également à cause de la transition entre les phases rhomboédrique et cubique qui survient aux alentours de 650 °C. La stabilisation de la phase cubique est possible par l'ajout d'alumine ou d'oxyde de gadolinium. Il est nécessaire d'introduire une quantité de dopant de 11 mol.% de Sc_2O_3 pour ne pas observer une détérioration importante de la conductivité ionique avec le temps [7, 8].

La zirconite stabilisée à l'yttrium est utilisée car elle présente une bonne stabilité chimique sous atmosphères réductrice et oxydante [2]. Elle possède également une conduction purement ionique. La tenue mécanique et les coefficients d'expansion linéaire sont compatibles avec les autres éléments composant le cœur de pile. De plus, l'yttrium est disponible en relativement grande quantité avec un coût plus faible. En fonction de la quantité de dopant, il est possible de stabiliser les phases quadratique ou cubique de la zirconite. La forme cubique est actuellement utilisée dans les SOFC. Ses propriétés électriques optimales sont obtenues pour un taux minimal d'yttrine stabilisant la phase cubique (figure I.8) de 8 mol.% [9]. Cependant, la zirconite quadratique est intéressante dans le domaine des températures intermédiaires car elle présente une meilleure résistance mécanique que la forme cubique [10]. De plus, Weppner [11] a montré que la zirconite quadratique possède une conductivité ionique supérieure à celle de la zirconite cubique pour une température de fonctionnement de 700 °C. Néanmoins, la forme quadratique n'est pas utilisée, car elle se déstabilise pour former la phase monoclinique dans les conditions d'utilisation de la pile. La structure cubique pose également quelques problèmes de réactivité avec certains matériaux de cathode. Par exemple, des composés pyrochlores de type $La_2Zr_2O_7$ et $SrZrO_3$ croissent à l'interface YSZ/LSM. Ces composés étant isolants, leur présence détériore de façon considérable les propriétés de la pile.

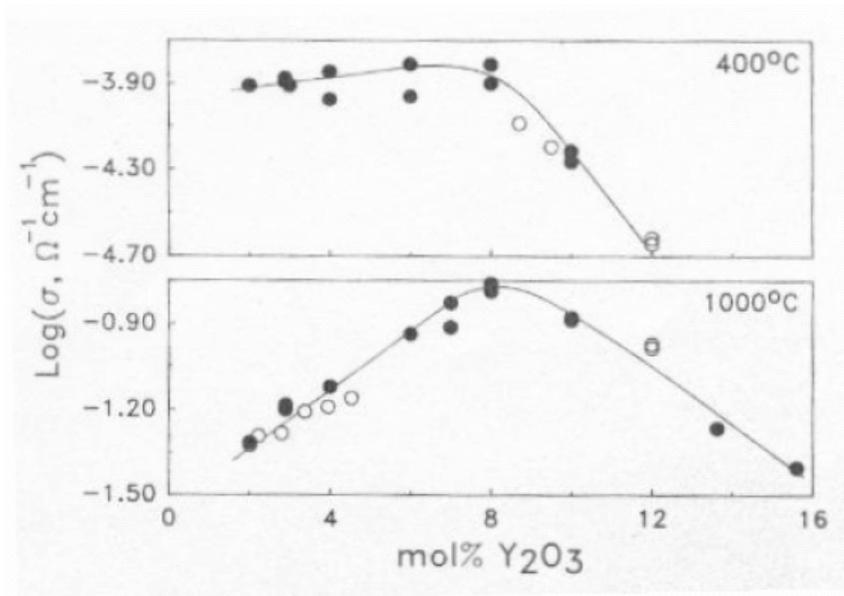


Figure I.8: Evolution de la conductivité ionique en fonction du taux d' Y_2O_3 (○) monocristal (●) polycristal

I.3.2.2 Composés à base de cériine

Contrairement à la zircone, la cériine n'a pas besoin de dopant pour stabiliser la phase fluorine. Elle cristallise naturellement sous cette structure [12]. Ce matériau est un conducteur mixte, à la fois conducteur ionique et électronique [13, 14]. La cériine non dopée présente une faible conductivité ionique. Par conséquent, il est nécessaire d'introduire un dopant pour accroître la conduction de l'ion O^{2-} et diminuer la conductivité électrique. Comme pour le cas de la zircone, la substitution d'un ion Ce^{4+} par un cation dopant de type R^{3+} permet de créer des lacunes pour respecter l'électroneutralité du cristal. Steele [15] a montré qu'un taux de dopant de 8 à 12 mol.% permet la création de 2 à 3% de lacunes. L'ajout de dopant diminue également la réductibilité de la cériine vis-à-vis des faibles pressions partielles d'oxygène [16]. L'ion Ce^{4+} étant relativement gros ($r = 0,097$ nm), cela offre une grande possibilité de choix de dopant. En revanche, deux critères sont à respecter dans la nature du dopant. Le premier est d'origine stérique; il faut minimiser la différence de rayons entre le dopant et l'ion Ce^{4+} pour ne pas créer trop de contraintes lors de la substitution. Le second choix est de nature économique mais aussi de disponibilité.

Les avis diffèrent sur le dopant qui offre les meilleures propriétés en termes de conductivité et de résistance en milieu réducteur. Comme le montre la figure I.9, le dopage au samarium est la substitution qui permet l'obtention des meilleures conductivités. Cependant, du fait de son coût et de sa disponibilité, le dopage au gadolinium est le candidat potentiel au remplacement de YSZ comme électrolyte pour les IT-SOFC. Quel que soit le dopage utilisé, les composés à base de cériine possèdent une conductivité ionique supérieure à celles des composés à base de zircone dans le domaine de température des IT-SOFC [17, 18]. Le taux optimal d'oxyde de gadolinium (Gd_2O_3) ou de samarium (Sm_2O_3) se situe aux alentours des 10 mol.% pour l'obtention de bonnes propriétés électriques. D'après Steele [15] ou Badwal [16], la cériine gadolinée (Gadolinia Doped Ceria: GDC) est moins réductible que la cériine samariée (Samaria Doped Ceria: SDC) contrairement à ce qu'affirment Yahiro *et al.* [19] ou Eguchi *et al.* [20]. De nombreux auteurs optent pour le dopage au gadolinium qui semble être le bon compromis entre la résistance à la réductibilité et les propriétés de conduction.

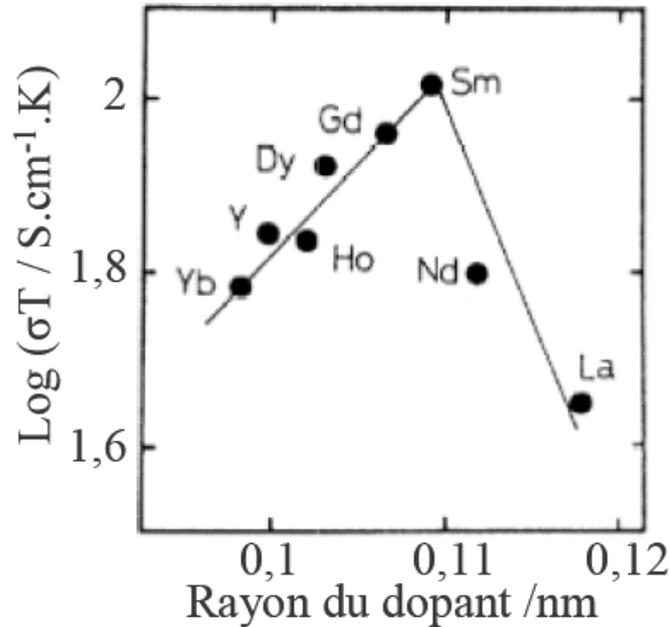


Figure I.9: Evolution de la conductivité en fonction de la nature du dopant

La conductivité ionique de GDC est bien supérieure à celle de YSZ aux alentours des 700 °C. Un taux de dopant de 10 mol.% offre un plus grand domaine de conduction ionique que dans le cas d'un dopage de 20 mol.%. Il est également compatible avec les matériaux d'électrodes [21]. Néanmoins, deux points néfastes sont à dénoter pour ce matériau. Le premier est qu'il présente des problèmes de stabilité mécanique. Le second problème réside du côté anodique de la pile. Celui-ci correspondant à un milieu réducteur, il se produit la déstabilisation de la cérine avec l'ion Ce^{4+} qui se réduit en Ce^{3+} . Cette réduction s'accompagne d'une expansion volumique de 6% si le composé formé est le Ce_4O_7 et de 8% s'il s'agit de Ce_2O_3 . Cette modification structurale donne naissance à des fissures qui nuisent au fonctionnement de la pile. De plus, l'apparition de l'ion Ce^{3+} s'accompagne d'une augmentation de la conductivité électrique au détriment de la conductivité ionique.

Une solution est envisagée pour éviter la réduction du Ce^{4+} en Ce^{3+} du côté anodique. Elle consiste à placer une barrière protectrice de YSZ, suffisamment fine pour ne pas perdre les avantages de la bonne conductivité de GDC, mais également suffisamment épaisse pour assurer la stabilité de Ce^{4+} .

I.3.2.3 Composé de gallate de lanthane ($LaGaO_3$)

Le gallate de lanthane cristallise sous une structure de type pérovskite de stœchiométrie ABO_3 . Comme le montre la figure I.10, la structure idéale des composés pérovskites est de type cubique [22]. Les cations de petite taille se placent aux sommets du cube en configuration octaédrique avec l'oxygène; le plus gros occupe le centre du cube. Certains composés montrent une distorsion des octaèdres BO_6 qui se traduit par un écart à la symétrie cubique. La structure de $LaGaO_3$ est orthorhombique (figure I.11) [23, 24]. L'ion gallium (Ga^{3+}) se place au centre de l'octaèdre d'oxygène et l'ion lanthane (La^{3+}) forme 12 liaisons avec les ions oxygène les plus proches.

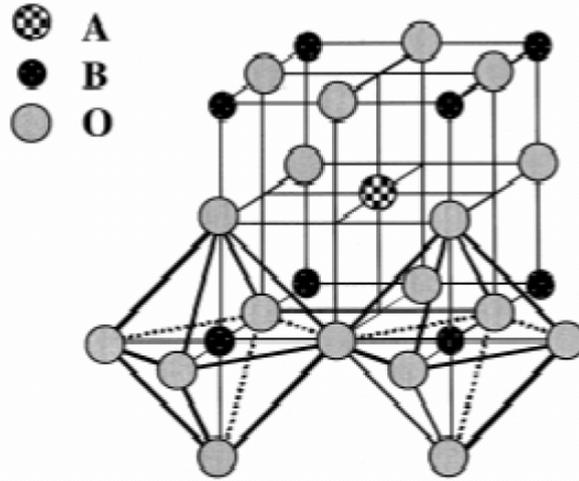


Figure I.10: Structure pérovskite idéale

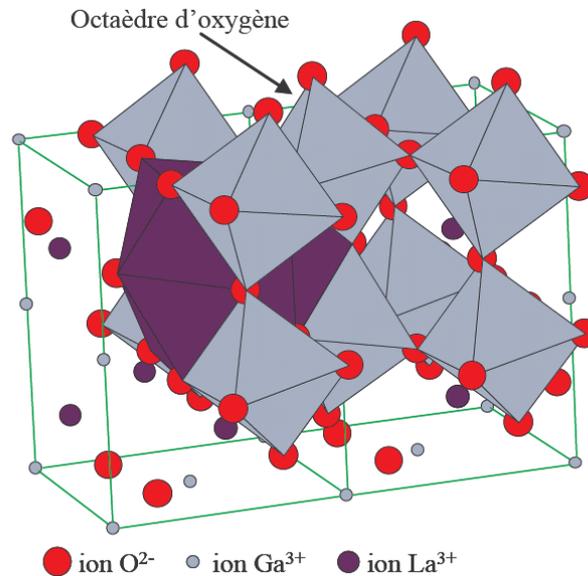


Figure I.11: Structure du LaGaO_3

Comme pour le cas des structure fluorines (YSZ et GDC), la substitution des cations R^{3+} par des cations de valence inférieure permet de créer des lacunes favorisant ainsi la conduction de l'ion O^{2-} [25]. La double substitution du La^{3+} par du Sr^{2+} et du Ga^{3+} par du Mg^{2+} permet l'obtention des conductivités ioniques maximales. La stœchiométrie de ce composé est $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_{3-\delta}$ (LSGM) [26]. La conductivité ionique est maximale lorsque les taux de substituant sont compris entre 0,1 et 0,2 pour x et entre 0,15 et 0,2 pour y.

Dans les conditions de fonctionnement de la pile, LSGM est un conducteur purement ionique. Ce matériau présente une conductivité supérieure à celles de YSZ et GDC et il est compatible avec les matériaux de cathode. Ce composé est plus avantageux que le GDC, car il est stable sous atmosphères réductrices et oxydantes [27]. Les inconvénients du LSGM résident dans le coût relativement important du gallium et dans sa volatilité du côté anodique pour les températures d'utilisation de la pile. Depuis quelques années, Ishihara *et al.* [27] et Kuroda *et al.* [28] réalisent une double substitution du Ga^{3+} par du Mg^{2+} et du Co^{2+} ou du Fe^{2+} pour améliorer la conduction ionique.

I.3.2.4 Les BIMEVOX

Le $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$, dont dérivent les BIMEVOX, présente une structure déficitaire en oxygène. Il appartient à la famille des composés de type Aurivillius. Sa structure consiste en un empilement successif de couches de $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ et de nappes pérovskites désordonnées déficientes en oxygène $[\text{VO}_{3,5}\square_{0,5}]^{2-}$ [29, 30]. Il cristallise sous trois formes allotropiques en fonction de la température. De l'ambiante à 430 °C, la structure est monoclinique (α) avec un groupe d'espace $A2$. Pour les températures comprises entre 430 °C et 570 °C, la structure est orthorhombique (β) avec un groupe d'espace A_{mm} . Enfin, pour le domaine des plus hautes températures, la structure est de type quadratique (γ) avec un groupe d'espace $I4/mmm$. La phase haute température, représentée en figure I.12, met en évidence des propriétés de conduction ionique maximale [31].

La stabilisation des phases α , β ou γ à la température ambiante est possible en substituant une partie du vanadium par un métal. La phase obtenue dépend de la nature ainsi que de la teneur en dopant. Par exemple, Pernot *et al.* [32] ont mis en évidence les phases synthétisées en fonction de la teneur en cuivre substitué au vanadium. Sous le nom de BIMEVOX sont représentés les composés de stoechiométrie $\text{Bi}_2\text{Me}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_{5,5-\delta}$. De nombreux substituants ont été utilisés pour obtenir la phase γ , connue pour être la plus conductrice. Un taux de 10 at.% de cuivre permet d'obtenir la phase γ et offre de bonnes propriétés de conduction anionique [33, 34].

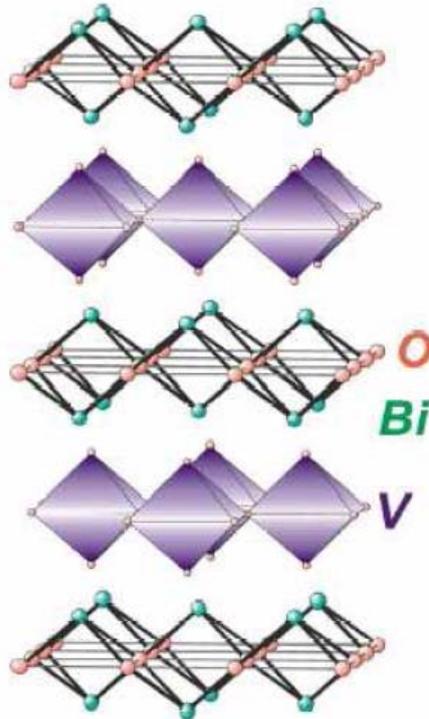


Figure I.12: Structure γ de $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$

Les BIMEVOX sont des conducteurs ioniques bien meilleurs que YSZ, GDC ou LSGM. Cependant, leur emploi en tant qu'électrolyte solide pour les IT-SOFC pose quelques problèmes. En effet, pour les températures d'utilisation envisagées, l'ion vanadium (V^{5+}) se réduit facilement en V^{4+} qui fait apparaître une conductivité électrique. Si la réduction est extrême, le matériau est totalement déstabilisé en V_2O_3 (V^{3+}) et en bismuth métallique. Une solution envisageable pour éviter la réduction du BIMEVOX consistera à réaliser un électrolyte bicouche comme pour le cas du GDC.

I.3.2.5 Les LAMOX

La famille des LAMOX est issue du composé $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$. Celui-ci est connu depuis longtemps, mais ce n'est que récemment que Lacorre et ses collaborateurs [35] ont mis en évidence ses propriétés de conduction anionique. L'explication du mécanisme de conduction a donné naissance au concept de «Lone Pair Substitution». A température ambiante, $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ cristallise sous une structure monoclinique légèrement distordue ($\alpha\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$). Au-delà de 580 °C, sa structure est cubique ($\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$) avec un groupe d'espace $P2_13$ (figure I.13) [36]. La transformation de phase aux alentours des 580 °C est de type ordre/désordre. Elle s'accompagne d'une augmentation du volume de la maille ainsi que de la conductivité ionique d'au moins deux ordres de grandeur ($6 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ à 800 °C).

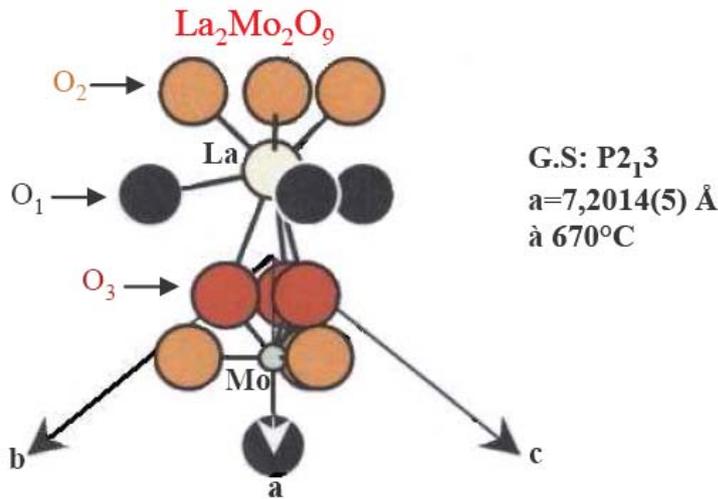


Figure I.13: Structure du $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$

La stabilisation de la phase cubique à la température ambiante est possible en substituant une partie du lanthane ou du molybdène par un autre cation. La teneur en substituant nécessaire dépend de la nature du dopant [37].

Un des problèmes des LAMOX réside dans la faible stabilité du Mo^{6+} sous les faibles pressions partielles d'oxygène [38] qui conduit à l'apparition d'une conductivité électronique. Pour contrecarrer cette vulnérabilité en milieu réducteur, une solution consiste à remplacer une partie du molybdène par un élément moins réductible tout en conservant des valeurs de conductivité ionique du même ordre de grandeur. Ces deux critères, que ce soit la stabilité en milieu réducteur ou la conservation des propriétés électriques, sont respectés lors de l'emploi du tungstène pour substituer une partie du molybdène [39]. Pour l'application aux piles à combustible fonctionnant à basse température, un candidat potentiel de la famille des LAMOX susceptible de remplacer YSZ comme électrolyte est $\text{La}_{2-x}\text{Y}_x\text{Mo}_{2-y}\text{W}_y\text{O}_9$. La double substitution offre la possibilité de stabiliser la phase β à température ambiante par ajout d'yttrium et d'augmenter la résistance à la réduction sous les faibles pressions partielles d'oxygène par ajout de tungstène.

I.3.2.6 Les apatites

Les composés à structure apatite ont une stœchiométrie de type $\text{Me}_{10-y}(\text{XO}_4)_6\text{O}_x$, avec $y = 0$ ou $0,67$ et $1 \leq x \leq 3$. Pour obtenir de bonnes propriétés de conduction de l'ion O^{2-} , l'élément Me est un terre rare et l'élément X est du silicium ou du germanium [40]. Les composés à base de germanium furent vite écartés pour l'emploi dans les SOFC, du fait du coût et de la forte volatilité à haute température du germanium. De nombreux éléments ont été essayés pour le cation Me; mais les conductivités maximales sont obtenues pour les matériaux à base de lanthane [41].

Ces matériaux présentent des propriétés anisotropes de conductivité ionique, plus importantes d'un ordre de grandeur le long de l'axe c que perpendiculairement à ce dernier. Ceci peut s'expliquer en considérant le groupe d'espace de ces composés qui est de type hexagonal ($P6_3/m$). Comme le montre la figure I.14, les ions oxydes (site 2a) se trouvant à l'intérieur de larges tunnels et ne participant pas à la formation des polyèdres (XO_4), sont mobiles. La présence de lacunes cationiques de l'élément Me peut également augmenter la mobilité des ions oxydes le long de l'axe c [42]. Les silicates de lanthane possèdent des propriétés de conduction nettement supérieures à celle de YSZ, l'électrolyte de référence. Plus récemment, des études ont été menées sur une apatite mixte Si/Ge pour l'élément X afin de limiter la volatilité du germanium aux températures élevées [43].

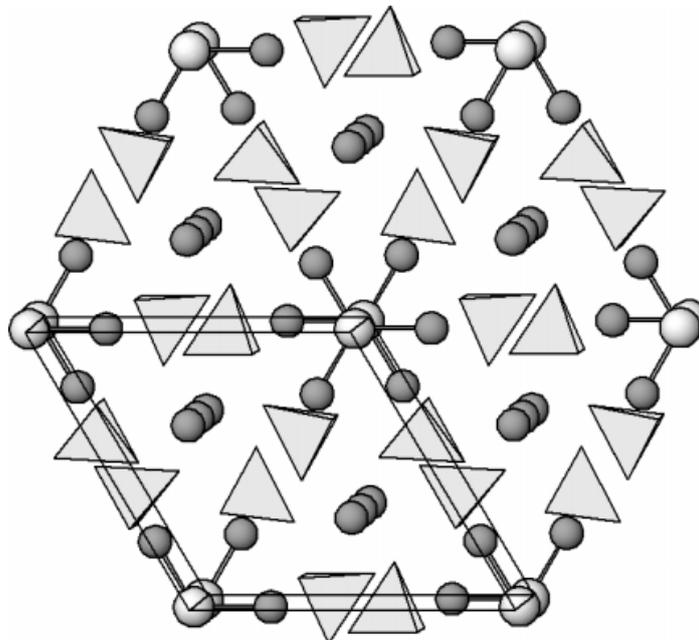


Figure I.14: Structure apatite de type terre rare-silicate vue le long de l'axe c

I.4 Electrolytes basses températures envisageables: les apatites

I.4.1 Présentation

Les oxydes à structure apatite sont surtout étudiés pour des applications biomédicales (tissus osseux, dents, ...) mais aussi pour des applications en catalyse, sondes à gaz ou échangeurs ioniques. Récemment, certains auteurs ont montré que ces oxydes peuvent présenter une forte conductivité protonique, cationique ou anionique suivant la nature des éléments constituant la structure (tableau I.2). Ainsi, leur utilisation comme électrolyte dans les piles à combustible peut être envisagée. Des conductivités mixtes (électronique et ionique) ont aussi été observées. Dans le cadre de cette thèse, nous nous intéressons aux matériaux présentant une conductivité purement anionique où l'espèce mobile est l'ion O^{2-} .

A l'heure actuelle, les meilleurs résultats de conduction anionique sont observés sur les apatites à charpente silicatée et germanatée possédant des lanthanides comme cations, de formulation globale: $Me_{10-x}(XO_4)_6O_{2+\delta}$ avec x compris entre 0 et 0,67 et $X = Si, Ge$.

Dans ce paragraphe, la structure apatite sera présentée ainsi que les différentes voies de synthèse étudiées pour élaborer ces matériaux. Nous nous intéresserons plus particulièrement aux apatites à charpente silicatée et germanatée en insistant sur les mécanismes de conduction ionique. Enfin, à partir de cette étude, nous justifierons le choix du matériau à structure apatite étudié au cours de cette thèse.

Tableau I.2: Différents mécanismes de conductivité dans les oxydes à structure apatite

| Formule chimique | Référence | Température de frittage (°C) | Densité (% dth) | σ (S.cm ⁻¹) | Ea (eV) | Type de conduction |
|---|-----------|------------------------------|-----------------|--------------------------------|---------|---|
| Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂ | [44] | 1200 | | 7,5 x 10 ⁻⁷ | 1,21 | protonique |
| Ca _{9,5} Na _{0,5} (PO ₄) ₆ (OH) _{1,5} | [45] | 1400 | 95 | 2 x 10 ⁻³ | 1,2 | protonique |
| Pb ₈ K ₁ Na ₁ (PO ₄) ₆ | [46] | 900 | 85-90 | 1,66 x 10 ⁻³ | 1,21 | cationique (Na ⁺ et K ⁺) |
| Pb ₈ K ₂ (PO ₄) ₆ | [46] | 900 | 85-90 | 7,9 x 10 ⁻⁷ | 2,07 | cationique (Na ⁺ et K ⁺) |
| Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ F ₂ | [44] | 1200 | | 3,5 x 10 ⁻⁵ | 1,86 | anionique (F ⁻) |
| La _{9,67} Si ₅ CoO ₂₆ | [47] | 1500 | 84 | 8,1 x 10 ⁻³ | 0,86 | mixte (e ⁻ et O ²⁻) |
| Ca _{8,5} La _{1,5} (VO ₄) ₆ O _{1,75} | [48] | 1000 | 85 | 6 x 10 ⁻⁵ | 0,6 | anionique (O ²⁻) |
| La ₁₀ Si ₆ O ₂₇ | [49] | 1700 | | 1,58 x 10 ⁻² | 0,65 | anionique (O ²⁻) |

I.4.2 La structure apatite

Les apatites ont comme formule chimique générale Me₁₀(XO₄)₆Y₂, et cristallisent en général dans le système hexagonal compact de groupe spatial P6₃/m. Me représente généralement un cation divalent, XO₄ un anion trivalent, et Y un anion monovalent. La structure apatitique est caractérisée par le rapport Me/X = 10/6 = 1,667.

Les apatites naturelles les plus courantes sont les phosphates de calcium: Ca₁₀(PO₄)₆(OH, F, Cl)₂. Tous les phosphates de calcium évoluent en milieu naturel vers la structure apatitique. L'apatite est donc le minéral phosphaté le plus abondant sur terre et se forme dans un grand nombre d'environnements. Les paléontologues ont découvert des animaux fossiles très anciens dont les tissus mous ont été minéralisés: muscles, branchies, peau et organes internes sont imprégnés de phosphate de calcium apatitique et apparaissent comme pétrifiés.

La forme apatitique la plus connue est la fluoroapatite de formule idéale Ca₁₀(PO₄)₆F₂. Lorsque les ions fluor sont substitués par des ions OH⁻ dans une fluoroapatite, on obtient l'hydroxyapatite. Elle est nommée dahllite lorsqu'elle contient des traces de carbonate. La pyromorphite est une apatite dans laquelle les ions Ca²⁺ sont substitués par des ions Pb²⁺ et les ions F⁻ par des ions Cl⁻: Pb₁₀(PO₄)₆Cl₂. Si les ions PO₄³⁻ sont substitués par des ions VO₄³⁻, il s'agit de la vanadite Pb₁₀(VO₄)₆Cl₂. En effectuant une substitution couplée (un Ca²⁺ par une terre rare Ln³⁺ et un ion PO₄³⁻ par un ion SiO₄⁴⁻), le minéral est appelé britholite (Ln³⁺, Ca²⁺)₁₀(PO₄, SiO₄)₆F₂. Dans ce dernier cas, il s'agit d'échanges d'ions de charges différentes, mais les charges se compensant, il n'y a pas intervention de lacune.

L'apatite naturelle contient généralement une grande quantité d'éléments en traces. L'inventaire complet de ces éléments serait long car l'apatite à elle seule est susceptible de contenir en concentration notable le tiers de la classification périodique. Ainsi, plus de 35 éléments en traces sont signalés dans certaines apatites naturelles.

Le tableau I.3 montre que deux types de substitutions sont possibles dans une structure apatitique:

- soit par des ions de même valence que ceux de l'apatite «classique» (fluoroapatite ou hydroxyapatite): les différences de rayons ioniques engendrent dans ce cas des distorsions de la maille.
- soit par des ions de valence différente: on a dans ce cas non seulement des distorsions de maille, mais aussi création de défauts ponctuels (lacunes) afin de compenser les charges. Il est à noter que ces défauts ponctuels n'apparaissent que sur les sites Me ou sur les sites Y.

Tableau I.3: Quelques exemples de substitutions possibles dans la structure apatitique

| Formulation générale | Me ₁₀ | (XO ₄) ₆ | Y ₂ |
|------------------------------------|--|--|---|
| substitutions stœchiométriques | Ca ²⁺ Sr ²⁺ Ba ²⁺ Pb ²⁺ | PO ₄ ³⁻ AsO ₄ ³⁻ VO ₄ ³⁻ MnO ₄ ³⁻ | F ⁻ Cl ⁻ OH ⁻ Br ⁻ |
| substitutions non stœchiométriques | Ln ³⁺ (La ³⁺ , Nd ³⁺ ...) Zr ⁴⁺ Cs ⁺ Na ⁺ Al ³⁺ ... lacunes | SO ₄ ²⁻ CO ₃ ²⁻ PO ₄ ³⁻ HPO ₄ ²⁻ SiO ₄ ⁴⁻ GeO ₄ ⁴⁻ ... | O ²⁻ CO ₃ ²⁻ ... lacunes |

Les apatites nous intéressent ici pour leurs propriétés de conduction ionique. Une observation plus détaillée de leur structure peut permettre de mieux comprendre l'origine de ce phénomène.

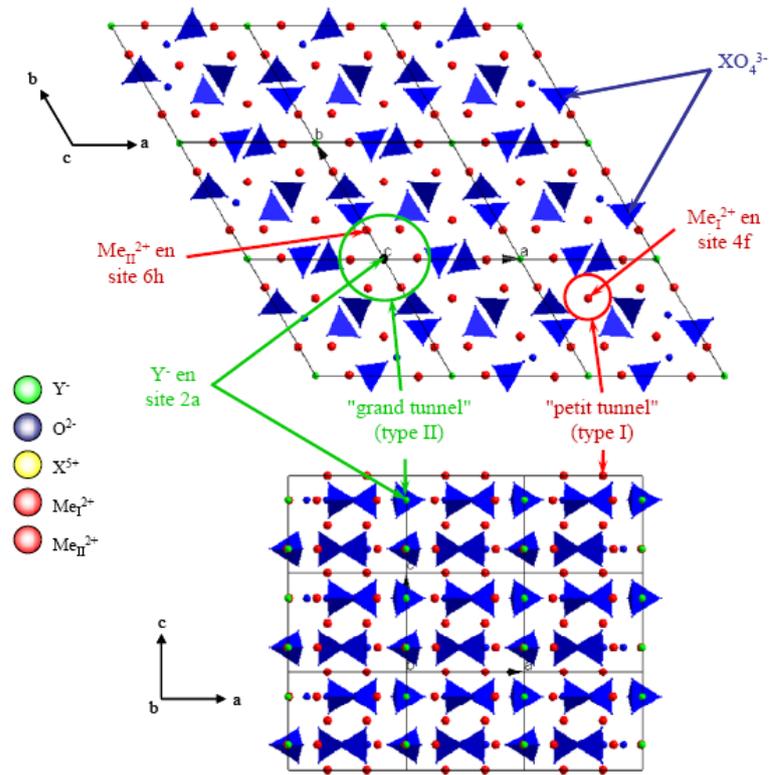


Figure I.15: Structure cristalline de l'apatite (groupe d'espace P6₃/m)

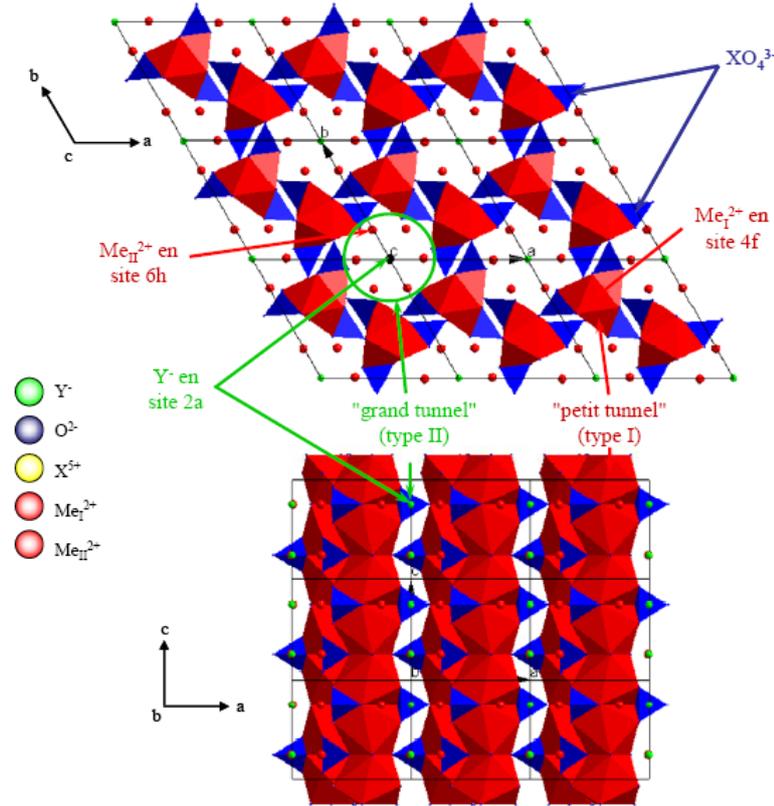


Figure I.16: Structure cristalline de l'apatite (groupe d'espace $P6_3/m$)

Les figures I.15 et I.16 représentent la structure cristalline d'une apatite de formule $(Me^{2+})_{10}(XO_4^{3-})_6(Y^-)_2$. Les atomes sont projetés dans le plan xOy . L'apatite cristallise dans le système hexagonal compact, avec le groupe d'espace $P6_3/m$ [50]. Dans l'optique de clarifier la description, les sites de symétrie de ce groupe d'espace sont rassemblés dans le tableau I.4.

Tableau I.4: Sites de symétrie du groupe d'espace $P6_3/m$, d'après les Tables Internationales de Cristallographie

| Atomes | Multiplicités et symboles de Wyckoff | Données cristallographiques |
|------------------------------|--------------------------------------|---|
| Y | $2a$ | $(0; 0; \frac{1}{4}) (0; 0; \frac{3}{4})$ |
| Me(I) | $4f$ | $(\frac{1}{3}; \frac{2}{3}; z) (\frac{2}{3}; \frac{1}{3}; z) (\frac{2}{3}; \frac{1}{3}; z+\frac{1}{2}) (\frac{1}{3}; \frac{2}{3}; \frac{1}{2}-z)$ |
| Me(II) X O(I) O(II) | $6h$ | $(x; y; \frac{1}{4}) (1-y; x-y; \frac{1}{4}) (y-x; 1-x; \frac{1}{4})$ $(1-x; 1-y; \frac{3}{4}) (y; y-x; \frac{3}{4}) (x-y; x; \frac{3}{4})$ |
| O(III) | $12i$ | $(x; y; z) (1-x; 1-y; 1-z) (1-x; 1-y; \frac{1}{2}+z) (x; y; \frac{1}{2}-z)$ $(1-y; x-y; z) (y; y-x; 1-z) (y; y-x; \frac{1}{2}+z) (1-y; x-y; \frac{1}{2}-z)$ $(y-x; 1-x; z) (x-y; x; 1-z) (x-y; x; \frac{1}{2}+z) (y-x; 1-x; \frac{1}{2}-z)$ |

L'arrangement quasi-compact des ions XO_4^{3-} constitue le squelette de la structure: les ions X^{5+} sont au centre de tétraèdres (matérialisés en bleu) dont les sommets sont occupés par 4 atomes d'oxygène.

Il est ainsi possible de distinguer deux types de tunnels parallèles à l'axe Oz. Les premiers, de petit diamètre (égal à 2,5 Å environ dans le cas de l'hydroxyapatite phosphocalcique), sont occupés par des cations Me^{2+} . Ces cations, au nombre de 4 par maille, sont notés Me_I (site I ou 4f). Ils sont en coordinence 9 avec les atomes d'oxygène des tétraèdres XO_4^{3-} : les polyèdres ainsi formés sont matérialisés en rouge sur la figure I.16.

Les seconds tunnels, de diamètre plus grand que les précédents (3 à 4,5 Å dans le cas de l'hydroxyapatite phosphocalcique), contiennent les six autres cations Me^{2+} . Ces derniers sont situés à la périphérie des tunnels. Ils sont notés Me_{II} (sites II ou 6h). Ces cations sont situés en cote $\frac{1}{4}$ et $\frac{3}{4}$ de la maille suivant l'axe c et forment des triangles équilatéraux alternés autour de l'axe sénaire hélicoïdal. Leur coordinence est égale à 7: ils sont entourés par six atomes d'oxygène (un O(I), un O(II), quatre O(III)) appartenant aux tétraèdres, et un anion Y^- en position 2a (voir tableau I.4).

Les ions Y^- (en vert, figure I.15 et I.16) sont aux nœuds de la maille et sont distribués le long de l'axe sénaire hélicoïdal. Ils sont situés au centre de «grands» tunnels de type II, et sont ainsi relativement peu liés au reste du réseau qui constitue l'édifice stable. La dimension du tunnel leur confère une certaine mobilité et autorise par conséquent leur circulation le long des tunnels dans la direction de l'axe Oz.

Dans le cas pratique d'une utilisation des apatites en tant qu'électrolyte dans les piles à combustible à oxyde solide, c'est la circulation des ions oxydes O^{2-} qui est particulièrement intéressante: ainsi, l'anion Y^- sera ici un ion O^{2-} . On parle alors d'oxyapatites. Si on se reporte au tableau I.3 vu plus haut, il ressort que la présence d'un anion divalent dans les tunnels implique une compensation des charges électriques par des substitutions non stœchiométriques et éventuellement l'apparition de défauts ponctuels dans la structure.

I.4.3 Les méthodes de synthèse des apatites

Les apatites synthétiques sont analogues aux apatites naturelles. Il est possible, dans le respect des règles d'électroneutralité, d'encombrement stérique et de polarisabilité, de synthétiser une très grande variété de composés apatitiques en jouant sur les substitutions.

La synthèse des apatites est en général délicate en raison des substitutions faciles auxquelles elles se prêtent. En effet, au cours de la réaction de synthèse, des réactions parasites dues à la présence d'impuretés dans le milieu réactionnel (même à l'état de traces) peuvent se produire. La composition et les caractères structuraux des apatites dépendent donc, en conséquence, des éléments en présence au moment de leur formation ainsi que des conditions expérimentales.

La plupart des méthodes de synthèse évoquées par la littérature concernent essentiellement les hydroxyapatites et les fluoroapatites étudiées depuis plusieurs dizaines d'années. Beaucoup de ces méthodes peuvent être qualifiées de chimie «douce», dans la mesure où elles permettent d'effectuer la synthèse d'apatites à des températures assez peu élevées :

- les réactions en phase aqueuse à température ambiante (par double décomposition d'un sel du cation Me en solution dans une autre solution d'un sel de l'anion XO_4 [51] ou par neutralisation d'une solution de lait de chaux par ajout d'acide orthophosphorique)
- les réactions hydrothermales (entre de l'acétate de calcium et du triéthyl phosphate à 350 °C sous 30 MPa) [52]
- la voie des ciments à température ambiante (réactions entre phosphates de calcium à caractère acide et phosphates de calcium à caractère basique)
- «floating zone method»: cette méthode permet de se rapprocher des conditions de synthèse de certaines apatites naturelles, conditions parfois extrêmes en termes de température et de pression [53]. Cette

méthode, particulièrement spécifique et délicate à mettre en œuvre, est le plus souvent utilisée pour préparer des monocristaux d'oxyapatite [49, 54-56].

Les oxyapatites silicatées, beaucoup moins présentes dans la littérature que leurs consœurs phosphocalciques, sont essentiellement synthétisées selon deux méthodes développées ci-après (ces méthodes peuvent également être utilisées pour préparer des fluoroapatites ou des hydroxyapatites).

I.4.3.1 Réactions sol-gel

Le procédé sol-gel est basé sur la polymérisation de précurseurs organométalliques de type alcoxyde $M(OR)_n$. Après une hydrolyse contrôlée de cet alcoxyde en solution, la condensation des monomères conduit à des ponts oxo puis à un polymère oxyde. La polymérisation progressive de ces précurseurs forme des oligomères puis des polymères en augmentant ainsi la viscosité. Ces solutions polymériques conduisent à des gels qui permettent une mise en forme aisée des matériaux (films denses et transparents, poudres ultra-fines, etc.) avec de nombreuses applications technologiques.

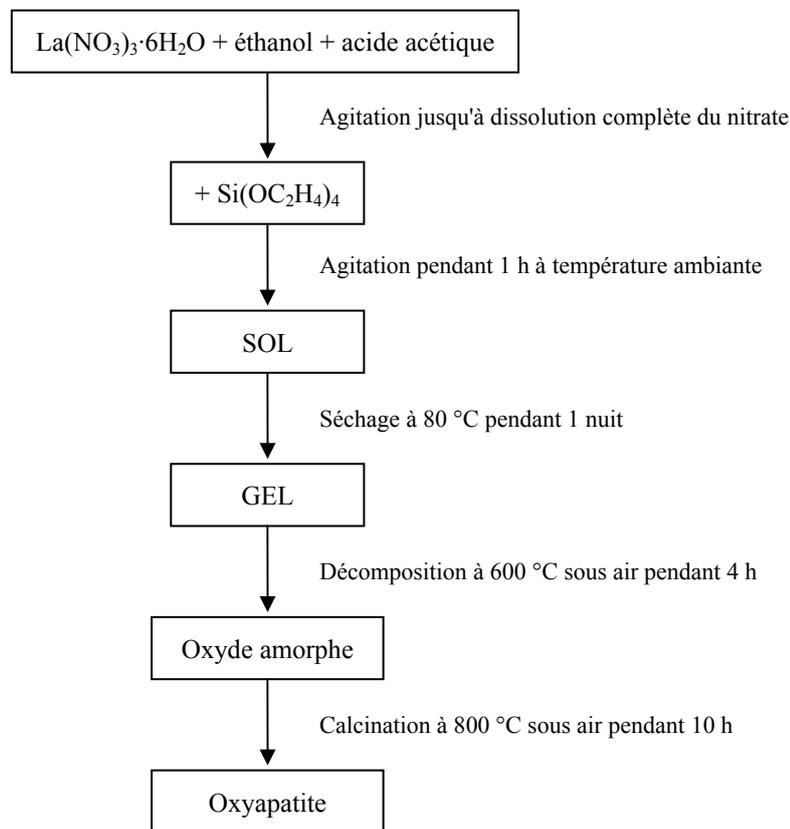


Figure I.17: Protocole de synthèse d'une apatite silicatée au lanthane par une méthode sol-gel

Très peu d'études ont été menées sur la synthèse d'apatite à charpente silicatée par cette méthode. Tao *et al.* [57, 58] obtiennent des apatites silicatées à 800 °C à partir d'alcoxyde de silicium et d'oxyde La_2O_3 préalablement dissous dans un mélange d'acide nitrique, d'éthanol, d'acide acétique et d'eau dans des quantités appropriées. Un protocole de synthèse par voie sol-gel de l'oxyapatite $La_{9,33}(SiO_4)_6O_2$ mis au point par Célérier *et al.* [59] est schématisé sur la figure I.17. Ces méthodes permettent d'obtenir des poudres de taille et de morphologie contrôlées. De plus, les températures de cristallisation et de frittage sont fortement réduites.

I.4.3.2 Réactions solide-solide

C'est la méthode la plus couramment utilisée dans les travaux de la littérature. Cette synthèse consiste à porter à haute température un mélange réactionnel composé de divers sels et/ou oxydes solides (hydroxydes, carbonates, sulfates, etc.) contenant les anions et les cations choisis en proportions telles que le rapport Me/X soit égal à la valeur désirée. L'obtention de la phase pure par cette méthode, nécessite des températures de l'ordre de 1300-1700 °C couplées à des durées de traitements thermiques importantes (> 15 heures) accompagnés de broyages intermédiaires. Dans le cas des apatites silicatées de type $\text{La}_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_3$ et $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$, une température de 1500 °C est nécessaire pour obtenir la phase pure [41, 60-62].

Le rendement de la réaction est difficilement contrôlable, notamment lorsqu'une quantité précise d'ions substituants est désirée. L'inconvénient majeur de cette méthode est l'hétérogénéité du mélange de réactifs, composé de nombreux grains de phases différentes. Cependant, cette méthode reste la plus facile à mettre en œuvre et nécessite relativement peu de matériel. La réaction est favorisée par la diffusion des éléments en phase solide à haute température.

I.4.3.3 Conclusion

Dans le cas de la synthèse d'oxyapatites, deux voies de synthèse semblent se détacher: la voie sol-gel et les réactions solide-solide. La voie sol-gel permet d'avoir un contrôle relativement précis de la quantité de réactifs ajoutés et l'homogénéité des mélanges est bien meilleure: les composés obtenus ont, en conséquence, une stœchiométrie relativement proche de celle désirée. Cependant, les réactions solide-solide sont moins lourdes à mettre en œuvre et les réactifs moins coûteux. Dans le cadre de ce travail, où un grand nombre de formulations seront testées, l'utilisation de la voie solide sera privilégiée. L'étude et l'optimisation de cette méthode de synthèse seront abordées aux chapitres II et III.

I.5 Bilan

L'objectif de cette thèse est la synthèse de poudre par voie solide-solide et la mise en forme de revêtement par projection plasma d'un nouveau matériau d'électrolyte pour piles à combustible SOFC: l'oxyapatite.

Nous avons fait le choix de synthétiser l'électrolyte $\text{La}_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_3$ en raison de ses propriétés de conduction ionique prometteuses, sa faible énergie d'activation et sa bonne stabilité chimique dans une large gamme de température (dite intermédiaire) de fonctionnement de SOFC autour de 500-900 °C.

Nous nous proposons d'utiliser la voie solide pour l'élaboration des poudres d'oxyapatites (chapitre III). En effet, cette voie de synthèse présente l'avantage de permettre la cristallisation des oxydes complexes grâce à une réaction suffisante à plus haute température. En effet, les réactions solide-solide sont moins lourdes à mettre en œuvre et les réactifs moins coûteux. La diminution de cette dépense rend cette voie de synthèse très attractive pour des applications industrielles.

Nous utiliserons ces différentes poudres pour l'élaboration des revêtements céramiques (chapitre IV) par projection plasma. Le choix de cette technique repose sur la facilité de mise en œuvre et la possibilité d'utiliser les revêtements d'électrolyte afin d'élaborer des cellules de pile à combustible.

Enfin, ces revêtements seront ensuite caractérisés par impédance électrochimique pour évaluer leur conductivité, leur énergie d'activation et leur stabilité à température de fonctionnement intermédiaire (chapitre V).

Références bibliographiques du Chapitre I

- [1] Badwal SPS, Foger K. Solid oxide electrolyte fuel cell review. *Ceramics International* 1996;22:257.

- [2] Ivers-Tiffée E, Weber A, Herbstreit D. Materials and technologies for SOFC-components. Journal of the European Ceramic Society 2001;21:1805.
- [3] Badwal SPS. Stability of solid oxide fuel cell components. Solid State Ionics 2001;143:39.
- [4] Cassir M, Gourba E. Reduction in the operating temperature of solid oxide fuel cells - Potential use in transport applications. Annales De Chimie-Science Des Materiaux 2001;26:49.
- [5] Ishii T, Iwata T, Tajima Y, Yamaji A. Structural phase transition and ion conductivity in $0.88\text{ZrO}_2\text{-}0.12\text{Sc}_2\text{O}_3$. Solid State Ionics 1992;57:153.
- [6] Ishii T. Structural phase transition and ionic conductivity in $0.88\text{ZrO}_2\text{---}(0.12 - x)\text{Sc}_2\text{O}_3\text{---}x\text{Al}_2\text{O}_3$. Solid State Ionics 1995;78:333.
- [7] Yamamoto O, Arati Y, Takeda Y, Imanishi N, Mizutani Y, Kawai M, Nakamura Y. Electrical conductivity of stabilized zirconia with ytterbia and scandia. Solid State Ionics 1995;79:137.
- [8] Nomura K, Mizutani Y, Kawai M, Nakamura Y, Yamamoto O. Aging and Raman scattering study of scandia and yttria doped zirconia. Solid State Ionics 2000;132:235.
- [9] Haile SM. Fuel cell materials and components. Acta Materialia 2003;51:5981.
- [10] Badwal SPS. Zirconia-based solid electrolytes: microstructure, stability and ionic conductivity. Solid State Ionics 1992;52:23.
- [11] Weppner W. Tetragonal zirconia polycrystals -- a high performance solid oxygen ion conductor. Solid State Ionics 1992;52:15.
- [12] Mogensen M, Sammes NM, Tompsett GA. Physical, chemical and electrochemical properties of pure and doped ceria. Solid State Ionics 2000;129:63.
- [13] Inaba H, Tagawa H. Ceria-based solid electrolytes. Solid State Ionics 1996;83:1.
- [14] Li JG, Ikegami T, Mori T. Low temperature processing of dense samarium-doped CeO_2 ceramics: sintering and grain growth behaviors. Acta Materialia 2004;52:2221.
- [15] Steele BCH. Appraisal of $\text{Ce}_{1-y}\text{Gd}_y\text{O}_{2-y/2}$ electrolytes for IT-SOFC operation at 500 degrees C. Solid State Ionics 2000;129:95.
- [16] Badwal SPS, Ciacchi FT, Drennan J. Investigation of the stability of ceria-gadolinia electrolytes in solid oxide fuel cell environments. Solid State Ionics 1999;121:253.
- [17] Singhal SC. Solid oxide fuel cells for stationary, mobile, and military applications. Solid State Ionics 2002;152-153:405.
- [18] Steele BCH. Materials for IT-SOFC stacks 35 years R&D: the inevitability of gradualness? Solid State Ionics 2000;134:3.
- [19] Yahiro H, Eguchi K, Arai H. Electrical properties and reducibilities of ceria-rare earth oxide systems and their application to solid oxide fuel cell. Solid State Ionics 1989;36:71.
- [20] Eguchi K, Setoguchi T, Inoue T, Arai H. Electrical properties of ceria-based oxides and their application to solid oxide fuel cells. Solid State Ionics 1992;52:165.
- [21] Peng RR, Xia CR, Fu QX, Meng GY, Peng DK. Sintering and electrical properties of $(\text{CeO}_2)_{0.8}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_{0.1}$ powders prepared by glycine-nitrate process. Materials Letters 2002;56:1043.
- [22] Huang KQ, Goodenough JB. A solid oxide fuel cell based on Sr- and Mg-doped LaGaO_3 electrolyte: the role of a rare-earth oxide buffer. Journal of Alloys and Compounds 2000;303:454.
- [23] Slater PR, Irvine JTS, Ishihara T, Takita Y. The structure of the oxide ion conductor $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.85}$ by powder neutron diffraction. Solid State Ionics 1998;107:319.
- [24] Lerch M, Boysen H, Hansen T. High-temperature neutron scattering investigation of pure and doped lanthanum gallate. Journal of Physics and Chemistry of Solids 2001;62:445.
- [25] Hayashi H, Inaba H, Matsuyama M, Lan NG, Dokiya M, Tagawa H. Structural consideration on the ionic conductivity of perovskite-type oxides. Solid State Ionics 1999;122:1.
- [26] Ishihara T, Matsuda H, Takita Y. Effects of rare earth cations doped for La site on the oxide ionic conductivity of LaGaO_3 -based perovskite type oxide. Solid State Ionics 1995;79:147.
- [27] Ishihara T, Akbay T, Furutani H, Takita Y. Improved oxide ion conductivity of Co doped

La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O₃ perovskite type oxide. Solid State Ionics 1998;113-115:585.

[28] Kuroda K, Hashimoto I, Adachi K, Akikusa J, Tamou Y, Komada N, Ishihara T, Takita Y. Characterization of solid oxide fuel cell using doped lanthanum gallate. Solid State Ionics 2000;132:199.

[29] Mairesse G, Roussel P, Vannier RN, Anne M, Nowogrocki G. Crystal structure determination of alpha-, beta- and gamma-Bi₄V₂O₁₁ polymorphs. Part II: crystal structure of alpha-Bi₄V₂O₁₁. Solid State Sciences 2003;5:861.

[30] Mairesse G, Roussel P, Vannier RN, Anne M, Pirovano C, Nowogrocki G. Crystal structure determination of alpha, beta and gamma-Bi₄V₂O₁₁ polymorphs. Part I: gamma and beta-Bi₄V₂O₁₁. Solid State Sciences 2003;5:851.

[31] Abraham F, Debrenille-Gresse MF, Mairesse G, Nowogrocki G. Phase transitions and ionic conductivity in Bi₄V₂O₁₁ an oxide with a layered structure. Solid State Ionics 1988;28-30:529.

[32] Pernot E, Anne M, Bacmann M, Strobel P, Fouletier J, Vannier RN, Mairesse G, Abraham F, Nowogrocki G. Structure and conductivity of Cu and Ni-substituted Bi₄V₂O₁₁ compounds. Solid State Ionics 1994;70-71:259.

[33] Pirovano C, Vannier RN, Capoen E, Nowogrocki G, Boivin JC, Mairesse G, Anne M, Dooryhee E, Strobel P. Characterisation of the electrode-electrolyte BIMEVOX system for oxygen separation Part I. In situ synchrotron study. Solid State Ionics 2003;159:167.

[34] Pirovano C, Vannier RN, Nowogrocki G, Boivin JC, Mairesse G. Characterisation of the electrode-electrolyte BIMEVOX system for oxygen separation: Part II. Thermal studies under controlled atmosphere. Solid State Ionics 2003;159:181.

[35] Lacorre P, Goutenoire F, Bohnke O, Retoux R, Laligant Y. Designing fast oxide-ion conductors based on La₂Mo₂O₉. Nature 2000;404:856.

[36] Goutenoire F, Isnard O, Retoux R, Lacorre P. Crystal structure of La₂Mo₂O₉, a new fast oxide-ion conductor. Chemistry of Materials 2000;12:2575.

[37] Georges S, Goutenoire F, Altorfer F, Sheptyakov D, Fauth F, Suard E, Lacorre P. Thermal, structural and transport properties of the fast oxide-ion conductors La_{2-x}R_xMo₂O₉ (R=Nd, Gd, Y). Solid State Ionics 2003;161:231.

[38] Marrero-Lopez D, Ruiz-Morales JC, Perez-Coll D, Nunez P, Abrantes JCC, Frade JR. Stability and transport properties of La₂Mo₂O₉. Journal of Solid State Electrochemistry 2004;8:638.

[39] Georges S, Goutenoire F, Bohnke O, Steil MC, Skinner SJ, Wiemhofer HD, Lacorre P. The LAMOX family of fast oxide-ion conductors: Overview and recent results. Journal of New Materials for Electrochemical Systems 2004;7:51.

[40] Sansom JEH, Slater PR. Oxide ion conductivity in the mixed Si/Ge apatite-type phases La_{9.33}(6-x)Si_xGe_xO₂₆. Solid State Ionics 2004;167:23.

[41] Nakayama S, Sakamoto M. Electrical properties of new type high oxide ionic conductor RE₁₀Si₆O₂₇ (RE = La, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy). Journal of the European Ceramic Society 1998;18:1413.

[42] Higuchi M, Masubuchi Y, Nakayama S, Kikkawa S, Kodaira K. Single crystal growth and oxide ion conductivity of apatite-type rare-earth silicates. Solid State Ionics 2004;174:73.

[43] Sansom JEH, Najib A, Slater PR. Oxide ion conductivity in mixed Si/Ge-based apatite-type systems. Solid State Ionics 2004;175:353.

[44] Laghizil A, Elherch N, Bouhaouss A, Lorente G, Coradin T, Livage J. Electrical behavior of hydroxyapatites M₁₀(PO₄)₆(OH)₂ (M = Ca, Pb, Ba). Materials Research Bulletin 2001;36:953.

[45] Yamashita K, Umegaki T. Proton conduction in sodium-substituted calcium hydroxyapatite ceramics. Inorganic materials 1995;256:166.

[46] Laghizil A, Barboux P, Bouhaouss A. Cationic conductivity and structural studies in the Pb₈K_{2-x}Nax(PO₄)₆ system. Solid State Ionics 2000;128:177.

[47] McFarlane J, Barth S, Swaffer M, Sansom JEH, Slater PR. Synthesis and conductivities of the apatite-type systems La_{9.33}Si₆MyO₂₆ (M=Co, Fe, Mn) and La₈Mn₂Si₆O₂₆. Ionics 2002;8:149.

[48] Bouhaouss A, Laghizil A, Bensaoud A, Ferhat M, Lorent G, Livage J. Mechanism of ionic conduction in oxy and hydroxyapatite structures. International Journal of Inorganic Materials 2001;3:743.

- [49] Nakayama S, Sakamoto M. Ionic conductivities of apatite-type $\text{La-X}(\text{GeO}_4)(6)\text{O}_{1.5\text{X}-12}$ ($\text{X}=8-9.33$) polycrystals. *Journal of Materials Science Letters* 2001;20:1627.
- [50] Kay MY, Young RA. Crystal structure of hydroxyapatite. *Nature* 1964;204:1050.
- [51] Hayet E, Newesely H. Pentacalcium monohydroxyorthophosphate (hydroxyapatite). *Inorganic Syntheses* 1963;7:63.
- [52] Teraoka K, Ito A, Onuma K, Tateishi T, Tsutsumi S. Hydrothermal growth of hydroxyapatite single crystals under natural convection. *Journal of Materials Research* 1999;14:2655.
- [53] Keck PH, Horn HV. Floating zone recrystallization of silicon. *The Review of Scientific Instruments* 1954;25:331.
- [54] Nakayama S, Sakamoto M, Higuchi M, Kodaira K, Sato M, Kakita S, Suzuki T, Itoh K. Oxide ionic conductivity of apatite type $\text{Nd}_{9.33}(\text{SiO}_4)(6)\text{O}_{-2}$ single crystal. *Journal of the European Ceramic Society* 1999;19:507.
- [55] Higuchi M, Kodaira K, Nakayama S. Nonstoichiometry in apatite-type neodymium silicate single crystals. *Journal of Crystal Growth* 2000;216:317.
- [56] Nakayama S, Higuchi M. Electrical properties of apatite-type oxide ionic conductors $\text{RE}_{9.33}(\text{SiO}_4)(6)\text{O}_{-2}$ ($\text{RE} = \text{Pr, Nd and Sm}$) single crystals. *Journal of Materials Science Letters* 2001;20:913.
- [57] Tao SW, Irvine JTS. Synthesis and ionic conduction of apatite-type materials. *Ionics* 2000;6:389.
- [58] Tao SW, Irvine JTS. Preparation and characterisation of apatite-type lanthanum silicates by a sol-gel process. *Materials Research Bulletin* 2001;36:1245.
- [59] Celerier S, Laberty-Robert C, Ansart F, Calmet C, Stevens P. Synthesis by sol-gel route of oxyapatite powders for dense ceramics: Applications as electrolytes for solid oxide fuel cells. *Journal of the European Ceramic Society* 2005;25:2665.
- [60] Nakayama S, Kageyama T, Aono H, Sadaoka Y. Ionic conductivity of lanthanoid silicates, $\text{Ln}_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{La, Nd, Sm, Gd, Dy, Y, Ho, Er and Yb}$). *Journal of Materials Chemistry* 1995;5:1801.
- [61] Kolitsch U, Seifert HJ, Aldinger F. The Identity of Monoclinic La_2O_3 and Monoclinic Pr_2O_3 with $\text{La}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ and $\text{Pr}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$, Respectively. *Journal of Solid State Chemistry* 1995;120:38.
- [62] Shaula AL, Kharton VV, Marques FMB. Oxygen ionic and electronic transport in apatite-type $\text{La}_{10-x}(\text{Si,Al})(6)\text{O}_{-26 \pm \delta}$. *Journal of Solid State Chemistry* 2005;178:2050.

CHAPITRE II

LES MATERIAUX ET METHODES DE SYNTHÈSE DES APATITES

CHAPITRE II

LES MATERIAUX ET METHODES DE SYNTHÈSE DES APATITES

Ce chapitre présente, dans un premier temps, les réactifs utilisés pour synthétiser les matériaux d'apatite. Puis, dans un second temps, les méthodes de synthèse envisageables pour ce type de matériau seront répertoriées. Enfin, dans un troisième temps, chacune des techniques utilisées au cours de ce travail de recherche, que ce soit pour l'élaboration des matériaux ou leur caractérisation, seront décrites.

II.1 Matériaux

Les matériaux bruts généralement rencontrés dans la littérature sont les oxydes simples La_2O_3 et SiO_2 .

II.1.1 L'oxyde de lanthane La_2O_3

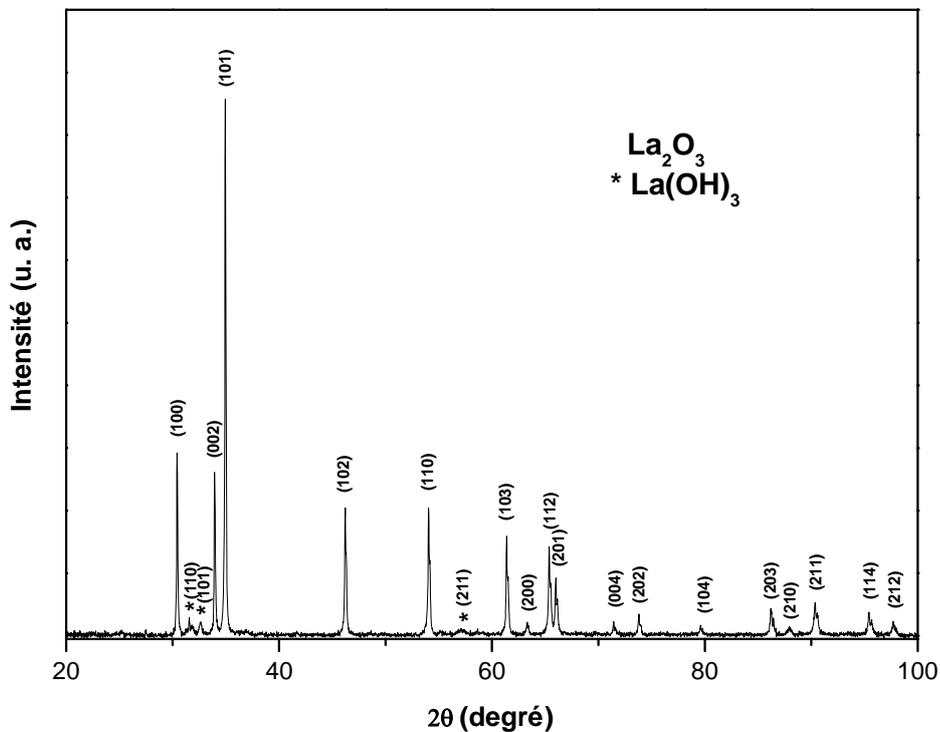


Figure II.1: Diagramme de diffraction des rayons X de la poudre d'oxyde de lanthane

L'oxyde de lanthane La_2O_3 , fourni par Sinopharm Chemical Reagent Co., Ltd en Chine (pur à 99,99%, 4N) est présenté comme étant très sensible à l'eau et au dioxyde de carbone. Sa masse molaire est de $325,82 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Sa densité est de $6,51 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. La surface spécifique, déterminée par la méthode BET, est de $1,741 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$. Une analyse par granulométrie laser donne un diamètre moyen de $6,52 \mu\text{m}$.

Le diffractogramme de la poudre présenté sur la figure II.1 révèle la présence très majoritaire de l'oxyde La_2O_3 , ainsi que quelques traces de l'hydroxyde La(OH)_3 .

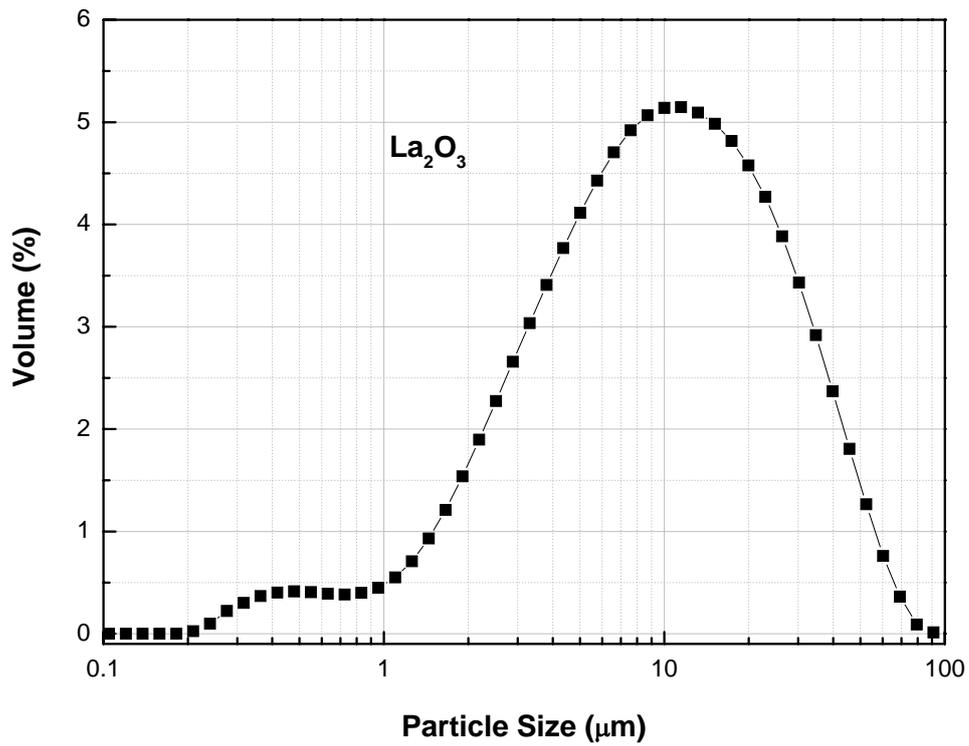


Figure II.2: Diagramme de répartition de la taille de grain d'oxyde de lanthane

Une observation par microscopie électronique à balayage (figure II.3) confirme la taille des grains mesurée par granulométrie laser (figure II.2). L'hydratation des grains d'oxyde de lanthane semble avoir mené à la formation de petits agglomérats.

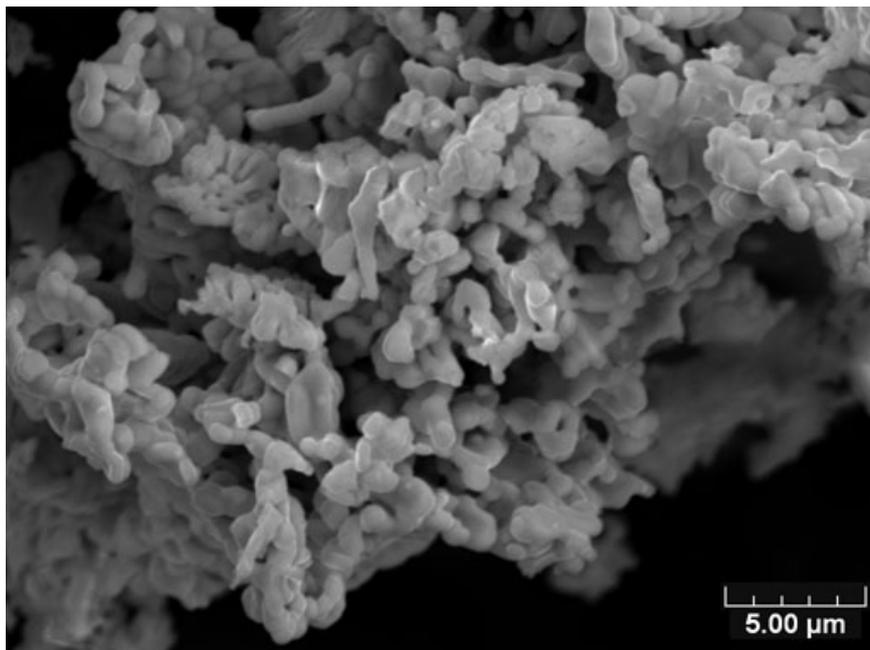


Figure II.3: Micrographie MEB de la poudre d'oxyde de lanthane

Une analyse thermogravimétrique couplée à une analyse thermique différentielle a été réalisée à 1500 °C avec une vitesse de montée en température de 10 °C.min⁻¹ (figure II.4). Trois pertes de masses successives sont observées, associées à trois pics endothermiques. Plusieurs auteurs expliquent ces pertes de masse de la même manière [1, 2].

La poudre d'oxyde lanthane, très sensible à l'humidité et au dioxyde de carbone de l'air serait en fait un mélange d'oxyde La₂O₃, de l'hydroxyde La(OH)₃ et de l'hydroxycarbonate hydrate La₂(OH)₄CO₃·nH₂O amorphe (donc indétectable par diffraction des rayons X). La décomposition des deux dernières phases au cours de la montée en température peut expliquer les trois pertes de masse observées.

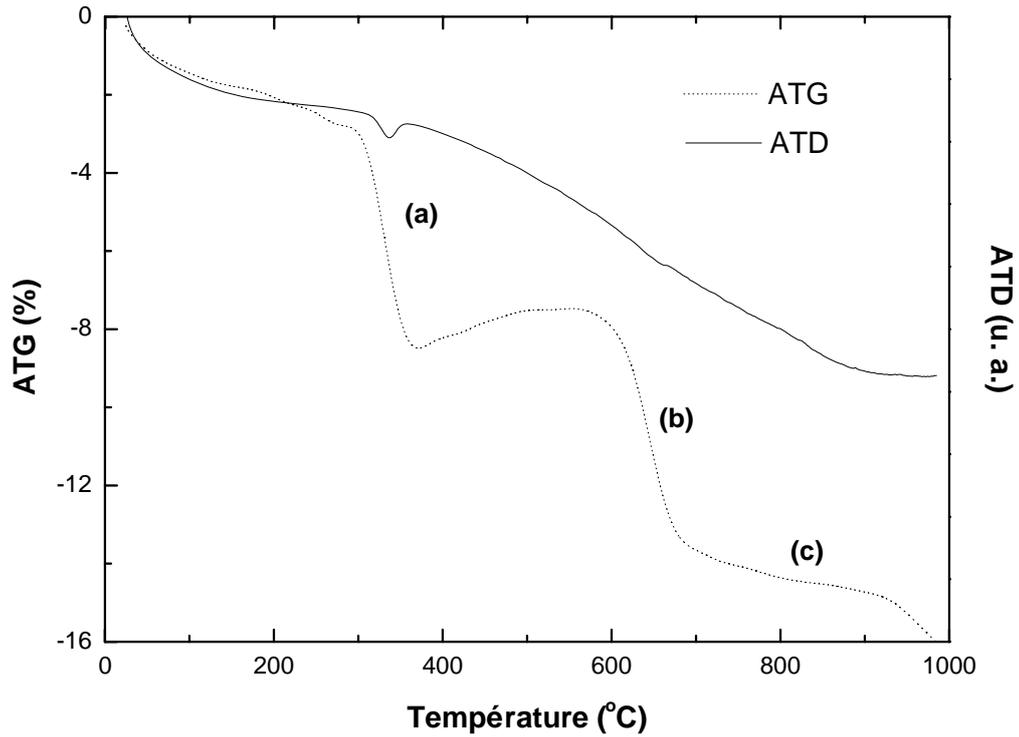


Figure II.4: ATG/ATD de la poudre d'oxyde de lanthane

La première étape (a) correspondrait à deux réactions simultanées: perte d'une molécule d'eau par La(OH)₃, ainsi qu'une déshydratation de l'hydroxycarbonate selon:



La deuxième perte de masse (b) est associée au départ d'une deuxième molécule d'eau de LaOOH selon:



Enfin, la dernière étape (c) serait due à un départ de CO₂ de La₂O₂CO₃ selon:



Les températures de chacune de ces réactions sont relativement variables selon les auteurs. Celles déterminées ici: 336 °C pour la première perte de masse, 655 °C pour la deuxième et 857 °C pour la dernière, sont légèrement inférieures à celles citées dans la littérature. On peut résumer la décomposition de la poudre selon le schéma de la figure II.5.

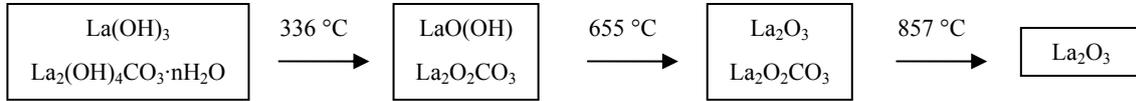


Figure II.5: Décomposition de la poudre d'oxyde de lanthane au cours d'une montée en température

N'ayant aucun accès aux proportions relatives des trois phases de départ, il est impossible de vérifier précisément par le calcul si les pertes de masse observées correspondent bien aux différentes réactions notées ci-dessus.

La littérature suggère que la phase La_2O_3 est complètement régénérée après traitement thermique à environ 1300 K (1027 °C). Cependant, dès le début de la redescende en température, la masse de l'échantillon augmente: il a donc tendance à se réhydrater très rapidement. Il est quasiment impossible de déterminer avec précision quel est le taux d'hydratation de la poudre après son retour à température ambiante.

Le manque de contrôle de l'hydratation de l'oxyde de lanthane pose un problème lors de l'utilisation de celui-ci en quantité très précise: en effet, lors d'une pesée à température ambiante, la quantité d'oxyde de lanthane pur contenu dans la poudre est impossible à déterminer. Ceci sera plus largement développé dans le cadre de la synthèse d'apatites par voie solide dans le chapitre III.

II.1.2 La silice SiO_2

Une analyse par diffraction des rayons X de la silice utilisée (Chang-hai, pureté 99,99%; masse molaire 60,08 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$; densité 2,144 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) montre qu'elle est totalement amorphe. Les analyses thermiques (ATD/TG) ne présentent aucun changement de phase et la perte de masse enregistrée est très faible (< 0,5%).

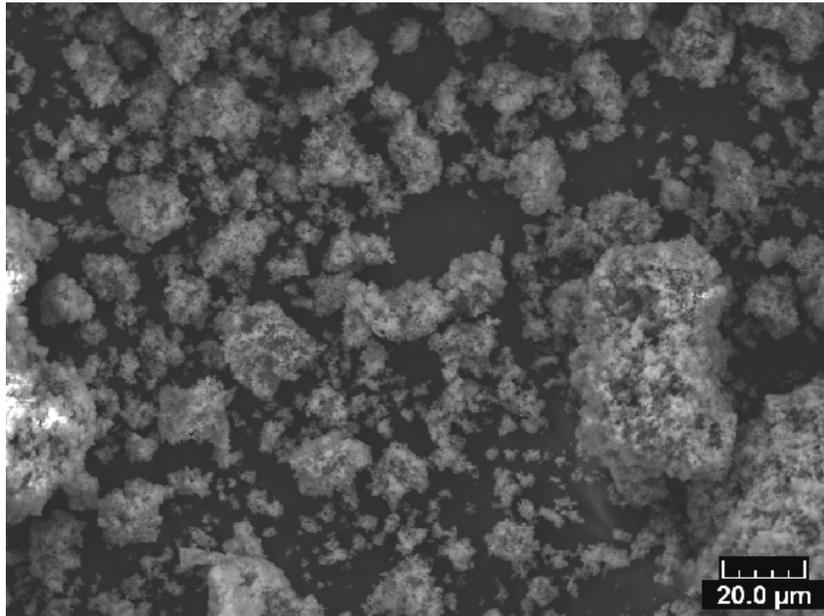


Figure II.6: Micrographie MEB de la poudre de silice amorphe

La répartition granulométrique de cette poudre est dispersée entre quelques dixièmes et une quarantaine de microns avec une valeur moyenne de 10 μm : il s'agit donc d'une poudre relativement grossière. Cet aspect est confirmé par l'observation de la poudre par microscopie électronique à balayage (figure II.6) où l'on observe des tailles de grains hétérogènes.

II.1.3 Conclusion

Le matériel utilisé et les conditions opératoires mises en œuvre (que ce soit pour la synthèse, la densification ou la caractérisation des matériaux) sont spécifiés ici dans le but de permettre une meilleure lecture des différents résultats expérimentaux présentés dans la suite de ce mémoire.

Les poudres de réactifs caractérisées ici sont celles utilisées pour synthétiser les différentes formulations d'apatites nécessaires dans le cadre de ce travail. La connaissance de leurs caractéristiques physico-chimiques est essentielle dans la mesure où elles vont conditionner l'optimisation des protocoles de synthèse.

II.2 Méthodes

II.2.1 Réactions solide-solide

L'oxyapatite céramique ne recouvre pas un type de composition chimique, mais un matériau généralement polycristallin et très bien densifié obtenu suivant un mode de mise en œuvre particulier. Dans le cas des céramiques techniques, notamment pour l'électronique, la maîtrise de l'élaboration permet d'obtenir des propriétés performantes et utiles pour des applications très diverses (tenue mécanique, propriétés électriques, diélectriques, magnétiques, etc.).

La voie solide a été choisie pour synthétiser des apatites avec des silicates de lanthane. L'organigramme général de fabrication d'une telle céramique peut être décrit en termes identiques à celui définissant la fabrication d'une céramique traditionnelle (figure II.7).

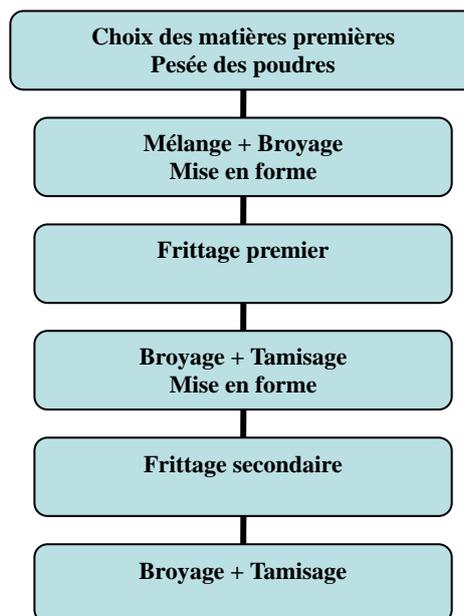


Figure II.7: Principales étapes de fabrication d'une céramique

Nous allons maintenant décrire les différentes étapes du processus utilisé au cours de notre travail en essayant en quelques mots, pour chacune d'entre elle, de les commenter.

II.2.1.1 Matières premières

Elles sont constituées d'oxyde de lanthane et de silice. Une poudre idéale peut être décrite comme étant formée de grains de petite taille (de l'ordre de 1 μm), de forme régulière, avec une répartition de taille très étroite. La pureté ainsi que celle d'éventuels ajouts sont contrôlés. Le problème principal concernant les matières premières de base, qui sont sous forme de poudres, est la difficulté d'évaluer les paramètres fondamentaux traduisant la réactivité du matériau vis-à-vis des autres avec lesquels il est amené à réagir, l'histoire thermique du matériau joue ainsi un rôle très important.

II.2.1.2 Mélange des poudres

Le mélange est l'action de prendre deux composants distincts, deux phases d'oxyde de lanthane et de silice, et de les réunir dans un récipient. Les deux poudres sont séchées dans un four électrique à 1100 °C pendant plusieurs heures. Les précurseurs ainsi obtenus sont pesés suivant les quantités stœchiométriques prévues par l'équation de réaction. L'homogénéisation est réalisée au turbulat (figure II.8). La réunion de ces composants peut avoir pour but d'amorcer une réaction chimique (mise en présence des réactants). Il s'agit d'une des phases essentielles du cycle de fabrication d'une céramique. C'est également au cours de cette opération que l'on obtient une répartition uniforme des précurseurs.



Figure II.8: Photographie d'un turbulat

II.2.1.3 Broyage des poudres

Après le traitement thermique, l'échantillon est broyé afin de réduire la taille des grains, d'homogénéiser la poudre et augmenter sa réactivité. Le broyage est une étape essentielle dans le processus de fabrication d'une pièce céramique puisque la finesse d'une poudre conditionne directement son aptitude au frittage. En effet, il

existe beaucoup de systèmes de broyage, chacun faisant intervenir des phénomènes différents (broyage par impact, par abrasion, par cisaillement, par compression...). Le choix des appareils de broyage est dicté par les granulométries initiale et finale souhaitées, mais également par des contraintes liées à la pollution possible des poudres, au coût du broyage, à la quantité de poudre à broyer à chaque utilisation, aux propriétés physico-chimiques des poudres.

Le broyage par attrition est le système de broyage le plus utilisé en vue de l'obtention de poudres submicroniques. L'attrition est un broyage à fort rendement énergétique mettant en jeu des phénomènes de cisaillement et d'usure par frottement. Avec une consommation d'énergie faible par rapport aux autres techniques de broyage, l'attrition permet d'obtenir assez facilement des poudres sub-microniques dont les particules présentent une morphologie plus équiaxe qu'avec les autres techniques. L'échantillon de référence de masse comprise entre 30 et 50 g est broyé dans de l'éthanol dans des jarres à l'aide d'un broyeur par attrition pendant 1 heure.

II.2.1.4 Pression des poudres

La poudre ainsi obtenue est séchée dans une étuve à 125 °C pendant plusieurs heures. Elle est ensuite mise sous la forme d'une pastille de diamètre 30 mm et de 10 mm d'épaisseur environ par pressage uniaxial, alimenté par un compresseur qui permet d'appliquer des pressions allant jusqu'à 40 MPa. L'application d'une pression uniaxiale sur l'échantillon provoque la mise en compression de la matière sur les joints de grains perpendiculaires à l'axe de la force appliquée. Les pastilles ont été pressées durant 20 minutes dans un moule en acier (figure II.9). Cette pastille est alors déposée sur une plaque de zircone et introduite à température ambiante dans un four électrique.



Figure II.9: Système pour pressage uniaxial

II.2.1.5 Frittage

Le frittage consiste en la consolidation et la densification par action de la chaleur d'un agglomérat granulaire plus ou moins compact avec ou sans fusion d'un de ses constituants. La microstructure des poudres compactées varie pendant cette opération. Une densification est caractérisée par une diminution de la porosité et une croissance de

la taille des grains. Les propriétés mécaniques et physiques sont profondément modifiées au cours du frittage tendant à répondre finalement aux fonctions attendues.

Parmi toutes les variables reliées à la microstructure, les pores, la nature et la répartition des phases secondaires et les tailles de grains ont tous une influence plus ou moins grande sur les propriétés. L'effet de la porosité est généralement plus prononcé que l'effet d'une seconde phase ou de taille de grain, car appliquée à un pore, la propriété en question est nulle ou très faible (par exemple conductivité thermique ou élasticité). Lors de la fabrication de céramiques, il peut être parfois intéressant de conserver un certain degré de porosité (dans le cas où la porosité améliore la propriété recherchée). En général, on a toutefois intérêt à minimiser la porosité, afin d'améliorer par exemple la résistance à la rupture.

Lorsqu'on augmente la température de frittage, certaines propriétés s'améliorent (conductivité thermique ou électrique, propriétés élastiques) et atteignent ensuite un plateau au-delà duquel plus aucune amélioration n'est constatée. De même d'autres propriétés, surtout mécaniques, passent par un maximum puis se détériorent. Souvent, une combinaison de plusieurs effets antagonistes est à l'origine de la modification observée: par exemple, diminution de porosité suivie de croissance granulaire. Puisque la porosité, au même titre qu'une seconde phase, est susceptible de limiter la croissance granulaire, celle-ci est empêchée tant que la porosité n'est pas réduite à un certain niveau. Ce niveau dépend de la poudre initiale (distribution de tailles), de la mise en forme (porosité initiale) et des paramètres de frittage (temps, température). Lors de la croissance granulaire, la porosité inter-granulaire peut devenir intra-granulaire. Dans ce cas, il est souvent plus difficile de résorber complètement la porosité (cinétiques de diffusions différentes).

Le montage utilisé (figure II.10) permet de suivre la densification de l'échantillon au cours du cycle thermique par l'action combinée de la température. Il comprend un four à haut courant électrique alimenté par un générateur statique, ainsi que les systèmes de mesure de température (thermocouple). La figure II.11 présente le cycle de température en fonction du temps.



Figure II.10: Dispositif de frittage

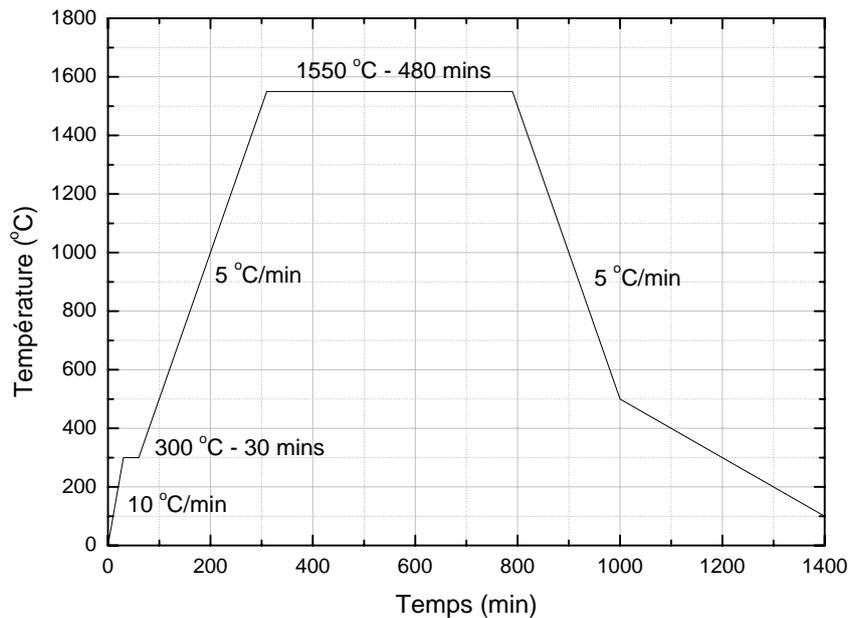


Figure II.11: Courbe de température en fonction du temps

II.2.2 Projection plasma

II.2.2.1 Mise en forme des dépôts

Les poudres peuvent être utilisées pour constituer des pièces massives. Cependant, ces pièces ont un coût de production élevé et sont très fragiles. Ceci explique le développement, depuis ces vingt dernières années, des techniques de dépôt de céramiques sur les matériaux. Elles permettent de conférer à une pièce (généralement métallique) les propriétés de surface d'une céramique tout en conservant ses caractéristiques internes.

Les principaux procédés industriels actuellement développés et utilisés pour élaborer les revêtements céramiques sont:

- les procédés de dépôt physique en phase vapeur (PVD) classiques [3, 4], et par ablation laser [5]
- les procédés de dépôt chimique en phase vapeur (CVD) [6]
- l'oxydation d'un substrat métallique par chauffage sous air, par micro-arc électrique [7] ou par anodisation en solution oxydante [8]
- la projection thermique [9-13]

De nouveaux procédés se développent (laser, sol-gel [14], pyrolyse d'aérosol) et les procédés classiques conservent leur intérêt pour certaines applications (émaillage, vitrification). Le choix d'un procédé dépend de nombreux facteurs comme la nature du substrat, l'épaisseur du dépôt souhaité ou le type de propriétés de surface recherchées.

La projection thermique est le seul procédé qui permette de réaliser rapidement des dépôts épais (jusqu'à des épaisseurs millimétriques), sur de grandes surfaces et pour un coût acceptable. Les applications industrielles majeures concernent les industries aéronautique, navale, automobile, biomédicale ou encore mécanique, etc..

II.2.2.2 Projection thermique

II.2.2.2.1 Nature du matériau

La projection thermique consiste à utiliser une source de chaleur pour fondre et accélérer un matériau [15]. Celui-ci prend alors la forme de particules pâteuses ou liquides qui heurtent, s'étalent et se solidifient sur un substrat, formant un dépôt par empilements successifs. Le matériau projeté doit pouvoir fondre sans se décomposer (la différence entre la température de fusion et la température de décomposition ou même de sublimation doit être supérieure ou égale à 200 °C). Il est introduit dans la source de chaleur sous forme de fil, de poudre ou encore de fil creux garnis de poudre.

La morphologie et les propriétés des dépôts dépendent de nombreux paramètres expérimentaux (figure II.12), relatifs à:

- la nature du matériau à projeter
- la source de chaleur
- l'atmosphère environnante
- le substrat

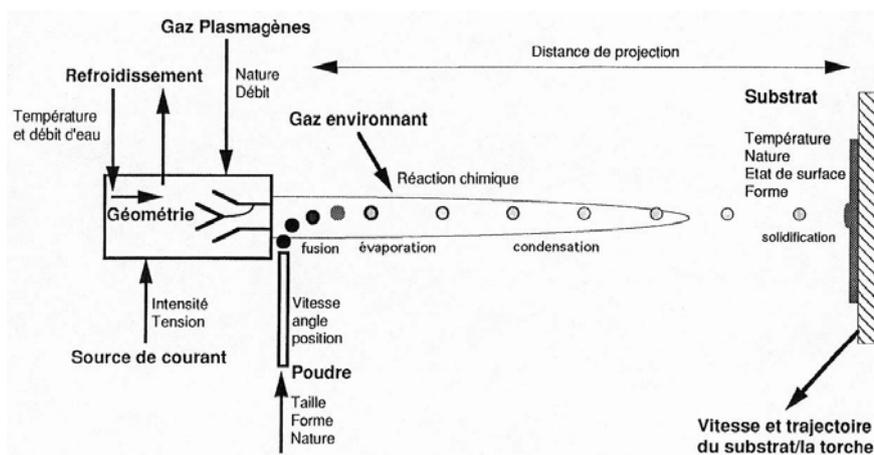


Figure II.12: Représentation schématique des paramètres influents en projection thermique: exemple de la projection plasma

II.2.2.2.2 Source de chaleur

La source de chaleur doit pouvoir fournir suffisamment de chaleur au matériau pour qu'il puisse atteindre la fusion (transfert thermique) et produire un jet gazeux capable de transporter les particules jusqu'au substrat (transfert cinétique). En effet, ces transferts régissent l'étalement et la solidification des particules, qui influencent considérablement les propriétés du dépôt.

Depuis le début du XXème siècle, la projection thermique n'a cessé de se développer en utilisant différentes sources de chaleur afin de toujours mieux chauffer et accélérer les particules. Ce procédé simple et peu onéreux est encore très utilisé industriellement mais donne des dépôts avec des propriétés inférieures à celles des dépôts réalisés par projection plasma.

- Projection à l'arc électrique
- Projection plasma

- Projection au canon à détonation
- Projection à flamme rapide (HVOF: High Velocity Oxygen Fuel)
- Projection supersonique à froid (CS: Cold Spray)

Cependant, seuls les procédés permettant d'atteindre des températures et des vitesses élevées de particules peuvent faire fondre les matériaux à température de fusion très élevée. Aussi, pour la projection des céramiques, seuls les procédés listés ci-dessous sont utilisés.

- la projection par plasma: le plasma peut être généré par un champ électromagnétique à haute fréquence (projection plasma inductif) ou par un arc électrique. Ce dernier mode est celui qui a été utilisé lors de cette étude et sera décrit plus précisément dans le chapitre IV. Le plasma inductif est moins chaud (10000 K), moins rapide (10 m.s⁻¹ en moyenne) et a des flux énergétiques 10 à 20 fois plus faibles que le plasma d'arc soufflé. De plus une torche à plasma inductif ne se déplace pas, ce qui limite considérablement son utilisation. En revanche, elle permet de générer des plasmas à partir de mélanges plus réactifs (contenant de l'oxygène en particulier), et évite d'éventuelles pollutions du dépôt par le tungstène des électrodes des torches plasma à arc (fait très apprécié par l'industrie biomédicale).
- la projection HVOF [16] qui permet de réaliser des dépôts peu poreux mais très fissurés.
- la projection par détonation, pour laquelle nous disposons de très peu de données car elle est rarement utilisée pour projeter des céramiques.

II.2.2.2.3 Atmosphère environnante

L'atmosphère de projection influence également les caractéristiques des revêtements élaborés par projection thermique. Cette atmosphère influence la source: les plasmas sont connus pour «pomper» l'atmosphère qui environne le dard plasma. La différence de températures entre les gaz chauds de la source et les gaz froids environnants entraîne la création d'anneaux de vortex autour du dard qui coalescent et permettent l'engouffrement en aval des gaz froids dans le plasma (figure II.13). Ces gaz froids forment des bulles dans le plasma qui peuvent entraîner un refroidissement du jet par dissociation de l'oxygène à 3500 K (si l'atmosphère est l'air) et un refroidissement en vol des particules.

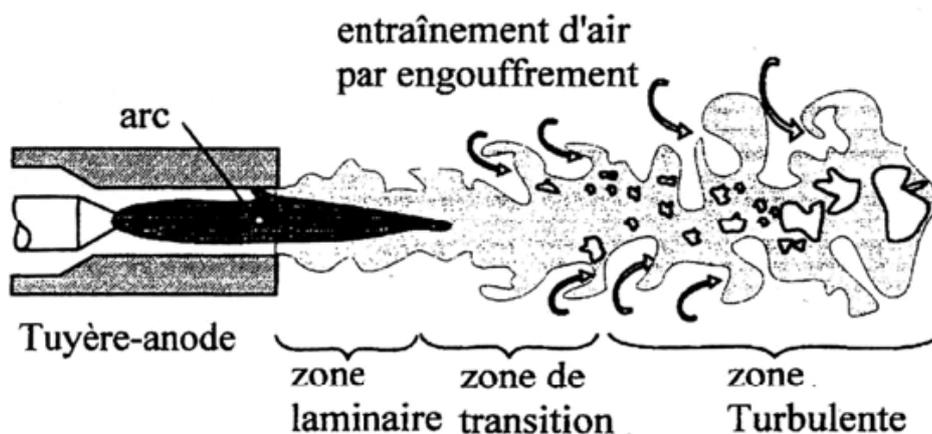


Figure II.13: Représentation schématique de l'engouffrement de l'air environnant dans le dard plasma.

Comme nous le verrons plus loin, la pression de cette atmosphère peut influencer le procédé. Enfin, hors du dard, les particules en vol interagissent avec cette atmosphère: elles sont refroidies, elles peuvent même réagir (oxydation, nitruration) avec elle avant d'atteindre le substrat [17-20].

II.2.2.4 Nature du substrat

La nature du substrat détermine les forces d'interactions possibles avec les particules encore liquides et solidifiées. Ces forces influencent le mouillage du substrat par le liquide et donc la qualité de l'étalement des particules. Elles influencent également la qualité de l'adhérence substrat/dépôt et déterminent les échanges possibles entre eux (transferts thermiques, diffusion chimiques). La température du substrat détermine la vitesse de solidification des particules incidentes et la cinétique des réactions substrat/particule.

Le dépôt est constitué d'un empilement de particules chaudes. Celles-ci transmettent une partie de leur chaleur au substrat lors de leur solidification et de leur refroidissement. Un tel mode de construction génère des contraintes dites résiduelles qui restent présentes dans le dépôt après son élaboration. La différence de coefficient de dilatation entre le substrat et le dépôt génère des contraintes, dites contraintes thermiques, lors du refroidissement. Ces contraintes augmentent avec l'épaisseur du dépôt et peuvent, additionnées aux contraintes de trempe, conduire au décollement du dépôt. Les céramiques étant des matériaux fragiles, elles «relaxent» ces contraintes en se fissurant transversalement ou par délaminage local des lamelles.

II.2.2.3 Projection par plasma d'arc soufflé

II.2.2.3.1 Torche à plasma d'arc soufflé

Le principe de la projection par plasma d'arc soufflé consiste en l'utilisation d'une torche plasma comme source de chaleur pour fondre et accélérer une poudre du matériau qui doit revêtir le substrat. Cette poudre est véhiculée jusqu'au plasma à l'aide d'un gaz porteur. Un arc électrique de forte intensité (plusieurs centaines d'ampères) est généré entre deux électrodes refroidies par une circulation d'eau, pour ioniser des gaz (dits plasmagènes: argon, hydrogène, hélium ou azote). Le milieu ainsi créé est électriquement neutre et constitué d'un mélange de molécules, ions, atomes et électrons appelé plasma thermique (figure II.14).

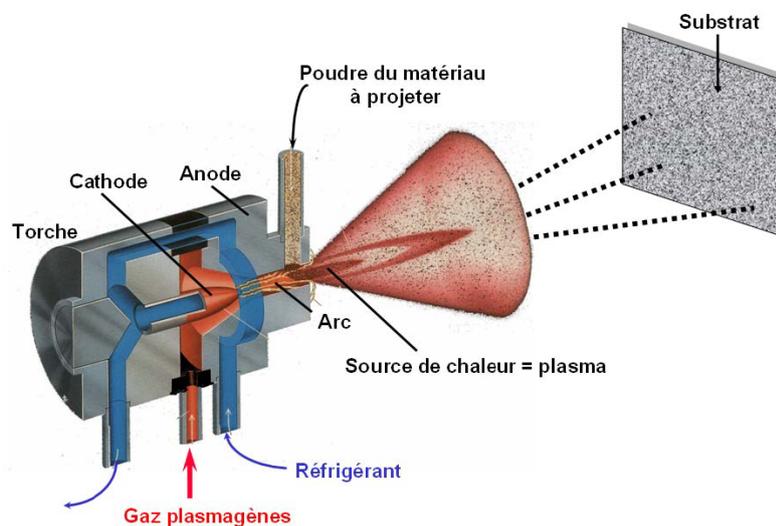


Figure II.14: Représentation schématique de la projection plasma

Ces plasmas ont des propriétés qui permettent de bons transferts thermiques ainsi que de bonnes cinétiques plasma/particules et sont donc particulièrement indiqués pour projeter des céramiques:

- forte densité d'énergie (flux de quelques MW.m^{-3})
- température élevée (pouvant atteindre plus de 15000 K à cœur)
- bonne conductivité thermique

- bonne conductivité électrique
- viscosité élevée
- vitesses des gaz élevées (de 200 à 1000 m.s⁻¹)

Le matériau est injecté dans le dard plasma sous forme de poudre à l'aide d'un injecteur métallique dans lequel circule un gaz porteur. Suivant les applications, ce tube possède un diamètre interne faible (1,1 à 4 mm) afin de limiter la dispersion des particules dans le jet. Il est placé à l'intérieur ou à l'extérieur de l'anode perpendiculairement à l'axe du dard plasma. Cet injecteur peut également être incliné afin d'injecter les particules à contre courant pour accroître le temps de contact plasma/particules.

Les plasmas sont des fluides très visqueux. Il est difficile d'y faire pénétrer les particules, le débit de gaz porteur doit être choisi afin d'obtenir le meilleur état de fusion des particules, c'est-à-dire avoir le temps de contact plasma/particules le plus long possible. Le débit de gaz porteur doit être suffisant pour entraîner les particules au coeur du plasma sans toutefois les faire traverser le dard trop rapidement. Vardelle [21] a déterminé la trajectoire «idéale» des particules comme faisant un angle de 3,5° avec l'axe du dard où la vitesse et la température superficielle seraient maximales. L'injection dépend également de la taille des particules: plus elles sont petites, plus elles doivent être injectées avec une vitesse élevée. Industriellement, les poudres utilisées présentent une granulométrie relativement large; les débits de gaz porteurs sont choisis de manière à obtenir une trajectoire moyenne idéale.

Les poudres fines présentent également des difficultés à s'écouler correctement dans les tuyaux qui l'amènent à l'injecteur. Ces problèmes d'injection des petites particules ont conduit à envisager l'emploi de distributeurs adaptés ou de liquides pour le transport et l'injection de ces poudres.

Les températures et vitesses de gaz présentent cependant un gradient très élevé radialement au sein du dard plasma. De plus celui-ci est très fluctuant: sa puissance peut osciller de plus de 50% autour de sa valeur moyenne (figure II.15). Les caractéristiques fluctuantes du plasma entraînent une hétérogénéité des échanges plasma/particules. Bisson *et al.* [22] ont ainsi mesuré, à 50 mm de la torche, des particules de poudre d'alumine de 30 µm de diamètre moyen avec une vitesse oscillant entre 260 et 440 m.s⁻¹ et une température superficielle oscillant entre 2400 °C et 2900 °C.

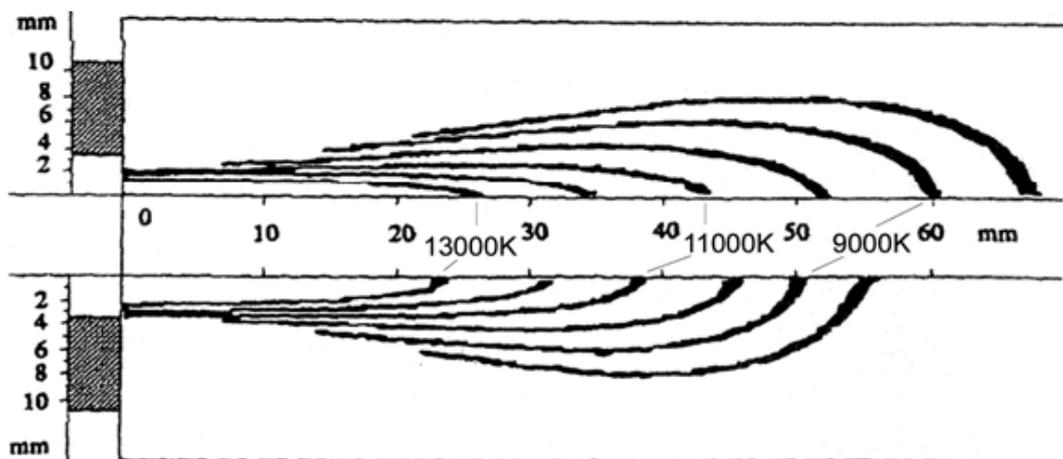


Figure II.15: Cartographie axiale de températures (13000 K à 8000 K) d'un jet plasma

II.2.2.3.2 Choix de l'atmosphère de projection

La torche plasma permet de projeter un grand nombre de matériaux (céramiques, métaux et mêmes polymères). De nombreux développements ont permis de diversifier et mieux maîtriser le mode de projection.

- la projection sous air (APS: Atmospheric Plasma Spraying)
- la projection en atmosphère inerte (IPS: Inert Plasma Spraying)
- la projection sous vide (VPS: Vacuum Plasma Spraying)
- la projection sous faible pression, 60 à 200 mbar (LPPS: Low Pressure Plasma Spraying) [23]
- la projection en atmosphère réactive (RPS: Reactive Plasma Spraying)
- la projection sous haute pression (HPPS: High Pressure Plasma Spraying)
- la projection sous haute pression de gaz réactif (HPRPS: High Pressure Reactive Plasma Spraying)

Lorsque le matériau à projeter est peu sensible à l'oxydation, l'air peut être utilisé comme atmosphère de projection. Dans le cas contraire, l'utilisation d'argon est recommandée. De plus, les températures de plasma sont légèrement plus élevées car le plasma s'étend dans une atmosphère d'argon, ce qui le refroidit moins rapidement que l'air.

Avec une faible pression, l'expansion du plasma est beaucoup plus grande qu'à la pression atmosphérique (figure II.16). Cela permet d'obtenir des particules en vol avec des vitesses plus rapides, ce qui, dans certains cas, peut améliorer l'étalement des particules, donc la densité et l'adhérence du dépôt. Cependant, les échanges thermiques par convection sont limités ce qui induit des températures de substrat élevées. La conséquence est de favoriser la formation de liaisons métalliques substrat/dépôt, mais donne lieu à un accroissement des problèmes de contraintes thermiques. Ce mode est principalement adapté à la projection de poudres fines métalliques oxydables.

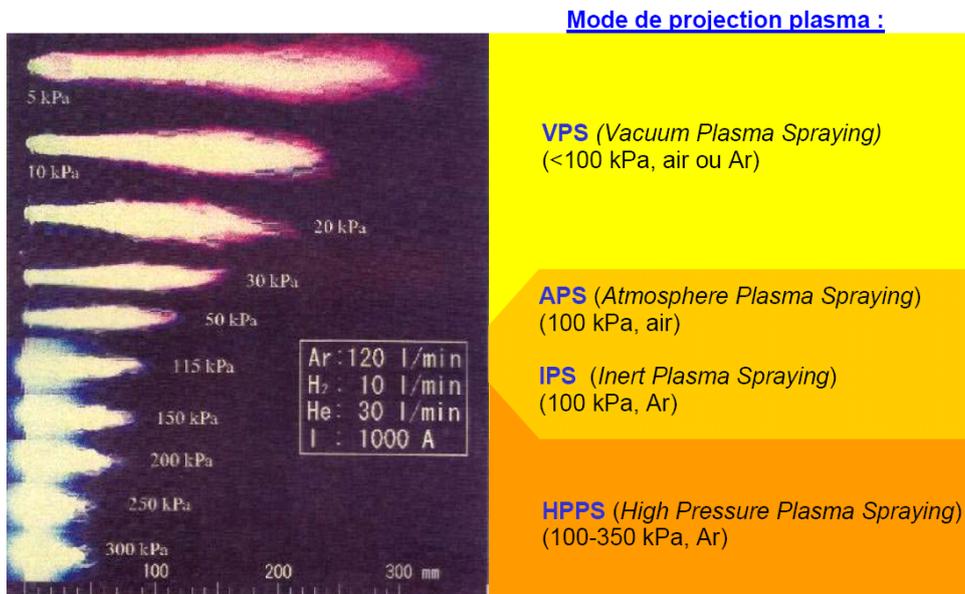


Figure II.16: Evolution du plasma en fonction de la pression dans l'enceinte de projection

II.2.2.3.3 Choix du plasma

Les transferts thermiques et de quantité de mouvement du plasma vers les particules dépendent de leur temps de contact et de la nature des gaz plasmagènes utilisés. De bons transferts sont nécessaires afin d'obtenir le plus grand nombre possible de particules complètement fondues lors de l'impact et ainsi obtenir un dépôt de bonne qualité.

L'élément de base (gaz primaire) est l'argon car il forme un plasma visqueux stable ($\mu_{10000K} = 2,7 \text{ kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$) mais de faible conductivité thermique ($k_{10000K} = 0,6 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$). Il permet une stabilisation de l'arc et apporte la quantité de mouvement au jet. Les céramiques, matériaux à hauts points de fusion, nécessitent des plasmas plus énergétiques. L'hydrogène est habituellement utilisé comme gaz secondaire en mélange avec l'argon, dans des proportions pouvant atteindre 25% en volume car sa viscosité ($\mu_{10000K} = 3,1 \text{ kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$) et sa conductivité thermique ($k_{10000K} = 3,7 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$), dans la gamme de température des plasmas, permettent de meilleurs transferts thermiques.

Cependant, le chauffage excessif peut entraîner une baisse des transferts thermiques due à la formation d'un nuage de vapeur périphérique. En outre, les plasmas trop chauds endommagent les électrodes de la torche. Des particules de tungstène provenant des électrodes peuvent se retrouver projetées et emprisonnées dans le dépôt entraînant ainsi la formation de macro-défauts.

II.3 Techniques de caractérisation

Les techniques classiques de caractérisations des matériaux (Diffraction des rayons X (DRX) et Microscopie Electronique à Balayage (MEB)...) ont été utilisées pour les matériaux synthétisés. Les analyses par Microscopie Electronique à Balayage sont réalisées sur un appareil JEOL JSM5800LV équipé d'une sonde d'analyse X à dispersion en énergie de type EDAX. En outre, des techniques plus spécifiques à l'étude ont été utilisées. Elles sont présentées ci-dessous.

II.3.1 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une méthode d'identification des phases cristallines. Elle donne des informations sur la pureté, la cristallinité et la valeur des paramètres cristallographiques.

Deux diffractomètres sont employés pour la caractérisation des dépôts, le premier dispositif, de marque Bruker AXS D8 FOCUS, équipé d'un compteur courbe, permet de faire des mesures sous une incidence fixe de 4° . Le dispositif est équipé d'une anticathode en cobalt ($\lambda = 0,17889 \text{ nm}$).

Les diffractogrammes sont également enregistrés avec la radiation Cu K_α ($\lambda = 0,15406 \text{ nm}$) sur l'autre diffractomètre. Le second appareil, de marque Siemens D5000, est de géométrie Bragg Brentano ($\theta/2\theta$). Dans le cas d'une simple identification des phases, un domaine angulaire de 20 à 80° (en 2θ) est balayé par pas de $0,05^\circ$ (en 2θ) avec un temps de comptage de 2 s par pas. Le temps d'acquisition des spectres est de 40 minutes.

Dans le cas où l'affinement des paramètres de maille d'un composé sera effectué, le domaine angulaire sera plus important: de 15 à 120° (en 2θ) par pas de $0,05^\circ$ (en 2θ) avec un temps de comptage de 2 s. Le temps d'acquisition est alors de 70 minutes. La détermination des paramètres de maille se fait à l'aide du programme FullProf[®] en mode «whole pattern fitting» à partir de ces diffractogrammes. Ce mode de fonctionnement permet d'effectuer un ajustement global du diagramme en contraignant la position des raies (par l'intermédiaire des paramètres de maille) mais sans contraindre les intensités. Cela permet de s'affranchir en partie du problème de superposition des raies de diffraction. Tous les pics de diffraction de l'apatite sont indexés par le groupe d'espace $P6_3/m$. Lorsque le silicate de lanthane La_2SiO_5 est présent en tant que phase secondaire, ses pics caractéristiques sont indexés par le groupe d'espace $P2_1/c$.

Chapitre II. Les matériaux et méthodes de synthèse des apatites

Les phases sont identifiées par comparaison avec les références du fichier ICDD (International Center for Diffraction Data). Les fiches PDF (Powder Diffraction File) utilisées pour identifier les composants synthétisés sont reportées dans le tableau II.1.

Tableau II.1: Fiches d'indexation des différents composés analysés

| Composés | n° PDF |
|--|----------|
| $\text{La}_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_3$ | 053-0291 |
| $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ | 049-0443 |
| La_2O_3 | 005-0602 |
| SiO_2 (cristobalite) | 039-1425 |
| $\text{La}(\text{OH})_3$ | 036-1481 |
| $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ | 082-0729 |
| La_2SiO_5 | 040-0234 |

II.3.2 Analyses microscopiques

Les analyses microstructurales des dépôts sont effectuées après observation de leur surface par microscopie électronique à balayage (MEB) de marque JEOL JSM5800LV.

L'observation d'échantillons nécessite un polissage très poussé de la surface de ces derniers (poli miroir). Les grains sont mis en évidence par gravage thermique des échantillons (recuit pendant 30 minutes 50 °C en dessous de la température de frittage). Comme pour les poudres, une métallisation préalable des échantillons est nécessaire.

Les clichés MEB donnent accès aux caractéristiques microstructurales des échantillons (morphologie, taille moyenne des grains et distribution notamment).

II.3.3 Analyses thermiques

Les analyses thermiques trouvent ici leur utilité pour caractériser les différents réactifs utilisés, ainsi que pour déterminer entre autre les températures de réaction au cours des synthèses. L'appareillage utilisé est le TG/DTA-6300 des entreprises américaines PE. Il permet d'avoir accès aux variations de masse des échantillons (analyse thermogravimétrique) ainsi qu'aux températures des réactions endothermiques et exothermiques (analyse thermique différentielle), et ce jusqu'à 1500 °C. Les vitesses de montée et descente en température sont ajustables.

II.3.4 Mesures de densité

La densité des pastilles frittées et des dépôts est réalisée en deux étapes. Dans les deux cas la masse est déterminée par pesée. Le volume est calculé, soit à partir des mesures géométriques des pastilles cylindriques considérées, soit par la méthode dite de la poussée d'Archimède dans le xylène.

II.3.5 Analyses granulométriques

Les répartitions granulométriques des poudres ont pu être établies par granulométrie laser (Malvern Mastersizer 2000). L'appareillage peut mesurer des tailles de grains allant de 0,04 à 500 µm.

Les mesures sont effectuées en milieu liquide (eau additionnée d'hexamétaphosphate de sodium (dispersant)) après désagglomération des poudres par ultrasons (30 secondes).

La granulométrie des poudres peut également être estimée par observation de leur morphologie par microscopie électronique à balayage. Les poudres doivent subir une métallisation à l'or ou au carbone afin de les rendre conductrices électroniques.

II.3.6 Caractérisation des propriétés électriques

II.3.6.1 Mesures d'impédance complexe

Les mesures d'impédance complexe sont réalisées sur des dépôts plus ou moins compacts dans le montage.

Les faces de chaque dépôt sont préalablement enduites d'une laque de platine. L'échantillon est placé entre deux électrodes de platine. Ces dernières sont reliées à l'analyseur de réponse en fréquence (SOLARTRON SI 1260) par des fils également en platine. La gamme de fréquences utilisée est comprise entre 1 Hz et 5 MHz.

La température de l'échantillon est contrôlée grâce à un thermocouple platine/platine rhodié 10% relié à un voltmètre (précision de 0,1 μ V). Les mesures sont effectuées (après stabilisation en température du dispositif) tous les 50 °C. Une interface permet une acquisition informatique des données.

La spectroscopie d'impédance complexe donne accès à un grand nombre d'informations quant aux mécanismes de conduction dans les solides. Des outils mathématiques sont utilisés pour modéliser le comportement électrique des matériaux céramiques.

Les spectres d'impédance complexe sont tracés à partir de données brutes obtenues grâce à l'appareillage décrit ici.

II.3.6.2 Mesures de conductivité

La mesure de la conductivité a été faite sur un dépôt de 10 x 10 mm² de surface et de 0,5 mm d'épaisseur, puis métallisé à l'argent par évaporation. La cellule est reliée à un appareil Keithley Picoammeter 487 piloté par ordinateur nous permettant de tracer la courbe I(V). Une rampe de tension est programmée par le logiciel Keithley Labtracer, assurant aussi la mesure du courant associé. En règle générale nous définissons une rampe de tension par pas de 50 V dans un encadrement [-500, 500] V et un domaine de température de 25 à 450 °C.

Toutes les cellules caractérisées ont été traitées à l'ambiante, et cette mesure était parfaitement reproductible.

Références bibliographiques du Chapitre II

- [1] Tzvetkov G, Minkova N. Application of mechanochemical treatment to the synthesis of A- and G-forms of La₂Si₂O₇. *Solid State Ionics* 1999;116:241.
- [2] Tzvetkov G, Minkova N. Mechanochemical stimulation of the synthesis of lanthanum oxyapatite. *Materials Letters* 1999;39:354.
- [3] Schutze A, Quinto DT. Pulsed plasma-assisted PVD sputter-deposited alumina thin films. *Surface & Coatings Technology* 2003;162:174.
- [4] Cremer R, Reichert K, Neuschütz D, Erkens G, Leyendecker I. Sputter deposition of crystalline alumina coatings. *Surface & Coatings Technology* 2003;163:157.
- [5] Hirschauer B, Söderholm S, Paul J, Flodström AS. Large area synthesis of thin alumina films by laser ablation. *Applied Surface Science* 1996;99:285.
- [6] Cooper CA, Lin YS. Microstructural and gas separation properties of CVD modified mesoporous [gamma]-alumina membranes. *Journal of Membrane Science* 2002;195:35.

- [7] Sundararajan G, Rama Krishna L. Mechanisms underlying the formation of thick alumina coatings through the MAO coating technology. *Surface and Coatings Technology* 2003;167:269.
- [8] Patermarakis G, Moussoutzanis K. Formulation of a criterion predicting the development of uniform regular and non-uniform abnormal porous anodic alumina coatings and revealing the mechanisms of their appearance and progress. *Corrosion Science* 2001;43:1433.
- [9] Qunbo F, Lu W, Fuchi W. Modeling influence of basic operation parameters on plasma jet. *Journal of Materials Processing Technology* 2008;198:207.
- [10] Golosnoy IO, Paul S, Clyne TW. Modelling of gas permeation through ceramic coatings produced by thermal spraying. *Acta Materialia* 2008;56:874.
- [11] Hugot F, Patru J, Fauchais P, Bianchi L. Modeling of a substrate thermomechanical behavior during plasma spraying. *Journal of Materials Processing Technology* 2007;190:317.
- [12] Fan Q-b, Wang L, Wang F-c, Wang Q-s. Modeling of composite coatings in plasma spraying. *Surface and Coatings Technology* 2007;201:6977.
- [13] Li JF, Liao HL, Ding CX, Coddet C. Optimizing the plasma spray process parameters of yttria stabilized zirconia coatings using a uniform design of experiments. *Journal of Materials Processing Technology* 2005;160:34.
- [14] Masalski J, Gluszek J, Zabrzski J, Nitsch K, Gluszek P. Improvement in corrosion resistance of the 316L stainless steel by means of Al₂O₃ coatings deposited by the sol-gel method. *Thin Solid Films* 1999;349:186.
- [15] Chen H, Lee SW, Du H, Ding CX, Choi CH. Influence of feedstock and spraying parameters on the depositing efficiency and microhardness of plasma-sprayed zirconia coatings. *Materials Letters* 2004;58:1241.
- [16] Kulkarni A, Sampath S, Golland A, Herman H, Dowd B. Computed microtomography studies to characterize microstructure-property correlations in thermal sprayed alumina deposits. *Scripta Materialia* 2000;43:471.
- [17] Tului M, Ruffini E, Arezzo F, Lasisz S, Znamirovski Z, Pawlowski L. Some properties of atmospheric air and inert gas high-pressure plasma sprayed ZrO₂ coatings. *Surface & Coatings Technology* 2002;151:483.
- [18] Fauchais P. Understanding plasma spraying. *J. Phys. D-Appl. Phys.* 2004;37:R86.
- [19] Fauchais P, Vardelle A. Heat, mass and momentum transfer in coating formation by plasma spraying. *Int. J. Therm. Sci.* 2000;39:852.
- [20] Planche MP, Bolot R, Coddet C. In-flight characteristics of plasma sprayed alumina particles: Measurements, modeling, and comparison. *J. Therm. Spray Technol.* 2003;12:101.
- [21] Vardelle M. Etude de la structure des dépôts d'alumine obtenus par projection plasma en fonction des températures et des vitesses des particules au moment de leur impact sur la cible. Thèse de 3e cycle, Université de Limoges 1980.
- [22] Bisson JF, Gauthier B, Moreau C. Effect of plasma fluctuations on in-flight particle parameters. *J. Therm. Spray Technol.* 2003;12:38.
- [23] Young EJ, Mateeva E, Moore JJ, Mishra B, Loch M. Low pressure plasma spray coatings. *Thin Solid Films* 2000;377-378:788.

CHAPITRE III

SYNTHÈSE ET FRITTAGE DE POUDRE D'APATITE

CHAPITRE III

SYNTHESE ET FRITTAGE DE POUDRE D'APATITE

Comme l'a montré l'étude bibliographique menée au cours du chapitre I, il existe un grand nombre de formulations d'apatites conductrices ioniques [1-9]. La finalité de ce travail est certes d'étudier les différents facteurs influant sur les propriétés de conduction ionique de ce type de matériau [10-20], mais la première étape consistera à réaliser des synthèses d'une manière aussi reproductible que possible [21-23], tout en limitant au maximum la quantité d'éventuelles phases secondaires pouvant venir modifier les propriétés du matériau [24-28]. La formulation retenue pour cette mise au point est celle qui a été le plus souvent étudiée dans la bibliographie et pour laquelle nous avons donc le plus de renseignements [10, 11, 29]: il s'agit de la formulation $\text{La}_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_3$. Elle servira de référence pour toute la suite de ce travail.

La méthode utilisée pour synthétiser ce matériau est la voie solide (*cf.* chapitre II). Cette méthode présente l'avantage d'être la moins lourde à mettre en œuvre: ceci trouvera tout son intérêt lors des chapitres suivants, où un grand nombre d'échantillons dans des conditions différentes seront préparés et étudiés. L'optimisation de cette méthode de synthèse est présentée dans la première partie de ce chapitre.

Dans le cas d'une application en tant qu'électrolyte dans une SOFC, la pureté du matériau doit être maximale (100% dans le cas idéal). La réalisation du matériau de haute qualité est répétée de frittage (dans le but d'obtenir une pureté maximale). L'étude de différents paramètres sur la qualité du frittage a été menée, ainsi que leurs répercussions sur la microstructure du matériau. Cette dernière est en effet susceptible d'avoir des répercussions sur les propriétés électriques, d'où l'importance de la maîtrise de l'élaboration d'une céramique dense.

III.1 Synthèse par voie solide

III.1.1 Essai préliminaire

La synthèse par voie solide de l'oxyapatite $\text{La}_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_3$ s'effectue à partir d'oxyde de lanthane La_2O_3 et de silice SiO_2 selon la réaction:



Selon les références, le procédé reste globalement le même: les réactifs sont d'abord mélangés dans les proportions respectant la stœchiométrie donnée par l'équation précédente. Suivent ensuite une ou plusieurs calcinations à haute température visant à synthétiser le matériau. Cependant, la littérature reste floue sur un grand nombre de points:

- Sous quelle forme sont exactement utilisés les réactifs?
 - Comment faut-il tenir compte de l'hydratation de l'oxyde de lanthane La_2O_3 ?
 - Quel type de silice est la plus adéquate: amorphe? quartz? cristobalite?
- Comment ces mêmes réactifs sont-ils homogénéisés: un simple mélange est-il suffisant ou un co-broyage sera-t-il nécessaire?

La température de synthèse, la durée des paliers ainsi que le nombre de calcinations est très variable selon les auteurs.

L'étude et l'optimisation de ces différents points constituent en conséquence la première partie de ce chapitre. Le but est ici d'obtenir des poudres dont la pureté sera maximale (limitation de la quantité de phases secondaires) et dont la morphologie permettra un frittage de qualité.

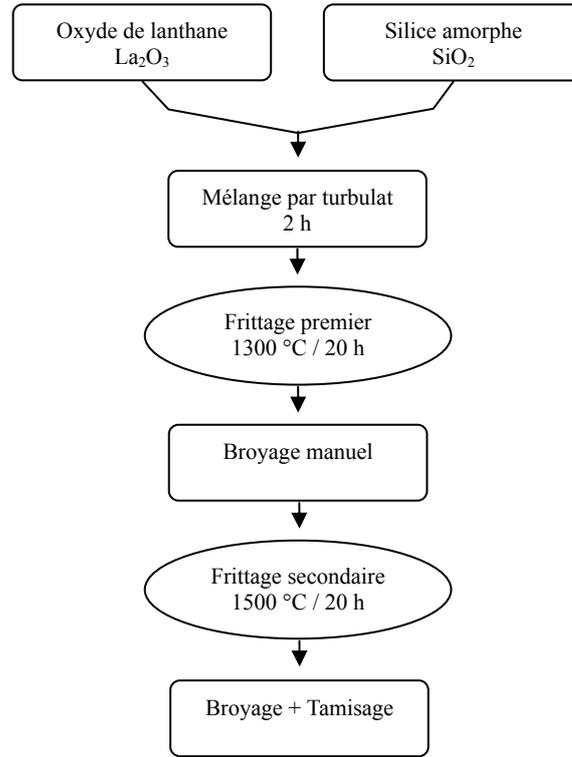


Figure III.1: Essai d'un protocole de synthèse de l'apatite $La_{10}(SiO_4)_6O_3$

Le protocole utilisé dans un premier temps est décrit dans la figure III.1. L'oxyde de lanthane La_2O_3 est utilisé brut (sans calcination préalable) après analyse thermogravimétrique pour déterminer son taux d'hydratation. La silice utilisée est amorphe, comme le suggèrent quelques auteurs [11, 30, 31]. Le mélange est préalablement homogénéisé au turbulat pendant 2 heures. Suivent deux calcinations à haute température (1300 °C et 1500 °C pendant 20 heures respectivement). Un broyage manuel (pilon et mortier en agate) est intercalé entre ces deux calcinations dans le but de ré-homogénéiser les mélanges et de préserver leur réactivité. Ce protocole relativement simple permet d'appréhender les éventuels écueils de ce type de synthèse.

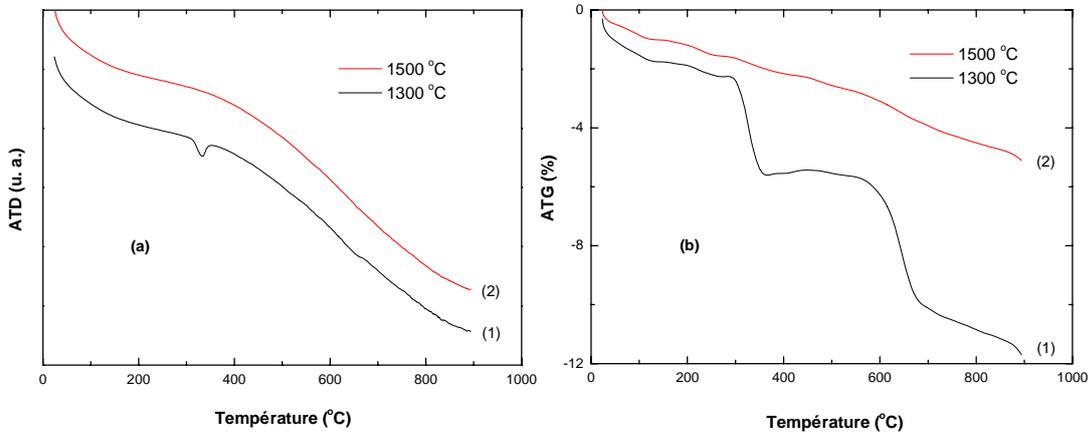


Figure III.2: Analyses thermiques différentielles (a) et thermogravimétriques (b) à 1300 °C (1) et 1500 °C (2) du mélange La_2O_3/SiO_2

La figure III.2 présente les analyses thermiques différentielles et thermogravimétriques correspondant à chacune des calcinations présentées figure III.1. Dans le cas de la première calcination (1300 °C), les pics endothermiques observés correspondent à la déshydratation de l'oxyde de lanthane présent dans le mélange initial (*cf.* paragraphe II.1.1). La perte de masse observée en analyse thermogravimétrique (b) confirme ceci (allure en tout point comparable à celle de la courbe figure II.4, paragraphe II.1.1 enregistrée sur La_2O_3 seul). Aucun pic sur l'ATD ne semble révéler une réaction particulière correspondant à la formation d'une phase apatitique (ou autre). Le diagramme de diffraction des rayons X réalisé sur la poudre ainsi calcinée (figure III.3 (b)) montre cependant que l'apatite $\text{La}_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_3$ s'est pourtant bien formée, ainsi que deux phases secondaires: les silicates de lanthane La_2SiO_5 et $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. Une grande quantité d'oxyde de lanthane est toujours présente dans la poudre, signe que la formation des différentes phases n'est pas complète.

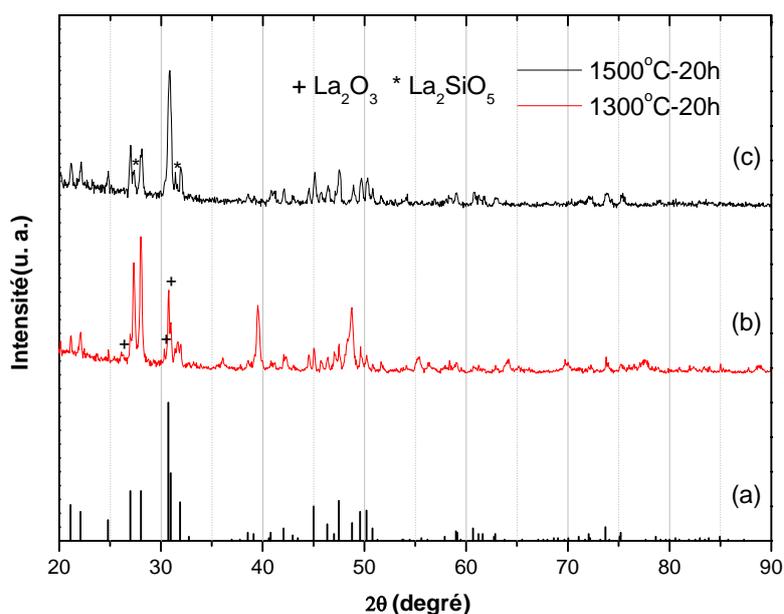


Figure III.3: Diagrammes de diffraction des rayons X après calcination à 1300 °C (b) et 1500 °C (c) par rapport à (a) le JCPDF (00-053-0291) fichier en $\text{La}_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_3$ du mélange $\text{La}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$

Le même type d'analyse a été réalisé pour la calcination à 1500 °C. L'ATD (figure III.2 (a)) présente la même allure que celle réalisée à 1300 °C. Les pics endothermiques correspondant à la déshydratation de l'oxyde de lanthane sont cependant beaucoup moins marqués: celui-ci ayant été grandement consommé lors de la première calcination à 1300 °C, la plus faible intensité de ces pics est facilement compréhensible. Aucun pic attribuable à une quelconque réaction de synthèse n'est détecté. L'analyse thermogravimétrique correspondante (figure III.2 (b)) présente une perte de masse bien plus faible que lors de la première calcination à 1300 °C: elle présente trois paliers successifs (difficiles à distinguer sur l'échelle choisie) et est attribuée à la déshydratation/décarbonatation de l'oxyde de lanthane non consommé lors de la première calcination à 1300 °C. Comme précédemment, le spectre de diffraction des rayons X réalisé après cette deuxième calcination (figure III.3 (c)) montre bien que malgré tout, la synthèse des phases $\text{La}_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_3$, La_2SiO_5 s'est poursuivie: les pics caractéristiques de ces deux phases ont vu leur intensité augmenter au détriment de ceux de l'oxyde de lanthane. Ce dernier n'a pourtant pas été totalement consommé, une quantité non négligeable étant encore détectable par diffraction des rayons X. Aucune trace de silice n'est visible. Cette dernière, introduite dans le mélange sous forme amorphe n'est pas observée par diffraction des rayons X. S'il en reste, (ce que l'on peut supposer étant données les quantités non négligeables d'oxyde de lanthane observées), les cycles thermiques n'ont donc pas contribué à la cristalliser (sous forme de quartz ou de cristobalite par exemple).

III.1.2 Problème essentiel

Plusieurs conclusions peuvent être tirées de ce premier essai:

1. Il est possible d'obtenir des silicates de lanthane par réaction solide-solide entre l'oxyde de lanthane et la silice. Cependant l'absence de pics caractéristiques de ces réactions sur les analyses thermiques différentielles réalisées pendant les montées en température montre que les produits se forment lentement pendant les paliers à haute température.
2. Il reste des quantités non négligeables de réactifs (oxyde de lanthane) après deux calcinations de 20 heures à haute température. Ceci semble être le signe d'un manque de réactivité du mélange de départ.
3. Enfin, malgré le respect des proportions stœchiométriques de l'apatite désirée lors du mélange des réactifs, on observe l'apparition de phase secondaire (La_2SiO_5) en grande quantité. Ceci montre que ces proportions ne sont pas effectives localement (au niveau des grains): la répartition statistique de chaque réactif au sein du mélange est donc à optimiser.

III.2 Optimisation des paramètres expérimentaux

III.2.1 Optimisation des réactifs

III.2.1.1 L'oxyde de lanthane La_2O_3

D'une part, comme nous l'avons vu au chapitre II.1.1, l'utilisation de l'oxyde lanthane La_2O_3 présente un problème: cette poudre est particulièrement sensible à l'humidité de l'air, et ce de manière relativement aléatoire. Il est donc délicat de réaliser une pesée précise de ce réactif. Ceci peut se révéler particulièrement gênant dans le cas de synthèses par voie solide: le but étant d'obtenir des composés dont la stœchiométrie est aussi proche que possible de leur formulation théorique, la quantité d'ions La^{3+} apportée doit être précise. Le fait de négliger l'hydratation de la poudre revient à sous-estimer la quantité d'ions La^{3+} réellement présente: ceci peut alors être la cause d'écarts non négligeables par rapport à la stœchiométrie de l'apatite désirée. Afin de palier à ce problème, deux méthodes semblent envisageables:

1. calciner le réactif à une température suffisamment élevée pour permettre une déshydratation et une décarbonatation totale de la poudre, et utiliser ensuite cette dernière en considérant qu'elle est uniquement constituée de l'oxyde La_2O_3 .
2. réaliser une analyse thermogravimétrique précise afin de connaître exactement le taux d'hydratation de la poudre, et utiliser la même poudre en tenant compte de ce résultat.

La première méthode présente deux inconvénients majeurs:

- le fait de calciner la poudre présente une assez fâcheuse tendance à diminuer la réactivité (diminution de la surface spécifique [32]).
- de plus, comme nous l'avons vu au chapitre II.2.1, la poudre a tendance à se réhydrater dès la descente en température, et ce de façon totalement aléatoire selon les conditions atmosphériques.

En conséquence, la deuxième méthode nous semble être la plus adaptée dans le cas où l'on souhaite avoir un maximum de précision à la pesée du réactif. Ainsi, pour chacune des synthèses réalisées au cours de ce travail, une analyse thermogravimétrique à haute température (1200 °C) est effectuée sur la poudre d'oxyde de lanthane afin de connaître sa teneur exacte en lanthane. Le réactif est pesé dès que possible après la fin de l'analyse afin de limiter son évolution dans le temps.

D'autre part, au vu des conclusions de l'essai préliminaire, le premier point essentiel à optimiser est la qualité du mélange réactionnel initial, que ce soit en terme de réactivité (afin de favoriser la réaction de synthèse désirée), ou en terme d'homogénéité (afin de limiter la formation de phases secondaires de stœchiométries différentes de celle désirée).

Un broyage des réactifs permettrait d'atteindre ce double objectif. En effet, la taille des grains des réactifs (notamment l'oxyde de lanthane) semble être un premier point faible du mélange de départ. Les analyses granulométriques (*cf.* chapitre II) ont montré que l'oxyde de lanthane a une taille moyenne de grains à peu près 4 fois plus élevée que la silice. Ceci est probablement le premier facteur limitant la réactivité de l'ensemble.

De plus, cette différence de taille de grains peut expliquer l'apparition de phases secondaires. La synthèse de l'apatite désirée se fait selon la réaction et l'équation:



$$\frac{\rho_{\text{La}_2\text{O}_3} \cdot V_{\text{La}_2\text{O}_3}}{M_{\text{La}_2\text{O}_3}} \cdot \frac{\rho_{\text{SiO}_2} \cdot V_{\text{SiO}_2}}{M_{\text{SiO}_2}} = \frac{5}{6} \quad (\text{Eq. III.2})$$

$$V = \frac{3}{4} \pi \left(\frac{D}{2} \right)^3 \quad (\text{Eq. III.3})$$

où,

M = masse molaire, en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$

ρ = masse volumique, en $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$

V = volume moyen des particules, en cm^{-3}

D = diamètre moyen des particules, en cm

Cela signifie que dans le cas de synthèses par voie solide le rapport molaire $\frac{n_{\text{La}_2\text{O}_3}}{n_{\text{SiO}_2}}$ doit être égal à 5/6 au niveau local dans l'intégralité du mélange. En considérant des particules parfaitement sphériques et connaissant ρ , M et D (tableau III.1), il est alors possible d'effectuer un calcul simple et rapide afin d'évaluer la taille idéale que devraient avoir les grains de silice par rapport aux grains d'oxyde de lanthane afin de respecter ces proportions. La taille idéale de d'oxyde de lanthane se fait selon l'égalité (eq. III.1, 2 et 3). Nous supposons que la configuration de particules de silice et d'oxyde de lanthane est la sphère idéale.

En partant de grains de silice de taille moyenne égale à 2,58 μm , il est possible de déduire un diamètre idéal des grains d'oxyde de lanthane de 2,91 μm . Ce calcul, certes très simpliste, permet de démontrer qu'à l'état brut, les grains d'oxyde de lanthane sont à peu près trois fois trop gros pour permettre de synthétiser l'apatite de manière optimale: ceci est aussi très probablement la principale origine de la grande quantité de phases secondaires observées en fin de synthèse.

Tableau III.1: Caractéristiques des poudres d'oxyde de lanthane et de silice

| Formule moléculaire | La_2O_3 | SiO_2 |
|--|-------------------------|----------------|
| masse volumique ρ ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$) | 6,51 | 2,33 |
| masse molaire M ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$) | 325,84 | 60,08 |
| diamètre moyen D (μm) | 8,93 | 2,58 |

En conséquence, un broyage de la poudre d'oxyde de lanthane est impératif pour commencer à optimiser le protocole de synthèse. Celui-ci est réalisé à l'aide d'un broyeur par attrition selon le protocole décrit au chapitre II.2.1.2. L'échantillon de référence de masse comprise entre 30 et 50 g est broyé dans de l'éthanol dans des jarres à l'aide d'un broyeur par attrition pendant 2 heures. Des prélèvements sont effectués et analysés par granulométrie laser afin d'observer l'évolution de la taille des grains d'oxyde de lanthane.

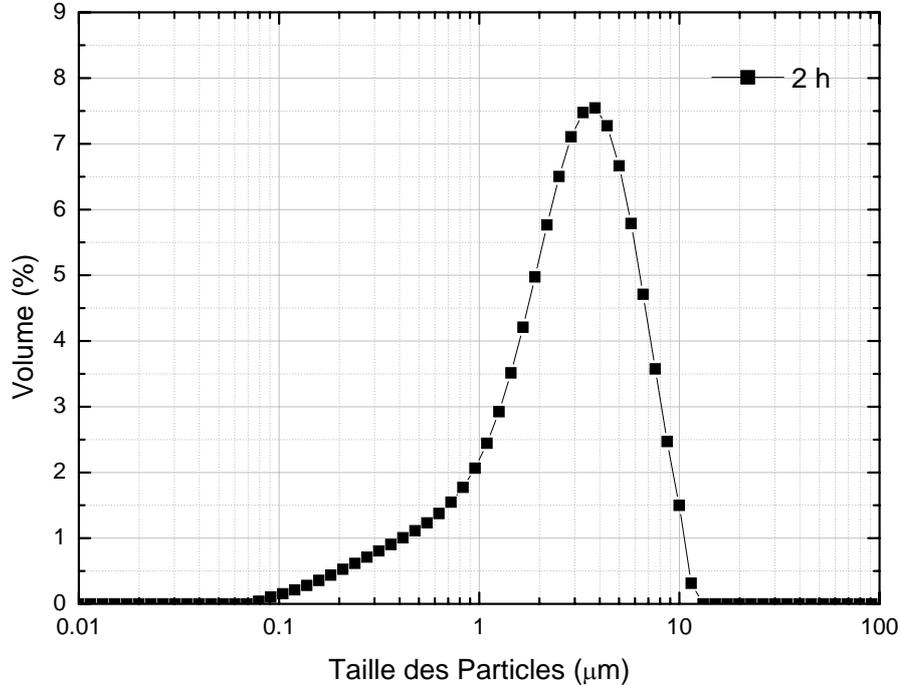


Figure III.4: Répartition granulométrique de la poudre d'oxyde de lanthane broyée 2 heures

La figure III.4 présente la répartition granulométrique de la poudre d'oxyde de lanthane après le broyage attrition: il ressort de ceci que le broyage agit principalement sur tous les grains. Le diamètre moyen des grains est passé de 8,9 à 3,1 µm. Les agglomérats de diamètre supérieur à 10 µm ont disparu. La répartition, tout en montrant une faible population aux alentours de 8,9 µm, présente une forte majorité de grains centrée autour de la moyenne. Le fait d'avoir préservé un minimum de largeur dans la distribution granulométrique peut être un atout pour synthétiser l'apatite de manière optimale, et ainsi permettre une amélioration du co-broyage.

III.2.1.2 La silice ou oxyde de silicium SiO₂

La silice est un composé chimique (dioxyde de silicium) et un minéral de formule SiO₂. La silice est très certainement l'oxyde le plus courant à la surface de la terre. C'est un matériau de base de l'industrie céramique, en particulier dans l'industrie verrière. Le verre de silice pure est un excellent isolant thermique, acoustique et électrique. Il présente un coefficient de dilatation thermique très faible, c'est un très bon diélectrique et il est transparent aux rayonnements ultraviolets. Sa propriété la plus remarquable est sans doute sa résistance très élevée aux attaques chimiques. Sa température de fusion est élevée (1710 °C). Dans cette étude nous avons utilisé de la silice amorphe comme précurseur pour le silicate de lanthane.

III.2.2 Co-broyage

Un broyage des réactifs est absolument nécessaire afin d'avoir un mélange suffisamment réactif, mais aussi pour maintenir au niveau local des proportions stœchiométriques aussi proches que possible de celles de l'apatite désirée. De plus, il serait relativement intéressant de donner au mélange une bonne homogénéité. Afin de jouer sur les deux tableaux, la meilleure solution semblerait être d'effectuer un co-broyage des réactifs. De plus, afin

d'éviter une pollution du broyeur par l'alumine, il ne faudra pas hésiter à sacrifier un peu de la qualité du broyage (en limitant sa durée).

Ainsi, un nouveau mélange est réalisé. Cette fois-ci l'homogénéisation n'est pas réalisée au turbulot, mais les réactifs sont directement placés dans la jarre en alumine. La quantité de réactifs est calculée afin de donner 50 g d'apatite. Le solvant utilisé est là aussi de l'éthanol (40 ml). Le co-broyage est ensuite effectué pendant 2 heures. Un rapide contrôle du mélange co-broyé est effectué par diffraction des rayons X: aucune pollution par l'alumine n'est détectée par cette technique, ce qui signifie que si elle a eu lieu, elle reste toutefois très faible.

Le mélange subit ensuite un traitement thermique. Au vu des analyses thermiques différentielles et thermogravimétriques, la réaction de synthèse de l'apatite semble s'effectuer uniquement pendant un palier prolongé à haute température. Le mélange subit ici directement une calcination de 20 heures à 1500 °C. La figure III.5 présente le diagramme de diffraction des rayons X réalisé sur la poudre ainsi préparée. La phase apatitique est cette fois-ci particulièrement prépondérante. Il ne reste aucune trace détectable des réactifs de départ. La phase secondaire $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ n'est pas détectée non plus. Par contre, même si la phase La_2SiO_5 est la seule phase secondaire détectée, elle semble s'être formée en quantité bien plus importante que lors des précédentes synthèses. L'obtention d'un mélange oxyapatite et La_2SiO_5 n'est pas surprenante et correspond aux phases prévues par le diagramme de phases (figure III.7).

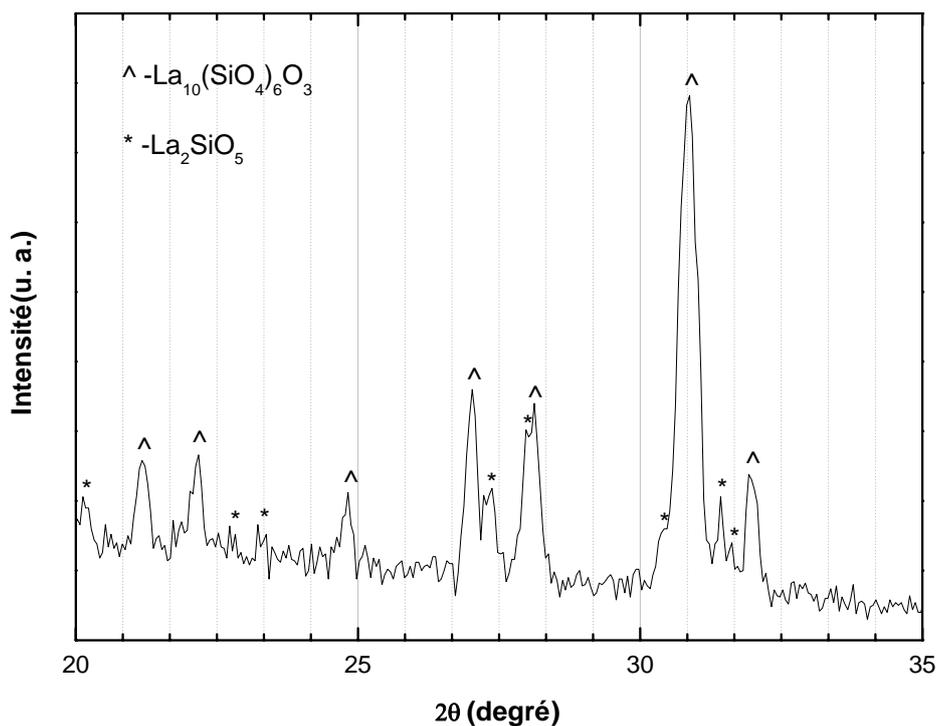


Figure III.5: Diagramme de diffraction des rayons X réalisé après calcination à 1500 °C pendant 20 heures d'un mélange co-broyé 2 heures

En effet, le co-broyage des réactifs permettant ici une meilleure homogénéisation du mélange favorise la formation de cette phase d'apatite. La durée du palier à 1500 °C étant relativement longue (20 heures), c'est probablement à ce moment là que se forme la phase La_2SiO_5 , qui peut être attribuée à une instabilité de l'apatite $\text{La}_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_3$ métastable à haute température.

Une analyse de la poudre par diffraction des rayons X montre que celle-ci n'a pas subi de pollution au cours du broyage (du moins aucune pollution détectable par cette technique). Ce point présente en effet une certaine importance, car une pollution par l'alumine est à proscrire pour l'application visée. En effet, une telle pollution est susceptible de conduire au cours d'un traitement thermique (frittage par exemple) à l'apparition de la phase LaAlO_3 en réagissant avec le lanthane. Cette phase, particulièrement isolante, est connue pour poser des problèmes dans le cas des SOFC actuelles où elle a tendance à se former au niveau de l'interface entre la cathode (manganite de lanthane) et l'électrolyte (silicate de lanthane).

III.2.3 Mise en forme

La poudre ainsi obtenue est séchée dans une étuve à 125 °C pendant plusieurs heures. Avant le frittage, le mélange est mise sous forme de pastilles de diamètre 30 mm et 10 mm d'épaisseur par pressage uniaxial. Les pastilles ont été pressées sous 4 tonne.cm⁻² durant 20 minutes dans un moule en acier. La densité géométrique à cru des pastilles varie de 55 à 60%. Ceci sera valable pour l'intégralité des échantillons de ce travail.

Les pastilles sont alors soumises à un traitement thermique à haute température appelé frittage, afin d'obtenir des céramiques denses pour les applications.

III.2.4 Optimisation du frittage

III.2.4.1 Frittage réactif

L'essai de frittage réactif sur des poudres de départ est un procédé qui nous permet d'évaluer l'aptitude au frittage des poudres et de suivre les phénomènes réactionnels. Nous pouvons donc connaître l'effet des paramètres au frittage et définir les conditions optimales de frittage (température, atmosphère, palier, ...).

Le frittage réactif consiste en la consolidation, la densification et la réaction par action de la chaleur d'un agglomérat granulaire plus ou moins compact avec ou sans fusion d'un de ses constituants. La microstructure des poudres compactées varie pendant cette opération. Une densification est caractérisée par une diminution de la porosité et une croissance de la taille des grains. Les propriétés mécaniques et physiques sont profondément modifiées au cours du frittage tendant à répondre finalement aux fonctions finales attendues.

Parmi toutes les variables reliées à la microstructure, les pores, la nature et la répartition des phases secondaires et les tailles de grains ont tous une influence plus ou moins grande sur les propriétés. L'effet de la porosité est généralement plus prononcé que l'effet d'une seconde phase ou de taille de grain, car appliquée à un pore, la propriété en question est nulle ou très faible (par exemple conductivité thermique ou élasticité). Lors de la fabrication de céramiques, il peut être parfois intéressant de conserver un certain degré de porosité (dans le cas où la porosité améliore la propriété recherchée). En général, on a intérêt à minimiser la porosité, afin d'améliorer par exemple la résistance à la rupture.

Lorsqu'on augmente la température de frittage, certaines propriétés s'améliorent (conductivité thermique ou électrique, propriétés élastiques) et atteignent ensuite un plateau au-delà duquel plus aucune amélioration n'est constatée. De même d'autres propriétés, surtout mécaniques, passent par un maximum puis se détériorent. Souvent, une combinaison de plusieurs effets antagonistes est l'origine de la modification observée: par exemple, diminution de porosité suivie de croissance granulaire. Comme la porosité, au même titre qu'une seconde phase, est susceptible de limiter la croissance granulaire, celle-ci est empêchée tant que la porosité n'est pas réduite à un certain niveau. Ce niveau dépend de la poudre initiale (distribution de tailles), de la mise en forme (porosité initiale) et des paramètres de frittage (temps, température). Lors de la croissance granulaire, la porosité intergranulaire peut devenir intra-granulaire. Dans ce cas, il est souvent plus difficile de la résorber complètement (cinétiques de diffusions différentes).

Dans l'optique d'une exploitation industrielle du matériau, la densification de celui-ci par frittage naturel sous air se révèle être la méthode la moins onéreuse. C'est pourquoi ce paragraphe propose l'optimisation des conditions de frittage, ainsi que leurs répercussions sur la propriété du matériau.

Cette brève étude constitue en fait un préliminaire à l'observation de l'impact de la microstructure sur les propriétés électriques du matériau fritté (observation dont les résultats sont présentés au chapitre suivant).

III.2.4.2 Domaine de température et évolution des structures des poudres

La formation de l'oxyapatite $\text{La}_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_3$ est attribuée à la taille moyenne des grains des poudres départ et la présence d'agglomérats de grains. Pour quantifier l'effet de la température de frittage sur la microstructure des poudres, la température de frittage de plusieurs domaines a été utilisée allant de 1000 °C à 1300 °C. La figure III.6 montre les structures des poudres frittées à 1000 °C, 1100 °C, 1200 °C et 1300 °C pendant 20 heures. Il peut être observé que la taille des grains change avec la température de frittage. Quand la température augmente, la taille des grains tend à augmenter. A 1000 °C, la taille des grains est d'environ 1 µm et augmente jusqu'à 6 µm après frittage à 1300 °C pendant 20 heures. Il peut être remarqué qu'à 1000 °C (figure III.6(a)), le processus de frittage commence: le cou entre les grains peut être observé. La faible température (1100 °C) correspond à l'élimination de l'intra-agglomérat pores de différentes tailles de grain alors que la haute température (1300 °C) est attribuée à l'inter-agglomérat pores enlèvement, à la suite de la réorganisation des particules. Les poudres de départ ont subi deux étapes de frittage jusqu'à 1300 °C. En effet, une rapide augmentation de la croissance des grains à haute température montre que l'intra-agglomération et l'inter-agglomérat de la partie pores one été éliminés, ce qui améliore la stabilité thermique de l'apatite $\text{La}_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_3$ métastable. Alors que le cou entre les particules augmente et peu à peu disparaître (figure III.6(b)), et l'intra-agglomérat pores ont été éliminés (figure III.6(c)). La présente étude sur les poudres de départ démontre l'importance de la situation interne dans les grains sur la température de frittage.

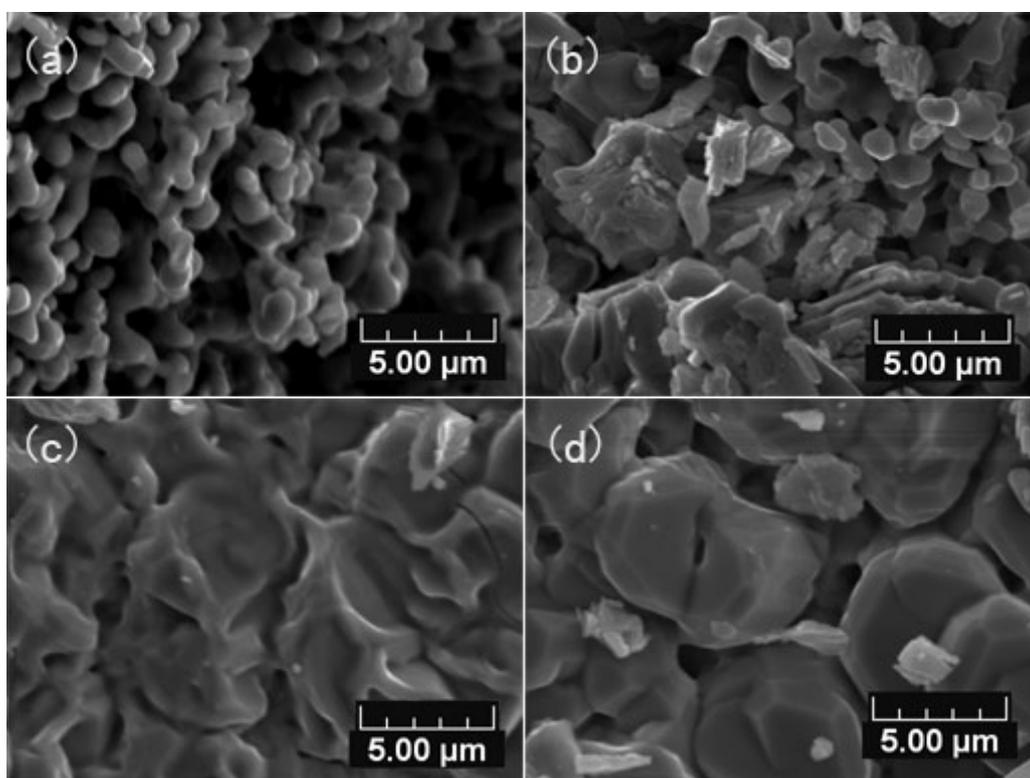


Figure III.6: Images MEB en fracture de $\text{La}_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_3$ à des températures différentes. (a) 1000 °C, (b) 1100 °C, (c) 1200 °C, et (d) 1300 °C pendant 20 heures

L'obtention d'une oxyapatite silicatée par voie solide nécessite des températures de synthèse relativement élevées (ici > 1300 °C). La température de frittage sera donc élevée. La littérature est, là encore, relativement évasive quant au cycle de frittage à appliquer à ce type de composé. La plupart des auteurs préconisent des températures généralement supérieures à 1650 °C avec des durées très variables [3, 9, 10, 29].

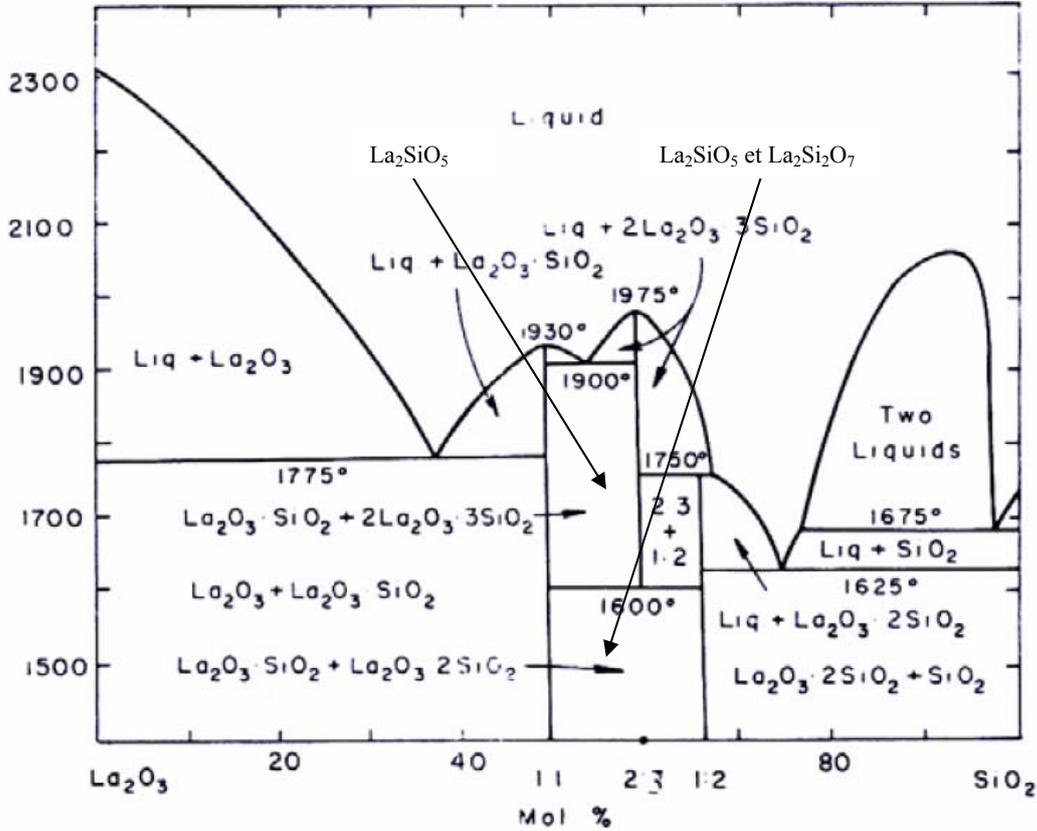


Figure III.7: Diagramme de phases du système La_2O_3/SiO_2

Les premiers essais effectués à des températures supérieures ou égales à 1300 °C pendant 20 heures sur des supports en zircone yttrée ont abouti dans tous les cas à une fusion des pastilles. Après observation du diagramme binaire La_2O_3/SiO_2 (figure III.7), il apparaît que les phases secondaires sont susceptibles de former deux des La_2SiO_5 et $La_2Si_2O_7$ en dessous de 1600 °C. Au dessus de 1600 °C, une seule phase La_2SiO_5 est présente. Par conséquent, un frittage pendant une durée prolongée à une température très proche de cette séparation (ici 1600 °C) peut s'envisager. Afin de mieux cerner l'influence de la température et de la durée du palier sur la formation d'oxyapatite $La_{10}(SiO_4)_6O_3$, plusieurs échantillons ont subi divers cycles thermiques de frittage.

III.2.5 Optimisation des cycles thermiques

III.2.5.1 Température des calcinations

Le choix des températures de frittage est relativement restreint. D'un côté, les auteurs précédents préconisent des températures de synthèse des échantillons généralement supérieures à 1650 °C. De l'autre, le paragraphe précédent montre la nécessité de dépasser la température minimale sous peine de ne pas provoquer de réaction entre les différents réactifs. En conséquence, quatre températures sont retenues pour cette étude : 1350 °C, 1450 °C, 1550 °C et 1650 °C (avec des paliers de 20 heures).

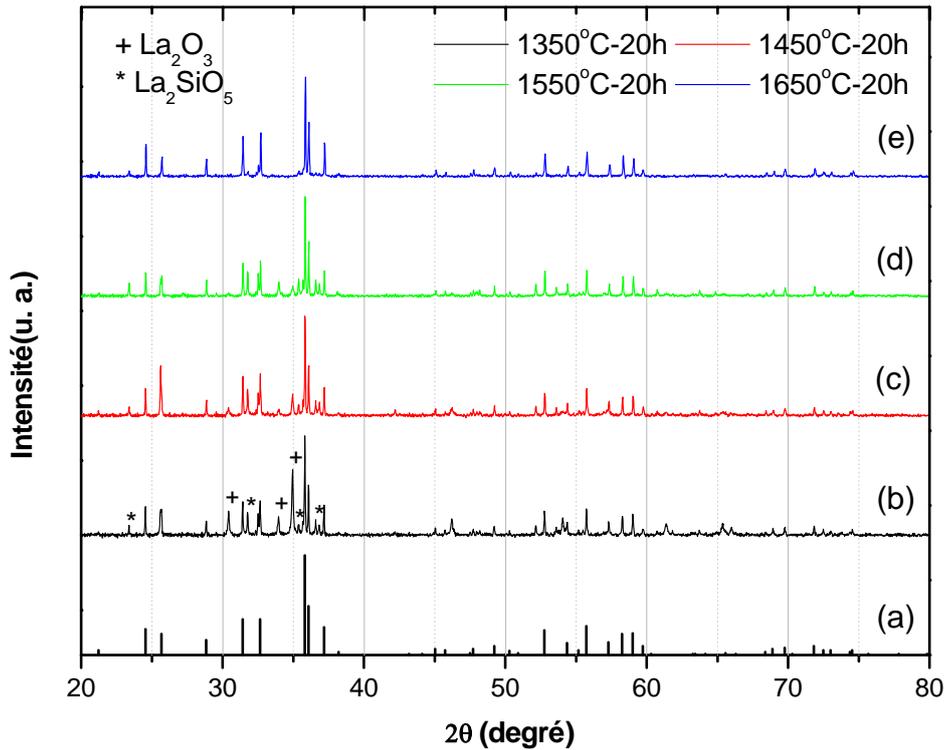


Figure III.8: Diagrammes de diffraction des rayons X de l'oxyapatite $La_{10}(SiO_4)_6O_3$ frittée à 1350 °C (b), 1450 °C (c), 1550 °C (d), et 1650 °C (e) pendant 20 heures par rapport à (a) le JCPDF (00-053-0291) fichier en $La_{10}(SiO_4)_6O_3$

Un frittage optimal serait probablement obtenu en appliquant des températures supérieures comprises entre 1350 °C et 1650 °C pour des temps de 20 heures. Comme précédemment, le spectre de diffraction des rayons X réalisé après cette série de frittage de 1350 °C à 1650 °C (figure III.8) montre bien que la synthèse des deux phases $La_{10}(SiO_4)_6O_3$ et La_2SiO_5 est observée. Le pic caractéristique de l'oxyapatite a vu son intensité augmenter au détriment de ceux de La_2O_3 et La_2SiO_5 . Ce dernier n'a pourtant pas été totalement consommé, une quantité non négligeable étant encore détectable jusqu'à 1650 °C. Le résultat le plus important de cet essai est que l'oxyapatite $La_{10}(SiO_4)_6O_3$ est bien formée aux températures supérieures ou égales à 1550 °C.

III.2.5.2 Durée des calcinations et double frittage

20 heures de calcination à 1650 °C semblent suffire pour former l'apatite $La_{10}(SiO_4)_6O_3$. L'étape intermédiaire d'optimisation du protocole va consister à fractionner ces 20 heures de calcination en deux calcinations à 1550 °C et 1650 °C, avec un frittage de 8 heures. Un deuxième co-broyage (réalisé dans les mêmes conditions que le premier) sera intercalé afin de ré-homogénéiser le mélange et d'augmenter sa réactivité (augmentation de la surface spécifique). La figure III.9 présente les diagrammes de diffraction des rayons X réalisés après chacune de ces calcinations.

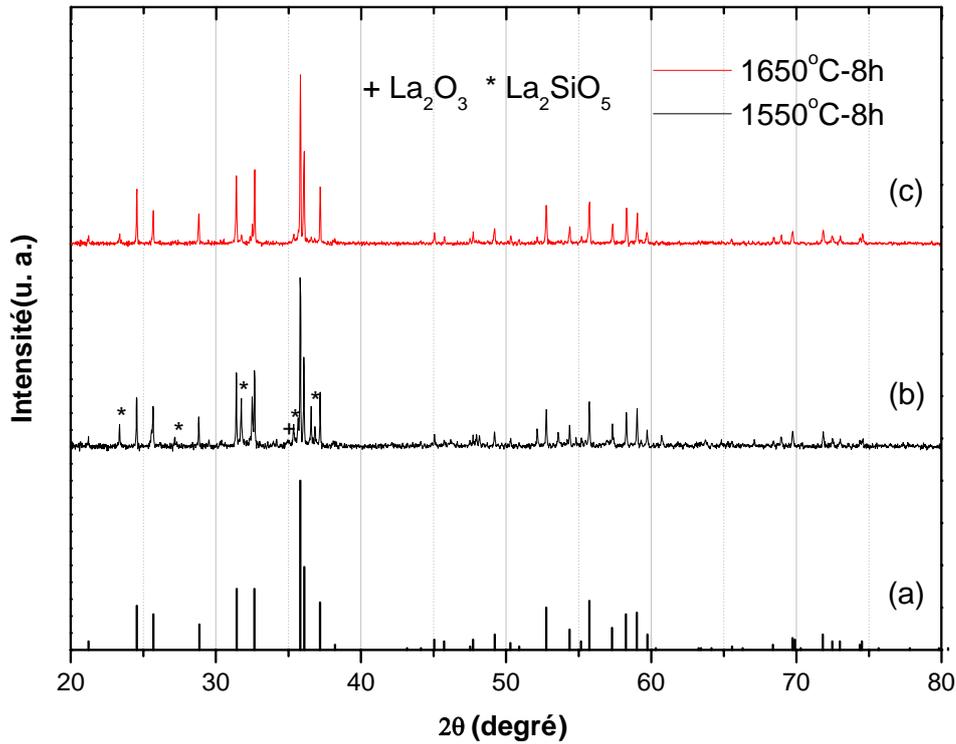


Figure III.9: Diagrammes de diffraction des rayons X réalisés après une calcination à 1550 °C (b), et deux calcinations à 1650 °C avec broyage intermédiaire (c) par rapport à (a) le JCPDF (00-053-0291) fichier en $La_{10}(SiO_4)_6O_3$

La figure III.9 fait particulièrement bien ressortir l'utilité des deux co-broyages. Le mélange de départ possède une surface spécifique relativement intéressante pour permettre la synthèse de l'apatite dès la première calcination. Cependant, la première calcination à 1550 °C fait chuter la surface spécifique. De gros agglomérats sont apparus. Le deuxième broyage permet donc de faire disparaître ces agglomérats et redonne une surface spécifique plus favorable pour la suite de la synthèse.

Les diffractogrammes de la figure III.9 permettent de constater que la phase apatitique est prépondérante dès la fin du premier cycle thermique (b). Une petite quantité d'oxyde de lanthane est encore décelable. La phase secondaire La_2SiO_5 est également apparue en petite quantité. Lors de la deuxième calcination (c), les réactifs ont été consommés en quasi-totalité (seul le pic (101) de l'oxyde de lanthane semble légèrement se détacher du bruit de fond vers $2\theta = 34,9^\circ$). L'intensité des pics de La_2SiO_5 est parfaitement comparable à ceux issus de la première calcination et reste relativement faible. Enfin, il est important de noter que dans chacun des deux cas, aucun pic relatif à une quelconque pollution due à l'alumine du broyeur n'est remarqué.

Ainsi, le fait de fractionner les cycles thermiques et d'y inclure un broyage intermédiaire a bel et bien permis d'obtenir une apatite mieux définie, moins polluée par des phases secondaires. L'optimisation de ce protocole montre qu'il est possible d'obtenir la phase apatitique par voie solide, sous réserve de prendre certaines précautions afin de préserver la réactivité du mélange. La multiplication des alternances broyage/calcination pourrait probablement améliorer encore la pureté et la morphologie de la poudre. La suite de ces travaux impliquant un grand nombre de synthèse, seules deux alternances seront conservées.

III.2.6 Discussion sur le mécanisme de formation des phases secondaires La_2SiO_5 et $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$

Comme l'ont montré les paragraphes précédents, la synthèse à haute température de l'oxyapatite $\text{La}_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_3$ à partir d'oxyde de lanthane et de silice conduit à la formation de deux phases secondaires contenant du lanthane et du silicium, à savoir La_2SiO_5 et $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. D'après les caractérisations par diffraction des rayons X, réalisées lors des différents essais de synthèses précédents, La_2SiO_5 semble se former dans les premiers instants de la réaction, puis reste présente quelle que soit la durée du cycle thermique. Par contre, $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ n'apparaît que faiblement dans le processus de frittage à haute température (1600 °C). Ce paragraphe a pour but d'essayer de comprendre les phénomènes régissant la formation puis la persistance (ou la disparition) de ces phases.

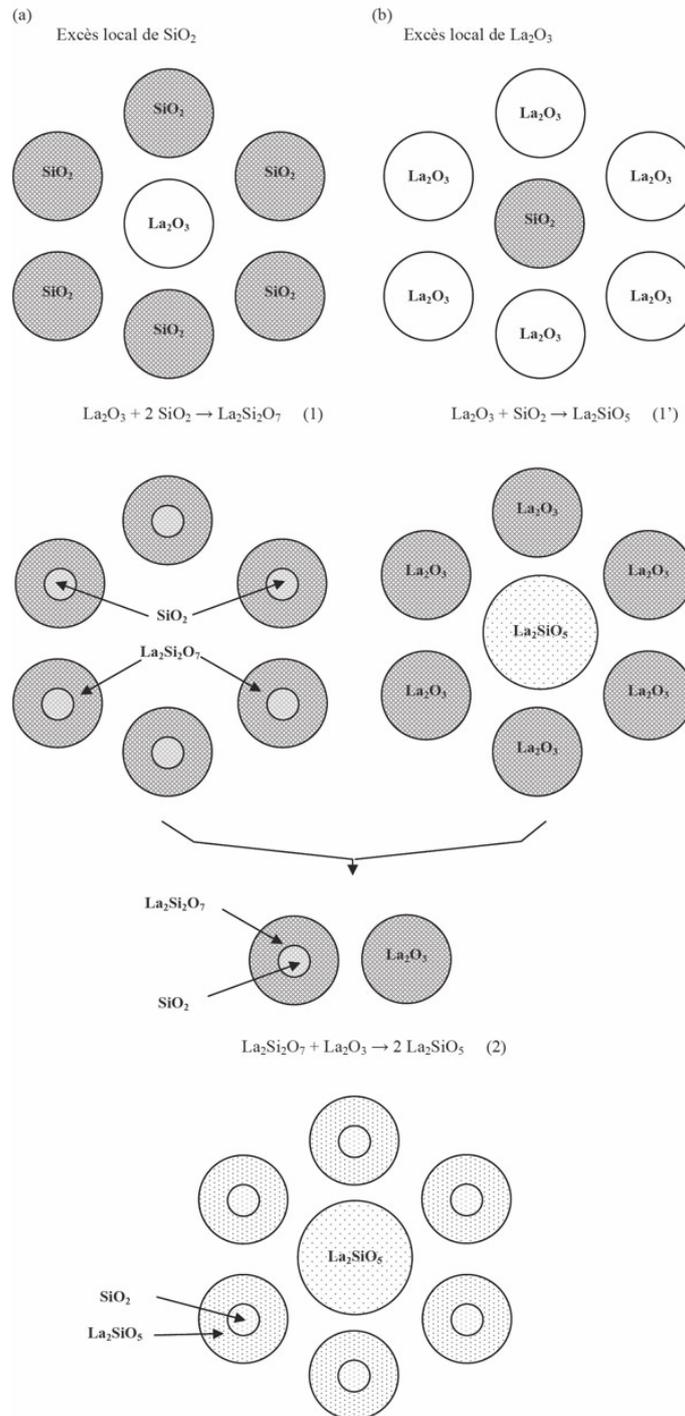


Figure III.10: Mécanisme réactionnel proposé dans le cas d'un excès local de l'un ou l'autre des réactifs

Chapitre III. Synthèse et frittage de poudre d'apatite

Si on se réfère au diagramme de phases binaire $\text{La}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ de la figure III.7, le mélange correspondant à la stoechiométrie de la réaction de synthèse ($5 \text{La}_2\text{O}_3 + 6 \text{SiO}_2 \rightarrow \text{La}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$) implique des proportions en moles de 45,45% d'oxyde de lanthane et 54,55% de silice. A 1550 °C, on se trouve dans le domaine noté $\text{La}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2 + \text{La}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ (à savoir La_2SiO_5 et $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$). Ce diagramme datant de 1962, la phase apatitique n'y est pas répertoriée. Le rapport La/Si de l'apatite est égal à $5/3 = 1,667$. Celui de La_2SiO_5 est égal à 2, et celui de $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ est égal à 1. En conséquence, par rapport à l'apatite, La_2SiO_5 est une phase excédentaire en lanthane, et $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ est excédentaire en silicium. On peut donc penser que l'une ou l'autre de ces phases se formera si localement la composition se trouve avec un léger excès d'oxyde de lanthane ou de silice par rapport à la stoechiométrie censée donner l'apatite.

La figure III.10 illustre les mécanismes réactionnels possibles dans l'une ou l'autre de ces configurations. Considérons en première hypothèse que lorsque l'énergie apportée par la température de calcination est suffisante, il y a réaction par dissolution de l'oxyde de lanthane dans la silice.

Dans le cas d'un excès local de silice (a), on a donc dissolution complète d'un grain d'oxyde de lanthane dans les grains de silice environnants selon la réaction (1): $\text{La}_2\text{O}_3 + 2 \text{SiO}_2 \rightarrow \text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. Le grain d'oxyde de lanthane se trouve donc entièrement consommé par la réaction et laisse un vide. Le silicate de lanthane formé est ainsi localisé à la surface des grains de silice, dont l'excès reste confiné au coeur des grains.

Si c'est l'oxyde de lanthane qui est en excès (b), la phase secondaire excédentaire en silicium se forme selon la réaction (1'): $\text{La}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{La}_2\text{SiO}_5$. Les grains d'oxyde de lanthane voient leur dimension réduite de par leur participation à la réaction. Le grain de silice est totalement converti en La_2SiO_5 .

Ces deux réactions se passent simultanément, selon les hétérogénéités locales du mélange. On peut également imaginer que si le traitement thermique se prolonge, les produits des réactions précédentes (grains de SiO_2 «enrobés» de $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ et grains de La_2O_3 restant après consommation de la silice de la réaction (1')) sont susceptibles de se retrouver suffisamment proches les uns des autres pour permettre une réaction enrichissant la phase secondaire déficitaire en lanthane selon la réaction (2): $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7 + \text{La}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{La}_2\text{SiO}_5$.

La présence de zones d'hétérogénéité dans le mélange conduirait donc (avec des traitements thermiques suffisamment longs pour le permettre) à deux types de grains comportant la même phase secondaire:

- des grains massifs de La_2SiO_5 issus de la consommation totale de grains de silice en présence d'un excès d'oxyde de lanthane.
- des grains de silice isolés des autres phases du mélange par une couche de La_2SiO_5 , elle-même issue d'un enrichissement en lanthane de la phase $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ formée par la présence d'un excès de silice autour d'un grain d'oxyde de lanthane.

Le mécanisme réactionnel décrit ici semble bien correspondre aux phénomènes observés par diffraction des rayons X, à savoir la formation simultanée des deux phases secondaires pour les cycles thermiques les plus courts, puis disparition de l'une d'entre elles quand les cycles se prolongent. De plus, une autre conséquence de ce mécanisme est de laisser une petite quantité de silice au cœur de certains grains en fin de réaction.

L'hypothèse de départ de ce raisonnement est de considérer que les réactions se font par dissolution de l'oxyde de lanthane dans la silice. Un schéma parallèle peut être suivi en supposant l'inverse (dissolution de la silice dans l'oxyde de lanthane). Dans ce cas, le résultat du mécanisme amènerait à l'inverse de ce qui est observé et détaillé ci-dessus: La_2SiO_5 tendrait à disparaître au profit de $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, donnant au final des grains de $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ et des grains constitués d'un coeur d'oxyde de lanthane «enrobé» dans $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. Ceci ne correspond pas aux observations expérimentales décrites précédemment.

Quoiqu'il en soit, la formation de phases de stœchiométrie différant de celle désirée est avant tout due à des hétérogénéités du mélange réactionnel. Cet aspect est le premier inconvénient des synthèses par voie solide. La qualité du mélange de départ reste donc un paramètre essentiel, et le co-broyage des réactifs est donc obligatoire, malgré les risques de pollution des poudres encourus.

III.3 Bilan

La voie solide a été choisie pour synthétiser des apatites silicatées telles $\text{La}_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_3$: cette méthode de synthèse simple et rapide demande cependant le respect de certaines précautions. Le but est ici d'obtenir des échantillons:

- dont la formulation réelle soit la plus proche possible de celle désirée
- dont la pureté soit la plus grande possible afin de s'affranchir de l'influence des phases secondaires, notamment lors de l'étude des propriétés électriques
- dont la frittabilité soit la meilleure possible afin de stabiliser au mieux le matériau (l'électrolyte d'une SOFC est théoriquement parfaitement stable)

Chacune des étapes du protocole optimisé présenté figure III.11 vise à respecter ces trois points.

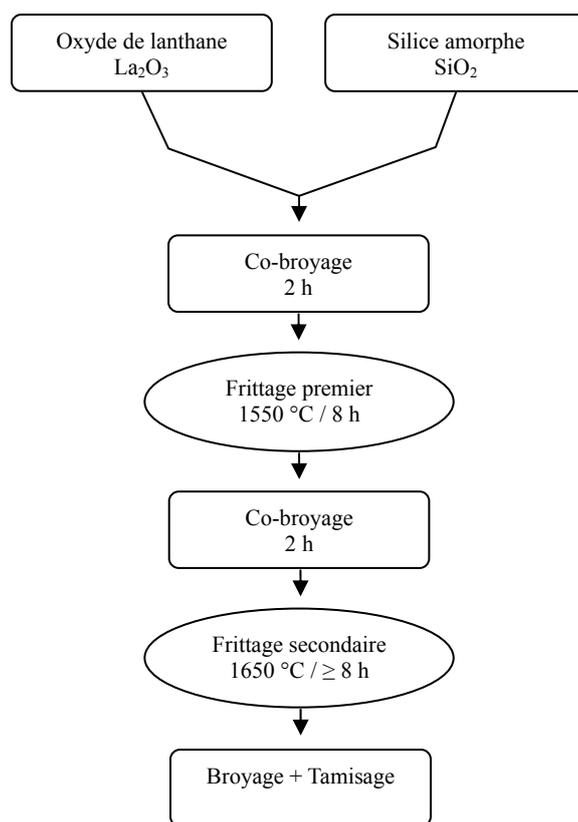


Figure III.11: Protocole optimisé de synthèse de l'apatite $\text{La}_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_3$

L'utilisation de l'oxyde de lanthane brut permet de préserver sa réactivité. L'évaluation de son taux d'hydratation par thermogravimétrie semble être le meilleur moyen d'effectuer une pesée précise de ce réactif.

Le co-broyage des réactifs permet d'assurer une homogénéisation suffisamment efficace du mélange réactionnel tout en limitant la pollution de ce dernier. Le fractionnement de la calcination à haute température avec broyage intermédiaire permet de maintenir la réactivité des poudres en cours de synthèse. Une bonne homogénéisation

associée à une réduction de la taille des grains permet aussi de limiter la formation de phases secondaires indésirables. L'utilisation de cycles thermiques longs permet une transformation optimale des réactifs et de la phase secondaire (La_2SiO_5) en apatite, mais le silicate de lanthane La_2SiO_5 semble ne pouvoir être totalement éliminé une fois formé.

Le broyage attrition en fin de synthèse confère à la poudre une meilleure frittabilité.

Il faut toutefois noter que la phase synthétisée doit correspondre à la formulation $\text{La}_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_3$. Cependant, la diffraction des rayons X a permis de révéler la présence d'une quantité certes limitée mais non négligeable de la phase secondaire La_2SiO_5 . De plus, il reste quelques traces d'oxyde de lanthane n'ayant pas réagi. Malgré le soin apporté quant à la quantité de réactifs pesée et l'optimisation de chaque étape du protocole de synthèse, la présence de ces phases secondaires et de réactifs résiduels, même en très faibles quantités peut laisser penser que l'apatite formée n'a pas exactement la stœchiométrie désirée. L'écart est probablement négligeable, mais il est quasi certain que le composé formé a une stœchiométrie un peu différente de la formule théorique.

Références bibliographiques du Chapitre III

- [1] Arikawa H, Nishiguchi H, Ishihara T, Takita Y. Oxide ion conductivity in Sr-doped $\text{La}_{10}\text{Ge}_6\text{O}_{27}$ apatite oxide. *Solid State Ionics* 2000;136:31.
- [2] Chefi S, Madani A, Boussetta H, Roux C, Hammou A. Electrical properties of Al-doped oxyapatites at intermediate temperature. *Journal of Power Sources* 2008;177:464.
- [3] Abram EJ, Sinclair DC, West AR. A novel enhancement of ionic conductivity in the cation-deficient apatite $\text{La}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{-2}$. *Journal of Materials Chemistry* 2001;11:1978.
- [4] Kovalevsky AV, Marques FMB, Kharton VV, Maxim F, Frade JR. Silica-scavenging effect in zirconia electrolytes: assessment of lanthanum silicate formation. *Ionics* 2006;12:179.
- [5] Najib A, Sansom JEH, Tolchard JR, Slater PR, Islam MS. Doping strategies to optimise the oxide ion conductivity in apatite-type ionic conductors. *Dalton Transactions* 2004:3106.
- [6] Nakayama S, Higuchi Y, Kondo Y, Sakamoto M. Effects of cation- or oxide ion-defect on conductivities of apatite-type La-Ge-O system ceramics. *Solid State Ionics* 2004;170:219.
- [7] Yoshioka H. Oxide ionic conductivity of apatite-type lanthanum silicates. *Journal of Alloys and Compounds* 2006;408:649.
- [8] Nakayama S, Kageyama T, Aono H, Sadaoka Y. Ionic conductivity of lanthanoid silicates, $\text{Ln}_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_3$ (Ln = La, Nd, Sm, Gd, Dy, Y, Ho, Er and Yb). *Journal of Materials Chemistry* 1995;5:1801.
- [9] Nakayama S, Sakamoto M. Electrical properties of new type high oxide ionic conductor $\text{RE}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$ (RE = La, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy). *Journal of the European Ceramic Society* 1998;18:1413.
- [10] Nakayama S, Sakamoto M, Higuchi M, Kodaira K, Sato M, Kakita S, Suzuki T, Itoh K. Oxide ionic conductivity of apatite type $\text{Nd}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{-2}$ single crystal. *Journal of the European Ceramic Society* 1999;19:507.
- [11] Kolitsch U, Seifert HJ, Aldinger F. The Identity of Monoclinic La_2O_3 and Monoclinic Pr_2O_3 with $\text{La}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ and $\text{Pr}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$, Respectively. *Journal of Solid State Chemistry* 1995;120:38.
- [12] Leon-Reina L, Losilla ER, Martinez-Lara M, Bruque S, Llobet A, Sheptyakov DV, Aranda MAG. Interstitial oxygen in oxygen-stoichiometric apatites. *Journal of Materials Chemistry* 2005;15:2489.
- [13] Leon-Reina L, Losilla ER, Martinez-Lara M, Martin-Sedeno MC, Bruque S, Nunez P, Sheptyakov DV, Aranda MAG. High oxide ion conductivity in Al-doped germanium oxyapatite. *Chemistry of Materials* 2005;17:596.
- [14] McFarlane J, Barth S, Swaffer M, Sansom JEH, Slater PR. Synthesis and conductivities of the apatite-type systems $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{MyO}_{26}$ (M=Co, Fe, Mn) and $\text{La}_8\text{Mn}_2\text{Si}_6\text{O}_{26}$. *Ionics* 2002;8:149.
- [15] Pivak YV, Kharton VV, Naumovich EN, Frade JR, Marques FMB. Ionic and electronic transport in $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{SiO}_9$ -based materials. *Journal of Solid State Chemistry* 2007;180:1259.
- [16] Pivak YV, Kharton VV, Yaremchenko AA, Yakovlev SO, Kovalevsky AV, Frade JR, Marques FMB.

Phase relationships and transport in Ti-, Ce- and Zr-substituted lanthanum silicate systems. *Journal of the European Ceramic Society* 2007;27:2445.

[17] Wickleder MS. Inorganic lanthanide compounds with complex anions. *Chemical Reviews* 2002;102:2011.

[18] Berastegui P, Hull S, Garcia FJG, Grins J. A structural investigation of La-2(GeO₄)O and alkaline-Earth-doped La-9.33(GeO₄)(6)O-2. *Journal of Solid State Chemistry* 2002;168:294.

[19] Okudera H, Masubuchi Y, Kikkawa S, Yoshiasa A. Structure of oxide ion-conducting lanthanum oxyapatite, La-9.33(SiO₄)(6)O-2. *Solid State Ionics* 2005;176:1473.

[20] Adachi GY, Imanaka N, Tamura S. Ionic conducting lanthanide oxides. *Chemical Reviews* 2002;102:2405.

[21] Rodriguez-Reyna E, Fuentes AF, Maczka M, Hanuza J, Boulahya K, Amador U. Facile synthesis, characterization and electrical properties of apatite-type lanthanum germanates. *Solid State Sciences* 2006;8:168.

[22] Panteix PJ, Julien I, Bernache-Assollant D, Abelard P. Synthesis and characterisation of oxide ions conductors with the apatite structure for intermediate temperature SOFC. *Euro Ceramics VIII, Pts 1-3* 2004;264-268:1177.

[23] Panteix PJ, Julien I, Bernache-Assollant D, Abelard P. Synthesis and characterization of oxide ions conductors with the apatite structure for intermediate temperature SOFC. *Materials Chemistry and Physics* 2006;95:313.

[24] Celerier S, Laberty C, Ansart F, Lenormand P, Stevens P. New chemical route based on sol-gel process for the synthesis of oxyapatite La_{9.33}Si₆O₂₆. *Ceramics International* 2006;32:271.

[25] Celerier S, Laberty-Robert C, Ansart F, Calmet C, Stevens P. Synthesis by sol-gel route of oxyapatite powders for dense ceramics: Applications as electrolytes for solid oxide fuel cells. *Journal of the European Ceramic Society* 2005;25:2665.

[26] Celerier S, Laberty-Robert C, Long JW, Pettigrew KA, Stroud RM, Rolison DR, Ansart F, Stevens P. Synthesis of La_{9.33}Si₆O₂₆ pore-solid nanoarchitectures via epoxide-driven sol-gel chemistry. *Advanced Materials* 2006;18:615.

[27] Tao SW, Irvine JTS. Synthesis and ionic conduction of apatite-type materials. *Ionics* 2000;6:389.

[28] Tao SW, Irvine JTS. Preparation and characterisation of apatite-type lanthanum silicates by a sol-gel process. *Materials Research Bulletin* 2001;36:1245.

[29] Sansom JEH, Richings D, Slater PR. A powder neutron diffraction study of the oxide-ion-conducting apatite-type phases, La_{9.33}Si₆O₂₆ and La₈Sr₂Si₆O₂₆. *Solid State Ionics* 2001;139:205.

[30] Tzvetkov G, Minkova N. Application of mechanochemical treatment to the synthesis of A- and G-forms of La₂Si₂O₇. *Solid State Ionics* 1999;116:241.

[31] Tzvetkov G, Minkova N. Mechanochemical stimulation of the synthesis of lanthanum oxyapatite. *Materials Letters* 1999;39:354.

[32] Rosynek MP, Magnuson DT. Preparation and characterization of catalytic lanthanum oxide. *Journal of Catalysis* 1977;46:402.

CHAPITRE IV

SYNTHÈSE DE DÉPÔTS D'APATITE

CHAPITRE IV

SYNTHESE DE DEPOTS D'APATITE

Au cours de ces 10 dernières années, les études expérimentales sur la projection plasma ont permis d'améliorer nos connaissances sur les phénomènes physicochimiques ayant lieu dans le jet du plasma, les interactions plasma/particules et les paramètres influençant l'élaboration des dépôts [1-14]. En dépit du nombre considérable d'études, la compréhension de certains des mécanismes impliqués reste encore limitée. La multitude de paramètres interdépendants (environ 60) nécessite un contrôle précis de chacune des étapes du procédé afin d'obtenir une bonne reproductibilité.

Après avoir étudié le choix des poudres de départ ainsi que celui des substrats utilisés, la réalisation de dépôts d'oxyapatite est entreprise. Ce chapitre a pour objectif la formation de dépôts possédant de bonnes propriétés de conductivité ionique. De nombreuses expériences sont menées afin d'apprécier l'influence des différents paramètres expérimentaux sur la qualité des dépôts épais.

Dans un premier temps, nous présenterons le choix des matériaux (poudre et substrat) sur les dépôts produits. En effet, dans le chapitre III, consacré à la synthèse des particules solides, nous avons montré l'importance de la poudre sur la stabilisation du dépôt.

Dans un deuxième temps, nous nous attacherons donc à présenter les matériaux sélectionnés (poudre et substrat), à exposer la méthodologie de choix des paramètres de projection, à décrire les dispositifs expérimentaux de synthèse des couches, puis à détailler les techniques de caractérisation des propriétés microstructurales et physico-chimiques des dépôts.

Dans un troisième temps, le but de l'étude étant de comprendre le rôle joué par la microstructure dans la conduction du courant électrique à travers le dépôt, il apparaît essentiel d'obtenir plusieurs microstructures différentes. Elles sont obtenues en faisant varier non seulement le type de poudres projetées, mais aussi les conditions de projection.

Après avoir réalisé un dépôt homogène, l'application d'un traitement thermique est nécessaire afin d'obtenir des couches présentant des propriétés de conductivité ionique honorables. Finalement, nous examinons l'influence de la température ainsi que la durée de recuit sur la microstructure des dépôts. Un traitement thermique optimal est ainsi déterminé.

IV.1 Matériaux

Dans le chapitre précédent, les processus de formation des dépôts ont été identifiés. Ils dépendent fortement de l'état thermocinétique des particules à l'impact lorsque les propriétés du substrat (température, état de surface, degré d'oxydation) sont contrôlées. Nous avons donc choisi de faire varier les caractéristiques des particules en vol (température, vitesse) en ajustant les conditions de projection afin d'obtenir des dépôts avec des différences significatives sur le plan microstructural. Des réactions de thermo-réduction et de réoxydation des poudres pouvant intervenir en vol, il convient également de déterminer les caractéristiques physico-chimiques du matériau après projection [15-18].

IV.1.1 Poudres

Dans le but d'élaborer des dépôts céramiques par projection, nous nous sommes focalisés au départ sur des poudres céramiques dont les propriétés thermo-physiques et physico-chimiques sont parfaitement connues. L'étude bibliographique montre que la composition chimique, la morphologie et la distribution granulométrique de la poudre jouent énormément sur son traitement thermique. En effet, les poudres céramiques par exemple,

présentent une faible conductivité thermique du fait de leurs caractéristiques intrinsèques. Selon leur mode d'élaboration, elles vont avoir une forme et une structure favorisant ou non leur traitement thermique. L'objectif étant d'obtenir un dépôt dense, ce qui signifie avoir des particules bien fondues lors de leur étalement, il a été choisi de travailler avec une poudre de faible granulométrie avec une structure relativement dense permettant un bon traitement thermique.

En outre, l'objectif final est l'obtention d'un très bon électrolyte réalisé par projection plasma. Ce matériau peut être soumis à des conditions d'utilisation très agressives. Il faut donc choisir un matériau à la fois projetable et présentant de bonnes propriétés. Les polymères, bien que très bons isolants, sont connus pour se charger en eau lorsqu'ils sont immergés, perdant ainsi leurs propriétés isolantes. En revanche, des matériaux céramiques, comme l'oxyapatite, sont à la fois de très bons isolants électriques et ont une grande stabilité chimique et mécanique (en usure ou en compression par exemple). Par conséquent, les poudres choisies pour ces travaux sont l'oxyapatite $\text{La}_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_3$ de granulométrie $\sim 25 \mu\text{m}$ synthétisées par frittage, dont les propriétés sont présentées dans le paragraphe suivant.

IV.1.2 Substrats

L'obtention de dépôts denses en projection plasma est essentiellement régie par le mode d'étalement des particules sur la surface à revêtir, ce qui conditionne le contact des particules étalées avec le substrat ou avec la couche préalablement déposée, c'est-à-dire le contact interlamellaire.

Deux types de matériau ont été choisis comme substrat afin de observer la microstructure et de mesurer les propriétés électriques.

IV.1.2.1 Obtentions de lamelles d'un dépôt

Dans le cas le plus simple, où l'on n'étudiait que les propriétés de l'ensemble du dépôt, les substrats utilisés étaient des tôles d'acier inoxydable AISI 316 L de dimension $10 \times 10 \times 3 \text{ mm}^3$. Hormis la première couche, toutes les lamelles du dépôt se sont étalées sur une surface chaude en oxyapatite constituée par les lamelles précédentes. Afin d'améliorer l'étalement des premières lamelles et pour accroître l'adhérence des dépôts, ces substrats ont été systématiquement préchauffés à l'aide de la torche plasma. Avant chaque projection, la torche plasma a exécuté 2 à 3 passes sans refroidissement pour préchauffer le substrat à une température allant de 200°C à 300°C (cette température dépend de la distance entre la torche et le substrat ainsi que de la puissance du plasma).

Pour les mesures de propriétés électriques, il est nécessaire que le dépôt reste adhérent sur le substrat. Afin d'accroître cette adhérence, les substrats ont été sablés juste avant projection avec du corindon de $300 \mu\text{m}$ de diamètre moyen. La rugosité du substrat permet un ancrage mécanique des premières lamelles. La différence de coefficient de dilatation entre le substrat ($\alpha = 17 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ pour l'inox 316 L) et le dépôt est source de contraintes au refroidissement. Celles-ci peuvent atteindre un niveau tel qu'un délaminage du dépôt peut se produire.

IV.1.2.2 Obtention de dépôts individuels

Lorsque l'on veut étudier plus précisément les lamelles, il est indispensable de pouvoir les observer individuellement. La nature et la rugosité du substrat influencent de manière notable l'étalement des gouttelettes. Afin d'évaluer correctement la qualité de cet étalement en fonction de divers paramètres, ces lamelles ont été projetées sur des substrats plans, polis à la pâte diamantée jusqu'au grade $1 \mu\text{m}$ ($R_a = 0,1 \mu\text{m}$).

De plus, notre objectif n'est pas d'étudier les propriétés des premières lamelles qui atteignent un substrat métallique mais celles qui constituent l'épaisseur du dépôt. Afin de se rapprocher le plus possible des conditions

de projection de ces lamelles, les substrats choisis sont des plaques d'alumine de dimension 10 x 10 x 3 mm³ chauffées à 300 °C. Ces plaques ont été percées à 0,5 mm de la surface pour permettre à un thermocouple de mesurer la température à cette distance.

Après projection, le substrat d'aluminium a été dissout à l'hydroxyde de sodium pour obtenir un dépôt de La₁₀(SiO₄)₆O₃ libre d'environ 500 µm d'épaisseur.

IV.2 Projection plasma

IV.2.1 Installation de projection

La projection plasma est un procédé couramment utilisé pour mettre en forme les céramiques. Son principe est fondé sur la fusion de poudres projetées afin de permettre leur étalement sur une pièce. Bien que les points de fusion des céramiques soient élevés, le seul pouvoir calorifique des plasmas permet d'atteindre une température suffisamment haute pour provoquer la fusion. Les matériaux obtenus présentent une microstructure très caractéristique.

Toutes les projections par plasma d'arc atmosphérique (APS: Atmospheric Plasma Spraying) ont été effectuées avec le système de projection SULZER METCO APS. La figure IV.1 présente le montage expérimental utilisé en mode APS pour déposer des lamelles et élaborer les dépôts.

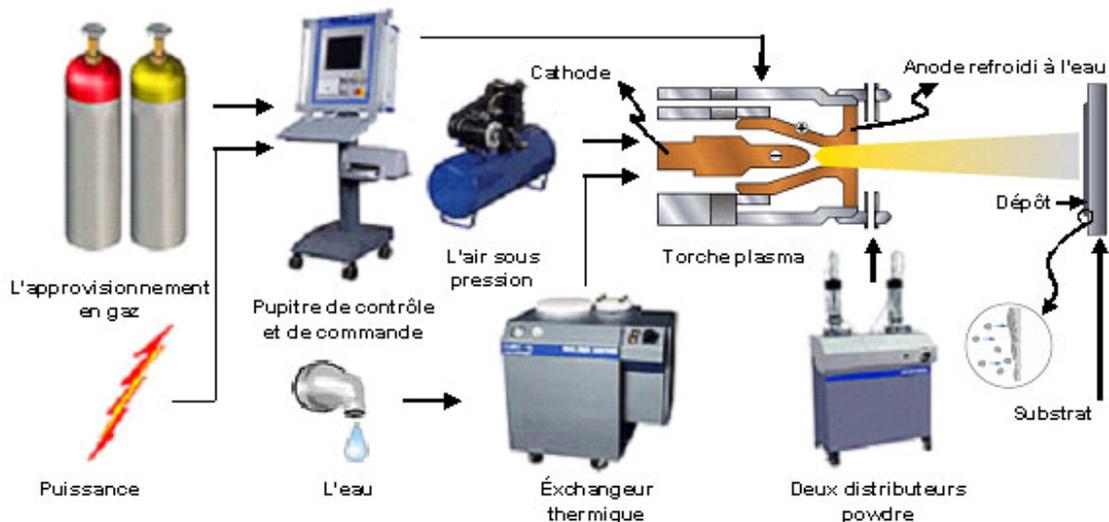


Figure IV.1: Photographie et schéma de l'APS

Un robot programmable à 6 axes et une table placés dans la cabine ont permis d'automatiser le déplacement de la torche de projection et d'élaborer des dépôts dans des conditions reproductibles et proches des conditions industrielles. La torche plasma utilisée est une torche classique, à plasma d'arc soufflé de 50 kW en courant continu (modèle F4-VB de Sulzer Metco avec un diamètre interne d'anode de 6 mm).

Durant la projection, l'atmosphère a été refroidie et recyclée en passant au travers de filtres et échangeurs de chaleur. En outre, le refroidissement du dépôt en cours de projection a été assuré par deux buses soufflant de l'air comprimé de part et d'autre de la torche plasma. La température du substrat est maintenue constante grâce à un refroidissement à l'air comprimé.

IV.2.2 Nature du plasma

En mode APS, nous avons utilisé un plasma binaire d'Ar/H₂ préconisé par le fabricant Sulzer Metco, qui est

également le plus couramment employé dans la bibliographie pour projeter de la céramique. Pateyron *et al.* [19] ont montré que l'utilisation de l'hydrogène en mélange avec l'argon permettait d'augmenter l'enthalpie et la conductivité thermique du plasma et ainsi améliorer les transferts thermiques plasma/particules.

En outre, les mélanges de gaz plasmagènes utilisés ici ont permis d'obtenir des plasmas avec des puissances utiles différentes et donc des pouvoirs chauffants différents, tous compatibles avec une torche classique. La composition de ces plasmas figure dans le tableau IV.1. Afin de limiter au maximum la dispersion des trajectoires des particules et d'avoir des vitesses de particules élevées au moment de l'injection, le diamètre interne des injecteurs a été est de 1,8 mm, tout comme dans le mode APS.

Les poudres sont entraînées jusqu'à l'injecteur à l'aide d'un gaz porteur (argon). Les débits de gaz porteurs ont été ajustés de façon à ce que la plus grande proportion possible des particules injectées dans le plasma atteigne le substrat avec le meilleur état de fusion possible. L'étude des trajectoires des particules effectuée par Vardelle *et al.* [20] ont conduit à définir une trajectoire moyenne idéale, c'est-à-dire où les vitesses et les températures des particules sont maximales. Cette trajectoire fait un angle de $3,5^\circ$ avec l'axe du dard et a été obtenue pour chaque poudre et chaque plasma en ajustant le débit de gaz porteur. Ces débits de gaz porteurs figurent dans le tableau IV.1.

IV.2.3 Essai préliminaire

Le laboratoire LERMPS possède une expérience très riche en projection des céramiques. Les conditions de base de projection pour ces types de poudres existent déjà, mais il faut faire certains ajustements pour l'adapter à nos poudres. Afin de vérifier les paramètres de projection et d'examiner la possibilité de former du silicate de lanthane par réaction des poudres dans le jet plasma, les premiers essais préliminaires ont été effectués.

IV.2.3.1 Paramètres expérimentaux

Pour l'obtention de dépôts d'oxyapatite en mode APS, le montage utilisé est très simple (figure IV.2). Les substrats en inox sont fixés verticalement sur un échantillon plan. La torche plasma effectue des cycles successifs composés de créneaux à pas constants de 2 mm, à une vitesse de 400 mm.s^{-1} et une distance de 80 mm en avant des substrats. Afin de permettre une croissance rapide du dépôt sans un chauffage excessif, le substrat est refroidi à l'air comprimé.

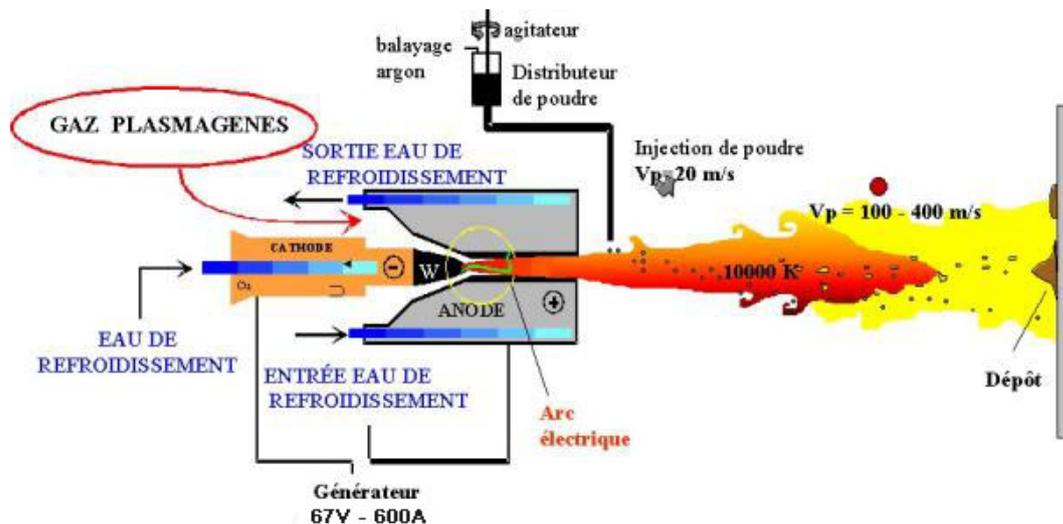


Figure IV.2: Schéma du montage utilisé pour l'obtention de dépôts d'oxyapatite sur des substrats en inox en mode APS

Le tableau IV.1 résume les différents paramètres de projection testés.

Tableau IV.1: Premiers paramètres de projection testés

| Poudre | La ₂ O ₃ + SiO ₂ |
|--|---|
| Débit volumique d'argon (l.min ⁻¹) | 35 |
| Débit volumique d'hydrogène (l.min ⁻¹) | 12 |
| Injecteur (mm) | 1,8 |
| Diamètre interne de tuyère droite (mm) | 6 |
| Tension (V) | 66,7 |
| Intensité du courant d'arc (A) | 600 |
| Puissance (kW) | 40 |
| Distance de projection (mm) | 80 |

La démarche expérimentale adoptée est la suivante. Dans une première approche, afin de baliser le domaine d'influence des différents paramètres, des conditions expérimentales variables ont été testées. Certains paramètres sont maintenus fixes tels que la nature de la poudre et sa granulométrie (en général de répartition granulométrique 20-60 µm), la tuyère classique à col droit de diamètre interne 6 mm avec une injection de poudre externe, le diamètre interne de l'injecteur de poudre (1,8 mm) et l'intensité du courant d'arc (600 A). Le mélange plasmagène choisi est un mélange de 35 l.min⁻¹ d'argon et de 12 l.min⁻¹ d'hydrogène, classiquement utilisé en mode APS pour la projection d'oxyapatite.

IV.2.3.2 Analyse microstructurale

Le dépôt a été bien formé après la projection, mais il a montré une fâcheuse tendance à retomber en poudre quelques jours due aux traces résiduelles d'oxyde de lanthane hygroscopique. C'est-à-dire que la réaction est limitée pendant la projection car le temps de séjour des particules dans le jet de plasma est trop court et les poudres en vol ne sont pas en contact.

La porosité est constituée de pores et de fissures. Ils sont interconnectés et forment un réseau tridimensionnel. Lorsque la porosité est reliée à la surface du dépôt, on parle de porosité ouverte car elle laisse pénétrer dans le revêtement le milieu environnant: l'air avec son humidité, l'eau lorsque le dépôt est immergé ou encore la résine d'imprégnation lors de la préparation métallographique. Le reste de la porosité est dite fermée; celle-ci restant remplie des gaz présents dans l'enceinte au moment de la projection (air et argon essentiellement).

Une observation précise de la surface des dépôts est nécessaire pour caractériser la microstructure et la porosité. La microscopie électronique à balayage (MEB) permet d'obtenir de meilleures images avec plus de détails. L'oxyapatite étant un matériau isolant, il faut prendre certaines précautions afin d'éviter que le matériau ne se charge trop sous le faisceau d'électrons. Un film d'Or ou de C de 4 nm, déposé sur les échantillons par pulvérisation cathodique ainsi que des contacts électriques entre les échantillons et la platine du MEB réalisés avec de la laque d'argent s'avèrent nécessaires. Le MEB utilisé est un JEOL JSM5800LV pour les observations courantes

La porosité totale des dépôts n'est pas visible en observant uniquement la surface. Le reste de la porosité (les fissures et les pores à l'intérieur des dépôts) ne peuvent être vus directement que sur les coupes. Pour cela les revêtements sont tout d'abord imprégnés par une résine époxy (EPOFIX de STRUERS) qui réticule à froid en 12 heures. L'imprégnation est réalisée sous vide avec une résine dégazée au préalable. Les dépôts imprégnés sont ensuite découpés avec une meule diamantée. Les coupes sont polies «miroir», d'abord avec du papier abrasif à grains SiC de grade 600 et 1200, puis avec des feutres chargés en pâte diamantée de grade 7, 3, et enfin 1 µm.

Entre chaque étape, les échantillons sont nettoyés par ultrasons dans un bain d'éthanol et séchés à l'air sec.

Au cours de nos travaux, la porosité est parfois visible lorsqu'elle est observée au MEB en mode «contraste chimique» par détection des électrons rétrodiffusés. La porosité remplie de résine ou vide apparaît noire et contraste avec l'oxyapatite qui est de couleur gris-clair. Ces images se prêtent bien à l'analyse d'image (figure IV.3).

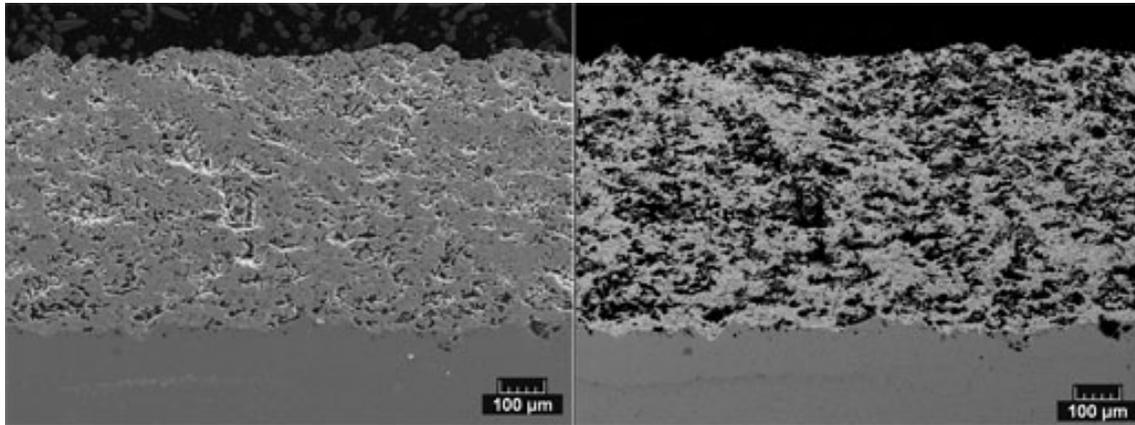


Figure IV.3: Micrographies MEB en coupe des revêtements d'oxyapatite

Pour les vues en coupe, afin de différencier le revêtement du substrat, l'image est réalisée en électrons rétrodiffusés, ce qui permet d'accroître le contraste et ainsi de différencier la nature des éléments présents ou d'estimer leur densité.

Sur la figure IV.3, nous pouvons observer que ces revêtements sont continus et homogènes. Sur la figure IV.3, on observe que la porosité est également présente au cœur du dépôt. Cette porosité est rédhibitoire pour un matériau d'électrolyte.

Ces taux de porosité ouverte et fermée ont été déterminés par la méthode par immersion dite des «3 pesées». Le solvant utilisé ici est le xylène car il mouille mieux les céramiques et donne des résultats plus fiables que l'eau même additionnée de tensioactifs. Ce mode de mesure de la porosité est fastidieux, assez peu précis (étant donné que la majeure partie (98 %) des masses mesurées sont relatives au substrat). En outre, il ne donne aucune information sur la nature de cette porosité: pores ou fissures interconnectées?

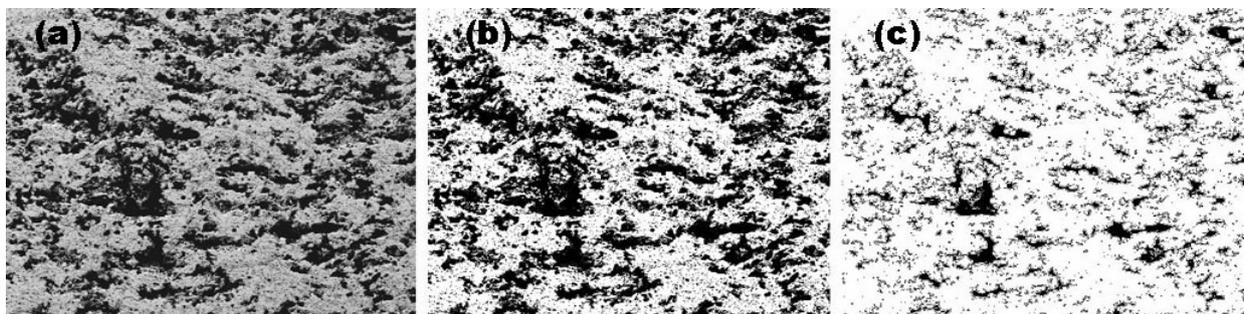


Figure IV.4: Processus d'analyse d'images de porosités étalées: (a) image MEB; (b) image seuillée et débruitée; (c) image finale

Afin d'obtenir une vision plus générale, une observation au MEB avec une détection des électrons rétrodiffusés permet d'obtenir une image volontairement très contrastée, exploitable par analyse d'image (figure IV.4(a)). Pour obtenir les informations morphologiques des dépôts, 10 images de 1024 x 768 pixels², avec 256 niveaux de gris,

prises au même grandissement ont subi une succession d'opérations de traitement réalisées avec le logiciel «Photoshop[®]» afin de différencier et quantifier les quantités de pores totales (pores et fissures) (figure IV.4(a)).

Pour cela, la détection des porosités s'effectue par seuillage de l'image, c'est-à-dire en ne retenant dans l'image que les pixels les plus sombres, qui correspondent au contour des pores. Les plus clairs correspondent aux contours qui chargent sous le faisceau d'électrons (figure IV.4(b)). Les petits objets parasites dont la taille est inférieure à 5 pixels sont ensuite éliminés. Enfin, les objets qui ne sont pas des pores (restrictions paramétriques, portant sur la taille et les formes des objets, choisies par l'opérateur) et les pores qui touchent les bords de l'image sont également écartés. Le résultat de ce traitement est une image binaire où les pores figurent en noir et l'oxyapatite en blanc (figure IV.4(c)). Le nombre de pixels noirs (176.853 pixels) divisé par le nombre total de pixels dans l'image (786.432 pixels) donne le taux de porosité global (22,5%). Dans toute l'étude, le nombre d'images choisies pour le traitement correspond au double du nombre minimum nécessaire pour que le facteur de confiance σ/m (où σ est l'écart type et m la moyenne) se stabilise et donc pour que la mesure soit reproductible. On peut comparer ces résultats aux mesures effectuées avec la «méthode des 3 pesées» (24%). Ils sont assez proches, ce qui laisse supposer que les deux méthodes sont fiables. Les valeurs obtenues par analyse d'images sont légèrement plus faibles. Cela peut être expliqué par le fait qu'un certain nombre de pores et de fissures sont trop petits pour être détectés ou sont de la même taille que le bruit, et ne sont donc pas pris en compte pour la mesure du taux de porosité. De plus, les pores de grande taille ont une plus forte probabilité de toucher un bord de l'image et donc d'être aussi éliminés. Une analyse statistique des différentes caractéristiques de ces pores a été effectuée en utilisant cette méthode dans le paragraphe suivant.

IV.2.4 Conclusion essentielle

Plusieurs conclusions peuvent être tirées à la suite de ces études préliminaires sur l'influence des paramètres expérimentaux.

- il est possible d'obtenir des phases de silicate de lanthane dans les dépôts en utilisant un mélange d'oxyde de lanthane et de silice lors de la projection APS, mais la réaction n'est pas suffisante.
- bien que nous obtenions le premier dépôt en APS, le revêtement possède une grande porosité. Nous avons besoin d'optimiser plus finement les paramètres expérimentaux.
- enfin, l'étude des microstructures des dépôts a confirmé l'importance des paramètres expérimentaux. Afin d'améliorer la qualité des dépôts, les résultats obtenus à l'air libre permettent d'envisager l'élaboration de dépôts denses par l'optimisation de la projection par plasma d'arc à pression atmosphérique.

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

IV.3 Optimisation des paramètres expérimentaux

Afin de synthétiser des dépôts denses et d'augmenter la vitesse des particules à l'impact en les conservant à une température supérieure à leur température de fusion, différentes voies ont été envisagées en utilisant une torche commerciale F4 VB fabriquée par Sulzer Metco [21]:

- la variation des poudres de départ
- la variation de la distance de projection
- l'augmentation du débit massique (ou débit volumique) du gaz plasmagène
- la variation de l'intensité du courant d'arc pour la fabrication des électrolytes

Le but est de préciser l'influence des différents paramètres expérimentaux sur les caractéristiques des dépôts [7], ainsi que sur la vitesse et les températures des particules à l'impact pour définir une zone d'influence des paramètres. Ceci permettra la définition de plans expérimentaux menant à l'optimisation des paramètres de projection.

La formation des dépôts est corrélée aux différents paramètres du procédé plasma. L'évolution des caractéristiques des poudres de départ, de même granulométrie mais avec différents procédés de mise en forme, sera d'abord présentée au paragraphe IV.3.1 puis sera suivie d'une discussion. Les paragraphes suivants concernent plus particulièrement les effets des autres facteurs tels que la distance de projection, le débit de gaz plasmagène et l'intensité de courant. Cette étude paramétrique a fait appel à des plans d'expérience.

IV.3.1 Poudre de départ

L'oxyapatite est un nouveau matériau peu onéreux et trop rarement décrit dans la bibliographie. Les impuretés présentes dans la céramique peuvent faire chuter de manière notable les propriétés électriques des dépôts. Le composé La_2O_3 , par exemple, apparaît souvent avec $\text{La}_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_3$ et peut réduire les propriétés mécaniques du dépôt. Il peut être conservé en cours de projection et changer la stœchiométrie du mélange. Les poudres retenues présentent donc toutes une très grande pureté.

IV.3.1.1 Poudre agglomérée avec de l'alcool polyvinylique (PVA)

Afin d'obtenir de meilleures microstructures que les essais préliminaire à paramètres de projection constants, les différentes poudres de départ ont été choisies.

Les poudres agglomérées avec PVA ont été obtenues par une méthode de mélange mécanique simple et ont été utilisées comme poudre de départ. Les hautes puretés des poudres de La_2O_3 et SiO_2 avec une stœchiométrie donnée ont été mélangées avec les montants appropriés d'alcool polyvinylique (10 wt.%). Les mélanges en résultants sont séchés puis calcinés à 250 °C dans l'air pendant 2,5 heures pour la formation de poudres agglomérées désirée. Les mélanges sont broyés et tamisés pour satisfaire une taille donnée des poudres de départ (~15 μm). L'ensemble du processus a été répété jusqu'à ce que les poudres aient la taille de grains et la densité recherchée.

Une observation par microscopie électronique à balayage (figure IV.5) confirme la taille moyenne de ces poudres mesurée par granulométrie laser (figure IV.6).

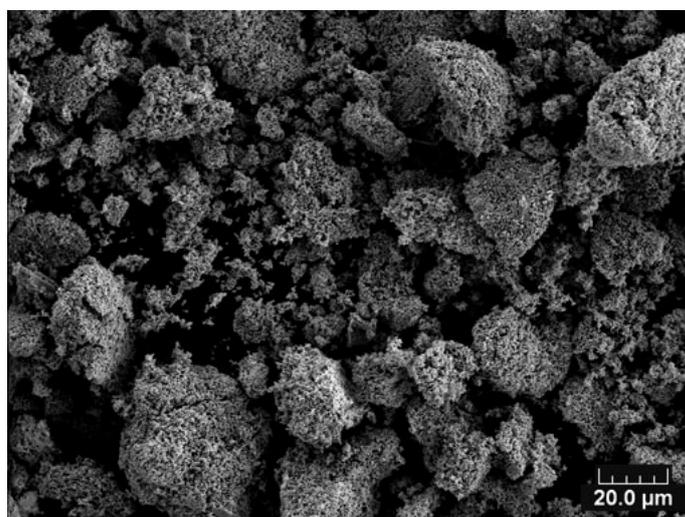


Figure IV.5: Micrographie MEB de la poudre agglomérée avec PVA

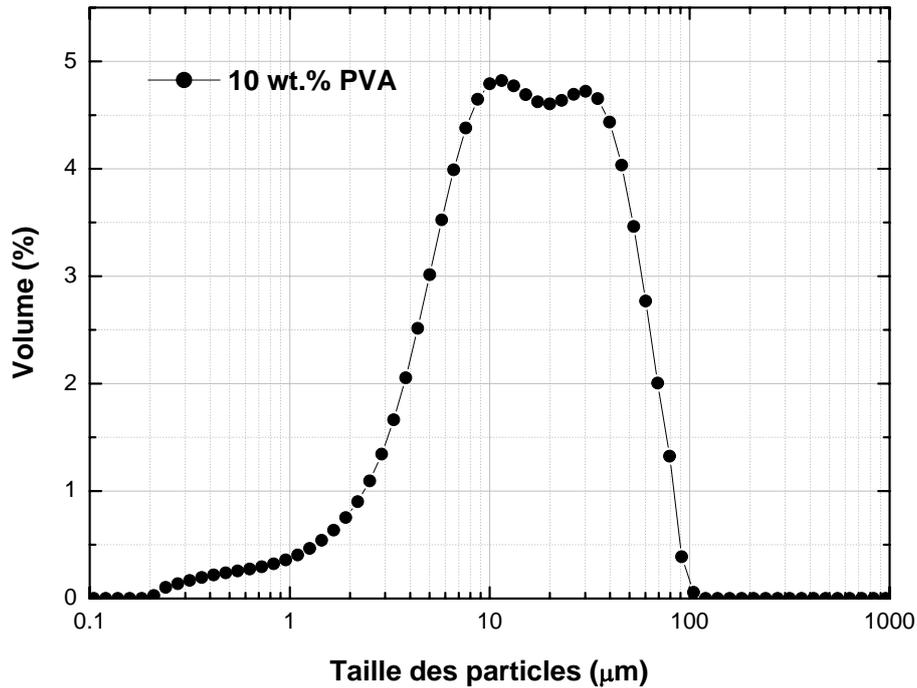


Figure IV.6: Diagramme de répartition granulométrique de poudres agglomérées avec PVA

Les micrographies des dépôts réalisées avec de particules agglomérées avec PVA (figure IV.5 et figure IV.6), déposés dans des conditions de projection identiques (tableau IV.2) sont données sur la figure IV.7.

Tableau IV.2: Paramètres de projection plasma pour les poudres agglomérées avec PVA

| Poudre départ | La ₂ O ₃ + SiO ₂ adhérentes avec PVA (10 wt.%) |
|--|---|
| Distance de projection (mm) | 80 |
| Tension (V) | 66,7 |
| Intensité de courant (A) | 600 |
| Débit de H ₂ (l.min ⁻¹) | 12 |
| Débit de Ar (l.min ⁻¹) | 35 |

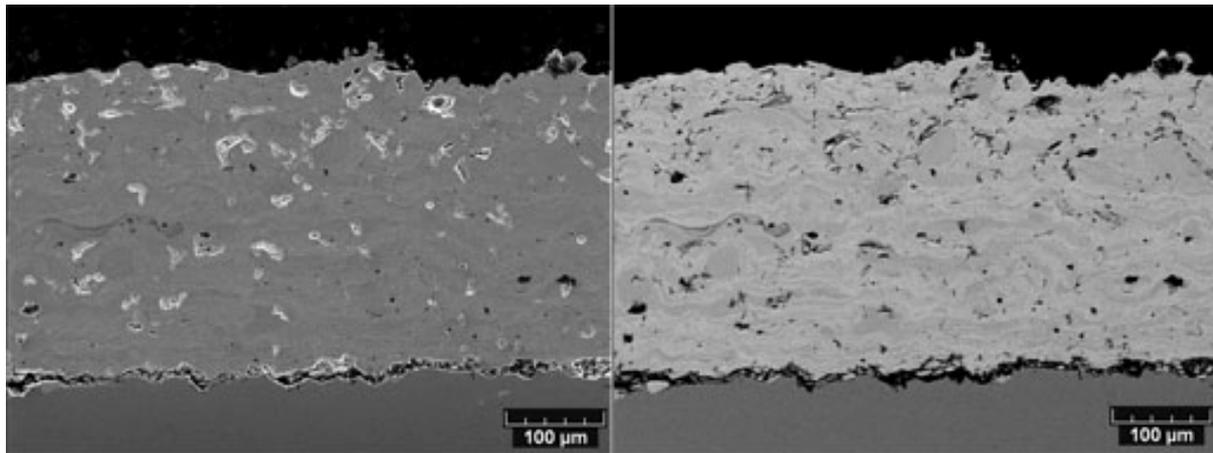


Figure IV.7: Micrographies MEB en coupe de revêtements d'oxyapatite projetés en utilisant les poudres agglomérées avec PVA

La figure IV.7 montre les images MEB en section de revêtements d'oxyapatite fabriqués par APS en utilisant les conditions usuelles résumées dans le tableau IV.2. La figure IV.7 montre que le revêtement formé à partir de poudres agglomérées avec PVA n'adhère pas bien au substrat et présente de nombreux pores de taille micronique. Au cours de la projection plasma, les poudres agglomérées avec PVA sont chauffées très rapidement jusqu'à leur température de fusion. Cela provoque leur éclatement lors de l'impact à grande vitesse et un mauvais étalement, donc un mauvais contact entre les lamelles ou entre le dépôt et le substrat.

Le même phénomène, comme celui des poudres mélangées, a été observé; le dépôt projeté retombe en poudre au bout de deux jours. Cela indique qu'un petit nombre de la phase d'oxyde de lanthane résiduelle existe dans le dépôt.

IV.3.1.2 Poudre frittée à basse température

Afin de synthétiser des dépôts denses, la synthèse des poudres de départ avec différentes modes d'élaboration a été envisagée. Les réactifs sont issus de même fournisseurs par rapport à la précédente mais les poudres de départ de mêmes granulométries sont obtenues par un procédé de mise en forme différent, d'où leurs structures denses et leurs formes irrégulières très anguleuses.

Les poudres frittées à basse température (1300_{20h}) ont été préparées par réaction solide-solide. Des poudres mixtes à quantités stœchiométriques contrôlées ont été calcinées à 1300 °C dans l'air pendant 20 heures à une vitesse de chauffage de 4 °C.min⁻¹. Les particules d'une taille moyenne de 15 µm ont été choisies pour réaliser le meilleur écoulement des poudres lors de la projection.

En effet, du fait de sa faible conductivité thermique, une grosse particule sera plus difficilement fondue par le plasma, ce qui entraînera un moins bon étalement sur le substrat. Dans l'objectif d'optimiser la densification des revêtements de silicate de lanthane, nous avons comparé les deux poudres de départ issues de différents modes d'élaboration: poudre agglomérée avec PVA (10 wt.%) et poudre frittée à basse température (1300_{20h}). Le granulomètre laser a été utilisé pour la détermination de la répartition granulométrique et du diamètre moyen de ces poudres (figure IV.8 et figure IV.9).

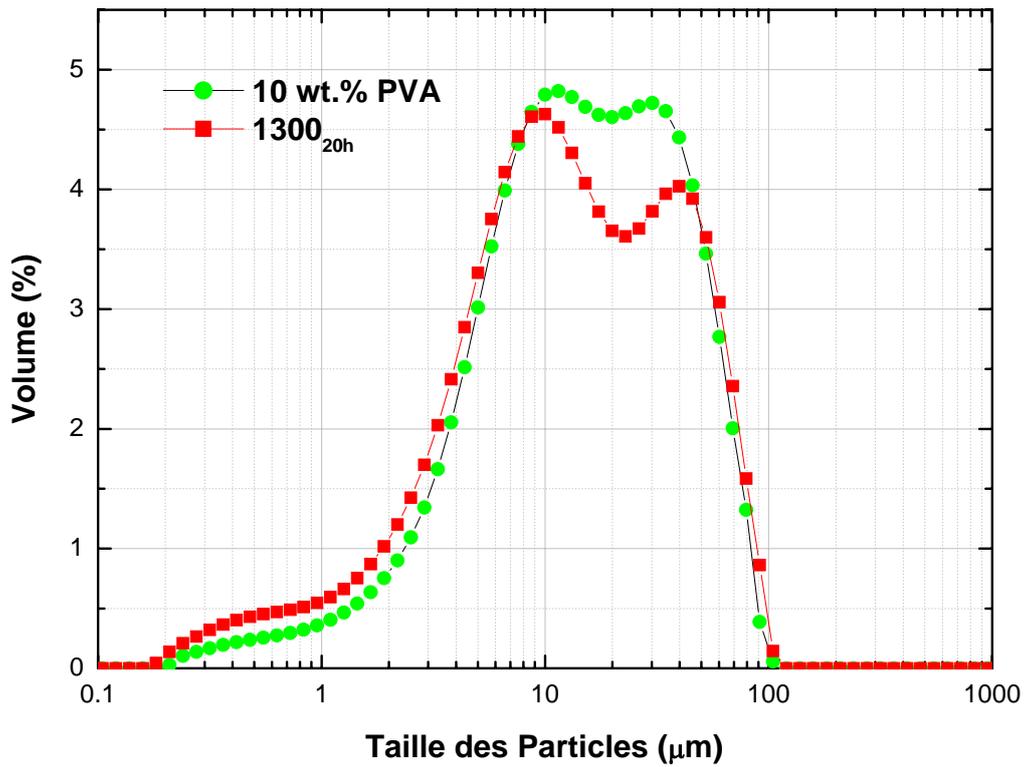


Figure IV.8: Répartition granulométrique des poudres de départ projetées avec différents modes d'élaboration

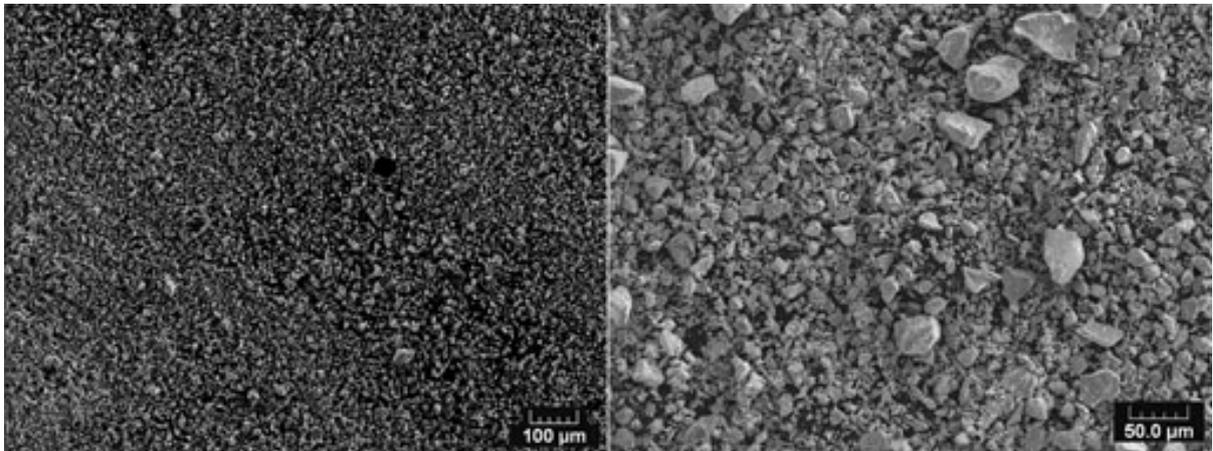


Figure IV.9: Micrographies MEB des poudres projetées avec différents modes d'élaboration

Les résultats relatifs à la microstructure de l'oxyapatite réalisée avec de particules agglomérées avec PVA ou frittées à basse température (figure IV.8 et figure IV.9), déposés dans des conditions de projection identiques (tableau IV.3) sont donnés sur la figure IV.10.

Tableau IV.3: Paramètres de projection plasma pour les différentes poudres

| Type de poudre départ | 10 wt.% PVA | 1300 _{20h} |
|--|-------------|---------------------|
| Distance de projection (mm) | 80 | |
| Tension (V) | 66,7 | |
| Intensité de courant (A) | 600 | |
| Débit de H ₂ (l.min ⁻¹) | 12 | |
| Débit de Ar (l.min ⁻¹) | 35 | |

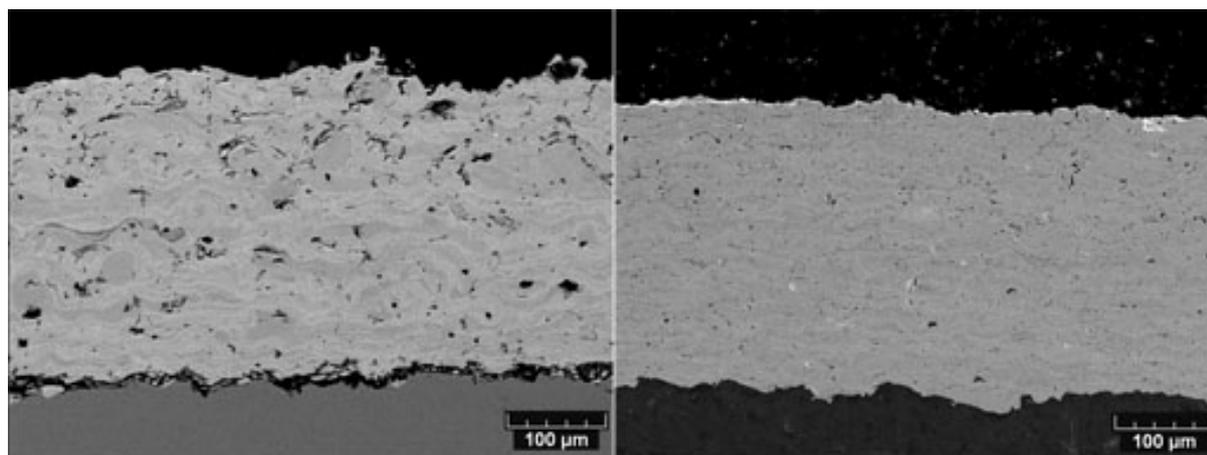


Figure IV.10: Micrographies en section de revêtements de $La_{10}(SiO_4)_6O_3$ projetés avec différents modes d'élaboration

La figure IV.10 montre les images MEB en section de revêtements d'oxyapatite fabriqués par APS. La figure IV.10(a) montre que le revêtement formé à partir de poudres agglomérées avec PVA n'adhère pas bien au substrat et présente de nombreux pores de taille micronique ainsi que certains signes de fissures et de délaminage. La figure IV.10(b) indique que le revêtement d'oxyapatite formé à partir de poudres frittées à basse température comprend une structure dense typique, sans pores connectés visibles. L'épaisseur des revêtements est de plus de 600 µm dans les deux cas. Les densités les plus élevées sont de 5,32 g.cm⁻³, soit 94% de la densité théorique (5,66 g.cm⁻³). Ceci montre l'avantage évident d'utiliser des poudres 1300_{20h} pour la synthèse d'oxyapatite. L'utilisation de poudres agglomérées avec PVA mène à une densité de 4,64 g.cm⁻³, soit 82% de la valeur théorique. Au cours de la projection plasma, les particules de poudre agglomérée avec PVA sont chauffées très rapidement jusqu'à leur température de fusion. En raison du grand gradient de température entre les gouttelettes surchauffées et le substrat plus froid, le changement d'énergie libre de transition de la phase et le taux de nucléation deviennent d'autant plus grands.

Par ailleurs, le dépôt élaboré par poudres agglomérées avec PVA présente plus de pores que celui obtenu à partir de poudres de type 1300_{20h}. A conditions de projections identiques, ces différences s'expliquent par des caractéristiques variables dans les poudres de départ. Sur la figure IV.10, pour des conditions de projection identiques, le dépôt élaboré avec la poudre agglomérée avec PVA présente un nombre total de pores supérieur à celui obtenu à partir des particules frittées à basse température. Ces pores sont beaucoup plus nombreux dans la poudre agglomérée avec PVA que dans la poudre 1300_{20h}. Dans le cas des particules agglomérées avec PVA, il y a un énorme intra-agglomérat pores et les défauts de contacts entre particules. Les particules agglomérées avec PVA ont seulement une intégration physique, mais pas d'une combinaison de degré chimique (1300_{20h}).

Les forces de liaison entre les lamelles dépendent de la fissuration et de la porosité. La mesure de microdureté sur des coupes de dépôts polis permet d'en rendre compte. En effet, lors de cette mesure, une pointe de forme pyramidale de type Vickers, avec une charge de 300 gF, s'enfonce dans le matériau. La céramique étant un matériau fragile qui ne peut pas se déformer de manière plastique dans ces conditions de charges, les lamelles doivent se désolidariser les unes des autres pour laisser le passage à la pointe.

La charge utilisée était de 300 gF et le temps de chargement était de 15 s. Les valeurs obtenues, notées $H_{V0,3}$, sont la moyenne de 15 mesures. Elles ont été réalisées avec un appareil de mesures de dureté Vickers Leitz (Allemagne).

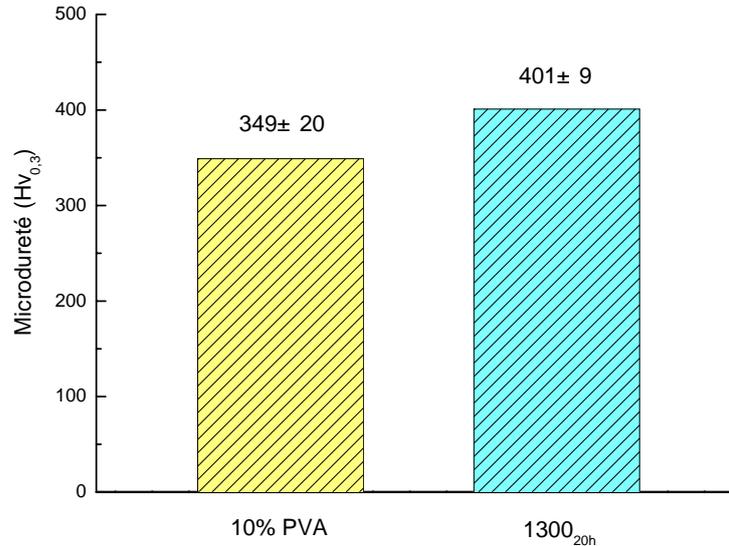


Figure IV.11: Evolution de la microdureté des dépôts projetés avec différents modes d'élaboration

La microdureté des revêtements d'oxyapatite a été mesurée en fonction de différentes poudres de départ et effectuée sur la section polie et meulée des dépôts ainsi obtenus. L'histogramme de la microdureté pour une charge appliquée de 300 gF est montré sur la figure IV.11. La valeur de dureté des revêtements augmente légèrement en utilisant les poudres 1300_{20h} par rapport aux poudres agglomérées avec PVA. La microdureté est principalement affectée par la microstructure et la porosité des revêtements projetés. Les particules agglomérées avec PVA restent souvent non ou partiellement fondues, donnant lieu à un éclatement lors de l'impact sur le substrat et, par voie de conséquence, une forte porosité et une faible cohésion entre les lamelles. Les poudres 1300_{20h} possèdent une plus grande densification que les poudres agglomérées avec PVA, qui est due à l'effet combiné de la croissance des grains et de l'élimination de l'intra-agglomérat des pores pendant le processus de calcination. La majorité des particules en vol sont fondues et accumulées sur le substrat pour former un revêtement dense. Ceci peut expliquer la plus grande dureté des films d'oxyapatite en utilisant les poudres 1300_{20h}.

IV.3.1.3 Poudres frittées à haute température

Afin de vérifier la reproductibilité des résultats présentés, et pour évaluer l'influence des interactions des paramètres de projection sur les caractéristiques des dépôts, un plan d'expérience a été utilisé.

L'objectif final est l'obtention d'un dépôt très bon isolant électrique et dense réalisé par projection plasma. Un paramètre important est le mode d'injection des particules dans le plasma. Les six poudres utilisées sont issues du même mode d'élaboration mais obtenues par différents procédés de frittage, et donc mises en forme par voie de réaction solide-solide.

Les paramètres importants de l'injection des particules sont: la poudre en elle-même, sa granulométrie, son mode de fabrication, ses propriétés physico-chimiques, le distributeur de poudre, et enfin le gaz porteur qui doit transférer aux particules assez de quantité de mouvement pour qu'elles puissent pénétrer dans le jet de plasma et être entraînées par celui-ci sans pour autant le perturber. Les études montrent que les petites particules ont tendance à rebondir sur les parois de l'injecteur où l'écoulement est turbulent, et perdent de ce fait une partie de leur énergie cinétique. Les particules de diamètre supérieur à 10 μm ne sont pratiquement pas affectées par ces phénomènes. Une augmentation du débit de gaz porteur a peu d'effet sur la distribution et la dispersion des poudres de granulométrie classique (22-45 μm), mais affecte la dispersion de poudres plus fines (< 10 μm) par une augmentation du diamètre du jet de particules en sortie d'injecteur (chocs des petites particules sur la paroi de l'injecteur qui augmentent le phénomène de dispersion). Ainsi, six poudres frittées ont été choisies avec les stœchiométriques souhaitées. Elles ont ensuite été calcinées à 1550 °C dans l'air pendant 8 heures puis calcinées à 1650 °C dans l'air pendant 4, 8, 12, 20, 36 et 52 heures à une vitesse de chauffage de 4 °C.min⁻¹. Les particules d'une taille moyenne de 25 μm ont été choisies pour obtenir le meilleur écoulement des poudres lors de la projection. Le tableau IV.4 rassemble le type des poudres de départ et les conditions de projection respectives retenues pour les expérimentations.

Tableau IV.4: Paramètres de projection plasma pour les différentes poudres

| Type de poudres départs | Intensité du courant (A) | Tension (V) | Puissance (kW) | Débit de H ₂ (l.min ⁻¹) | Débit d'Ar (l.min ⁻¹) |
|--|--------------------------|-------------|----------------|--|-----------------------------------|
| 1550 _{8h} 1650 _{4h} | 600 | 66,7 | 40 | 12 | 35 |
| 1550 _{8h} 1650 _{8h} | | | | | |
| 1550 _{8h} 1650 _{12h} | | | | | |
| 1550 _{8h} 1650 _{20h} | | | | | |
| 1550 _{8h} 1650 _{36h} | | | | | |
| 1550 _{8h} 1650 _{52h} | | | | | |

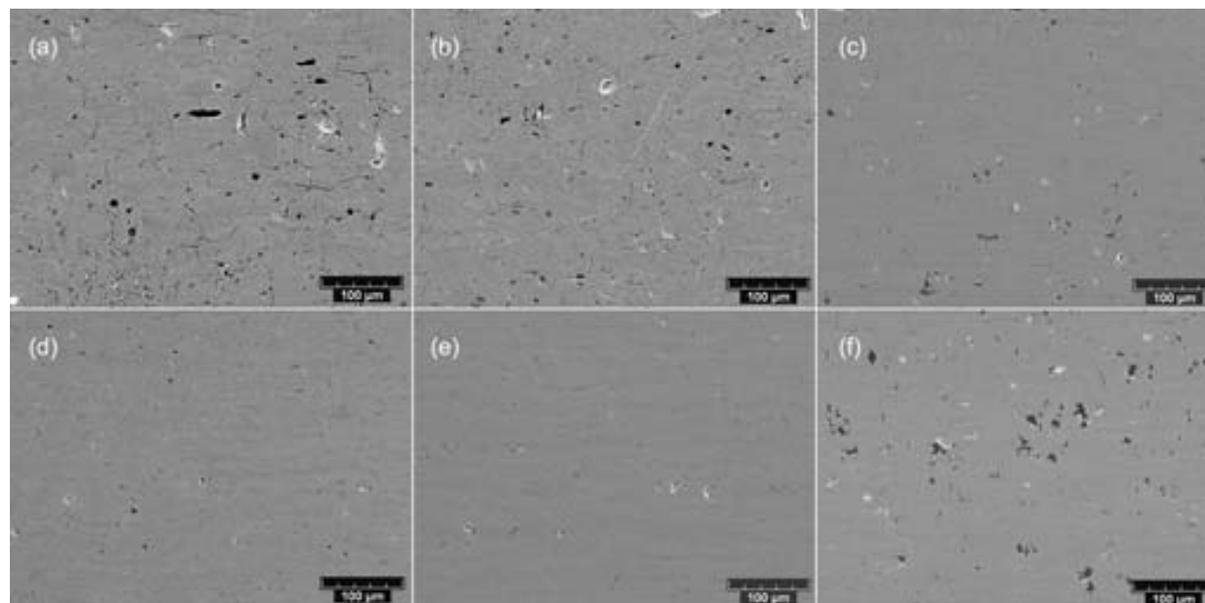


Figure IV.12: Microstructures de la section de revêtements de $\text{La}_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_3$ projetés avec différentes poudres de départ: (a) 1550_{8h}1650_{4h}, (b) 1550_{8h}1650_{8h}, (c) 1550_{8h}1650_{12h}, (d) 1550_{8h}1650_{20h}, (e) 1550_{8h}1650_{36h}, (f) 1550_{8h}1650_{52h}; avec les paramètres expérimentaux du tableau IV.4

La figure IV.12 montre les images MEB en section de revêtements d'oxyapatite fabriqués avec différentes poudres par APS. La porosité totale des dépôts obtenus est calculée à partir de l'image de la section des revêtements de $\text{La}_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_3$. Les dépôts des figures IV.12(a) et (b) présentent une structure lamellaire avec de nombreuses fissures perpendiculaires au sens d'étalement des lamelles. Ces dernières présentent une épaisseur comprise entre 50 et 80 μm . Le fait de pouvoir observer la forme des lamelles dénote des mauvais contacts interlamellaires, qui se distinguent sur les photos par une frontière noir entre deux lamelles. Il est également possible d'observer des porosités fermées de largeur comprise entre 10 et 15 μm . Avec l'augmentation de la durée des calcinations, la porosité des dépôts diminue progressivement. Pour le film $1550_{8\text{h}}1650_{36\text{h}}$ (figure IV.12(e)), les pores sont fermés et ont presque disparus. Il s'avère que l'augmentation de la densité des dépôts, par la régulation de la durée des calcinations, permet, au vu des figures IV.12(d) et IV.12(e), de limiter la présence des microfissures interlamellaires et de favoriser un meilleur contact entre les différentes couches du dépôt. Par ailleurs, les pores présents semblent relativement fermés. Il s'agit de vérifier que la diminution du nombre de ces microfissures permet bien une diminution de la porosité ouverte totale du dépôt. L'utilisation de la poudre de départ frittée pendant 52 heures à 1650 °C (figure IV.12(f)) provoque une nouvelle augmentation de la porosité, laissant présager une durée de calcination optimale.

Afin d'évaluer l'influence des paramètres de projection sur les caractéristiques des couches, nous utiliserons la poudre $1550_{8\text{h}}1650_{36\text{h}}$, offrant les meilleures caractéristiques en termes de densité de pores et de fissuration, pour la suite de l'étude.

IV.3.2 Influence de la distance de projection

L'étude bibliographique montre que les caractéristiques des particules conditionne principalement leur vitesse d'impact par le biais de la transformation de l'énergie cinétique en énergie visqueuse d'étalement [22]. Par conséquent, nous avons choisi d'augmenter les températures et la vitesse des particules à l'impact pour élaborer des dépôts denses.

Vardelle *et al.* [20] ont montré que la vitesse et la température des particules diminuaient lorsque qu'elles s'éloignaient de la torche. Kudinov *et al.* [23] ont présenté l'évolution de la morphologie des lamelles en fonction de la vitesse et de la température des particules au moment de l'impact. La qualité finale du dépôt est étroitement liée à la morphologie des lamelles qui le constituent. Afin de faire varier la microstructure des dépôts, nous avons utilisé 2 distances de projection de 80, et 100 mm avec la poudre d'oxyapatite nommée $1550_{8\text{h}}1650_{36\text{h}}$. Le tableau IV.5 ressemble les différentes valeurs de la distance de projection et les paramètres de projection plasma correspondants. La distance de 100 mm est la distance la plus couramment utilisée, l'autre a été choisie en vu d'une amélioration de la densité des dépôts.

Tableau IV.5: Paramètres de projection plasma pour l'élaboration des dépôts à différentes distances de projection

| Distance de projection (mm) | 80 | 100 |
|--|----|------|
| Tension (V) | | 66,7 |
| Intensité du courant (A) | | 600 |
| Débit de H_2 ($\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$) | | 12 |
| Débit de Ar ($\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$) | | 35 |

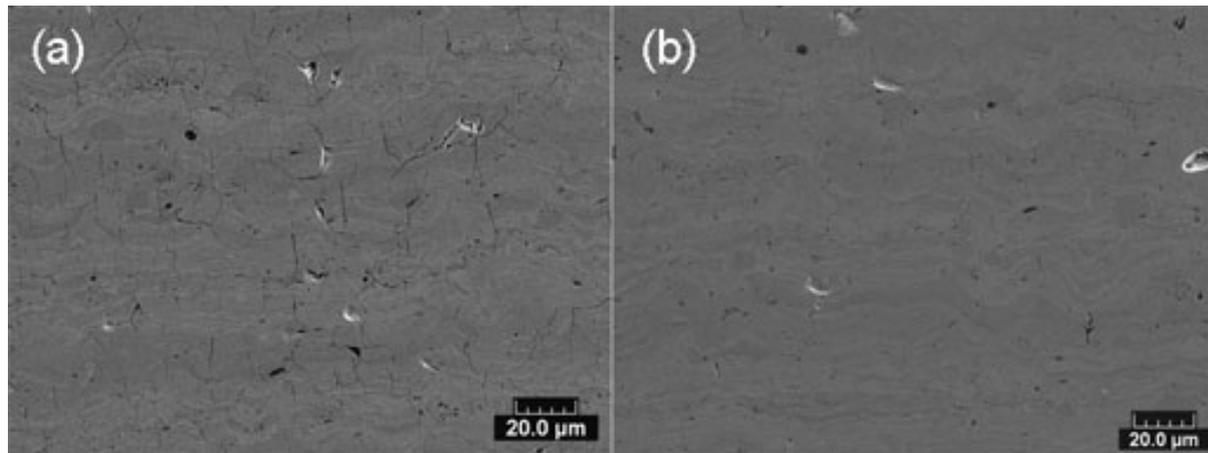


Figure IV.13: Microstructures de la section de revêtements de $La_{10}(SiO_4)_6O_3$ projetés avec différentes distances de projection: (a) $D = 80$ mm, (b) $D = 100$ mm. Paramètres de projection: voir tableau IV.5

Les dépôts présentés sur les figures IV.13(a) et (b) sont réalisés avec les mêmes conditions de projection, exceptée la distance: 80 mm pour le premier (figure IV.13(a)) et 100 mm pour le second (figure IV.13(b)).

Nous savons que, lorsque la distance de projection diminue, les particules arrivent plus chaudes sur la surface à revêtir et que le dard de plasma chauffe plus le substrat. De même, plus la puissance du plasma est élevée, meilleur est le chauffage des particules lorsqu'elles arrivent sur le substrat. Le dépôt en construction est alors plus chaud et emmagasine plus de contraintes. Il apparaîtra alors plus de fissures intralamellaires pour les relaxer. La densité linéaire de fissures intralamellaires augmente lorsque la distance de projection décroît, comme le montre la figure IV.13(a).

La densité linéaire de fissures intra-lamellaires augmente également avec l'augmentation de la puissance du plasma et reflète la qualité de contact entre les lamelles. Une température et une vitesse de particules élevées au moment de l'impact favorisent l'étalement et un contact étroit avec les lamelles inférieures. De manière générale, plus la distance de projection est courte, meilleur est le contact entre les lamelles. A 80 mm, on peut observer une évolution inverse: aux faibles distances de projection, les particules sont trop rapides et trop chaudes en arrivant sur le dépôt en cours de croissance. Cela provoque leur éclatement à l'impact et un mauvais étalement, donc un mauvais contact avec les lamelles sous-jacentes (températures de dépôt comprises entre 400 et 600 °C malgré un refroidissement du substrat par une circulation d'eau glacée et l'utilisation de «windjets»). La densité de fissures inter-lamellaires est plus grande pour les faibles distances de projection (figure IV.13).

Le deuxième revêtement (figure IV.13(b)) ne présente pas du tout de structure lamellaire et la porosité présente semble essentiellement fermée. L'étude des lamelles a montré que la vitesse et la température de surface à l'impact des particules induisaient un degré d'étalement nettement supérieur pour une distance de 100 mm, ce qui peut expliquer l'absence de structure lamellaire marquée, synonyme de très bon contact interlamellaire. La prépondérance des porosités fermées par rapport aux porosités obtenues aux joints de grains en général avec ce type de procédé d'élaboration peut aussi être due à une croissance colonnaire entre les différentes couches. Ceci résulterait d'une température de dépôt élevée pendant la phase de projection, elle-même due à la distance réduite de projection (figure IV.13(b)).

IV.3.3 Intensité du courant d'arc

La puissance utile est la différence entre la puissance délivrée ($P = U \cdot I$ où U est la tension délivrée à la torche et I est l'intensité de l'arc) et la puissance utilisée pour chauffer l'eau de refroidissement (on suppose ici que ce sont les seules pertes).

$$P_{\text{utile}} = U \cdot I - (T_s - T_e) \times C_p \times D_{\text{eau}}$$

où:

P_{utile} : puissance utile du plasma (W)

I: intensité imposée de l'arc (A)

U: tension mesurée aux bornes de la torche (V)

T_s : température de l'eau mesurée en sortie de torche (K)

T_e : température de l'eau mesurée en entrée de torche (K)

C_p : capacité calorifique de l'eau (4,18 J.kg⁻¹.K⁻¹)

D_{eau} : débit du circuit d'eau (kg.s⁻¹)

Ces différents plasmas ont des viscosités différentes. Cela implique une adaptation des paramètres d'injection pour chaque poudre.

Les particules 1550_{8h}1650_{36h} ont été projetées en faisant varier l'intensité du courant d'arc, ce qui par conséquent modifie la puissance électrique et la puissance effective du jet de plasma. Le tableau IV.6 rassemble les intensités de courant et les conditions de projection respectives retenues pour les expérimentations.

Tableau IV.6: Paramètres de projection plasma pour différentes intensités de courant [distance de projection constante de 100 mm]

| | | | | | |
|--|-----|-----|------|-----|-----|
| Intensité de courant (A) | 300 | 375 | 450 | 525 | 600 |
| Tension (V) | | | 66,7 | | |
| Puissance (kW) | 40 | 35 | 30 | 25 | 20 |
| Débit de H ₂ (l.min ⁻¹) | | | 12 | | |
| Débit d'Ar (l.min ⁻¹) | | | 35 | | |

Dans le tableau IV.6, la porosité des revêtements de La₁₀(SiO₄)₆O₃ a été évaluée pour chaque valeur de I. L'augmentation de l'intensité du courant se traduit par l'augmentation de la densité des dépôts synthétisés (figure IV.14) et donc une diminution de la porosité totale. On remarque que l'effet sur la porosité des dépôts est le plus notable. La figure IV.14 met en évidence une décroissance linéaire de la porosité totale dans les dépôts quand le courant augmente. Ces résultats indiquent une amplification des phénomènes convectifs dans les particules au cœur du plasma et une élévation de la vitesse et de la température des particules à l'impact sur le substrat.

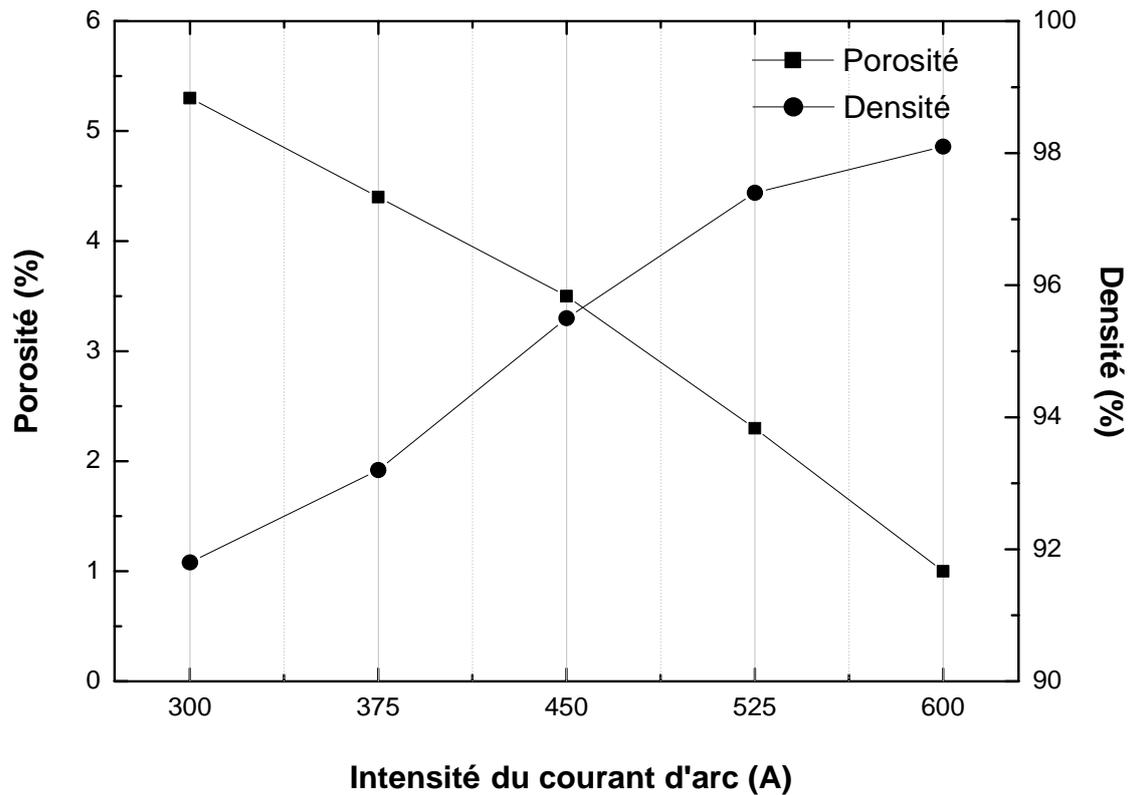


Figure IV.14: Variation de la porosité totale et de la densité de films de $La_{10}(SiO_4)_6O_3$ en fonction de différentes intensités du courant d'arc

La figure IV.15 montre les microstructures en section de revêtements de $La_{10}(SiO_4)_6O_3$ projetés avec différentes intensités du courant d'arc. Ces couches sont obtenues à pression atmosphérique à l'aide des paramètres optimisés (taille de poudre de départ (~25 μm) et distance de projection de 100 mm). L'étude de la microstructure va permettre de confirmer l'influence de l'intensité du courant d'arc par rapport aux conditions de projection classiques utilisées au tableau IV.6.

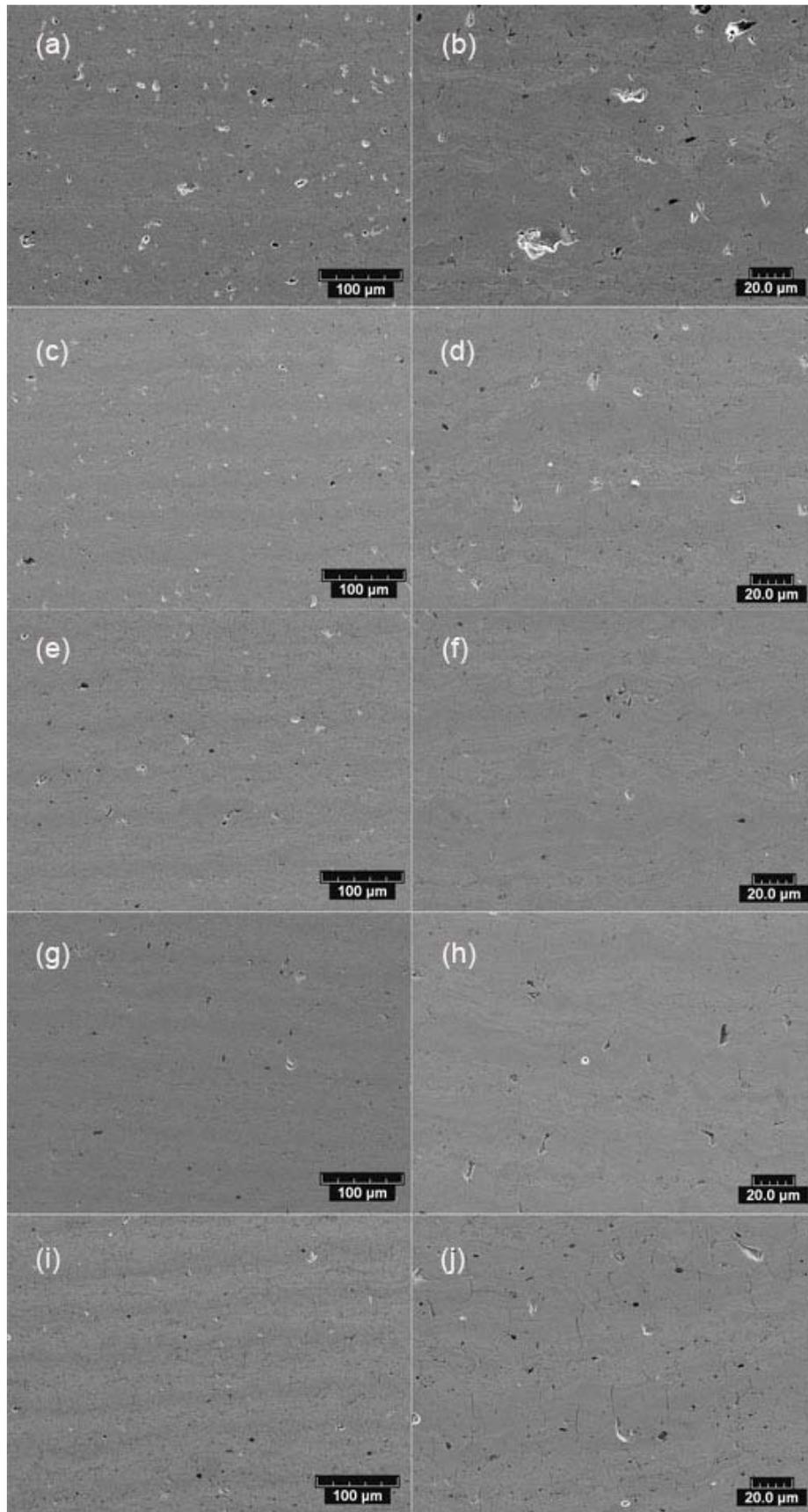


Figure IV.15: Microstructures en section de films de $La_{10}(SiO_4)_6O_3$ projetés avec différentes intensités du courant d'arc (A): (a) $I = 300$, (c) $I = 375$, (e) $I = 450$, (g) $I = 525$, (i) $I = 600$; (b), (d), (f), (h) et (j) correspondent à des grossissements plus élevés

Sur la figure IV.15(a), correspondant à un dépôt élaboré dans les conditions de référence ($I = 300$ A), les lamelles semblent présenter beaucoup de microfissures. Les pores présents sont relativement sphériques et semblent peu, voire pas interconnectés. Leur largeur caractéristique est de l'ordre de $20 \mu\text{m}$. Avec l'augmentation de l'intensité du courant d'arc, la porosité du dépôt diminue progressivement. Pour $I = 450$ A, nous voyons que les pores ont presque disparu (figure IV.15(e)). Ce dépôt présente une structure lamellaire, mais avec moins de fissures perpendiculaires au sens d'étalement des lamelles, dont l'épaisseur moyenne est inférieure à $5 \mu\text{m}$, ce qui est en général synonyme d'un refroidissement rapide et d'une faible résistance thermique de contact. Sur les figures IV.15(e) et (f), on constate en première approche que les interstices entre les lamelles sont beaucoup moins marqués que sur la microstructure du dépôt de référence (figures IV.15(a) et (b)). Ceci dénote, à priori, un meilleur contact interlamellaire. Par ailleurs, l'épaisseur moyenne des lamelles du dépôt présenté sur la figure IV.15(f) est inférieure à celle du dépôt de référence, ce qui est synonyme d'un meilleur étalement des particules. Ceci permet d'augmenter les surfaces de contact et ne peut être que bénéfique pour l'amélioration de la conductivité ionique dans le dépôt.

Toutefois, la forte intensité du courant d'arc n'est pas propice à la formation de dépôts denses. En effet, l'augmentation du courant se traduit par une puissance effective et une vitesse du jet plus élevées. A une distance de 50 mm de la sortie de la torche, les écarts relatifs des températures et des vitesses de jet de plasma observés entre 300 A et 600 A, convergent rapidement vers une même limite. Au contraire, l'augmentation du courant induit des vitesses de particules plus élevées et diminue le temps de séjours dans le jet de plasma. Des intensités de courant élevées favorisent l'augmentation de la température et la viscosité cinématique du plasma, tandis que la viscosité cinématique de particule décroît. En outre, une intensité de courant plus élevée induit un nombre de Reynolds de particules élevé et peut donc favoriser des mouvements convectifs au sein de la particule. Puisque la température du panache et celle des particules varient de façon significative avec l'intensité du courant, c'est l'intensité du courant d'arc qui peut être considérée comme un facteur clés déterminant les entières de $\text{La}_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_3$ revêtements électrolytiques.

IV.3.4 Teneur en H_2 dans le mélange plasmagène

Les particules $1550_{8h}1650_{36h}$ ont été projetées pour différents débits de gaz plasmagène. Les conditions de projection sont rassemblées dans le tableau IV.7. Pour une plus grande précision dans l'étude du profil de films de $\text{La}_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_3$, des débits de H_2 variant entre 0 et $12 \text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$ ont été retenus.

Tableau IV.7: Paramètres de projection plasma pour des dépôts élaborés à différents débit de H_2 [distance de projection constante de 100 mm]

| Débit de H_2 ($\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$) | 0 | 3 | 6 | 9 | 12 |
|--|----|----|-----|----|----|
| Intensité de courant (A) | | | 600 | | |
| Tension (V) | 30 | 45 | 56 | 62 | 67 |
| Puissance (kW) | 18 | 27 | 34 | 37 | 40 |
| Débit de Ar ($\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$) | | | 35 | | |

La figure IV.16 résume l'évolution de la porosité des dépôts, mesurée par traitement d'images, en fonction de l'intensité du courant d'arc et du débit de H_2 . L'intensité du courant d'arc augmente proportionnellement au débit volumique de H_2 alors que la porosité a diminué rapidement jusqu'à environ 1% . L'évolution est similaire pour la porosité en fonction de la teneur en H_2 dans le mélange plasmagène.

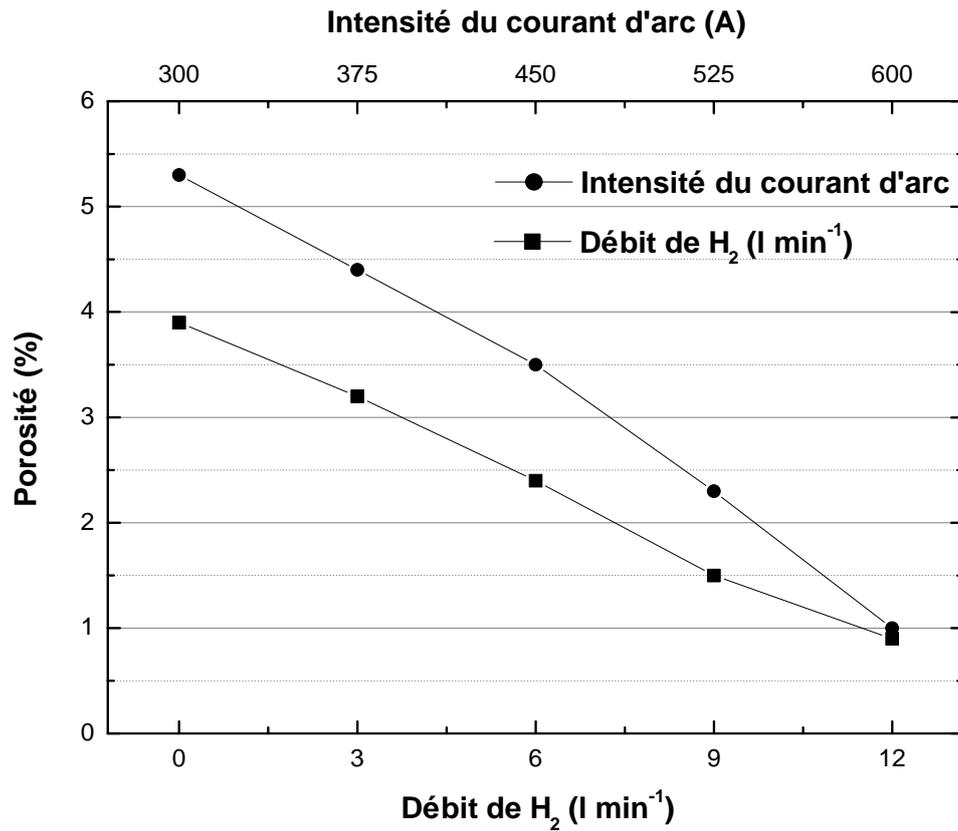


Figure IV.16: Evolution de la porosité des dépôts en fonction de la teneur en H₂ dans le mélange plasmagène et de l'intensité du courant d'arc - paramètres de projection résumés dans le tableau IV.7

Afin d'étudier plus en détail l'évolution de la porosité, et pour avoir une base de référence, les dépôts ont été élaborés par projection par plasma d'arc à la pression atmosphérique en utilisant les conditions usuelles résumées dans le tableau IV.7 (distance de projection de 100 mm). La figure IV.17 illustre les microstructures en section de revêtements d'oxyapatite projetés avec différents débits d'hydrogène.

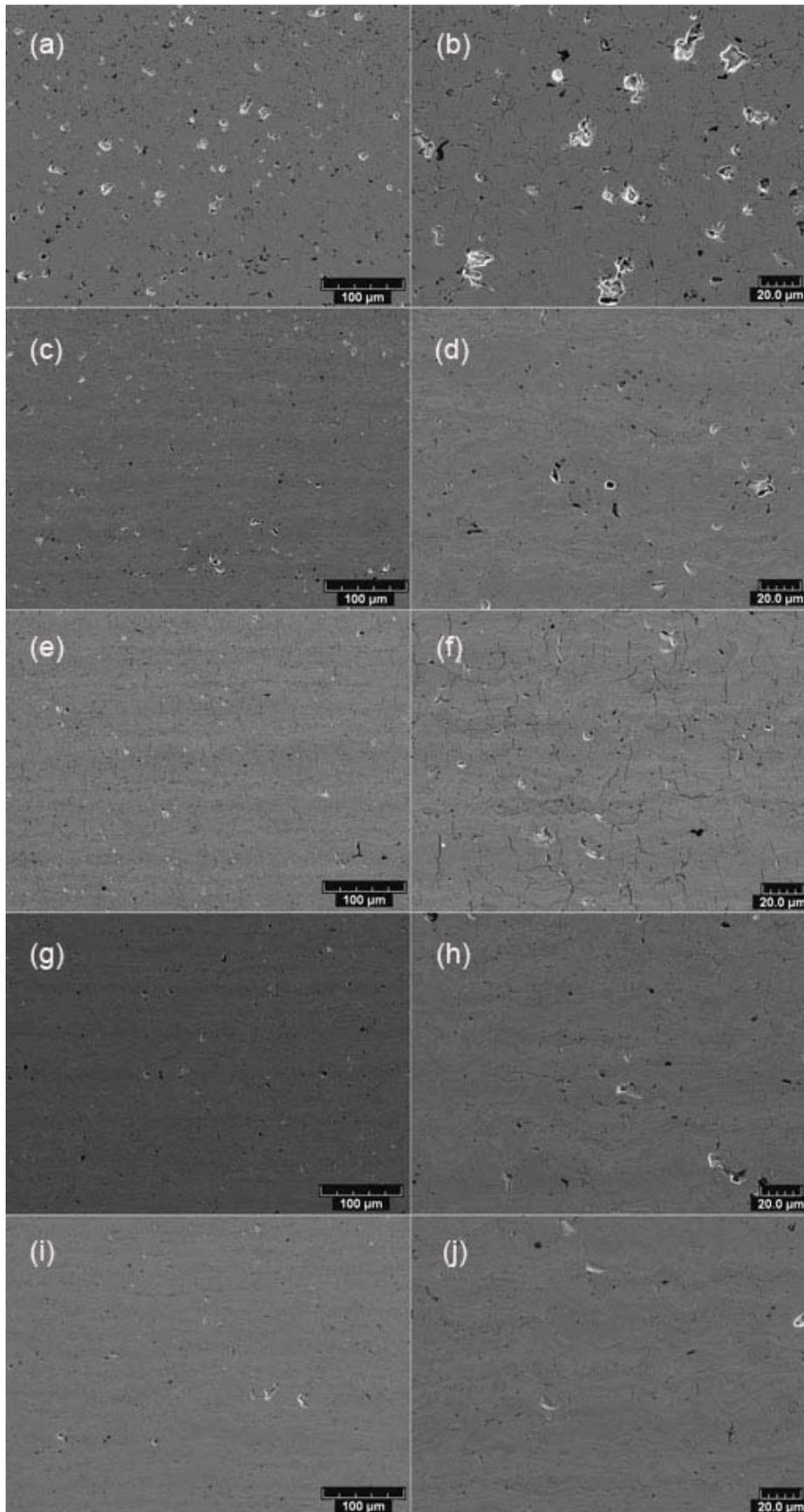


Figure IV.17: Microstructures en section de revêtements de $La_{10}(SiO_4)_6O_3$ projetés avec différents débits d'hydrogène ($l.min^{-1}$): (a) $H_2 = 0$, (c) $H_2 = 3$, (e) $H_2 = 6$, (g) $H_2 = 9$, (i) $H_2 = 12$; (b), (d), (f), (h) et (j) correspondent à des grossissements plus importants

La porosité totale d'un dépôt obtenu avec un gaz porteur constitué uniquement d'Ar est de l'ordre 3,9% (figures IV.17(a) et (b)). Ces dépôts présentent une structure lamellaire avec de nombreuses fissures perpendiculaires au sens d'étalement des lamelles. Ces dernières présentent une épaisseur comprise entre 15 et 20 μm . Le fait de pouvoir observer la forme des lamelles dénote des mauvais contacts interlamellaires qui se distinguent sur les photos par une frontière blanche entre deux lamelles. Il est également possible d'observer des porosités fermées de largeur comprise entre 10 et 15 μm . Avec l'augmentation de H_2 , la porosité des dépôts diminue progressivement (figure IV.16). A 6 $\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$, les pores fermés ont presque disparus (figures IV.17(e) et (f)). Toutefois, les fissures perpendiculaires ont augmenté de manière significative. D'un point de vue purement qualitatif, l'utilisation des mélanges de gaz à débit élevé (figures IV.17(g) et (i)) favorise essentiellement l'augmentation de la vitesse moyenne des particules à l'impact. Il s'avère que l'augmentation de la densité des dépôts, par la régulation de l'intensité des débits d'hydrogène, permet, au vu des figures IV.17(h) et IV.17(j), de limiter la présence des microfissures interlamellaires qui sont défavorables à l'obtention d'un dépôt dense, et enfin de favoriser un meilleur contact entre les différentes couches des dépôts. Par ailleurs, les pores présents semblent relativement fermés. Il s'agit de vérifier que la diminution du nombre de ces microfissures permet bien une diminution de la porosité ouverte totale du dépôt. La porosité totale sur la figure IV.17(j) est de l'ordre de 0,9% ($I = 600 \text{ A}$).

En accord avec les observations précédentes, on constate que l'enrichissement en H_2 du mélange plasmagène entraîne de variation significative de température et de la vitesse des particules. Par conséquent, la conductivité thermique et le transfert de chaleur gaz-particule croissent rapidement. Cette augmentation de la température moyenne des particules avec l' H_2 dans le jet s'explique principalement par un meilleur transfert de chaleur, le point de fusion des particules étant dépassé dès 3 $\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$. Des résultats similaires ont été présentés par Smith *et al.* [24], qui notent toutefois une variation négligeable de la température moyenne des particules pour des débits d'hydrogène au delà de 7 $\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$, atteignant une limite asymptotique lors de la projection de NiCrAlY (la taille des particules des poudres est moins de 44 μm ou encore $-91+43 \mu\text{m}$). En utilisant de l'argon pur comme gaz plasmagène, la température moyenne des particules est inférieure à leur point de fusion et seules les très petites fondent.

L'hydrogène génère, dans le jet de plasma, des espèces réductrices qui réagissent avec des espèces oxydantes telles que O et O^+ . Pour des débits d' H_2 jusqu'à 6 $\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$ et une puissance supérieure à 30 kW, l'augmentation rapide de la température des particules peut être considérée comme le facteur majeur favorisant l'oxydation en vol. Dès que la température des particules atteint sa valeur maximale, l'enrichissement du mélange plasmagène en H_2 favorise la formation d'espèces réductrices, ce qui permet de contrôler la formation des oxydes en vol, et peut expliquer la pureté et la conductivité des revêtements d'oxyapatite observées ensuite.

IV.4 Etude de cristallisation de dépôt projeté

Sachant que les propriétés électriques de ce type de matériaux dépendent directement la structure cristalline, une étude de cristallinité des films est donc nécessaire.

Après la mise en application du procédé de projection plasma, nous pourrions obtenir les dépôts denses recherchés. Néanmoins, un traitement thermique est nécessaire (ce qui sera abordé par la suite). Les dépôts ont subi un traitement thermique dans un four classique (CD 1700X) sous air:

- la température désirée est atteinte avec une vitesse de chauffe contrôlée sous l'air.
- la durée de recuit à une température déterminée est imposée.

D'une part, une consolidation et une densification du film doivent être réalisées. De manière générale, un palier à haute température est effectué pour tous les dépôts céramiques afin d'obtenir une densité maximale. De plus,

dans le cas de l'oxyapatite, il est essentiel d'augmenter la densification du dépôt. D'autre part, une cristallisation des couches est nécessaire afin d'obtenir de bonnes propriétés de conductivité ionique.

Dans le paragraphe IV.3, les revêtements réalisés dans les différentes conditions (en utilisant les paramètres de projection résumés dans le tableau IV.6), doivent subir un traitement thermique afin de les densifier et les cristalliser.

Une fois la synthèse effectuée, on peut toutefois faire cristalliser une phase pure $\text{La}_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_3$ en le maintenant à une température convenable pendant un temps suffisant. Le diagramme de diffraction des rayons X des dépôts sans traitement thermique, obtenus avec différentes intensités du courant, est présenté sur la figure IV.18.

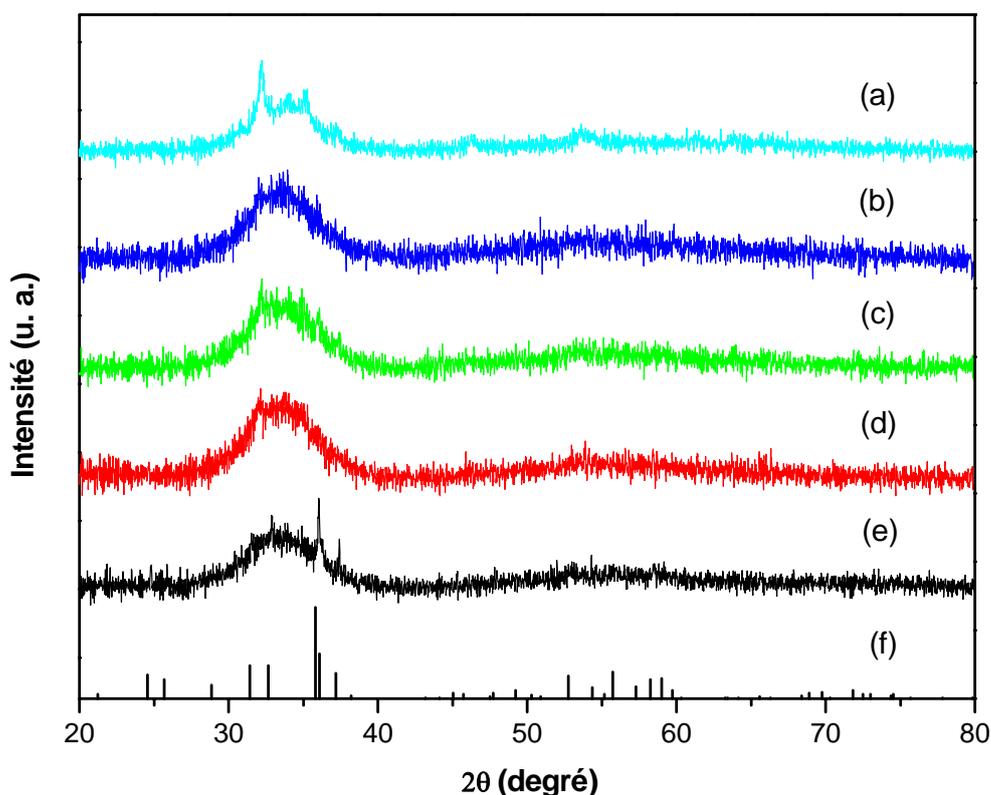


Figure IV.18: Diagrammes de diffraction des rayons X pour des dépôts obtenus avec différentes intensités de courant I (A) avant traitement thermique à 900 °C pendant 4 heures à l'air: (a) I = 300; (b) I = 375; (c) I = 450; (d) I = 525; (e) I = 600 par rapport à (f) le JCPDF (00-053-0291) fichier en $\text{La}_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_3$

Ces diffractogrammes sont ceux des revêtements obtenus avant traitement thermique. Presque aucun pic caractéristique de la forme $\text{La}_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_3$ n'est décelé. On peut encore voir le massif amorphe, ce qui signifie que la matrice apatitique a été peu cristallisée.

La microstructure de ces dépôts en section a été observée par microscopie électronique à balayage (MEB) avant et après le traitement thermique. Aucune différence morphologique n'apparaît à l'échelle du micron. Les diffractogrammes (figure IV.19), obtenus sur les couches avec différentes intensités de courant, mais après traitement thermique à 900 °C pendant 4 heures à l'air, peuvent être comparés à ceux des dépôts non traités thermiquement (figure IV.18).

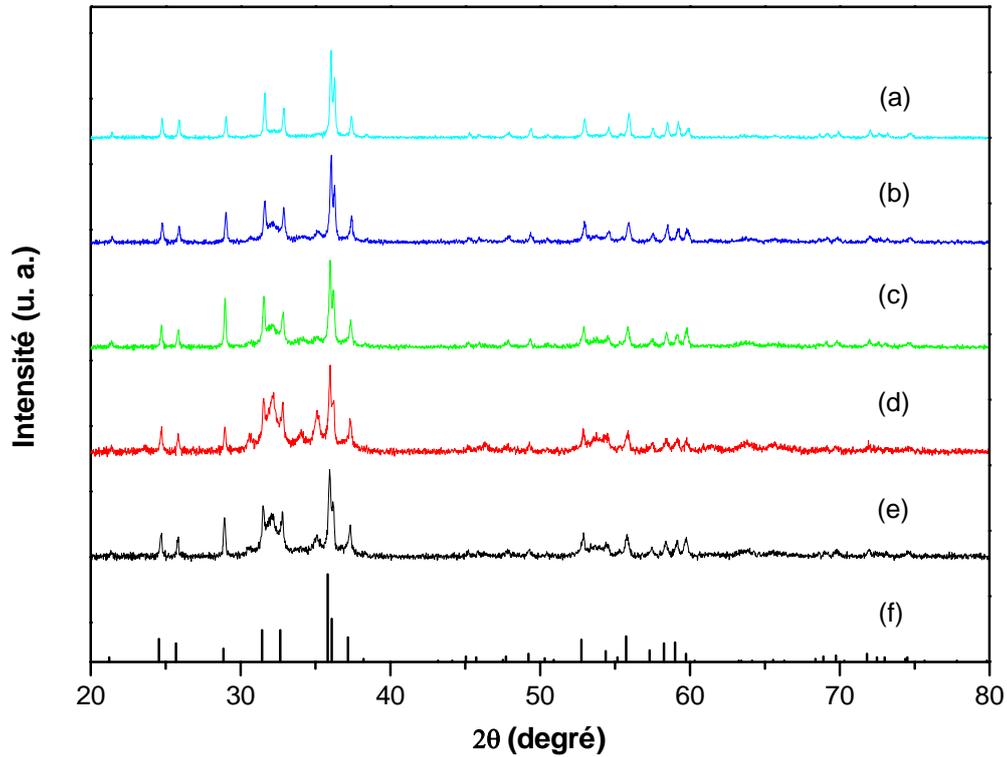


Figure IV.19: Diagrammes de diffraction des rayons X pour des dépôts obtenus avec différentes intensités de courant I (A) après traitement thermique à $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant 4 heures à l'air: (a) $I = 300$; (b) $I = 375$; (c) $I = 450$; (d) $I = 525$; (e) $I = 600$ par rapport à (f) le JCPDF (00-053-0291) fichier en $\text{La}_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_3$

Le taux de la cristallisation de la phase $\text{La}_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_3$ sur les revêtements peut nous permettre d'envisager une augmentation de la conductivité ionique de ces matériaux. Une optimisation des conditions de traitement thermique (température, durée, ...) devrait permettre d'augmenter la quantité de la phase $\text{La}_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_3$ dans les dépôts.

Nous avons examiné la cristallisation des films provenant de conditions de projection identiques (tableau IV.6) mais ayant subi une température de traitement thermique différente de 500 à $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant 4 heures à l'air. Les résultats de cette étude sont reportés sur la figure IV.20.

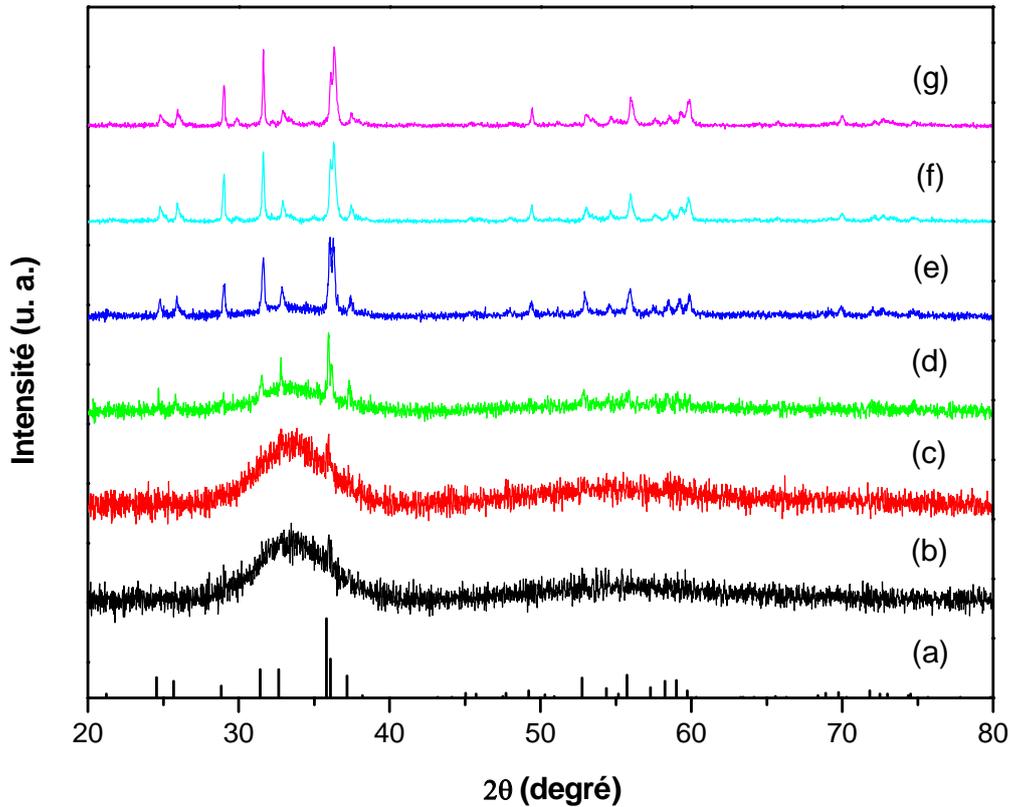


Figure IV.20: Diagrammes de diffraction des rayons X pour des dépôts obtenus avec une intensité $I = 300$ A après traitement thermique à différentes températures ($^{\circ}\text{C}$) pendant 4 heures à l'air: (b) $T = 500$; (c) $T = 600$; (d) $T = 700$; (e) $T = 800$; (f) $T = 900$; (g) $T = 1000$ par rapport à (a) le JCPDF (00-053-0291) fichier en $\text{La}_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_3$

Sur cette figure, nous constatons que ce sont les films recuits aux plus hautes températures qui présentent les meilleures cristallisations. Une température supérieure ou égal à 900 $^{\circ}\text{C}$ peut être considérée comme une température appropriée de traitement thermique.

IV.5 Bilan

Dans ce chapitre ont été présentés les résultats principaux concernant l'étude de l'influence des particules d'oxyapatite projetées avec APS. L'influence des pores formés sur la densité et la porosité des dépôts a aussi été étudiée. Par la suite, nous avons étudié l'influence de la température et de la durée du traitement thermique sous atmosphère ambiante. Les conclusions sont les suivantes.

Une analyse paramétrique et par plan d'expérience a été menée pour étudier l'influence des paramètres de projection sur la formation des dépôts d'oxyapatite. Dans l'étude, les paramètres de références sont des poudre de départ différentes, une distance de projection de 100 mm, une intensité de courant de 600 A, et un mélange Ar-H_2 variant de 12 à 35 $\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$. Un seul de ces paramètres a été modifié chaque fois. De ces expériences, il ressort que l'augmentation de la durée de calcination des poudres d'oxyapatite de départ provoque une diminution de la porosité des couches déposées. Pour un dépôt obtenu avec la poudre référencée $1550_{8\text{h}}1650_{36\text{h}}$, nous voyons que les pores fermés ont presque totalement disparu. Il s'avère que l'augmentation de la densité des dépôts, par la régulation de la durée des calcinations, permet de limiter la présence des microfissures interlamellaires qui sont

défavorables à l'obtention d'un dépôt dense. De plus, ceci favorise un meilleur contact entre les différentes couches des dépôts. L'étude de la distance de projection a montré que 100 mm provoque un degré d'étalement nettement supérieur, ce qui peut expliquer l'absence de structure lamellaire marquée, synonyme de très bon contact interlamellaire. L'augmentation de l'intensité du courant donne lieu à une hausse de la densité des dépôts tandis que les fissures suivent une loi inverse pour les plus fortes intensités. Le développement de la porosité des dépôts peut s'expliquer par l'évolution du rapport des énergies plasma/particules et par une vitesse et une température des particules plus élevées. Un enrichissement en H₂ du gaz plasmagène, jusqu'à environ 6 l.min⁻¹, augmente considérablement la température des particules et la densité des dépôts.

Afin de déterminer les paramètres de projection permettant d'améliorer la densité et la porosité des revêtements, le recours aux plans d'expérience a été choisi car ils permettent de faire varier plusieurs paramètres de projection à la fois et d'élaborer des modèles de prédictions en fonction des effets principaux. Ceci permet d'avoir des résultats rapidement car les phases d'élaborations de revêtement sont nettement diminuées.

Afin d'améliorer les propriétés de conductivité ionique, nous avons cherché à augmenter la densité et la cristallisation des dépôts réalisés. Un traitement thermique sous air permet une augmentation de la cristallisation des films. Cependant, dans le cas de l'oxyapatite, nous avons montré qu'un traitement thermique à 900 °C pendant 4 heures sous air permet une augmentation de la quantité de phase cristalline La₁₀(SiO₄)₆O₃. Nous avons donc déterminé un traitement thermique optimal, en vu d'augmenter la conductivité ionique de ces revêtements.

Références bibliographiques du Chapitre IV

- [1] Bounazef M, Guessasma S, Montavon G, Coddet C. Effect of APS process parameters on wear behaviour of alumina-titania coatings. *Materials Letters* 2004;58:2451.
- [2] Venkataraman R, Das G, Singh SR, Pathak LC, Ghosh RN, Venkataraman B, Krishnamurthy R. Study on influence of porosity, pore size, spatial and topological distribution of pores on microhardness of as plasma sprayed ceramic coatings. *Materials Science and Engineering: A* 2007;445-446:269.
- [3] Planche MP, Bolot R, Coddet C. In-flight characteristics of plasma sprayed alumina particles: Measurements, modeling, and comparison. *J. Therm. Spray Technol.* 2003;12:101.
- [4] Fauchais P. Understanding plasma spraying. *J. Phys. D-Appl. Phys.* 2004;37:R86.
- [5] Fauchais P, Vardelle A. Heat, mass and momentum transfer in coating formation by plasma spraying. *Int. J. Therm. Sci.* 2000;39:852.
- [6] Tekmen C, Yamazaki M, Tsunekawa Y, Okumiya M. In-situ plasma spraying: Alumina formation and in-flight particle diagnostic. *Surface and Coatings Technology* 2008;202:4163.
- [7] Morks MF, Kobayashi A. Influence of spray parameters on the microstructure and mechanical properties of gas-tunnel plasma sprayed hydroxyapatite coatings. *Materials Science and Engineering: B* 2007;139:209.
- [8] Fang JC, Xu WJ, Zhao ZY, Zeng HP. In-flight behaviors of ZrO₂ particle in plasma spraying. *Surface and Coatings Technology* 2007;201:5671.
- [9] Shanmugavelayutham G, Selvarajan V, Thiyagarajan TK, Padmanabhan PVA, Sreekumar KP, Satpute RU. In-flight particle behaviour and its effect on co-spraying of alumina-titania. *Current Applied Physics* 2006;6:41.
- [10] Sarikaya O. Effect of some parameters on microstructure and hardness of alumina coatings prepared by the air plasma spraying process. *Surface and Coatings Technology* 2005;190:388.
- [11] Beauvais S, Guipont V, Borit F, Jeandin M, Español M, Khor KA, Robisson A, Saenger R. Process-microstructure-property relationships in controlled atmosphere plasma spraying of ceramics. *Surface and Coatings Technology* 2004;183:204.
- [12] Chen H, Lee SW, Du H, Ding CX, Choi CH. Influence of feedstock and spraying parameters on the depositing efficiency and microhardness of plasma-sprayed zirconia coatings. *Materials Letters* 2004;58:1241.
- [13] Li JF, Liao H, Normand B, Cordier C, Maurin G, Foct J, Coddet C. Uniform design method for optimization of process parameters of plasma sprayed TiN coatings. *Surface and Coatings Technology*

2003;176:1.

- [14] Cedelle J, Vardelle M, Fauchais P. Influence of stainless steel substrate preheating on surface topography and on millimeter- and micrometer-sized splat formation. *Surface and Coatings Technology* 2006;201:1373.
- [15] Qunbo F, Lu W, Fuchi W. Modeling influence of basic operation parameters on plasma jet. *Journal of Materials Processing Technology* 2008;198:207.
- [16] Golosnoy IO, Paul S, Clyne TW. Modelling of gas permeation through ceramic coatings produced by thermal spraying. *Acta Materialia* 2008;56:874.
- [17] Hugot F, Patru J, Fauchais P, Bianchi L. Modeling of a substrate thermomechanical behavior during plasma spraying. *Journal of Materials Processing Technology* 2007;190:317.
- [18] Fan Q-b, Wang L, Wang F-c, Wang Q-s. Modeling of composite coatings in plasma spraying. *Surface and Coatings Technology* 2007;201:6977.
- [19] Pateyron B, Delluc G, Elchinger MF, Fauchais P. Study of the behavior of the heat conductivity and transport properties of a simple reacting system: H₂-Ar and H₂-Ar-Air dilution effect in spraying process at atmospheric pressure. *J. High Temp. Chem.* 1992;1:325.
- [20] Vardelle M, Vardelle A, Fauchais P. Diagnostics for particulate vaporization and interactions with surfaces. *Pure and Appl. Chem.* 1992;64:637.
- [21] Li JF, Liao HL, Ding CX, Coddet C. Optimizing the plasma spray process parameters of yttria stabilized zirconia coatings using a uniform design of experiments. *Journal of Materials Processing Technology* 2005;160:34.
- [22] Song EP, Ahn J, Lee S, Kim NJ. Effects of critical plasma spray parameter and spray distance on wear resistance of Al₂O₃-8 wt.%TiO₂ coatings plasma-sprayed with nanopowders. *Surface and Coatings Technology* 2008;202:3625.
- [23] Kudinov VV, Pekshev PY, Safiullin VA. Forming of the structure of plasma sprayed materials. *High Temp. Dust. Laden Jets* 1989:381.
- [24] Smith WC, Jewett TJ, Sampath S, Swank WD, Fincke JR. Plasma processing of functionally graded materials- Part I: Process diagnostics, in *Thermal Spray: A United Forum for Scientific and Technological Advances*. ASM International, Materials Park, OH, USA 1997:599.

CHAPITRE V

*PROPRIETES ELECTRIQUES DES DEPOTS
D'APATITE*

CHAPITRE V

PROPRIETES ELECTRIQUES DES DEPOTS D'APATITE

Lors de l'étude bibliographique (chapitre I), il a été clairement mis en évidence l'importance de la microstructure sur les propriétés électrique des dépôts [1-14]. Nous allons nous attacher dans ce chapitre à regarder l'influence de la porosité et des fissures sur le comportement électrique des revêtements réalisés. Ces études ont été menées dans le but de prouver la faisabilité de revêtements de silicates de lanthane par thermal spray, car ce matériau marche en tant qu'électrolyte solide de piles à combustible IT-SOFC.

Dans ce chapitre, nous tenterons de corréliser les valeurs de conductivité ionique obtenues à la microstructure des dépôts céramiques observée par microscopie électronique à balayage. L'influence de la phase secondaire sur les mesures électrochimiques a aussi été étudiée. Enfin, les résultats optimaux effectués dans les cas des préparations sur dépôts d'apatite seront évoqués.

V.1 Evolution des propriétés électriques

V.1.1 Conductivité électrique

La conductivité électrique (ou la résistivité) élevée du silicate de lanthane explique son utilisation répandue comme conducteur ionique. Pour mesurer la conductivité électrique du dépôt, celui-ci doit être placé entre deux électrodes qui amènent le courant. En supposant notre échantillon homogène en épaisseur, en composition et avec les collecteurs de courant de mêmes dimensions, le champ électrique résultant est homogène. Dans cette configuration, la conductivité électrique σ se déduit de la loi d'Ohm. Elle peut être déterminée expérimentalement en soumettant l'échantillon à un signal continu ou alternatif.

Dans un premier temps, nous utilisons une tension continue. La loi d'Ohm établit que l'amplitude d'un courant continu, I , à travers un élément conducteur, est proportionnelle à la tension traversant cet élément (potentiel conducteur). On obtient ainsi la relation suivante:

$$I = \frac{U}{R} \quad (\text{Eq. V.1})$$

où,

I = courant, en Ampères

V = tension, en Volts

R = résistance, en Ohms

La résistance, R est une propriété de l'élément conducteur, et varie directement avec la géométrie de ce dernier. En utilisant le facteur géométrique et la résistivité du matériau, la résistance est définie par la relation suivante:

$$R = \rho \frac{L}{A} \quad (\text{Eq. V.2})$$

où,

L = épaisseur du dépôt, en cm

A = surface de l'électrode, en cm^2

ρ = résistivité électrique du dépôt en $\Omega \cdot \text{cm}$

L'inverse de la résistivité électrique est appelé conductivité électrique, et est définie par:

$$\sigma = \frac{1}{R} \frac{L}{A} \quad (\text{Eq. V.3})$$

où, σ = la conductivité, en Ohm^{-1} ou Siemens ($\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)

La conductivité et la résistivité sont des propriétés intrinsèques du milieu conducteur.

Lorsque l'on applique une tension U aux bornes d'une cellule galvanique constituée d'un électrolyte (le dépôt d'oxyapatite) entre deux électrodes, la loi d'Ohm simple $U = R \cdot I$ n'est pas valable. Nous ne maîtrisons que U et ne mesurons que I . Afin de connaître R , il faut minimiser les autres termes. La résistance de contact a été minimisée d'un côté par une métallisation. Les surfaces des dépôts ont été polies jusqu'à la pâte diamantée $1 \mu\text{m}$ (la rugosité finale est inférieure à $0,1 \mu\text{m}$). Elles ont ensuite été recouvertes de peinture conductrice (laque d'argent, constituée d'un solvant organique et de particules métalliques d'environ une centaine de microns de diamètre). Les échantillons ont été étuvés pendant 1 heure à $110 \text{ }^\circ\text{C}$ afin d'éliminer les traces de solvant susceptible d'avoir imprégné la porosité ouverte des dépôts. Les particules d'argent sont trop grosses pour pénétrer dans les pores. Une électrode en tungstène est ensuite appliquée sur la surface peinte. La résistance électrique entre chaque point de la surface et cette électrode est inférieure à 1Ω , elle peut donc être considérée comme négligeable.

La mesure de la conductivité électrique a été faite sur un dépôt de $10 \times 10 \text{ mm}^2$ de surface et d'environ $0,5 \text{ mm}$ d'épaisseur. Le dépôt d'oxyapatite est relié à un appareil Keithley Picoammeter 487 piloté par un ordinateur nous permettant de tracer la courbe $I(V)$. Une rampe de tension est programmée par le logiciel Keithley Labtracer, assurant aussi la mesure du courant associé. En règle générale nous définissons une rampe de tension par pas de 50 V dans un encadrement $[-500, 500] \text{ V}$ et un domaine de température entre 25 et $450 \text{ }^\circ\text{C}$ ou entre 500 et $900 \text{ }^\circ\text{C}$.

Toutes les cellules caractérisées ont été traitées à l'ambiante, et cette mesure était parfaitement reproductible.

V.1.2 Spectroscopie d'impédance complexe

Cette méthode, couramment utilisée en électrochimie des liquides, a été appliquée pour la première fois aux électrolytes solides par Bauerle [15]. Elle permet de séparer et d'identifier les différentes réponses relatives à l'électrolyte et aux électrodes.

La spectroscopie d'impédance complexe consiste à étudier la réponse d'un système électrochimique lorsqu'une perturbation alternative de fréquence variable et d'amplitude constante autour d'un point de fonctionnement stationnaire lui est appliquée.

L'impédance électrique $Z(\omega)$ d'un élément de circuit (dans notre cas un échantillon céramique placé entre deux électrodes comme le montre la figure V.1) est le rapport de la tension sinusoïdale appliquée $U = U_0 \exp(j\omega t)$ au courant résultant $I = I_0 \exp(j\omega t + \Phi)$. La grandeur $Z(\omega)$ est un nombre complexe que l'on peut représenter en coordonnées polaires par son module $|Z|$ et sa phase Φ ou en coordonnées cartésiennes par:

$$Z(\omega) = \text{Re}(Z) + i \text{Im}(Z) = Z' + iZ'' \quad (\text{Eq. V.4})$$

où $\text{Re}(Z) = Z'$ et $\text{Im}(Z) = Z''$ sont respectivement les parties réelles et imaginaires de l'impédance $Z(\omega)$.

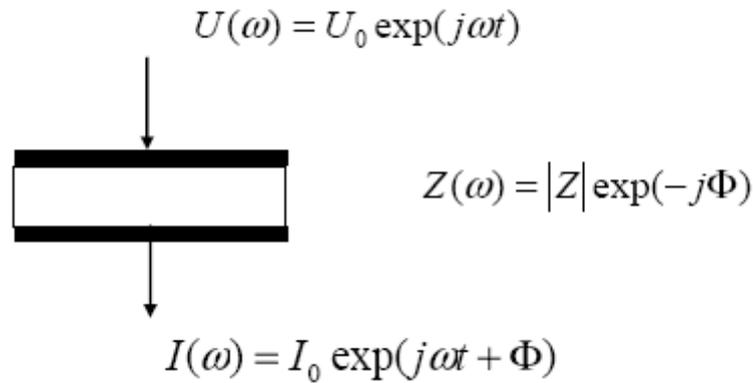


Figure V.1: Principe de la spectroscopie d'impédance (V : tension appliquée, I : réponse en courant, Z : impédance, ω : pulsation avec $\omega = 2\pi f$ (f : fréquence), Φ : déphasage)

Cette réponse est représentée dans le plan complexe de Nyquist à une température donnée. Si la pulsation ω varie, l'extrémité M du vecteur l'impédance Z décrit dans le plan complexe une courbe caractéristique du système étudié (figure V.2).

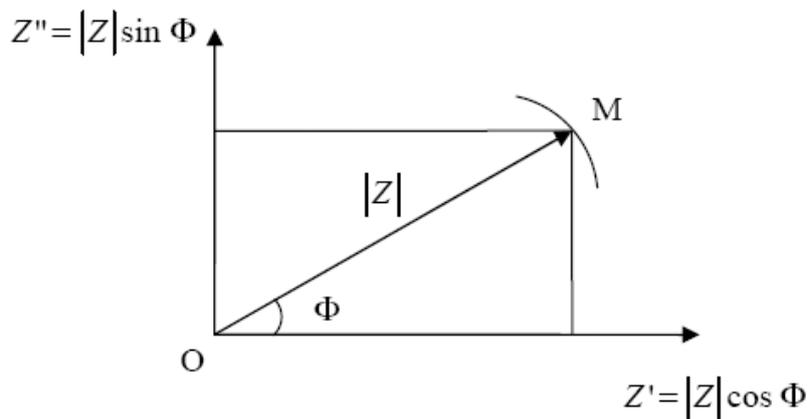


Figure V.2: Composantes réelle Z' et imaginaire Z'' du vecteur impédance dans le plan complexe

La spectroscopie d'impédance complexe donne accès à un grand nombre d'informations quant aux mécanismes de conduction dans les solides. Les mesures d'impédance complexe sont réalisées sur des dépôts à l'aide d'un analyseur de réponse en fréquence (SOLARTRON SI 1260). La gamme de fréquences utilisée est comprise entre 1 Hz et 5 MHz. Les faces de chaque dépôt sont préalablement enduites d'une laque de platine. L'échantillon est placé entre deux électrodes de platine. La température de l'échantillon est contrôlée grâce à un thermocouple platine/platine rhodié 10% relié à un voltmètre (précision de 0,1 μ V). Les mesures sont effectuées (après stabilisation en température du dispositif) tous les 50 °C. Une interface permet une acquisition informatique des données.

V.2 Choix des échantillons

La grande polyvalence de l'installation APS utilisée pour la synthèse a permis d'obtenir une grande variété de microstructures en fonction des paramètres de projection employé. Trois séries de dépôts d'apatite obtenus par projection plasma sur des substrats d'alumine de 3 mm d'épaisseur ont ainsi pu être sélectionnés pour mener l'étudiés des propriétés électriques. Le recoupement des résultats de chaque série va permettre de déterminer les conditions expérimentales optimales pour l'élaboration des revêtements.

V.3 Mesures et résultats expérimentaux

V.3.1 Influence de la poudre de départ

Dans cette partie, six dépôts ont été projetés sous air avec des poudres différentes. Les six poudres de départ sont les suivantes: (a) 1550_{8h}1650_{4h}, (b) 1550_{8h}1650_{8h}, (c) 1550_{8h}1650_{12h}, (d) 1550_{8h}1650_{20h}, (e) 1550_{8h}1650_{36h}, (f) 1550_{8h}1650_{52h}. Les particules, d'une taille moyenne de 25 µm, ont été choisies pour obtenir un meilleur écoulement des poudres lors de la projection. Le tableau V.1 ci-dessous rassemble les conditions de projection retenues pour les expériences:

Tableau V.1: Paramètres de projection plasma pour les différentes poudres

| Poudre | Oxyapatite |
|--|------------|
| Débit volumique d'argon (l.min ⁻¹) | 35 |
| Débit volumique d'hydrogène (l.min ⁻¹) | 12 |
| Injecteur (mm) | 1,8 |
| Diamètre interne de tuyère droite (mm) | 6 |
| Voltage (V) | 66,7 |
| Intensité du courant d'arc (A) | 600 |
| Puissance (kW) | 40 |
| Distance de projection (mm) | 100 |

La figure V.3 représente l'observation MEB de la section polie pour chaque type de poudre employé. Une analyse d'image sur les micrographie a permis de quantifier les paramètres microstructuraux (tableau V.2). Ils présentent une large gamme de proportions et de morphologies de porosités différentes.

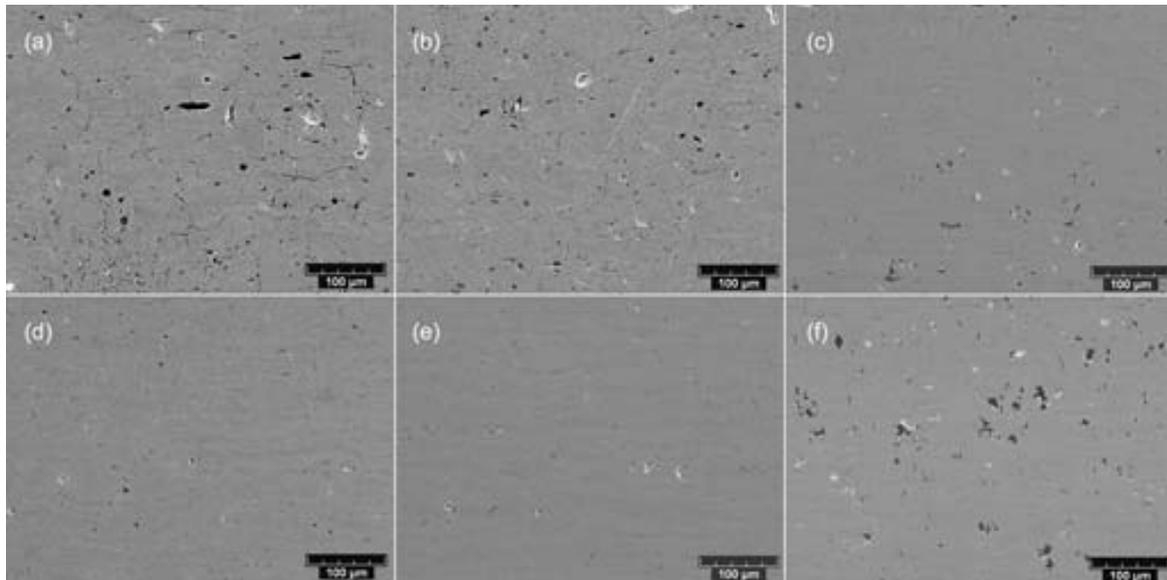


Figure V.3: Microstructures de sections de revêtements de $La_{10}(SiO_4)_6O_3$ projetés avec différentes poudres: (a) 1550_{8h}1650_{4h}, (b) 1550_{8h}1650_{8h}, (c) 1550_{8h}1650_{12h}, (d) 1550_{8h}1650_{20h}, (e) 1550_{8h}1650_{36h}, (f) 1550_{8h}1650_{52h}; avec les paramètres expérimentaux du tableau V.1

Tableau V.2: Paramètres microstructuraux pour dépôts obtenus avec différentes poudres

| | | | | | | |
|------------------------|--|--|---|---|---|---|
| Type de poudres dépôts | 1550 _{8h} 1650 _{4h} | 1550 _{8h} 1650 _{8h} | 1550 _{8h} 1650 _{12h} | 1550 _{8h} 1650 _{20h} | 1550 _{8h} 1650 _{36h} | 1550 _{8h} 1650 _{52h} |
| Porosité (%) | 5,5 | 4,4 | 2,5 | 1 | 1,7 | 3,7 |

Six échantillons ont été retenus: leur porosités sont présentées dans le tableau V.2.

V.3.1.1 Méthode d'évaluation de l'énergie d'activation

A partir des mesures électrochimiques, il est possible de déterminer l'énergie d'activation du matériau. L'évaluation de la conductivité peut amener à considérer son évolution avec la température. La dépendance thermique de la conductivité selon le modèle du saut activé est censée suivre une loi de type Arrhénius:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (\text{Eq. V.5})$$

La pente de la droite obtenue lors du tracé de $\ln\sigma = f(1/T)$ donne alors accès à l'énergie d'activation du processus de conduction. Cependant, le tracé de $\log_{10}(\sigma) = f(1/T)$ peut également être intéressant (en tenant compte du facteur $\ln(10)$ pour les calculs d'énergie d'activation), dans la mesure où il donne une lecture directe de la conductivité des échantillons, sans avoir à corriger de la valeur de la température. Seule la valeur de l'énergie d'activation s'en trouve modifiée. De plus, l'utilisation du logarithme décimal permet d'avoir un accès plus direct à l'ordre de grandeur. Les deux représentations ($\log(\sigma T)$ et $\log(\sigma)$) sont donc tracées. Les valeurs d'énergies d'activation déduites dans chaque cas sont regroupées dans le tableau V.3 et cette dernière augmente régulièrement avec la porosité.

Tableau V.3: Energie d'activation pour des échantillons à porosité variable, déduite de représentations graphiques de la loi d'Arrhénius

| Type de dépôt | Porosité (%) | Ea (eV) déduite de $\log(\sigma T) = f(1/T)$ | Ea (eV) déduite de $\ln\sigma = f(1/T)$ | Différence (eV) |
|--|--------------|--|---|-----------------|
| 1550 _{8h} 1650 _{4h} | 5,5 | 0,48 | 0,43 | 0,05 |
| 1550 _{8h} 1650 _{8h} | 4,4 | 0,50 | 0,45 | 0,05 |
| 1550 _{8h} 1650 _{12h} | 2,5 | 0,50 | 0,46 | 0,04 |
| 1550 _{8h} 1650 _{20h} | 1 | 0,51 | 0,46 | 0,05 |
| 1550 _{8h} 1650 _{36h} | 1,7 | 0,48 | 0,43 | 0,05 |
| 1550 _{8h} 1650 _{52h} | 3,7 | 0,49 | 0,44 | 0,05 |

La différence entre les énergies d'activation calculées à partir des deux représentations est relativement constante (0,05 eV). Cela signifie que $\log(\sigma T)$ en fonction de $(1/T)$ est assimilable à une droite dans l'intervalle de température considéré avec une pente de 0,05 eV. Les évolutions de l'énergie d'activation d'un échantillon à l'autre sont donc identiques, quel que soit le formalisme utilisé. Dans toute la suite de ce travail, des représentations selon $\log_{10}(\sigma) = f(1/T)$ sont donc systématiquement utilisées, dans le but de faciliter la lecture directe des conductivités.

Au moment où l'étude de l'influence de la microstructure sur les propriétés électriques a été réalisée, le montage utilisé ne disposait pas d'un système d'acquisition des mesures par informatique. Les différents spectres

d'impédance ont été relevés manuellement: il était donc impossible d'effectuer des mesures pour un très grand nombre de températures différentes.

Les acquisitions de données d'impédance sont ainsi effectuées de 25 à 450 °C tous les 25 °C, ce qui représente 18 points de données par échantillon. Ce nombre relativement restreint limite les études détaillées de la dépendance thermique des différentes propriétés, et notamment de l'énergie d'activation. Cependant, une bonne linéarité des droites d'Arrhénius est systématiquement observée dans le domaine de températures considéré (> 200 °C): l'énergie d'activation sera donc considérée indépendante de la température dans le cadre de cette étude.

V.3.1.2 Evaluation expérimentale de l'énergie d'activation

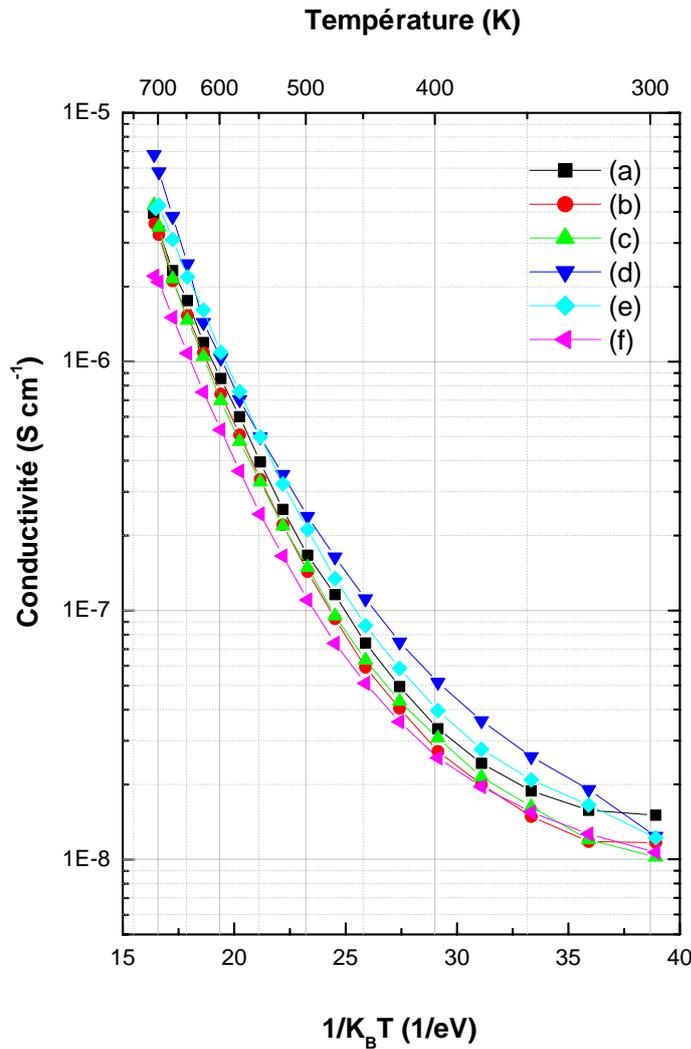


Figure V.4: Diagrammes d'Arrhénius de dépôts obtenus avec différentes poudres de départ avec différentes porosités après traitement thermique (1000 °C pendant 4 h à l'air) dans le domaine de température 25-450 °C: (a) 1550_{8h}1650_{4h}; (b) 1550_{8h}1650_{8h}; (c) 1550_{8h}1650_{12h}; (d) 1550_{8h}1650_{20h}; (e) 1550_{8h}1650_{36h}; (f) 1550_{8h}1650_{52h}

La figure V.4 présente l'évolution de la conductivité en fonction de $1/(k_B T)$. L'évolution de l'énergie d'activation (calculée à partir des pentes des droites d'Arrhénius) avec la porosité est donnée le tableau V.3.

Les conductivités des films d'apatite, après traitement thermique (1000 °C pendant 4 h), mesurées en fonction de la température, sont présentées à la figure V.4. La figure V.5 montre les diagrammes de diffraction des rayons X des dépôts. La conductivité (échelle logarithmique, calculée à partir des valeurs de la conductivité en supposant

une distribution homogène du courant sur le revêtement d'épaisseur 500 μm) est tracé en $1/(k_B T)$. En conséquence, la plus faible énergie d'activation et la plus haute conductivité ionique à 435 °C dans l'air sont obtenues avec du $\text{La}_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_3$ synthétisé à l'aide des poudres calcinées à 1650 °C pendant 36 h ($E_a = 0,43$ eV et $\sigma = 4,1 \times 10^{-6}$ S.cm $^{-1}$, figure V.4(e)) et 20 h ($E_a = 0,46$ eV et $\sigma = 6,8 \times 10^{-6}$ S.cm $^{-1}$, figure V.4(d)), respectivement. Il est à noter que la conductivité du dépôt 1550_{8h}1650_{20h} est la plus haute dans l'intervalle de température entier (25-450°C). Cette observation est en accord avec les résultats de DRX (figure V.5). La haute pureté et la densification du dépôt $\text{La}_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_3$ sont les principales causes des valeurs de conductivité relativement élevées. L'analyse de la composition de la poudre correspondante a révélé que la poudre ayant subi une durée de calcination de 20 h est une apatite relativement pure, tout comme le revêtement projeté. D'autre part, sa densité, calculée par loi d'Archimède, présente également une valeur élevée de 5,55 g.cm $^{-3}$, ce qui correspond à ~98% de la densité théorique de 5,66 g.cm $^{-3}$. On a donc un avantage évident à utiliser des poudres dont la durée de calcination est appropriée. En outre, la conductivité doit également être influencée par la microstructure des revêtements. Cette dernière dépend des conditions du procédé de projection plasma et des paramètres utilisés.

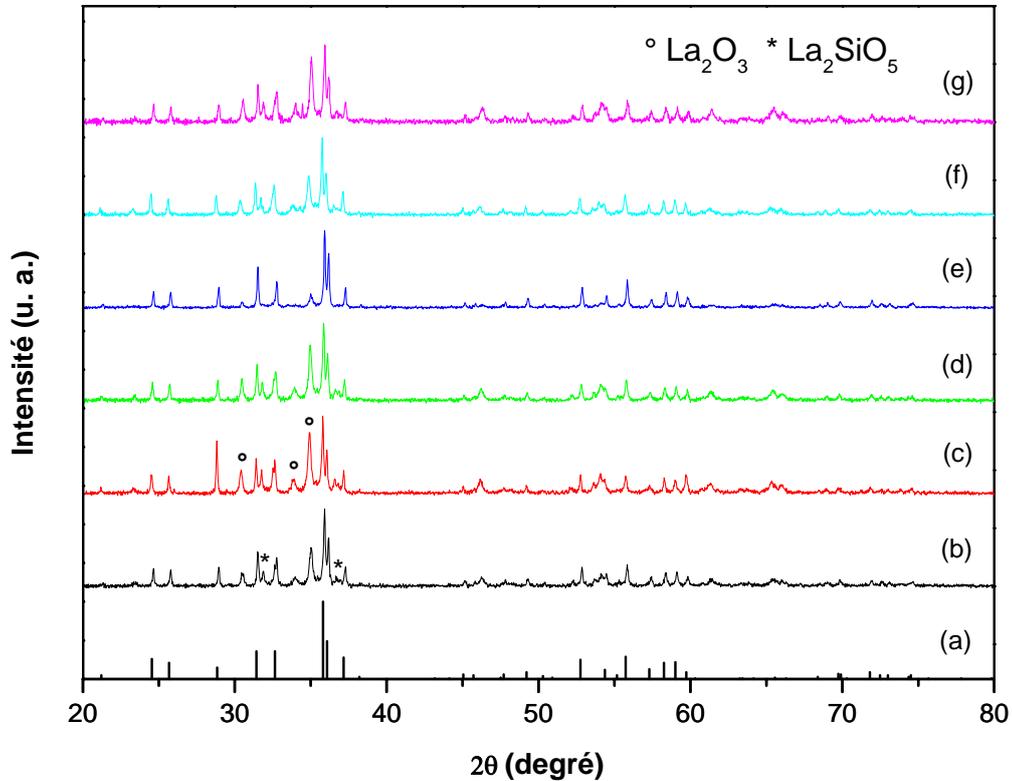


Figure V.5: Diagrammes de diffraction des rayons X de l'apatite $\text{La}_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_3$ après traitement thermique (1000 °C pendant 4 h à l'air): (b) 1550_{8h}1650_{4h}; (c) 1550_{8h}1650_{8h}; (d) 1550_{8h}1650_{12h}; (e) 1550_{8h}1650_{20h}; (f) 1550_{8h}1650_{36h}; (g) 1550_{8h}1650_{52h} par rapport à (a) le JCPDF (00-053-0291) fichier en $\text{La}_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_3$

Les valeurs d'énergie d'activation sont présentées dans le tableau V.3. De toute évidence, la durée des calcinations influence beaucoup la valeur et la pente de la conductivité. L'énergie d'activation pour le conducteur ionique $\text{La}_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_3$, calculée selon l'équation d'Arrhenius, augmente dans un premier temps, puis diminue avec l'augmentation de la durée des calcinations.

Une explication très probable peut provenir d'une modification des lignes de courant au sein du matériau quand la porosité augmente. Les pores deviennent des obstacles au passage du courant: les lignes de courant ne sont

donc plus rigoureusement parallèles au champ électrique. Les chemins de diffusion deviennent nécessairement plus compliqués afin de «contourner» les pores isolants. Ainsi, plus il y a de porosité, plus les lignes de courant sont perturbées, expliquant l'augmentation de l'énergie d'activation apparente. Ce point confirme que le volume mesuré n'est pas le volume «réel» du matériau.

V.3.2 Influence de l'intensité du courant d'arc

Dans cette série d'expériences, nous observons la variation de la conductivité en fonction de l'intensité du courant de projection plasma. Les particules $1550_{8h}1650_{36h}$ ont été projetées en faisant varier l'intensité de l'arc modifiant par conséquent la puissance électrique et la puissance effective du jet de plasma. Les différentes valeurs d'intensité étudiées sont les suivantes: $I = 300, 375, 450$ et 525 A.

Les résultats de la conductivité ionique réalisé sous air sur des dépôts préparés à partir d'une poudre frittée $1550_{8h}1650_{36h}$, ayant subi le même traitement thermique (900 °C pendant 4 h à l'air), sont représentés sur la figure V.6 et le tableau V.4.

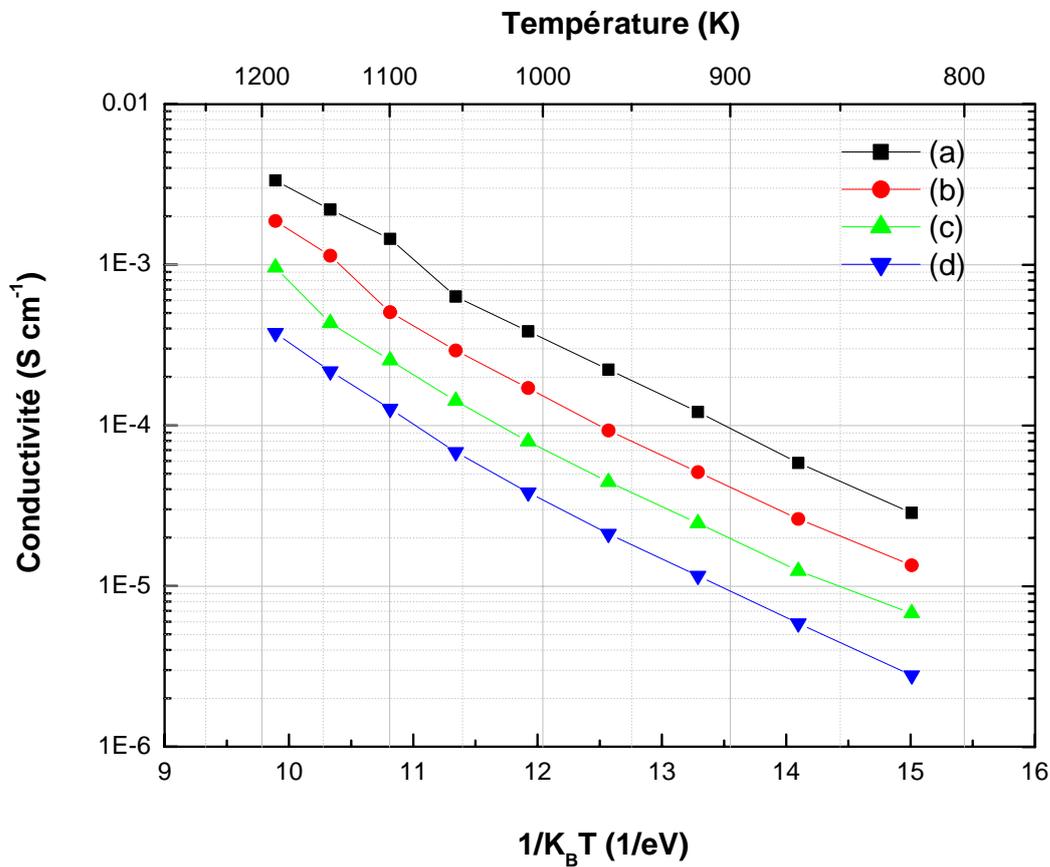


Figure V.6: Diagrammes d'Arrhénius de dépôts obtenus avec différentes intensités du courant I (A) après traitement thermique (900 °C pendant 4 h à l'air) dans le domaine de température 500 - 900 °C: (a) $I = 300$; (b) $I = 375$; (c) $I = 450$; (d) $I = 525$

Tableau V.4: Conductivités totales à 900 °C sous air et énergies d'activation pour des dépôts à différentes intensité du courant, déduites de représentations graphiques de la loi d'Arrhénius

| Intensité de courant (A) | 300 | 375 | 450 | 525 |
|--|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| Conductivité totale σ (S.cm ⁻¹) | $3,3 \times 10^{-3}$ | $1,9 \times 10^{-3}$ | $9,6 \times 10^{-4}$ | $3,8 \times 10^{-4}$ |
| Energie d'activation E_a (eV) | 0,41 | 0,42 | 0,41 | 0,41 |

Nous observons la meilleure conductivité dans le cas de l'intensité de l'arc 300 A ($\sigma = 3,3 \times 10^{-3}$ S.cm⁻¹ à 900 °C et $E_a = 0,41$ eV) par rapport à l'intensité de l'arc 525 A ($\sigma = 3,5 \times 10^{-4}$ S.cm⁻¹ à 900 °C et $E_a = 0,41$ eV). A l'heure actuelle, la meilleure valeur de conductivité que nous ayons obtenue sur les dépôts élaborés à partir de poudre synthétisée par voie solide-solide, concerne le dépôt provenant de la condition projection optimale ($\sigma = 3,3 \times 10^{-3}$ S.cm⁻¹ à 900 °C). La meilleure conductivité est comparable à la littérature [16]. Ces paramètres optimaux sont reportés sur le tableau V.5.

Tableau V.5: Paramètres de projection plasma pour les dépôts

| | |
|--|--|
| Poudre de départ | 1550 _{8h} 1650 _{36h} |
| Distance de projection (mm) | 100 |
| Tension (V) | 66,7 |
| Intensité du courant (A) | 300 |
| Débit de H ₂ (l.min ⁻¹) | 12 |
| Débit de Ar (l.min ⁻¹) | 35 |

La figure V.6 illustre bien l'influence des paramètres de dépôts sur les mesures électrique. En effet, on observe qu'une diminution de l'intensité du courant au cours de la projection permet d'augmenter significativement la conductivité totale. C'est-à-dire que les revêtements élaborés à partir de la faible intensité du courant permettent d'obtenir des conductivités supérieures.

La microstructure de ces dépôts a été observée par microscopie électronique à balayage (MEB) avant et après le traitement thermique. Aucune différence morphologique n'apparaît à l'échelle du micromètre. Le diffractogramme de diffraction des rayons X (DRX) des dépôts, obtenus avec différentes intensités du courant après un traitement thermique à 900 °C pendant 4 heures à l'air, est présenté sur la figure IV.18.

D'une part, par diffraction de rayons X, seule une petite quantité de la phase secondaire été observée dans le revêtement élaboré à partir de la haut intensité du courant (figure IV.18).

Il semble donc que la différence de conductivité soit liée à la nature même du matériau ou plus précisément aux impuretés qui peuvent être présentes dans les échantillons (figure IV.18(d)), en particulier à la phase secondaire (La₂Si₂O₅). En effet, la forte intensité du courant d'arc n'est pas propice à la formation de dépôts de la phase pure La₁₀(SiO₄)₆O₃. Les dépôts présentent une phase secondaire La₂Si₂O₅ très minoritaire due probablement à un processus de condensation rapide lors de l'impact des particules avec haute température et vitesse sur le substrat. En raison du grand gradient de température entre les gouttelettes surchauffées et le substrat froid, La₁₀(SiO₄)₆O₃ et La₂Si₂O₅ ensemble s'isolent en gouttelette et ensuite restent dans le dépôt.

D'autre part, lors de la synthèse du dépôt d'oxyapatite, toutes les précautions sont prises afin d'éviter l'amorphisme du matériau. Le résultat obtenu pour le revêtement élaboré à partir de la haute intensité du courant (figure IV.18) montre une plus faible conductivité électrique à cause de sa cristallisation faible par rapport aux

autres dépôts. Ce massif amorphe est néfaste et entraîne une diminution de la conductivité totale. Le taux de la cristallisation de la phase $\text{La}_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_3$ dans les revêtements peut nous permettre d'envisager une augmentation de la conductivité finale de ces matériaux. A partir des mesures de spectroscopie d'impédance complexe, nous avons pu mettre en évidence l'influence de la cristallisation des dépôts sur la conductivité totale de l'électrolyte oxyapatite.

V.3.3 Influence de la teneur en H_2 dans le mélange plasmagène

L'hydrogène est souvent utilisé comme le gaz secondaire dans le plasma. Il permet d'augmenter la tension électrique de plasma et surtout la conductivité thermique de plasma. Une augmentation de H_2 signifie une augmentation de puissance de plasma et de la température des particule dans la torche plasma. Nous avons comparé les conductivités totales de revêtements de $\text{La}_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_3$ projetés avec différents débits d'hydrogène dans la torche plasma. Les résultats de cette étude sont présentés sur la figure V.7.

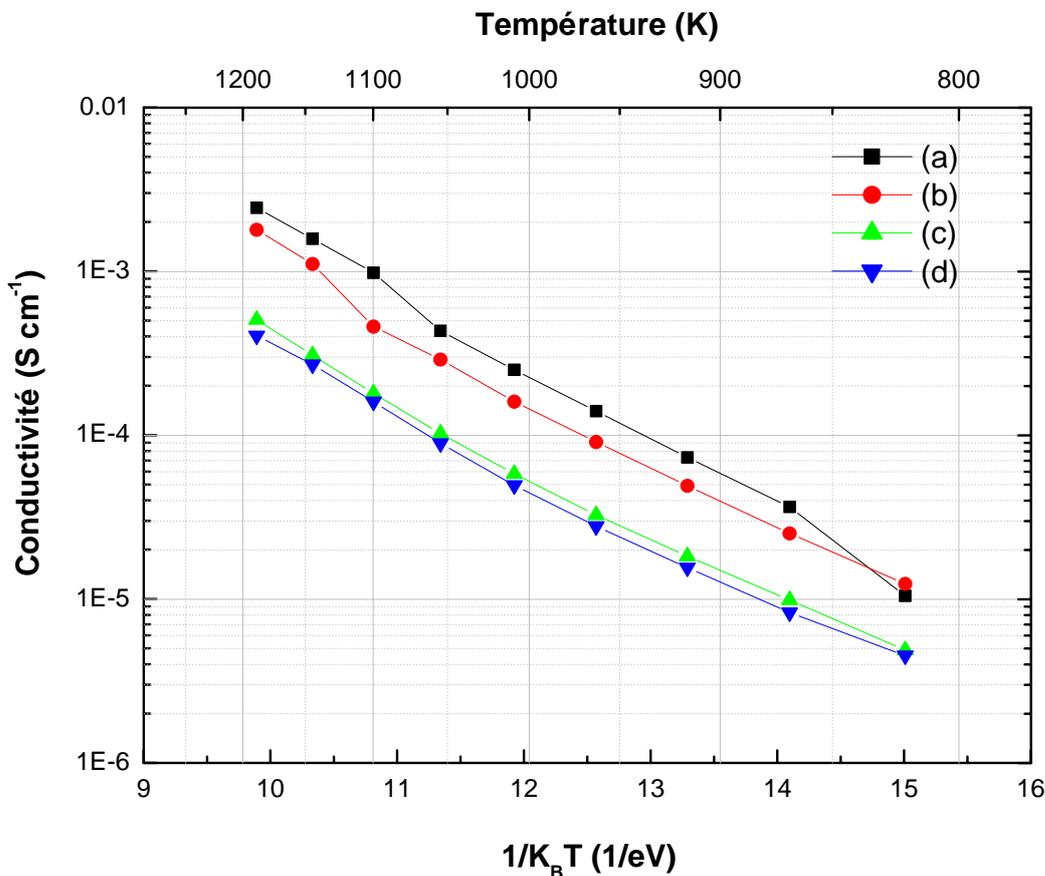


Figure V.7: Diagrammes d'Arrhénius de dépôts obtenus avec différentes teneurs en H_2 dans le mélange plasmagène ($\text{l}\cdot\text{min}^{-1}$) après traitement thermique ($900\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 4 h à l'air) dans le domaine de température $500\text{--}900\text{ }^\circ\text{C}$: (a) $\text{H}_2 = 3$; (b) $\text{H}_2 = 6$; (c) $\text{H}_2 = 9$; (d) $\text{H}_2 = 12$

La figure V.7 montre qu'une diminution de la teneur en H_2 au cours de la projection permet d'augmenter significativement la conductivité totale. Un récapitulatif des conductivités obtenues à $900\text{ }^\circ\text{C}$ sous air et des énergies d'activation est présenté dans le tableau V.6.

Tableau V.6: Conductivités totales à 900 °C sous air et énergie d'activation pour des dépôts à teneur variable en H₂, déduite de représentations graphiques de la loi d'Arrhénius

| Débit de H ₂ (l.min ⁻¹) | 3 | 6 | 9 | 12 |
|--|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| Conductivité totale σ (S.cm ⁻¹) | $2,4 \times 10^{-3}$ | $1,8 \times 10^{-3}$ | $5,1 \times 10^{-4}$ | $4,1 \times 10^{-4}$ |
| Energie d'activation E _a (eV) | 0,45 | 0,42 | 0,39 | 0,39 |

Nous observons une diminution de la conductivité (d'un ordre de grandeur environ) lorsque la teneur en H₂ dans la torche plasma est variée de 3 à 12 l.min⁻¹ (tableau V.6).

Les différences de conductivité observées peuvent être corrélées soit à la microstructure des dépôts (porosité, densité, cristallisation, ...), soit en particulier à la cristallisation. Les diagrammes de diffraction des rayons X (DRX) des dépôts, obtenus avec différentes teneurs en H₂ dans le mélange plasmagène avant et après un traitement thermique à 900 °C pendant 4 heures sous air, sont présentés sur la figure V.8 et la figure V.9.

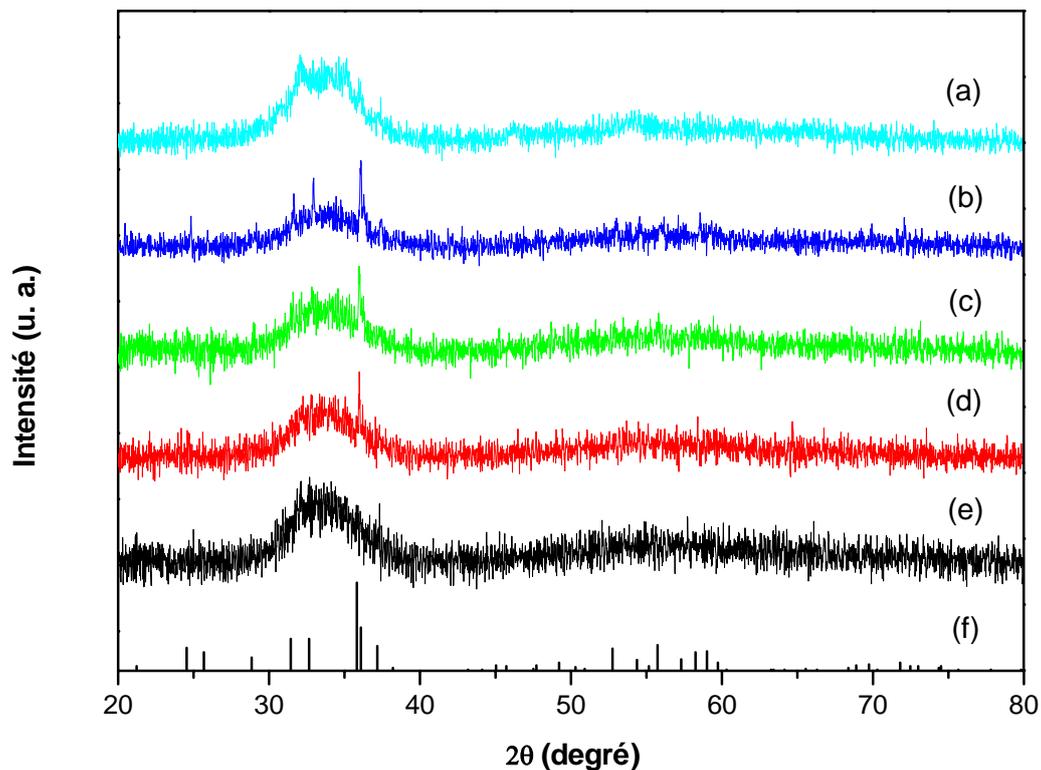


Figure V.8: Diagrammes de diffraction des rayons X pour des dépôts bruts obtenus avec différentes teneurs en H₂ dans le mélange plasmagène (l.min⁻¹): (a) H₂ = 3; (b) H₂ = 6; (c) H₂ = 9; (d) H₂ = 12 par rapport à (f) le fichier de JCPDF (00-053-0291)

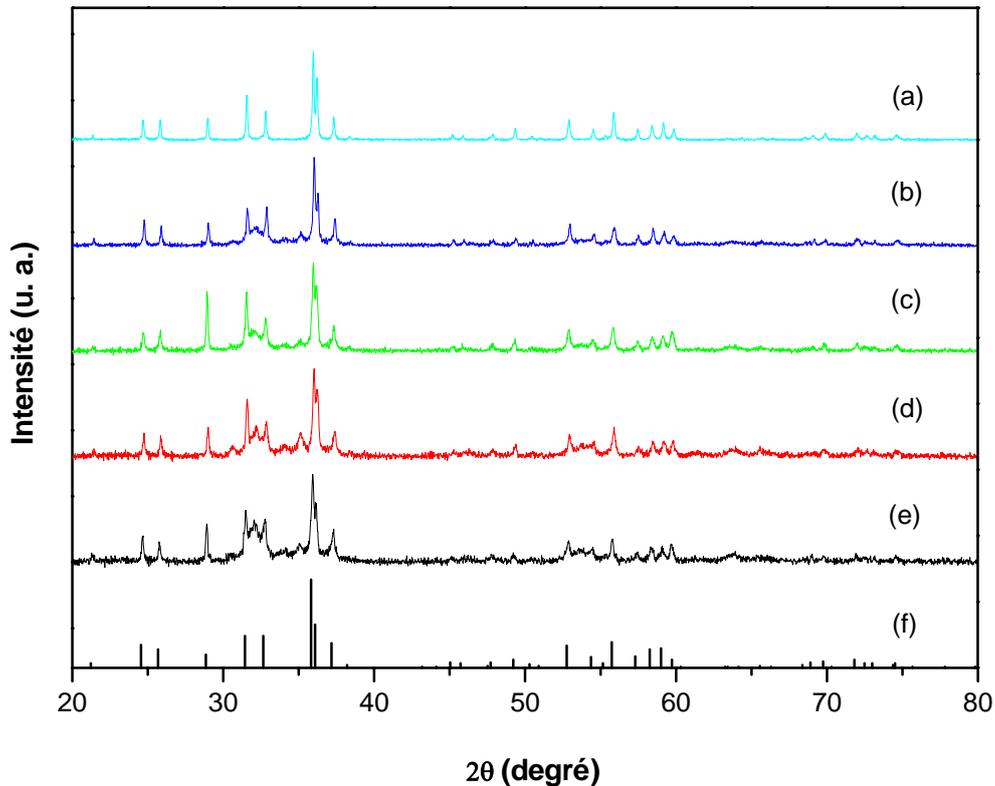


Figure V.9: Diagrammes de diffraction des rayons X pour des dépôts obtenus avec différentes teneurs en H₂ dans le mélange plasmagène (l.min⁻¹) après un traitement thermique (900 °C pendant 4 h à l'air): (a) H₂ = 3; (b) H₂ = 6; (c) H₂ = 9; (d) H₂ = 12 par rapport à (f) le JCPDF (00-053-0291) fichier en La₁₀(SiO₄)₆O₃

En effet, les observations par DRX (figures V.8 et V.9) mettent en évidence une croissance cristallisant pour les revêtements qui présentent les meilleures conductivités. Ce résultat peut s'expliquer par une diminution de la structure désordonnée dans le dépôt céramique ci qui minimise leur effet de blocage.

Par ailleurs, au cours du traitement thermique de frittage, une augmentation granulaire donc une diminution de la densité volumique des joints de grains peuvent apparaître et conduire à la réduction de la résistance dans le matériau. Les résultats montrent qu'avec un plasma plus énergitique, on obtient plus amorphe dans le dépôt, quand on réalise le traitement thermique de même condition. Le dépôt le plus amorphisé se recristallise moins bien, et par conséquent, il est moins conducteur. Cependant, il est que l'augmentation de la température du traitement thermique améliore la conductivité ionique de l'oxyapatite (chapitre IV.4).

V.3.4 Mesure des propriétés électriques par spectroscopie d'impédance

Il est possible, par décomposition des diagrammes d'impédance, de séparer différentes contributions. Ainsi, nous pouvons distinguer la contribution intragranulaire (hautes fréquences) de la contribution intergranulaire (basses fréquences) et celle de la réponse des électrodes pour les très basses fréquences.

Les diagrammes d'impédance enregistrés à différentes températures pour un revêtement, élaborée à partir de poudre 1550_{8h}1650_{36h}, avec les paramètres de projection montrés dans le tableau V.7, mais ayant subi un traitement thermique à 900 °C pendant 4 heures sous l'air, sont reportés sur la figure V.10. Pour toutes les

conditions, nous observons le même type d'évolution des diagrammes expérimentaux sous air. Plusieurs contributions peuvent être observées dans le domaine de fréquence utilisé. Ce comportement est couramment observé dans de nombreux matériaux élaborés par voie projection plasma [15]. La contribution observée aux plus basses fréquences atteintes correspond à la contribution des électrodes nécessaires à la mesure. Quand la température augmente, la contribution décrite aux plus hautes fréquences disparaît progressivement.

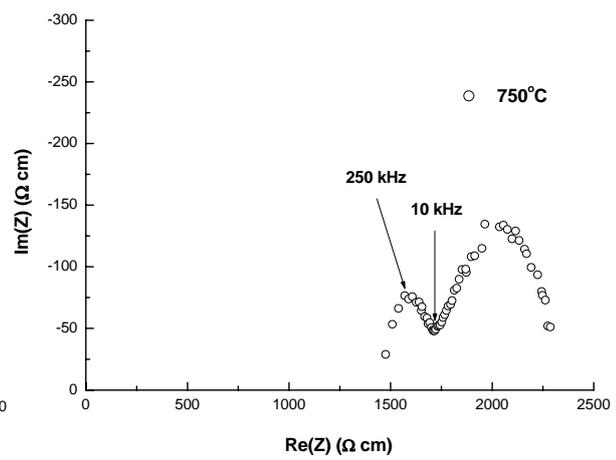
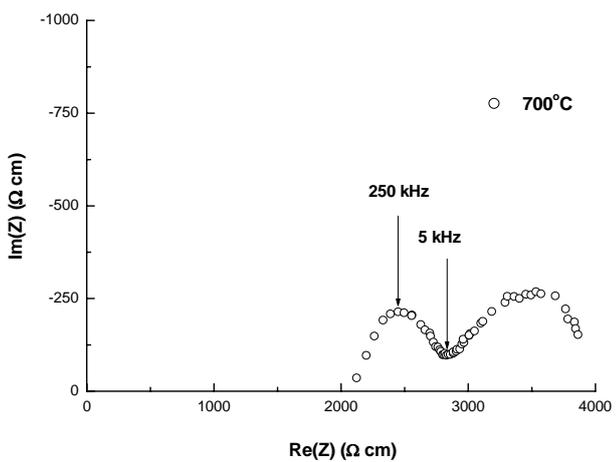
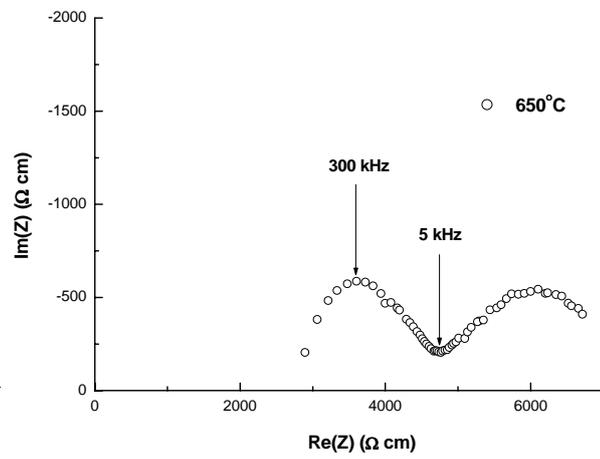
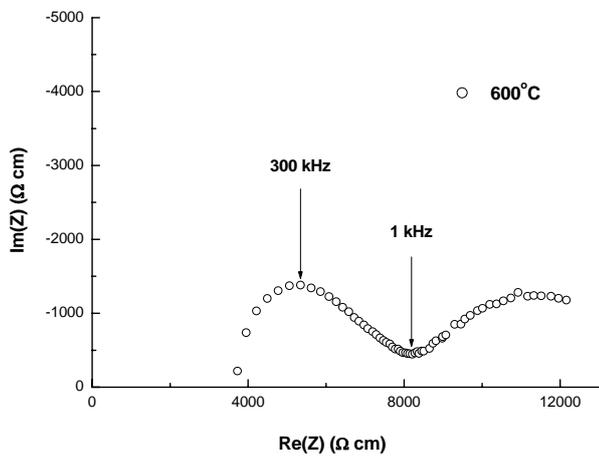
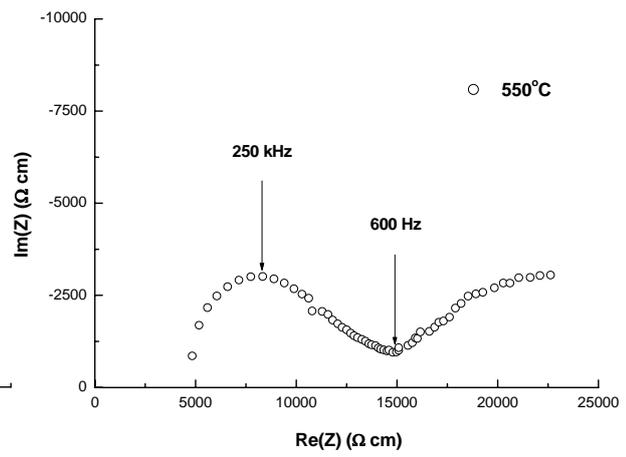
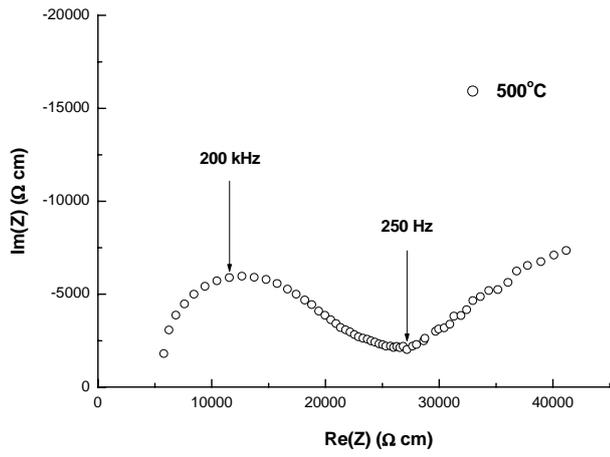
Tableau V.7: Paramètres de projection plasma pour les dépôts

| | |
|--|---------------------------------------|
| Poudre de départ | 1550 _{8h} 1650 ₃₆ |
| Distance de projection (mm) | 100 |
| Tension (V) | 66,7 |
| Intensité du courant (A) | 600 |
| Débit de H ₂ (l.min ⁻¹) | 3 |
| Débit de Ar (l.min ⁻¹) | 35 |

En effet, les différents spectres acquis présentent plusieurs arcs de cercles: un premier à haute fréquence attribué au volume des grains, un deuxième à moyenne fréquence attribué aux joints de grains, et une troisième contribution à basse fréquence de forme plus ou moins compliquée liée aux phénomènes se produisant à l'interface électrode/électrolyte [15]. De cette façon, on peut séparer deux contributions (ou plus) pour le transport ionique global de l'échantillon avec pour chacune d'elles une fréquence de relaxation caractéristique et une résistance associée. Pour cela, il est nécessaire qu'il y ait au moins un facteur 10 entre les fréquences de relaxation de chaque contribution pour que la décomposition en contributions élémentaires soit valide. Dans la figure V.10, les deux demi-cercles à haute fréquence et moyenne fréquence sont intégrés un demi-cercle. L'arc de cercle dissymétrique révèle bien la présence de deux relaxations superposées.

Le revêtement projeté présente une structure plus compliquée et plus hétérogène que celle du matériau massif: il existe la contribution de jointes de grain, il existe également la contribution de joints entre les particules. C'est probablement cette raison, nous avons seulement observé un demi-cercle.

Lorsque la température augmente, le cercle associé à la relaxation due aux phénomènes intergranulaires à moyenne fréquence devient très faible par rapport au cercle de la relaxation à haute fréquence (figure V.10). Ceci est lié à l'activation thermique de la conductance des joints de grains qui est sensiblement plus élevée que celle du volume. Malgré sa faible amplitude, ce deuxième cercle ne peut être négligé pour réaliser un affinement correct du cercle à haute fréquence.



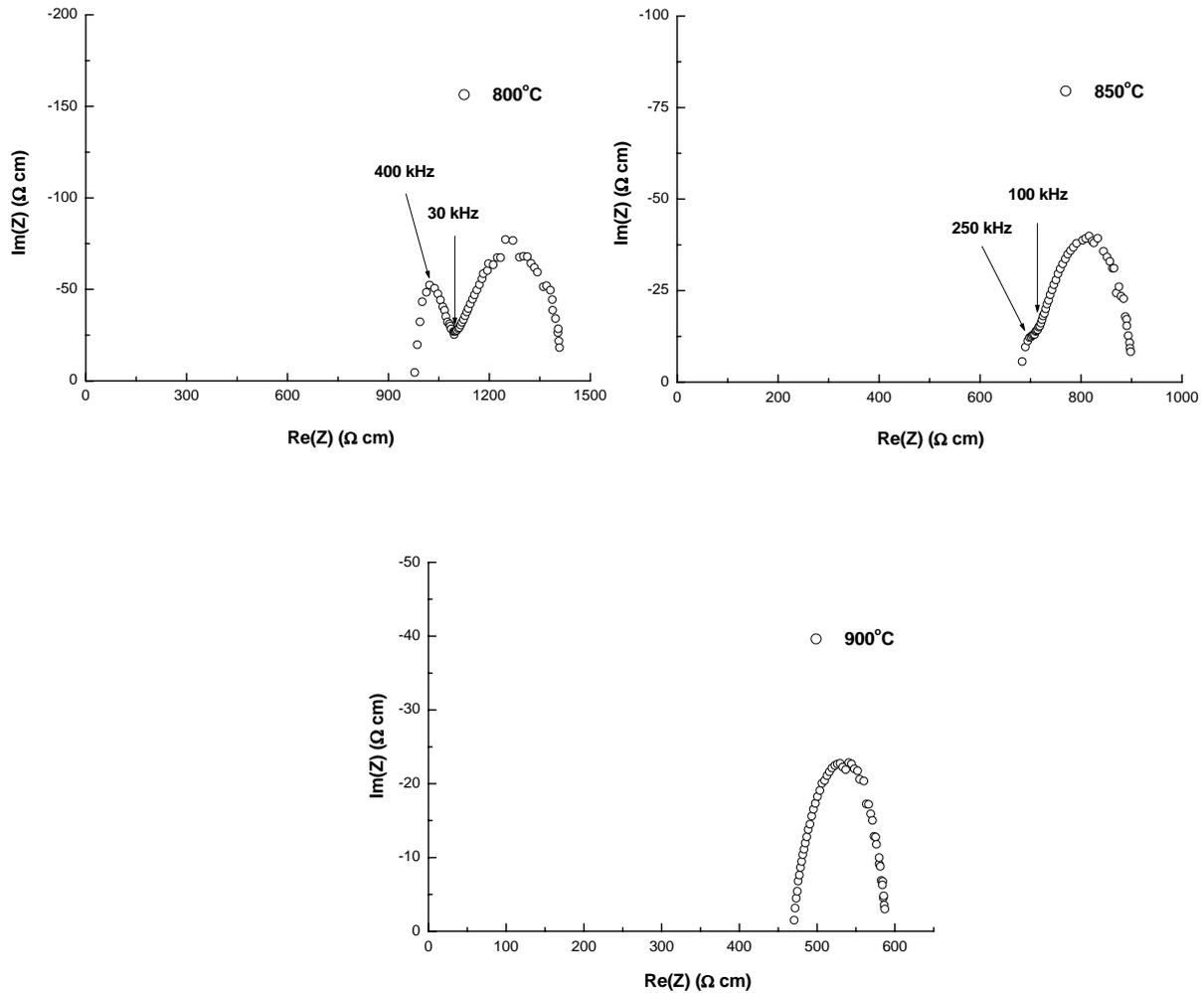


Figure V.10: Diagrammes d'impédance complexe d'un revêtement élaboré à partir de poudre frittée $1550_{8h}1650_{36h}$ projeté par paramètres de projection dans le tableau V.7 pour différentes températures

V.4 Bilan

Ces premières mesures électriques sur des revêtements élaborés à partir de projection plasma nous ont permis de mettre en évidence plusieurs phénomènes.

La nature des poudres initiales influence la conductivité finale des revêtements. La poudre d'oxyapatite par le biais de divers cycles de frittage a conduit à des dépôts obtenus par projection plasma présentant des microstructures variées, en termes de densité.

Nous avons montré que la microstructure des revêtements a une influence sur les propriétés de conductivité ionique. Du fait des difficultés rencontrées pour densifier parfaitement le matériau, le paramètre à étudier en priorité est la porosité. Les échantillons après traitement thermique (1000 °C pendant 4 heures à l'air), présentant des microstructures relativement homogènes et constantes d'un échantillon à l'autre avec des porosités variant dans une large gamme ont été retenus pour cette étude.

L'étude des spectres de conductivité a montré que la porosité affecte beaucoup plus la réponse de la conductivité. L'évolution de la conductivité montre que cette dernière est thermiquement activé par un mécanisme de type Arrhénius. L'augmentation régulière de l'énergie d'activation avec la porosité met en évidence l'importance de la maîtrise de ce paramètre lors de la synthèse d'un conducteur ionique.

Cependant, nous avons mis également en évidence que les paramètres de projection plasma optimale favoriseraient les conductivités de nos échantillons. L'obtention d'une structure cristalline sans impureté et de phase amorphe permet d'augmenter la conductivité. Ainsi, une optimisation du traitement thermique devrait permettre d'augmenter cette conductivité ionique de ces revêtements.

Références bibliographiques du Chapitre V

- [1] Kim S, Kwon O, Kumar S, Xiong Y, Lee C. Development and microstructure optimization of atmospheric plasma-sprayed NiO/YSZ anode coatings for SOFCs. *Surface and Coatings Technology* 2008;202:3180.
- [2] Chefi S, Madani A, Boussetta H, Roux C, Hammou A. Electrical properties of Al-doped oxyapatites at intermediate temperature. *Journal of Power Sources* 2008;177:464.
- [3] Abram EJ, Sinclair DC, West AR. A novel enhancement of ionic conductivity in the cation-deficient apatite La-9.33(SiO₄)(6)O-2. *Journal of Materials Chemistry* 2001;11:1978.
- [4] Arikawa H, Nishiguchi H, Ishihara T, Takita Y. Oxide ion conductivity in Sr-doped La₁₀Ge₆O₂₇ apatite oxide. *Solid State Ionics* 2000;136:31.
- [5] Kovalevsky AV, Marques FMB, Kharton VV, Maxim F, Frade JR. Silica-scavenging effect in zirconia electrolytes: assessment of lanthanum silicate formation. *Ionics* 2006;12:179.
- [6] Najib A, Sansom JEH, Tolchard JR, Slater PR, Islam MS. Doping strategies to optimise the oxide ion conductivity in apatite-type ionic conductors. *Dalton Transactions* 2004:3106.
- [7] Nakayama S, Higuchi Y, Kondo Y, Sakamoto M. Effects of cation- or oxide ion-defect on conductivities of apatite-type La-Ge-O system ceramics. *Solid State Ionics* 2004;170:219.
- [8] Yoshioka H. Oxide ionic conductivity of apatite-type lanthanum silicates. *Journal of Alloys and Compounds* 2006;408:649.
- [9] Nakayama S, Kageyama T, Aono H, Sadaoka Y. Ionic conductivity of lanthanoid silicates, Ln₁₀(SiO₄)₆O₃(Ln = La, Nd, Sm, Gd, Dy, Y, Ho, Er and Yb). *Journal of Materials Chemistry* 1995;5:1801.
- [10] Nakayama S, Sakamoto M. Electrical properties of new type high oxide ionic conductor RE₁₀Si₆O₂₇ (RE = La, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy). *Journal of the European Ceramic Society* 1998;18:1413.
- [11] Li C-J, Li C-X, Wang M. Effect of spray parameters on the electrical conductivity of plasma-sprayed La_{1-x}Sr_xMnO₃ coating for the cathode of SOFCs. *Surface and Coatings Technology* 2005;198:278.
- [12] Qunbo F, Lu W, Fuchi W. Modeling influence of basic operation parameters on plasma jet. *Journal of Materials Processing Technology* 2008;198:207.
- [13] Fang JC, Xu WJ, Zhao ZY, Zeng HP. In-flight behaviors of ZrO₂ particle in plasma spraying. *Surface and Coatings Technology* 2007;201:5671.
- [14] Cedelle J, Vardelle M, Fauchais P. Influence of stainless steel substrate preheating on surface topography and on millimeter- and micrometer-sized splat formation. *Surface and Coatings Technology* 2006;201:1373.
- [15] Bauerle JE. Study of solid electrolyte polarization by a complex admittance method. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 1969;30:2657.
- [16] Tao SW, Irvine JTS. Preparation and characterisation of apatite-type lanthanum silicates by a sol-gel process. *Materials Research Bulletin* 2001;36:1245.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Grâce à leurs bonnes propriétés de conduction des ions O^{2-} à relativement faible température, les oxyapatites sont des matériaux très prometteurs pour une application en tant qu'électrolyte dans les piles à combustible à oxyde solide (SOFC) aux températures intermédiaires. Dans cette thèse, l'étude a abordé les méthodes de synthèse des matériaux, l'élaboration des dépôts et la caractérisation des poudres et des propriétés électriques des revêtements.

La littérature mentionne souvent de bonnes propriétés électriques de la formulation $La_{10}(SiO_4)_6O_3$ et précise qu'il est possible d'améliorer sensiblement ces propriétés en augmentant la densité du dépôt. Étant prise comme formulation de référence, $La_{10}(SiO_4)_6O_3$ a été étudié systématiquement à partir de la synthèse des poudres de départ jusqu'aux dépôts d'oxyapatite à stœchiométrie contrôlée.

Sachant que la préparation d'un grand nombre d'échantillons nécessite une méthode de synthèse aussi simple et rapide que possible, la voie solide a été retenue. Après de nombreuses expériences, le protocole de synthèse a été optimisé sur la composition de référence $La_{10}(SiO_4)_6O_3$.

L'alternance de cobroyages et de deux calcinations à 1550 °C et 1650 °C ont amené à des poudres relativement pures par rapport à la formulation $La_{10}(SiO_4)_6O_3$. Cependant, deux phases secondaires ont été détectées. La première ($La_2Si_2O_7$) n'apparaît pas dans tout le processus de calcination. La deuxième (La_2SiO_5) tend à disparaître en prolongeant les traitements thermiques mais ne peut pas être complètement éliminée une fois formée. Lorsqu'elle est détectée, c'est toutefois en quantité très faible.

La densification du matériau, dépendant de la qualité de frittage, est relativement difficile à maîtriser. Elle nécessite des températures élevées. En dessous de 1600 °C, on observe facilement la formation d'une phase secondaire entraînant la présence d'impuretés comme $La_2Si_2O_7$ (même en très faible quantité). Par conséquent, le frittage doit être mis en œuvre tout au long du processus de synthèse des poudres: au cours de la première calcination à 1550 °C, et une deuxième fois à 1650 °C.

Afin d'obtenir une bonne conductibilité ionique de la couche d'électrolyte, des poudres d'oxyapatite obtenues par frittage sont projetées avec une torche plasma en faisant varier les principaux paramètres de projection pour former un revêtement dense. Les paramètres du procédé ont été évalués, tels que la nature des poudres de départ, la distance de projection, l'intensité du courant d'arc et la teneur en H_2 dans le mélange plasmagène. Cette démarche nous a également permis de comprendre, à l'aide d'observations et de caractérisations en coupes des dépôts, l'influence de ces paramètres sur la formation de la porosité. Cette porosité comprend des pores globulaires, des fissures inter-lamellaires, parallèles au plan des lamelles dues à des contacts hétérogènes entre les lamelles par mauvais mouillage du substrat (ou de la lamelle inférieure) ou encore à la relaxation des contraintes par glissement inter-lamellaires. La porosité comprend enfin les fissures intra-lamellaires, perpendiculaires au plan des lamelles, dues à la relaxation des contraintes résiduelles.

Les pores sont créés par l'empilement imparfait des lamelles. Ces empilements dépendent directement de l'état de fusion et de la vitesse des particules avant l'impact et la solidification. La quantité d'énergie (énergie cinétique et thermique) fournie par le dard du plasma aux particules et la distance de projection sont donc des paramètres importants. Pour notre étude, l'emploi de poudres de densités différentes, de plasma de faibles puissances ou de courtes distances de projection favorise la formation de pores au sein du dépôt. A l'inverse, l'emploi de puissances trop élevées ou d'intensité de courant d'arc trop hautes, provoque un échauffement trop grand de la pièce, qui risque de générer des contraintes résiduelles importantes au sein du dépôt et un endommagement de ce dernier par macro-fissuration ou délaminage.

L'étude expérimentale a concerné l'optimisation des matériaux et des conditions de projection plasma. Nous avons alors pu déterminer les paramètres d'injection et de projection les plus favorables. Ces paramètres sont les suivants: poudre de départ 1550_{8h}1650_{20h} (de taille moyenne $\sim 25 \mu m$), $I = 600 A$, $Ar = 35 l.min^{-1}$, $H_2 = 12 l.min^{-1}$,

Conclusion générale

distance de projection = 100 mm, puissance électrique = 40 kW. Il est notamment prévu de développer la méthode de synthèse des poudres et ensuite l'élaboration des dépôts de bonne qualité au sein du laboratoire afin de réaliser des revêtements de manière plus reproductible: cette méthode étant par ailleurs transposable à l'échelle industrielle.

La cristallinité des poudres et des dépôts a été étudiée. Les poudres synthétisées avec les conditions optimales sont bien cristallisées. Les dépôts bruts projetés présentent des phases amorphes dont la quantité dépend des conditions de projection. Un recuit est donc nécessaire pour cristalliser le dépôt. Un protocole de recuit a finalement été proposé: 900 °C pendant 4 heures. Cette température n'est pas loin de celle des conditions de fonctionnement de la pile. Cela signifie que dans l'application réelle ultérieure, les dépôts peuvent être recuits dans les conditions de travail sans risque d'endommager les autres couches d'électrodes.

Les propriétés électriques ont été examinées sur l'électrolyte d'oxyapatite $\text{La}_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_3$, sous air, dans une gamme de température de 25 à 900 °C. En conséquence, la plus haute conductivité ionique à 900 °C dans l'air est obtenue avec un revêtement $\text{La}_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_3$ déposé en utilisant les poudres $1550_{8h}1650_{36h}$ ($3,3 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$). L'énergie d'activation est peu élevée, de l'ordre de 0,4 eV et indépendante de la microstructure (valeur identique sur différents revêtements). En effet, nous avons mis en évidence l'influence de la poudre de départ et des paramètres de projection sur la conductivité ionique des oxyapatites. A l'heure actuelle, la meilleure valeur de conductivité que nous ayons obtenue sur les dépôts élaborés à partir de poudre $1550_{8h}1650_{36h}$ synthétisés par voie solide-solide, concerne un film provenant des conditions de projection optimales (distance de projection constante de 100 mm, intensité de courant de 300 A, débit de H_2 et Ar de 12 l.cm^{-3} et 35 l.cm^{-3}).

Si l'on devait à l'issue de ce travail proposer l'électrolyte apatitique idéal, la réponse s'articulerait essentiellement autour de deux points: en tout premier lieu le choix de la formulation chimique la plus adaptée et en second lieu les caractéristiques du massif. Pour une application dans une SOFC, il faut garder à l'esprit le cahier des charges qui impose d'avoir un matériau stable en atmosphère oxydante et réductrice, inerte chimiquement à haute température vis à vis des électrodes et ayant un coefficient de dilatation adapté.

L'électrolyte entrant dans la constitution d'une pile SOFC se présentant généralement sur la forme d'un massif polycristallin fritté, il est indispensable d'avoir un minimum de connaissances sur le lien qui existe entre la microstructure et les propriétés électriques.

L'influence de la porosité étudiée ici a montré son effet néfaste sur la conductivité intrinsèque des oxyapatites. On peut donc avancer avec certitude l'idée que le matériau d'électrolyte doit être le plus dense possible. De plus, cette nécessité va dans le sens du cahier des charges qui stipule que l'électrolyte doit être étanche pour éviter le contact direct entre l'oxygène et l'hydrogène. Par ailleurs, même si elle n'a pas été étudiée ici, la réponse des joints de grains présentant une relaxation supplémentaire et augmentant l'impédance globale des matériaux, a également un caractère limitant sur les performances en conductivité. L'idéal serait finalement d'avoir un monocristal correctement orienté entre des électrodes elles aussi en matériaux apatitiques. En particulier il paraît tout à fait envisageable, en ce qui concerne l'anode, d'utiliser un cermet poreux apatite/Ni. Si la mise en œuvre d'un monocristal dans une SOFC est complètement utopique, il serait par contre intéressant de réfléchir à une technique de mise en forme qui permettrait d'avoir un massif polycristallin à grains orientés.

Résumé

Dans le domaine de la production d'énergie électrique, le développement des piles à combustible à oxyde solide (SOFC) est limité en raison de leurs températures de fonctionnement élevées. Deux solutions sont généralement envisagées pour l'abaissement de la température: diminuer l'épaisseur de l'électrolyte actuel (YSZ) et/ou utiliser de nouveaux matériaux. La deuxième solution paraît la plus exploitable car la température dite «intermédiaire», comprise entre 500 et 800 °C (IT-SOFC), ne peut être atteinte qu'avec de nouveaux matériaux. Parmi les nombreuses céramiques susceptibles d'être employées pour cette application, les apatites sont des candidats très prometteurs à l'heure actuelle.

L'objectif de cette thèse est la synthèse et la caractérisation de couches d'électrolytes à structure apatite de type $\text{La}_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_3$ dédiées aux SOFC fonctionnant à température intermédiaire (IT-SOFC).

Dans un premier temps, ce travail consiste à synthétiser des poudres de $\text{La}_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_3$ par voie solide. L'accent est particulièrement mis sur l'optimisation des protocoles de mise en œuvre. Le contrôle des paramètres de synthèse (nature des réactifs, co-broyage, température et durée du traitement thermique, ...) permet d'obtenir la phase apatite pour une température de traitement comprise entre 1350 °C et 1650 °C. Des poudres de microstructure contrôlée ont été mises à profit pour préparer des dépôts de densité supérieure à 90%.

La variation des conditions de projection par plasma atmosphérique (APS) permet de déposer des revêtements denses qui présentent, après traitement thermique à 1000 °C pendant 4 heures, des microstructures très variées. L'influence des paramètres de projection sur la microstructure des dépôts a été étudiée. Les effets de la porosité sur la réponse électrique ont également été abordés. Un état de l'art des recherches déjà effectuées sur les propriétés de conduction ionique des dépôts d'apatites a été dressé.

L'amélioration de la conductivité ionique est basée sur la maîtrise des propriétés des revêtements élaborés. Ainsi, plusieurs séries d'échantillons à stœchiométrie contrôlée ont été synthétisées et caractérisées. Cette étude a notamment permis d'établir une corrélation entre la microstructure et les propriétés de conduction de cette céramique.

Mots clés: IT-SOFC, électrolyte, conducteur ionique, apatite, APS, dépôt

Abstract

In the field of electrical power generation, the development of solid oxide fuel cells (SOFCs) is limited because of their high operating temperatures. Two solutions are generally considered to decrease the temperature: reducing the thickness of the conventional yttria-stabilised zirconia (YSZ) electrolyte and / or using the new materials. The second option seems the most exploitable because novel apatite-type silicates are attracting considerable interest as a new family of oxide-ion conductors with potential use in intermediate temperature between 500 and 800 °C. Among the many silicate ceramics that could be used for this application, lanthanum silicates are very promising candidates at the moment.

The objective of this thesis is the synthesis and characterization of apatite-type lanthanum silicate (ATLS) as a novel electrolyte dedicated to SOFC at intermediate temperature (IT-SOFC).

In a first step, this work is to synthesize $\text{La}_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_3$ powders via a solid-state reaction. Particular emphasis is placed on optimizing executive protocols. The control of synthesis parameters (nature reagents, co-grinding, sintering temperatures and residence times, ...) can get the apatite phase in a sintering temperature between 1350 °C and 1650 °C. The calcined powders were used to prepare density coatings greater than 90%.

$\text{La}_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_3$ coatings were thermally deposited by conventional atmospheric plasma spraying (APS). The influence of projection parameters on the microstructure of coatings has been studied. The effects of porosity on the electrical properties were also discussed.

Improving the ionic conductivity is based on controlling the properties of developed coatings. For example, several sets of samples to be controlled stoichiometry have been synthesized and characterized. This study has enabled us to establish a correlation between the microstructure and conduction properties of the ceramics.

Keywords: IT-SOFC, electrolyte, ion conductivity, apatite, APS, coating