



HAL
open science

Etude du procédé de projection plasma de suspensions pour l'élaboration de piles à combustible à oxyde solide

Olivier Marchand

► **To cite this version:**

Olivier Marchand. Etude du procédé de projection plasma de suspensions pour l'élaboration de piles à combustible à oxyde solide. Sciences de l'ingénieur [physics]. Université de Technologie de Belfort-Montbeliard, 2010. Français. NNT : 2010BELF0131 . tel-00597338

HAL Id: tel-00597338

<https://theses.hal.science/tel-00597338>

Submitted on 31 May 2011

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

École Doctorale "Sciences pour l'Ingénieur et Microtechniques"

Université de Franche-Comté

Université de Technologie de Belfort-Montbéliard

THESE

Présentée pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE TECHNOLOGIE
DE BELFORT-MONTBELIARD EN SCIENCES POUR L'INGENIEUR**

Par

Olivier MARCHAND

**ETUDE DU PROCEDE DE PROJECTION PLASMA DE SUSPENSIONS
POUR L'ELABORATION DU CŒUR DE PILE A COMBUSTIBLE SOFC**

Soutenue le 1^{er} mars 2010 devant la commission d'examen composée de :

Président

Monsieur **C. Moreau**, Directeur scientifique, Institut National de la Recherche Scientifique de Montréal - Québec

Rapporteurs

Monsieur **L. Pawlowski**, Professeur, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille

Madame **A. Vardelle**, Professeur, Université de Limoges

Membres du jury

Madame **F. Ansart**, Professeur, Université Paul Sabatier, Toulouse

Madame **G. Bertrand**, Maître de conférences, UTBM, Belfort

Monsieur **F. Blein**, CEA le Ripault, Tours

Madame **M.P. Planche**, Maître de conférences, UTBM, Belfort

*Nous savons si peu ce que nous faisons en ce monde que je doute même
si le doute est vraiment l'action de douter.*

George Gordon, Lord Byron
Extrait de Don Juan

A mes parents, mon frère et Aurélie

Table des matières

REMERCIEMENTS	1
INTRODUCTION	3
CHAPITRE I ETAT DE L'ART	6
I) L'ENERGIE DE NOS JOURS.....	6
I 1. <i>Bref état des lieux</i>	6
I 2. <i>Rendre l'hydrogène compétitif</i>	10
II) LES PILES A COMBUSTIBLE : LES SYSTEMES A OXYDE SOLIDE HAUTE TEMPERATURE.....	12
II 1. <i>Présentation</i>	12
II 2. <i>Principe de fonctionnement d'une SOFC</i>	12
II 3. <i>Innovations et développements des piles à combustible</i>	13
III) LA PROJECTION PAR PLASMA D'ARC SOUFFLE.....	15
III 1. <i>Elaboration d'une couche par projection plasma atmosphérique conventionnelle (APS)</i>	15
III 2. <i>La projection plasma de suspensions</i>	17
III 2 a. L'injection radiale.....	17
III 2 b. L'injection axiale.....	19
III 2 c. L'amenée de liquide.....	20
III 2 d. Principe de la fragmentation et de l'atomisation d'un jet liquide.....	21
III 2 e. Brisure d'une goutte par un courant gazeux : approximation avec un plasma.....	26
IV) APPLICATION DE LA PROJECTION THERMIQUE A L'ELABORATION DE SYSTEME A OXYDE SOLIDE.....	28
IV 1. <i>L'électrode à hydrogène</i>	29
IV 2. <i>L'électrode à oxygène</i>	32
IV 3. <i>L'électrolyte</i>	34
IV 4. <i>Performances des piles planaires fabriquées par projection thermique</i>	36
V) LES MOYENS DE DIAGNOSTIC EN APS ET SPS.....	38
V 1. <i>Les mesures de particules en vol en APS</i>	38
V 1 a. Le DPV-2000.....	38
V 1 b. L'AccuraSpray-g3.....	39
V 1 c. Le SprayWatch.....	40
V 1 d. Comparaison des systèmes et validité des mesures.....	40
V 1 e. La PIV (Vélocimétrie par Images de Particules) appliquée à l'APS.....	42
V 2. <i>Les diagnostics en SPS</i>	42
VI) CONCLUSION.....	44
CHAPITRE II TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET DE CARACTERISATION	46
I) MOYENS DE CARACTERISATION.....	46
I 1. <i>Mesures de viscosité</i>	46
I 2. <i>Mesures granulométriques</i>	47
I 3. <i>Mesures des tailles de gouttes</i>	47
I 4. <i>Diagnostic plasma et des particules en vol</i>	48
I 4 a. L'AccuraSpray.....	48

I 4 b.	La PIV.....	48
I 5.	<i>Caractérisation des dépôts.....</i>	57
I 5 a.	Caractérisation des phases des dépôts.....	57
I 5 b.	Caractérisation microstructurale des dépôts.....	57
I 5 c.	Caractérisation de l'étanchéité des dépôts.....	58
II)	MOYENS D'ELABORATION.....	59
II 1.	<i>Dispositif de projection de suspension.....</i>	59
II 1 a.	La torche plasma.....	59
II 1 a.	Les mélanges plasmagènes.....	60
II 1 b.	Le système d'injection.....	60
II 1 c.	Les substrats.....	62
II 2.	<i>Elaboration des suspensions.....</i>	63
CHAPITRE III COMPREHENSION ET OPTIMISATION DU PROCEDE SPS.....		67
I)	MESURES ET OPTIMISATION DE L'INJECTION DE SUSPENSIONS.....	67
I 1.	<i>L'amenée de liquide.....</i>	67
I 2.	<i>Influence de la conception de l'injecteur.....</i>	69
I 3.	<i>Caractérisation de l'injection.....</i>	70
I 3 a.	Caractérisation de l'injection à mélange externe E.....	70
I 3 b.	Caractérisation de l'injection interne I1.....	73
I 3 c.	Caractérisation de l'injection interne I0.7.....	75
I 3 d.	Caractérisation de l'injection à mélange interne I0.5.....	77
I 3 e.	Conclusion et comparaison des configurations d'injection.....	80
II)	CARACTERISATION DE LA PROJECTION PLASMA DE SUSPENSIONS.....	82
II 1.	<i>Caractérisation avec une nappe laser horizontale.....</i>	82
II 2.	<i>Influence des paramètres liés à l'injection et à la suspension sur la vitesse des particules en vol.....</i>	84
II 2 a.	Influence des injecteurs et des conditions d'injection.....	84
II 2 b.	Influence de la nature des liquides des suspensions.....	85
II 2 c.	Influence de la viscosité des suspensions.....	88
II 2 d.	Influence de l'angle d'injection.....	89
II 2 e.	Influence de la charge de suspension et du matériau.....	90
II 3.	<i>Influence du mélange plasmagène sur la vitesse des particules en vol.....</i>	91
II 3 a.	Influence du mélange plasmagène avec des suspensions alcooliques.....	91
II 3 b.	Influence du mélange plasmagène avec des suspensions aqueuses.....	92
II 4.	<i>Influence de la distance de projection sur la vitesse des particules en vol.....</i>	94
II 5.	<i>Validation et limites des mesures de PIV.....</i>	95
II 6.	<i>Caractérisation du procédé SPS grâce à l'AccuraSpray : Comparaison avec la PIV.....</i>	96
II 7.	<i>Application de la PIV en condition de projection réelle.....</i>	97
III)	CONCLUSION.....	100
CHAPITRE IV REALISATION DE CELLULES SOFC PAR PROJECTION PLASMA DE SUSPENSIONS.....		102
I)	L'ELECTRODE A HYDROGENE.....	102
I 1.	<i>Optimisation des paramètres de projection pour l'anode.....</i>	102
I 2.	<i>Caractérisation de la couche anodique.....</i>	106
II)	L'ELECTRODE A OXYGENE.....	108
II 1.	<i>Optimisation des paramètres de projection pour la cathode.....</i>	108
II 2.	<i>Caractérisation des dépôts cathodiques.....</i>	109

III)	L'ELECTROLYTE.....	113
III 1.	<i>Optimisation des paramètres de projection pour l'électrolyte.....</i>	<i>113</i>
III 2.	<i>Caractérisation des dépôts d'électrolyte.....</i>	<i>117</i>
III 3.	<i>Amélioration de la perméabilité des couches électrolytiques.....</i>	<i>117</i>
III 3 a.	Les modes d'imprégnation.....	118
III 3 b.	Les sols et suspensions	119
III 3 c.	Observations et résultats.....	119
IV)	ELABORATION ET TESTS DES CELLULES COMPLETES.....	124
IV 1.	<i>Les empilements sur substrat dense.....</i>	<i>124</i>
IV 2.	<i>Les empilements sur substrat poreux.....</i>	<i>126</i>
IV 3.	<i>Test d'une cellule sur support poreux.....</i>	<i>127</i>
V)	CONCLUSION.....	128
	CONCLUSION ET PERSPECTIVES.....	130
	RÉFÉRENCES	133
	LISTE DES FIGURES.....	139
	LISTE DES TABLEAUX.....	145
	NOMENCLATURE	146

Remerciements

Ces travaux ont été réalisés à l'UTBM, au sein du Laboratoire d'Etudes et de Recherches sur les Matériaux, les Procédés et les Surfaces.

Je remercie tout d'abord le Professeur Christian Coddet pour m'avoir accueilli au sein du Laboratoire.

J'exprime également ma gratitude à Ghislaine Bertrand, ma directrice de thèse, qui a su me faire confiance. Je me sens privilégié d'avoir été sous ta direction et je te remercie pour nos discussions durant nos voyages, pour ton optimisme, ton dynamisme et particulièrement pour ton soutien qui m'a été si précieux. Marie Pierre Planche a également encadré ce travail et je la remercie de ses conseils mais également pour sa fraîcheur et sa gentillesse.

Je remercie également Monsieur Christian Moreau de l'Institut National de la Recherche Scientifique de Montréal pour m'avoir fait l'honneur d'être le président du jury, ainsi que Madame Armelle Vardelle de l'université de Limoges et Monsieur Lech Pawlowski de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail et pour avoir accepté de l'examiner en tant que rapporteurs. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma gratitude.

Je souhaiterais également remercier Florence Ansart de l'université Paul Sabatier de Toulouse et Franck Blein du CEA le Ripault de Tours pour avoir accepté de participer au jury.

Mes remerciements s'adressent aussi à l'ensemble des partenaires du programme Ceramet, notamment Pascal Lenormand, Julie Mougin et Mathilde Rieu pour l'accueil qu'ils m'ont réservé durant mes visites.

Je remercie pareillement messieurs Laurent Girardot et Yannick Bailly du l'institut FEMTO pour leur si précieuse collaboration à ces travaux et avec qui il était plus que passionnant de travailler.

Je remercie chaleureusement l'ensemble du personnel des deux plates formes Sophie, Farida, Charlie, Fred, Jojo, Christophe, Geneviève, Marie-Albéric, Pascale et particulièrement Rodolphe et Christian pour m'avoir laissé si souvent gagner au karting mais également Odile pour ses pensées philosophiques devant le MEB et Pierre pour ses conseils et pour son aide dans mes projections.

Ces années passées au sein du laboratoire n'auraient pas été celles qu'elles ont été sans Régine et ses noisettes croquantes, sans Sébastien, Othmane, Fu, Nanan, Guillaume, le lâche fournisseur de noisettes, Dmitry qui m'a permis plus d'une fois de lui prouver que je courais plus vite que lui et David qui m'a fabriqué l'injecteur de mes rêves.

Je ne saurais oublier ma famille et en particulier mon frère, Paola et mes parents qui ont été un soutien inestimable et sans qui ce travail n'aurait pu aboutir. Je suis heureux d'être la personne que je suis grâce à eux.

Merci également à Frédéric et Sébastien pour leur amitié de toujours.

Merci à Etienne et Martine. C'est avec grand plaisir que vous êtes rentrés dans ma vie.

Yoann, « remercier » n'est sans doute pas assez fort pour exprimer la reconnaissance et la joie que j'ai éprouvée en ta compagnie, pour nos fou rires, notre cohabitation, les tomates aux œufs, les humiliations que je t'ai administrées aux jeux vidéo, la vaisselle pas faite, le balai pas passé (pour les 2 premières années), d'avoir fait la vaisselle et passé le balai (la dernière), pour nos concours de dessin pendant les cours de l'école doctorale et finalement pour ta joie et ta bonne humeur. Cette thèse est également un peu la tienne.

Je ne saurais oublier mon Aurélie qui a été et reste pour moi une raison de vivre. Merci pour ta franchise, ton humour, ta joie, tes peurs, merci de faire le guide au pied du Machu Picchu et au Ladakh, merci d'avoir accepté de venir dans le petit nid que j'avais fabriqué pour toi puis finalement de m'avoir accueilli dans le tien.

Introduction

L'énergie est un enjeu majeur de chaque nation. Elle fut source de conflits et de tensions durant et depuis le XX^{ème} siècle. Le désir de développer des énergies alternatives est non seulement une part intégrante de la politique visant à réduire la dépendance envers les pays exportateurs de produits pétroliers, mais correspond également à une volonté de trouver des solutions plus en adéquation avec les problèmes environnementaux. Les piles à combustible sont l'une des pistes sérieusement envisagées. Elles permettent une conversion directe de l'énergie chimique en énergie électrique par l'oxydation d'un combustible, idéalement de l'hydrogène ou d'autres gaz hydrocarbonés. Alors que leur principe de fonctionnement a été découvert dans les années 1840, ce n'est qu'un siècle plus tard que les premiers modèles de pile de laboratoire verront le jour. Ce laps de temps s'explique par le fort développement des autres générateurs d'énergie électrique de cette époque. Ces derniers prototypes de piles serviront notamment de modèles pour les futures piles à combustible utilisées dans les missions Apollo.

Les piles à combustible à oxyde solide (SOFC) et les électrolyseurs haute température (SOEC), essentiellement prévus pour des applications stationnaires, sont deux de ces types de dispositifs. Leurs cœurs sont composés de matériaux céramiques et fonctionnent à haute température, de 700°C à 1000°C, pour une puissance de sortie allant de quelques W à plusieurs MW pour les SOFC. Ce mode d'utilisation offre plusieurs avantages, comme le reformage interne, des rendements importants et la possibilité d'utiliser ce type de pile pour la production combinée de chaleur et d'électricité. Les hautes températures de fonctionnement ne présentent pas que des avantages puisqu'elles engendrent un vieillissement rapide des piles et donc un coût élevé dans l'exploitation de ces systèmes. Les efforts de recherche s'orientent vers une réduction des coûts de fabrication, une utilisation prolongée et ce pour pouvoir rivaliser avec les sources d'énergie plus traditionnelles.

Contrairement à d'autres types de piles à combustible, les SOFC peuvent avoir de multiples géométries. Historiquement, la technologie tubulaire a été la première à voir le jour. Facilement modulable, robuste et résistante aux cycles thermique, cette configuration n'en est pas moins partiellement abandonnée, essentiellement pour des raisons de coûts.

Dans un tel contexte, une nouvelle génération de pile SOFC avec une architecture plane attire particulièrement l'attention. Elle combine l'avantage d'un électrolyte mince offrant de

hautes densités de courant avec un support de cœur de pile métallique permettant une excellente collecte de courant avec une bonne répartition de température. Contrairement à la technologie tubulaire, tous les composants de la pile sont à présents actifs. La masse, l'encombrement et les pertes thermiques s'en trouvent alors sensiblement réduits. Cette nouvelle technologie nécessite toutefois des moyens d'élaboration innovants puisque la température d'élaboration des parties céramiques du cœur de pile ne peut dépasser 800°C du fait du support métallique plus sensible à la température. Une des nouvelles voies envisagées pour l'élaboration du cœur de pile est la projection plasma atmosphérique (APS). Ce moyen d'élaboration est compatible avec les exigences des matériaux support et à déposer, et présente l'avantage d'être peu coûteux avec des rendements de production élevés.

Parmi ces techniques d'élaboration, la projection plasma atmosphérique de suspensions (SPS) émerge et offre divers avantages. On peut notamment injecter un matériau précurseur plus fin dans la source enthalpique, pour former des revêtements micro-structurés, avec des propriétés adaptables. De plus, implémenter et adapter ce procédé sur une installation de projection classique reste aisé.

C'est dans ce contexte que s'inscrit ce travail de thèse, inclus dans un projet national, appelé CeraMet, impulsé par l'ANR (l'Agence Nationale de la Recherche). L'objectif du projet est de concevoir des piles à combustible à oxyde solide de troisième génération (plane et à support métallique) qui fonctionneraient plusieurs dizaines de milliers d'heures avec des performances maintenues. Les piles ainsi fabriquées devraient également être viables économiquement avec un objectif de 37 \$ par kWe produit. Le projet ANR CeraMet regroupe les partenaires suivants :

- EDF EDF R&D dispose à EIfER (European Institute for Energy Research) à Karlsruhe en Allemagne d'un laboratoire de tests de module pile à combustible (jusqu'à 1 kW) et de mono-cellules de surface active adaptable (2-50 cm²). Ce banc de test permet en outre d'évaluer sur mono-cellule ou pile complète la tolérance au gaz de reformage et de déterminer la durée de vie des objets testés dans diverses conditions d'utilisation ;
- CIRIMAT Au sein du projet, la synthèse des revêtements de l'ensemble du cœur de pile est réalisée par ce laboratoire par voie sol-gel couplée ou non à la méthode dite de trempage-retrait (ou dip-coating). Un contrôle judicieux des paramètres de synthèse permet l'obtention de revêtements homogènes, adhérents, de porosité et d'épaisseur contrôlées ;
- Mittal-Arcelor est impliqué pour la fabrication du métal brut servant de support ;
- CEA/LITEN Le LEV dispose d'une large gamme de moyens expérimentaux allant du banc de test SOFC de cellule simple à celui d'empilement. L'équipe est également impliquée dans la mise en forme du métal support ;

- LERMPS intervient au sein du projet dans la mise au point de revêtements de protection des interconnectes du cœur de pile SOFC, élaboré par PVD et par projection thermique. Ces travaux sont l'objet d'une thèse menée par Elise Saoutieff. Le laboratoire est également impliqué dans l'atomisation de la matière brute métallique qui servira de matériau de base dans la fabrication du métal support. Enfin le LERMPS intervient dans les tâches de fabrication de l'ensemble du cœur de pile SOFC par projection thermique couplée, si besoin est, à une technique en voie humide. Cette dernière tâche est l'objet de l'étude exposée dans le présent manuscrit.

Son premier chapitre est consacré à la description d'un rapide état des lieux du contexte énergétique mondial actuel puis présente certaines solutions envisagées. Dans cet exposé de l'état de l'art, une revue de la fabrication de système à oxyde solide par projection plasma sera exposée. La projection thermique de suspensions sera également détaillée ainsi que les avancements récents sur ce procédé. Enfin les moyens de diagnostics implémentés sur les procédés APS et SPS seront décrits.

Les dispositifs expérimentaux utilisés dans cette étude font l'objet du deuxième chapitre. Les techniques de préparation, d'élaboration puis de caractérisation mises en œuvre sont décrites.

Le chapitre trois s'attache au développement, à l'amélioration et à la compréhension du procédé SPS en vue de contrôler les propriétés des dépôts élaborés. Cette partie présente particulièrement un système de visualisation et de mesure, la PIV (Vélocimétrie par Images de Particules) pour contrôler et comprendre les phénomènes intervenant de l'injection de la suspension au dépôt.

Le quatrième chapitre est consacré à l'étude de l'élaboration du cœur de pile et à l'optimisation des paramètres de l'ensemble du procédé afin d'obtenir les meilleures propriétés pour l'application visée.

La dernière partie conclura ce travail et abordera les perspectives attendues pour une poursuite de cette étude.

Chapitre I

Etat de l'art

Ce chapitre s'articule en trois parties. Un bref état des lieux de la situation énergétique mondiale est d'abord exposé avec la description de certaines énergies renouvelables envisageables ainsi que l'intérêt des énergies liées à l'hydrogène. L'utilisation des piles à combustible et des électrolyseurs haute température sont les dispositifs ensuite décrits dans ce manuscrit. Une présentation des procédés de projection thermique est également proposée ainsi qu'une synthèse des travaux réalisés par d'autres équipes sur l'élaboration de dépôts pour SOFC (Solid Oxide Fuel Cell) par ce biais et les moyens de contrôle et d'imagerie appliqués à ce procédé.

I) L'énergie de nos jours

I 1. Bref état des lieux

Le secteur énergétique constitue aujourd'hui une composante essentielle et stratégique des sociétés modernes. Il est aujourd'hui confronté à de nombreux défis. Le développement humain et l'accroissement démographique global aboutissent à une demande croissante en énergie. Les prévisions des Nations Unies estiment que la population mondiale atteindra 11 milliards d'individus en 2080. Combinée à cette hausse démographique, la mondialisation et le développement des transports ont abouti à une hausse de la consommation énergétique passant de 6,9 térawatts par an en 1970 à 13,3 térawatts par an de nos jours comme le montre la Figure 1 [1]. En considérant l'augmentation de la population et de la consommation énergétique mondiale, le pétrole, le gaz naturel, et l'uranium qui sont des énergies non renouvelables, viendront à manquer dans les prochaines décennies, créant des tensions géopolitiques liées à cette pénurie et à la hausse des prix de ces ressources. En effet, les réserves de pétrole découvertes chaque année atteignent à peine 20 milliards de barils de nos jours contre environ 200 milliards dans les années 60-70. Cependant, la croissance économique liée notamment à l'amélioration du niveau de vie des pays du Sud devrait se maintenir à un niveau de 1,5% par an. Il faudra donc produire 17700 MTEp en 2050 (millions de tonnes équivalent pétrole) contre 11400 MTEp aujourd'hui.

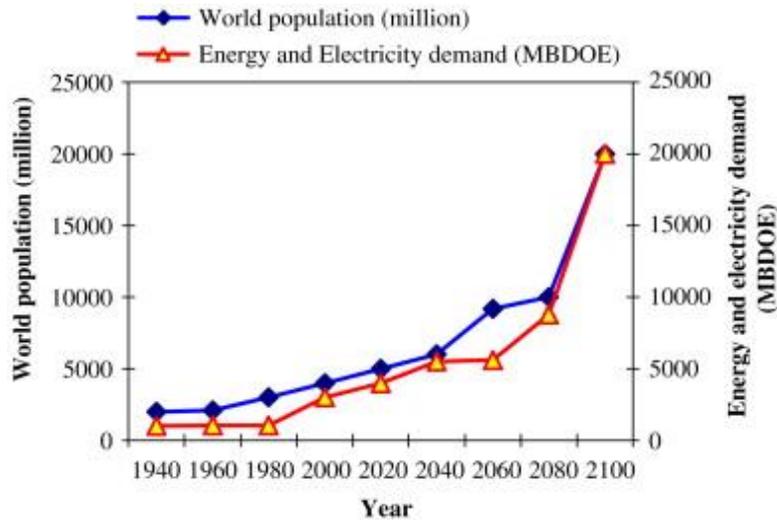


Figure 1 : Evolution de la population et de la consommation énergétique en électricité mondiale (en MBDOE Million Barrels per Day of Oil Equivalent) [1]

Les problèmes environnementaux globaux que pose une exploitation des énergies fossiles sont une autre composante essentielle dans l'argumentation pour diversifier l'approvisionnement énergétique. La hausse des températures au niveau mondiale n'est maintenant plus une hypothèse mais une donnée chiffrée et observée comme le montre la Figure 2 [2].

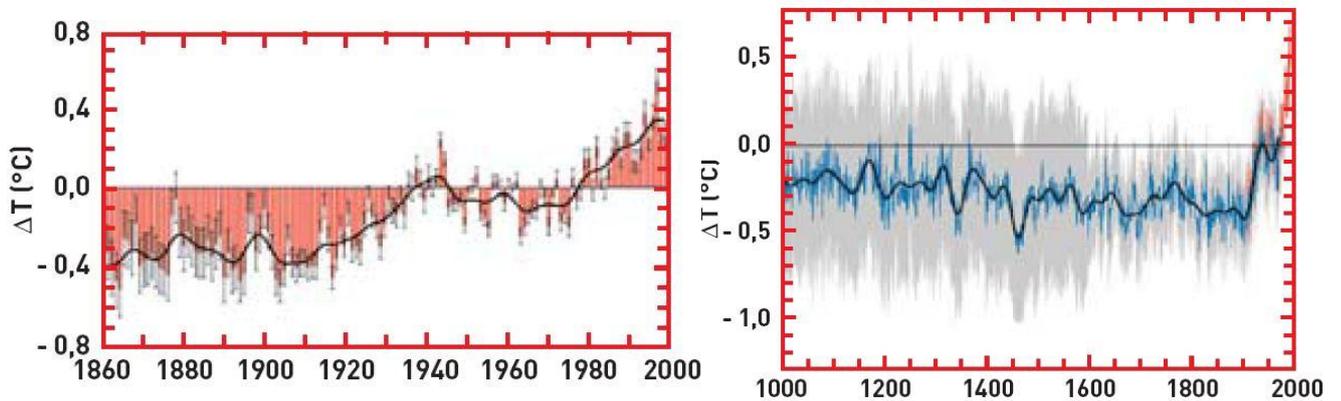


Figure 2 : Ecarts en température (ΔT) par rapport à la moyenne des années 1961-1990 pour les années 1860-2000 à l'échelle globale et pour les mille dernières années [2]

Selon l'IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change) l'autorité internationale en matière climatique [3], pour rester hors de la zone de danger assimilée à un réchauffement de plus de 2°C, il faut que la concentration atmosphérique en équivalent CO₂ reste sous les 450 ppm. Cette observation reviendrait, selon l'agence internationale de l'énergie (AIE), à une décroissance des émissions des gaz à effet de serre dès 2015 [4]. Ces constatations

tendent à favoriser les sources énergétiques qui ne seront plus dépendantes de l'exploitation des sources de charbon, pétrole ou de gaz naturel, émettrices de CO₂.

Diversifier et développer des énergies renouvelables compatibles avec l'environnement et les activités humaines sont alors une nécessité. La recherche sur ces nouvelles énergies accuse plusieurs décennies de retard par rapport aux énergies fossiles, que l'industrie exploite massivement depuis la révolution industrielle du XIX^{ème} siècle. Plusieurs voies sont néanmoins envisageables.

Les énergies issues des panneaux photovoltaïques et des éoliennes jouent les premiers rôles dans l'idée que l'on se fait des énergies renouvelables. Cependant, en 2004 elles représentaient moins de 0,1 % de l'énergie mondiale. En outre plusieurs problèmes sont liés à l'exploitation de ces énergies. En premier lieu, leur dépendance liée à la météo, la lumière ou la pluviométrie restreint leur utilisation. Le temps effectif pendant lequel de l'énergie est produite est d'environ 45 jours par an pour l'énergie solaire (12 % de l'année), et 92 jours pour l'éolien (25 % de l'année) pour un pays comme la France. Leur faible densité de puissance est un autre inconvénient majeur de ces nouvelles énergies. Une ville de la dimension de Paris nécessiterait une surface de panneaux solaires de 90 km², et un champ d'éolienne de 450 km². Enfin, la technologie des panneaux solaires est d'un coût élevé pour la fabrication et le recyclage et qui plus est génératrice de CO₂.

L'hydroélectricité représente l'essentiel de la production d'énergie propre avec 2,2 % de la consommation d'énergie mondiale en 2004. Cette fois, l'intermittence liée à cette énergie est plus faible avec une exploitation possible de 139 jours par an (40 %). Le principal problème lié à cette énergie est son expansion. En effet, dans les pays industrialisés, la quasi-totalité des sites propices est déjà aménagée. Dans les pays en développement, les sites exploitables sont bien souvent éloignés des lieux de consommation. Le coût de l'entretien et de l'acheminement conjugué aux difficultés techniques liées à l'exploitation rendent peu attractive cette nouvelle énergie. Global Chance n'envisage même pas le doublement de la quantité d'énergie produite par l'hydroélectricité d'ici à 2030 [5].

Les énergies issues de la biomasse, essentiellement constituées par le bois de chauffage sont d'ores et déjà une des énergies les plus utilisées en représentant 10,6 % de l'énergie totale mondiale. Cette énergie, pour être durable, doit être issue d'une biomasse renouvelable, c'est-à-dire provenant de forêts qui se régénèrent, et non de la déforestation. Or le bois issu de la déforestation représente la principale source d'énergie pour les pays émergents et constitue par exemple 80 % de la consommation énergétique de certains pays d'Afrique. Cette énergie pour être durable doit donc être exploitée à partir d'une réglementation stricte. D'autre part, la densité de puissance issue de la biomasse est très faible,

convertissant l'énergie solaire en énergie chimique avec un rendement de 1% environ. Alimenter entièrement une ville de la taille de Paris reviendrait à cultiver une surface de 3000 km². De plus le bois étant un matériau dense, son transport aurait un coût non négligeable ce qui obligerait les lieux d'exploitation et de consommation d'être proches. Selon Global Chance, même une exploitation raisonnée des forêts ne pourra pas doubler l'énergie apportée par le bois d'ici à 2030 [5].

Les biocarburants sont également une voie particulière de l'exploitation de la biomasse. Cependant ils souffrent tout autant du faible rendement énergétique. Le Brésil a depuis plusieurs années misé sur ces nouveaux carburants mais dispose de terres arables immenses qui en font un cas particulier. De plus ces cultures, pour être rentables, s'exploitent de manière intensive avec une quantité d'engrais et de pesticides importante. Enfin, ces agricultures d'un nouveau genre rentrent directement en concurrence avec les produits alimentaires. Selon certains analystes les émeutes de la faim au printemps 2008 étaient en partie la conséquence de la hausse des prix des denrées alimentaires due à la culture de plantes destinées au bioéthanol. Selon l'Institut Français du Pétrole (IFP), en pointe sur la recherche de carburants végétaux, on ne pourra pas substituer plus de 5 à 7 % de la consommation en produit pétrolier par cette voie.

La géothermie est la troisième énergie propre constituant 0,4 % de l'énergie mondiale. Cependant les sites exploitables généralement associés au volcanisme sont rares. Cette énergie renouvelable demeure très peu extensive. Le cas de l'Islande, tirant 70 % de son énergie de la géothermie, en fait l'unique exception.

La sensibilisation aux problèmes environnementaux a conduit ces dernières années aux développements d'outils, appelés éco-indicateurs, permettant de faire le bilan de l'impact de la production d'un bien ou d'un service sur l'environnement. Ces outils sont applicables aux cas des énergies renouvelables. Le Tableau 1 donne la quantité de CO₂ émise pour la production d'un kWh.

Tableau 1 : Bilan CO₂ de 4 énergies renouvelables

Energie	Emissions par kWh Hypothèse basse (g de CO₂)	Emissions par kWh Hypothèse haute (g de CO₂)
Biomasse	0	115
Eolien	10	75
Hydroélectricité	4	18
Solaire voltaïque	30	280
Hydrocarbure	480	1300

Le Tableau 1 est un bilan pour les technologies actuelles et maîtrisées. L'hypothèse haute correspond pour les hydrocarbures à une mauvaise qualité de charbon, des transports longs, des fuites de CH₄ pour le gaz naturel. Pour la biomasse cette hypothèse correspond à l'absence de reboisement, et enfin pour l'éolien et le solaire photovoltaïque à l'électricité à base de gaz naturel en complément à leur production intermittente. Le bilan CO₂ tendra à diminuer avec le développement de nouvelles technologies. Cependant, en tenant compte de l'ensemble de la durée de vie des systèmes utilisant ces énergies vertes, on constate que l'hydroélectricité reste l'énergie la plus propre. Les émissions importantes pour le solaire photovoltaïque sont essentiellement issues de la fabrication des panneaux à base de silicium et de leur recyclage délicat, comportant également des sous-produits à traiter comme le cadmium et le plomb. L'énergie éolienne dépend, quant à elle, de la technologie utilisée et des sites d'exploitation. Le Tableau 1 met cependant en évidence l'intérêt de ces nouvelles technologies, bien moins émettrices en CO₂ que les énergies issues des hydrocarbures.

I 2. Rendre l'hydrogène compétitif

En évoquant l'hydrogène, les médias sont soit d'un optimisme exagéré soit d'une méfiance abusive. Pour les uns l'hydrogène est un combustible propre, performant et abondant. Pour les autres la production de l'hydrogène est énergivore et son utilisation rend les systèmes trop complexes et peu sécurisants. La bonne réponse est certainement à nuancer. Pour rendre compte du potentiel de l'hydrogène, il convient de détailler les solutions apportées.

Une des solutions envisagées aux émissions de gaz à effet de serre est la séquestration du dioxyde de carbone (ou piégeage du carbone) c'est-à-dire le stockage à long terme du CO₂ sous forme liquide ou comprimé, hors de l'atmosphère, dans des réserves géologiques comme par exemple des puits épuisés de pétrole ou bien des aquifères marins. Pour cela, les atomes de carbone sont extraits du combustible fossile puis transformés en CO₂. Le reliquat de cette transformation (généralement dénommée reformage) est un gaz de synthèse qui reste un combustible. Une fois purifié, il devient de l'hydrogène pur, nouveau vecteur d'énergie, substitut des hydrocarbures dont il est directement issu, aussi performant, mais débarrassé des atomes de carbone, fatalement transformés en CO₂ au cours de leur cycle de vie.

L'hydrogène peut également apporter des réponses en matière de stockage de l'énergie. Les énergies alternatives peuvent fournir de l'électricité directement mais cela pose des problèmes de stabilité des réseaux. Les problèmes d'intermittence de certaines énergies nouvelles comme le solaire ou l'éolien seront résolus si ces énergies ne sont pas directement produites pour fournir de l'électricité mais pour, par électrolyse, produire puis stocker de l'hydrogène.

Pour une utilisation directe, l'atome d'hydrogène est abondant dans l'univers et plus particulièrement sous forme d'eau sur Terre. La molécule H_2 est plus de 2 fois plus énergétique (120 MJ/kg) que le gaz naturel et son contenu énergétique (8 kWh/kg) est 5 fois supérieur à celui du charbon. Sa combustion dans l'air ne génère que de l'eau et le gaz H_2 n'est ni polluant ni toxique. Le dihydrogène est le plus léger des gaz ce qui lui donne un atout en matière de sécurité. En outre il est considéré, hors situation confinée, comme plus sûr que le gaz naturel. Ses modes de transport et de stockage sont à l'étude et deviennent moins problématiques. Enfin, il est le combustible privilégié des piles à combustible.

Cependant, la légèreté de l'hydrogène implique une densité énergétique volumique moins favorable aux dispositifs mobiles que le gaz naturel. Ses limites d'inflammabilité et de détonation avec de l'air sont plus élevées que le CH_4 et sa combustion à haute température génère des oxydes d'azote. L'hydrogène garde une image dangereuse dans le public et son utilisation particulière n'est pas acquise.

Outre son image controversée, l'hydrogène n'a pas réussi à devenir un vecteur d'énergie important notamment parce que le coût des domaines qui exploiteraient l'hydrogène reste encore dissuasif. Les coûts de fabrication et l'exploitation des technologies utilisant l'hydrogène sont les principaux verrous qu'il reste à lever. Cependant, une volonté marquée, industrielle et politique, tend à développer ces nouvelles voies liées à l'hydrogène. A court terme, certains marchés de niche comme la production stationnaire d'énergie ou l'alimentation en énergie durable des appareils électroniques miniaturisés vont prochainement ou sont d'ores et déjà exploités. C'est notamment le cas de certaines Startup telles que STMicroelectronics qui exploitent les technologies des PEMFC pour les applications des télécommunications portables. Plus récemment, GDF-Suez a développé des chaudières électrogènes permettant une cogénération et ayant un rendement élevé, et vise aujourd'hui à intégrer les technologies des SOFC dans cette même application. Pour rendre encore plus attrayante la filière hydrogène et notamment la technologie SOFC, la recherche se tourne maintenant vers la mise au point de nouveaux matériaux de cœur de pile, l'étude de la dégradation des systèmes notamment soumis à des atmosphères agressives, des architectures plus robustes et facilement mises en œuvre et finalement l'étude et la faisabilité de l'exploitation de procédés innovants et économiquement viables pour la production des piles. C'est dans ce dernier axe de recherche que s'inscrit ce travail.

II) Les piles à combustible : les systèmes à oxyde solide haute température

II 1. Présentation

Les systèmes à oxyde solide sont des convertisseurs énergétiques. Ils transforment l'énergie chimique d'une réaction en énergie électrique pour le cas des piles à combustible à oxyde solide haute température (SOFC) et produisent de l'hydrogène à partir de l'électrolyse de vapeur d'eau pour les électrolyseurs haute température (SOEC) sans passer par une étape de combustion. Ce principe, datant du 19^{ème} siècle, ne nécessite pas de recharge. Non limitée par le cycle de Carnot, ils présentent une meilleure efficacité que les générateurs à combustion. Ils ont aussi l'avantage d'être peu bruyants et peu polluants (en fonction du combustible utilisé).

Plusieurs types de convertisseurs existent et sont classifiés selon le type d'électrolyte utilisé.

- Les piles alcalines (AFC) et les piles protoniques à polymère (PEMFC) qui sont dites de basses températures (<100°C)
 - Les piles à acide phosphorique (PAFC) dites de moyennes températures ($\approx 200^\circ\text{C}$)
 - Les piles à électrolyte protonique (PCFC) très prometteuses fonctionnant dans la gamme 400-600°C.
- Les piles à carbonate fondu (MCFC) et les piles à électrolyte solide anionique (SOFC) dites de hautes températures (700-800°C)

II 2. Principe de fonctionnement d'une SOFC

Une cellule plane de système haute température est composée de quatre couches, dont trois sont en céramique. Les mono-cellules sont ensuite connectées en série par la plaque bipolaire pour former un « empilement ».

Le dernier concept s'appuie sur une technologie à métal support. Dans cette configuration et pour une meilleure intégration et des performances améliorées, les cellules doivent donc être les plus minces possibles. Les céramiques actuellement utilisées dans ces systèmes ne deviennent fonctionnelles du point de vue électrique et ionique qu'à haute température, entre 600 et 1000°C. La réduction de l'oxygène en ions O^{2-} intervient à la cathode, ces derniers diffusant à travers l'électrolyte pour venir oxyder le carburant à l'anode. Une molécule d'eau H_2O ainsi que deux électrons sont les sous produits de cette réaction. Ces électrons passent à travers un circuit électrique externe et représentent la source de courant des divers systèmes. La Figure 3 présente le schéma de principe d'une cellule SOFC.

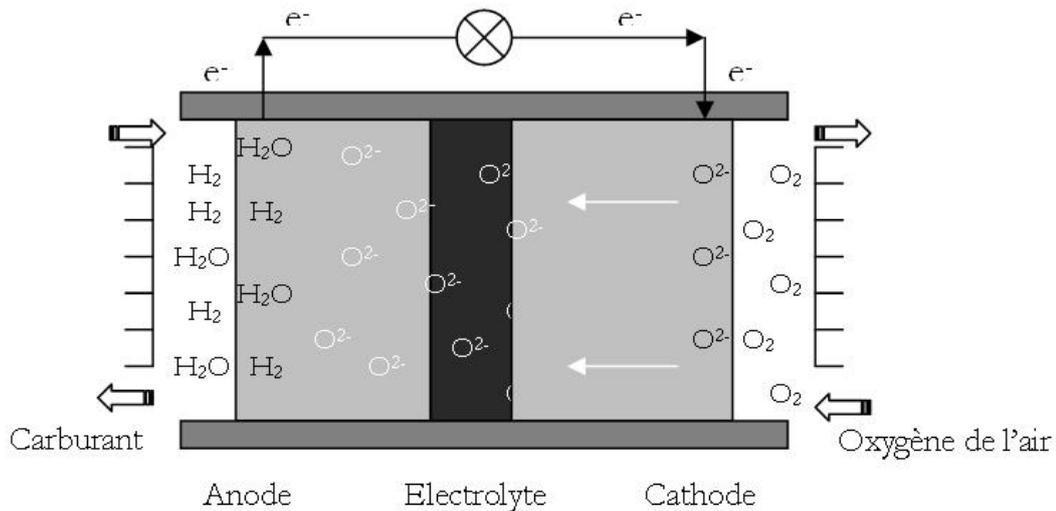


Figure 3 : Schéma de principe d'une cellule SOFC avec électrolyte conducteur d'anion

Les exigences sur les différentes parties des systèmes sont multiples :

- L'électrode à hydrogène : elle doit être suffisamment poreuse pour permettre au combustible de cheminer jusqu'à l'électrolyte. Electrochimiquement, elle doit avoir de bonnes conductivités ioniques et électriques ainsi qu'une densité de points triples élevée. La technologie planaire choisie dans cette étude induit par ailleurs de faibles épaisseurs pour toutes les parties céramiques. C'est pourquoi l'épaisseur de cette électrode ne doit pas excéder 50 μm et la porosité visée doit être de 30 à 40 %vol.
- L'électrolyte : la céramique constituant la partie électrolytique doit être dense pour garantir une parfaite étanchéité aux gaz et conductrice des ions oxygène. Pour de meilleures performances et garantir de faibles résistances au transport ionique, cette couche doit être la plus mince possible. L'épaisseur visée est de 10 à 15 μm .
- L'électrode à oxygène (ou à air) : de même que pour l'électrode à hydrogène, cette électrode doit permettre le cheminement des gaz oxydants jusqu'à l'électrolyte et présenter une porosité suffisante. Cependant, si un conducteur mixte est choisi, la porosité peut être plus réduite (≈ 30 %vol).

II 3. Innovations et développements des piles à combustible

Dans l'objectif d'obtenir des systèmes SOFC de faible coût avec une densité énergétique élevée, plusieurs générations de piles SOFC ont vu le jour. Les premières SOFC, fabriquées par Westinghouse au début des années 1970 étaient tubulaires et fonctionnaient à 1000°C, pour des densités de courant faibles (150 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$). Robuste et résistante aux cycles thermiques, cette technologie n'en est pas moins abandonnée par Westinghouse car elle n'atteindra jamais un coût suffisamment faible pour une commercialisation [6]. Les

volumes de matière sont en effet importants et les techniques de fabrication alors utilisées (Electrochemical Vapor Deposition) sont très onéreuses. Pour ces raisons, la technologie planaire émerge utilisant l'électrolyte comme support de l'ensemble du cœur de la pile. Pour répondre à une résistance mécanique suffisante, l'électrolyte (ZrO_2 avec 8% Y_2O_3) alors utilisé avait une épaisseur de 200 μm et les électrodes sont déposées sur chaque face de la feuille d'électrolyte. Pour atteindre une conductivité électrolytique suffisante pour une telle épaisseur, la cellule nécessite une gamme de température de fonctionnement de 850°C à 1000°C, ce qui augmente les coûts d'exploitation et réduit la durée de vie des matériaux. Pour pallier ces défauts une deuxième génération de piles SOFC planes a été envisagée, avec une épaisseur d'électrolyte plus faible (10-50 μm). C'est alors l'anode qui joue le rôle de support mécanique [7,8]. Pour ces cellules de deuxième génération la température de fonctionnement a pu être réduite à 700°C. Cependant les cellules à anode support sont difficiles à intégrer dans des systèmes du fait de leur faible robustesse mécanique, et les matériaux céramiques, les plus chers, occupent un volume important dans cette technologie. Pour ces raisons, la troisième génération de pile SOFC utilise un support métallique sur lequel est déposée la cellule en faible épaisseur. Les matières céramiques onéreuses occupent moins de place et le support métallique bon conducteur thermique et électrique, assure une bonne collecte de courant et une répartition homogène des températures. La résistance aux cycles thermiques s'est améliorée ainsi que l'intégration du cœur de pile par une facilité au soudage et au raccordement du support métallique. Les faibles épaisseurs utilisées permettent également de recourir à des matériaux céramiques conventionnels en garantissant une activité électrochimique suffisante.

Les alliages métalliques communément retenus pour cette application (Crofer22APU de ThyssenKrupp ou K41X de Arcelor-Mittal), sont des aciers ferritiques au chrome et résistent à des températures maximales de 850°C à 900°C. Au-delà, l'alliage connaît un vieillissement et une oxydation prématurés qui dégradent ses propriétés mécaniques et électriques. Or, les techniques traditionnelles de dépôts telles que la sérigraphie ou le coulage en bande nécessitent une étape de frittage à haute température pour densifier l'électrolyte et favoriser l'accroche des différentes couches. Ces techniques sont donc incompatibles avec les matériaux de supports métalliques. L'objectif du projet CeraMet consiste à évaluer des techniques de dépôt innovantes qui s'affranchissent de l'étape de frittage ou qui réduisent les températures de mise en forme pour être compatibles avec l'acier ferritique employé, le tout restant gouverné par une réduction des coûts d'élaboration. L'un des procédés qui répondrait à ces exigences est basé sur la projection thermique.

III) La projection par plasma d'arc soufflé

III 1. Elaboration d'une couche par projection plasma atmosphérique conventionnelle (APS)

La projection plasma est définie comme le procédé de dépôt par lequel le matériau précurseur, généralement sous forme de poudre, est fondu et accéléré en direction du substrat où il se dépose et se solidifie sous forme de lamelles aplaties (Figure 4). Le plasma ou "quatrième état de la matière", est un milieu ionisé, c'est-à-dire constitué d'un mélange d'ions, d'électrons et d'espèces neutres, excitées ou non. Le plasma est produit par l'ionisation d'argon ou d'azote éventuellement mélangé avec de l'hydrogène ou de l'hélium. La torche plasma est un appareil dans lequel on force un gaz à passer au travers d'un arc électrique étranglé, créé par une décharge haute fréquence, établi entre deux électrodes : une cathode conique et une anode constituant la buse (Figure 5). L'anode cylindrique est évidée au centre pour recevoir la cathode et servir de tuyère d'éjection à la colonne plasma. Le gaz injecté autour de la cathode, traverse l'arc électrique où il est ionisé et est ensuite propulsé par la tuyère cathodique sous l'état de plasma. Par la température élevée du gaz (jusqu'à plus de 20000°C), il se produit un accroissement volumique important de ce dernier qui est expulsé à grande vitesse de la tuyère. La matière du revêtement sous forme pulvérulente est injectée dans le plasma à l'aide d'un gaz porteur. Les particules sont fondues et déposées sur le matériau de base ayant subi préalablement un traitement de préparation (nettoyage et accroche).

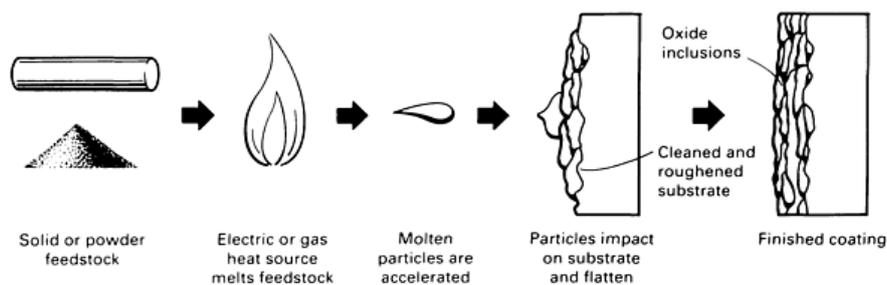


Figure 4 : Schéma de principe de l'élaboration d'un dépôt

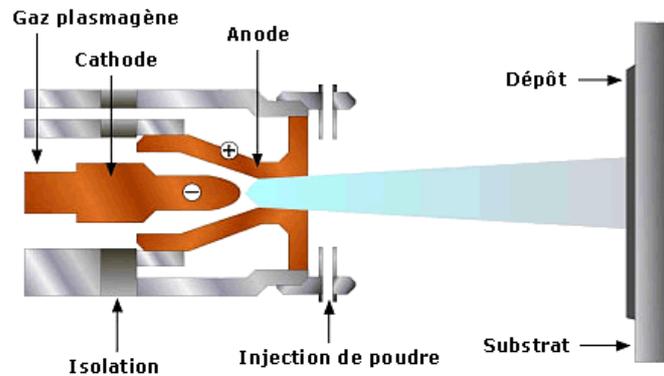


Figure 5 : Schéma d'une torche plasma

Sous l'effet de l'accélération et de la température des particules, ces dernières s'étalent et forment des lamelles minces qui adhèrent aux irrégularités de la surface préparée et aux autres particules déjà déposées. Particule par particule, le dépôt se forme avec une structure lamellaire. La microstructure des couches est le résultat de leur solidification et de leur frittage.

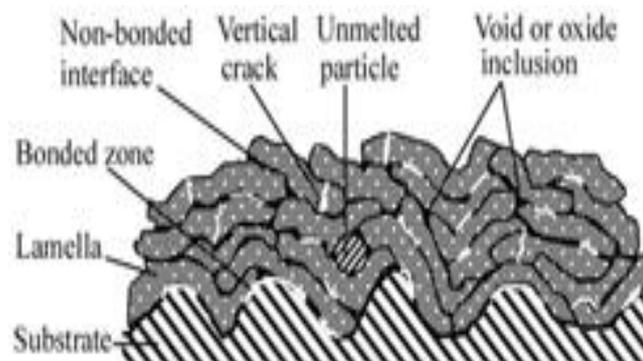


Figure 6 : Microstructure typique du revêtement par projection thermique

La projection thermique est une technique très polyvalente dans la mesure où elle peut être utilisée à la fois en atelier ou sur site. Le procédé de projection thermique permet une application rapide de haute performance du matériau projeté avec une épaisseur de quelques millimètres à plus de 25 mm d'épaisseur sur des substrats très divers en termes de taille et de géométrie. Ce procédé est très utilisé pour fabriquer des revêtements avec des propriétés de résistance à l'usure, de résistance à l'oxydation, de résistance à la corrosion, pour restaurer des dimensions, pour élaborer des barrières thermiques...

De nombreux paramètres entrent en jeu dans le procédé. Les plus importants sont sans doute la taille et la distribution de taille des particules de la poudre ainsi que la "fusibilité" des particules. Une taille de particules d'environ 40 μm est généralement considérée comme souhaitable ; pour une distribution centrée sur cette valeur, les particules plus petites risquent de se volatiliser et les particules plus grosses ne fondront qu'en surface ce qui conduit à des inclusions dans le dépôt.

La recherche sur les procédés de projection plasma s'est orientée dans les années 90 vers l'obtention de revêtements nanostructurés. Ceci a conduit au développement de poudres agglomérées constituées de nanoparticules de conditions de projection favorisant la conservation des caractéristiques des poudres initiales (comme la fusion partielle), ou l'apparition de phases métastables ou amorphes et enfin la volonté d'injecter directement de très fines particules microniques voire submicroniques. Cette voie s'est heurtée à un problème physique de pénétration de ces particules dans un jet plasma. Au milieu des années 90 la projection plasma de solutions ou de suspensions a émergé.

III 2. La projection plasma de suspensions

Dès 1997, la faisabilité de projeter des solutions ou des suspensions a été démontrée au travers de publications. Le but était alors de dissoudre des sels métalliques dans un solvant pour l'injecter dans une source enthalpique (flamme oxyacétylénique ou plasma) pour fabriquer des poudres ou des films [9,10]. La même année est apparue la projection plasma de suspensions, à l'origine pour développer des applications biomédicales [11,12]. L'innovation du procédé repose à la fois sur les matériaux précurseurs et sur leurs modes d'injection [13-15]. La volonté d'obtenir des revêtements nanostructurés aux propriétés mécaniques et thermiques améliorées par projection plasma a suivi différentes voies.

III 2 a. L'injection radiale

Le type d'injection le plus généralement utilisé est radial, en aval de la buse de la torche plasma. Mis à part l'injecteur lui-même, le système est alors très semblable à une injection de poudre classique (Figure 7).

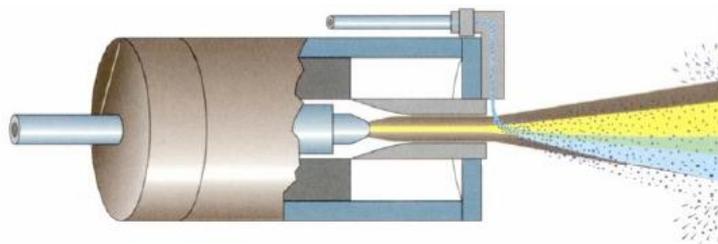


Figure 7 : Schéma d'un dispositif d'injection de suspension radiale

Deux systèmes d'injection radiale sont communément utilisés :

- une injection mécanique dans laquelle la suspension est délivrée sous forme d'un train de gouttes ou sous forme d'un filet liquide
- une injection pneumatique dans laquelle la suspension est fragmentée par un gaz secondaire sous forme d'un nuage de gouttelettes (l'atomisation)

L'injection mécanique présente deux types de technologie. La première consiste à injecter à travers un orifice calibré une suspension ou une solution (Figure 8). La seconde utilise le même type d'injecteur mais un cristal piézoélectrique vient perturber le jet et créer des gouttes calibrées sous l'effet d'un courant alternatif, à l'instar des buses d'injection des imprimantes à jet d'encre continu (Figure 9).

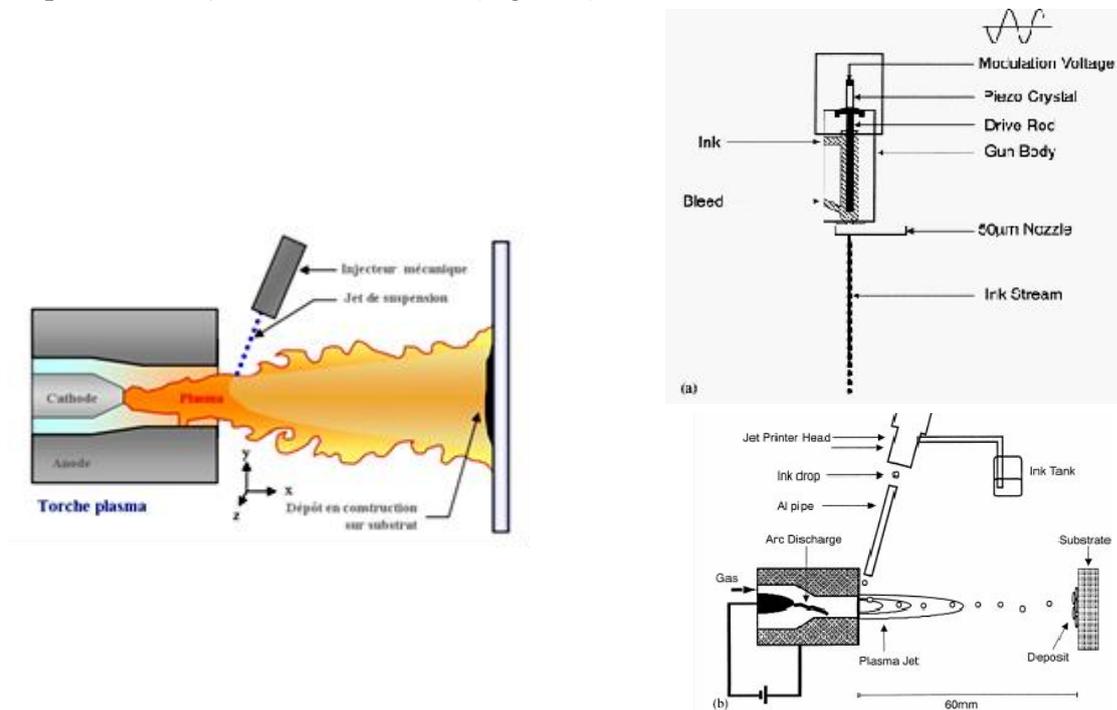


Figure 8 : Principe d'une installation SPS avec injection mécanique [16] **Figure 9** : Principe d'une injection de type jet d'encre [17]

L'atomisation des liquides s'obtient par des systèmes de mélange interne de fluides, le plus souvent commerciaux. Ainsi avec un atomiseur concentrique (de type XAPR100, Bete Fog Nozzle Inc., Greenfield, MA), Gell et al. obtiennent des gouttes de diamètre moyen $38 \mu\text{m}$ et de vitesse $13 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ en atomisant des solutions, avec de très faibles angles de dispersion allant de 12 à 22° [18].

Jordan et al. utilisent également un injecteur atomiseur concentrique produisant des gouttes présentant une large distribution en tailles, ainsi qu'un injecteur capillaire avec lequel l'atomisation se fait perpendiculairement au jet de liquide, injecteurs de la société Inframat

Inc [19]. Ce dernier injecteur permet de produire des gouttes de petites tailles avec une distribution resserrée (Figure 10).

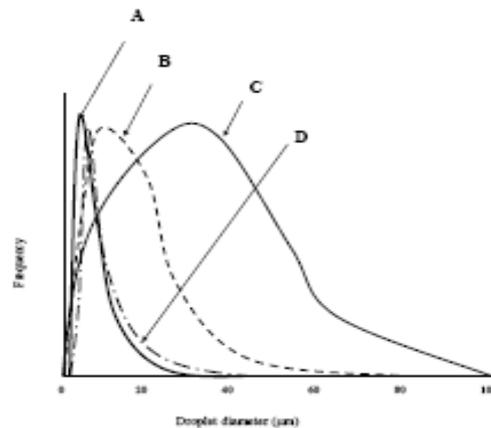


Figure 10 : Distributions de tailles de gouttes obtenues avec A) atomiseur capillaire, B) atomiseur à mélange interne, C) atomiseur par jet d'air transverse, D) nébuliseur, de Jordan et al [19]

Le laboratoire LERMPS, en s'appuyant sur les savoir-faire acquis dans le domaine de l'atomisation séchage de poudres céramiques et l'atomisation pour l'élaboration de poudres, a choisi de développer l'injection pneumatique dès le début des années 2000. L'avantage de l'injection par atomisation est que le débit de liquide n'est pas contrôlé par la nécessité de faire pénétrer celui-ci dans le plasma. L'argon est alors à la fois gaz atomiseur et porteur. D'autre part ce type d'injection conduit à un refroidissement homogène de la plume plasma sans créer de point froid ou de segmentation de la plume. Peu d'équipes se sont engagées sur ce mode d'injection avec ce procédé. Le laboratoire LERMPS, avec des activités dans l'atomisation pour l'élaboration de poudre, possède les moyens et les connaissances pour s'engager dans cette voie [20,21]. C'est donc ce type d'injection qui a été retenu dans ce travail de thèse.

III 2 b. L'injection axiale

Depuis l'arrivée sur le marché de nouveaux outils de projection, plus puissants, possédant trois électrodes, le développement de l'injection axiale de liquides a pu voir le jour. La suspension ou solution passe à travers les trois électrodes. Ce système doit permettre à la suspension d'être totalement injectée dans tout le volume du plasma, et notamment ses parties les plus chaudes. Ce système, présenté à la Figure 11, possède d'excellents rendements. La suspension est injectée à travers un injecteur-atomiseur de 0,84 mm, positionné directement derrière le convergent de la torche qui pénètre le centre du plasma [22,23].

Ce type d'injection est également adaptable sur des systèmes HVOF contrairement à des installations plus classiques comme pour des torches mono électrode.

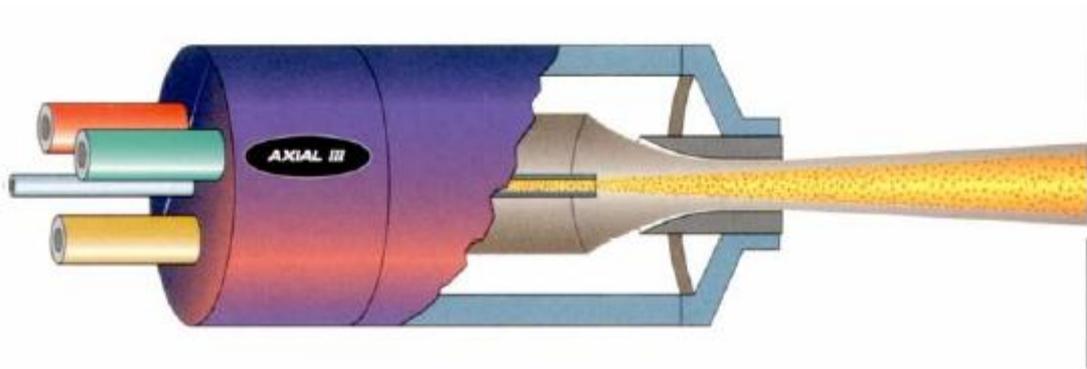


Figure 11 : Schéma d'un dispositif d'injection de suspension axiale (Mettech Axiale III)

III 2 c. L'amenée de liquide

Le liquide peut-être transporté jusqu'à la torche par une ou plusieurs pompes péristaltiques. Le débit de ce type de pompe est facilement contrôlable électriquement par un potentiomètre qui contrôle la vitesse de rotation des galets de la pompe. Ce système présente l'avantage d'être peu onéreux, simple à utiliser et à contrôler. Cependant il engendre des perturbations induites par le passage de chaque galet et ainsi modifie le débit de liquide à très court terme. Ce défaut peut en partie être pallié en mettant en série plusieurs pompes (Figure 12).



Figure 12 : Système d'injection par pompes péristaltiques proposé par Pawlowski et al. [13]

De nombreux autres systèmes d'injection utilisent un système pressurisé dans lequel les suspensions ou solutions sont mises sous pression pour obtenir des débits plus homogènes. Ces derniers sont contrôlés par la pression en amont des réservoirs contrôlés par un détendeur couplé à un manomètre.

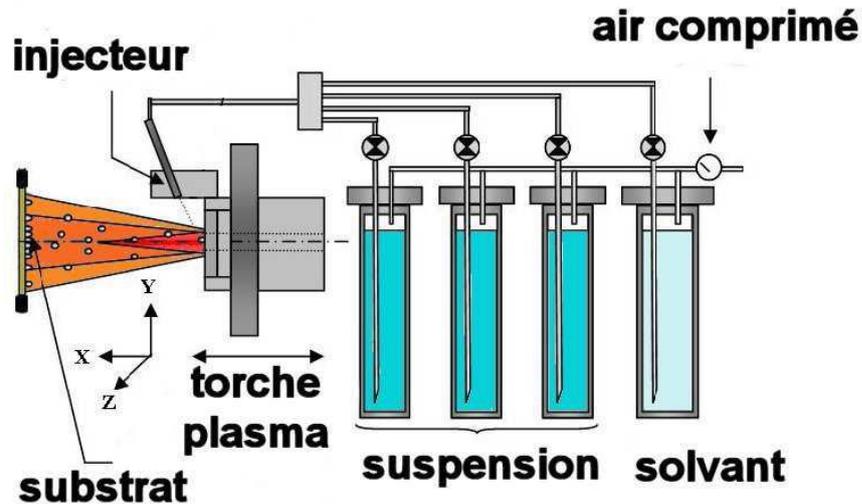


Figure 13 : Injection par système pneumatique utilisé par Etchart-Salas et al. [24]

III 2 d. Principe de la fragmentation et de l'atomisation d'un jet liquide

La projection plasma de liquides suppose de parfaitement maîtriser et connaître les caractéristiques du jet, des gouttes ou du spray liquide injecté. Quel que soit le mode d'injection choisi, le liquide subira plusieurs atomisations avant et durant son traitement plasma. Le système d'injection utilisé dans cette étude est un dispositif de mélange des fluides gazeux et liquide coaxial qui permet aussi bien la formation d'un jet continu que d'un spray de gouttes. Pourtant les mécanismes d'interaction avec un courant gazeux diffèrent :

- Brisure d'un jet liquide avec un courant gazeux

Tout jet liquide expulsé d'un orifice et s'épandant dans un milieu gazeux immobile sous forme d'un cylindre ne reste pas lisse mais présente des ondulations avant de se fragmenter en gouttes. La tension de surface entre les deux milieux exerce une force linéique, orthogonale et concentrique. Cette force s'oppose donc à la création de surface et tend à minimiser cette dernière en formant des sphères. Le cylindre est donc une forme instable et pour minimiser l'énergie de surface, des ondulations de surface apparaissent qui tendent à réduire l'aire du cylindre. Les ondulations croissent le long du jet en s'éloignant de la buse jusqu'à son fractionnement. Ces instabilités, appelées de Plateau-Rayleigh, conduisent à la formation de gouttes d'un diamètre environ deux fois plus élevé que le diamètre de l'orifice d'injection, comme le montre la Figure 14 [25,26].



Figure 14 : Schéma de brisure d'un jet de type Plateau-Rayleigh

L'influence de la pression dynamique du gaz dans lequel le liquide est injecté augmente avec l'accroissement de la vitesse du jet. Lorsque le liquide est lancé avec une vitesse importante les forces de frottement et de pression entraînent des torsions de la colonne de liquide et une fragmentation plus précoce en gouttes de la taille du diamètre de sortie du jet. Augmenter encore la vitesse du jet liquide amène à un régime d'atomisation caractérisé par une distribution très large de la taille des gouttes et la formation de ces dernières presque immédiatement à la sortie de la buse d'injection.

Dans le cas d'un injecteur bi-fluide où un courant gazeux souffle autour du jet liquide, le gaz d'atomisation transfère sa quantité de mouvement à la surface du jet. Ceci cause distorsion et déstabilisation du jet qui provoquent sa rupture. Farago et Chigier ont proposé trois régimes à partir de l'analyse d'un jet d'eau atomisé par un flux d'air co-courant. Ces différents modes de brisure ont été discriminés à l'aide du nombre de Weber aérodynamique.

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

Avec ρ_2 , la masse volumique du gaz, σ_1 la tension de surface du liquide, Δu la différence de vitesse entre les deux phases et d le diamètre du filet liquide. Ce nombre de Weber est issu du rapport entre les forces de pression inertielles $\rho_2 \Delta(u)^2$ et les forces de pression de Laplace σ/d .

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

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

Des pulsations dans la formation de l'aérosol de gouttes apparaissent lorsque les vitesses du liquide sont très faibles, c'est-à-dire quand le rapport $\frac{u_1 d_1}{\Delta u}$ est inférieur à $13,10^3$. Le liquide est alors arraché par paquets selon un mode appelé superpulsatoire. L'atomisation par courant de gaz donne alors naissance à des gouttes de tailles très diverses et peu contrôlées.

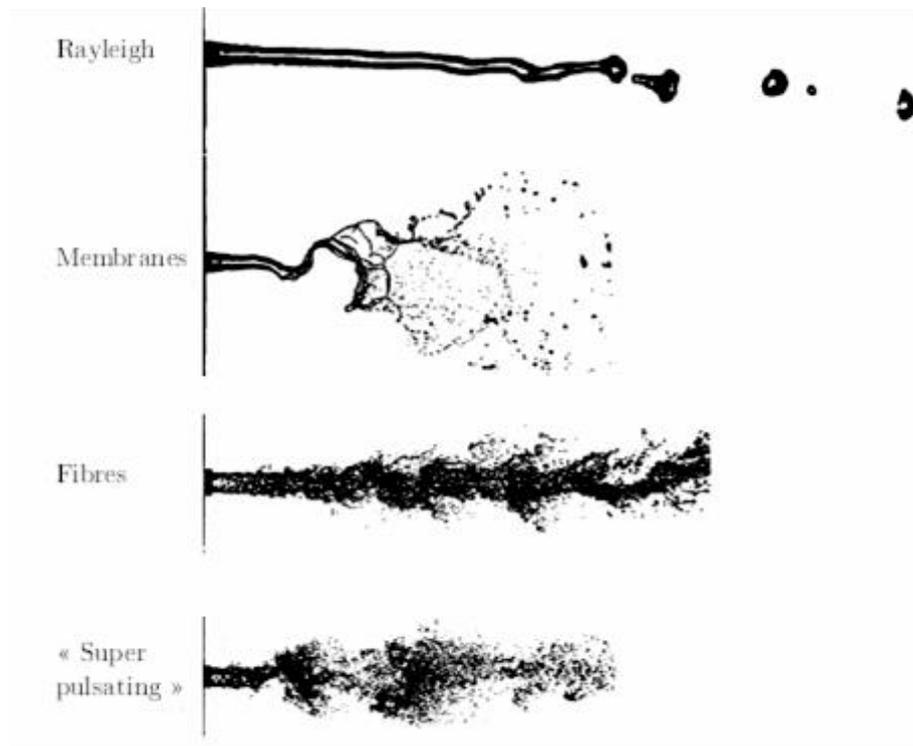


Figure 15 : Photos de désintégration d'un jet liquide [27]

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

La définition du nombre de Reynolds pour le liquide est : $Re_L = \frac{\rho_1 u_1 d}{\eta_1}$ avec ρ_1 , η_1 , u_1

respectivement la masse volumique, la viscosité et la vitesse du liquide et d le diamètre du jet liquide. Le nombre de Reynolds a été associé au nombre de Weber pour créer une cartographie du type d'atomisation externe observé en fonction d'un couple (We_G, Re_L) (Figure 16).

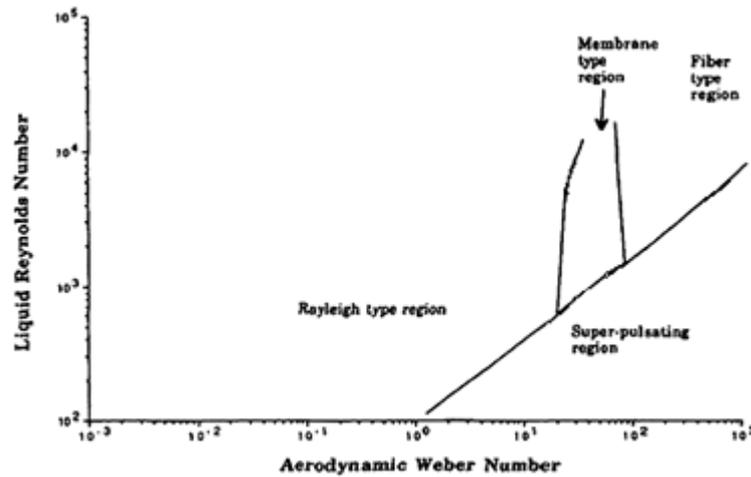


Figure 16 : Cartographie des modes de brisure d'un jet d'eau dans un courant coaxial [27]

Lefebvre affirme que le facteur dominant en atomisation bi-fluide est la vitesse relative des jets de gaz et de liquide (air et fuel dans le cas de son étude [28]). Des vitesses très élevées peuvent conduire à ce qui a été qualifié d'atomisation immédiate. Dans ces conditions il est admis que la viscosité du liquide et la densité de l'air n'ont pas d'effet sur les tailles des gouttes de l'aérosol. Δu , la vitesse relative liquide-gaz, GLR le rapport des débits massiques du gaz et du liquide et σ , la tension de surface du liquide sont les trois facteurs fluidiques qui affectent ce type d'atomisation. Il faut également ajouter l'architecture des buses d'atomisation qui joue un rôle très important sur les caractéristiques de l'aérosol. Kufferath et al. ont dans cette optique mené une étude sur l'influence de la géométrie des buses d'atomisation à mélange interne sur la taille des gouttes produites et les spécificités du jet [29]. A cette fin cette équipe a travaillé sur un concept de buse dont les caractéristiques géométriques sont très modulables comme le montre la Figure 17.

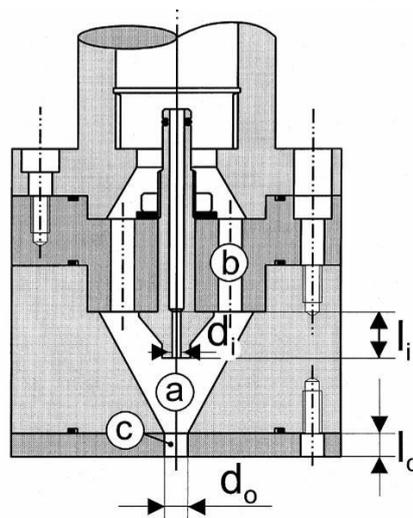


Figure 17 : Schéma de l'atomiseur utilisé par Kufferath et al. [29]

Parmi les paramètres géométriques étudiés, les plus importants qui ont pu être discriminés et qui ont le plus d'influence sur les caractéristiques du spray sont le diamètre d'injection du liquide d_i , le diamètre et la longueur de l'orifice d'injection d_0 et l_0 . Pour les orifices courts, ($l_0/d_0 \leq 2$) et pour des valeurs de GLR basses, les plus grosses gouttes se trouvent dans l'axe de la buse, alors que pour les plus hautes valeurs de GLR, le jet devient turbulent et donne une distribution de tailles de gouttes plus homogène. Pour les orifices les plus longs, ($l_0/d_0 \geq 4$), de tels profils homogènes sont toujours obtenus, quelles que soient les valeurs de GLR.

De la même manière, Hede et al. ont mené une étude comparative entre injecteurs à mélange externe et injecteurs à mélange interne [30]. L'influence de la géométrie pour des injections externes a également été estimée. Ils arrivent à la conclusion que les injections internes nécessitent des débits gazeux moins importants que les injections externes pour obtenir des tailles de gouttes équivalentes. Cependant ils soulignent aussi que la durée de vie des injecteurs à mélange interne peut être notablement réduite quand les liquides utilisés sont abrasifs ou contiennent des impuretés. En comparant de nombreuses variables, ils arrivent à la conclusion que les paramètres les plus influents sont :

- Les propriétés du liquide comme la tension de surface, la densité et la viscosité parmi lesquelles la viscosité joue le rôle le plus important ;
- Le type de buse (externe ou interne) et les dimensions des orifices d'injection gazeux et liquide ;
- La pression du gaz et ainsi la vitesse du gaz en sortie de buse ;
- Le rapport des débits massiques gaz sur liquide (GLR).

La Figure 18 présente les différents types d'injecteurs étudiés par Hede et al [30].

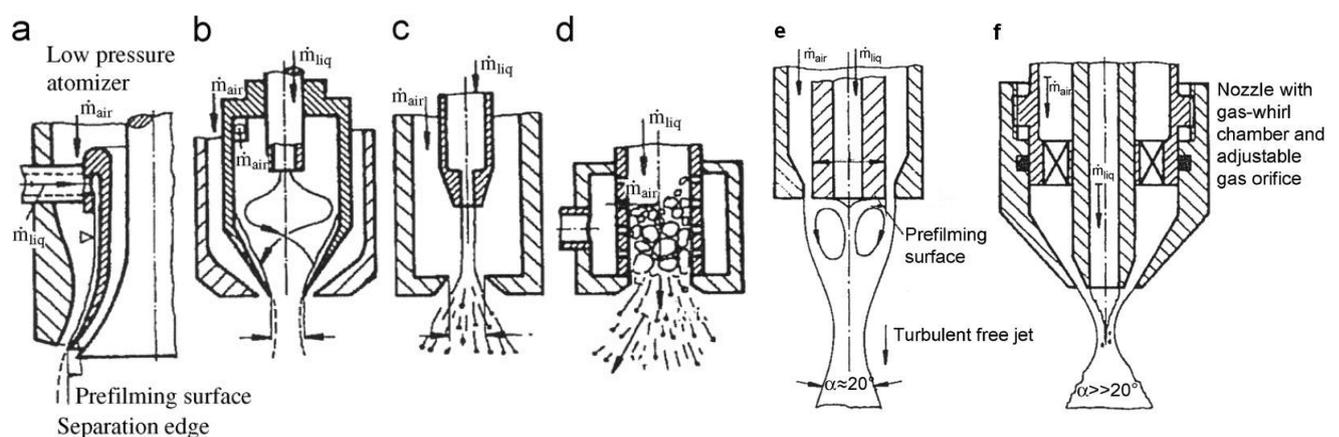


Figure 18 : Schémas des injecteurs étudiés par Hede et al. a, b, c, d, injecteurs à mélange interne avec système de préfilmage, chambre de volute, de géométrie simple, avec un système d'injection gazeux radial et e, f les injecteurs à mélange externe avec système de préfilmage et chambre de volute [30]

Carvalho et al., dans leur étude avec une injection externe sur l'influence des vitesses et débits fluidiques sur la désintégration de jets arrivent également à la conclusion que les débits fluidiques jouent un rôle majeur [31]. De plus, en comparant différents nombres adimensionnels, ils parviennent à de meilleures définitions des phénomènes observés, notamment fréquence et longueur de brisure de jet, selon un nombre adimensionnel: MR (pour Momentum Ratio) basé sur le rapport des moments du gaz et du liquide

$MR = \frac{\rho_G \cdot U_G^2}{\rho_L \cdot U_L^2}$. Ainsi ils parviennent à établir les relations empiriques suivantes :

- Pour la fréquence des brisures : $\frac{f \cdot t}{U_L} = 0,13 \cdot MR^{0,38}$
- Pour la longueur des brisures : $\frac{L_b}{t} = 6,51 \cdot MR^{-0,68}$

III 2 e. Brisure d'une goutte par un courant gazeux : approximation avec un plasma

Les gouttes sphériques sont des objets stables dans une atmosphère immobile puisque leur forme permet de minimiser leur surface et ainsi les tensions qui leur sont appliquées. Lors de l'injection de suspension ou de solution dans un plasma, l'aérosol ou les gouttes produites par les différents systèmes croisent la plume plasma. Une atomisation qualifiée souvent de secondaire se produit alors du fait des forces appliquées sur les gouttes par les très grandes vitesses des gaz plasmagènes. Les phénomènes qui interviennent lors de ce cisaillement sont très différents de ceux d'un environnement calme. Lorsque la goutte est placée dans un courant de gaz, elle est soumise à une force de traînée aérodynamique dépendant du coefficient de traînée, de la surface de la goutte, et de la différence de vitesse entre le courant de gaz et la goutte. Cette dernière se brise lorsque la pression inertielle est suffisamment forte c'est-à-dire lorsque le nombre de Weber dépasse une valeur critique, établie à partir d'une analyse quantitative des forces en présence. Avec la même démarche que dans le cas d'un jet liquide, le nombre de Weber est donc utilisé pour classifier les différents modes de brisure d'une goutte dans un courant de gaz (Figure 19):

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

- $350 < We_G$: des vagues se créent à la surface du liquide puis sont emportées par le courant gazeux.

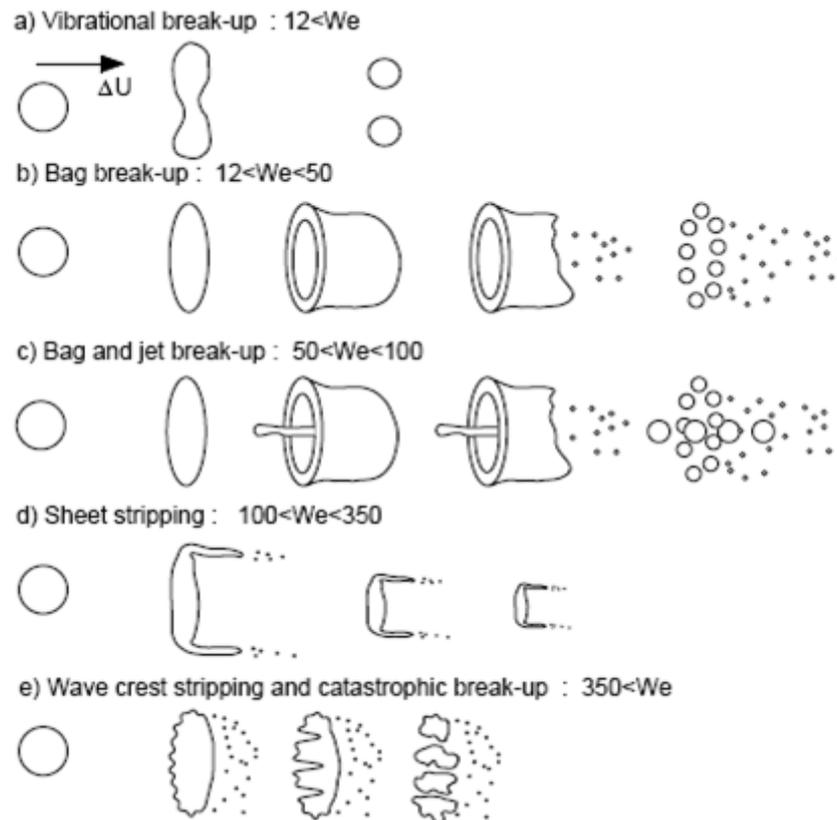


Figure 19 : Schéma des modes de désintégration d'une goutte dans un courant de gaz en fonction de We_G (selon Pitch et Erdman)

Dans le cas d'un injecteur mécanique qui délivre un train de gouttes individuelles, il est possible de calculer un nombre de Weber critique (au-delà duquel il y a brisure). Ce nombre de Weber critique est atteint lorsque la force due à la tension de surface du liquide F_{TS} (empêchant la brisure) et la force de traînée aérodynamique F_A sont en équilibre. Les expressions de chacune de ces forces et du nombre de Weber critique sont données ci-après :

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

Soit $We = 8 / C_D$

Avec σ_l , la tension de surface du liquide, d le diamètre de la goutte, ρ_2 la masse volumique du gaz, Δu la différence de vitesse entre la goutte et le gaz et C_D le coefficient de traînée.

Les expressions du diamètre critique $d_{crit} = \frac{8 \cdot \sigma_l}{C_D \rho_2 (\Delta u)^2}$ et de la vitesse relative critique

$\Delta u_{crit} = \sqrt{\frac{8 \sigma_l}{C_D \rho_2 d}}$ peuvent être également calculées. Ces deux grandeurs sont donc

directement liées à la tension superficielle du liquide et font intervenir la viscosité à travers le coefficient de traînée. Ces deux caractéristiques du liquide semblent donc avoir une influence notable sur la taille des gouttes finales. Il est à noter que dans le cas du procédé de projection plasma en voie liquide des phénomènes de collision et de vaporisation induite par les très hautes températures ($T > 10000\text{K}$), s'ajoutent et compliquent les phénomènes d'atomisation secondaire.

IV) Application de la projection thermique à l'élaboration de système à oxyde solide

Utiliser la projection thermique comme moyen d'élaboration des piles à combustible de type SOFC a véritablement été évoqué au début des années 1980 puis au cours des années 1990 [32]. Ce procédé est à présent largement étudié depuis une dizaine d'années pour la fabrication des SOFC. La projection plasma est considérée comme l'une des voies les plus prometteuses pour la fabrication de tels systèmes notamment du fait d'un haut rendement d'élaboration combiné à la limitation des étapes de fabrication, d'une facilité d'adaptation qui permettrait de réaliser les deux types de systèmes à oxyde solide (SOFC et électrolyseur haute température SOEC) ainsi que le caractère bon marché du procédé comparé à d'autres solutions d'élaboration en voie humide. Les premiers travaux ont porté sur la fabrication sur support tubulaire anodique puis sur l'ensemble des composants [33]. Ces travaux ont mis cependant en exergue des défauts inhérents au procédé de projection thermique conventionnel. La structure lamellaire des dépôts crée des résistances inter-granulaires néfastes aux bonnes performances de la pile [34]. Les travaux se sont alors tournés vers différentes orientations :

- Utiliser des matériaux non conventionnels notamment pour l'électrolyte (cérine, matériaux à base de lanthane, LAMOX ou oxy-apatites [35,36]) ;
- Concevoir des géométries de piles plus innovantes comme les géométries planaires à supports métalliques ou les piles micro tubulaires pour des systèmes de faibles puissances. Kendall et al. sont les pionniers dans l'élaboration de ce dernier type de pile [37,38]. Les derniers avancements sur ces travaux sont particulièrement encourageants [39,40] ;
- Utiliser des moyens de projection moins conventionnels ou de dernière génération pour s'affranchir des défauts du procédé de projection (comme la projection

plasma à basse ou très basse pression [41], utiliser des torches tri-cathodes ou utiliser une injection axiale de particules) ou bien diminuer les épaisseurs des composants de cœur de pile pour de meilleures performances.

Développer la projection plasma de suspensions sur des supports ferritiques poreux va dans le sens de ces deux derniers développements.

IV 1. L'électrode à hydrogène

C'est le lieu de réaction du carburant. L'électrode doit avoir une bonne stabilité chimique en milieu réducteur et humide à haute température, une morphologie poreuse et une tenue mécanique suffisante. Pour un fonctionnement optimal, les points triples (que constituent les points où se côtoient la phase électroniquement active, la phase ioniquement active et le gaz réducteur) doivent avoir la densité la plus élevée possible.

Dans ces conditions, le nickel, le cobalt, quelques métaux nobles et dans une moindre mesure le cuivre sont les meilleurs candidats pour constituer cette électrode. En tenant compte de la volatilité du matériau et des coûts réduits que doit conserver ce système, le nickel est le métal le plus performant pour assurer l'activité électronique qui permet le transport des électrons du lieu de réaction jusqu'au collecteur de courant et reste d'ailleurs le matériau le plus utilisé. Afin d'assurer l'activité ionique mais également d'inhiber les phénomènes de coalescence des particules de métal, la zircone yttrée est encore le matériau le plus souvent utilisé. Certains travaux tendent, avec succès, à utiliser des matériaux plus exotiques et plus performants à la fois comme matériau d'électrolyte et d'électrode à hydrogène comme la cérine dopée au samarium ($\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_{2,8}$) ou gadolinium [42].

Les performances de l'électrode sont fonction de la microstructure et des proportions de chaque phase. Généralement au dessous de 30% en volume de nickel la conduction du cermet est similaire à celle de l'électrolyte car le nickel ne percole pas. Au-delà de 40 à 50 % volumique de nickel les performances s'effondrent avec la densité des points triples [43-45].

Les dépôts sont le plus souvent élaborés par coinjection des poudres YSZ et Ni ou NiO. Dans ce dernier cas l'oxyde de nickel est réduit en métal au contact du carburant pendant les premières phases de fonctionnement de la pile. Pour constituer l'électrode Ni/YSZ par projection thermique la plupart des travaux utilisent des moyens conventionnels de projection thermique, c'est-à-dire en conditions atmosphériques et avec une torche de type F4. Les travaux de Weckmann et al. comparent cependant les moyens d'élaboration et les outils pour la fabrication des anodes de SOFC avec les meilleures propriétés, en utilisant une torche triplex II et une torche F4 en conditions atmosphériques et sous vide (VPS Vacuum Plasma Spraying) [46]. Les meilleures valeurs de perméation ainsi que les meilleurs résultats électrochimiques ont été obtenus pour les dépôts Ni/graphite (utilisé en tant que

porogène)/YSZ obtenus avec une torche triplex II sous conditions atmosphériques avec coinjection des poudres. Les dépôts ainsi élaborés à partir de poudres avec un $d(50)$ de $20\ \mu\text{m}$ conservent toutefois une structure lamellaire typique de la projection plasma qui induit des résistances ohmiques importantes (Figure 20). En utilisant une coinjection NiO/YSZ et en utilisant la même torche F4, Vassen et al. parviennent à des dépôts stratifiés très semblables [47,48].

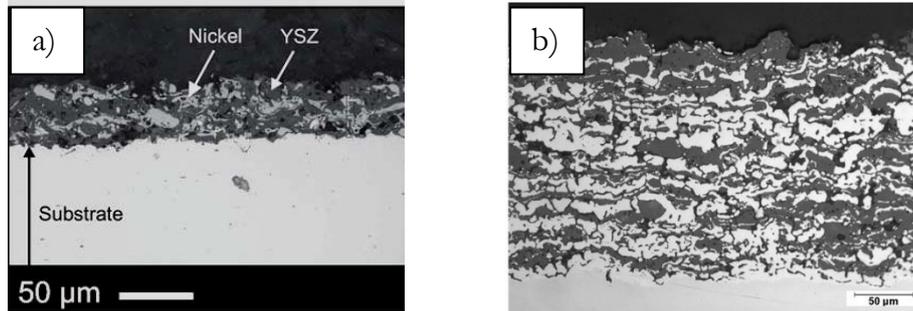


Figure 20 : Electrode à hydrogène obtenue par projection APS triplex II par a) Weckman et al. b) Vassen et al [46,48]

De nombreux autres travaux visent à pallier les défauts engendrés par la structure lamellaire issue de la projection conventionnelle notamment en utilisant des poudres plus fines. Pour cela, Hwang et al. utilisent des nano poudres agglomérées YSZ/Ni. La structure lamellaire est conservée, néanmoins un mélange très intime des deux phases peut être observé dans la même lamelle avec des canaux poreux nanométriques [49].

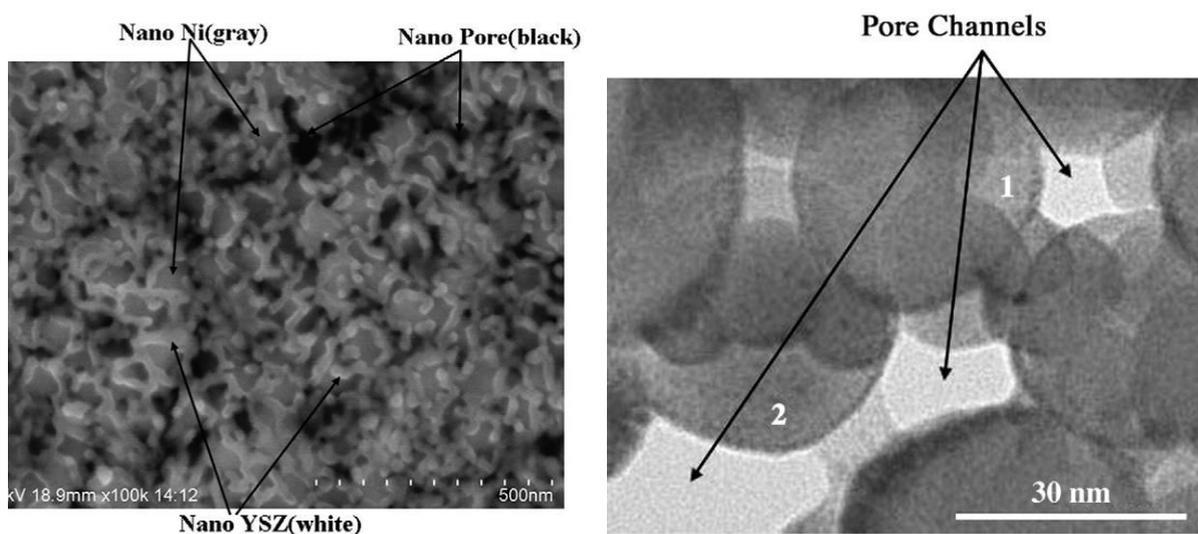


Figure 21 : Electrode à hydrogène obtenue par projection de nano poudres agglomérées Ni/YSZ [49]

Un autre moyen pour ne pas engendrer une structure lamellaire consiste à utiliser la projection plasma de liquides. Les particules mises en suspension ou les solutions induisent alors des dépôts micro voire nano structurés. Les travaux utilisant cette technique pour l'élaboration des électrodes restent encore rares. Berghaus et al. utilisent des suspensions NiO-SDC (avec 50%_m NiO) injectées axialement et projetées grâce à une torche tri-électrodes (Axial III, Northwest Mettech). Les suspensions sont chargées à 30% en masse et injectées à fort débit (70 mL/min). L'anode a été élaborée sur support métallique poreux et présente une très bonne cohésion à la fois avec le substrat et l'électrolyte (Figure 22) [42].

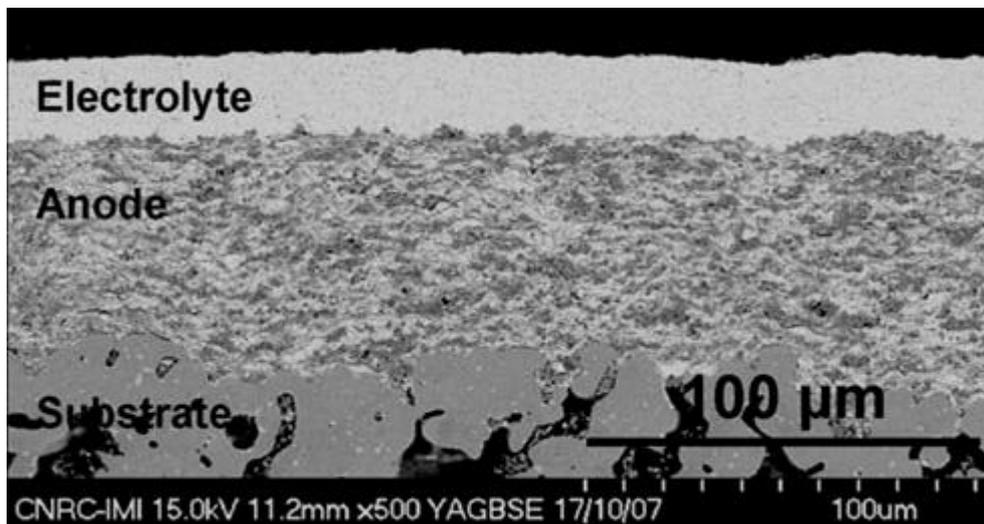


Figure 22 : *Electrode à hydrogène obtenue par projection de suspension axiale APS Mettech III [42]*

La projection plasma de liquides a également été exploitée par Michaux et al. pour produire l'électrode à hydrogène en utilisant une poudre de YSZ et une poudre de nickel sous forme métallique (SPS Suspension Plasma Spray), mais également une poudre YSZ imprégnée par un sel de nickel (SPPS Solution Precursor Plasma Spraying) [50]. Les auteurs favorisent la voie SPPS par la difficulté de mettre en suspension une poudre métallique et une poudre céramique. La porosité est engendrée par un plasma Ar-H₂ plus instable qu'un plasma Ar-He. Les électrodes présentent une porosité importante avec une microstructure particulièrement fine comme le montre la Figure 23.

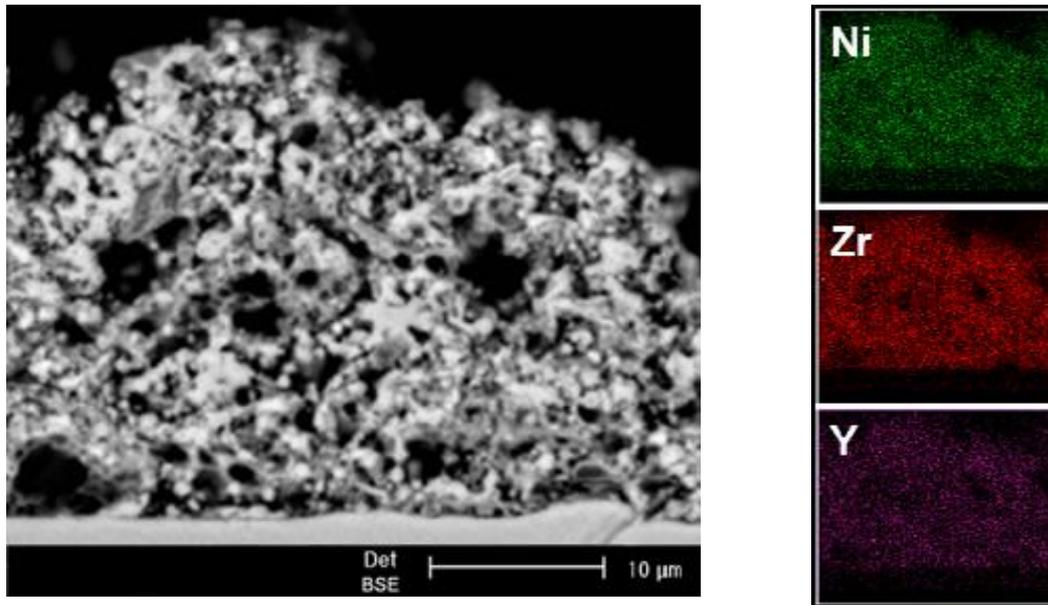


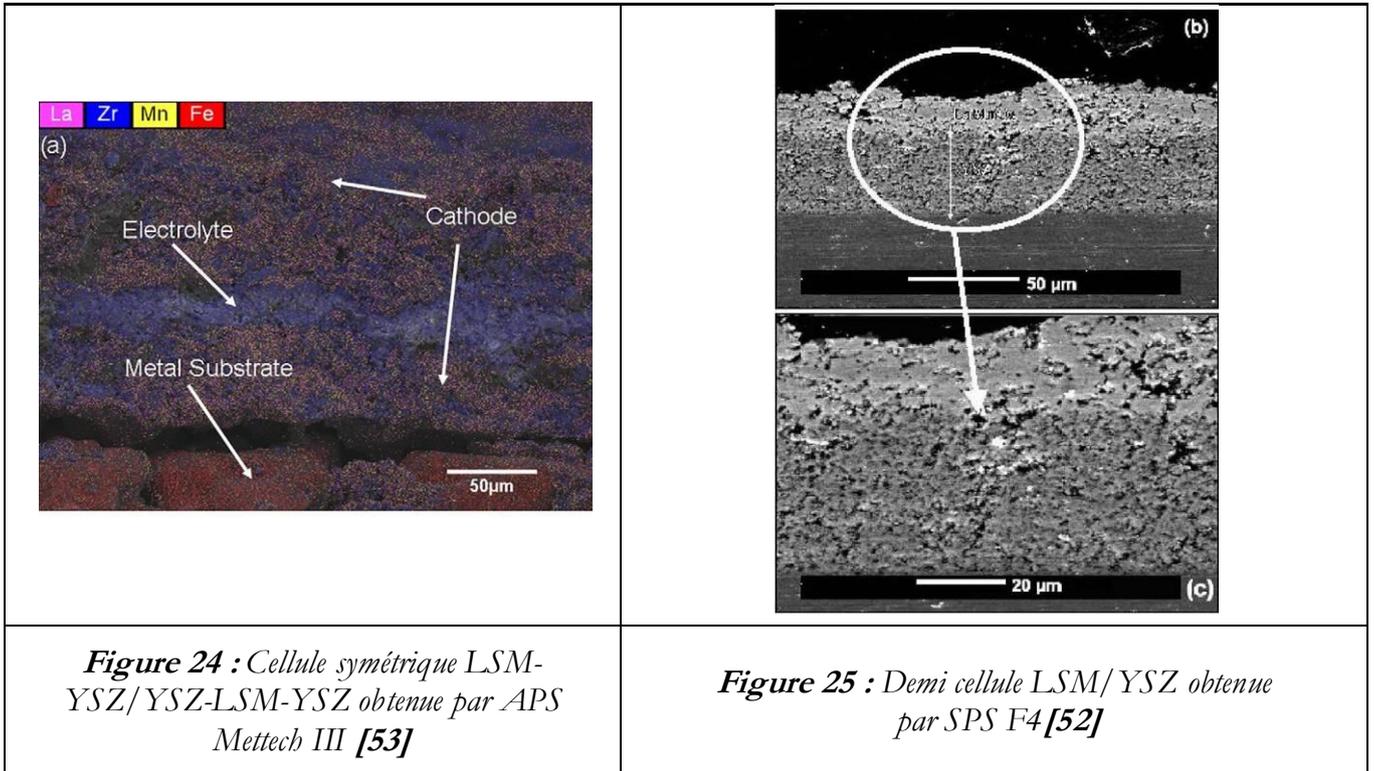
Figure 23 : Electrode à hydrogène obtenue par SPPS [50]

IV 2. L'électrode à oxygène

C'est le lieu de réaction de l'oxydant. Tout comme l'électrode à hydrogène elle doit posséder une bonne stabilité chimique, morphologique et dimensionnelle mais cette fois en atmosphère oxydante. Elle doit par ailleurs avoir une activité électronique pour collecter le courant et ionique pour assurer le passage des ions oxygène vers l'électrolyte.

De nombreux oxydes ont déjà été étudiés, cependant leur coefficient de dilatation diffère souvent de celui de l'électrolyte et ils sont donc difficiles à mettre en forme. A l'heure actuelle, le manganite de lanthane (LaMnO_3) dopé au strontium, appelé communément LSM à structure pérovskite de type p reste le matériau le plus utilisé du fait de sa compatibilité dilatométrique avec YSZ. Cependant, comme le souligne C. Monterrubio-Badillo et C. Delbos la température de fusion de LaMnO_3 ($T_f=1880^\circ\text{C}$) est très proche de celle de l'oxyde de manganèse MnO ($T_f= 1840^\circ\text{C}$) ce qui conduit très généralement à des structures déstabilisées après projection [16,51]. C'est pourquoi les travaux sur l'électrode à oxygène élaborée par projection thermique restent rares.

C. Monterrubio-Badillo est parvenu à une structure très majoritairement pérovskite par coinjection radiale de suspensions de La_2O_3 et MnO_2 pour des conditions plasma peu énergétiques sans hydrogène alors qu'injecter une suspension de poudre pérovskite conduit à une structure très déstabilisée [52]. White et al sont parvenus également à un composite YSZ/LSM par projection conventionnelle pour des conditions plasma sans hydrogène avec des performances raisonnables et des énergies d'activation comprises entre 0,95 eV et 1,47 eV [53] (Figure 24 et Figure 25).



Depuis les années 90 se développent de nouveaux matériaux à conduction mixte, électronique et ionique, notamment les nickelates de terres rares [54,55]. Parmi ces derniers les compositions de type $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ($0 \leq \delta \leq 0,25$) sont particulièrement prometteuses. Utiliser ce type de matériau, à conduction mixte, permet de ne pas utiliser des composites et donc de s'affranchir de la nécessité d'obtenir une forte densité de points triples. La porosité n'est pas nécessairement aussi élevée que l'électrode à hydrogène, pourvu qu'elle soit suffisante pour une bonne diffusion des gaz oxydants (Figure 26).

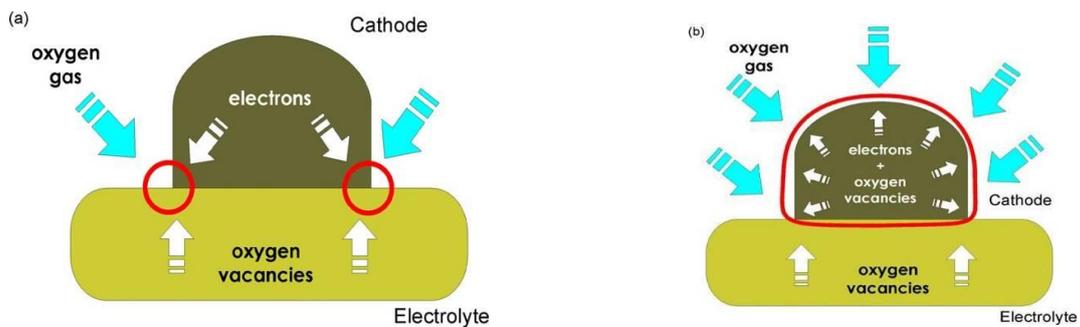


Figure 26 : Schémas de fonctionnement à l'interface électrode à oxygène-électrolyte dans le cas
 a) d'un matériau d'électrode à conduction purement électronique
 b) d'un matériau d'électrode à conduction ionique-électronique mixte [54]

C'est ce type de matériau qui sera utilisé dans cette étude pour constituer l'électrode à oxygène.

IV 3. L'électrolyte

Sa principale fonction est de conduire les ions entre la cathode et l'anode des systèmes, tout en évitant les courts-circuits gazeux et électroniques. Sa conductivité ionique doit être élevée ($\sigma_I > 10 \text{ S.m}^{-1}$) à des températures suffisamment basses pour une durée de vie prolongée des dispositifs ($< 800^\circ\text{C}$), conjuguée à une conductivité électronique la plus faible possible ($\sigma_E < 10^{-3} \text{ S.m}^{-1}$). La porosité doit être suffisamment faible ($< 5 \text{ %vol}$ pour la porosité ouverte) pour assurer l'étanchéité aux gaz carburant et comburant. En plus de ces exigences, cette couche doit avoir, comme les électrodes, une bonne stabilité chimique et mécanique en conditions oxydantes et réductrices et un coefficient de dilatation compatible avec les matériaux d'électrode.

Ces contraintes ont naturellement orienté la recherche vers les oxydes et notamment des solutions solides de formule générale $\text{MO}_2\text{-M}'_2\text{O}_3$ (avec $\text{M}=\text{Zr, Ce, Bi}$ et $\text{M}'=\text{Y, Sc}$ ou La). Dans chaque cas les solutions solides cristallisent dans un système cubique et la conduction ionique est assurée par les anions O^{2-} par un mécanisme lacunaire. Les propriétés des matériaux d'électrolyte sont regroupées dans le Tableau 2.

Tableau 2 : Propriétés et constitution des matériaux d'électrolyte les plus fréquents

Matériaux	Dopant	% molaire de dopant	Conductivité ionique (S.m^{-1})
ZrO ₂	Y ₂ O ₃	8	10
ZrO ₂	Sc ₂ O ₃	10	25
CeO ₂	Y ₂ O ₃	20	5,5
CeO ₂	Sm ₂ O ₃	20	11,7
Bi ₂ O ₃			

Les systèmes à base de Bi₂O₃ et de CeO₂ stabilisés ont une meilleure conductivité ionique que la zircone stabilisée à l'oxyde d'yttrium mais leur structure est déstabilisée par les gaz combustibles. Les travaux de recherche ont jusqu'alors principalement porté sur l'élaboration des zircones stabilisées en phase cubique de type YSZ. Le principal défi avec ce matériau est que sa conductivité est maximale pour des températures élevées, au-delà de 1000°C , et chute rapidement à $2 \times 10^{-3} \text{ S.m}^{-1}$ à 800°C . Il serait pourtant préférable de travailler à ces températures pour que les plaques bipolaires et les éléments structuraux de la pile puissent être élaborés à partir de matériaux moins coûteux. Abaisser l'épaisseur de l'électrolyte serait un moyen d'utiliser la zircone stabilisée à des températures acceptables et fait l'objet des principaux travaux d'élaboration par projection thermique de ce matériau.

Précisément, Li et al. ont étudié l'influence de l'épaisseur de l'électrolyte de type YSZ fabriqué par projection APS. A 1000°C les performances de l'électrolyte sont améliorées d'un facteur 1,5 quand son épaisseur passe de $100 \mu\text{m}$ à $40 \mu\text{m}$ avec une densité de

puissance de $0,88 \text{ W/cm}^2$ pour une densité de courant de $1,6 \text{ A/cm}^2$ [56]. De même, Zhang et al. soulignent l'anisotropie de l'électrolyte YSZ projeté et des faibles performances associées, puisqu'elles sont égales ou inférieures au quart des performances du matériau massif [57].

Devant ces faibles performances des dépôts YSZ même à haute température, trois voies ont été envisagées :

- Ajouter une étape de post-traitement pour densifier et amoindrir les défauts engendrés par la projection conventionnelle de poudre, au prix d'ajouter une étape d'élaboration. A cette fin Zhang et al. traitent les dépôts APS de YSZ par frittage micro-onde en ajoutant au préalable des particules de BaTiO_3 pour faciliter le chauffage du dépôt [42]. Ainsi les performances ont pu être améliorées d'un facteur 2. Ning et al. ont, quant à eux, imprégné les dépôts avec une solution inorganique de nitrates de zirconium et d'yttrium [58]. Les dépôts ont ainsi acquis des valeurs de perméation bien meilleures mais les performances électrochimiques n'ont été améliorées que de 25% ;
- Utiliser d'autres matériaux d'électrolyte. L'oxyde de zirconium ZrO_2 stabilisée avec Sc_2O_3 a été projeté au LERMPS par Li et al. La structure typiquement lamellaire a cependant été retrouvée et les performances de $0,07 \text{ S/cm}$ à 1000°C ne représentent qu'un quart des performances du matériau fritté. Gao et al. ont testé une structure apatite $\text{La}_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_3$ mais la difficulté de densifier le matériau et les défauts engendrés par la projection les ont conduit à traiter les dépôts à 1000°C sous air pour avoir des performances acceptables [59] ;
- Utiliser d'autres moyens de projection. Cette voie a été explorée par Waldbillig et Kesler en utilisant le procédé SPS (Suspension Plasma Spraying) avec une torche axiale Mettech III [60]. En ajustant les paramètres de projection, cette équipe a ainsi obtenu des performances de $0,101 \text{ W.cm}^{-2}$ pour une densité de courant de 25 mA.cm^{-2} à 750°C (Figure 27). Plusieurs équipes ont également élaboré des dépôts YSZ par procédé plasma sous vide (VPS) [61-63]. Utiliser ce procédé contribue significativement à augmenter les coûts de fabrication des dépôts. Cependant les microstructures semblent particulièrement denses et intéressantes pour l'application visée (Figure 28).

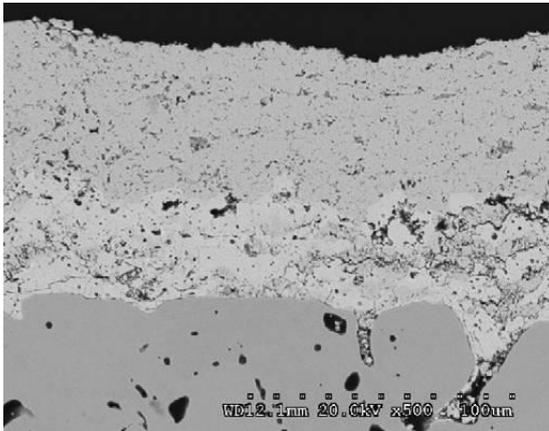


Figure 27 : Demi-cellule anode électrolyte YSZ obtenue par SPS axiale Mettech III [23]

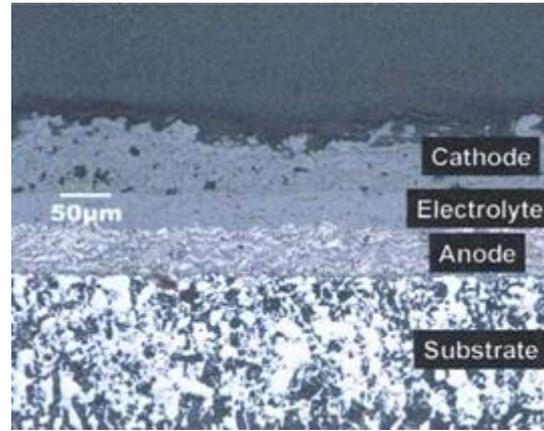


Figure 28 : Cellule complète dont l'électrolyte a été élaboré par VPS [64]

A l'instar de l'électrode à hydrogène et comme précédemment décrit au paragraphe IV 1, Berghaus et al. combinent deux des solutions proposées en utilisant le procédé SPS pour élaborer une couche électrolytique SDC ($\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_{2-8}$) sur un cermet SDC-Ni (Figure 22) [42]. Cette couche a été fabriquée par injection de suspension en HVOF. Les performances atteintes sont excellentes avec une densité surfacique de puissance de $0,49 \text{ W.cm}^{-2}$ à 600°C et $0,9 \text{ W.cm}^{-2}$ à 700°C (la cathode, un composé $\text{Sm}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_3$ (SSCo)-SDC, ayant été déposée par sérigraphie). La stabilité chimique des constituants et les performances induites restent encore à tester.

IV 4. Performances des piles planaires fabriquées par projection thermique

Comme présentés ci-dessus, les essais sur cellules planaires seules, de faibles dimensions, présentent des résultats intéressants. Cependant, avec des géométries plus grandes, la différence des coefficients dilatométriques entre le nickel et l'électrolyte, notamment avec des cellules à anode support, pose problème.

C'est pourquoi les travaux se sont orientés vers les substrats métalliques. Les premiers essais ont surtout utilisé la projection sous vide pour fabriquer l'ensemble de la cellule. A l'heure actuelle, les piles à combustible fabriquées de cette manière ont une densité de puissance assez faible de l'ordre de 250 mW/cm^2 à 800°C pour des cellules d'une surface de 125 cm^2 pour des applications mobiles. La structure lamellaire des dépôts semble limiter la densité de puissance et engendrer une dégradation prématurée des systèmes [65].

Pour des raisons de coûts l'APS a également été considéré pour les empilements mais les performances des piles n'ont jamais dépassé 150 mW/cm^2 même en utilisant un électrolyte LSGM (LaSrGaMgO_3) [66,67]. En 2006 Hathamari et al. ont décrit un empilement de

0,5 W/cm² à 800°C d'une pile à support métallique poreux fabriquée par APS alimentée en dihydrogène [68]. La même année Renon et al. ont présenté un empilement de 2500 cm² d'une cellule planaire APS d'une densité de puissance de 400 mW/cm² [69].

Les derniers développements et résultats dans ce domaine ont été apportés par Szabo et al. du German Aerospace Center (DLR) en Allemagne [70]. Les cellules planaires d'une surface de 100 cm² ont été empilées sur un design original comme le montre la Figure 29. Par optimisation du procédé, la cellule entière peut être élaborée en 30 secondes. En utilisant des matériaux innovants ainsi que des barrières de diffusion, de bonnes performances ainsi qu'un vieillissement modéré ont pu être atteints. Ainsi, à 800°C la dernière génération de cellule simple présente des performances de 609 mW/cm², tandis que l'empilement atteint 384 mW/cm² en présence d'un mélange à 32 mol% d'hydrogène et 350 mW/cm² avec 45 mol% d'hydrogène. L'empilement présente une dégradation de 1 % de ses performances après 200 heures d'utilisation et 2,5 % après 20 cycles redox.

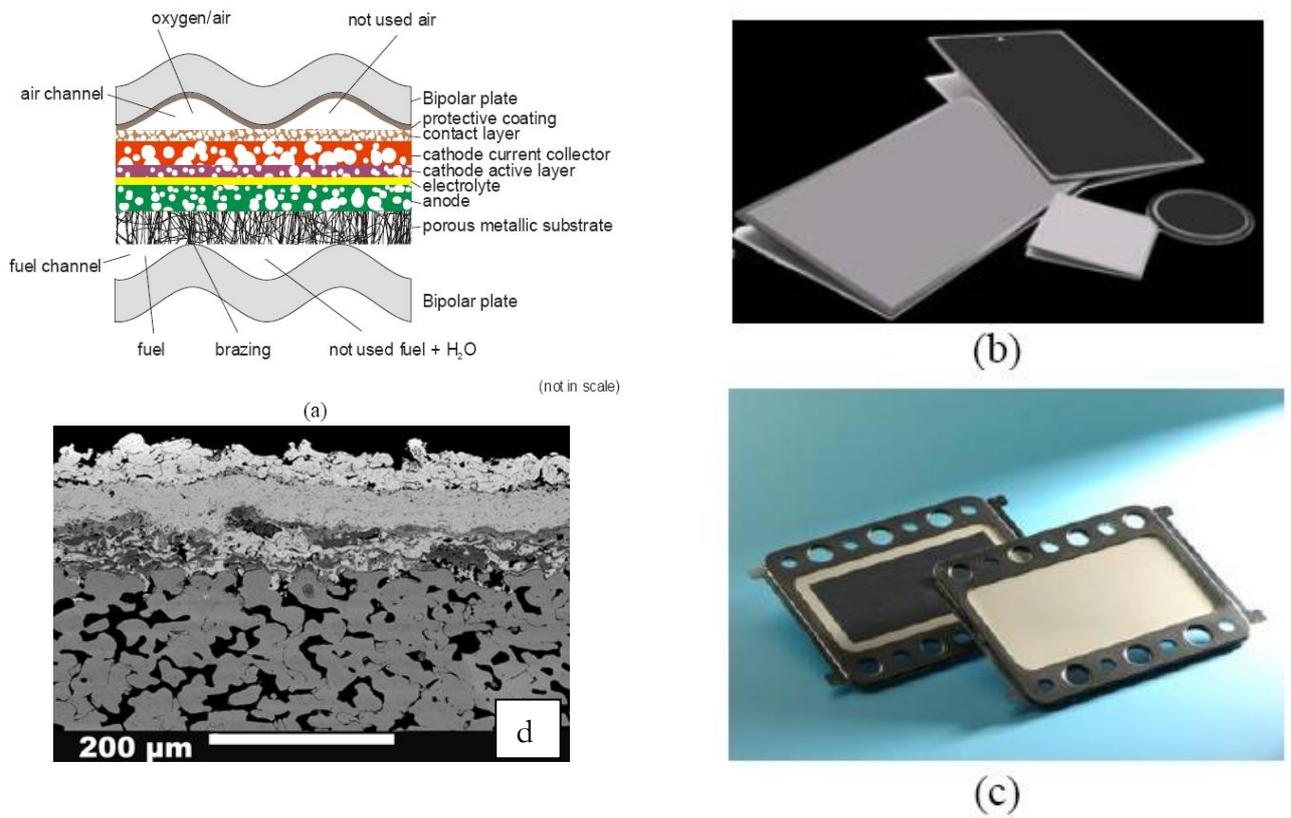


Figure 29 : a) Schéma, b) photographies et d) microstructure de la cellule élaborée par APS au DLR et c) photographie de la plaque bipolaire intégrée [70].

V) Les moyens de diagnostic en APS et SPS

Les diagnostics des particules en vol en projection thermique jouent un rôle important aussi bien pour fiabiliser les procédés que pour optimiser les paramètres de projection. En effet la microstructure des dépôts est grandement dépendante de l'état thermique, cinétique et du traitement des particules. Les systèmes commerciaux de diagnostic pour les conditions de projection conventionnelles atmosphériques sont bien établis dans l'industrie et présentent une bonne fiabilité. En revanche, pour les nouveaux procédés de projection, notamment les procédés utilisant des poudres plus fines, le développement de nouvelles méthodes de diagnostic est nécessaire. Ce paragraphe se propose de faire un bref inventaire actuel des moyens de diagnostics et de leur principe de mesure.

V 1. Les mesures de particules en vol en APS

La plupart des systèmes de diagnostic est basée sur des caméras CCD et des lignes de photodiodes et ou de pyromètres. Ainsi, les capteurs procèdent par détection de la radiation thermique émise par la surface de particules chaudes. Trois systèmes commerciaux sont principalement utilisés dans ce domaine.

V 1 a. Le DPV-2000

Le DPV-2000 permet la mesure simultanée de la vitesse, de la température de surface et du diamètre des particules en vol [71].

- La vitesse est obtenue en mesurant le temps entre deux signaux collectés par le passage d'une même particule devant un capteur optoélectronique muni d'un masque à deux fentes. En connaissant la distance entre les deux fentes et le grossissement de la lentille utilisée, la vitesse peut être calculée. L'information étant ponctuelle, il est possible d'obtenir des profils de vitesse ;
- La température est évaluée par pyrométrie deux couleurs. Le pyromètre mesure le rayonnement à deux longueurs d'onde et détermine le rapport des énergies émises par le corps aux deux longueurs d'onde. Le système fait l'approximation d'une même émissivité pour chaque longueur d'onde (principe du corps gris) ;
- Le diamètre des particules est obtenu par l'énergie radiative émise à une longueur d'onde donnée en supposant que les particules sont sphériques ou dans une forme très voisine. Il est nécessaire de connaître l'émissivité réelle des particules. De ce fait une calibration du système est nécessaire avec une poudre dont le diamètre est connu. Etant donné que le volume de mesure est relativement petit ($<1 \text{ mm}^3$), les

données de mesures individuelles sont traitées statistiquement et de ce fait un certain temps d'acquisition est nécessaire pour une information fiable.

La Figure 30 donne le schéma de principe du système de diagnostic DPV-2000.

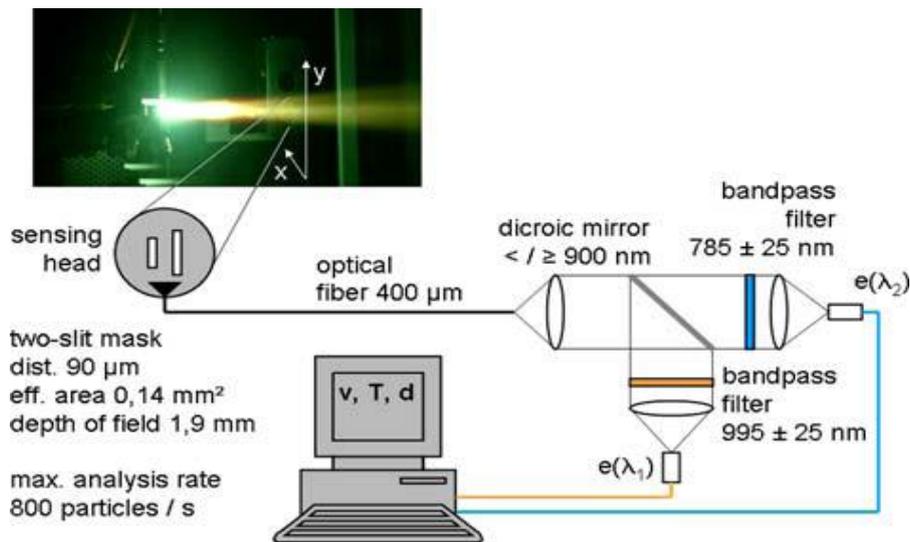


Figure 30 : Schéma de principe du système de mesure DPV-2000

V 1 b. L'AccuraSpray-g3

A l'inverse du système DPV-2000, l'AccuraSpray-g3 donne une information d'ensemble représentant la moyenne des mesures dans un volume approximatif de $\text{Ø}3 \text{ mm} \times 25 \text{ mm}^2$. Les vitesses de particules sont mesurées par la corrélation de deux signaux enregistrés à une distance très proche. Les températures sont, tout comme le DPV-2000, déterminées par un pyromètre deux couleurs. Comme l'information donnée par l'AccuraSpray-g3 est une information volumique d'ensemble, il n'est pas possible d'obtenir des profils de vitesse ni de mesurer le diamètre des particules en vol. Le système est également muni d'une caméra CCD pouvant analyser l'apparence de la plume plasma (position, taille, intensité) le long d'une ligne perpendiculaire au jet de particules. La Figure 30 donne le schéma de principe du système de diagnostic AccuraSpray-g3 [72].

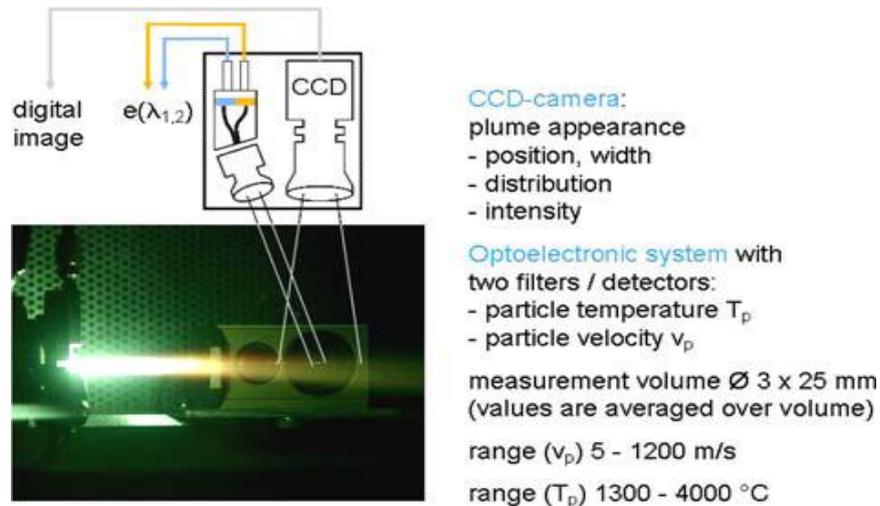


Figure 31 : Schéma de principe du système de mesure AccuraSpray-g3

V 1 c. Le SprayWatch

Dans ce système, les particules sont détectées par leur luminosité grâce à une caméra CCD rapide. Les images des particules sont traitées numériquement par ordinateur. Le nombre de particules par capture, leur répartition spatiale ainsi que leurs vitesses sont calculées à partir des images. Un pyromètre deux couleurs est également utilisé pour déterminer la température des particules. Le système a l'avantage de mesurer des régions du plasma précises ainsi que propriétés de particules individuelles. Les tailles de particules qui peuvent être mesurées par ce système sont celles de particules couramment utilisées en projection plasma (20-100 μm) [73,74]. Différents autres moyens de diagnostics sont également en développement. On peut notamment citer le Plasma Computer Tomography (PCT) qui mesure l'émission des particules sous différents angles, le Particle Shape Imaging (PSI) qui s'appuie sur une technique d'ombroscopie laser, et enfin le Particle Flux Imaging (PFI) qui caractérise le jet plasma et le flux de particules en rapportant les images à des modèles elliptiques [75].

V 1 d. Comparaison des systèmes et validité des mesures

Mauer et al. tout comme Sampath et al. ont spécialement mené une étude sur la comparaison des deux systèmes de mesures DPV 2000 et AccuraSpray-G3, [76,77]. La première équipe a travaillé avec une poudre sphérique 8YSZ de Sulzer Metco 204NS (de $d(10)=25 \mu\text{m}$ $d(50)=57 \mu\text{m}$ $d(90)=101 \mu\text{m}$, et avec deux torches : la torche F4 et la torche triplex II (Figure 32). La comparaison montre la plus grande différence de réponse avec la

torche F4 (16 % pour la vitesse et 10 % pour la température). Cependant, les auteurs concluent à une bonne concordance des résultats entre les deux systèmes qui soulignent la bonne fiabilité de chaque système dans les conditions de l'étude.

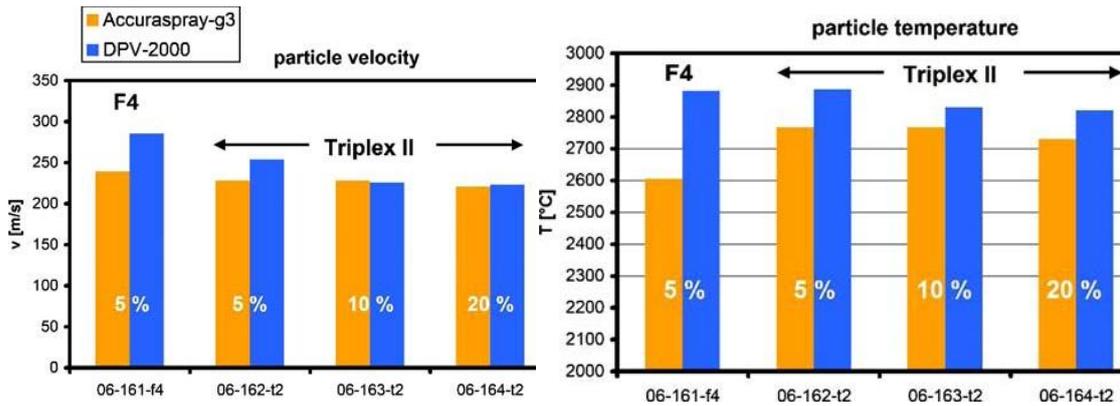


Figure 32 : Comparaison de la mesure de vitesse et de température des particules en vol du DPV-2000 et de l'AccuraSpray g-3 [76]

Une poudre de mullite ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) plus fine a également été testée (de $d(10)=17 \mu m$ $d(50)=30 \mu m$ $d(90)=47 \mu m$). Les résultats de mesure sont cette fois-ci beaucoup moins fiables et réalistes notamment pour les estimations dans les régions les plus lumineuses. Les auteurs concluent que l'émission radiative de ces particules est perturbée par les plus fortes densités de puissance du plasma.

Sampath et al. parviennent à des mesures assez cohérentes entre les deux systèmes en terme de vitesse. Les mesures diffèrent par contre beaucoup en température lorsque des particules d'alliage métallique sont utilisées, CoNiCrAlY dans le cas de cette étude (différence peut-être engendrée par l'approximation de l'hypothèse du corps gris) [77] (Figure 33 et Figure 34).

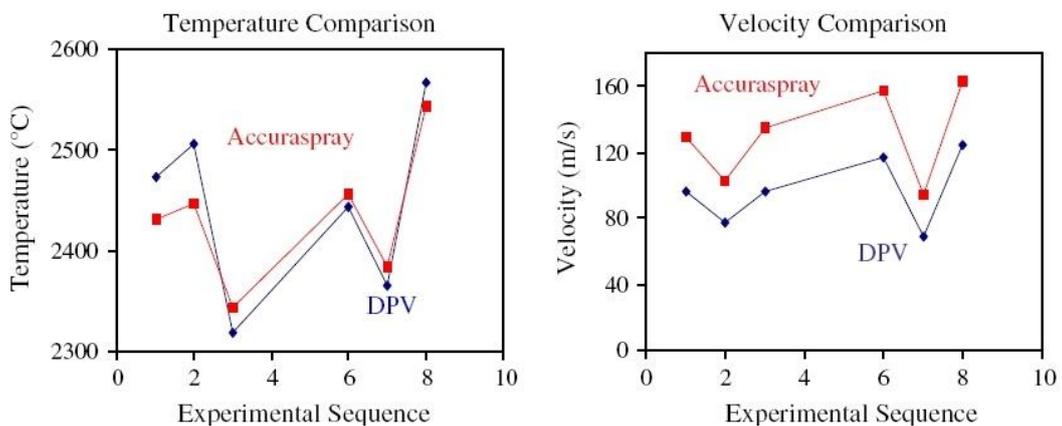


Figure 33 : Comparaison des systèmes de mesure pour une poudre YSZ (TBC Materials) [77]

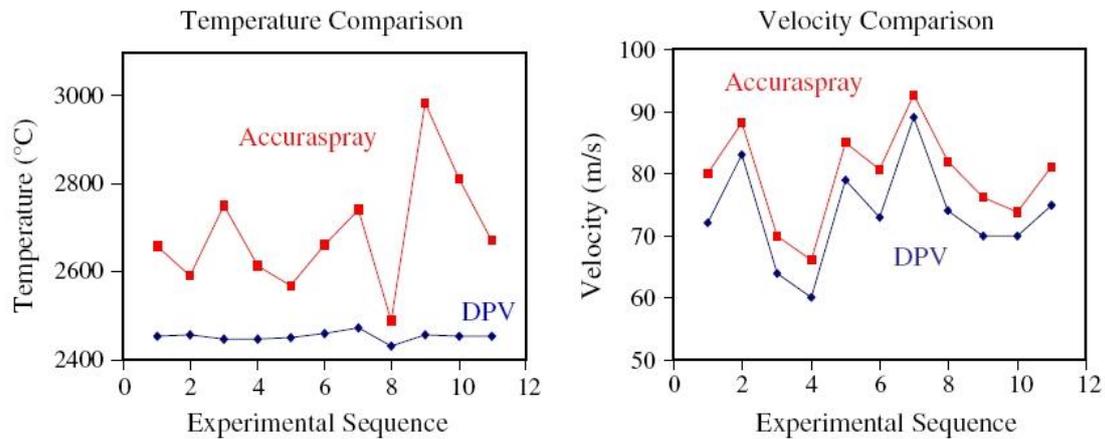


Figure 34 : Comparaison des systèmes de mesure pour une poudre de CoNiCrAlY (TBC Materials) [77]

V 1 e. La PIV (Vélocimétrie par Images de Particules) appliquée à l'APS

La PIV est définie comme une méthode de visualisation des écoulements fluidiques. Elle permet de déterminer le déplacement de particules éclairées par une double pulsation laser, en comparant leur position dans le temps. Cette méthode est largement employée dans de nombreuses applications mais, du fait des contraintes induites par l'intensité lumineuse du plasma, reste peu utilisée dans le domaine de la projection thermique. Cette technique permettrait de visualiser et de mesurer un plan complet de particules, contrairement aux deux systèmes décrits précédemment, qui donnent soit une mesure ponctuelle soit une mesure générale dans un volume donné. La PIV a été dernièrement employée par Bach et al. sur une torche HVOF pour déterminer les paramètres les plus influents sur la vitesse des particules [78]. Cependant la zone d'injection des particules n'a pas pu être observée.

V 2. Les diagnostics en SPS

L'utilisation de particules de poudre micro voire nanométriques en projection plasma de suspensions ainsi que les phénomènes intervenant dans ce procédé, notamment la fragmentation des gouttes de suspension ou de solution, ont poussé à la mise au point de nouveaux systèmes de mesure et de visualisation. Les données à observer ou à mesurer en projection de liquide sont extrêmement rapides. Afin de pallier cette difficulté, Marchand et al. ont développé un système ombroscopique qui parvient à visualiser l'injection de liquide dans le plasma [79]. Le système comprend un laser pulsé Nd :YAG de 532 nm de longueur d'onde. La détection se fait par deux caméras CCD haute résolution. Le système permet d'acquérir des images avec des temps d'exposition de 20 ns (Figure 35). Par traitement

d'images, vitesses et tailles des gouttes sont déterminées. Ce système permet aussi bien de caractériser l'injection que la fragmentation dans le plasma.

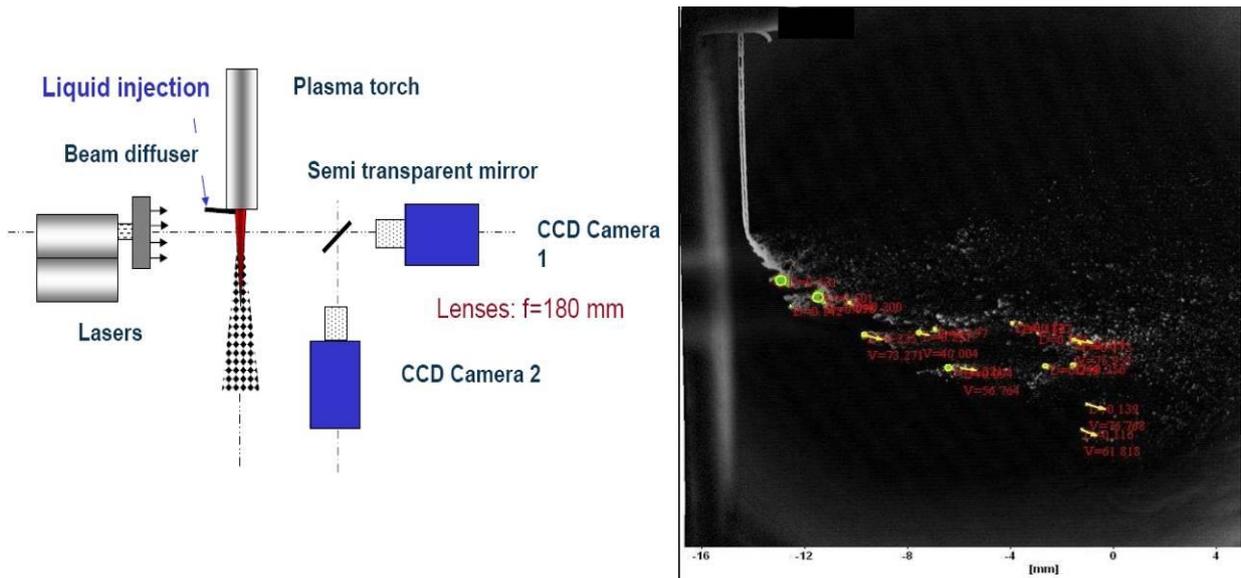


Figure 35 : Schéma de principe du système d'acquisition et de traitement par un système ombroscopique laser [79]

Par un système d'acquisition synchronisé d'un plan laser de 808 nm avec une caméra rapide, il est également possible de déclencher les acquisitions sur les pulsations de tension induites par le plasma. Ainsi, il a été démontré que les fluctuations plasma ont une importante influence sur la fragmentation du liquide, selon le mélange plasmagène utilisé [24].

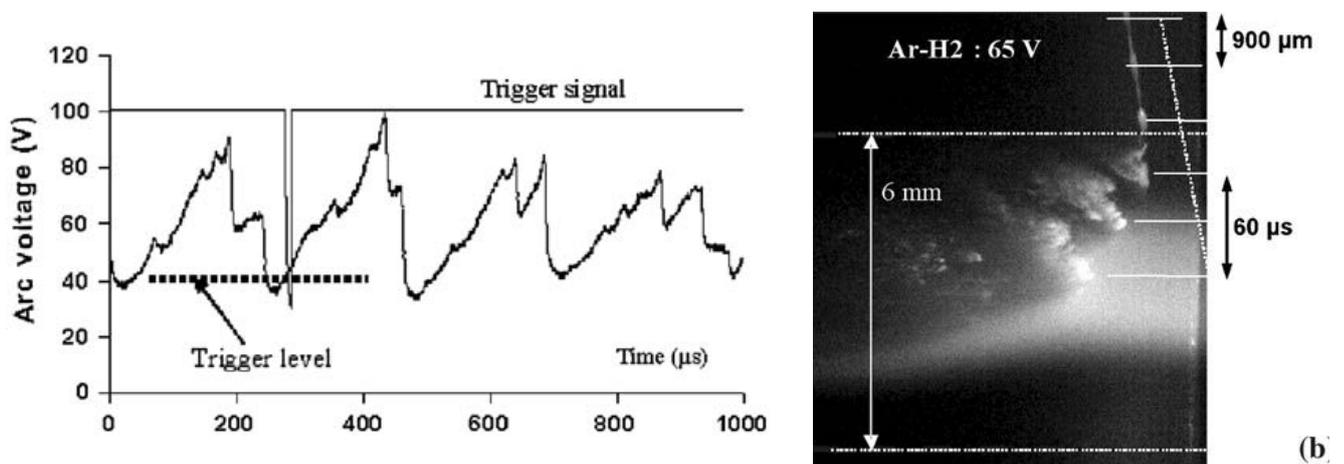


Figure 36 : Principe de diagnostic basé sur la synchronisation des pulsations plasma [24]

Dans deux de leurs études, Berghaus et al. ont utilisé les systèmes AccuraSpray-G2 et G3, avec deux procédés de projection de suspensions : un HVOF muni d'une injection de

suspension axiale et la torche Mettech Axial III, [80,81]. Les particules utilisées ont une taille comprise entre $d(50)=30$ et 700 nm. Pour les deux systèmes les mesures de vitesse sont comprises entre 600 et 850 m.s⁻¹ ce qui paraît particulièrement élevé comparé à des mesures en projection conventionnelle APS (de l'ordre de 400 m.s⁻¹). Les mesures de température de surface des particules sont par contre plus cohérentes de l'ordre de 2700 à 3000°C .

Enfin, pour évaluer l'injection de liquide et la vitesse de gouttes pulsées, Berghaus et al. utilisent un système de photographie rapide qui se rapproche d'un diagnostic PIV. En effet le dispositif permet une exposition superposée des clichés, avec des intervalles de temps de 1 μs et mesure ainsi directement la vitesse des gouttes injectées [82].

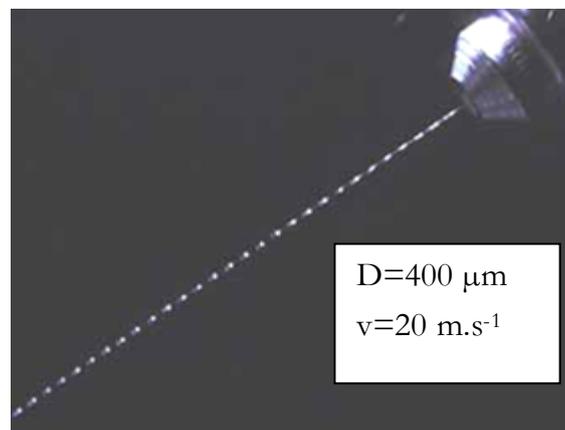


Figure 37 : Photographies superposées d'un jet de goutte (exposition de 1 μs) [82]

VI) Conclusion

Les systèmes à oxyde solide sont une des voies prometteuses pour la diversification des énergies de demain, aussi bien pour produire que pour stocker les surplus. Les coûts de fabrication de tels dispositifs rendent prohibitifs une large diffusion et la commercialisation. A cette fin, utiliser la projection thermique serait un moyen efficace et compétitif de produire à l'échelle industrielle des SOFC et EHT. Cependant, cette revue bibliographique a permis de mettre en évidence que les défauts induits par la projection plasma atmosphérique doivent être évités afin de disposer de performances élevées. La projection plasma de suspensions a déjà fait la preuve de son intérêt dans ce domaine et permet de pallier les inconvénients cités précédemment. C'est ce procédé qui sera utilisé et développé dans ces travaux.

L'étude de la littérature scientifique dans le domaine a également montré que de nombreuses compositions de matériaux sont en développement depuis une dizaine d'années. C'est un cermet Ni/YSZ pour l'électrode à hydrogène et un électrolyte YSZ qui

ont été choisis pour élaborer le cœur de pile. Ce ne sont certes pas les matériaux les plus performants mais ils ont fait la preuve de leur stabilité chimique, et réduire l'épaisseur de l'électrolyte et densifier les points triples de l'électrode à hydrogène devraient ensemble assurer de bonnes performances dans la gamme d'utilisation 600°C-800°C. Pour l'électrode à oxygène le choix s'est porté sur un matériau à conduction mixte ionique et électronique de type nickelate de terre rare (La_2NiO_4). La projection plasma de liquide reste un procédé jeune et en plein essor. La revue bibliographique a également souligné l'importance de développer, en même temps que le procédé, des moyens de contrôle et de diagnostic adaptés aux spécificités de cette technique d'élaboration. C'est à cette fin que ce travail s'est également attaché à savoir développer de nouveaux outils pour l'injection de suspensions et à adapter l'un des moyens de diagnostic retenu pour cette étude, la PIV, pour la projection plasma de suspension.

Chapitre II

Techniques expérimentales et de caractérisation

Ce chapitre présente les différentes techniques d'élaboration utilisées dans ce travail de thèse. Les dépôts céramiques sont réalisés grâce au procédé de projection plasma de suspensions (SPS). Les outils de caractérisation des poudres et dépôts sont également décrits. La compréhension des phénomènes impliqués grâce à l'évaluation des caractéristiques des particules en vol a été réalisée grâce au système commercial AccuraSpray mais également grâce à un dispositif d'imagerie, la Vélocimétrie par Images de Particules (PIV) spécialement adaptée aux contraintes de la projection plasma. Cette description fait aussi l'objet de ce chapitre.

I) Moyens de caractérisation

I 1. Mesures de viscosité

Les mesures de viscosité ont été effectuées avec le viscosimètre VISCO88BV de Malvern Instrument. Cet appareil est constitué de deux cylindres coaxiaux (Figure 38).

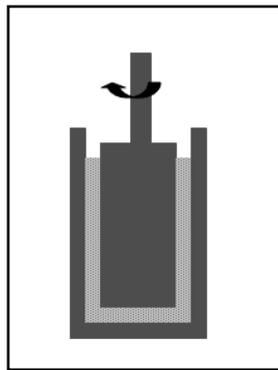


Figure 38: Schéma du viscosimètre VISCO88BV

La barbotine à caractériser est versée entre les deux cylindres. Le cylindre intérieur est mis en rotation et le couple est mesuré sur le même axe. Le calcul de viscosité est basé sur les propriétés des fluides Newtonien. Les viscosités des barbotines ont été mesurées à environ

21°C (température de la pièce). La vitesse de cisaillement est imposée par la géométrie du viscosimètre et a été conservée égale à $1,2 \text{ s}^{-1}$ afin d'obtenir une valeur de couple minimale (0,5 mN.m, limite de validité de la mesure). L'erreur est évaluée à environ 3 %.

I 2. Mesures granulométriques

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

Le principe de cette technique repose sur la déviation de la lumière par les particules. Lorsque ces dernières passent devant le faisceau laser, elles dévient la lumière d'un angle inversement proportionnel à leur taille avec une intensité proportionnelle à leur taille. L'interprétation de ces mesures est réalisée à l'aide de la théorie de Mie (implantée dans le logiciel d'exploitation) et permet d'obtenir des distributions de tailles en volume et en nombre. Cette caractérisation a permis de mesurer la présence d'agglomérats dans les suspensions. Elle a pour but d'évaluer la dispersion des suspensions (en corrélation avec leur stabilité).

I 3. Mesures des tailles de gouttes

Le Malvern Spraytec (société Malvern Instruments, France) est un appareil dont le principe de mesure repose sur la théorie de Mie. Le spray est dirigé de telle sorte qu'il passe entre la source d'un faisceau laser de longueur d'onde 632,8 nm de diamètre 10 mm et les capteurs (Figure 39).



Figure 39 : photos a) du Spraytec, b) d'un spray pendant analyse

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

de mesure pour la lentille utilisée dans ce travail est comprise entre 1 et 400 μm . Le logiciel permet ensuite de traiter les données, par exemple d'obtenir des histogrammes de tailles. Cet appareil a permis de caractériser les buses pneumatiques d'atomisation-injection en termes de taille des gouttes générées et injectées dans le plasma. Pour cela l'injecteur a été placé verticalement à 6 mm du faisceau laser (cette distance correspond à celle de l'injecteur et du plasma en configuration de projection).

I 4. Diagnostic plasma et des particules en vol

I 4 a. L'AccuraSpray

Les mesures de la température de surface et de la vitesse des poudres formées après traitement des suspensions par le plasma ont été réalisées à l'aide de l'AccuraSpray-g3 de la société Tecnar déjà décrit au Chapitre I V 1 b

Le système de mesure est placé à une distance latérale de 200 mm du jet plasma. L'influence des conditions d'injection et des débits de gaz plasmagènes a été évaluée à 40 et 50 mm de la sortie de la torche de projection.

I 4 b. La PIV

Réalisée par tomographie, la visualisation d'une coupe d'un écoulement conduit à déterminer essentiellement des aspects qualitatifs de celui-ci (présence de vortex, de décollement, etc..) et à quantifier quelques particularités (taille du tourbillon, position du décollement, etc..).

En revanche, deux visualisations successives à intervalle de temps contrôlé de cette même coupe vont, par le biais d'une analyse d'images appropriée, permettre de déterminer l'évolution de l'écoulement. S'appuyant sur ce dernier principe, la vélocimétrie laser par images de particules est une technique de visualisation qui permet de dégager un champ de vitesses instantanées au sein d'un écoulement.

La mise en œuvre de cette technique non-intrusive, se fait sur un écoulement (liquide, gazeux ou diphasique) préalablement ou naturellement ensemencé. Une première nappe de lumière éclaire une 'tranche' de l'écoulement étudié à l'instant t et une seconde nappe est générée un instant plus tard dans le même plan à $t + \Delta t$. Les particules présentes diffusent cette lumière reçue dans toutes les directions et servent ainsi de traceurs. Un système optique souvent placé à 90° du plan lumineux est chargé de recueillir la lumière diffusée et d'enregistrer les deux scènes successives. L'analyse des deux clichés instantanés par le biais d'un algorithme basé sur l'intercorrélation permet de déterminer l'évolution (déplacements) des particules durant l'intervalle de temps Δt .

La construction du banc de PIV nécessite généralement les organes suivants : une source lumineuse, un système de génération de nappe, un dispositif d'enregistrement, une électronique de synchronisation des signaux et un logiciel d'acquisition et de traitement d'images. Le schéma de principe de tels systèmes est donné à la Figure 40.

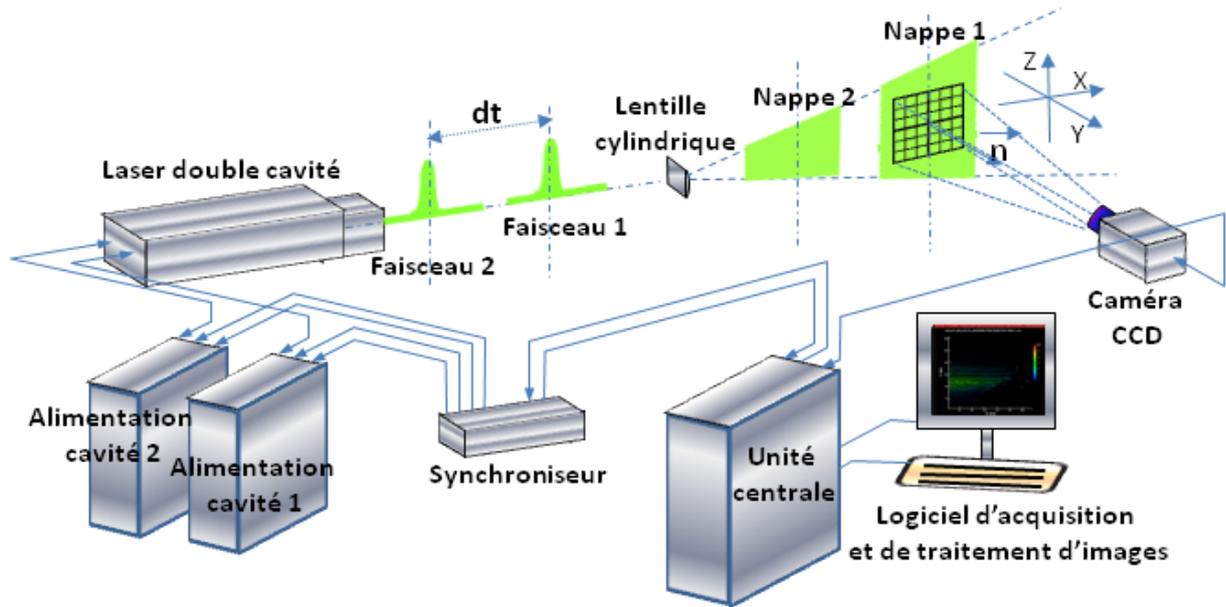


Figure 40 : Schéma de principe du système PIV

Pour obtenir un cliché instantané de l'écoulement le temps d'exposition peut être fixé par la durée de l'éclairage si le faisceau lumineux est suffisamment énergétique pour que les particules diffusent assez de lumière en direction du système d'enregistrement. Dans notre étude nous avons utilisé un laser Néodyme-YAG double cavité qui délivre des impulsions intenses et très brèves. Le milieu actif est un barreau solide de cristal (le Grenat d'Yttrium-Aluminium dopé au Néodyme), placé dans une cavité fermée par deux miroirs, des lampes flash pompent ce cristal dopé et fournissent l'énergie pour obtenir l'effet LASER (inversion de population et émission de photons). La cavité raisonnante est délimitée par le miroir arrière qui est totalement réfléchissant et par le miroir avant partiellement réfléchissant qui autorise après amplification le passage du faisceau en son centre. Une cellule de Pockels, composant optique actif, est ajoutée dans la cavité pour bloquer l'émission continue jusqu'au moment où l'inversion de population est maximale. A cet instant la cellule fonctionne comme un obturateur qui s'ouvre et libère une émission Laser impulsionnelle. On notera ici qu'il existe un temps optimum entre le début du pompage par les lampes flash et l'émission maximum délivrée. Ce temps est spécifique à chaque cavité laser et est fourni par le constructeur. Le système est un laser double cavité de la gamme 'Twins Big Sky Laser 200' fabriqué par la société Quantel. Il permet de délivrer par cavité une impulsion de 200 mJ sur une durée de 8 ns (soit une puissance moyenne de 25

mégawatts sur la durée de l'impulsion) à une fréquence maximale de 15 Hz. Les deux têtes laser sont associées à un module de recombinaison qui permet de travailler en sortie suivant le même axe optique. Un doubleur de fréquence est disposé sur le trajet optique afin de passer de l'émission naturelle (1^{er} harmonique à 1064 nanomètres) située dans l'infrarouge à une onde lumineuse visible dont la longueur d'onde est 532 nanomètres (2^{ème} harmonique dans le vert).

Les faisceaux laser sont quasiment gaussiens et légèrement divergents. La transformation de ce type de pinceau lumineux en nappe est réalisée au moyen d'une lentille cylindrique. Plus ou moins rapidement en fonction de sa longueur focale, cette dernière étale le faisceau suivant une seule direction. Une seconde lentille de type sphérique est utilisée pour contrarier la divergence naturelle du faisceau et agir ainsi sur l'épaisseur de la nappe. Le choix de sa longueur focale définit la distance avec l'axe de la zone d'étude et fixe la longueur où la nappe est fine (profondeur de champ de la nappe). En général nous travaillons avec une nappe dont l'épaisseur est de l'ordre du millimètre sur toute la zone d'étude.

Si l'extraction des données s'adosse sur un algorithme d'intercorrélation, le système d'enregistrement doit pouvoir stoker séparément et rapidement deux images successives. Les caméras numériques dites doubles trames permettent l'enregistrement de deux clichés séparés d'un temps très court. La caméra PCO Sensicam utilise une matrice CCD de 1280 x 1024 pixels de 6.7 μ m de côté. Le temps entre la fin de la première trame et le début de la deuxième trame est de 500 ns. La fréquence maximale d'acquisition des paires d'images est 8 Hz.

Le synchroniseur est un générateur de signaux TTL qui permet de piloter les lasers et la caméra suivant un chronogramme défini par l'opérateur grâce à un logiciel. L'objectif est de positionner le premier pulse laser juste avant la fin de la première trame de la caméra et d'émettre le second pulse sur la deuxième trame à l'instant précis où l'on obtient le Δt souhaité. La conjugaison des fréquences liées aux systèmes d'émission et de réception autorise un fonctionnement théorique du système complet à une fréquence maximale de 4 Hz. Pour notre étude, nous avons acquis nos paires d'images à une fréquence de 2.5 Hz.

L'écart temporel entre les deux émissions laser est fonction de la vitesse réelle de l'écoulement et du grandissement objet/image du système optique d'enregistrement. Le traitement d'image n'est possible que si les particules se sont déplacées de quelques pixels entre les deux prises de vue. Pour réaliser le chronogramme, le synchroniseur produit un signal pour le déclenchement de la caméra et des signaux qui activent les lampes flash et les cellules de Pockels (Q-Switch) de chaque cavité laser.

Le traitement des paires d'images instantanées est fait par le calcul de la fonction d'intercorrélation. Pour ce faire une première étape consiste à définir un maillage des

images en petites zones d'interrogation dont la taille, identique pour toutes les zones, est fixée par rapport au déplacement maximum attendu. Le processus algorithmique est appliqué entre les fenêtres d'interrogation situées aux mêmes coordonnées de la matrice CCD pour les deux images d'une même paire. S'appuyant sur l'intensité mesurée par chaque pixel, le résultat mathématique fournit des pics d'intercorrélacion. L'un d'entre eux, décalé du centre du graphique d'intercorrélacion (si la vitesse est non nulle), doit avoir une amplitude dominante. Le décalage entre l'axe de ce pic et le centre du graphique est représentatif du déplacement des particules contenues dans la fenêtre d'interrogation entre la première et la deuxième image.

Pendant l'intervalle de temps Δt , certaines particules en mouvement présentes sur la première image franchissent la frontière définie par la fenêtre d'interrogation et ne peuvent être présentes sur la seconde image. De même des particules absentes sur le premier cliché entrent dans la fenêtre d'interrogation sur le second. Pour réduire le premier défaut, la fenêtre d'interrogation prise en compte au niveau de la deuxième image sera une fenêtre décalée en coordonnée afin de 'rattraper' le plus grand nombre de particules 'disparues' et de recueillir le pic d'intercorrélacion de plus forte amplitude. Par glissement de cette fenêtre autour de la fenêtre initiale, nous obtenons le pic d'intercorrélacion qui traduit le déplacement en pixels le plus probable que nous affectons à toute la zone d'interrogation. L'ensemble du traitement appliqué à toutes les zones d'interrogation conduit à la définition du champ instantané des déplacements les plus probables.

Le passage d'un déplacement instantané en pixels dans le repère du CCD à un déplacement en mètres dans le repère du laboratoire se fait au moyen d'une calibration qui consiste à placer un objet de dimensions connues dans le champ observé afin de définir le coefficient de conversion exprimé en m/pixel. La vitesse instantanée est calculée pour chaque zone d'interrogation en divisant le déplacement par le Δt fixé. La fonction d'intercorrélacion fournit toujours un résultat qui sera retenu ou abandonné selon certains critères tels que le rapport signal sur bruit. Cependant des déplacements calculés et validés dans un premier temps ont des valeurs aberrantes qui devront être supprimées dans un deuxième temps par un post-traitement adéquat. Pour l'interprétation physique des phénomènes, un traitement statistique pratiqué sur plusieurs échantillons d'un même évènement permet de dégager des grandeurs moyennes représentatives. Ainsi, pour un même écoulement stationnaire, nous procédons à l'acquisition de plusieurs paires d'images afin d'obtenir des valeurs plus fiables. Dans cette étude, le système PIV mis en œuvre par l'équipe MIE du département ENISYS de l'institut FEMTO-ST de Belfort a été appliqué pour caractériser à la fois les sprays en sortie d'injecteur et le jet de particules après traitement plasma (Figure 41).

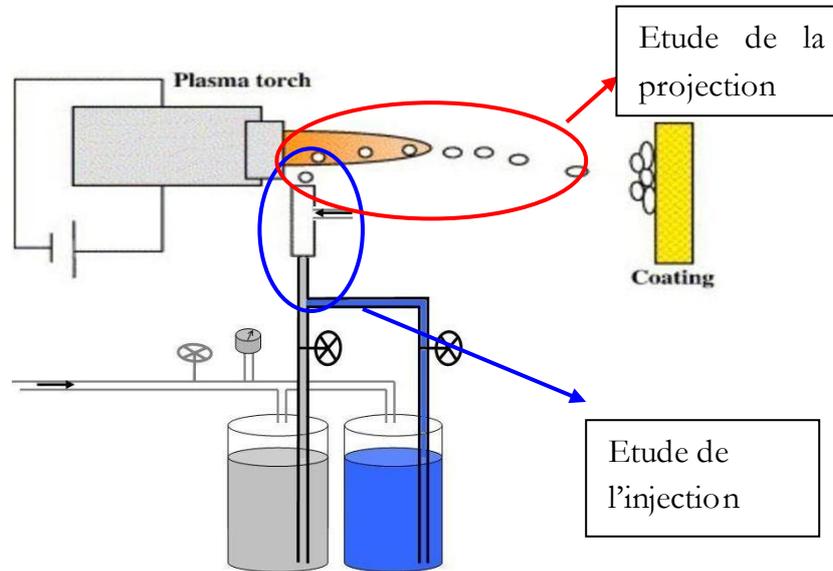


Figure 41 : Zones d'étude explorées par PIV

Chaque configuration est définie par des conditions expérimentales précises fixées par les différents paramètres physiques de l'expérimentation. L'acquisition a nécessité 50 paires d'images pour l'injecteur seul et 100 paires d'images en présence du plasma. Après le traitement algorithmique sélectif et l'application de la calibration, les 50 ou 100 champs de vecteurs instantanés sont ensuite post-traités afin d'éliminer les vecteurs très aberrants.

Le traitement initial laisse apparaître ces vecteurs aberrants qui sont en contradiction avec les phénomènes physiques visualisés. C'est pourquoi des filtres globaux sont appliqués aux données brutes pour ne traiter que des informations valides. Ils permettent de supprimer 1 à 2% des données mesurées. Nos filtres, schématisés à la Figure 42, utilisés pour la caractérisation de l'injection et de la projection plasma sont dits 'large bande'. Ils permettent de supprimer les vecteurs très aberrants sans biaiser les valeurs vraies. Il est très difficile d'être plus sélectif sans supprimer des déplacements réellement valides.

Dans le cas de la caractérisation de l'injection seule comme pour des applications classiques la PIV ne nécessite pas d'adaptation particulière pour l'acquisition des images [83-85]. Ce n'est plus le cas des caractérisations réalisées avec la plume plasma qui vient perturber les prises d'image par éblouissement du système d'enregistrement dû à une exposition prolongée du capteur CCD. Il faut différencier l'exposition utile à la prise d'informations recherchées et le temps d'exposition du capteur CCD. Le premier temps est fixé par la durée des impulsions laser de 8 ns qui permet de figer la position des particules sur le cliché. Le second est lié au mode de fonctionnement de la caméra qui permet de prendre les deux clichés sur le même capteur CCD à un intervalle de temps très court.

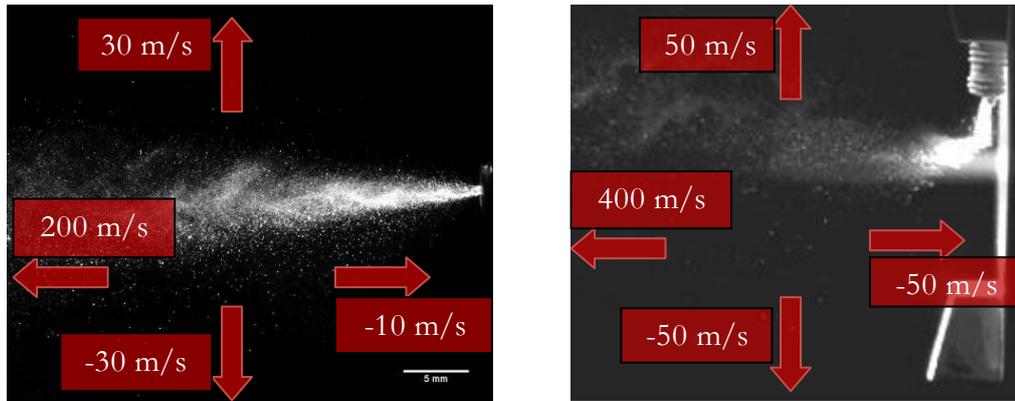


Figure 42 : Exemples de photographies capturées par le dispositif PIV a) du jet liquide b) de la projection plasma et illustration des filtres appliqués aux données

La durée d'exposition du capteur CCD pour la première image est très courte. Pour la seconde ce temps est plusieurs centaines de fois plus long ce qui conduit à la saturation des pixels dans la zone du dard sous l'effet prolongé d'une partie de la lumière produite par le plasma. Avec cette très forte illumination, et dans ces conditions, le plasma rend impossible l'exploitation des données dans les 15 à 20 premiers millimètres après la sortie de tuyère de la torche dans la zone d'injection de la suspension. Ceci est illustré à la Figure 43 et à la Figure 44.

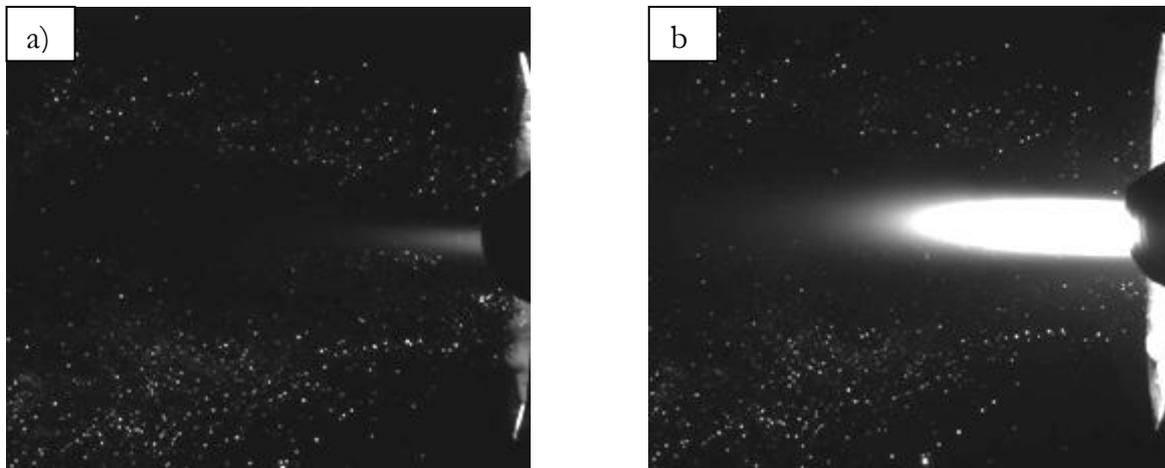


Figure 43 : Acquisitions obtenue a) avec un obturateur mécanique b) sans

Le champ de vecteurs dans ces conditions présente une zone importante non exploitable.

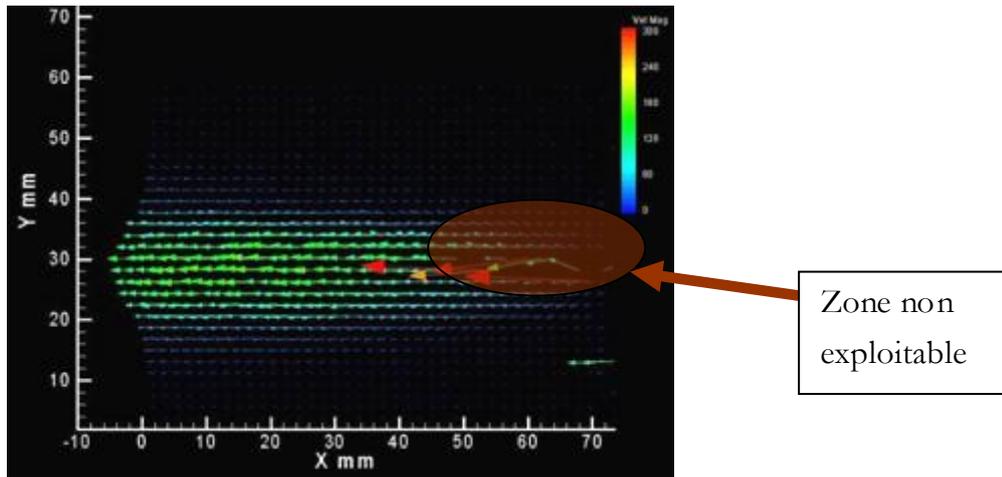


Figure 44 : Champ de vecteurs obtenu avec un seul obturateur

Pour pallier ce défaut un obturateur additionnel, synchronisé avec les pulses laser, permet de réduire le temps d'exposition du capteur CCD de la seconde image. Dans ces conditions le plasma est encore légèrement observable mais l'ensemble de la zone visualisée est cette fois exploitable.

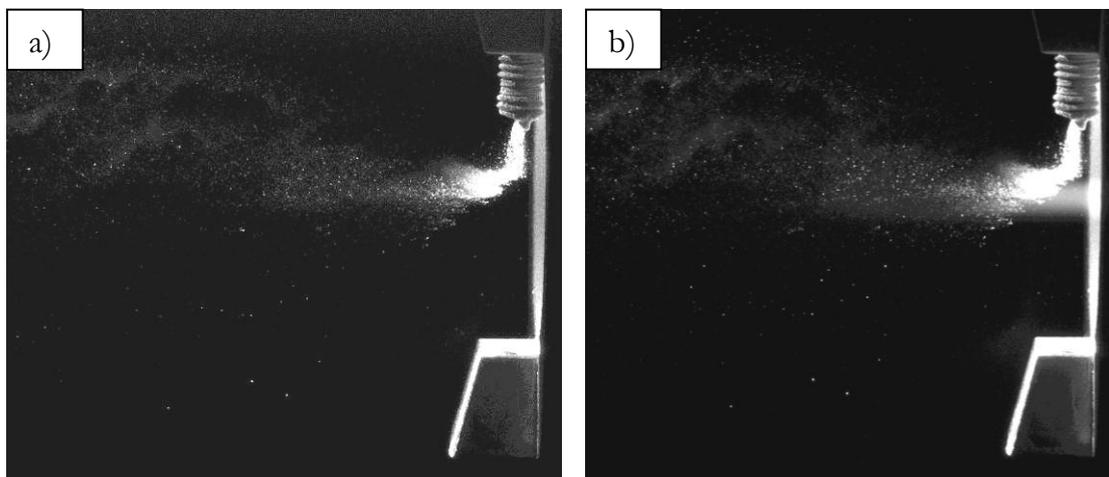


Figure 45 : Acquisitions obtenues a) avec un obturateur mécanique b) avec un obturateur électronique

Les champs de vecteurs instantanés, basés sur ces deux images, peuvent être tracés avec plus de précision notamment dans la zone du plasma puisqu'un plus grand nombre de particules et d'informations sont cette fois détectées.

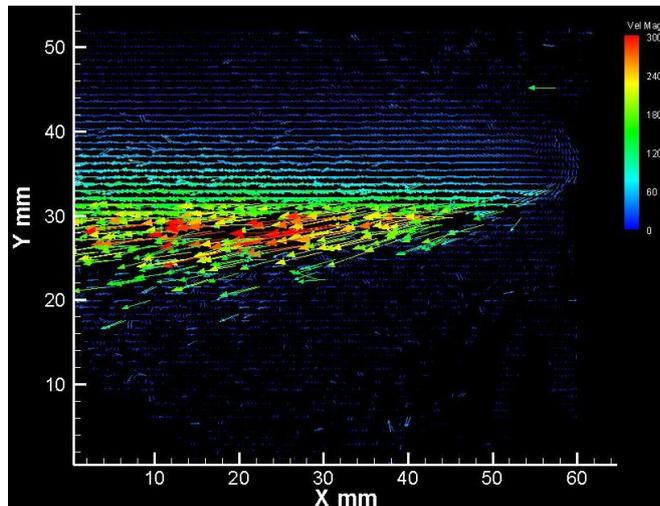


Figure 46 : Exemple d'un champ de vecteur obtenu à partir de deux images acquises avec deux obturateurs

La PIV étant un système d'acquisition modulable, deux configurations géométriques ont été mises en œuvre sur les expérimentations menées en présence du dard plasma. La première configuration positionne le plan laser selon un plan horizontal et la deuxième selon un plan vertical. Pour le premier cas, 5 hauteurs différentes ont été étudiées: une position centrée sur l'axe de la torche (correspondant à 0), deux positions au-dessus +2mm et +5mm et deux positions sous cet axe -2mm et -5mm. Une seule configuration centrée sur l'axe de la sortie de tuyère de la torche a été utilisée avec la nappe verticale (Figure 47).

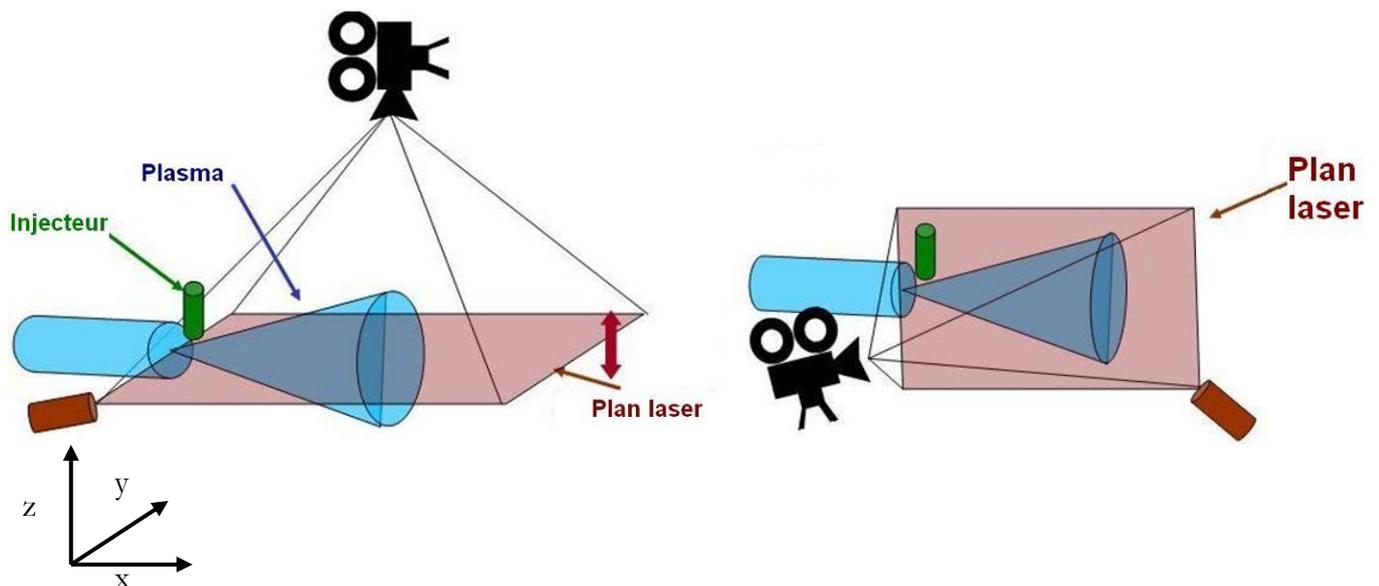


Figure 47 : Schémas des configurations PIV avec plasma

Les informations fournies par la PIV ont été exploitées de trois façons différentes :

- L'étude des photographies enregistrées par la PIV : par ce moyen il est possible de caractériser les jets c'est-à-dire leur dispersion et leur typologie mais aussi la qualité de l'injection de la suspension dans le plasma (
- Figure 42) ;
- L'exploitation des champs de vecteurs obtenus grâce au logiciel Tecplot 360 : ils donnent une information globale sur la qualité de l'injection, les vitesses de gouttes et de particules (Figure 48) ;

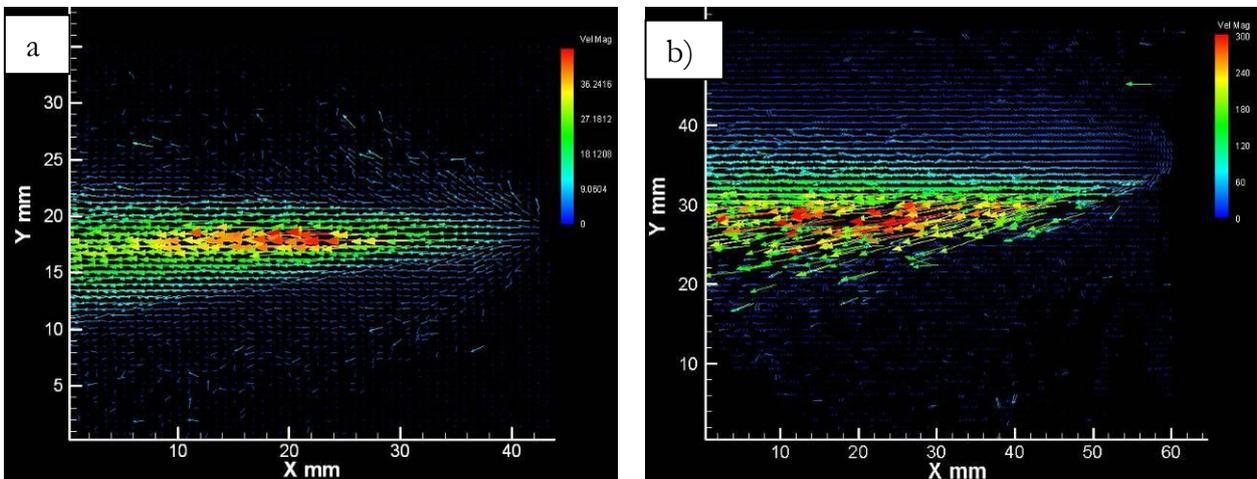


Figure 48 : Exemples de champs de vecteurs a) d'une injection et b) en projection thermique

- L'exploitation des données et le tracé de profils à partir des fichiers de résultats du traitement complet par le système PIV : le dispositif de mesure « découpe » l'image capturée en 1280 fenêtres de 32×32 pixels. Pour chaque carré, les composantes du vecteur vitesse des particules ou gouttes sont calculées (intercorrélacion) puis retenues (respect des critères) ou rejetée (hors critères). Le post-traitement élimine les valeurs très aberrantes pour ne garder au final que celles qui respectent nos filtres globaux. Ainsi pour une fenêtre donnée, sur 100 images si 80 donnent une réponse, on considère que le nombre relatif de réponses est de 80 %. Un profil hétérogène dans le pourcentage de réponses, qui ne présente pas un nombre de réponse régulier selon l'axe Y, est sans conteste un signe d'une mauvaise injection. A l'inverse un profil homogène ne signifie pas pour autant que l'injection est de bonne qualité puisque les réponses dans chaque zone considérée peuvent être données sur 1 comme sur 1000 particules. Les profils de réponses ne donnent pas une information quantitative.

Ainsi, les profils de vitesse et du pourcentage relatif de réponses dans chaque zone peuvent être tracés pour comparer et étudier l'effet des conditions opératoires (Figure 49).

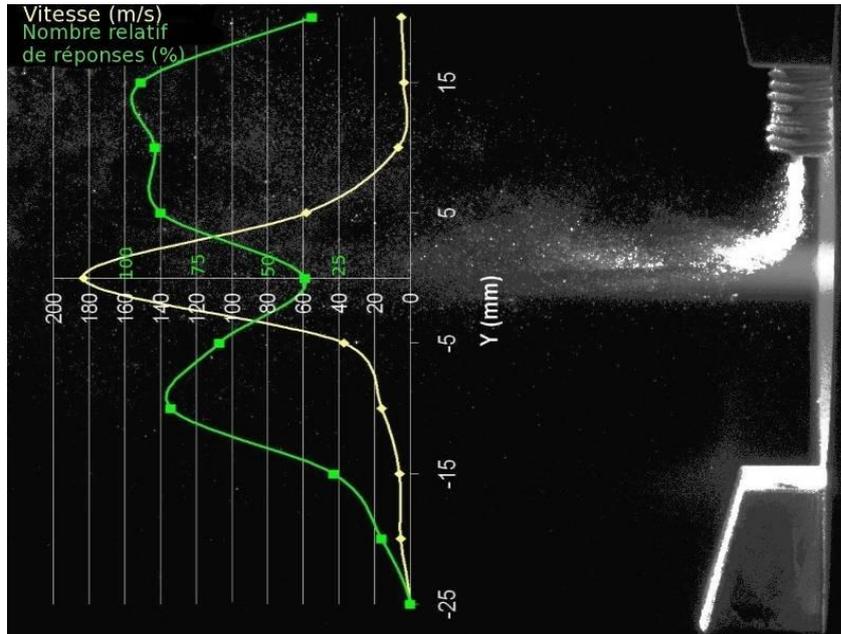


Figure 49 : Exemple de profils de vitesse et du pourcentage relatif de réponses à une distance de 40mm superposés à la capture correspondante

15. Caractérisation des dépôts

15 a. Caractérisation des phases des dépôts

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. Le dispositif, de marque Bruker AXS D8 FOCUS, est équipé d'un compteur courbe et permet de faire des mesures sous une incidence fixe de 4°. Le dispositif est équipé d'une anticathode en cobalt ($\lambda = 0,17889$ nm).

15 b. Caractérisation microstructurale des dépôts

La caractérisation microstructurale des dépôts est réalisée à l'aide d'un microscope électronique à balayage de type JEOL JSM 5800LV. Les échantillons sont découpés puis enrobés sous vide dans une résine époxy. Le polissage est réalisé automatiquement sur une

machine de type Vanguard (société Buehler). Les étapes se suivent de la manière suivante : papier SiC de granulométrie 600 puis 1200, draps tissés et suspensions de diamant de 9 μm , 3 μm , 1 μm et enfin 0,5 μm . Enfin un film conducteur de carbone est déposé à la surface de l'échantillon. Des images de taille 30x40 μm^2 sont réalisées en mode électrons secondaires pour observer l'épaisseur des dépôts. Puis une série de vingt images de taille 15x20 μm^2 (15 μm est l'épaisseur moyenne des dépôts) est exécutée en mode électrons rétrodiffusés qui permet un meilleur contraste. Dans le logiciel ImageJ®, les images sont binarisées après détermination du seuillage, puis subissent un filtrage afin d'éliminer les pixels parasites isolés (Figure 50). La porosité est alors déterminée pour chaque image comme le rapport entre l'aire des surfaces noires (pores) et l'aire totale de l'image. Cela permet enfin de calculer une moyenne et un écart type pour chaque dépôt.

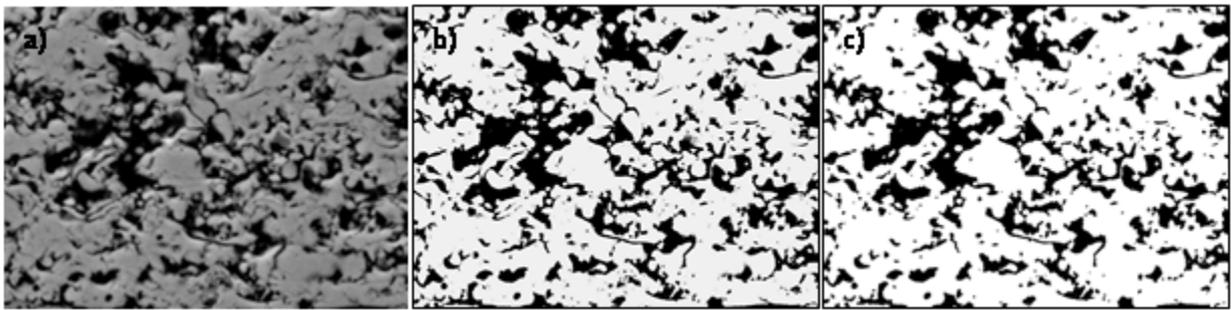


Figure 50 : Images d'un dépôt YSZ a) obtenu au MEB, b) après binarisation et c) après filtrage

1 5 c. Caractérisation de l'étanchéité des dépôts

Le dispositif expérimental mis en œuvre au CEA Grenoble permet de qualifier l'étanchéité de la couche électrolytique ou d'une pile complète pour système à oxyde solide. En outre le test n'est pas destructif et permet des tests d'échantillons fragiles d'épaisseur inférieure à 500 μm .

La cellule est placée entre 2 joints (Figure 51) dans un porte-échantillon en acier inoxydable. La bride supérieure est vissée et permet un serrage de l'ensemble. Le porte-échantillon est ensuite placé dans un dispositif en PMMA constitué de 2 compartiments, l'un (aval) se vissant dans l'autre (amont) individualisant de façon étanche par 2 joints (A et B) deux cavités de part et d'autre de l'échantillon. Chaque cavité dispose d'une entrée et d'une sortie de gaz.

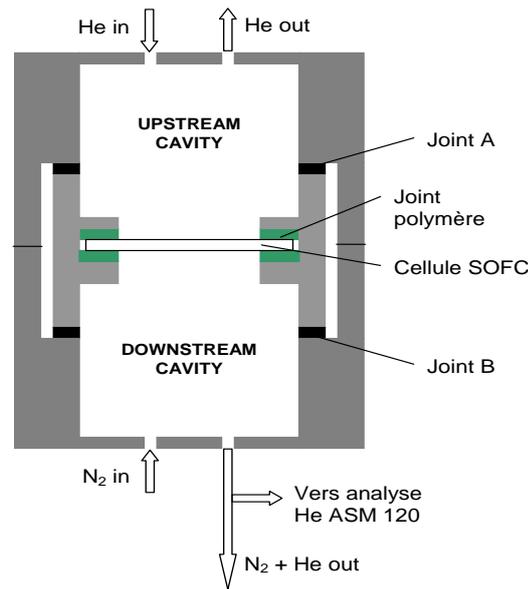


Figure 51 : Schéma du dispositif de mesure de perméation

On impose une circulation d'hélium en amont (débit réglé entre 0 à 700 mL/min) et une circulation d'azote en aval (débit fixé à 100 mL/min). Le flux d'hélium traversant la cellule est mesuré par spectrométrie de masse et par l'intermédiaire d'un dispositif de « reniflage » en aval. Ce dispositif présente l'avantage de tester la pile ou les dépôts dans des conditions proches des conditions réelles d'utilisation (mises à part les températures d'essai qui sont ambiantes dans le cas de ce test). En effet, aucune surpression n'est appliquée d'un côté ou de l'autre de la cellule, au contraire d'autres tests plus courants [86].

II) Moyens d'élaboration

II 1. Dispositif de projection de suspension

La réalisation des dépôts par SPS est obtenue grâce à un montage développé au sein du laboratoire LERMPS. Ce système est composé d'une torche à plasma d'arc soufflé à pression atmosphérique et de pompes pressurisées ou mécaniques qui assurent l'amenée de liquide jusqu'à l'injecteur. Ce dernier a également été conçu et réalisé au sein du laboratoire.

II 1 a. La torche plasma

Un seul type de torche de projection a été utilisé : il s'agit d'une torche PTF4 commercialisée par Sulzer Metco, son diamètre de sortie de tuyère est de 6 mm. Le refroidissement de la torche est assuré par une circulation d'eau sous pression. Les gaz sont

introduits dans la chambre d'arc par une bague percée de 16 trous inclinés à 45° qui permet une injection en semi-vortex. Les débits des gaz plasmagènes sont réglés par des débitmètres massiques. La cathode est de géométrie conique avec une extrémité en tungstène thorié. L'anode de géométrie cylindrique est en cuivre électrolytique et est dotée d'un chemisage en tungstène. La torche est fixée sur un robot ABB 6 axes programmable.

II 1 a. Les mélanges plasmagènes

Plusieurs mélanges plasmagènes ont été utilisés dans cette étude et sont récapitulés dans le Tableau 3. Une tuyère de diamètre interne de 6 mm a systématiquement été utilisée.

Tableau 3 : Récapitulatif des paramètres plasma utilisés

Plasma	Courant d'arc (A)	Débit Ar (L/min)	Débit H ₂ (L/min)	Débit He (L/min)	Puissance plasma (kW)	Rendement thermique	Enthalpie spécifique (J.kg ⁻¹)
1	600	30	8	0	34	0,54	20.10 ⁶
2	700	30	0	30	30	0,59	18.10 ⁶
3	500	45	15	0	32	0,59	14.10 ⁶
4	700	30	5	30	38	0,59	23.10 ⁶
5	500	30	4	0	24	0,49	13.10 ⁶
6	600	30	4	10	30	0,52	17.10 ⁶

II 1 b. Le système d'injection

Deux systèmes d'amenée du liquide ont été utilisés pour cette étude. Le premier emploie une pompe péristaltique et le second utilise un système pressurisé comme présenté à la Figure 52. Deux réservoirs sont systématiquement mis en place : l'un contenant la suspension et l'autre le liquide de dispersion pur, nécessaire pour refroidir et rincer le système d'injection.

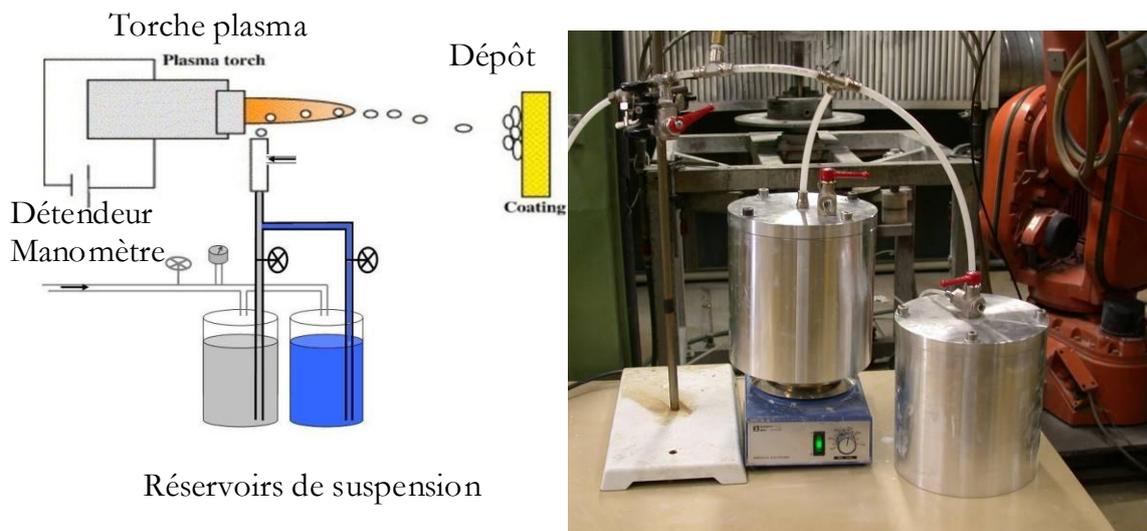


Figure 52 : Schéma et photographie d'un des systèmes d'amenée liquide utilisé

L'injecteur bi-fluide a été conçu et élaboré au LERMPS. Deux générations différentes ont vu le jour. La première est constituée de deux éléments concentriques : le corps dans lequel arrive le gaz d'atomisation et le tube creux qui se visse à l'arrière du corps et par lequel est acheminée la suspension. Cet injecteur peut aussi bien effectuer un mélange interne qu'externe des fluides.

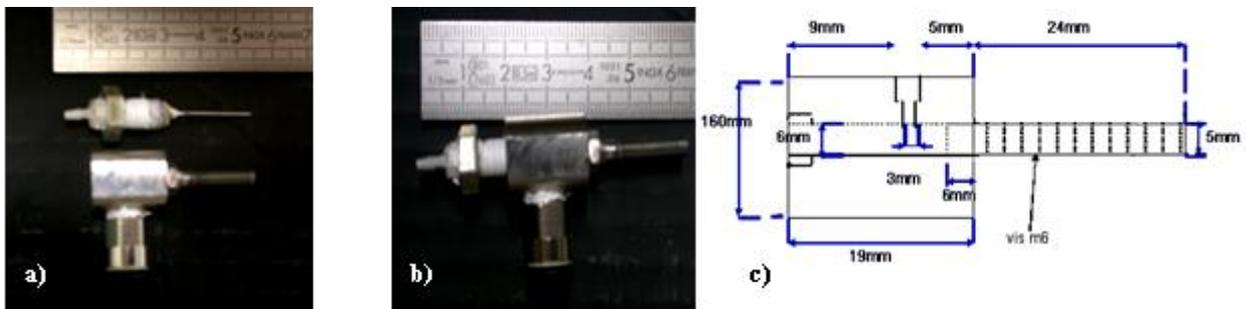


Figure 53 : Photographies de l'injecteur 1 a) démonté, b) prêt à être utilisé et c) schéma

Cette première génération d'injecteur se visse sur une bague d'injection et présente alors un angle de 90° ou rentrant de 105° par rapport à l'axe de la torche. Elle souffre cependant de problèmes de concentricité de ses différentes parties. Pour plus de modularité et de fiabilité, une deuxième génération a été conçue. Le même principe a été conservé. L'injecteur est composé de 3 éléments : le corps par lequel arrive le gaz, le support de l'aiguille d'injection du liquide et la buse d'injection interchangeable (Figure 54). Par cette dernière le mélange bi-fluidique peut être interne ou externe. Différents diamètres de buse ont été utilisés pour obtenir différentes caractéristiques d'injection. Le système est cette fois

plus modulable puisque angle et distances d'injection par rapport à l'axe de la torche sont totalement ajustables et les buses interchangeables.

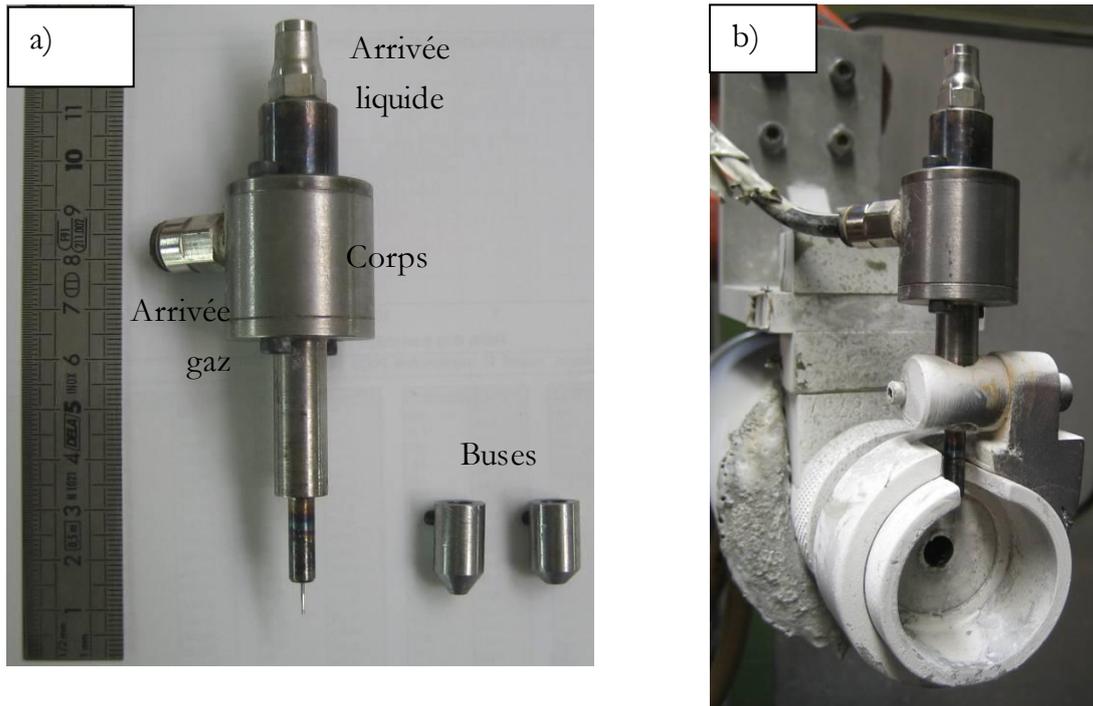


Figure 54 : Photographies de l'injecteur a) démonté et b) monté sur torche

Dans chacun des cas le liquide est amené jusqu'à la buse d'injection grâce à une aiguille qui permet des débits liquides compris entre 15 et 70 mL/min.

II 1 c. Les substrats

Les substrats sont fournis par le partenaire du projet CeraMet ArcelorMittal. Il s'agit d'un acier ferritique nommé K41X. Les substrats se présentent sous forme de plaquettes denses de 2 mm d'épaisseur ou bien de pions poreux du même alliage mis en forme au CEA Grenoble. Les substrats denses sont préalablement polis jusqu'à une rugosité d'un Ra de 0,4 μm puis nettoyés pour supprimer tous les polluants organiques. Les pions poreux sont des pastilles de poudre K41X atomisée au LERMPS et d'épaisseur 2,5 mm. Leur densité est de 70 à 75 %vol avec une rugosité d'un Ra de 8 μm . La répartition granulométrique de la poudre est donnée à la Figure 55. Pressée puis frittée, la poudre est mis en forme de pastille d'un diamètre de 25 mm (Figure 56). Les substrats sont fixés sur un support rotatif à vitesse variable.

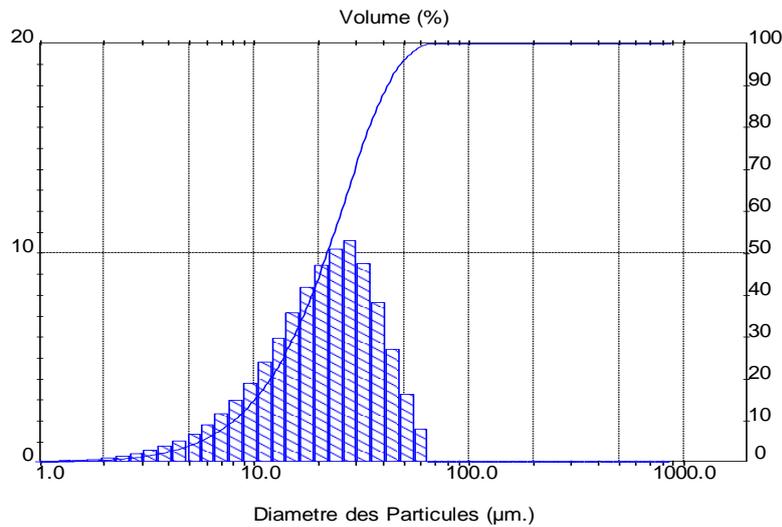


Figure 55 : Distribution granulométrique de la poudre K41X pour l'élaboration des pions poreux

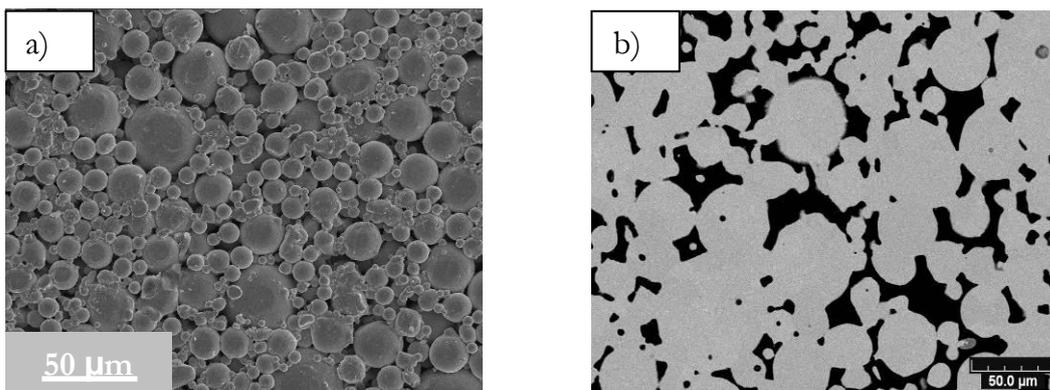


Figure 56 : Micrographies d'un pion K41X a) surfacique b) en coupe

II 2. Elaboration des suspensions

Trois poudres ont été utilisées dans cette étude :

- la zircone yttrée dopée à 8% molaire (YSZ, pour yttria partially stabilised zirconia), fournie par Saint Gobain, France, de diamètre moyen $0,3 \mu\text{m}$ (Figure 57) et de surface spécifique de $6,7 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, déterminée par la méthode BET à l'azote. Ce pourcentage de dopant permet d'obtenir la phase métastable tétragonale t' qui se caractérise par de bonnes propriétés thermomécaniques.

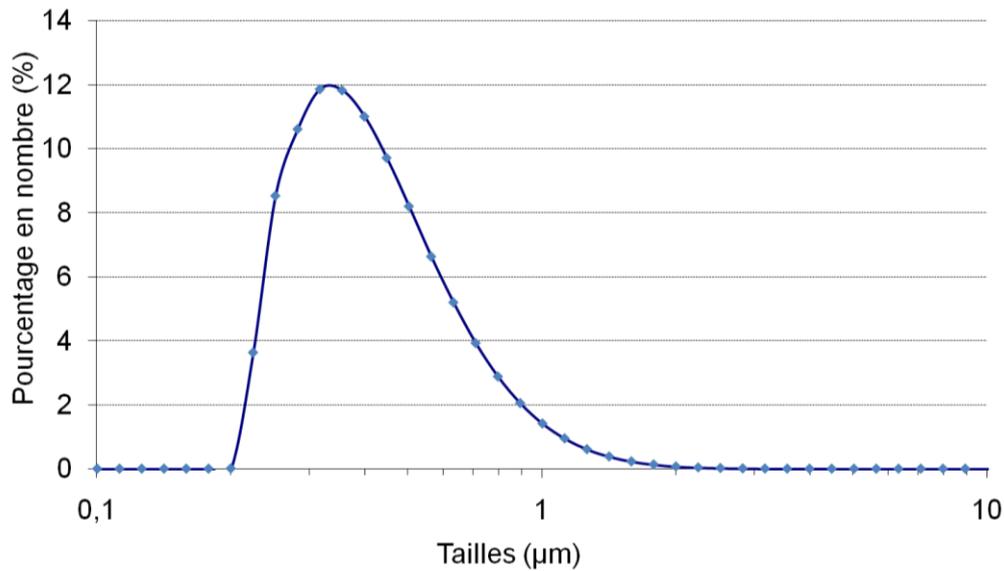


Figure 57 : Distribution granulométrique de la poudre YSZ Saint Gobain

- l'oxyde de nickel NiO fournie par Neyco, France, est mélangé à 58% à la poudre YSZ pour former le cermet qui composera l'anode. Le taux de nickel dans le dépôt final doit être suffisant pour permettre une percolation. Cette poudre a une granulométrie centrée à 0,4 µm, pour être le plus proche possible de la poudre YSZ (Figure 58).

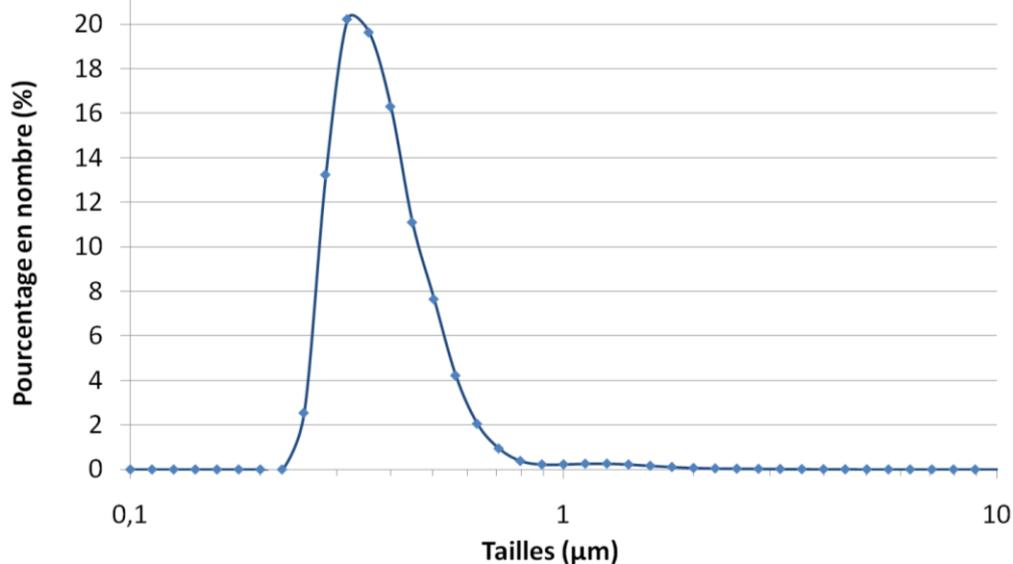


Figure 58 : Distribution granulométrique de la poudre NiO Neyco

- Un nickelate de terre rare La_2NiO_4 a été choisi pour constituer le matériau de cathode. Il présente notamment l'avantage d'avoir une activité mixte, ionique et électronique en plus d'une faible résistivité. La poudre a été fournie par Marion

Technologies, France, avec une granulométrie en nombre centrée autour de $0,46 \mu\text{m}$ (Figure 59).

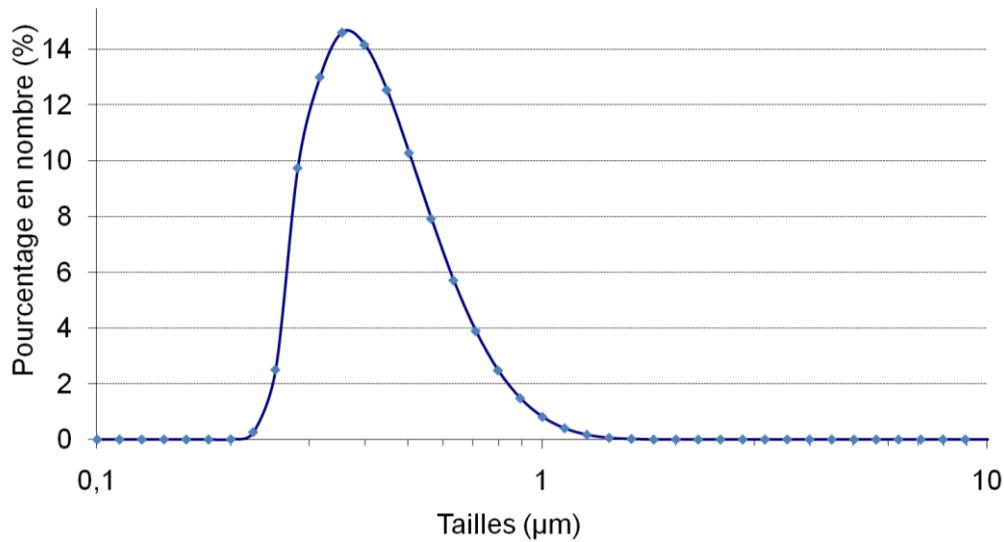


Figure 59 : Distribution granulométrique de la poudre La_2NiO_4 Marion Technologies

Deux liquides de dispersion ont été utilisés : l'eau distillée et l'éthanol. Les dispersants ont été choisis en fonction du liquide utilisé à savoir un ester phosphorique (Beycostat C213) pour l'éthanol et un polyacrylate d'ammonium (PAA) pour l'eau. Les formulations des suspensions ont été réalisées en se basant sur une étude antérieure de la poudre YSZ et optimisée pour la poudre La_2NiO_4 et le mélange NiO/YSZ [87].

L'optimisation de la stabilité des suspensions NiO/YSZ et La_2NiO_4 a été réalisée par des essais de sédimentation en tubes à essais et la dispersion des suspensions assurée par mesures granulométriques. La

Figure 60 illustre les essais de stabilité et le Tableau 4 regroupe les formulations optimisées des différentes suspensions utilisées dans cette étude.

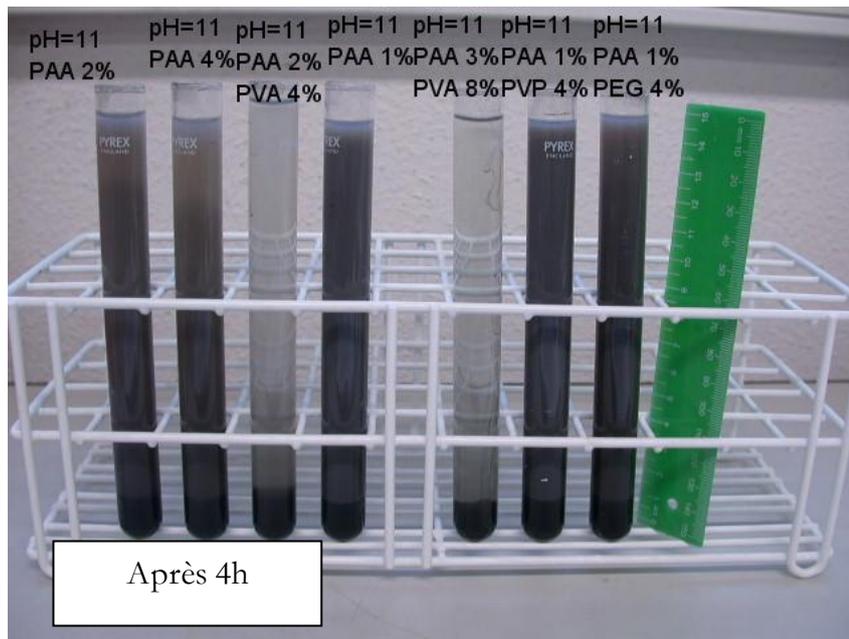


Figure 60 : Essai de stabilité de la poudre La_2NiO_4 Marion Technologies

Tableau 4 : Formulations des suspensions chargées à 20%*m* utilisées

N° suspension	Type de suspension	Type et quantité de dispersant	Type et quantité de plastifiant	Masse volumique (kg/m^3)	Viscosité ($\text{mPa}\cdot\text{s}$)	Tension de surface ($\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$)
1	Aqueuse YSZ	PAA 0,17 % <i>m</i>	0	1133	6	38
2	Aqueuse YSZ	PAA 0,17 % <i>m</i>	PVA 8% <i>m</i>	1187	12	38
3	Alcoolique YSZ	BC213 6% <i>m</i>	0	922	6	25
4	Aqueuse YSZ/NiO	PAA 0,17 % <i>m</i>	0	1120	6	38
5	Alcoolique YSZ/NiO	BC213 6% <i>m</i>	0	919	6	25
6	Aqueuse La_2NiO_4	PAA 0,17 % <i>m</i>	0	1190	6	38
7	Alcoolique La_2NiO_4	BC213 4% <i>m</i>	0	980	6	25

Les tensions de surface des suspensions de YSZ ont été caractérisées dans une étude précédente. Nous admettons ici que la nature des poudres n'a pas d'influence sur la tension de surface [87].

Chapitre III

Compréhension et optimisation du procédé SPS

Ce chapitre est consacré à l'étude, à la compréhension et à l'optimisation du procédé de projection plasma de suspensions. Il présente dans un premier temps les mesures, conclusions et améliorations apportées à l'injection des suspensions. Pour ce faire, les moyens de diagnostic décrits au chapitre II ont été mis en œuvre et notamment tailles et vitesses de gouttes ont été exploitées ainsi que l'examen des dépôts liés à ces injections. L'optimisation des paramètres de dépôt est ensuite décrite en particulier grâce au système de visualisation PIV. Une comparaison de ce système de diagnostic innovant avec un autre moyen de contrôle commercial fait aussi l'objet d'une étude de ce chapitre.

I) Mesures et optimisation de l'injection de suspensions

I 1. L'amenée de liquide

Comme décrit au chapitre II, deux systèmes d'amenée liquide ont été conçus. Le premier utilise une pompe péristaltique et le second un système pressurisé. Les mesures de tailles de gouttes ont été menées en utilisant chacun des deux systèmes. Les mesures avec la pompe péristaltique sont données à la Figure 61.

Les effets des pulsations de la pompe péristaltique sont alors observables, illustrés par des changements de débit. Le premier quart, en rouge, correspond à un débit faible ($20 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) avec des pulsations régulières et lentes. Les deux quarts suivants, en vert, correspondent à l'augmentation de vitesse de pompe et donc de débit. Enfin le dernier quart, en bleu, est obtenu avec un débit plus fort ($40 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) : les pulsations sont plus rapides et irrégulières.

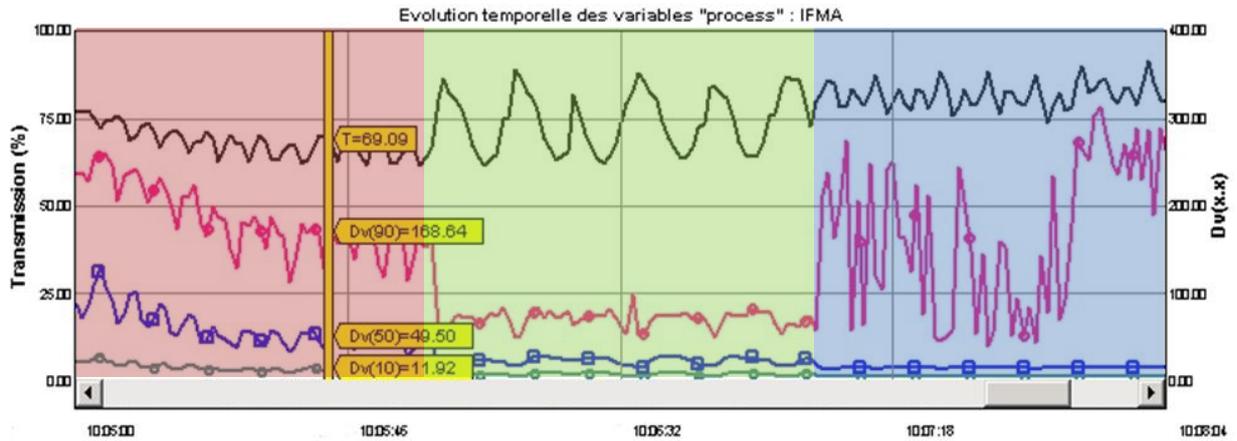


Figure 61 : Courbes des tailles de gouttes obtenues par système Spraytec pour la suspension 1 avec une injection par pompe péristaltique (avec T transmission du faisceau et d_x le diamètre défini comme le diamètre tel que $x\%$ en volume de la population est constitué de particules de taille inférieure)

Les mêmes mesures ont été réalisées avec le système sous pression et dans les mêmes conditions d'injection et sont présentées à la Figure 62.

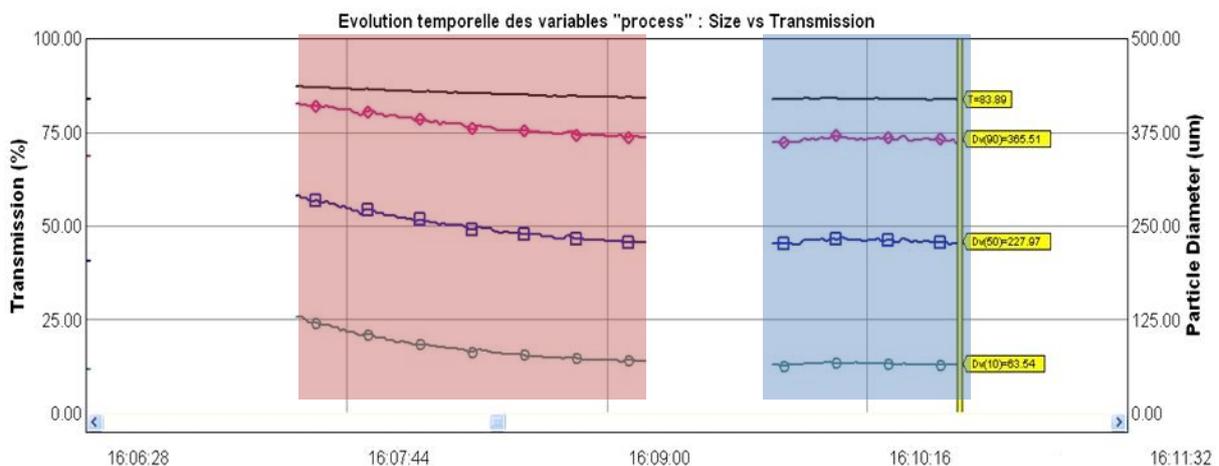


Figure 62 : Courbes obtenues au Spraytec pour la suspension 1 avec une injection par système pressurisé

La Figure 62 ne présente plus de pulsation. Les deux séries de courbes ont été obtenues avec un fort débit liquide (40 mL/min) et un débit de gaz d'atomisation de 1 L/min. Cependant on peut observer que la première série de courbe de la figure présente une lente dérive (en rouge). Ceci correspond à des fluctuations du débit de gaz d'atomisation. La deuxième série de courbe après un temps de stabilisation de 1 min ne présente plus cette dérive (en bleu). Le système d'injection utilisant les suspensions pressurisées est donc beaucoup plus stable, à condition de respecter un temps de stabilisation, avec le solvant seul, des débits de gaz d'atomisation. C'est donc ce système qui sera choisi dans la suite de cette étude, en prenant toutefois cette précaution.

1.2. Influence de la conception de l'injecteur

Comme décrit au Chapitre II II 1 b, deux générations d'injecteur ont été mises au point. Le concept et la fabrication de la première génération d'injecteur ont posé un problème de centrage de l'aiguille d'injection. Ces défauts de conception influent directement sur les morphologies de spray et la reproductibilité des conditions opératoires. Comme le présente la Figure 63, les jets de suspensions peuvent s'en trouver déviés ou inhomogènes ce qui limite la reproductibilité du procédé. La deuxième géométrie est de conception plus robuste pour assurer la symétrie et le centrage des pièces. Les étapes de fabrication ont été optimisées en mettant en œuvre par exemple l'électroérosion à fil pour les parties les plus délicates. La deuxième génération d'injecteur ne présente plus les défauts observés de la première génération que ce soit en conditions atomisées ou non (Figure 64).

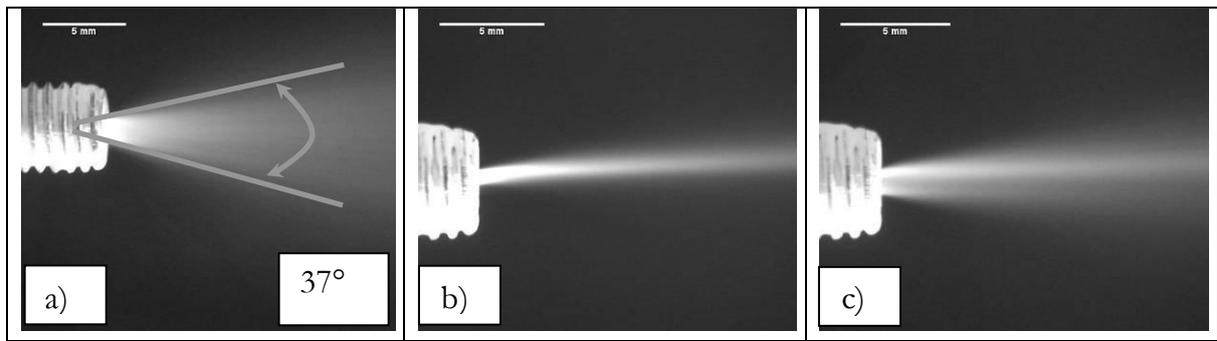


Figure 63 : Photographies de spray de l'injecteur de génération 1 a) homogène, b) dévié, c) inhomogène

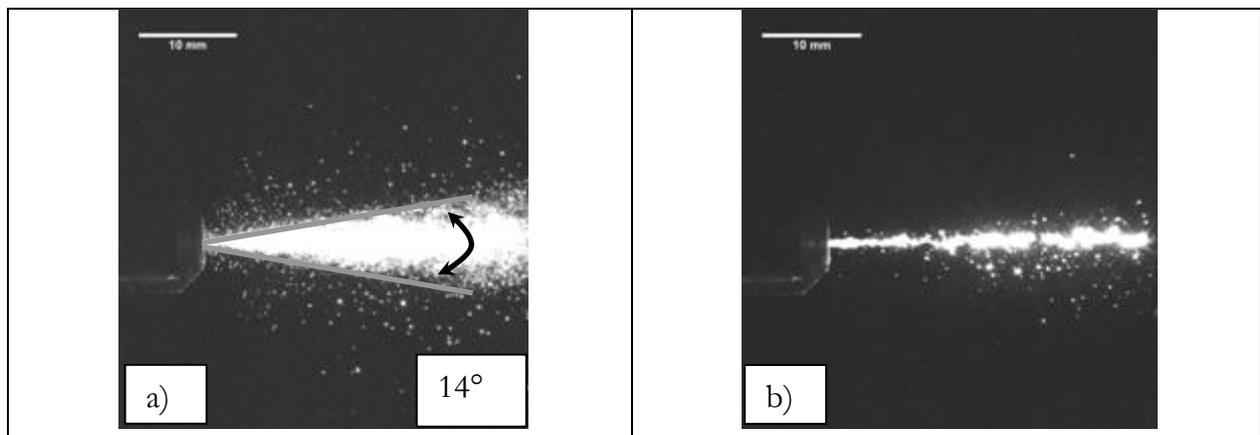


Figure 64 : Captures PIV de spray de l'injecteur de génération 2 en condition a) très atomisée, b) peu atomisée

D'autre part comme le montrent la Figure 63 et la Figure 64, les angles de dispersion dans les conditions atomisées sont plus faibles ($\approx 14^\circ$) avec le second design qu'avec le premier ($\approx 37^\circ$).

I 3. Caractérisation de l'injection

Dans l'ensemble de cette étude, 4 configurations d'injection ont été choisies : une configuration d'injection à mélange externe et 3 configurations d'injection à mélange interne comme le présente la Figure 65. Les buses des injecteurs à mélange interne ont un diamètre de 1, 0,7 et 0,5 mm et celle de l'injecteur à mélange externe de 1 mm.

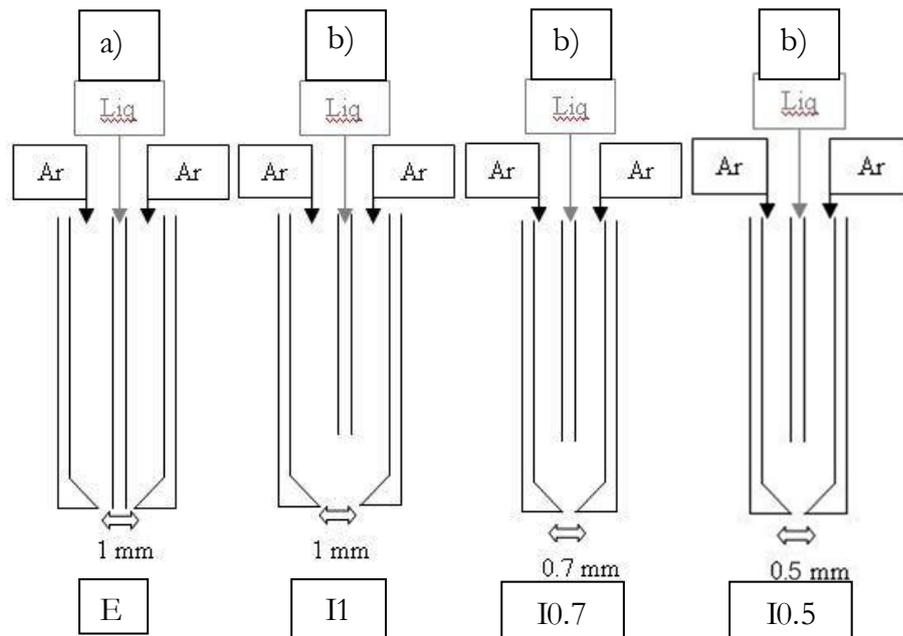


Figure 65 : Schémas et dénominations des configurations d'injecteur pour a) l'injection à mélange externe et b) l'injection à mélange interne

Les jets et sprays d'injection ont été caractérisés afin de connaître la vitesse des gouttes injectées dans le plasma ainsi que leur distribution en tailles, selon les débits de gaz d'atomisation et de liquide utilisés. Le but est de disposer d'une large gamme de sprays obtenue notamment avec de faibles débits de gaz d'atomisation et ce pour refroidir et perturber le moins possible la plume plasma. L'étude suivante a été menée pour deux valeurs de GLR différentes dans chaque configuration. Les mesures ont été réalisées avec les suspensions référencées YSZ 1 et 3 du Tableau 4.

I 3 a. Caractérisation de l'injection à mélange externe E

Dans cette configuration le jet liquide n'est pas perturbé avant la sortie de la buse, contrairement aux injections internes. Les conditions pour un GLR de 0,3 ont été obtenues pour un débit liquide de 25 mL/min et un débit de gaz de 4 L/min et celles pour un GLR de 0,06 ont été réalisées avec un débit liquide de 50 mL/min et un débit de gaz de 2 L/min. Le Tableau 5 et le Tableau 6 donnent respectivement les morphologies des jets et la distribution en tailles de gouttes correspondante.

Tableau 5 : Captures PIV de l'injection à mélange externe E

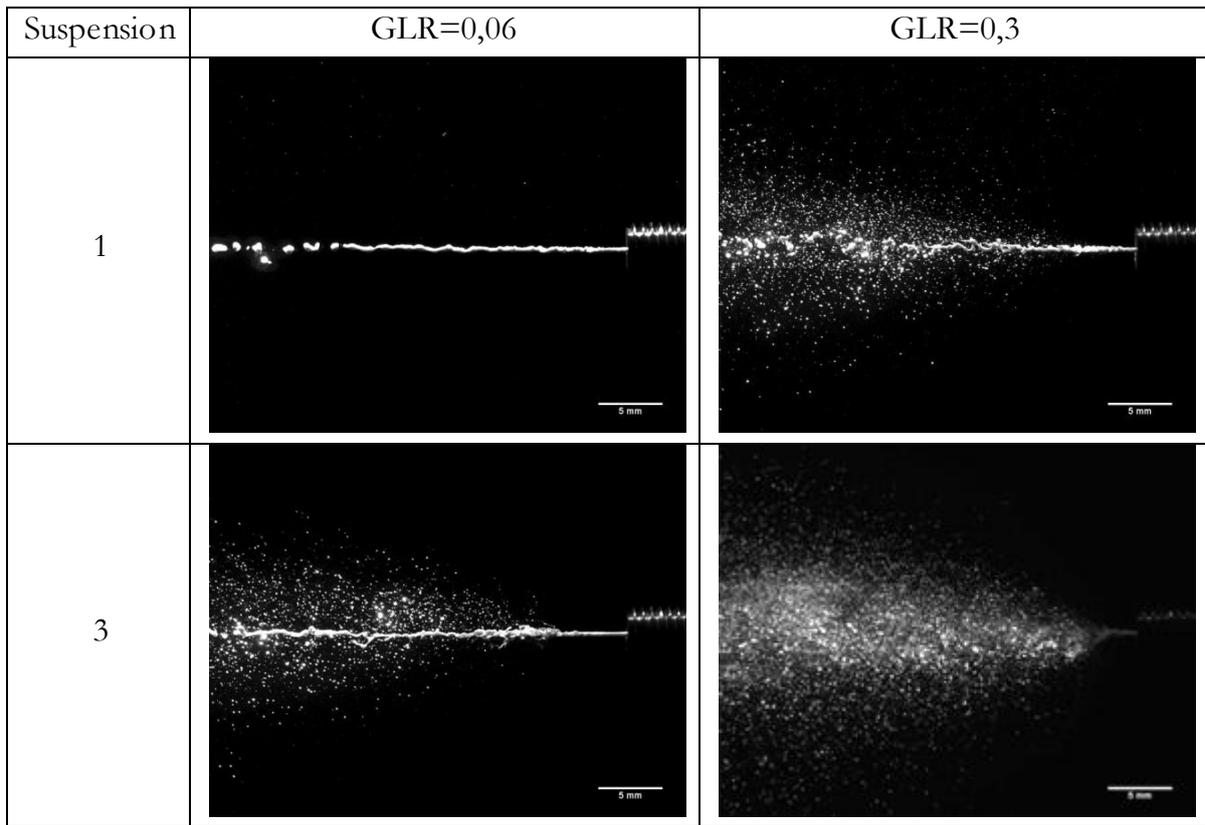
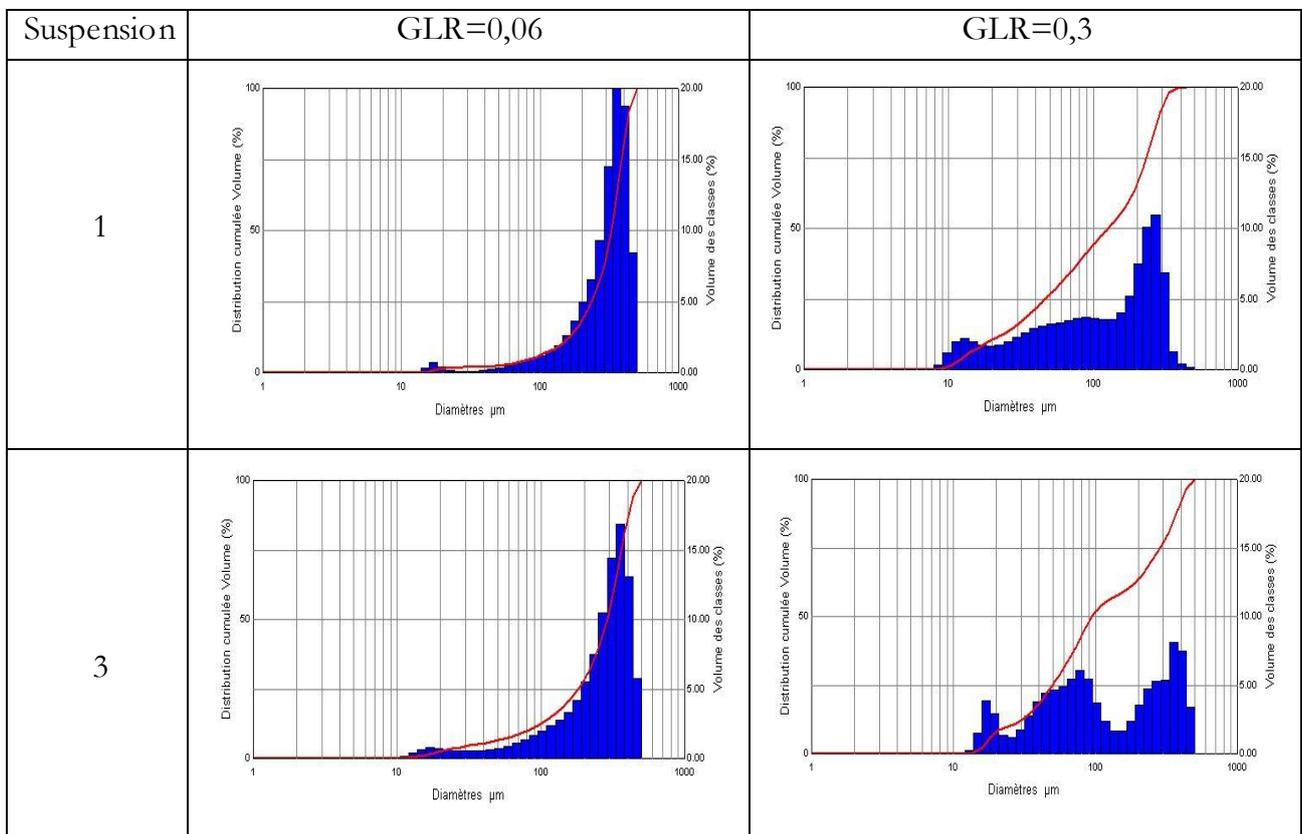
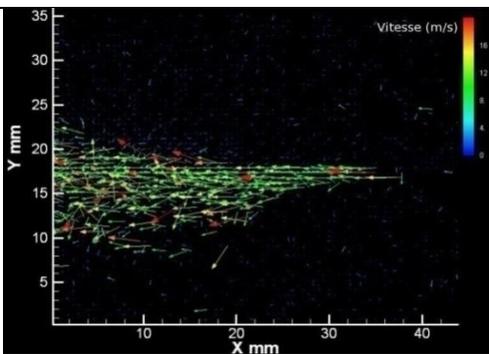
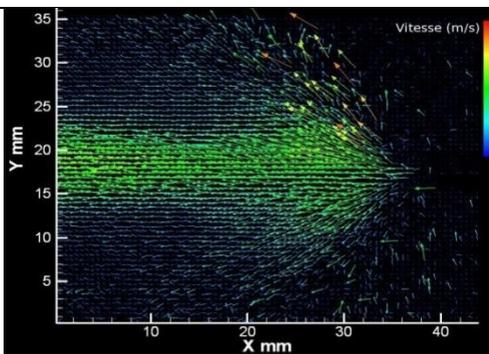
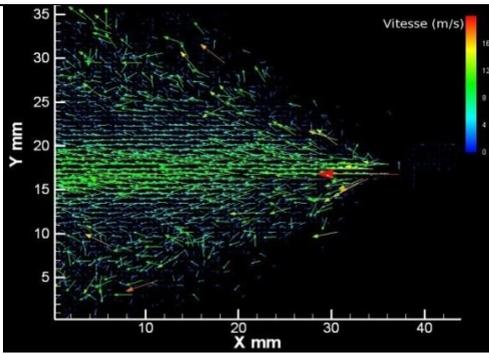
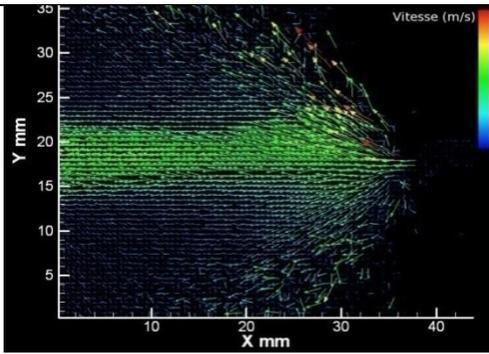


Tableau 6 : Distributions en taille des gouttes générées par l'injecteur à mélange externe E



La fracture du jet change d'un mode de type Rayleigh à un spray lorsque la valeur du GLR augmente. Lorsque la tension de surface diminue, en utilisant l'éthanol au lieu de l'eau en tant que solvant, le jet est plus facilement fractionné. La tension de surface tend à rendre le liquide plus résistant à son augmentation de surface. Cependant dans les deux cas, pour les faibles valeurs de GLR, la distribution en taille des gouttes est resserrée et monomodale, centrée à 350-400 μm ce qui est représentatif d'un jet liquide continu. Ce résultat est en accord avec les dimensions internes de l'aiguille d'injection. La désintégration du jet de suspension pour les faibles valeurs de GLR résulte des oscillations créées à la surface du jet [25]. Le jet demeure cylindrique sur une distance supérieure à 6 mm ce qui correspond au point de contact avec le jet plasma utilisé dans ce travail. Pour la plus haute valeur de GLR, la distribution en tailles de gouttes est représentative d'un spray et présente trois tailles caractéristiques : les plus grosses gouttes sont centrées autour de 350 μm , les tailles moyennes comprises entre 20 et 100 μm et les plus fines ont une taille de 10 à 20 μm . La désintégration du jet intervient à quelques millimètres de la sortie de la buse. Le Tableau 7 donne les champs de vecteurs vitesse correspondant à l'injecteur à mélange externe E avec la vitesse moyenne des gouttes mesurée à une distance constante de 15 mm de la sortie de l'injecteur. Quelles que soient les conditions opératoires, l'injection externe conduit toujours à des vitesses de sprays relativement lentes, autour de 10 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$.

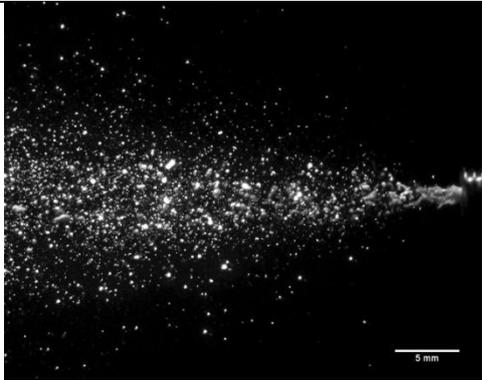
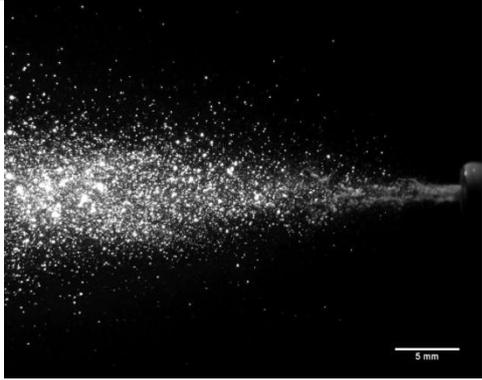
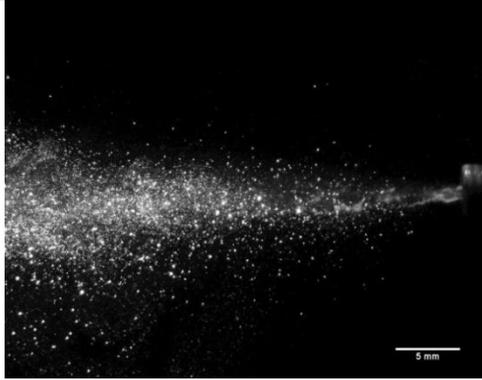
Tableau 7 : Champs de vecteurs vitesse obtenus par mesure PIV pour l'injecteur à mélange externe E

Suspension	GLR=0,06	GLR=0,3
1	 <p>V (15mm) = 10 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$</p>	 <p>V (15mm) = 8 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$</p>
3	 <p>V (15mm) = 8 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$</p>	 <p>V (15mm) = 8 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$</p>

I 3 b. Caractérisation de l'injection interne I1

Le Tableau 8 présente les morphologies des sprays d'injection formés à partir de l'injecteur I1 en fonction de la tension de surface et de la valeur du GLR et ce pour les mêmes valeurs de débit que pour l'étude de l'injecteur à mélange externe. Les mesures des distributions en tailles de gouttes associées sont données au Tableau 9, et les champs de vecteurs vitesse au Tableau 10.

Tableau 8 : Captures PIV de l'injection externe I1

Suspension	GLR=0,06	GLR=0,3
1		
3		

Il faut déjà remarquer que l'injection interne I1 empêche la formation d'un jet liquide continu, quelles que soient les conditions. Cependant, à 6 mm de la sortie de la buse, la faible valeur de GLR favorise une distribution monomodale avec une distribution de grosses gouttes centrée autour de 280-300 μm . Augmenter le GLR de 0,06 à 0,3 élargit la distribution en tailles des gouttes. Les courbes deviennent tri-modales avec une première famille autour de 15-18 μm , la deuxième à 70-80 μm et la troisième à 300-320 μm .

Baisser la tension de surface tend à diminuer la taille des gouttes. Cependant, quelles que soient les conditions opératoires les vitesses de gouttes sont encore plus faibles qu'avec l'injecteur E avec des vitesses moyennes de 4 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ mesurées au même endroit. De plus, les champs de vecteurs semblent moins homogènes que ceux obtenus avec l'injecteur à mélange externe E.

Tableau 9 : Distributions en taille des gouttes générées par l'injecteur à mélange interne I1

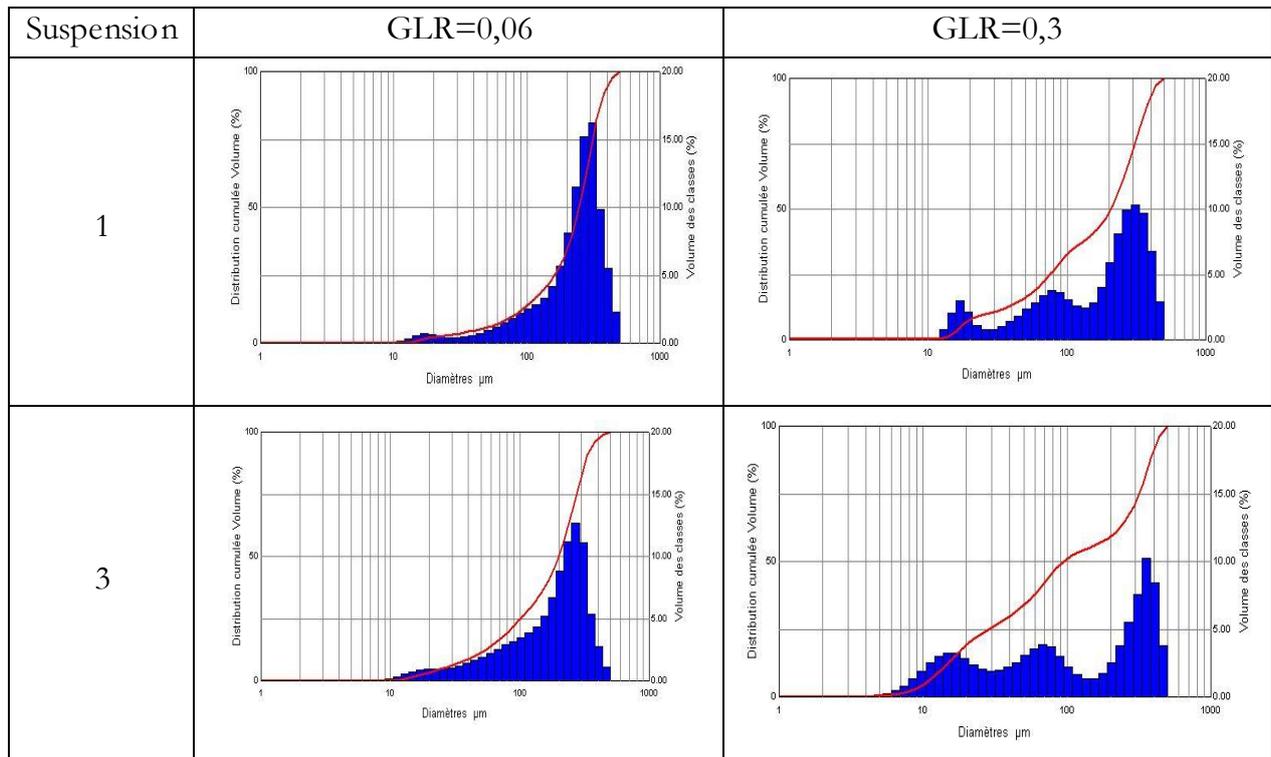
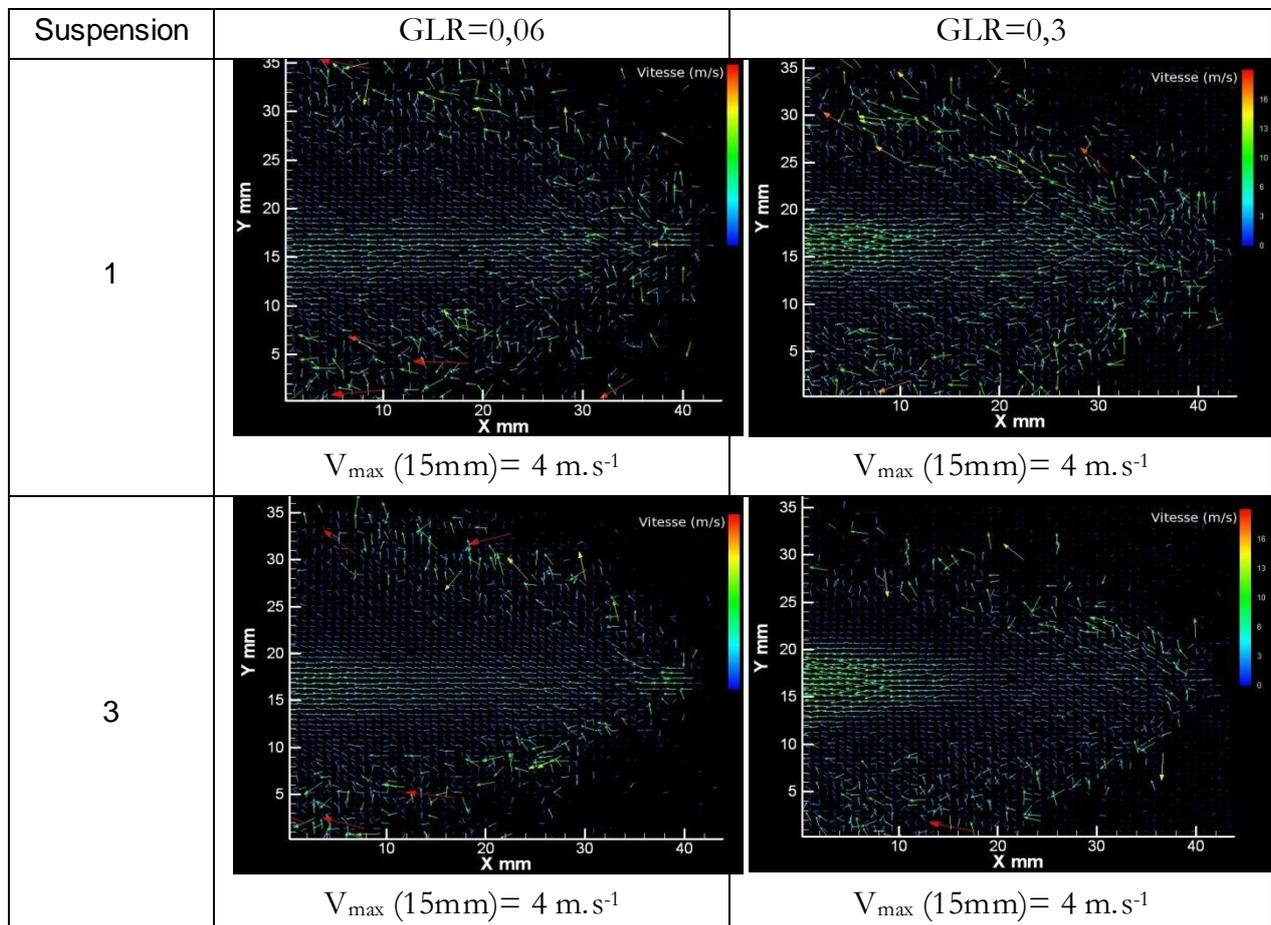


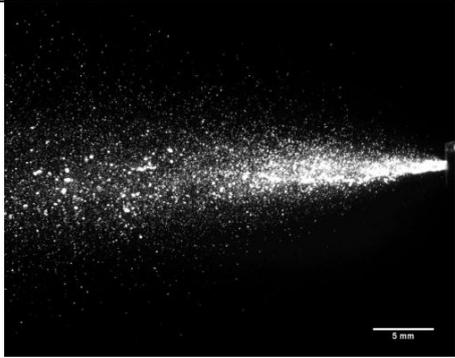
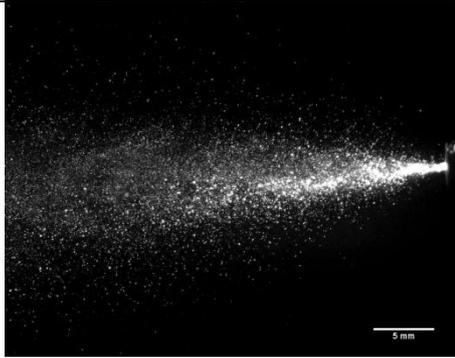
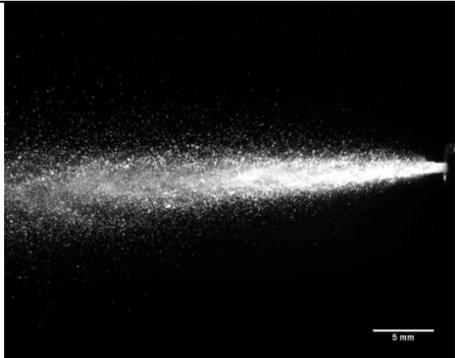
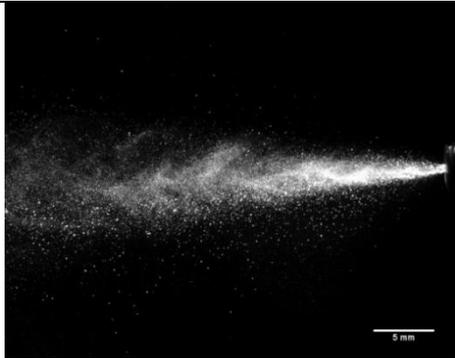
Tableau 10 : Champs de vecteurs vitesse obtenus par mesure PIV pour l'injecteur à mélange interne I1



I 3 c. Caractérisation de l'injection interne I0.7

Le Tableau 11 montre bien que ce type d'injection favorise une désintégration très précoce du jet, dès la sortie de buse. L'angle de dispersion du spray est notablement réduit par rapport aux deux configurations précédentes. Augmenter le GLR tout en diminuant la valeur de la tension de surface des suspensions génère un jet très perturbé qu'on pourrait rapprocher d'un mode super-pulsatoire [88]. Les sprays sont cette fois tous trimodaux, comme le montre le Tableau 12. Pour la faible valeur de GLR, le premier mode se situe vers $18\ \mu\text{m}$, le deuxième à $90\ \mu\text{m}$ et le troisième à $250\ \mu\text{m}$. Pour un fort GLR, les populations de fines gouttes sont plus marquées et représentent une part plus importante. En outre la tension de surface semble avoir moins d'influence avec l'injecteur I0.7 qu'avec les injecteurs E et I1 sur la distribution en taille des gouttes.

Tableau 11 : Captures PIV de l'injection à mélange interne I0.7

Suspension	GLR=0,06	GLR=0,3
1		
3		

Les champs de vecteurs vitesse issus de la mesure PIV sont donnés au Tableau 13 et confirment que le jet est fin avec une légère déviation. Cette dernière constatation peut s'expliquer par le fait que ces mesures ont été menées sur le premier design d'injecteur, moins stable. Par ailleurs, les vitesses moyennes de gouttes varient de $15\ \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ pour les plus fortes valeurs de tension de surface à faible GLR à plus de $30\ \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ pour les suspensions alcooliques avec un fort GLR.

Il est également remarquable que les vitesses les plus rapides ne se trouvent pas en sortie de buse mais qu'elles sont atteintes à une quinzaine de millimètres en aval. Alors que la désintégration du jet est très précoce, les gouttes continuent d'accélérer comme le souligne le Tableau 13.

Plus la valeur de GLR augmente, plus la distance nécessaire pour atteindre la vitesse maximale semble diminuer. A partir de ces observations on serait tenté d'augmenter la distance buse d'injection-plume plasma à 15 mm avec ce type d'injection. Cependant la largeur du spray à 6 mm est faible, avec un diamètre de 3,5 mm environ alors qu'elle augmente à plus de 7 mm pour une distance de 15 mm. Augmenter cette distance reviendrait alors à une perte de matière trop conséquente.

Tableau 12 : Distributions en taille des gouttes générées par l'injecteur à mélange interne I0.7

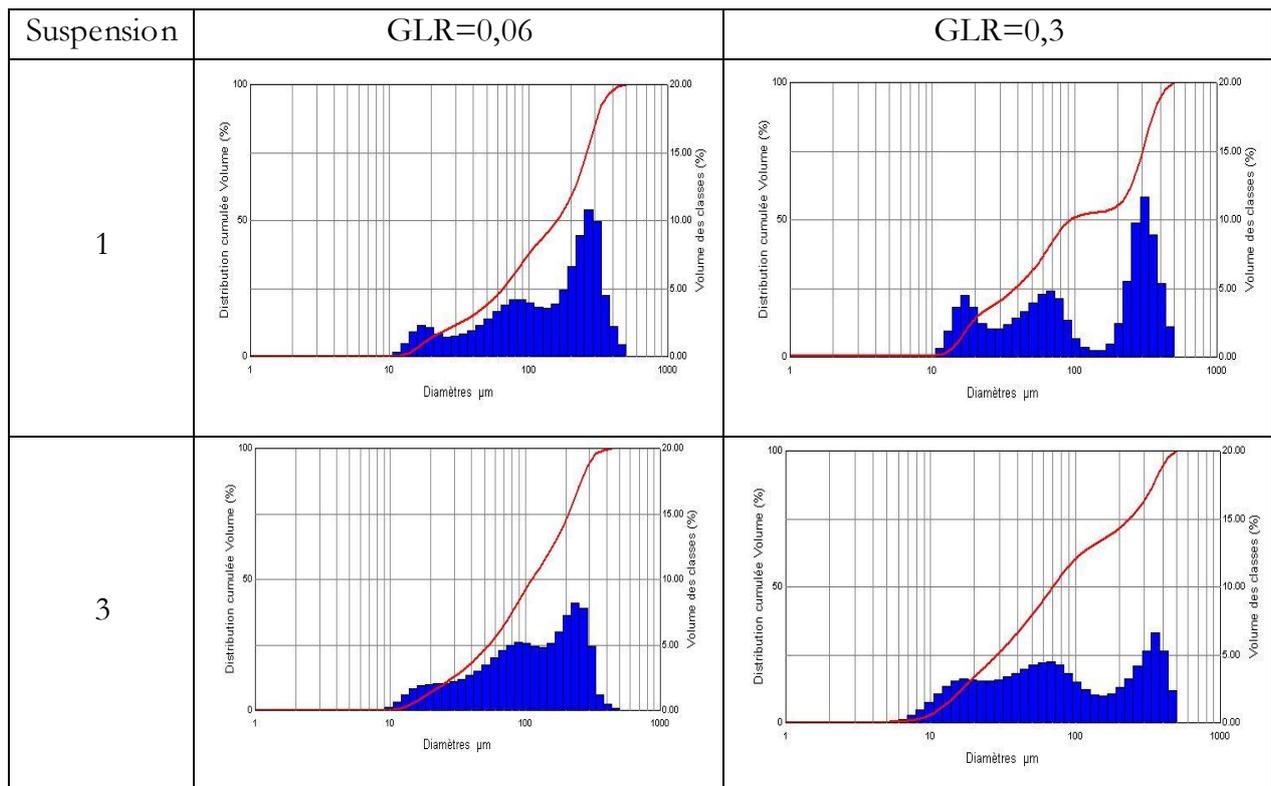
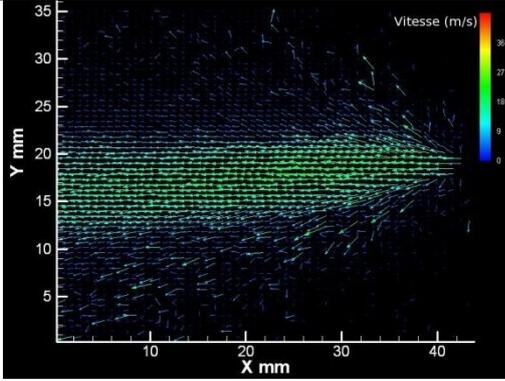
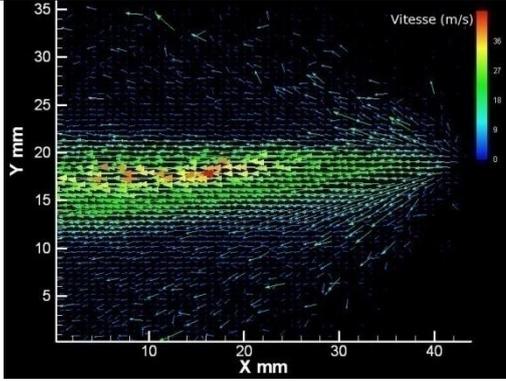
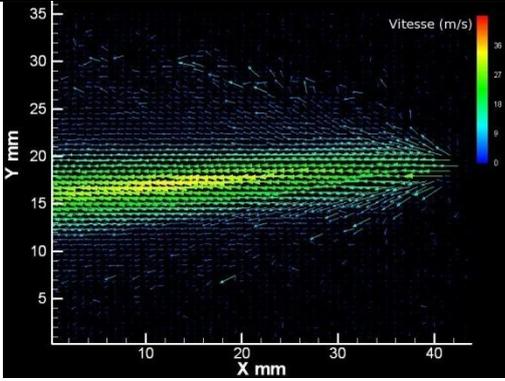
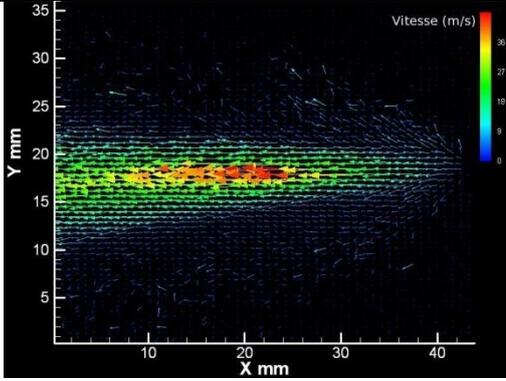


Tableau 13 : Champs de vecteurs vitesse obtenus par mesure PIV pour l'injecteur à mélange interne I0.7

Suspension	GLR=0,06	GLR=0,3
1	 <p>$V_{\max} (15\text{mm}) = 15 \text{ m.s}^{-1}$</p>	 <p>$V_{\max} (15\text{mm}) = 31 \text{ m.s}^{-1}$</p>
3	 <p>$V_{\max} (15\text{mm}) = 26 \text{ m.s}^{-1}$</p>	 <p>$V_{\max} (15\text{mm}) = 30 \text{ m.s}^{-1}$</p>

I 3 d. Caractérisation de l'injection à mélange interne I0.5

Avec cette configuration et un diamètre de buse de 0,5 mm, il n'est plus possible d'utiliser des débits de gaz d'atomisation aussi importants que dans les expérimentations précédentes. Dès 4 L/min l'injection devient pulsée et très irrégulière. C'est pourquoi il n'a pas été possible de retrouver les mêmes valeurs de GLR.

Les conditions pour un GLR de 0,22 ont été obtenues pour un débit liquide de 20 mL/min et un débit de gaz de 3 L/min et celles pour un GLR de 0,01 ont été réalisées avec un débit liquide de 60 mL/min et un débit de gaz de 0,5 L/min. Le Tableau 14 et le Tableau 15 donnent respectivement les morphologies des jets et la distribution en tailles de gouttes correspondante.

Tableau 14 : Captures PIV de l'injection à mélange interne I0.5

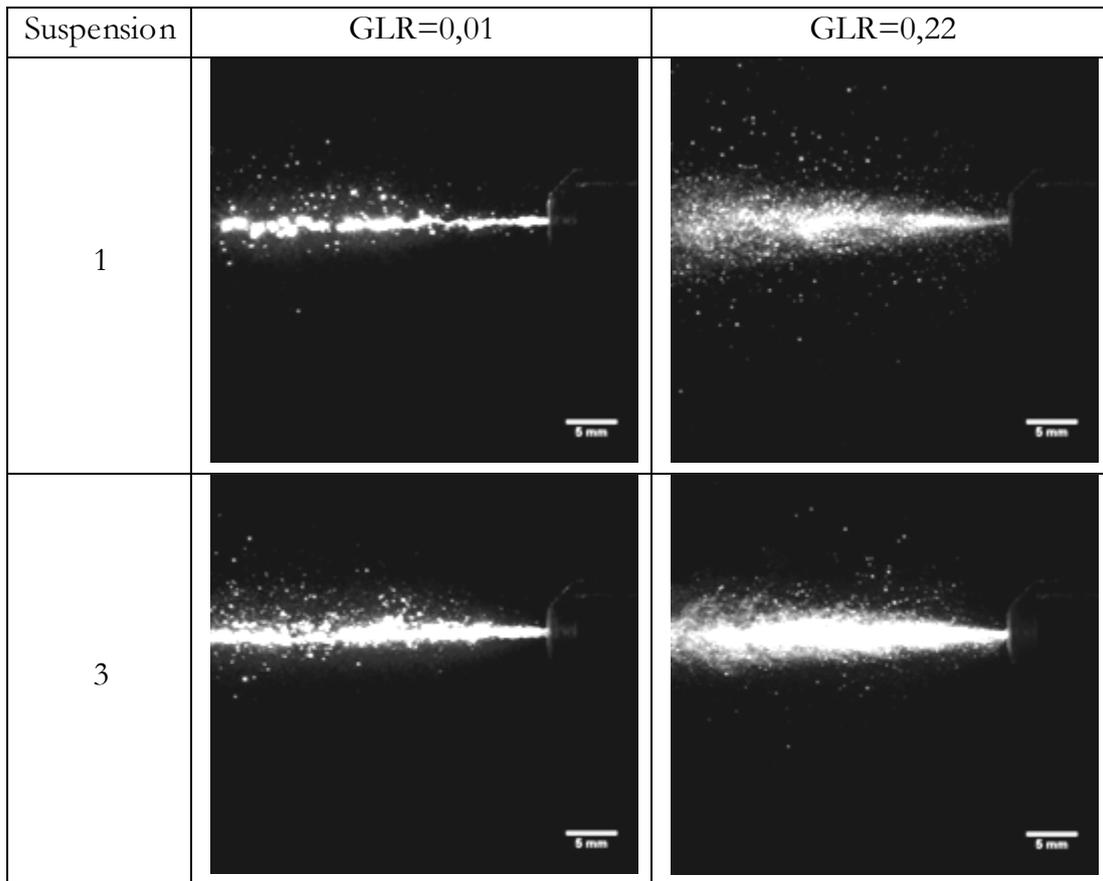


Tableau 15 : Distributions en taille des gouttes générées par l'injecteur à mélange interne I0.5

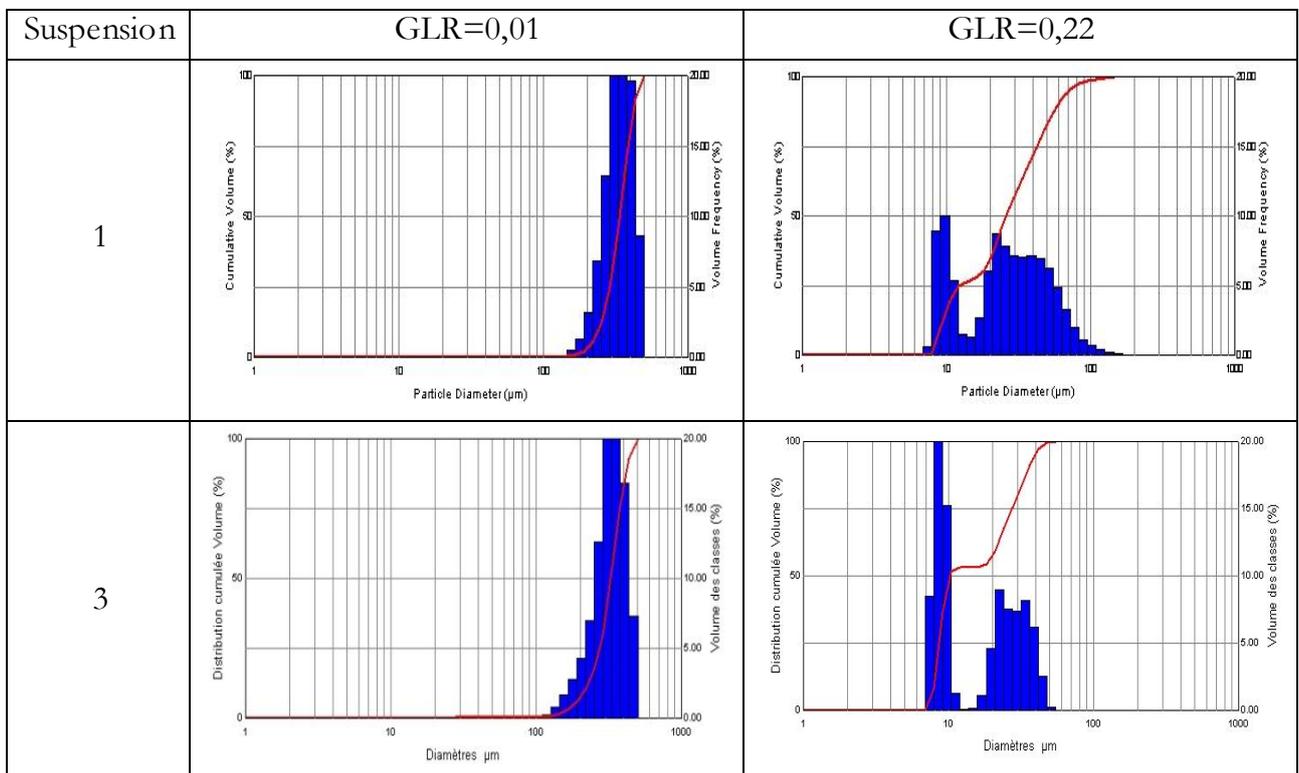
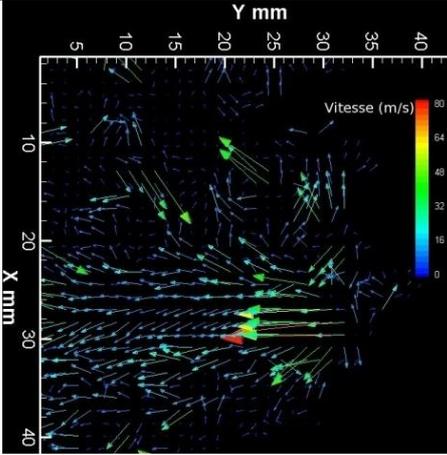
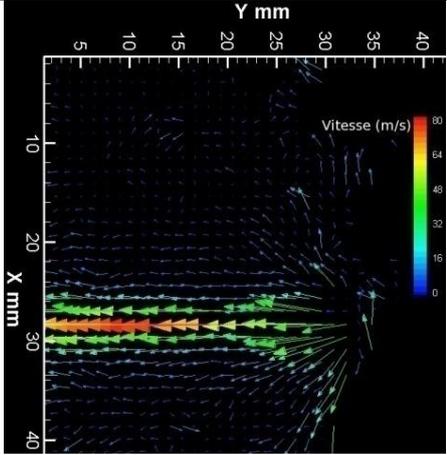
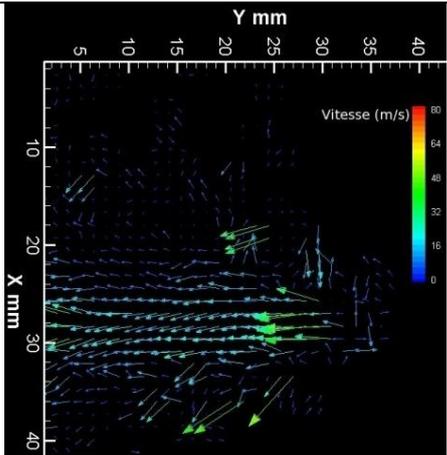
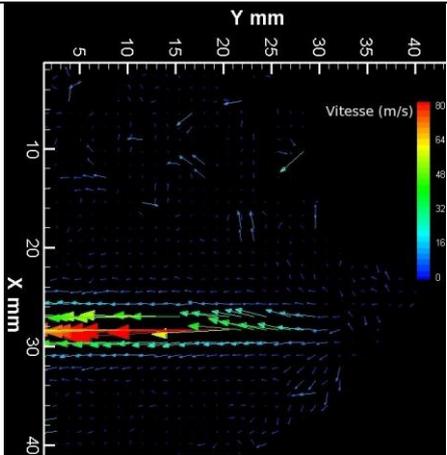


Tableau 16 : Champs de vecteurs vitesse obtenus par mesure PIV pour l'injecteur à mélange interne I0.5

suspension	GLR=0,01	GLR=0,22
1	 <p>$V_{\max}(5\text{mm}) = 20 \text{ m.s}^{-1}$</p>	 <p>$V_{\max}(5\text{mm}) > 75 \text{ m.s}^{-1}$</p>
3	 <p>$V_{\max}(5\text{mm}) = 20 \text{ m.s}^{-1}$</p>	 <p>$V_{\max}(5\text{mm}) > 80 \text{ m.s}^{-1}$</p>

A la différence des précédentes configurations d'injection, l'injecteur à mélange interne I0.5 a été conçu selon la deuxième génération, de conception plus robuste. Le jet est parfaitement centré sur l'axe de l'injecteur avec un angle de dispersion très faible ($\approx 15^\circ$), même pour un fort GLR. A faible GLR, on retrouve un jet cylindrique sur les 6 premiers millimètres, d'un diamètre de 350 μm environ, à la différence de l'injection I0.7. Ceci peut s'expliquer à la fois par le fait que les GLR employés dans la configuration I0.5 sont plus faibles et que la conception de l'injecteur permet un centrage parfait de l'aiguille d'injection. A fort GLR, il est notable que la famille de gouttes d'un diamètre de 350 μm a disparu, privilégiant les gouttes les plus fines centrées à 8 μm et à 40 μm . Les champs de vecteurs exposés au Tableau 16 sont moins bien définis que pour les configurations précédentes. Cependant les mesures indiquent que l'injecteur I0.5 génère des gouttes qui sont beaucoup plus rapides que dans toutes les autres configurations. A faible GLR, ces dernières ont une vitesse de 20 m.s^{-1} à 15 mm de l'injecteur. Pour un GLR de 0,22, sensiblement plus faible que dans les autres configurations, les gouttes sont beaucoup plus rapides et atteignent une

vitesse maximale de 80 m.s^{-1} mais cette fois à environ 5 mm de la buse d'injection. Comme précédemment les gouttes continuent d'accélérer après la sortie de la buse pour atteindre leur vitesse maximale à seulement cinq millimètres en aval de la buse. Les gouttes, beaucoup plus fines dans ces conditions décélèrent beaucoup plus vite. Enfin la configuration I0.5 permet la plus grande variété d'injection, allant de très fines gouttes avec un $dv_{(50)}$ de $10 \mu\text{m}$ jusqu'au jet de liquide, et ce avec de faibles débits de gaz d'atomisation.

I 3 e. Conclusion et comparaison des configurations d'injection

Afin de comparer plus précisément les conditions d'atomisation, des profils de vitesses le long de l'axe de l'injecteur ont été tracés pour les injections I0.5 et I0.7 (Figure 66). Les profils de vitesses transverses ont été tracés à 15 mm en aval de la buse (Figure 67). Chaque point expérimental correspond à une surface de mesure de 4 mm^2 ($2 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$). Afin de clarifier les deux figures suivantes, l'injection I1 a été éludée, présentant un comportement très proche de l'injection E.

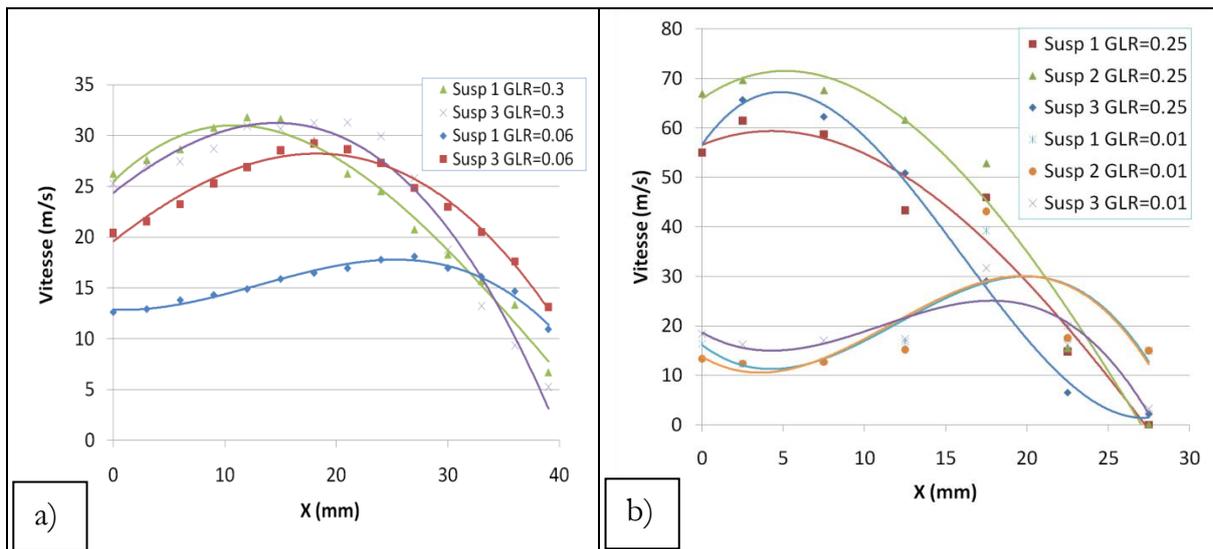


Figure 66 : Profils de vitesse axiaux pour l'injection a) I0.7, b) I0.5

La Figure 66 confirme que les vitesses les plus élevées pour l'injection I0.5 pour un fort GLR se trouvent très proches de la sortie de la buse. 6 mm, la distance buse-plasma, est donc cette fois la distance qui correspond à la vitesse maximale des gouttes pour ces conditions d'injection. Pour l'injecteur I0.7 la vitesse maximale est atteinte plus en aval de la sortie de la buse à 15 mm à fort GLR. Pour les deux injecteurs la diminution du GLR repousse la valeur à plus de 20 mm. Par ailleurs, augmenter la viscosité des suspensions aqueuses tend à accélérer les gouttes notamment à fort GLR.

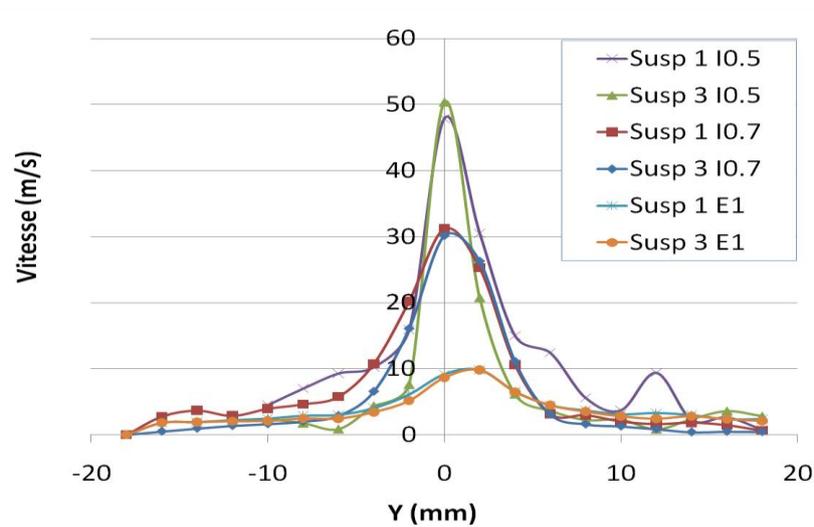


Figure 67 : Profils de vitesse transverses à 15 mm de la buse d'injection à fort GLR

La Figure 67 montre que l'injection de type I0.5 est la plus fine dans les conditions atomisées. Pour les plus fortes valeurs de GLR, comme pour les plus faibles, on peut remarquer que les conditions d'injection ont toutes le même effet. L'injection interne I1 comme l'injection externe E permettent de générer des gouttes relativement lentes (autour de 10 m.s⁻¹). A l'inverse les conditions d'injection internes I0.7 et I0.5 génèrent les gouttes les plus rapides qui atteignent respectivement des vitesses maximales de 30 m.s⁻¹ et 80 m.s⁻¹. Quelles que soient les conditions d'injection, le solvant des suspensions n'a que peu d'influence sur la vitesse et la taille des gouttes. Ainsi, des sprays avec des tensions de surface différentes mais des vitesses et des distributions en tailles de gouttes similaires peuvent être produits. Une exception avec l'injecteur I0.7 est à noter avec les faibles GLR, avec une diminution des vitesses de gouttes (de 27 m.s⁻¹ à 15 m.s⁻¹) quand on passe d'une suspension alcoolique à une suspension aqueuse. On peut penser à un défaut de reproductibilité induite par la géométrie de l'injecteur car ce comportement n'a jamais été observé avec des buses d'un diamètre plus grand ou plus petit.

Utiliser un injecteur de conception modulable présente donc l'avantage d'obtenir une large variété de sprays ou de jets liquides. Dans les deux cas extrêmes, l'injecteur permet de produire un jet continu de 350 µm de diamètre pour une vitesse inférieure à 10 m/s et un spray de très fines gouttelettes d'un diamètre moyen de 10 µm ayant une vitesse supérieure à 80 m/s. Alimenter la plume plasma de manières si différentes devrait induire des trajectoires de gouttes et de particules dans le plasma très diverses et ainsi obtenir des microstructures très variées. Si l'injection est très localisée au niveau du plasma, comme dans le cas d'un jet liquide continu, le jet plasma peut être particulièrement refroidi voire segmenté [89,90]. Au contraire, utiliser une injection atomisée refroidit uniformément la plume et de manière moins localisée. Cependant les sprays générés présentent une large

distribution en tailles de gouttes qui peut conduire à une plus grande hétérogénéité dans leurs trajectoires puis dans celles des particules.

II) Caractérisation de la projection plasma de suspensions

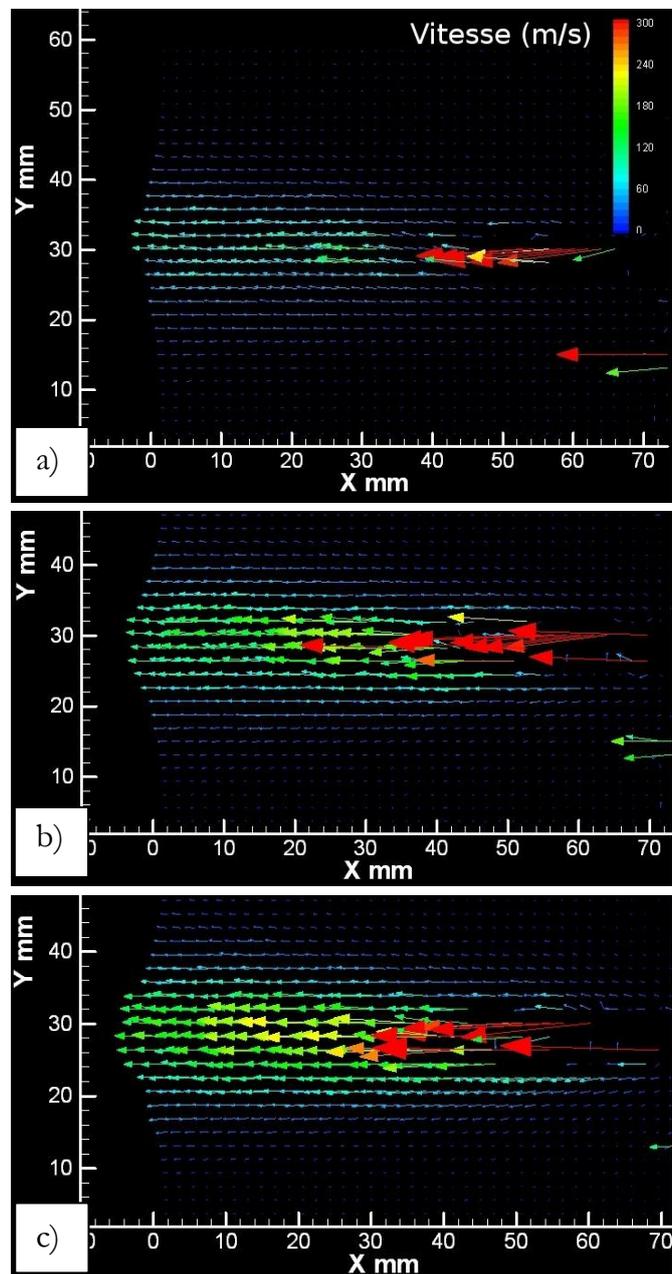
Dans l'ensemble des caractérisations plasma menées dans ce paragraphe grâce au système de mesure PIV, chaque point des tracés de profils représente une mesure sur une surface de 25 mm² (5mm×5mm).

II 1. Caractérisation avec une nappe laser horizontale

Dans cette configuration, 5 hauteurs différentes ont été étudiées: une position centrée (0), deux positions au-dessus (+2 mm et +5 mm) et deux positions au-dessous (-2 mm et -5 mm) de l'axe du jet plasma. Les champs de vecteur vitesse avec l'injecteur I1, la suspension 1 et le plasma 1 sont exposés à la Figure 68.

Ces champs de vecteurs ont été tracés sans le deuxième obturateur. C'est pourquoi les 15 premiers millimètres dans l'axe du plasma ne sont pas exploitables. La Figure 68 montre une forte dissymétrie entre les champs tracés à une hauteur de +5 mm et -5 mm, le premier avec des vecteurs vitesse maximum de 80 m.s⁻¹ et le second 150 m.s⁻¹. Il en est de même avec les altitudes de +2 et -2 mm avec respectivement des vitesses maximales de 150 et 240 m.s⁻¹. Les valeurs les plus élevées sont obtenues sur l'axe de la torche et à l'altitude de -2 mm avec des vecteurs d'une valeur de plus de 240 m.s⁻¹.

Ces observations sont à corrélérer avec les



profils de vitesse mesurés avec une nappe laser verticale, dont un exemple est donné à la Figure 69. Cette dernière montre que les vecteurs ont une composante verticale importante ce qui peut expliquer cette forte dissymétrie dans les mesures réalisées avec un plan laser horizontal. Cette constatation est cohérente avec les mesures réalisées grâce à la PIV par Bach et al. en APS qui observent également une composante verticale importante des vecteurs vitesse [78].

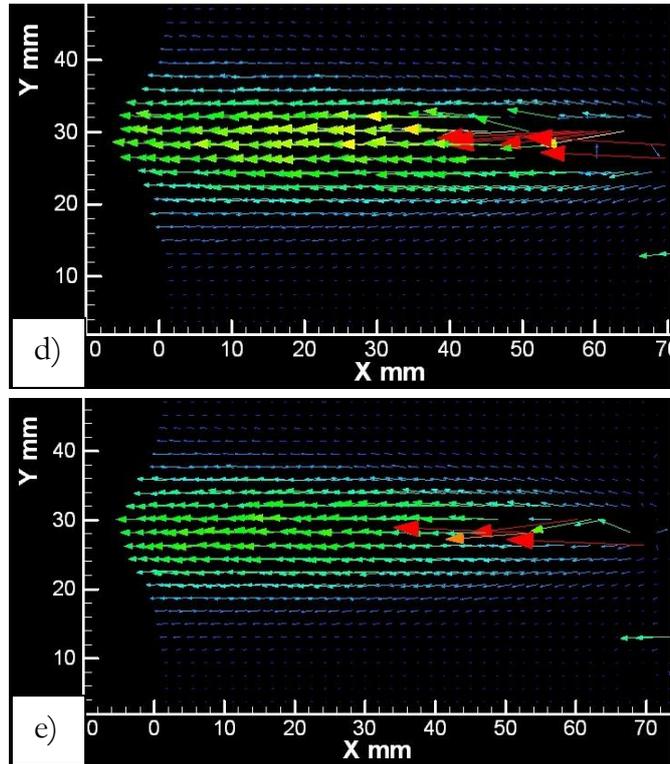


Figure 68 : Champs de vecteurs horizontaux à une hauteur de a) +5 mm b) +2 mm c) 0 mm d) -2 mm e) -5 mm

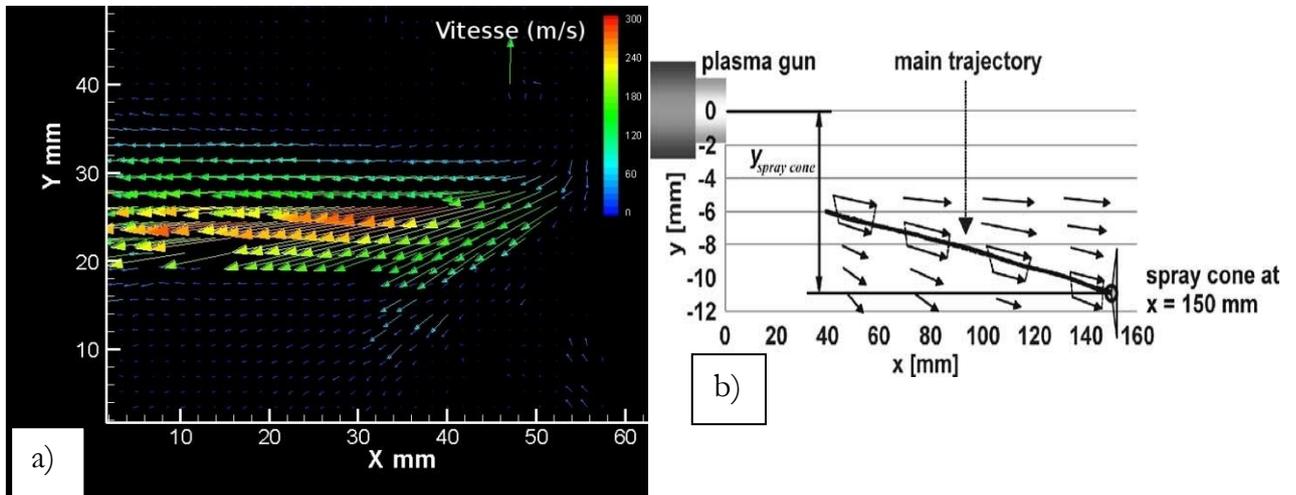


Figure 69 : Champs de vecteurs verticaux a) mesurés dans cette étude en SPS b) mesurés par Bach et al. en APS avec une torche HVOF [78]

II 2. Influence des paramètres liés à l'injection et à la suspension sur la vitesse des particules en vol

Les caractérisations PIV présentées dans la suite ont été réalisées avec une nappe laser verticale.

II 2 a. Influence des injecteurs et des conditions d'injection

Les 4 géométries d'injection ont été étudiées dans les conditions de projection plasma avec le mélange plasmagène n°1 et la suspension n°1. Les courbes de la Figure 70 présentent les vitesses de particules mesurées à 40 mm de la sortie de la torche plasma ainsi que le nombre relatif de réponses détectées à la même distance (excepté pour les conditions internes I0.5 pour lesquelles le nombre de réponses n'était pas significatif, les réglages PIV n'ayant pas été optimaux). Cette distance correspond à celle communément utilisée pour l'élaboration des dépôts.

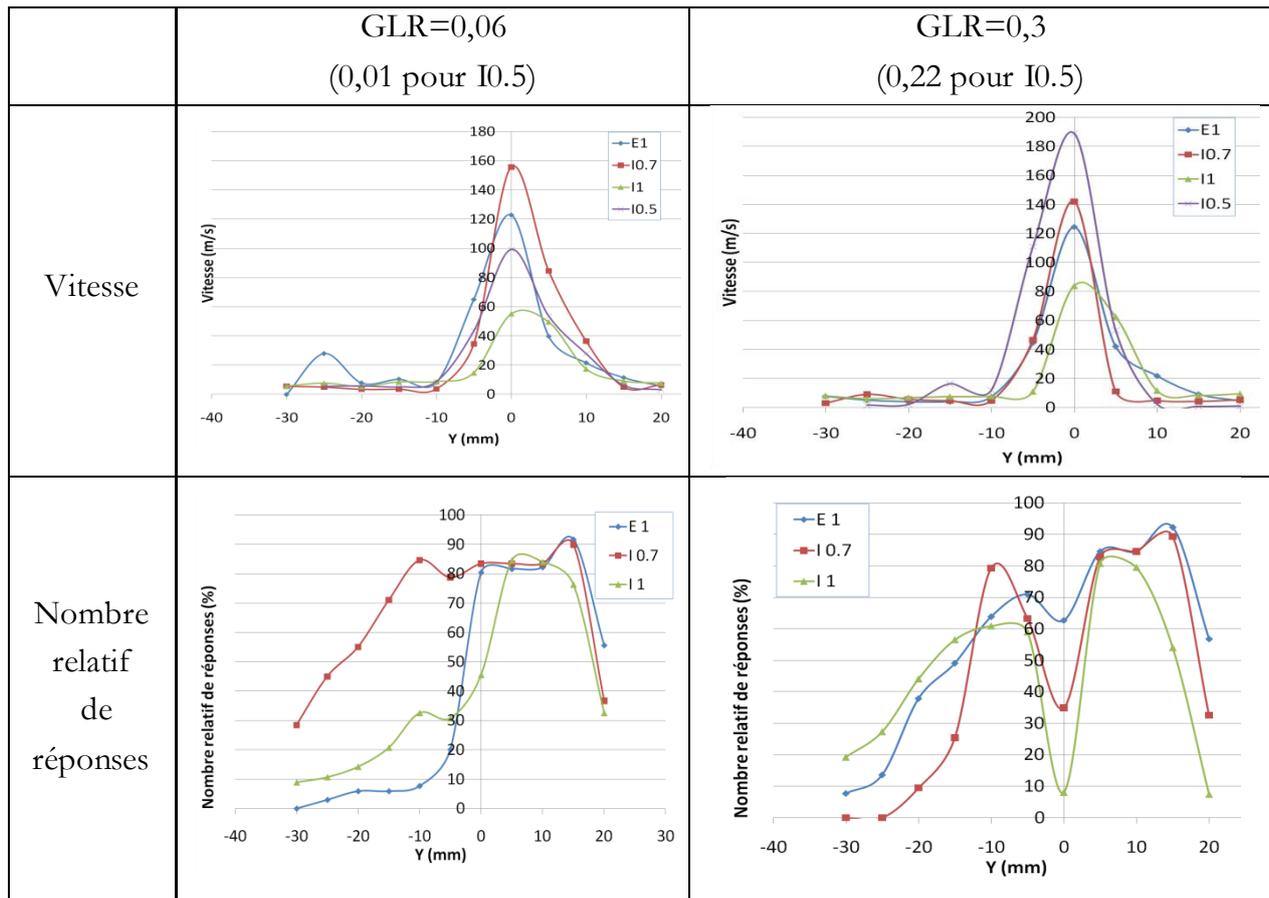


Figure 70 : Profils transverses de vitesse et du nombre relatif de réponses à 40 mm de la torche plasma en fonction des conditions d'injection

Dans les 2 conditions de GLR, l'injection interne I1 conduit aux vitesses de particules les plus faibles à 60 m.s^{-1} pour un GLR de 0,06 et 80 m.s^{-1} pour un GLR de 0,3. Cette configuration d'injection permet de générer un jet plutôt grossier (entre un jet continu et un large spray de grosses gouttes) avec une vitesse de 5 m.s^{-1} , comme cela a été montré au paragraphe I 3 b de ce chapitre. A fort GLR, le nombre relatif de réponses diminue sous l'axe de la torche alors qu'à bas GLR, on peut penser, comme la détection tombe à 0 % sur l'axe de la torche, que les particules sont maintenues dans les parties externes du plasma par un phénomène de vortex. Ce résultat laisse supposer une faible pénétration des suspensions dans le plasma avec la configuration I1.

L'injecteur I0.7 donne des résultats en vitesse de particules qui sont peu influencés par le GLR puisque les particules ont dans les deux cas une vitesse moyenne de 140 m.s^{-1} et 160 m.s^{-1} . Cependant les injections ont une morphologie assez différente dans chaque cas avec un $d(50)$ en volume de $82,8 \mu\text{m}$ et une vitesse de 30 m.s^{-1} à fort GLR, et un $d(50)$ de $152 \mu\text{m}$ et une vitesse de 15 m.s^{-1} pour un faible GLR. Dans les deux cas, la qualité de l'injection semble relativement bonne, d'autant plus à faible GLR pour lequel le nombre relatif de réponses reste élevé.

Avec l'injection E la vitesse maximale des particules est constante à 120 m.s^{-1} quelle que soit la valeur de GLR. Dans chaque cas les sprays et jets injectés sont lents avec une vitesse de pénétration de 10 m.s^{-1} , au point de mesure de 15mm de la sortie de la torche. A faible GLR le jet est centré autour de $300 \mu\text{m}$ alors que la proportion de gouttes fines augmente avec le GLR. Pour un GLR faible, la pénétration des gouttes semble particulièrement médiocre et tend à nettement s'améliorer pour un GLR de 0,3.

A fort GLR, les vitesses moyennes de particules les plus élevées, 190 m.s^{-1} , sont obtenues avec l'injecteur I0.5. Dans cette configuration l'injecteur délivre des gouttes très fines ($d_v(50)=26.6 \mu\text{m}$) et très rapides de l'ordre de 80 m.s^{-1} . Les vitesses sont cette fois particulièrement influencées par le GLR puisqu'elles chutent à 100 m.s^{-1} à faible GLR ce qui semble cohérent avec les caractéristiques des gouttes des configurations E et I1.

II 2 b. Influence de la nature des liquides des suspensions

Comme décrit précédemment, utiliser un solvant alcoolique à la place d'un solvant aqueux génère des sprays dont la distribution en taille des gouttes est légèrement déplacée vers les plus fines tailles, notamment à faible GLR. Utiliser une plus faible tension de surface pour les suspensions donne également des vitesses de gouttes plus élevées.

La Figure 71 donne une comparaison des captures PIV réalisées dans les mêmes conditions d'injection (I0.7, plasma1, GLR=0,06) avec les suspensions 1 et 3.

Cette figure montre qu'une injection utilisant une suspension aqueuse induit une fragmentation plus tardive et une pénétration plus importante dans le plasma. Les images

semblent également montrer que la plupart des particules reste au dessus de l'axe du plasma avec un solvant alcoolique.

Pour confirmer cette visualisation, la Figure 72 présente les profils transverses des vitesses de particules et du nombre relatif de réponses à 40 mm de la torche.

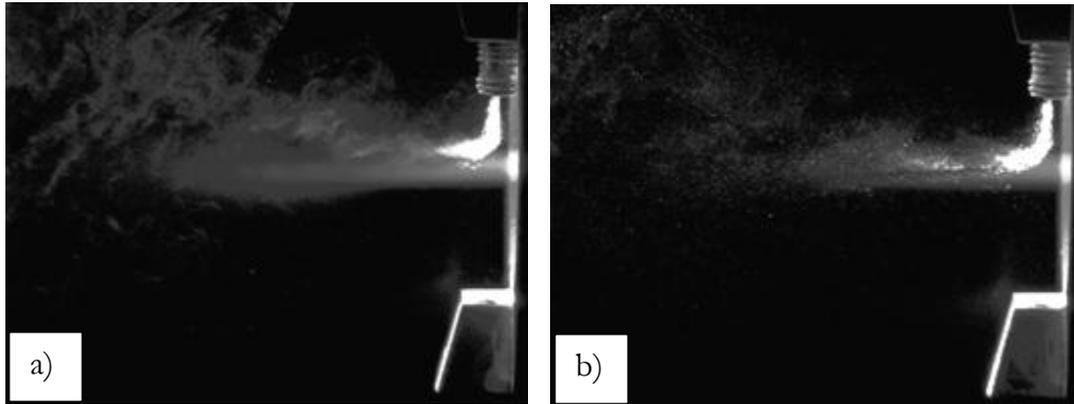


Figure 71 : Captures PIV de la projection plasma avec a) une suspension alcoolique et b) une suspension aqueuse

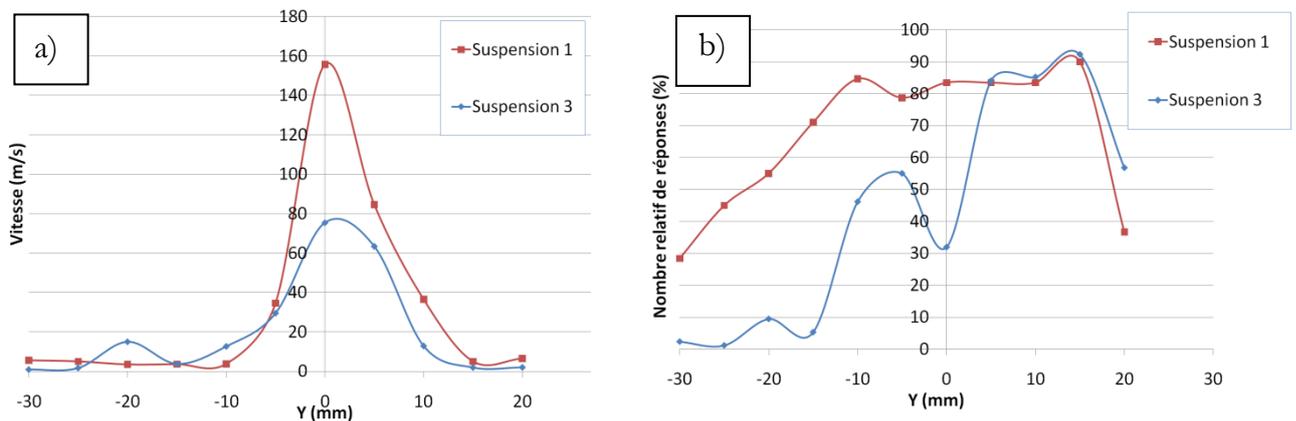


Figure 72 : Profils I0.7 transverses a) de vitesse et b) de réponses selon le solvant de suspension utilisé.

La Figure 72 confirme que l'injection d'une suspension aqueuse a une meilleure pénétration dans le plasma puisque le nombre relatif de réponses est relativement constant selon l'axe Y de +15 mm à -10 mm. Au contraire, avec un solvant alcoolique l'injection est plus hétérogène avec peu de particules dans l'axe de la torche. La vitesse moyenne des particules est bien moindre (80 m.s^{-1}) dans ces conditions qu'avec un solvant aqueux (160 m.s^{-1}). Ces observations tendent à montrer qu'une suspension à base d'un solvant alcoolique, avec une tension de surface et une température d'ébullition faible (79°C), a une fragmentation plus précoce à l'approche du plasma. Le solvant ou peut-être une plus faible densité de

suspension ne permettent plus de transporter les particules car les gouttes de suspension n'atteignent plus le cœur du plasma.

Des dépôts réalisés dans les mêmes conditions que celles données dans ce paragraphe sont présentés à la Figure 73.

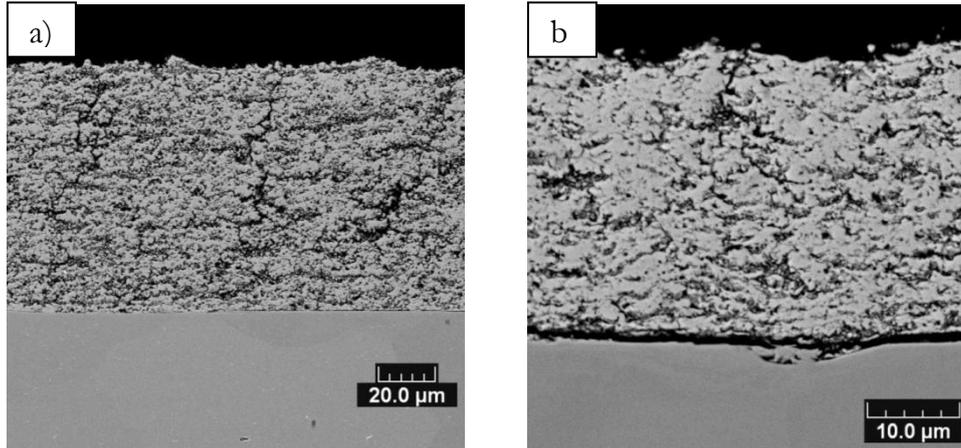


Figure 73 : Dépôts réalisés à partir a) d'une suspension alcoolique b) d'une suspension aqueuse

Le dépôt réalisé à partir d'une suspension aqueuse est plus dense (14 %vol) qu'un dépôt élaboré à partir d'une suspension alcoolique (20 %vol). Malgré la faible pénétration des gouttes alcooliques le rendement de dépôt est bon avec une telle suspension pour environ 1,5 μm par passe contre 1 μm pour une suspension aqueuse. Ceci peut s'expliquer par la plus faible enthalpie de vaporisation de l'éthanol ($0,8 \times 10^6 \text{ J.kg}^{-1}$) comparée à celle de l'eau ($2,3 \times 10^6 \text{ J.kg}^{-1}$). Par ailleurs certains auteurs pensent qu'utiliser une suspension alcoolique augmente la température du spray de particules [16,91].

La Figure 74 présente les profils de vitesse axiaux selon la suspension utilisée, avec le mélange plasmagène 1, l'injecteur I0.5 et un GLR de 0,22.

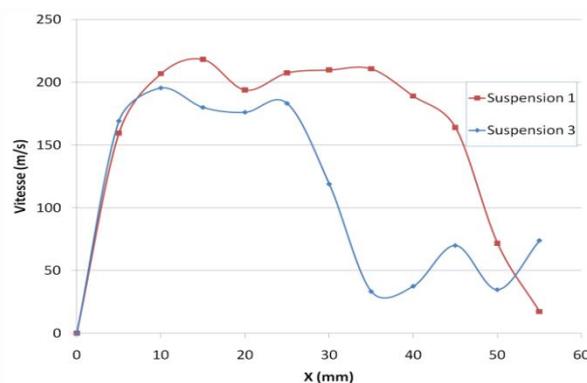


Figure 74 : Profils de vitesse axiaux en fonction de la nature de la suspension utilisée

La Figure 74 montre que les particules des différentes suspensions dans l'axe de la torche présente la même vitesse près de la torche. Cependant, les particules issues d'une suspension alcoolique ont une décélération plus forte à mesure qu'elles s'éloignent de la sortie de la torche.

II 2 c. Influence de la viscosité des suspensions

Selon Rampon et al., [87] augmenter la viscosité des suspensions contribue à une meilleure pénétration des suspensions au sein de la plume plasma. Pour continuer cette étude sur l'influence des paramètres de la suspension, la viscosité des suspensions aqueuses a été modifiée en faisant varier la quantité de plastifiant (suspension 1 de viscosité 6 mPa.s et suspension 2 de viscosité 12 mPa.s).

Ces suspensions ont été injectées dans le plasma 1, avec l'injecteur I1 et un faible GLR 0,06. Les résultats sont donnés à la Figure 75.

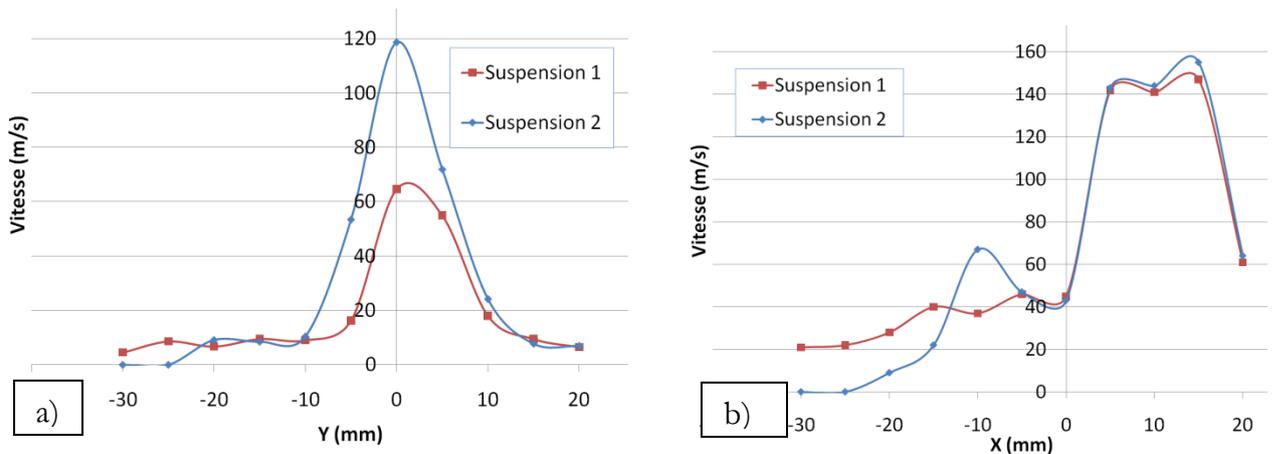


Figure 75 : Profils transverses a) de vitesse et b) de réponses selon la viscosité des suspensions

Augmenter la viscosité des suspensions dans des conditions médiocres d'injection contribue à augmenter la vitesse des particules. On peut émettre l'hypothèse qu'une viscosité plus importante engendre une fragmentation plus tardive des gouttes. Cependant, la qualité de la pénétration ne s'en trouve pas améliorée. Les courbes de la Figure 76 présentent l'utilisation de deux suspensions de viscosité différente dans des conditions optimisées avec l'injecteur I0.5, le plasma 1 et à fort GLR

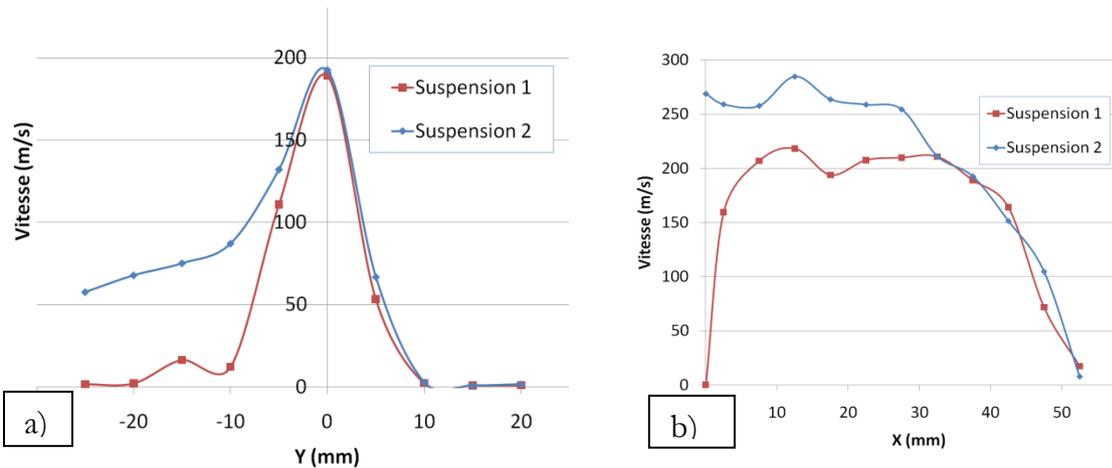


Figure 76 : Profils IO.5 a) transverses à 40 mm et b) axiaux de vitesses pour 2 viscosités de suspension à fort GLR

Les deux courbes précédentes montrent que dans des conditions améliorées d'injection, augmenter la viscosité des suspensions donne des vitesses de particules en vol plus élevées d'environ 20 % dans les 30 premiers millimètres. Au delà les profils sont très semblables.

II 2 d. Influence de l'angle d'injection

En utilisant les mêmes paramètres de projection, c'est-à-dire le plasma 1, l'injecteur IO.7, et un GLR de 0,06, l'effet de l'angle d'injection a été évalué. Ainsi la buse d'injection a été placée à contre courant (105°) par rapport au jet plasma et également à angle droit (90°). Les résultats sont donnés à la Figure 77.

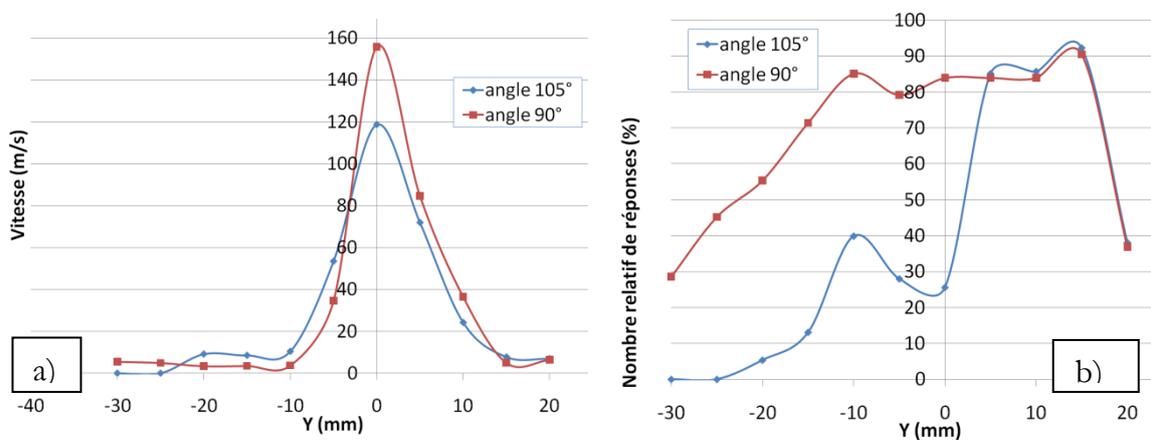


Figure 77 : Profils IO.7 transverses a) de vitesse et b) de réponses selon l'angle d'injection des suspensions

Les vitesses maximales des particules passent de 160 m.s^{-1} à 120 m.s^{-1} quand l'injecteur ne se trouve plus dans une position perpendiculaire par rapport à l'axe du plasma. De plus le nombre relatif de réponses diminue drastiquement au niveau et sous l'axe de la torche ce

qui dénote une qualité de pénétration bien moindre. Ces résultats peuvent s'expliquer par le fait qu'une injection à contre courant peut diminuer la vitesse du jet plasma et ainsi du spray de particules. Par ailleurs ces résultats montrent une brisure précoce des gouttes à l'approche du plasma dans ces conditions.

II 2 e. Influence de la charge de suspension et du matériau

De la même manière l'influence de la charge des suspensions et du matériau constituant les suspensions a été évaluée. Pour cela l'injecteur I0.5 avec un GLR de 0,01 a été utilisé avec la suspension 1 et la même suspension dont la charge a été diminuée à 10 % massique. De la même manière et dans les mêmes conditions la suspension 1 chargée avec de l'alumine a été comparée avec la suspension 1 chargée avec la poudre de YSZ. Les résultats sont présentés à la Figure 78 et à la Figure 79.

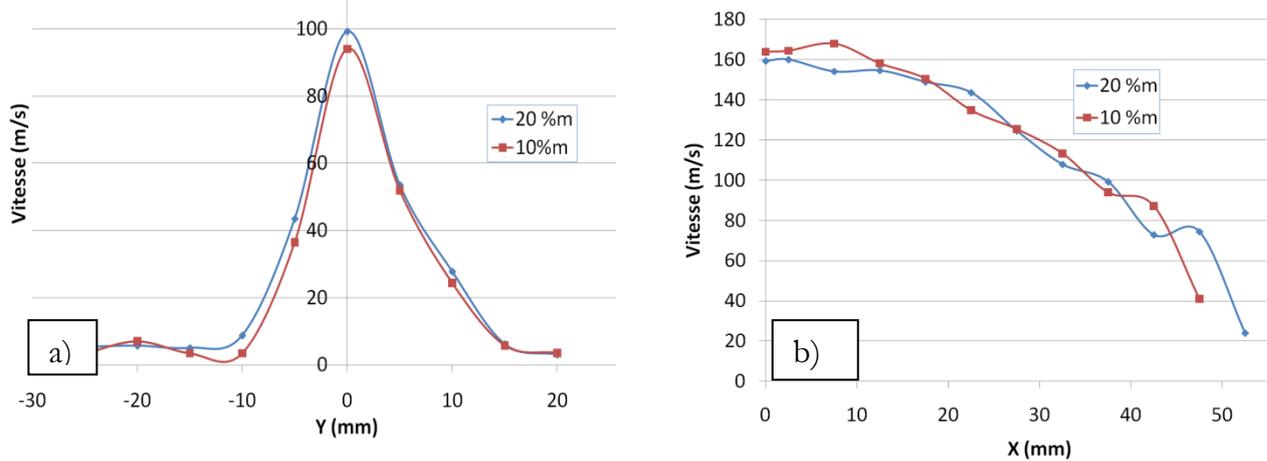


Figure 78 : Profils I0.5 a) transverses à 40 mm et b) axiaux de vitesses pour 2 charges de suspension à faible GLR

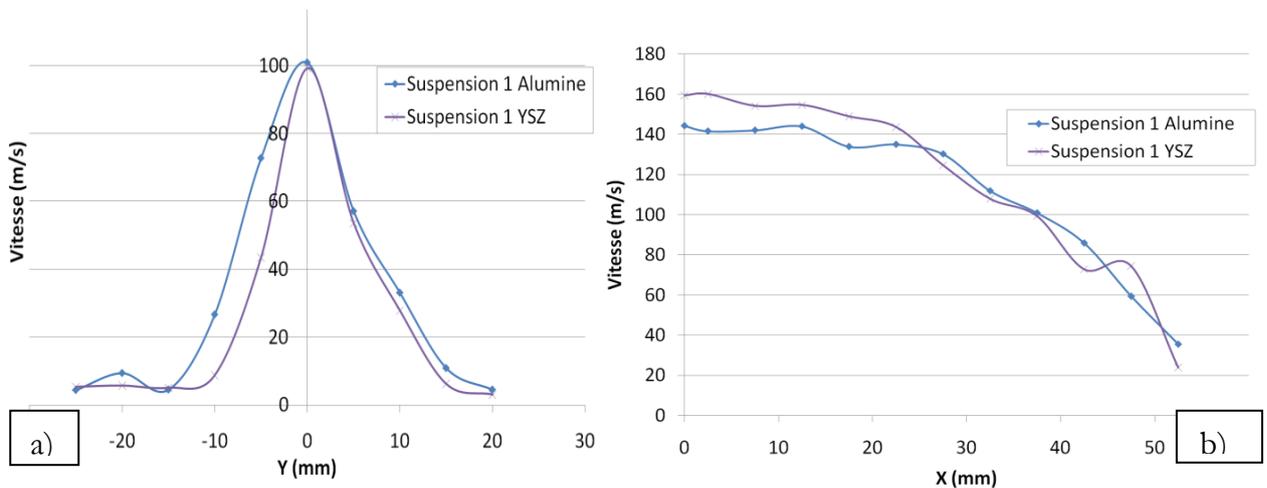


Figure 79 : Profils I0.5 a) transverses à 40 mm et b) axiaux de vitesses pour 2 matériaux de suspension différents à faible GLR

Utiliser deux matériaux différents, dans les gammes de paramètres de suspensions utilisées dans cette étude, mène à des typologies de spray très proches. La Figure 78 et la Figure 79 présentent des profils de vitesse pratiquement identiques. La charge des suspensions et le type de matériau des suspensions n'ont pas d'influence significative sur la vitesse des particules en vol, au moins dans les conditions de projection étudiées.

II 3. Influence du mélange plasmagène sur la vitesse des particules en vol

II 3 a. Influence du mélange plasmagène avec des suspensions alcooliques

Le paragraphe II 2 b de ce chapitre a montré qu'utiliser des solvants alcooliques pour les suspensions conduit à des vitesses de particules en vol bien moindres qu'avec des suspensions aqueuses. L'étude présentée ici cherche à augmenter la vitesse des particules en vol de telles suspensions en variant uniquement le mélange plasmagène. La Figure 80 présente les profils de vitesses et du nombre de réponses avec l'injecteur I0.7, la suspension 2 et un GLR de 0,06.

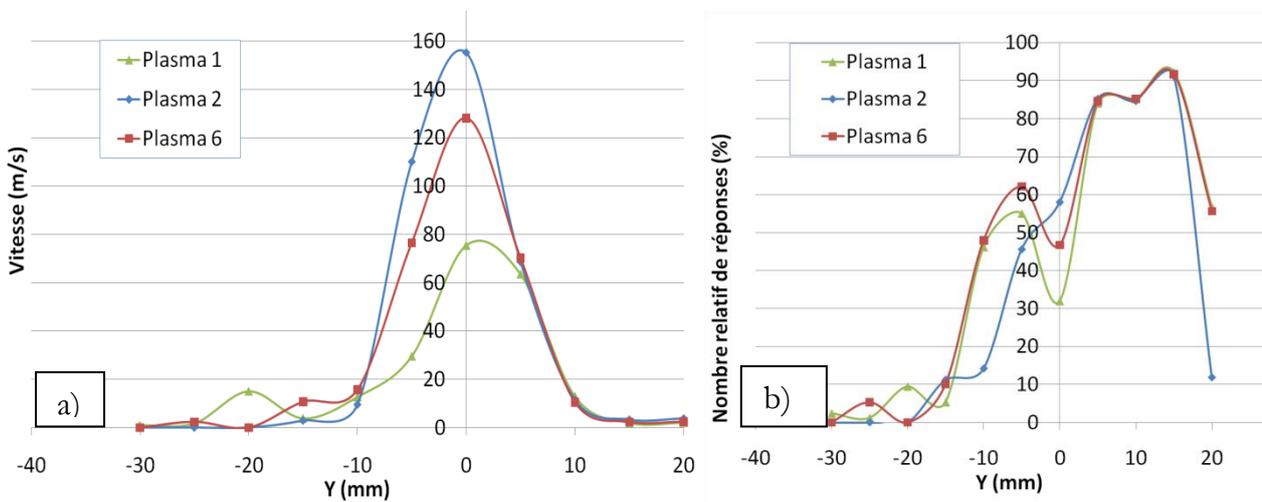


Figure 80 : Profils I0.7 transverses a) de vitesse et b) de réponses issus de suspensions alcooliques pour 3 mélanges plasmagènes

Il apparaît qu'un plasma utilisant de l'hélium avec une forte intensité augmente grandement la vitesse des particules qui passent d'une vitesse de 80 m.s⁻¹ avec un plasma binaire Ar/H₂ à une vitesse de 160 m.s⁻¹ pour un mélange binaire Ar/He à forte intensité. Cependant

même si la vitesse des particules est doublée, la qualité de la pénétration est relativement semblable comme le montre les profils de détection. Pour essayer d'améliorer la qualité de l'injection des gouttes dans le dard, des plasmas de plus faible enthalpie spécifique ont été utilisés comme le présente la Figure 81. Cette fois l'injection est réalisée avec un injecteur I0.5 dans deux conditions de GLR différentes.

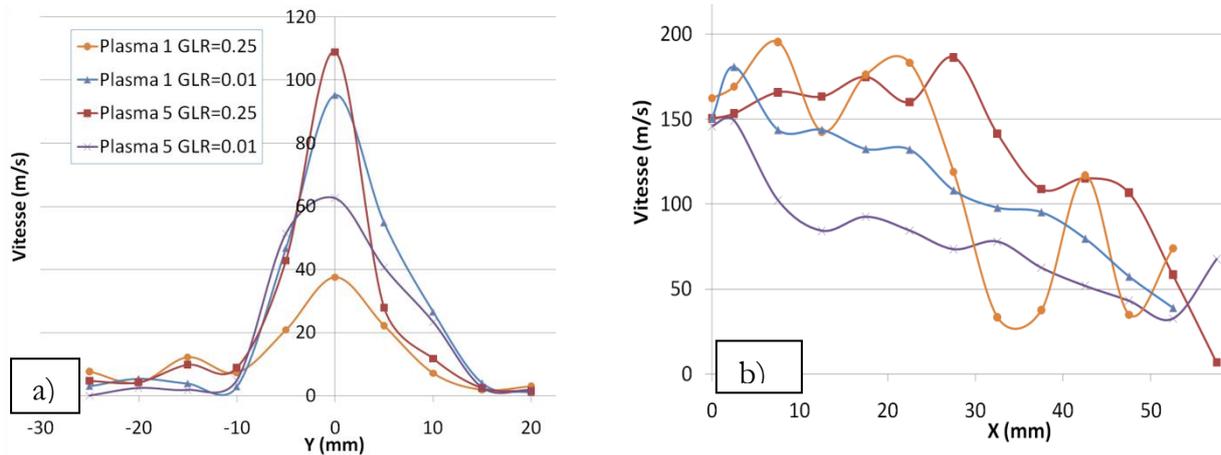


Figure 81 : Profils I0.5 a) transverses à 40 mm et b) axiaux de vitesses pour 2 GLR et 2 mélanges plasmagènes

La Figure 81 et notamment les profils dans l'axe de la torche montrent que pour l'injection d'un GLR de 0,25, le plasma 5 (30Ar-4H₂-500A) permet d'obtenir des vitesses de particules plus hautes que le plasma 1 (30Ar-8H₂-600A). Utiliser un plasma disposant d'une enthalpie spécifique moindre (13.10^6 contre 20.10^6 J.kg⁻¹) semble donc augmenter la vitesse moyenne maximale des particules. A faible GLR c'est la tendance inverse qui est observée. Il faut remarquer cependant que la vitesse des particules reste bien moindre qu'avec l'utilisation de suspensions aqueuses (≈ 180 m.s⁻¹).

II 3 b. Influence du mélange plasmagène avec des suspensions aqueuses

La même étude a été conduite avec des suspensions aqueuses (suspension 1). La Figure 82 présente les profils de vitesse et le nombre relatif de réponses à 40 mm en aval de la torche pour 2 plasmas différents, l'un Ar/H₂ binaire (plasma 1), le second Ar/H₂/He ternaire (plasma 6). L'injecteur I0.7 à faible GLR a été utilisé.

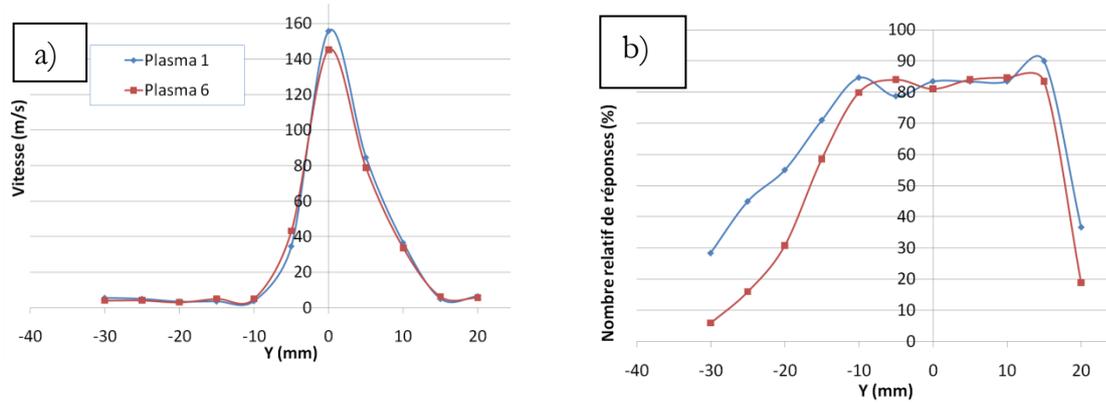


Figure 82 : Profils I0.7 transverses a) de vitesse et b) de réponses issus de suspensions aqueuses pour 2 mélanges plasmagènes

Les vitesses sont similaires ainsi que les profils du nombre de réponses. Pour pousser plus loin cette comparaison, les profils transverses et axiaux des plasmas 1, 2, 3 et 4 ont été tracés avec l'injecteur I0.5 à faible GLR (Figure 83)

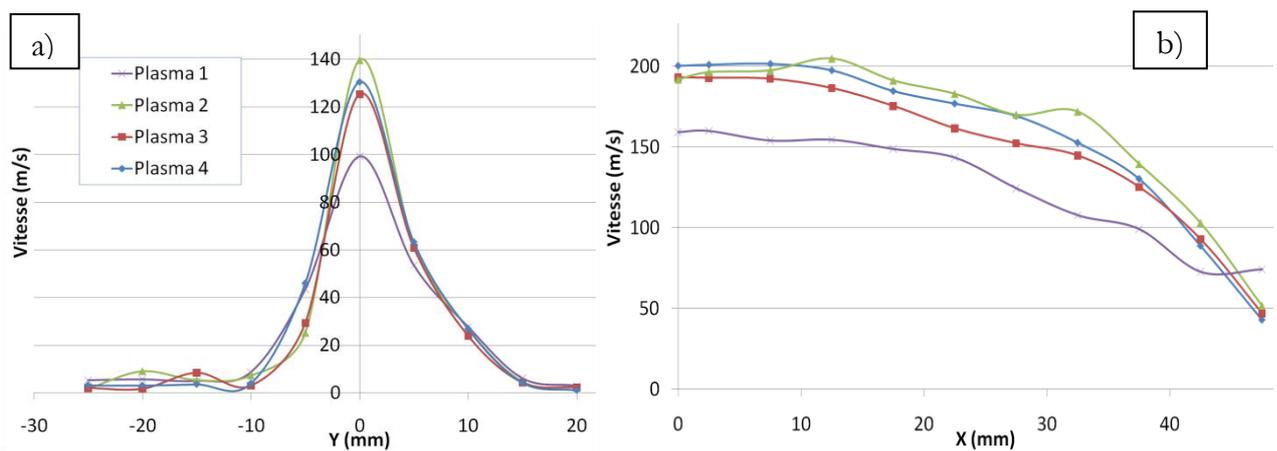


Figure 83 : Profils I0.5 a) transverses à 40 mm et b) axiaux de vitesses issus de suspensions aqueuses pour 4 mélanges plasmagènes

La Figure 83 présente des mesures encore une fois très similaires pour les plasmas 2, 3 et 4. Le plasma 1 présente les vitesses de particules les plus faibles (environ 20% de moins).

Ainsi le plasma 1 semble donner les vitesses de particules en vol les plus faibles (sauf pour des suspensions alcooliques à faible GLR). Les mélanges plasmagènes ternaires ou d'enthalpie moindre semble avoir un meilleur comportement. Cependant aucune tendance franche n'a pu être déterminée par l'influence du plasma, que ce soit avec des suspensions aqueuses ou alcooliques.

II 4. Influence de la distance de projection sur la vitesse des particules en vol

La projection plasma conventionnelle adopte la plupart du temps des distances minimales de projection de l'ordre de 80 mm. Du fait de la faible taille des particules, la projection plasma de suspensions ou de solutions utilise des distances beaucoup plus faibles.

Ce paragraphe s'attache à évaluer la distance de projection sur la vitesse des particules en vol. La Figure 84 présente des profils transverses de vitesse pour l'injection I0.7 à faible GLR et des profils axiaux de vitesse pour l'injection I0.5 à fort GLR avec le plasma 1. Ces deux conditions représentent les meilleurs paramètres d'injection avec des suspensions aqueuses.

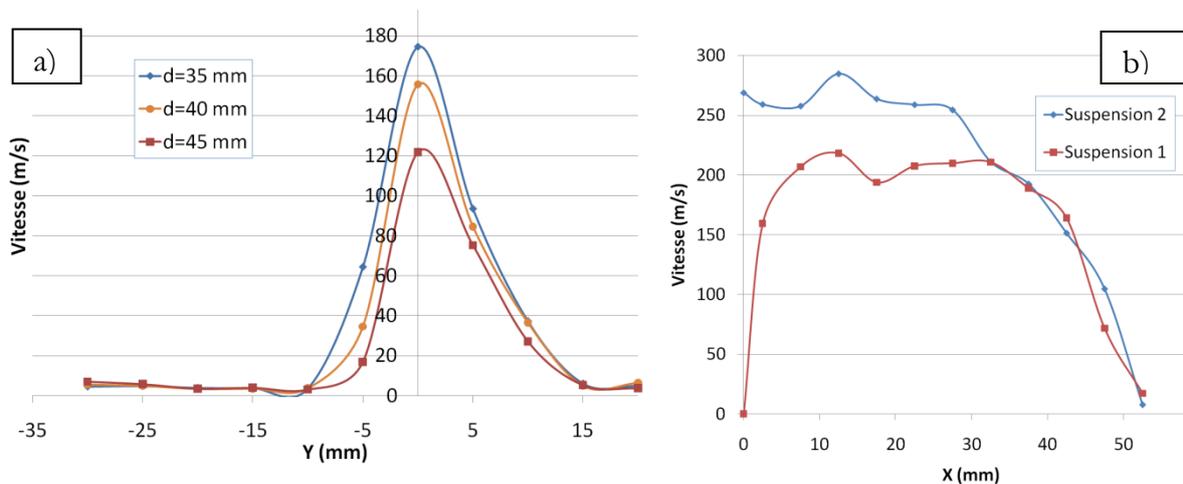


Figure 84 : Profils I0.7 a) transverses à 35, 40 et 45 mm de la suspension 1 et b) axiaux de vitesses I0.5 issus de 2 suspensions aqueuses

La Figure 84 montre que dans de bonnes conditions d'injection, les vitesses de particules en vol sont relativement stables dans les 30 premiers millimètres de projection. Au-delà les particules subissent une décélération très violente passant de 200 m.s⁻¹ à 35 mm à environ 100 m.s⁻¹ à 45 mm dans le cas de l'injection I0.5.

Ces mesures montrent que la distance de projection est un paramètre crucial dans le procédé de projection de suspensions et doit être choisi et contrôlé avec le plus grand soin. Les dépôts élaborés à des distances différentes présenteront des microstructures très différentes selon la distance de projection, comme il sera plus précisément décrit dans la suite de ce manuscrit.

II 5. Validation et limites des mesures de PIV

Les mesures de PIV appliquées à la projection plasma de suspensions et développées dans le cadre de ce travail fournissent des informations précises sur la vitesse des gouttes et des particules. En effet l'incertitude de mesure est réduite puisque la détermination des positions des particules réalisées à partir de deux captures sont elles mêmes très précises. Cependant il est impossible de savoir sur quelles particules les mesures sont effectuées. Hors plasma le système est calibré pour des particules d'une taille micrométrique. Au-delà de cette taille le système parvient tout de même à corrélérer les informations, et en deçà les plus petits objets diffusent plus de lumière et sont également capturés par la caméra. Cependant en dehors des limites prévues par le système de corrélation, les mesures sont certainement moins précises. Ainsi aucun indice ne permet de dire si les mesures sont effectuées sur les plus grosses, les plus fines ou l'ensemble des particules capturées.

Par ailleurs la luminosité du plasma, même filtrée, doit certainement modifier la brillance des objets selon la position sur les deux images et ainsi elle représente peut être également une source d'incertitude. Cependant les mesures de vitesses, que ce soit pour l'injecteur seul ou en condition de projection sont cohérentes et suivent des tendances logiques. Pour encore améliorer la précision du système une méthode simple consisterait à utiliser une caméra d'une meilleure résolution à la place de celle utilisée dans cette étude (1280×1024 pixels soit environ 1 million de pixels). L'utilisation d'une caméra CCD de 14 millions de pixels est en cours d'acquisition par le laboratoire ENISYS de l'institut FEMTO-ST.

Les profils du nombre relatif de réponses sont quant à eux plus délicats à interpréter : en effet un profil non homogène qui présente peu de réponses dans ou sous l'axe du plasma est sans conteste le signe d'une injection de qualité médiocre. Cependant un profil homogène qui donne par exemple un nombre élevé de réponses n'est pas signe d'une bonne injection. Par exemple 80% de réponses signifient que sur 100 images 80 ont donné une réponse dans la zone considérée. Mais aucune indication ne permet de savoir si ces 80 réponses ont été corrélées sur une, cent ou d'avantage de particules. Le même pourcentage de réponses peut avoir été obtenu sur un nombre différent de particules. Cependant les vitesses des particules du nombre de réponses suivent des tendances comparables.

Enfin le dispositif actuel de mesure, au contraire de certains autres systèmes commerciaux ne donne aucune indication sur la température des particules en vol, ou sur leur taille.

La suite de l'étude présente une comparaison des mesures de PIV réalisées précédemment avec des mesures d'AccuraSpray-G3.

II 6. Caractérisation du procédé SPS grâce à l'AccuraSpray : **Comparaison avec la PIV**

Les mesures effectuées grâce au système PIV ont été comparées avec des mesures réalisées grâce à l'AccuraSpray-G3. Le Tableau 17 résume cette comparaison pour l'injecteur I0.5 avec le plasma 1 pour 4 valeurs de GLR et à 40 mm de la torche (suspension 1). Le GLR de 0,03 a été obtenu avec un débit de gaz d'atomisation de 0,5 L/min et un débit de suspension de 20 mL/min et le GLR de 0,07 a été obtenu avec un débit de gaz d'atomisation de 3 L/min et un débit de suspension de 60 mL/min.

Tableau 17 : Comparaison des mesures AccuraSpray-G3 et PIV à 40 mm de la sortie de la buse de la torche (suspension 1/plasma1)

GLR	AccuraSpray-G3		PIV
	Vitesse (m.s ⁻¹)	Température (°c)	Vitesse dans l'axe de la torche (m.s ⁻¹)
0,22	440	2000	210
0,07	420	1870	171
0,03	409	2200	126
0,01	460	2420	113

Le Tableau 17 montre que les mesures en AccuraSpray et en PIV sont très distinctes et suivent des tendances différentes. Les vitesses mesurées en PIV augmentent de 113 m.s⁻¹ à 210 m.s⁻¹ lorsque le GLR augmente lui aussi. Les variations de vitesse de l'AccuraSpray sont de l'ordre de 50 m.s⁻¹ et se situent toutes au-delà de 400 m.s⁻¹. Les mesures de vitesse et de température réalisées avec l'AccuraSpray sur le procédé SPS dans la littérature sont pourtant relativement cohérentes avec celles réalisées dans cette étude [42,81]. Pour continuer la comparaison des mesures des deux techniques le Tableau 18 présente les mesures faites par l'AccuraSpray-G3 et la PIV à 50 mm en aval de la sortie de la torche dans les mêmes conditions que pour celles exposées au Tableau 17.

Tableau 18 : Comparaison des mesures AccuraSpray-G3 et PIV à 50 mm de la buse de la torche

GLR	AccuraSpray-G3		PIV
	Vitesse (m.s ⁻¹)	Température (°c)	Vitesse dans l'axe de la torche (m.s ⁻¹)
0,22	390	2060	41
0,01	430	2300	62

Les mesures de vitesse de l'AccuraSpray à 50 mm de la torche sont très semblables : les particules n'ont que peu décéléré et les températures sont identiques. Les mesures de vitesse réalisées en PIV sont bien plus faibles, comme il a été décrit précédemment. Même en considérant une erreur importante de mesure de l'ordre de 10 % avec le système PIV, on remarque que les gammes de mesures ne se recouvrent pas entre les 2 dispositifs. Les dépôts habituellement réalisés avec une distance de projection supérieure à 45 mm sont particulièrement poreux ($> 30 \text{ %vol}$) et au-delà de 50 mm sont peu cohésifs. Des vitesses et des températures similaires à 40 mm et 50 mm semblent de ce fait peu cohérentes, les dépôts devraient alors présenter des caractéristiques similaires. L'émission plasma rend certainement les mesures dans le dard délicates voire impossible avec les systèmes classiques. De plus la taille très faible des particules limite la détection. Pour des particules de l'ordre du micromètre, les mesures réalisées avec le système PIV semblent donc beaucoup plus fiables et représentent plus fidèlement les phénomènes qui interviennent durant la projection.

II 7. Application de la PIV en condition de projection réelle

Pour évaluer la faisabilité d'un contrôle direct de la projection par PIV, le système de mesure a été appliqué en condition de projection réelle avec un substrat placé à 40 mm de la torche. Ce dernier a une forme parfaitement cylindrique de 130 mm de diamètre pour éviter toute fluctuation du flux de particules dû à des aspérités. Contrairement aux conditions habituelles de projection, la torche est restée fixe par rapport au substrat, afin que la corrélation se fasse sur les mêmes positions. La mesure a donc été réalisée en une vingtaine de secondes sur 100 couples d'images. Une de ces images est donnée à la Figure 85 avec le champ de vecteurs vitesse associé superposé avec l'injecteur IO.5.

La Figure 85 montre qu'à la différence des caractérisations sans substrat, la nappe laser est masquée par le support de la bague dans la zone 1. Les données issues de la mesure dans cette zone ne sont sans doute pas fiables car les particules éclairées le sont par l'émission des particules éclairées par la longueur d'onde correspondant à 532 nm du plasma.

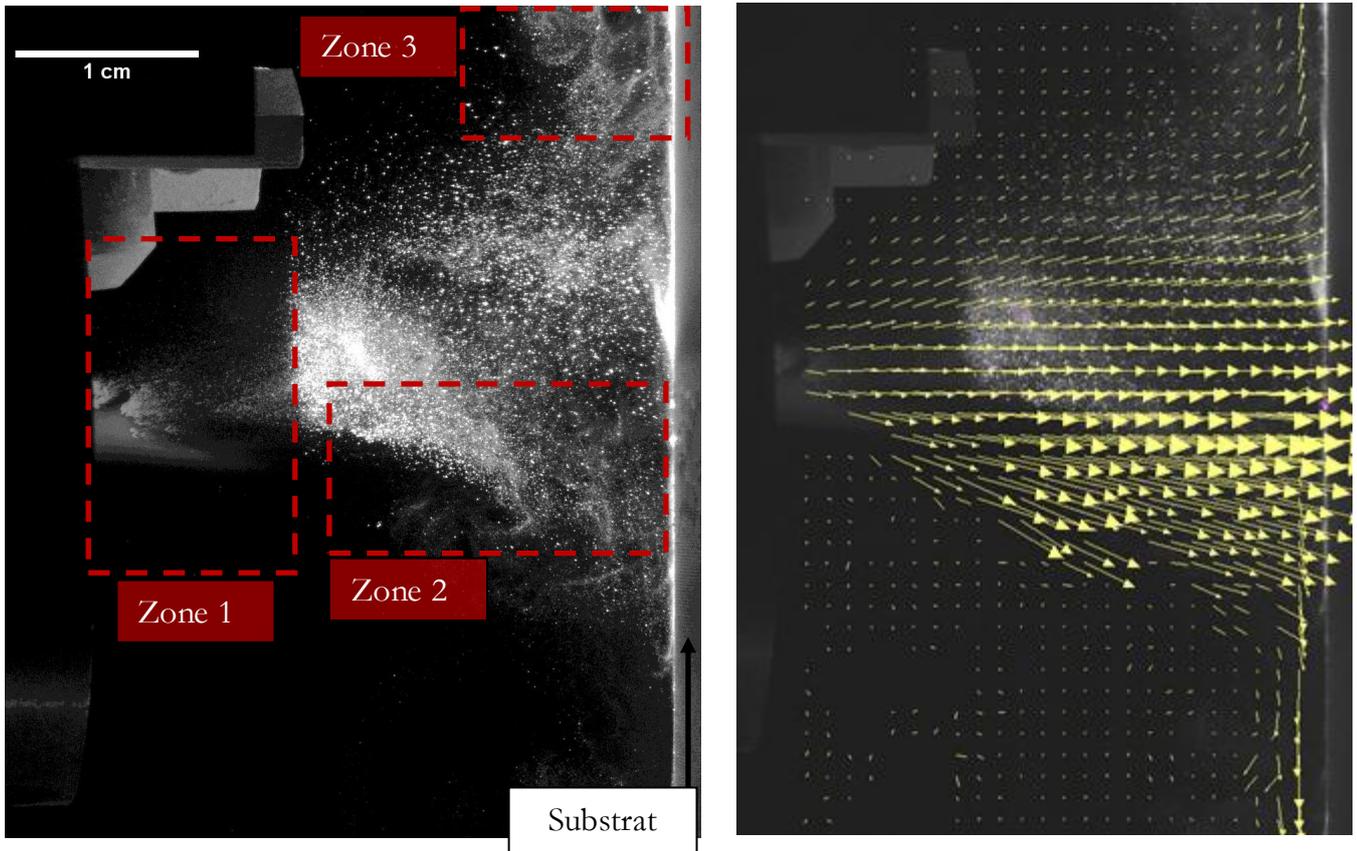


Figure 85 : Captures PIV en condition de projection réelle et champ de vecteurs associé (suspension 1/plasma 1 /GLR 0,01)

De nombreuses particules ou gouttes ne sont donc pas capturées dans cette zone. La zone 2 est la zone dans laquelle les particules ont la plus grande vitesse, au niveau et sous l'axe de la torche. La zone 3 est une zone de fortes turbulences induites par le substrat et les gradients de courants gazeux comportant des vortex et des instabilités de type Kelvin-Helmholtz [92]. Cependant les faibles vitesses et le champ de mesure éloigné de la zone d'observation ne permettent pas de rendre compte de ces perturbations. En zoomant sur cette zone ou avec une caméra de plus haute définition, ce type de phénomène devrait être observable. La Figure 86 présente le champ de vecteurs dessiné avec plus de précision.

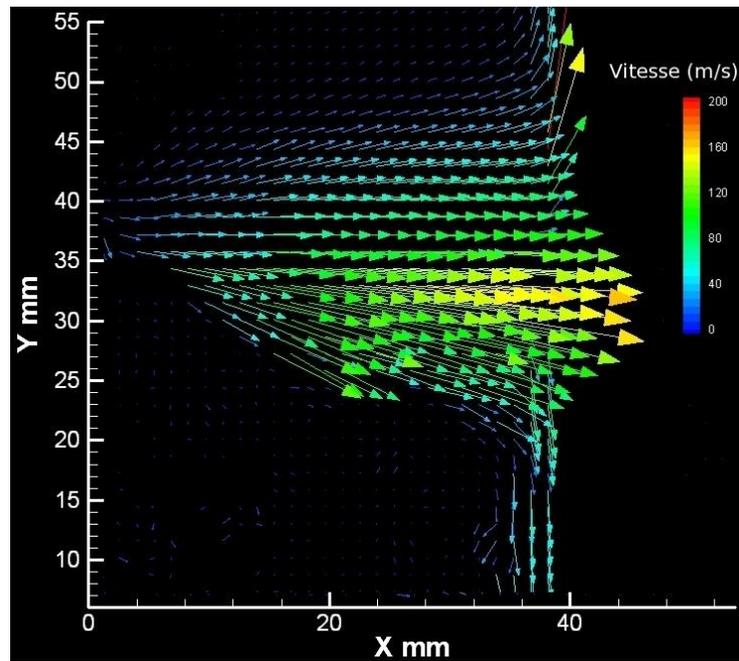


Figure 86 : Champ de vecteurs en condition de projection sur substrat

Les vitesses maximales mesurées sont du même ordre de grandeur dans ces conditions que dans l'étude sans substrat (≈ 120 à 150 m.s^{-1}).

Il est également intéressant de présenter l'aspect du substrat après la projection (Figure 87).



Figure 87 : Aspect du substrat après projection fixe

Trois zones bien distinctes apparaissent : les zones 1, les plus éloignées de l'axe de la torche présentent un dépôt de particules non cohésives et peu adhérentes au substrat. Les zones 2, juste en dessous et au dessus de l'axe de la torche plasma ne présentent pas de dépôt. La zone 3, dans l'axe du plasma présente un dépôt cohérent, adhésif mais fissuré certainement à cause des contraintes thermiques induites par la position fixe de la torche. On peut ainsi penser que les zones 1 sont issues de la collecte de particules qui n'ont pas pénétré dans le plasma et se déposent à faible vitesse sur le substrat. Les zones 2 sont sans doute les endroits où les particules n'ont pas atteint une vitesse suffisante pour se déposer et sont chassées par les vitesses importantes des gaz du plasma. On peut également penser que ces zones sont l'endroit où les turbulences sont telles que rien n'adhère au substrat. La zone 3 est la zone où les particules ont les vitesses les plus importantes et sont le mieux traitées. Elles adhèrent par conséquent au substrat et entre elles. La position fixe du plasma a par ailleurs engendré une refusion ou un refritage des particules qui doivent former un dépôt particulièrement dense et fissuré, comme déjà décrit dans une étude précédente [87]. Les essais en présence d'un substrat sont encourageants pour la suite. Ils devraient permettre de mieux comprendre comment se constitue le dépôt et l'importance des paramètres vitesse, taille des particules, températures sur l'empilement de la matière.

III) Conclusion

Pour mieux maîtriser le procédé de projection plasma de suspensions développé au laboratoire, la fiabilisation ainsi que la caractérisation de l'injection des suspensions se sont révélées être des étapes indispensables. L'étude menée et décrite dans ce chapitre basée principalement sur la mesure des tailles des gouttes injectées ainsi que sur la mesure de leurs vitesses a conduit dans un premier temps à rendre l'amenée de liquide plus régulière par l'utilisation d'un système de suspensions pressurisées. Les résultats successifs ont conduit à la conception de plusieurs générations d'injecteurs permettant de produire des caractéristiques de gouttes variées. Les caractéristiques des sprays (tailles et vitesses des gouttes) sont particulièrement influencées par la configuration d'injection combinée au nombre GLR et dans une moindre mesure à la nature des liquides de suspensions. La dernière génération utilisant un mélange interne de type I0.5 est de géométrie robuste et permet à la fois une bonne reproductibilité des résultats ainsi qu'une large gamme de sprays ou de jets.

Le diagnostic par système PIV adapté à la projection plasma a également permis de caractériser et de comparer de nombreux paramètres liés à l'injection des suspensions et de connaître les paramètres opératoires pour l'obtention de vitesses de particules optimales. L'influence de la typologie de l'injection, de la géométrie de l'injecteur, du rapport massique

des débits de suspension et de gaz d'atomisation, du solvant et de la viscosité des suspensions, de l'angle d'injection ainsi que de la charge et du type de matériau ont chacun pu être évalué par cette méthode. Les vitesses les plus élevées (environ 200 m/s) ont été obtenues avec l'injecteur I0.5, à fort GLR, pour une suspension aqueuse, avec un angle droit d'injection et pour une viscosité élevée des suspensions. La charge, dans les gammes utilisée (10 %m et 20 %m) n'a quant à elle pas d'effet sur la vitesse des particules tout comme le type de matériau utilisé (YSZ et Al₂O₃ pour une granulométrie similaire). L'étude a permis d'accélérer les particules en vol issues de suspensions alcooliques en jouant sur les paramètres du mélange plasmagène : les plasmas les moins enthalpiques engendrent les vitesses moyennes de particules les plus élevées. La même étude menée sur les particules issues de suspensions aqueuses n'a quant à elle pas permis de discriminer de manière indiscutable les meilleurs paramètres plasma. En outre les mesures soulignent une très forte décélération des particules après les 30 premiers millimètres en aval de la torche. La distance de projection est donc un paramètre crucial en projection de suspensions et doit être contrôlée avec le plus grand soin.

Ce travail a également permis de mener une comparaison entre les mesures obtenues avec le système PIV développé ici et celles obtenues avec un procédé commercial, l'AccuraSpray-G3. Les mesures diffèrent de telles manières que la fiabilité des mesures réalisées avec l'AccuraSpray-G3 peut être remise en question, pour des particules micrométriques à la distance de mesure choisie.

Enfin ce chapitre conclut sur la faisabilité d'un diagnostic éventuel in-situ par le procédé de mesure PIV utilisé en condition de projection avec un substrat. Ce dernier se révèle un excellent outil dans les conditions de projection utilisées, et permet un contrôle précis et une compréhension poussée des phénomènes intervenant dans le procédé de projection de suspensions.

Chapitre IV

Réalisation de cellules SOFC par projection plasma de suspensions

Les informations recueillies au chapitre précédent ont permis une meilleure compréhension du procédé de projection plasma de suspensions tel que développé au sein du laboratoire. Fort de cette étude, les couches du cœur de pile à combustible à oxyde solide ont été élaborées dans l'objectif d'atteindre les caractéristiques recherchées pour l'application visée. Pour ce faire, les paramètres de projection ont donc été étudiés et ajustés et font l'objet de la description de ce chapitre. Les variables de projection optimisées ont ensuite servi à constituer l'empilement de la cellule complète sur support métallique dense et poreux.

I) L'électrode à hydrogène

Comme précisé au chapitre I, cette électrode doit répondre à plusieurs spécifications : avoir un taux de porosité élevé de 30 % en volume après réduction du NiO, une faible épaisseur pour diminuer les résistances ioniques et électroniques (environ 40 μm) et une percolation des phases Ni et YSZ.

I 1. Optimisation des paramètres de projection pour l'anode

Le chapitre III a montré que les particules en vol issues de suspensions aqueuses étaient beaucoup plus rapides que les particules issues des suspensions alcooliques pour les mêmes paramètres plasma. La Figure 88 et la Figure 89 présentent des dépôts YSZ/NiO issus respectivement des suspensions 4 et 5.

Chaque revêtement a été élaboré avec le plasma 1, une vitesse linéaire du substrat de 100 m/min placé sur un support rotatif et un pas de torche de 0,25 mm, cette dernière venant balayer le porte-substrat. Ces conditions sont le mode opératoire standard utilisé dans l'élaboration des dépôts. Ici l'injecteur I1 pour un GLR de 0,3 a été employé.

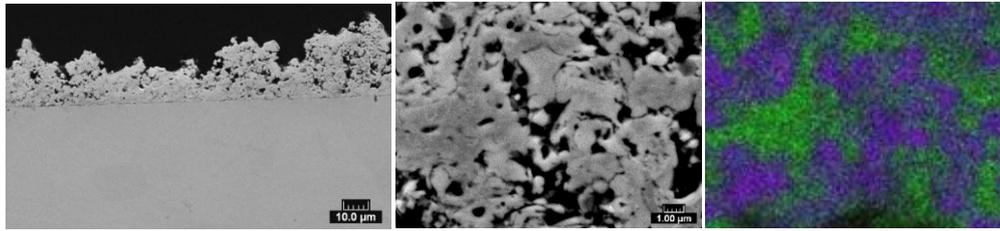


Figure 88 : Dépôts NiO/YSZ issus de la suspension aqueuse 4 avec une distance de projection de 40 mm avec l'analyse EDS des constituants (NiO vert, YSZ violet)

Les dépôts issus d'une suspension aqueuse sont relativement denses avec une porosité de 15 %vol environ. Par ailleurs la rugosité de surface semble trop importante pour un empilement. La microstructure est fine avec un mélange intime de chaque phase au sein du dépôt.

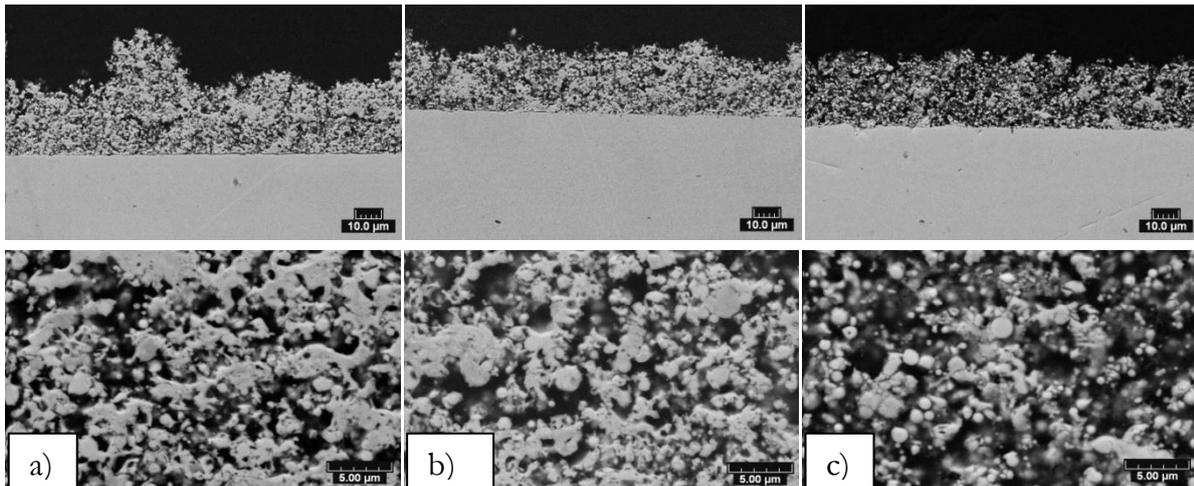


Figure 89 : Dépôts NiO/YSZ issus de suspensions alcooliques 6 avec une distance de projection de a) 40 mm et b) 45 mm et c) 60 mm

Les deux figures précédentes montrent une très forte influence de la nature des suspensions et de la distance de projection. Les dépôts issus d'une suspension alcoolique sont plus poreux (≈ 40 %vol) avec une microstructure également très fine. Augmenter la distance de projection de 40 à 45 mm rend les dépôts plus homogènes en épaisseur. 60 mm est une distance trop importante puisque les dépôts ne sont pratiquement plus cohésifs. Une grande partie des particules a atteint le substrat à l'état solide. C'est pourquoi la Figure 89 c) montre une forte proportion de particules sphériques et non cohérentes au reste du dépôt.

En se basant sur les résultats présentés précédemment, un plan d'expériences de type Taguchi a été retenu pour optimiser les conditions de projection [93,94]. L'intérêt des plans d'expériences est double : ils permettent d'évaluer de manière quantitative l'influence des

paramètres et leurs interactions sur la réponse et ils autorisent une diminution considérable du nombre d'essais par l'utilisation d'un plan fractionnaire. Cependant, comme il a déjà été démontré dans certaines autres études, et par soucis de reproductibilité, les plans d'expérience en projection thermique sont à utiliser avec précaution. C'est un plan complet qui a donc été utilisé ici afin de fiabiliser les résultats et de quantifier l'ensemble des interactions [95]. C'est pourquoi, afin de limiter les expériences, le nombre de paramètres et leurs niveaux ont été restreints à 3 paramètres à 2 niveaux chacun et aucune combinaison n'a ainsi été omise. 2^3 soit 8 expériences ont donc été réalisées pour dans cette étude. Le format d'un tel plan complet est donné au Tableau 19.

Tableau 19 : Format d'un plan d'expérience complet de 3 paramètres à 2 niveaux

N° Exp	Paramètre A	Paramètre B	Paramètre C
1	1	1	1
2	1	1	2
3	1	2	1
4	1	2	2
5	2	1	1
6	2	1	2
7	2	2	1
8	2	2	2

Les réponses sans et avec interaction s'écrivent respectivement :

$$Y1 = M + E (Ai) + E (Bi) + E (Ci)$$

$$Y2 = M + E (Ai) + E (Bi) + E (Ci) + I (Ai Bi) + I (Ai Ci) + I (Bi Ci)$$

Avec

Y~ : réponse calculée

M : moyenne

E : effets

I : interactions

Les résidus di sont la différence entre la réponse estimée par le plan et la réponse réelle.

Trois paramètres ont été identifiés comme étant particulièrement influents : le choix du solvant qui règle la tension de surface de la suspension et la fragmentation des gouttes à l'approche du plasma, le débit de gaz d'atomisation qui règle le type de jet (jet liquide continu ou spray) et influe également sur le refroidissement de la plume plasma et la distance de projection qui agit sur la porosité et l'épaisseur du dépôt. La réponse fournie et étudiée par le plan est le taux volumique de porosité évaluée par traitement d'images sur les

échantillons brut de projection. Le Tableau 20 donne le plan d'expérience étudié avec Y le taux de porosité expérimental, Y1 la réponse du plan sans interaction, d1 les résidus du plan sans interaction et Y2 la réponse du plan en prenant en compte les interactions secondaires avec d2 les résidus correspondants. Les dépôts ont été réalisés avec l'injecteur I0.7 ce qui explique des taux de porosité moindres comparés à ceux trouvés précédemment.

Tableau 20 : Etude de la porosité des couches YSZ/NiO par plan d'expérience

N° exp	Solvant	dproj (mm)	dAr (L/min)	Y (%vol poro exp)	Y1 (%vol porosité)	d1 (%vol porosité)	Y2 (%vol porosité)	d2 (%vol porosité)
1	EtOH	40	2	19	21,5	2,6	16,7	-2,2
2	EtOH	40	6	32	30,7	-1,3	33,3	1,3
3	EtOH	45	2	24	29,3	5,3	26,1	2,1
4	EtOH	45	6	45	38,5	-6,5	43,9	-1,1
5	H2O	40	2	11,5	8,3	-3,2	13,7	2,2
6	H2O	40	6	15,5	17,5	1,8	14,3	-1,4
7	H2O	45	2	20,5	16,1	-4,6	18,7	-2
8	H2O	45	6	19,5	25,3	5,8	20,5	1

La réponse Y1 génère des résidus qui sont d'ores et déjà faibles car $|d_{max}| = 6.5 \%$. La réponse Y1 peut s'écrire de la manière suivante :

$$Y_1 \% \text{poro} = 23,4 + E_{\text{solvant}}((\text{EtOH}) + 6,6 ; (\text{H}_2\text{O}) - 6,6) + E_{d_{Ar}}((2) - 4,6 ; (6) + 4,6) + E_{d_{proj}}((40) - 3,9 ; (45) + 3,9)$$

En tenant compte des interactions secondaires la réponse Y2 se rapproche encore plus du taux réel de porosité et les résidus secondaires sont de l'ordre de l'erreur de mesure puisque $|d_{max}| = 2,2 \%$. La réponse Y2 s'écrit :

$$\begin{aligned}
 Y_2 = 23,4 &+ E_{\text{solvant}}((\text{EtOH}) + 6,6 ; (\text{H}_2\text{O}) - 6,6) + E_{d_{Ar}}((2) - 4,6 ; (6) + 4,6) \\
 &+ E_{d_{proj}}((40) - 3,9 ; (45) + 3,9) + I_{\text{Solvant}} \begin{matrix} & d_{proj} & & \\ & 40 & 45 & \\ \text{H}_2\text{O} & -0,6 & 0,6 & \\ \text{EtOH} & 0,6 & -0,6 & \end{matrix} \\
 &+ I_{\text{Solvant}} \begin{matrix} & d_{Ar} & & \\ & 2 & 6 & \\ \text{H}_2\text{O} & -3,9 & 3,9 & \\ \text{EtOH} & 3,9 & -3,9 & \end{matrix} + I_{d_{Ar}} \begin{matrix} & d_{proj} & & \\ & 40 & 45 & \\ 2 & -0,35 & 0,35 & \\ 6 & 0,35 & -0,35 & \end{matrix}
 \end{aligned}$$

L'équation qui régit la porosité Y2 des dépôts YSZ/NiO montre que le facteur le plus influent est le solvant avec une différence de 12 %vol entre chaque niveau de paramètre, puis vient le débit d'argon avec 10 %vol entre 2 et 6 L/min suivi finalement de la distance de projection avec 8 %vol entre 40 et 45 mm et de l'interaction entre le gaz d'atomisation et la nature des suspensions (ce qui met en évidence l'importance du type de spray injecté). Au vu des résultats obtenus pour l'électrode à hydrogène ce sont les conditions de l'expérience 3 qui ont été retenues pour la suite de l'étude puisque ces paramètres sont un bon compromis en termes de porosité (25 %vol avant réduction), de rugosité de surface, de cohésion et d'accroche.

12. Caractérisation de la couche anodique

Les conditions de projection retenues au Tableau 20 mènent à la microstructure après réduction de l'oxyde de nickel de la Figure 90. Les constituants sont mélangés intimement et le dépôt présente une densité importante de points triples.

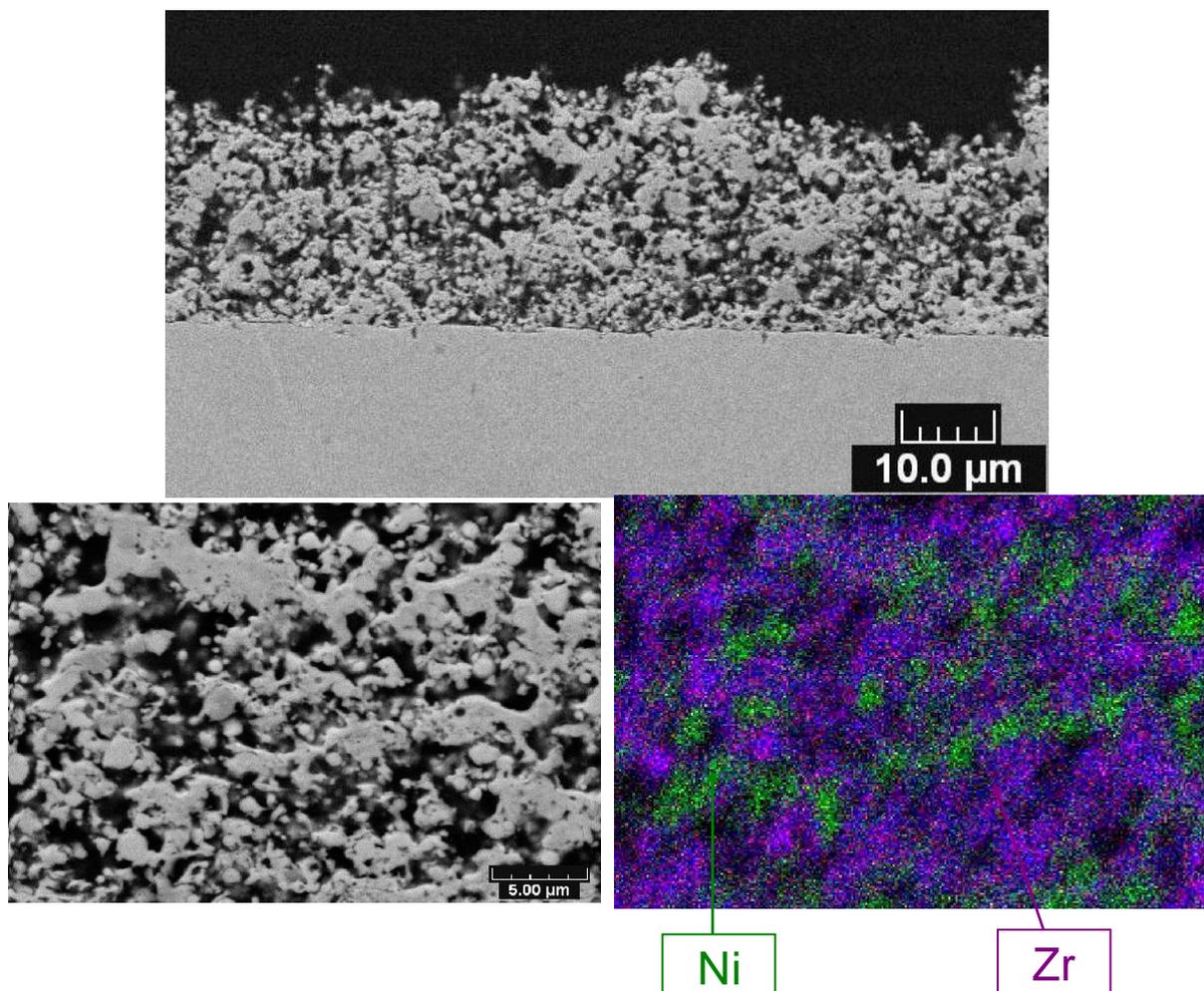


Figure 90 : Aspect d'une coupe polie d'un échantillon de Ni-YSZ et distribution des constituants

Les dépôts ont été traités à 800°C en milieu réducteur (H₂ 5%vol) pendant 2 heures. Les analyses par diffraction des rayons X sont présentées à la figure suivante.

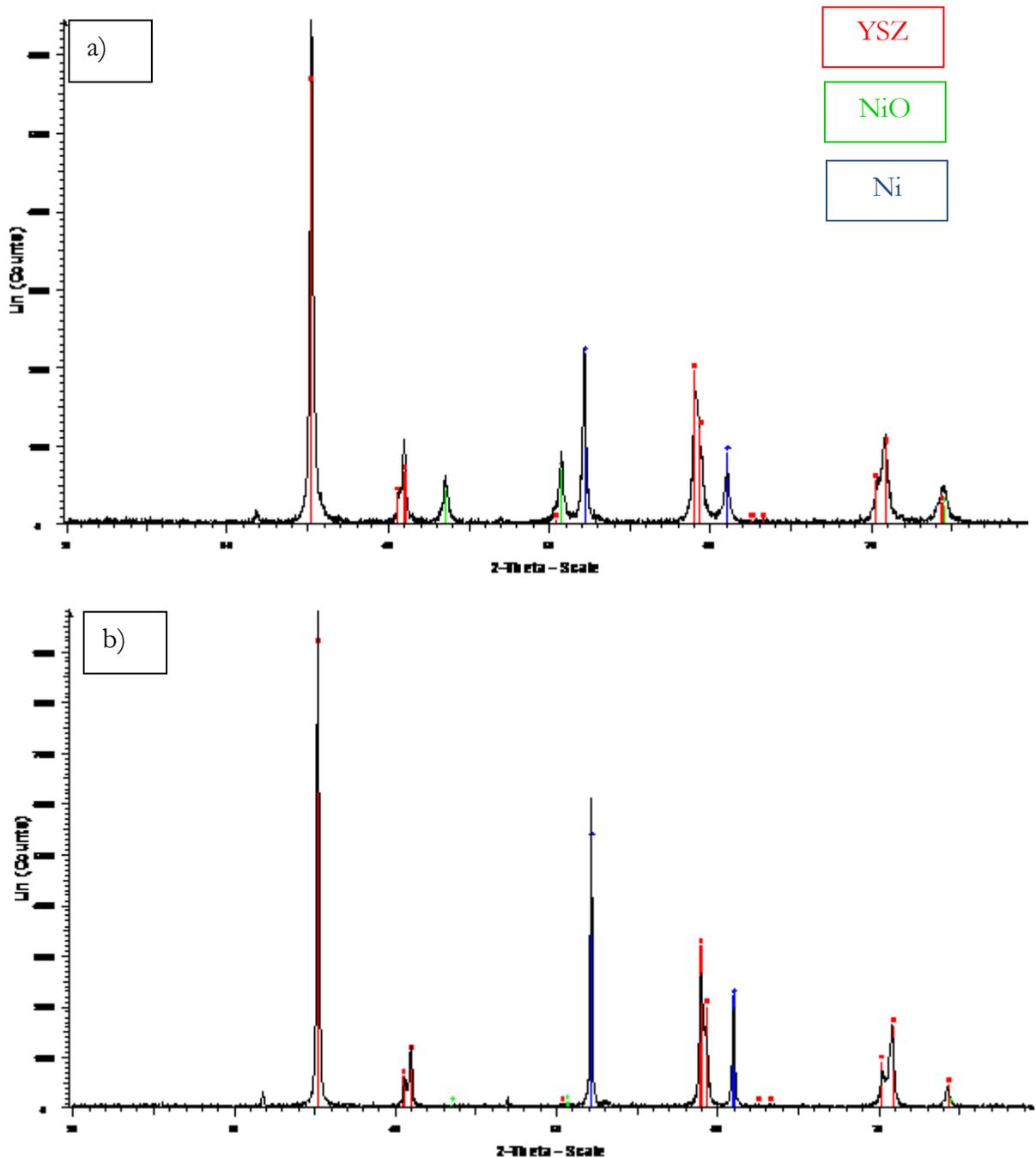


Figure 91 : Analyses DRX des dépôts projetés a) avant et b) après traitement de réduction à 800°C sous milieu réducteur

La Figure 91 montre que le dépôt projeté sans traitement comporte déjà une grande part de nickel métallique. Après traitement plus aucune trace d'oxyde de nickel n'est décelable. Par ailleurs les tests de conductivité à température ambiante montrent que les dépôts sont électriquement conducteurs.

II) L'électrode à oxygène

Comme précédemment décrit le matériau de base de cette électrode est un nickelate de lanthane La_2NiO_4 à conduction mixte. Les caractéristiques visées sont semblables à l'électrode à hydrogène : une porosité de 30 %vol avec une épaisseur de 40 à 50 μm . Le matériau étant ioniquement et électroniquement actif à haute température c'est le seul qui sera utilisé pour élaborer cette électrode.

II 1. Optimisation des paramètres de projection pour la cathode

Des suspensions aqueuses et des suspensions à base d'éthanol dont les formulations ont été établies précédemment ont été projetées (suspensions 6 et 7). Les paramètres de projection suivants ont été fixés : distance de projection (40 mm), nombre de venturis refroidisseurs (2), plasma 1 tandis que l'effet du solvant des suspensions (éthanol ou eau) ainsi que les débits des fluides d'injection ont été étudiés. L'injecteur I0.5 a systématiquement été utilisé dans l'élaboration de l'électrode à oxygène.

Comme le montre la Figure 92, utiliser une suspension à base d'éthanol conduit à des dépôts peu cohésifs et peu épais avec des rendements de projection très faibles. Utiliser une suspension aqueuse donne des dépôts plus homogènes en épaisseur bien que présentant ponctuellement une structure dendritique, certainement engendrée par des effets d'ombrage.

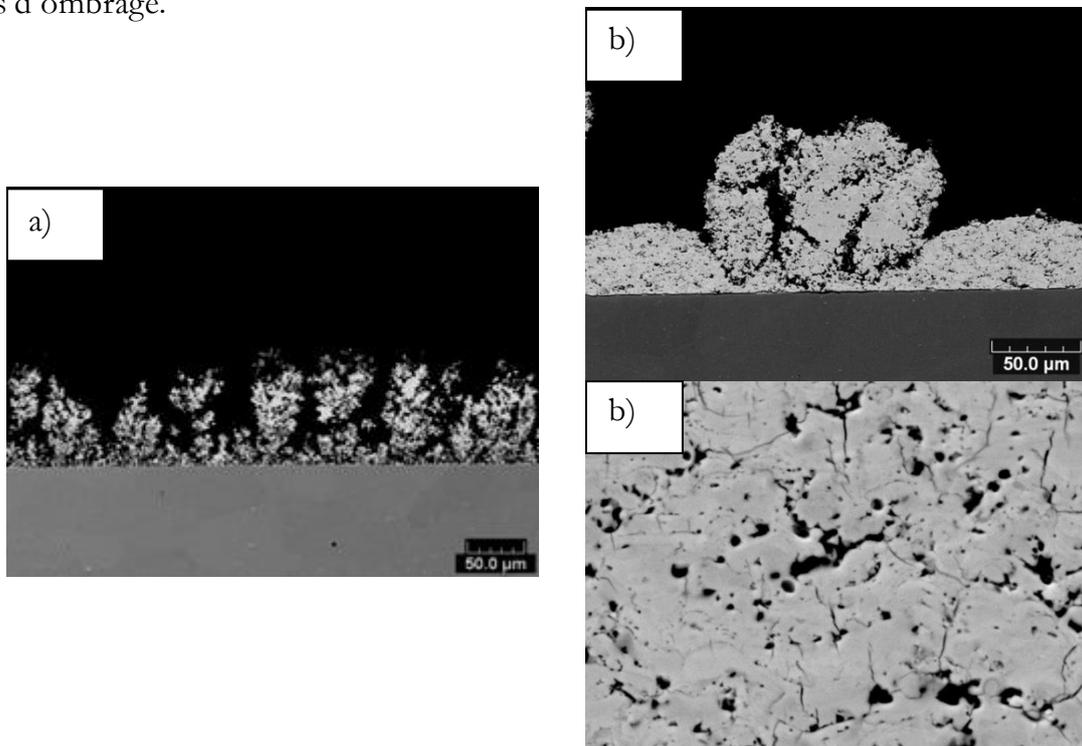


Figure 92 : Dépôts La_2NiO_4 sur métal dense pour une projection à base de suspension a) alcoolique et b) aqueuse

Une des explications aux effets d'ombrage est peut être à rapprocher d'un défaut de dispersion de la suspension. Un GLR de 0,4 obtenu pour un débit liquide de 15 mL/min et un débit de gaz de 4L/min favorise des dépôts très minces et certainement trop denses. Augmenter le débit de suspension à 25 mL/min combiné avec un faible débit de gaz d'atomisation (1 L/min) c'est-à-dire un GLR de 0,06 augmente le rendement du dépôt et sa porosité qui avoisine 30 %vol (Figure 93), ce qui devrait être plus favorable pour le fonctionnement de l'électrode. Par ailleurs augmenter la distance de projection à 50 mm tend à améliorer nettement l'homogénéité en épaisseur des dépôts.

Les meilleures conditions pour élaborer l'électrode à oxygène à base d'un matériau La_2NiO_4 sont donc obtenues à faible GLR à base de suspension aqueuse pour une distance de projection de 50 mm.

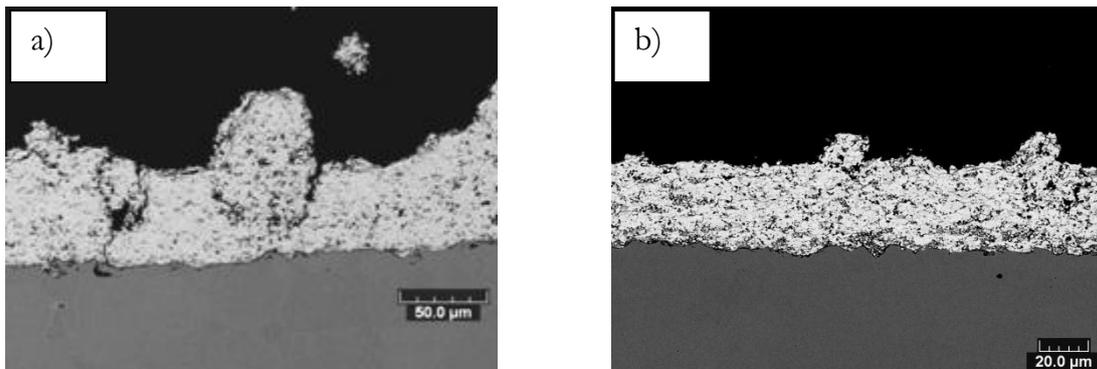


Figure 93 : Dépôts La_2NiO_4 sur métal dense pour une projection à base de suspensions aqueuses avec un GLR de 0,06 pour a) une distance de projection de 40 mm et b) 50 mm

II 2. Caractérisation des dépôts cathodiques

La poudre La_2NiO_4 mise en suspension présente une phase unique parfaitement cristallisée (Figure 94).

La Figure 95 présente une analyse par diffraction des rayons X obtenue sur un dépôt réalisé à partir d'une suspension aqueuse. Les phases identifiées sont celles de La_2NiO_4 et La_2O_3 ce qui traduit une décomposition du précurseur au cours de la projection thermique.

Le dépôt réalisé à partir d'une suspension à base d'alcool présente une toute autre cristallisation (Figure 96). Ce dépôt est constitué d'une phase amorphe et de phases La_2NiO_4 et La_2O_3 ce qui traduit d'une part un traitement thermique différent du précédent et d'autre part une décomposition du précurseur au cours de la projection thermique.

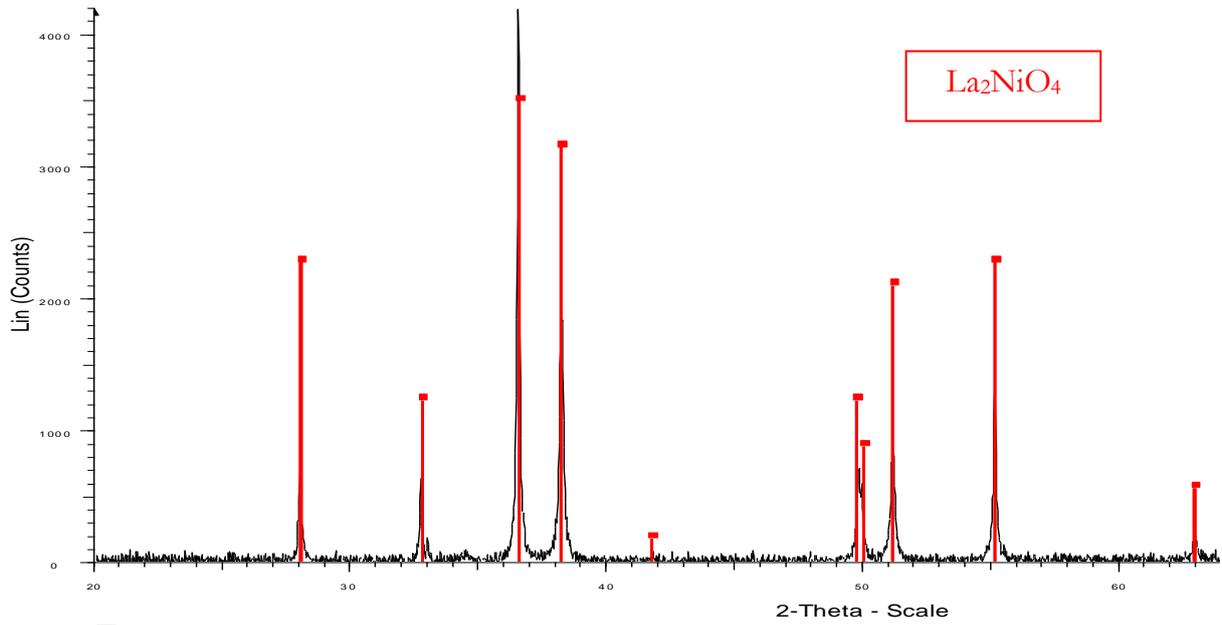


Figure 94 : Diffractogramme de la poudre La_2NiO_4 reçue

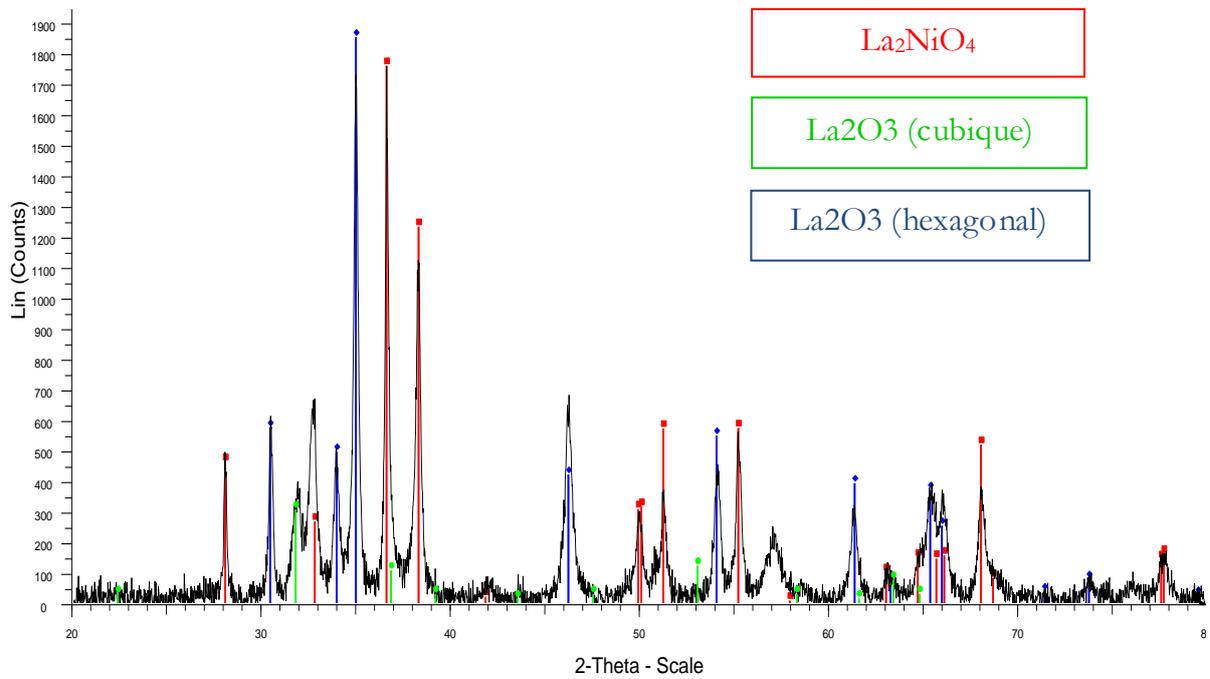


Figure 95 : Diffractogramme d'un dépôt réalisé à partir d'une suspension aqueuse de La_2NiO_4

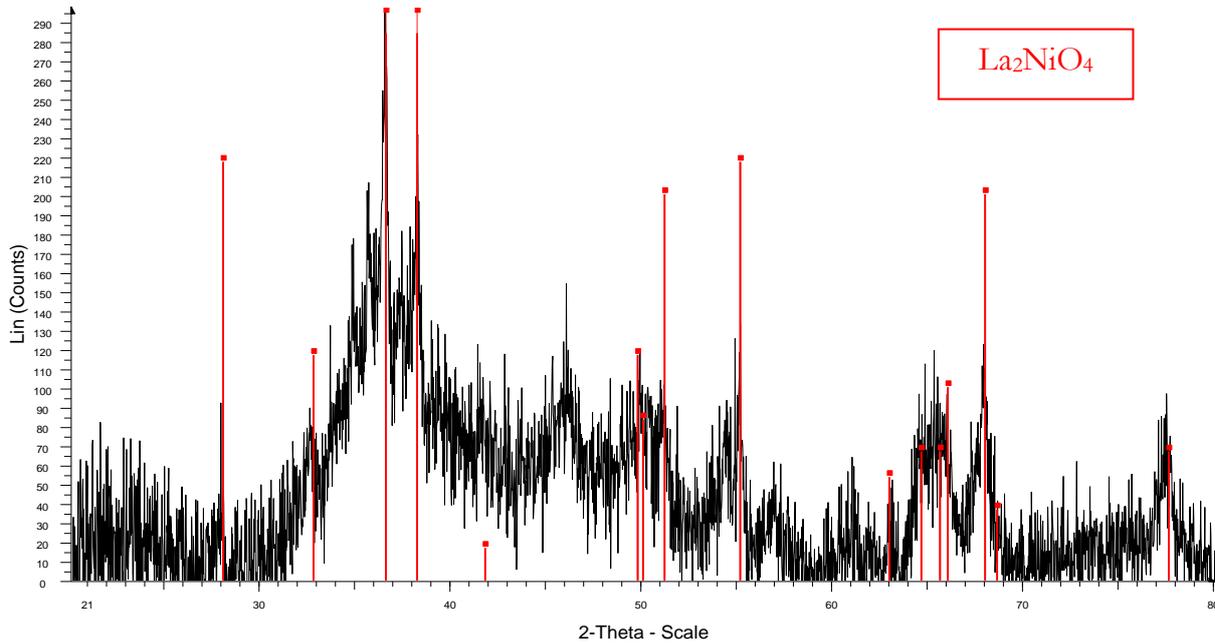


Figure 96 : Diffractogramme d'un dépôt réalisé à partir d'une suspension alcoolique de La_2NiO_4

Les revêtements bruts de projection présentent donc tous une décomposition du matériau précurseur La_2NiO_4 . Afin de recouvrir la phase recherchée un traitement thermique de 1 heure à 900°C est réalisé avec des rampes thermiques de 2 K/min . Ce traitement a été choisi car il correspond à la température de traitement des verres de scellement des empilements. Le cœur de pile est quoi qu'il en soit soumis à ce traitement.

Le dépôt ainsi traité présente une porosité de 15% en volume déterminée par analyse d'images comme le montre la Figure 97 et il est constitué très majoritairement de la phase cristallisée La_2NiO_4 (Figure 98).

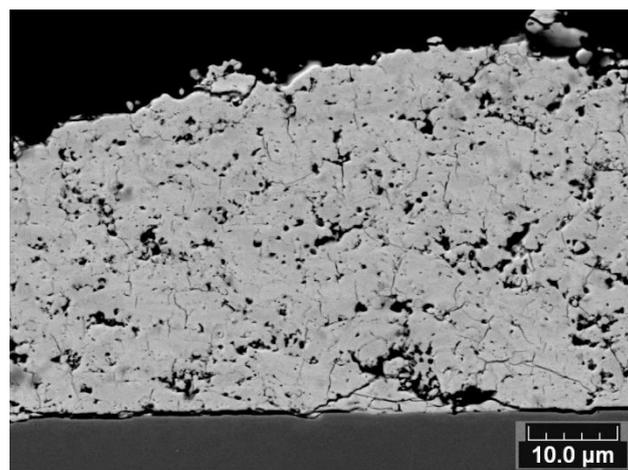


Figure 97 : Observation d'une coupe polie d'un dépôt réalisé à partir d'une suspension aqueuse de La_2NiO_4 traité thermiquement à 900°C pendant 1 heure

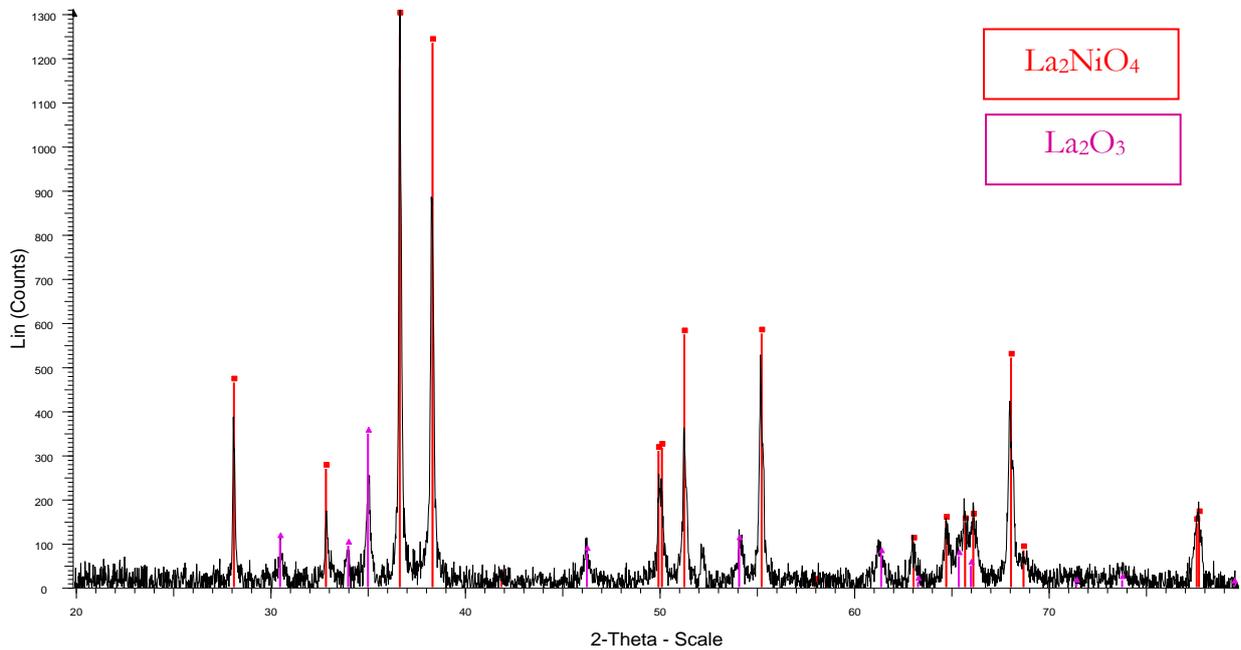


Figure 98 : Diffractogramme d'un dépôt réalisé à partir d'une suspension aqueuse de La_2NiO_4 traité thermiquement à 900°C pendant 1 heure

Trois dépôts La_2NiO_4 sur supports métalliques denses K41X ont été testés en résistivité après un traitement thermique de 900°C pendant une heure. Une force de 5 N/cm^2 de la grille de courant a été appliquée sur les échantillons à une température de 800°C . Le courant imposé pendant le test est de $0,5 \text{ A/cm}^2$ avec un débit d'air de 50 mL/min et une humidité ambiante. Les résultats du test sont présentés à la Figure 99. Les deux dépôts issus d'une suspensions aqueuse ont été élaborés dans les mêmes conditions et ont été testés pour évaluer la reproductibilité de la mesure.

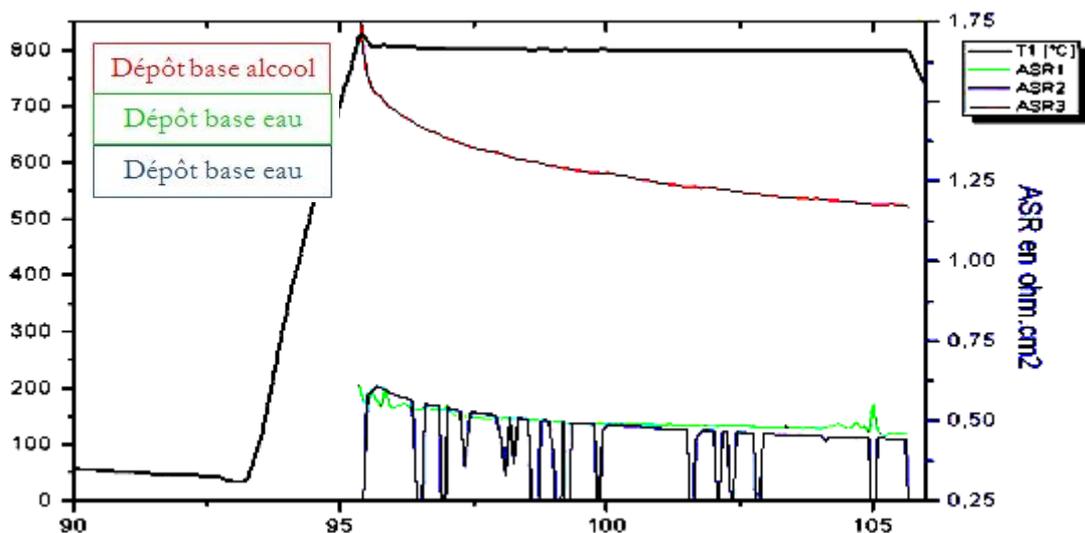


Figure 99 : test de résistivité de 3 dépôts de La_2NiO_4

Les dépôts ont subi durant ce test 3 cycles thermiques. Les deux premiers cycles ont été menés durant le test mais n'ont pas abouti à une mesure à cause de problèmes de contacts électriques inhérents à la mesure. La Figure 99 montre que les deux dépôts base eau conduisent à une résistance finale du support dense, de l'interface et du dépôt lui-même de $450 \text{ m}\Omega.\text{cm}^2$. Au cours du test on peut remarquer que la résistance diminue avec le temps. Ceci peut peut-être s'expliquer par une diminution de la porosité au sein du dépôt ou bien une amélioration du contact électrode-substrat. Les recommandations en termes de résistivité pour la cellule complète préconisent une résistance de la cellule complète de 2 à 3 ohms. Une telle résistivité pour ces parties de cellule est donc tout à fait correcte. La Figure 100 présente un dépôt après les trois cycles thermiques en question.

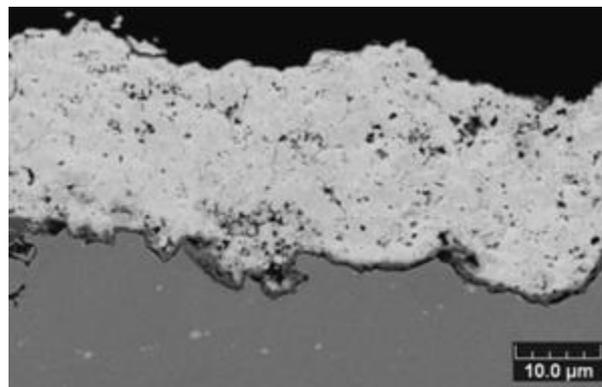


Figure 100 : Micrographie d'un dépôt La_2NiO_4 base eau après test

Le dépôt La_2NiO_4 est toujours cohésif et la porosité semble en effet avoir légèrement diminué. Une couche d'oxyde est observable à l'interface entre le substrat et le dépôt.

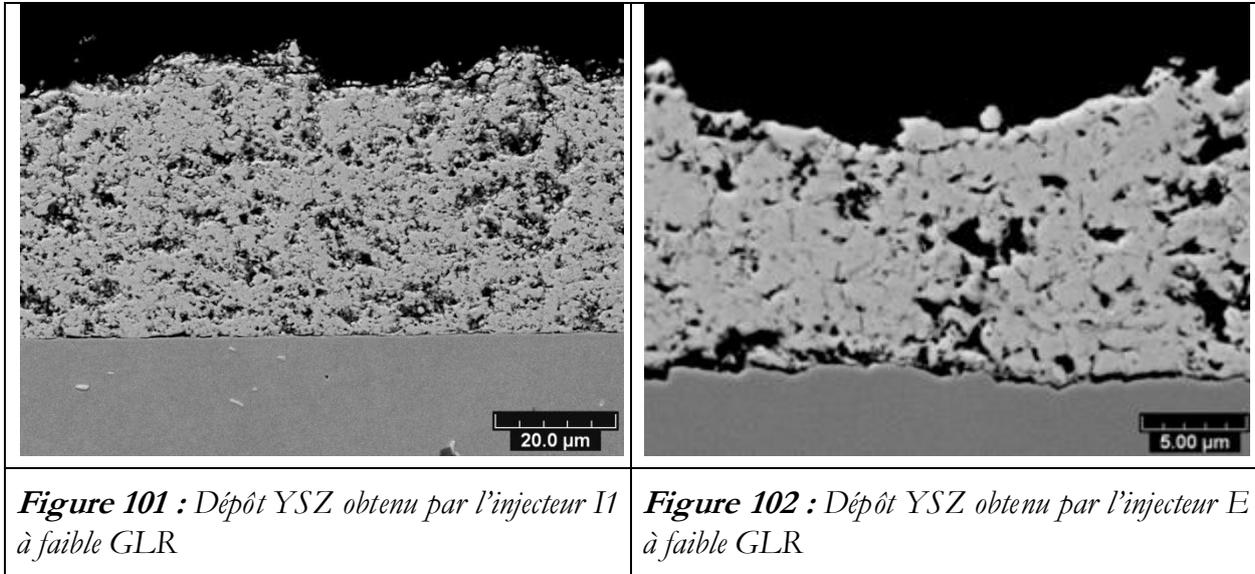
III) L'électrolyte

III 1. Optimisation des paramètres de projection pour l'électrolyte

Pour conserver des performances acceptables avec YSZ, l'épaisseur de la couche électrolytique doit être maintenue faible. Cependant, des dépôts trop faibles risquent d'avantage de générer des défauts traversants et ainsi avoir des niveaux de perméation insuffisants. C'est donc un compromis dans l'épaisseur des couches qui doit être trouvé. L'épaisseur visée est de l'ordre de $15 \mu\text{m}$. Les différentes générations d'injecteur ont été testées pour l'élaboration de la couche électrolytique.

L'injecteur I1 génère des vitesses et des tailles de gouttes qui sont peu influencées par les paramètres d'injection (débit liquide et gaz atomisation). C'est pourquoi il est nécessaire

d'utiliser des débits et notamment de gaz très importants pour avoir une influence significative. La Figure 101 présente un dépôt typique réalisé avec cet injecteur pour des paramètres classiques (40 mm comme distance de projection, plasma 1). Les meilleurs résultats ont été obtenus à faible GLR (0,06) mais la porosité reste élevée, au-delà de 15 %vol. L'injecteur, dans la configuration E et dans les mêmes conditions, génère des dépôts sensiblement plus denses avec une porosité avoisinant les 13 %vol. Cependant, comme le montre la Figure 102, les rendements de dépôts sont nettement plus faibles.



L'injecteur I0.7 donne des gammes de gouttes dont tailles et vitesses sont plus variées comme on a pu le constater au chapitre III. Pour cette configuration, comme les mesures par PIV l'ont démontré, les meilleurs résultats ont été également obtenus avec un faible GLR. Cette fois les mesures de porosité montrent des dépôts denses à 90 %vol pour des rendements proches de ceux de l'injecteur I1 (Figure 103).

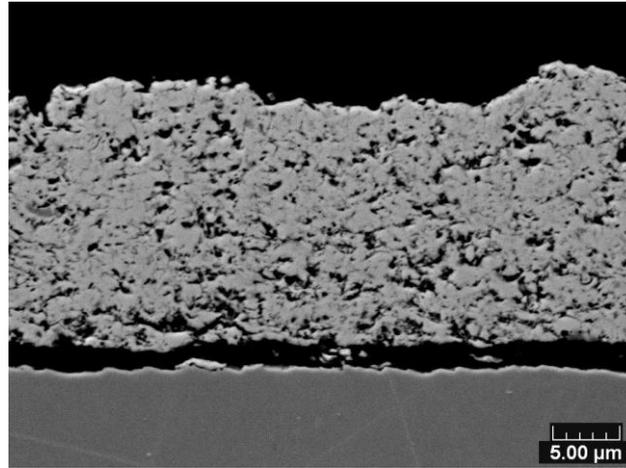


Figure 103 : Dépôt YSZ obtenu par l'injecteur I0.7 à faible GLR

Les taux de porosité restent certainement encore trop élevés pour une bonne étanchéité. Le développement de l'injecteur I0.5 a conduit à l'élaboration des dépôts les plus denses comme suggérés par les résultats PIV. Le dépôt de la Figure 104, le plus dense, a été réalisé à partir d'un spray aqueux de très fines gouttelettes (centrées autour de 30 μm) ayant une vitesse moyenne de 60 à 80 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ pour un fort GLR (0,25). Le dépôt de la Figure 105, plus poreux, a été réalisé à partir d'un spray constitué de gouttelettes plus grossières, centrées autour de 80 μm , ayant une vitesse moyenne de 40 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ (GLR de 0,01). Chacun des dépôts ont respectivement une porosité de 8 %vol et 12 %vol.

En outre il est intéressant de constater que les tendances de l'évolution du taux de porosité des dépôts électrolytiques suivent les prédictions apportées par les mesures obtenues par le système PIV. Les conditions qui génèrent les particules les plus rapides mesurées en condition plasma sont les mêmes que les paramètres qui donnent les dépôts les plus denses. La PIV est donc un outil adapté à la caractérisation du procédé plasma de suspensions et s'avère être également un moyen prédictif fiable. La Figure 106 et le Tableau 21 proposent une comparaison entre taux de porosité mesuré des dépôts YSZ et vitesse maximale des particules mesurées grâce à la PIV.

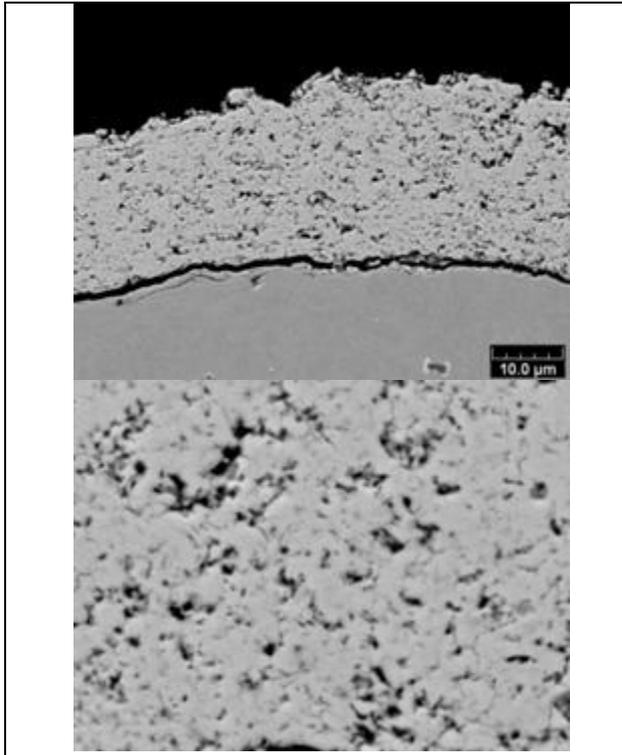


Figure 104 : Dépôt YSZ obtenu par l'injecteur I0.5 à fort GLR

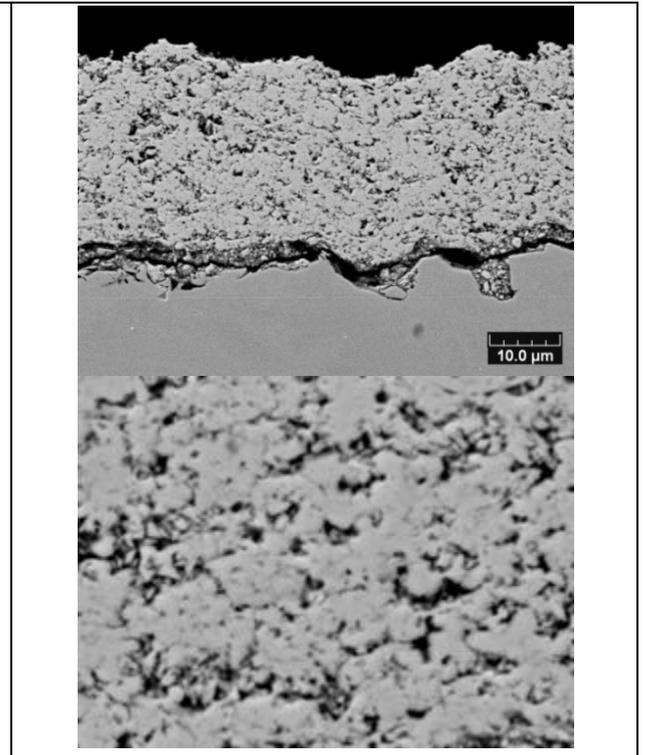


Figure 105 : Dépôt YSZ obtenu par l'injecteur I0.5 à faible GLR

Conditions	Taux de porosité des dépôts (%vol)	Vitesse moyenne maximale des particules mesurées en PIV sur 25 mm ² (m.s ⁻¹)
I1 GLR=0,06	16	60
E GLR=0,06	13	120
I0.7 GLR=0,06	11	160
I0.5 GLR=0,01	12	100
I0.5 GLR=0,25	8	190

Tableau 21 : Comparaison des mesures PIV et du taux de porosité des dépôts YSZ

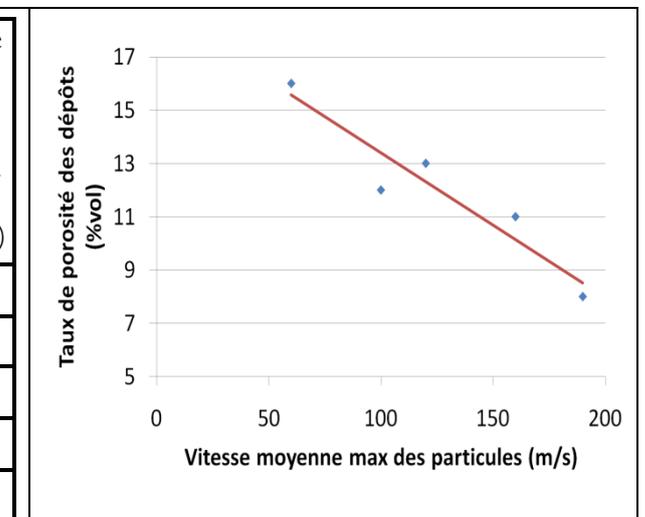


Figure 106 : Evolution du taux de porosité des dépôts YSZ en fonction de la vitesse maximale moyenne des particules

La mesure de vitesse est donc tout à fait pertinente pour caractériser le procédé. Par ailleurs ces observations confirment une plus grande fiabilité des mesures faites en PIV par rapport à celles réalisées avec L'AccuraSpray-G3.

III 2. Caractérisation des dépôts d'électrolyte

Pour valider la couche électrolytique, les mesures de flux d'hélium à travers les couches YSZ et les demi-piles NiO-YSZ/YSZ ont été menées. Les résultats de cette campagne de mesure sont donnés à la Figure 107.

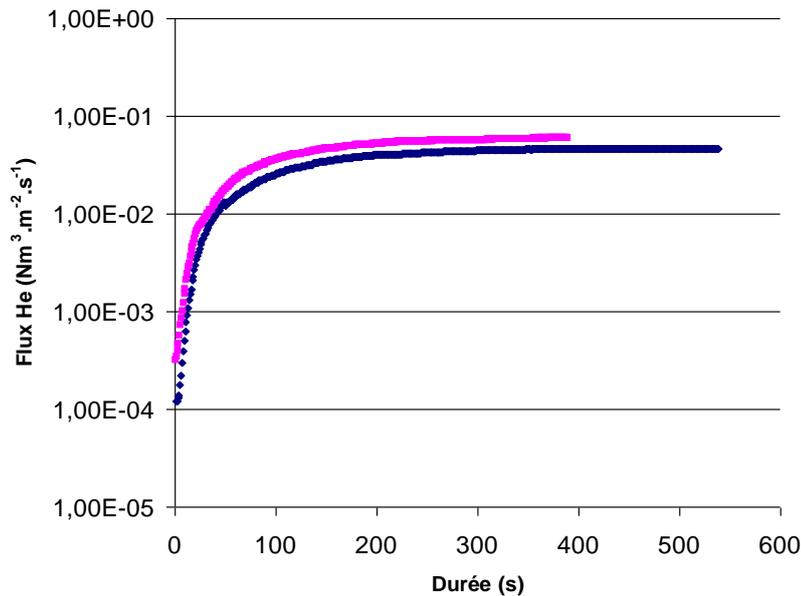


Figure 107 : Mesures de flux d'hélium d'un pion non revêtu et d'un pion recouvert des couches NiO-YSZ/YSZ

Les mesures des flux au travers des substrats non recouverts et des substrats recouverts d'une demi-pile présentent des résultats très proches. Tous les résultats, non présentés dans ce manuscrit (cellules complètes, anodes, cathodes, demi-cellules, électrolyte) présentent des tendances similaires, très proches du substrat nu et sont difficilement discriminables. Des cellules commerciales sont régulièrement testées par ce test et sont considérées comme défaillantes pour des flux supérieurs à $1 \cdot 10^{-4} \text{ Nm}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. Les couches réalisées dans cette étude semblent donc particulièrement perméables aux gaz.

III 3. Amélioration de la perméabilité des couches électrolytiques

Les valeurs de flux laissent supposer de faibles performances des cellules complètes en conditions réelles. Ce paragraphe s'attache à décrire les solutions étudiées pour atteindre des seuils de perméabilité acceptables. Pour cela les dépôts ont été imprégnés par un sol ou une suspension, un des objectifs étant toujours de traiter les dépôts imprégnés à des températures compatibles avec la nature des substrats.

Ce type de solution a déjà fait l'objet d'une étude menée avec succès par Rose et al. sur des couches YSZ élaborées grâce à une torche Mettech III à injection axiale [96]. Les sols ont alors été déposés sur les couches par spin-coating.

III 3 a. Les modes d'imprégnation

Trois modes d'imprégnation ou d'infiltration ont été utilisés dans cette étude :

- Imprégnation par capillarité de surface : la rugosité de surface des dépôts YSZ élaborés par projection plasma permet un étalement aisé des suspensions et sols. Cette méthode consiste simplement à étaler une quantité contrôlée de liquide sur les dépôts. Elle présente l'avantage d'être facile à mettre en œuvre ;
- Imprégnation par infiltration sous vide partiel : cette méthode consiste à forcer l'infiltration du liquide en créant un vide partiel sous l'échantillon. Ce vide a été créé par une pompe primaire à palettes au sein du LERMPS, comme le montre la Figure 108. Cette méthode devrait permettre de combler facilement les défauts traversants qui génèrent des défauts d'étanchéité ;

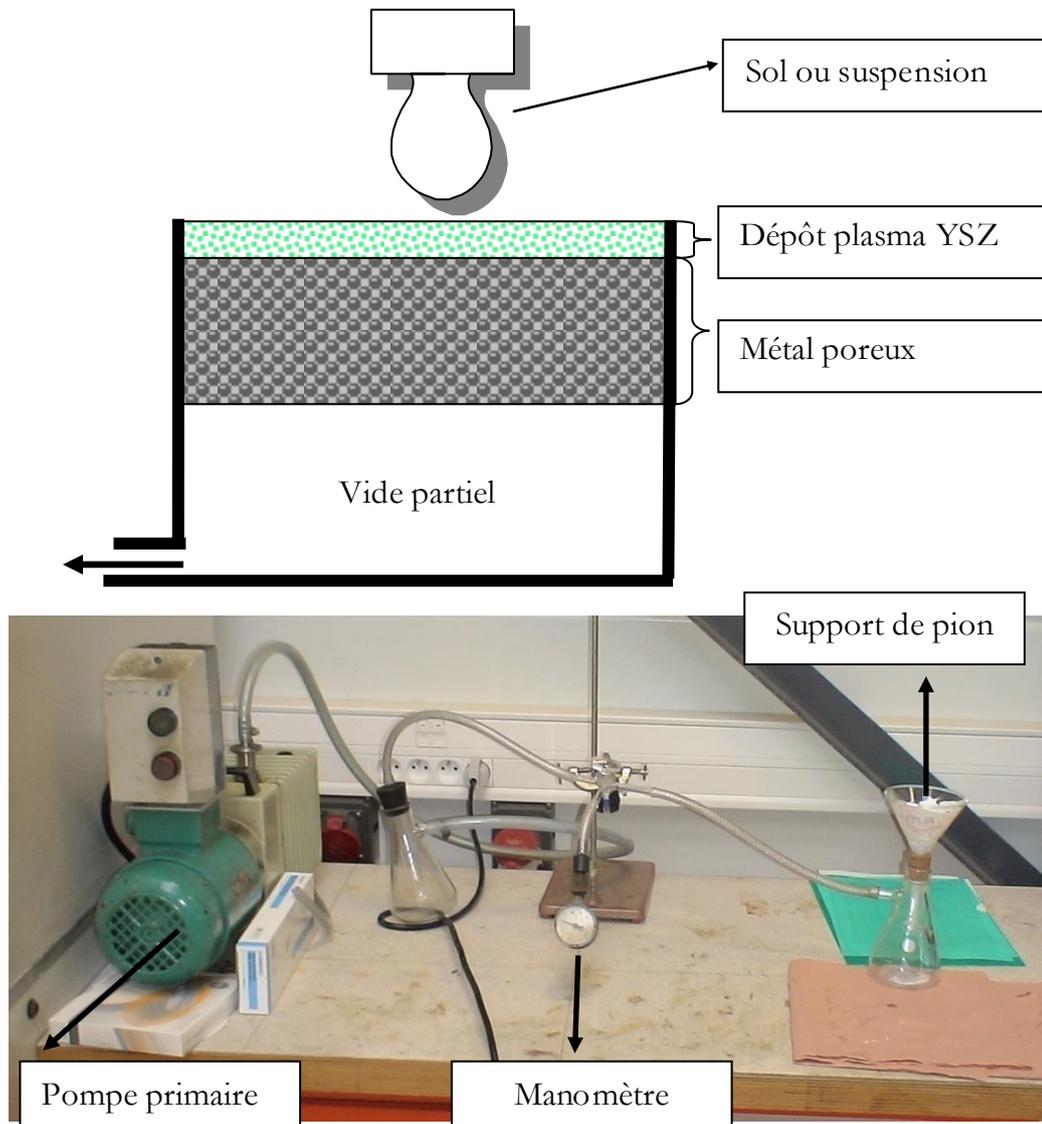


Figure 108 : Schéma et dispositif d'imprégnation sous vide

- Imprégnation par dip-coating : cette méthode permet généralement un dépôt plus mince des liquides. Les épaisseurs sont contrôlées par la viscosité du liquide et par la vitesse de sortie des échantillons du liquide. Les paramètres du procédé sont ceux décrits par Lenormand et al. [97].

III 3 b. Les sols et suspensions

Pour chaque méthode, 3 sols ou suspensions ont été utilisés : un alcoxyde de zirconium, un sol obtenu par méthode Péchini [98] et une suspension de particules nanométriques (50-100 nm) 8YSZ de TOSOH.

- L'alcoxyde de zirconium a été utilisé selon une formulation d'une étude précédente pour 3 concentrations de zirconium différentes : 0,1 0,5 et 1 mol/L [99,97].
- La poudre de TOSOH 8YSZ (IMCD France SAS) a été dispersée dans un mélange azéotropique MEK–EtOH (Méthyléthylcétone–Ethanol). La charge de la suspension a été fixée à 10 %m pour une quantité de dispersant (ester phosphorique P312) de 2,5%_m par rapport à la masse de poudre [100]. La morphologie et la taille des particules sont données à la Figure 109.

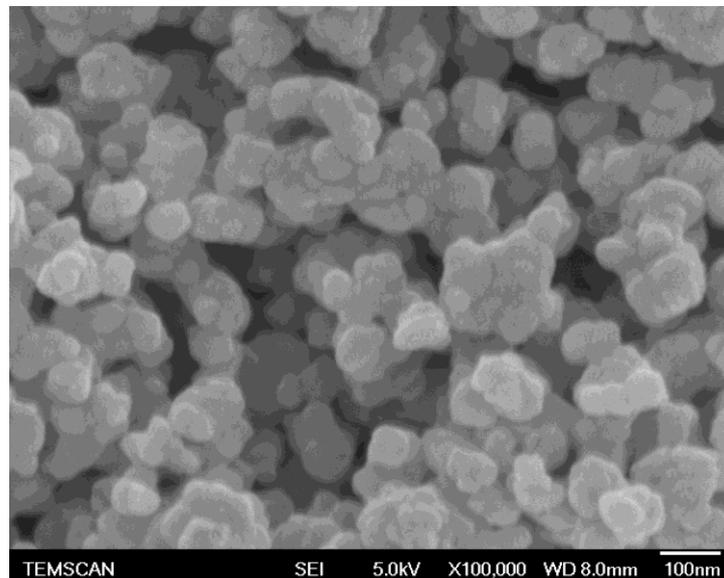


Figure 109 : Observation MEB de la poudre 8YSZ Tosoh

III 3 c. Observations et résultats

Les échantillons imprégnés ont tous été soumis au même traitement thermique : un palier de 800°C pendant 2 heures pour des rampes de température de 100°C/h.

Quels que soient les sols ou suspensions utilisés l'imprégnation par dip-coating n'a pas permis de déposer une couche suffisamment épaisse pour être observable. De même, aucune influence n'a pu être observée en imprégnant les dépôts avec un sol Pêchini.

Les sols alcoxydes ont tous donné les mêmes résultats quelles que soient les concentrations utilisées : le dépôt formé par le sol est très fissuré en son sein, ne pénètre pas dans les défauts du dépôt plasma et présente une structure globale faïencée, comme le montre la Figure 110. Aucune influence n'a pu être observée entre un mode d'imprégnation de type capillarité et de type infiltration.

Les résultats obtenus par Rose et al. sont relativement comparables à ceux-là, la couche déposée ne semble pas non plus continue Figure 111 [96].

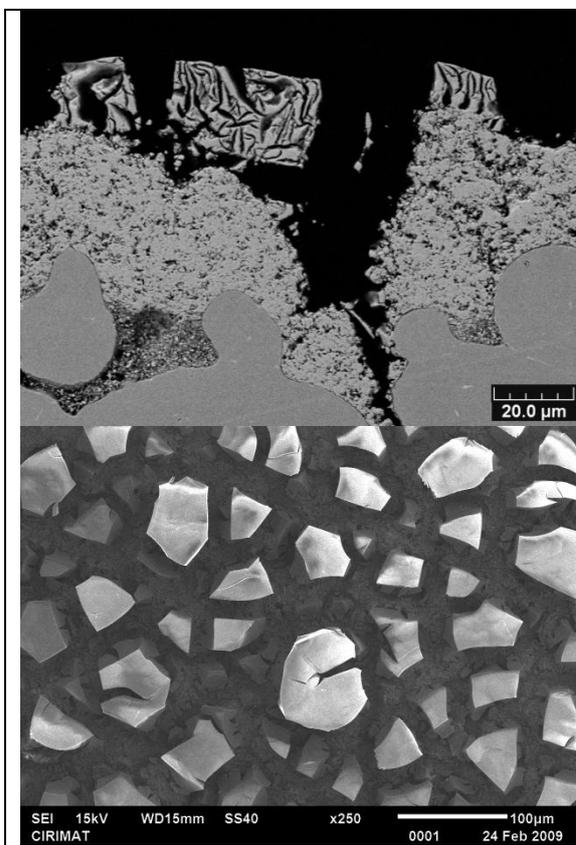


Figure 110 : Dépôt imprégné par un sol alcoxyde de zirconium

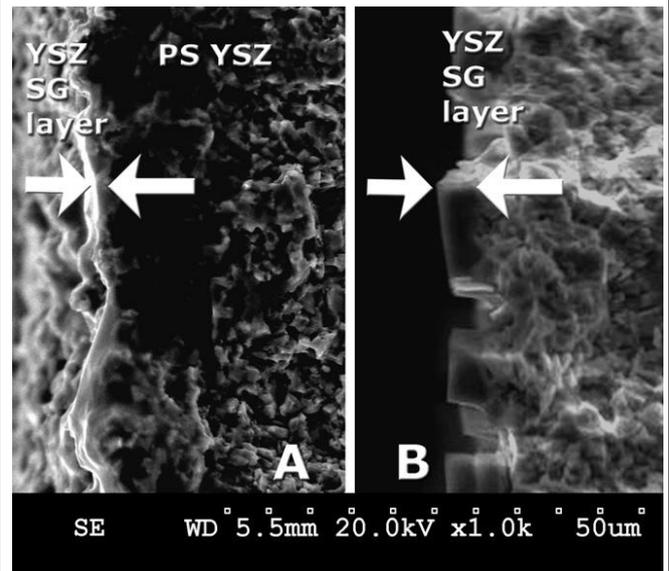


Figure 111 : Dépôt imprégné par un sol par Rose et al. [96]

Cependant des résultats plus prometteurs ont été obtenus avec la suspension de poudre Tosoh dans le MEK–EtOH. La Figure 112 présente les résultats d'imprégnation d'un dépôt infiltré avec un tel type de dispersion colloïdale. Cette fois les défauts du dépôt plasma sont comblés par la suspension traitée de la poudre Tosoh. Il est intéressant de souligner que cette solution permet de lisser notablement les dépôts. Cependant, les défauts comblés semblent relativement poreux. La résolution du MEB n'a pas permis de

mesurer la porosité dans ces creux. On peut également émettre l'hypothèse que cette porosité a été engendrée par la préparation des échantillons (découpe et polissage) l'imprégnation n'étant peut-être pas rendue complètement cohésive par le traitement thermique.

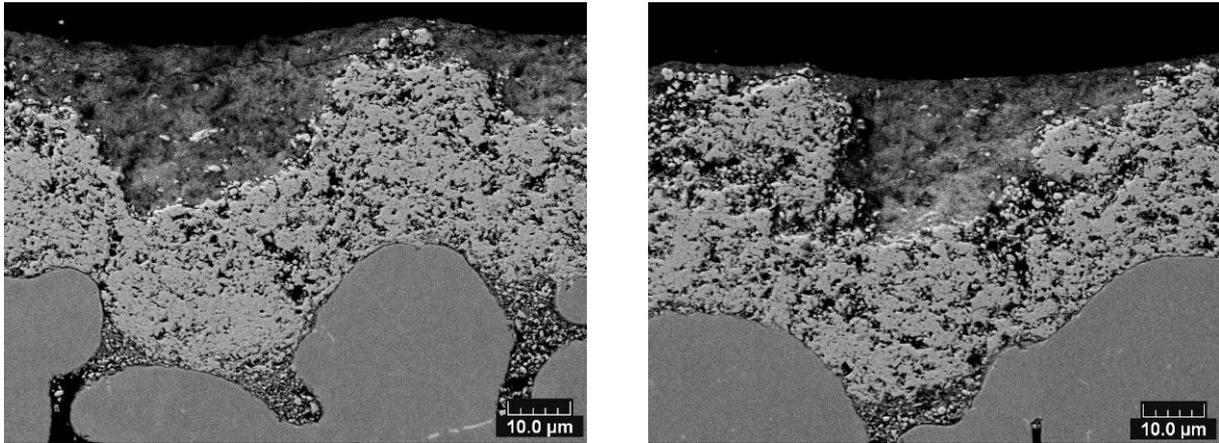


Figure 112 : Dépôts infiltré par une suspension de Tosoh

A partir des résultats précédents une solution mixte privilégiant un sol d'alcoxyde de zirconium mélangé à une suspension de poudre TOSOH a été adoptée.

Deux paramètres ont été modifiés lors de cette campagne d'essais :

$$X = \frac{\text{Quantité de poudre préhydratée}}{\text{Quantité totale de poudre}}$$

$$R = \frac{\text{Quantité de YSZ Alcoxyde}}{\text{Quantité de YSZ TOSOH}}$$

Une poudre préhydratée devrait permettre une croissance privilégiée des structures YSZ alcoxyde sur ces précurseurs. Dix essais ont été menés et ont été numérotés comme indiqué au Tableau 22 (l'échantillon 1 étant l'essai avec une suspension de TOSOH seule non préhydratée).

Tableau 22 : Résumé des essais d'imprégnation en faisant varier les proportions sol-alcoxyde/poudre préhydratée

X \ R	0,1	0,25	0,5
0	2	5	8
1	3	6	9
∞	4	7	10

En surface les échantillons présentent une structure semblable : les zones imprégnées recouvrent bien le dépôt plasma de manière lisse et homogène (Figure 113). Des fissures sont tout de même observables surtout pour les plus grandes valeurs de X.

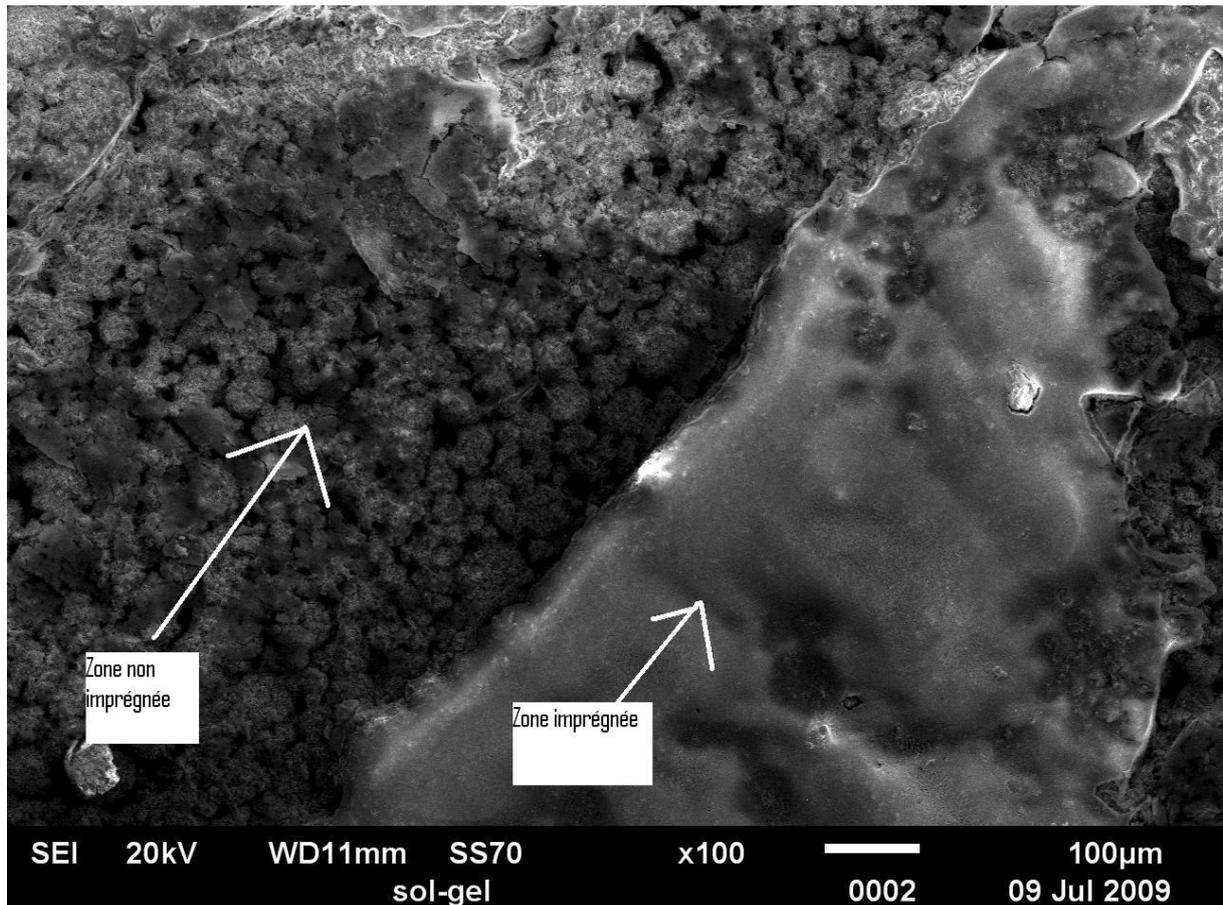


Figure 113 : observation en surface de l'échantillon 2

Les résultats en coupe montrent des tendances plus nettes. Contrairement à la première campagne, pour tous les essais 10 à 15 μm de matériaux ont été déposés sur le revêtement projeté plasma. Les fissures et la porosité augmentent avec X et R et le recouvrement est également de plus mauvaise qualité. Comme précédemment, les défauts sont comblés et il y a un excellent recouvrement et lissage pour les échantillons 1 et 2. La porosité au sein des zones comblées est une nouvelle fois difficile à quantifier.

La Figure 114 présente quelques coupes des échantillons élaborés.

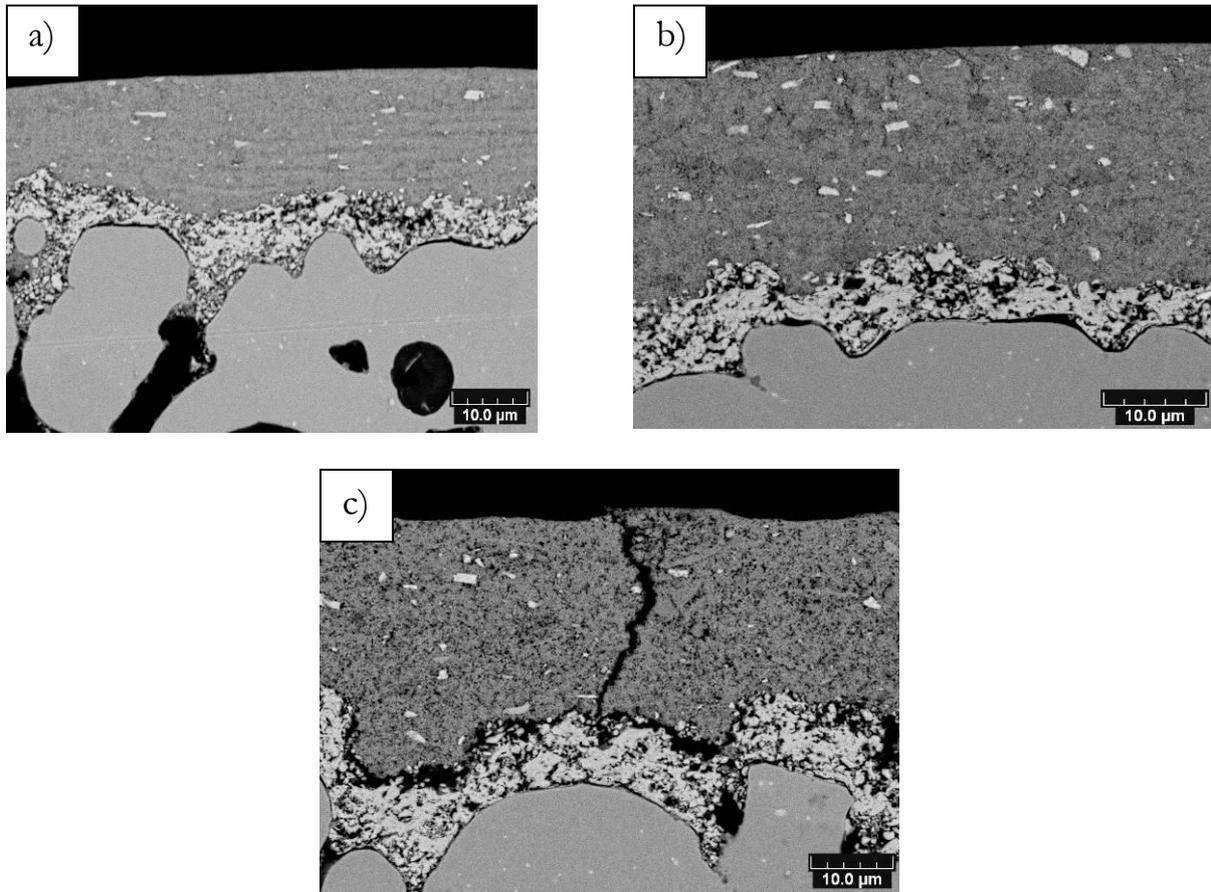


Figure 114 : Observations en coupe des échantillons a) 1, b) 2, c) 7

Les résultats de perméation de ces échantillons imprégnés n'ont pas permis de limiter notablement les flux de gaz au travers des cellules imprégnées. A ce stade et au vu de ces constatations trois hypothèses peuvent alors être émises pour expliquer ces résultats :

- Le banc d'essai utilisé n'est pas adapté à ces échantillons sur support métallique poreux et la rugosité de surface engendre des défauts d'étanchéité du montage ;
- Les substrats sont trop rugueux pour qu'un recouvrement complet de la surface par le dépôt plasma permette de rendre l'électrolyte complètement étanche ;
- Les dépôts élaborés sont particulièrement perméables aux gaz et les infiltrations d'étanchéité ne permettent pas de combler leurs défauts.

Les tests électrochimiques des cellules complètes devraient permettre de confirmer ou d'infirmer ces hypothèses et de dresser les orientations des futurs développements.

IV) Elaboration et tests des cellules complètes

Les empilements du cœur de pile présentent des morphologies de dépôt distinctes selon le substrat utilisé (substrat dense métallique ou substrat poreux) et la rugosité de surface correspondante.

IV 1. Les empilements sur substrat dense

Les premiers développements ont amené à constituer les empilements sur support métallique dense avec un matériau standard pour l'électrode à oxygène : le LSM ($\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$, société Inframat Advanced Materials, USA). Les caractéristiques de la poudre sont données à la Figure 115. Cette poudre a d'abord été projetée en conditions conventionnelles APS (avec un plasma $\text{Ar}=30$ L/min, $\text{H}_2=3$ L/min $I=500$ A) pour une distance de projection de 100 mm. L'électrolyte YSZ a été élaboré en SPS (suspension 1 plasma 1, distance de projection de 40 mm). La demi-cellule ainsi constituée sur substrat K41X dense est présentée à la Figure 116

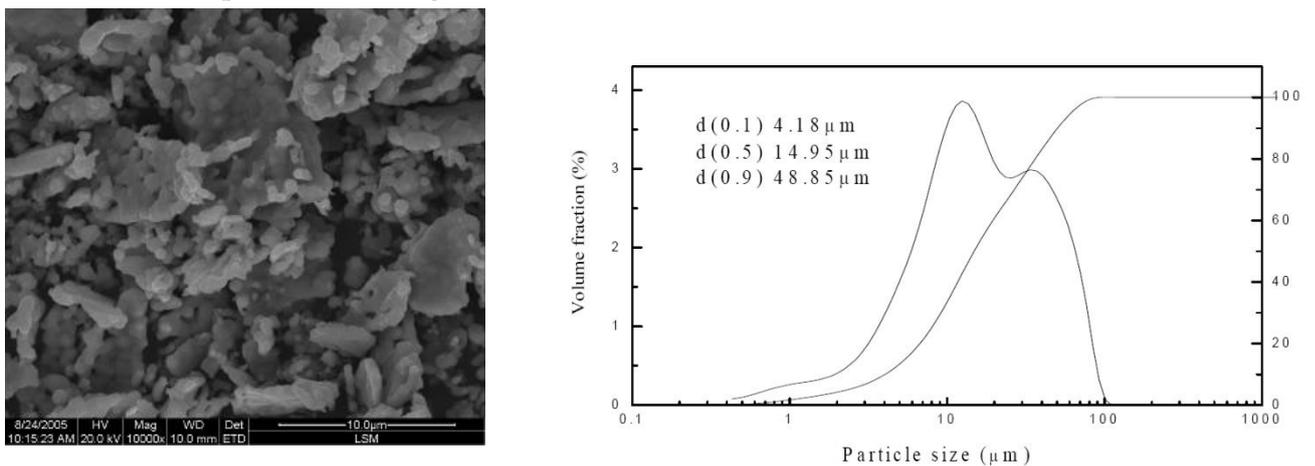


Figure 115 : Morphologie et mesures granulométriques de la poudre de LSM

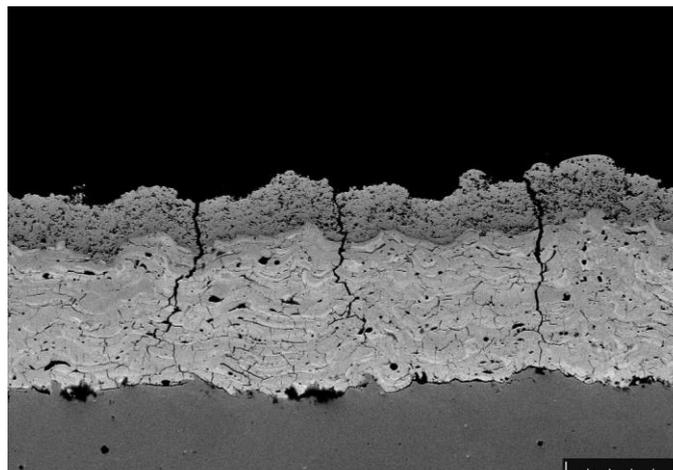


Figure 116 : Empilement LSM-YSZ sur substrat dense

La structure lamellaire typique des dépôts APS mais tout à fait néfaste pour les performances des piles est clairement visible pour le dépôt LSM. D'autre part, en utilisant les 2 techniques, APS puis SPS, le dépôt initialement élaboré se trouve très affecté par les contraintes thermiques imposées lors de la projection SPS de l'électrolyte et fissure du fait de la faible distance de projection SPS comparée à celle utilisée en APS.

C'est pourquoi l'ensemble de l'empilement a dès lors été fabriqué uniquement par SPS.

Les paramètres optimisés, étudiés et décrits précédemment ont été utilisés pour constituer les empilements partiels et complets. La Figure 117 présente un empilement d'une anode YSZ-NiO (suspension 5, plasma 1, distance de projection 40 mm) et d'un électrolyte YSZ (suspension 1 plasma 1, distance de projection de 40 mm) constitués sur un substrat dense K41X, et l'analyse EDS associée.

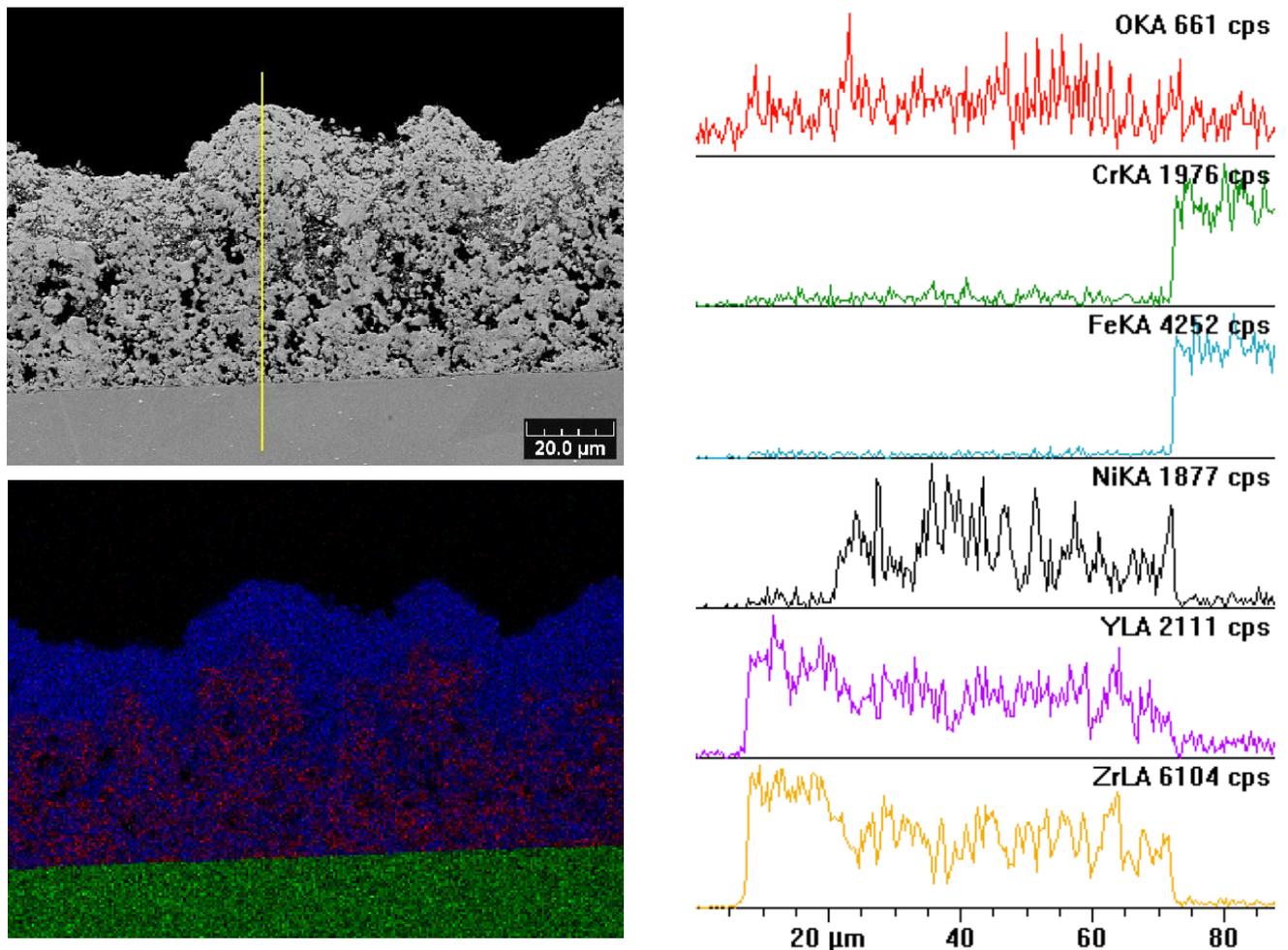


Figure 117 : Empilement partiel anode SPS- électrolyte SPS sur support dense et analyses EDS correspondantes

La figure précédente montre une bonne cohésion entre le substrat métallique et l'anode d'une part et entre l'anode et l'électrolyte d'autre part. Les épaisseurs de chaque partie sont celles visées en objectif à savoir 10 à 15 μm pour l'électrolyte et une cinquantaine de micromètres pour l'anode. Un bon recouvrement de l'anode par l'électrolyte est visible. Les constituants de l'anode sont finement mélangés et la porosité de l'électrode est correcte. Il n'y a pas de fissurations transversales ou longitudinales visibles mais l'électrolyte n'est sans doute pas suffisamment dense pour des performances correctes.

IV 2. Les empilements sur substrat poreux

Les substrats poreux présentent une rugosité plus importante que les substrats denses polis ($R_a=8 \mu\text{m}$ contre 0,4 pour les substrats denses polis). Cette rugosité induit des résultats différents dans l'élaboration de l'empilement, puisqu'elle crée des défauts de surface que la projection doit combler ou atténuer.

Dans ces conditions la projection APS d'une couche LSM élaborée dans les mêmes conditions que le dépôt de la Figure 116 parvient parfaitement à épouser les formes du substrat et à combler et atténuer les irrégularités du support, comme le montre la Figure 118.

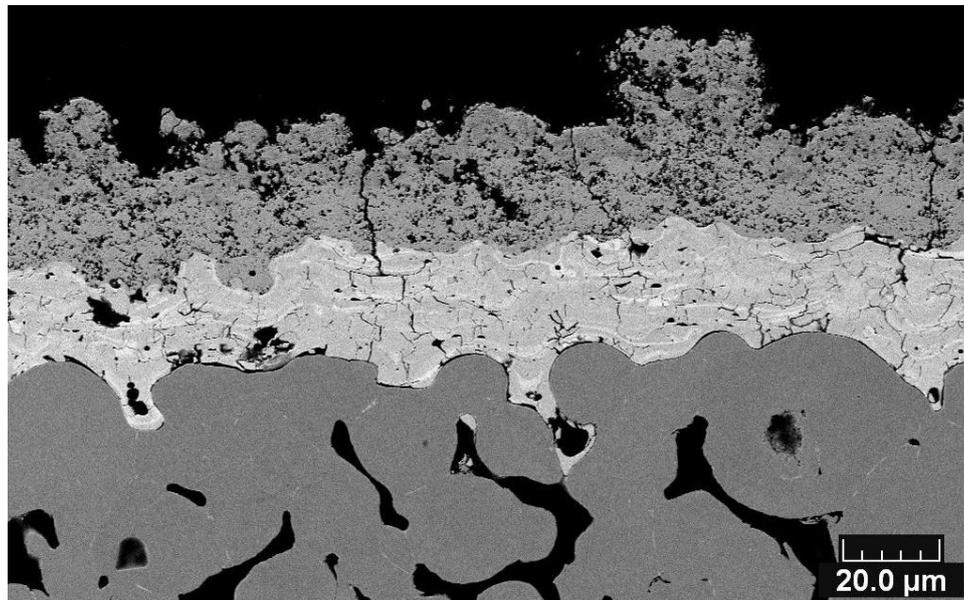


Figure 118 : Empilement LSM/YSZ/NiO sur substrat poreux

Les mêmes défauts inhérents à l'utilisation des 2 procédés, à savoir une structure lamellaire de la couche cathodique et une fissuration traversante des couches, sont facilement observables. A la différence de la projection conventionnelle, la projection plasma de suspensions ne comble pas les aspérités du substrat poreux mais au contraire prolonge et amplifie les défauts du support. Par exemple, sur la Figure 119, il est facilement observable

que l'espace entre deux grains du support se poursuit au travers de l'anode et de l'électrolyte. Ces défauts expliquent plus facilement les faibles valeurs de perméation des couches élaborées par projection plasma de suspensions.

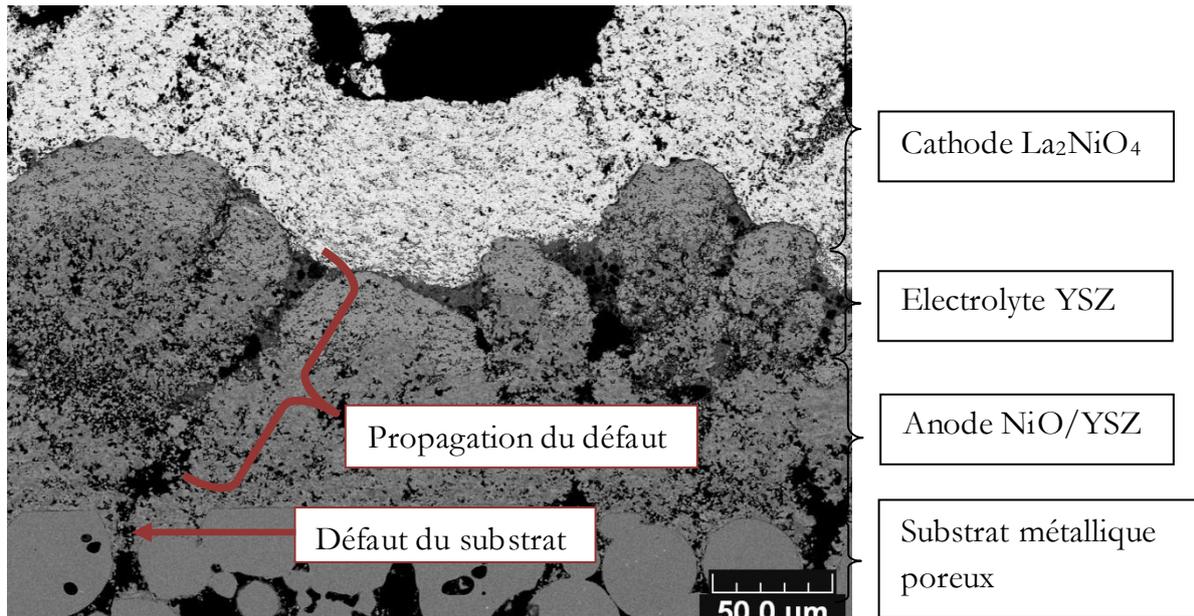


Figure 119 : Empilement YSZ/NiO-YSZ-La₂NiO₄ sur substrat poreux

Une façon simple de réduire la rugosité de surface est de polir la surface des substrats poreux.

IV 3. Test d'une cellule sur support poreux

Les résultats présentés dans ce paragraphe sont ceux d'une pile complète sur support métallique poreux dont les composants ont la morphologie présentée à la Figure 119. Le suivi de l'OCV, la tension à circuit ouvert en fonction du temps, montre une valeur maximale de 600 mV contre 1,05 à 1,1 V en théorie dans des conditions optimales (Figure 120). Cette faible valeur s'explique sans conteste par une mauvaise étanchéité de l'électrolyte (très sensible aux débits de gaz appliqués). Notamment, à $t=19.4h$, on observe l'apparition d'un bruit de fond, caractéristique d'un taux d'humidité instable. Etant donné que la cellule a été testée pour un taux d'humidité nul on peut en conclure à une fuite d'hydrogène côté cathodique, qui brûle en présence d'air. De la condensation est aussi observée en sortie de cathode, ce qui confirme la fuite.

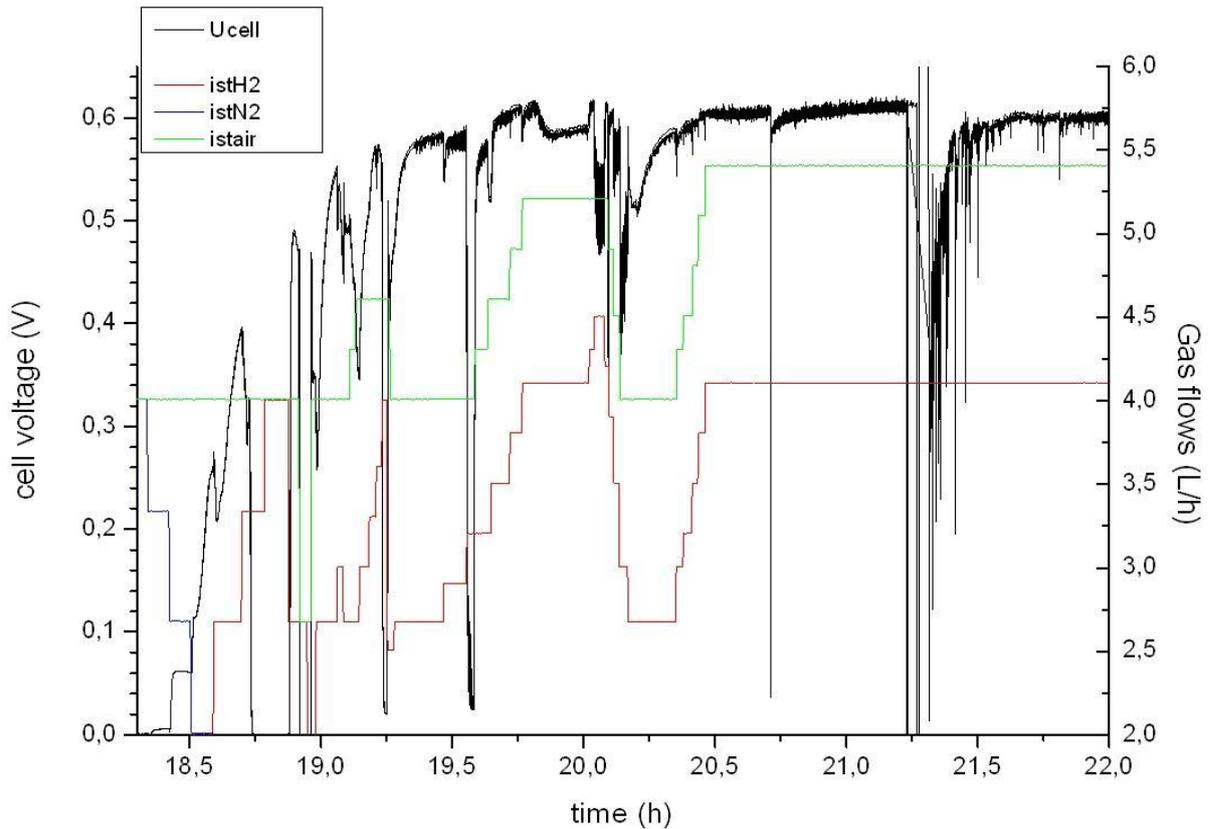


Figure 120 : Tension à circuit ouvert (en noir) d'une cellule élaborée sur support métallique poreux

Les résultats précédents, même faibles, sont tout de même encourageants : une valeur d'OCV non nulle à 0,6 V a pu être obtenue même sur une microstructure présentant de nombreux défauts mais qui, par des développements futurs et simples, pourra être largement améliorée.

V) Conclusion

Ce chapitre est la description de la fabrication de l'ensemble du cœur de pile à combustible par projection plasma et plus particulièrement de projection plasma de suspension s.

Le côté anodique constitué du cermet Ni/YSZ a été étudié par l'utilisation d'un plan d'expériences sur 3 paramètres afin de quantifier leur influence respective sur la porosité des dépôts: la distance de projection, la nature du liquide de dispersion des suspensions utilisées et le débit du gaz d'atomisation. Cette étude a permis de mettre au point une gamme de paramètres qui conduit aux propriétés recherchées pour cette électrode. En effet l'anode montre une haute densité de points triples, une microstructure fine ainsi qu'une bonne cohésion entre les couches de la cellule.

La cathode est quant à elle constituée d'un matériau à conduction ionique et électronique mixte, le nickelate de lanthane La_2NiO_4 . La caractérisation des dépôts de ce matériau a conduit à préférer l'utilisation de suspensions aqueuses pour l'élaboration du côté cathodique, conduisant à des microstructures plus homogènes. La couche cathodique, brute de projection présente une importante décomposition du matériau La_2NiO_4 . Un traitement thermique de 900°C pendant une heure, qui correspond au traitement pour le scellement des verres des empilements, permet de retrouver la phase La_2NiO_4 majoritairement. Le test de résistivité de la couche cathodique sur support métallique dense montre des valeurs de résistance de l'ensemble cathode-substrat de l'ordre de $450 \text{ m}\Omega.\text{cm}^2$ ce qui est tout à fait concordant avec le cahier des charges.

Le développement du procédé de projection de suspensions a permis d'augmenter la densité de la couche électrolytique d'une valeur de 85 %vol à 92 %vol environ. Cette amélioration s'est avérée être en très bon accord avec les mesures de vitesses moyennes de particules en vol mesurées par PIV. Les tests de perméation ont cependant montré que la couche ne devait certainement pas être suffisamment dense pour rendre étanche la cellule. Une solution mixte, utilisant des dépôts YSZ élaborés par projection plasma de suspensions imprégnés par un sol a été envisagée. Les tests de perméation, basé sur la diffusion d'hélium à travers les couches ont montré que des dépôts imprégnés présentent un taux de perméation du même ordre de grandeur que les dépôts non imprégnés.

La constitution des empilements sur support dense présente de bonnes caractéristiques morphologiques : les cellules ou demi-cellules présentent de bonnes interfaces entre elles et avec le substrat.

L'élaboration des cellules complètes sur support métallique poreux s'est avérée plus difficile. L'état de surface des substrats empêche la constitution de couches homogènes. Ces dernières ont une rugosité trop importante pour un bon recouvrement des couches successives, ce qui explique sans doute les faibles valeurs de perméation et de tension à circuit ouvert. Cependant une OCV maximale de 0,6 V est tout de même encourageant sur la première génération de pile sur support poreux puisque des développements simples devraient permettre d'améliorer notablement cette valeur. Notamment, l'utilisation de substrats de faible rugosité est en cours de développement. Les empilements ainsi constitués sont en cours de caractérisation dans la poursuite du programme CeraMet.

Conclusion et perspectives

Les problèmes environnementaux liés à la volonté de diversifier les sources énergétiques ont conduit à un intérêt grandissant envers les piles à combustible. Les piles à oxyde solide de type SOFC ont cependant encore un coût prohibitif pour un large essor. Les prix de fabrication pourraient être sensiblement réduits en utilisant des procédés de fabrication innovants pour une productivité élevée ainsi que des matériaux et des architectures novatrices du cœur de pile pour augmenter performances et durée de vie.

C'est dans ce contexte que s'inscrit ce travail de thèse. Un procédé à haut rendement a été utilisé : la projection thermique. Les études antérieures et les structures lamellaires engendrées par ce procédé qui limitent les performances des piles ont conduit à adapter le procédé pour injecter, non plus une poudre, mais une suspension dans un plasma d'arc soufflé à pression atmosphérique. Afin de limiter la température de fonctionnement et ainsi augmenter la durée de vie des systèmes, le cœur de pile est constitué de couches minces projetées sur support métallique poreux. Les constituants du cœur de pile sont composés d'un cermet Ni/YSZ pour l'anode d'une épaisseur de 50 μm , de YSZ pour l'électrolyte d'une épaisseur de 10 à 15 μm , et d'un conducteur mixte La_2NiO_4 , pour la cathode.

Le procédé de projection thermique de liquides est encore un procédé jeune et les moyens de caractérisation classiques, notamment pour évaluer la vitesse des particules en vol, se sont avérés peu adaptés pour des particules micrométriques. Une première partie de ces travaux a consisté à adapter un diagnostic basé sur la tomographie laser aux contraintes de la projection plasma: la PIV (Vélocimétrie par Images de Particules). Les premières caractérisations ont conduit à la nécessité de fiabiliser le procédé. A cette fin la conception d'une amenée de liquide régulière ainsi que plusieurs géométries d'injecteur a su rendre le procédé plus reproductible mais aussi plus modulable. L'évaluation du type d'injection et du rapport massique des débits de suspension et de gaz, le GLR (gaz-liquide ratio) sur les injecteurs seuls ont montré que la géométrie interne de type I0.5 permet une large gamme de sprays pour de faibles débits fluidiques. On atteint notamment les gouttes les plus fines (10 μm) et les plus rapides (80 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$) à fort GLR dans cette configuration.

Le système de diagnostic a également été utilisé pour caractériser la vitesse des particules en vol en cours de projection. Les mesures mènent à la conclusion que les vitesses les plus élevées des particules ont été atteintes pour des sprays très atomisés, c'est-à-dire pour des gouttes très fines et très rapides. L'influence de la nature des liquides des suspensions, de leurs viscosités, de l'angle d'injection, de la charge et du type de matériau ont pu être évalués. En outre les mesures ont mis en évidence de manière quantitative l'importance de la distance de projection. Les particules ont une décélération particulièrement violente après les 30 premiers millimètres de projection. Les mesures de PIV ont également été comparées avec les mesures d'un système commercial, l'Accuraspray-G3. Les comparaisons, corrélées au taux de porosité des dépôts laissent penser à une plus grande fiabilité des mesures réalisées par le système PIV. En outre, ce dispositif de mesure a fait la preuve de son efficacité pour un contrôle in-situ de la projection avec un substrat en condition réelle.

Pour poursuivre cette étude, les informations de tailles et de températures des particules selon leur position et les conditions de projection s'avéreraient tout à fait complémentaires à l'étude présentée.

L'élaboration du cœur de pile à combustible de type SOFC par projection plasma de suspensions a également fait l'objet de cette étude. L'anode, composée d'un cermet nickel-zircone a été étudiée par plan d'expérience pour quantifier l'effet de trois paramètres identifiés comme particulièrement influents : la distance de projection, la nature du liquide des suspensions, et le débit de gaz d'atomisation. Les paramètres optimisés ont été employés pour constituer les couches anodiques avec un taux de porosité et des épaisseurs adaptés et une densité élevée de point triple. De la même manière, la cathode composée d'un matériau à conduction ionique et électronique mixte, un nickelate de lanthane La_2NiO_4 , a été constituée grâce à des suspensions aqueuses et des paramètres adaptés. La morphologie, la porosité ainsi que les tests de résistivité et la nature des phases après traitement thermique laissent supposer des performances élevées.

Pour compléter cette étude les mesures des performances électrochimiques de chaque électrode seraient nécessaires. Pour cela, la méthode la plus communément utilisée consiste à élaborer une cellule symétrique sur un électrolyte autosupporté. L'élaboration des électrodes sur tels supports n'a cependant pas abouti car les contraintes thermiques appliquées au substrat ont été trop importantes et ont conduit à son éclat.

L'étude de la couche électrolytique composée de YSZ a conduit à une diminution sensible du taux de porosité minimal grâce au développement du procédé pour aboutir à une densité de 92 %vol. Cependant ce taux, encore trop faible ne permet encore pas une étanchéité suffisante pour l'application. Une solution privilégiant le comblement de la

porosité ouverte par imprégnation d'un sol ou d'une suspension a contribué à un bon recouvrement des dépôts.

Une voie à envisager pour augmenter la densité de la couche électrolytique est d'utiliser une poudre plus fine, de l'ordre du nanomètre. L'intérêt n'est sans doute pas d'augmenter la vitesse des particules par ce biais mais plutôt d'accroître leur réactivité et ainsi de favoriser leur frittage. Les premiers essais menés dans ce sens au sein du laboratoire semblent tout à fait prometteurs (Figure 121).

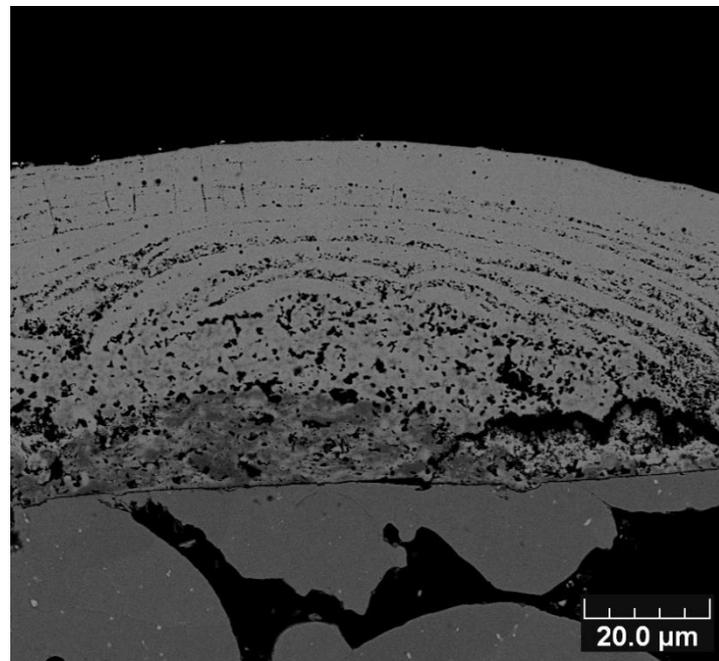


Figure 121 : Empilement NiO-YSZ/YSZ à partir d'une poudre Tosoh 8YSZ nanométrique

L'élaboration de la cellule complète sur substrat métallique poreux s'est heurtée à la nature de la surface des supports, trop hétérogène pour constituer des cellules optimisées. L'ensemble de la cellule présente une étanchéité proche du substrat nu ce qui est caractéristique de fissures ou de défauts traversant l'ensemble de la cellule. La première génération de pile a tout de même conduit à une valeur de tension à circuit ouvert de 600 mV qui pourrait être facilement et largement améliorée. Des substrats poreux présentant un meilleur état de surface ont dernièrement été utilisés pour constituer le cœur de pile. Ce type de cellule est en cours de caractérisation dans la poursuite du programme CeraMet.

Références

- [1] A.M. Omer, "Energy, environment and sustainable development," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 12, Déc. 2008, pp. 2265-2300.
- [2] J. Cofala, "Energy reform in Central and Eastern Europe," *Energy Policy*, vol. 22, Juin. 1994, pp. 486-498.
- [3] "IPCC - Intergovernmental Panel on Climate Change," <http://www.ipcc.ch/>. M. den Elzen et N. Höhne, "Emission reduction tradeoffs for meeting concentration targets," Netherlands Environmental Assessment Agency.
- [4] T.M.L. Wigley, R. Richels, et J. Edmonds, "Economic and environmental choices in the stabilization of atmospheric CO₂ concentrations," *Nature*, vol. 379, Jan. 1996, p. 240-243.
- [5] J.P. Chirouze, "Le cas de l'hydroélectricité," *Les cahiers de GLOBAL CHANCE* vol. 21, Mai. 2006, p. 49-52.
- [6] J. Brown, "SOLID OXIDE FUEL CELL TECHNOLOGY.," *IEEE Transactions on Energy Conversion*, vol. 3, 1988, pp. 193-198.
- [7] H. Sasaki, S. Ootoshi, M. Suzuki, T. Sogi, A. Kajimura, N. Sugiura, et M. Ippommatsu, "Fabrication of high power density tubular type solid oxide fuel cells," *Solid State Ionics*, vol. 72, 1994, pp. 253-256.
- [8] M. Cassidy, G. Lindsay, et K. Kendall, "Reduction of nickel-zirconia cermet anodes and the effects on supported thin electrolytes," *Journal of Power Sources*, vol. 61, 1996, pp. 189-192.
- [9] J. Boer et W. Burckhardt, "Nanosize powders prepared by flame pyrolysis," *Key Engineering Materials, Trans Tech Publications*, vol. 132-136, 1997, pp. 153-156.
- [10] J. Karthikeyan, C.C. Berndt, J. Tikkanen, J.Y. Wang, A.H. King, et H. Herman, "Nanomaterial powders and deposits prepared by flame spray processing of liquid precursors," *Nanostructured Materials*, vol. 8, Jan. , pp. 61-74.
- [11] E. Bouyer, F. Gitzhofer, et M. Boulos, "Suspension plasma spraying for hydroxyapatite powder preparation by RF plasma," *IEEE Transactions on Plasma Science*, vol. 25, 1997, pp. 1066-1072.
- [12] E. Bouyer, F. Gitzhofer, et M. Boulos, "The suspension plasma spraying of bioceramics by induction plasma," *JOM Journal of the Minerals, Metals and Materials Society*, vol. 49, Fév. 1997, pp. 58-62.
- [13] L. Pawlowski, "Suspension and solution thermal spray coatings," *Surface and Coatings Technology*, vol. 203, Juin. 2009, pp. 2807-2829.
- [14] P. Fauchais, V. Rat, J. Coudert, R. Etchart-Salas, et G. Montavon, "Operating parameters for suspension and solution plasma-spray coatings," *Surface and Coatings Technology*, vol. 202, Juin. 2008, pp. 4309-4317.
- [15] P. Fauchais, R. Etchart-Salas, V. Rat, J. Coudert, N. Caron, et K. Wittmann-Ténèze, "Parameters Controlling Liquid Plasma Spraying: Solutions, Sols, or Suspensions," *Journal of Thermal Spray Technology*, vol. 17, Mar. 2008, pp. 31-59.
- [16] C. Delbos, "Contribution à la compréhension de l'injection par voie liquide de céramiques ou métaux dans un plasma d'arc soufflé afin d'élaborer des dépôts finement structurés pour SOFCs," Thèse, Université de Limoges, 2004.
- [17] P. Blazdell et S. Kuroda, "Plasma spraying of submicron ceramic suspensions using a continuous ink jet printer," *Surface and Coatings Technology*, vol. 123, Jan. 2000, pp. 239-246.
- [18] M. Gell, E. Jordan, M. Teicholz, B. Cetegen, N. Padture, L. Xie, D. Chen, X. Ma, et J.

- Roth, "Thermal Barrier Coatings Made by the Solution Precursor Plasma Spray Process," *Journal of Thermal Spray Technology*, vol. 17, Mar. 2008, pp. 124-135.
- [19] E. Jordan, L. Xie, M. Gell, N. Padture, B. Cetegen, A. Ozturk, X. Ma, J. Roth, T. Xiao, et P. Bryant, "Superior thermal barrier coatings using solution precursor plasma spray," *Journal of Thermal Spray Technology*, vol. 13, Mar. 2004, pp. 57-65.
- [20] A. Allimant, M. Planche, Y. Bailly, L. Dembinski, et C. Coddet, "Progress in gas atomization of liquid metals by means of a De Laval nozzle," *Powder Technology*, vol. 190, Mar. 2009, pp. 79-83.
- [21] R. Rampon, O. Marchand, C. Filiatre, et G. Bertrand, "Influence of suspension characteristics on coatings microstructure obtained by suspension plasma spraying," *Surface and Coatings Technology*, vol. In Press, Corrected Proof.
- [22] R. Hui, Z. Wang, O. Kesler, L. Rose, J. Jankovic, S. Yick, R. Maric, et D. Ghosh, "Thermal plasma spraying for SOFCs: Applications, potential advantages, and challenges," *Journal of Power Sources*, vol. 170, Juillet. 2007, pp. 308-323.
- [23] D. Waldbillig et O. Kesler, "Characterization of metal-supported axial injection plasma sprayed solid oxide fuel cells with aqueous suspension plasma sprayed electrolyte layers," *Journal of Power Sources*, vol. 191, Juin. 2009, pp. 320-329.
- [24] R. Etchart-Salas, V. Rat, J. Coudert, P. Fauchais, N. Caron, K. Wittman, et S. Alexandre, "Influence of Plasma Instabilities in Ceramic Suspension Plasma Spraying," *Journal of Thermal Spray Technology*, vol. 16, Déc. 2007, pp. 857-865.
- [25] M. Grinfeld, "On the Plateau-Rayleigh instability of truncated cylinder," *Mechanics Research Communications*, vol. 21, 1994, pp. 613-616.
- [26] P. Guillot, A. Ajdari, J. Goyon, M. Joanicot, et A. Colin, "Droplets and jets in microfluidic devices," *Comptes Rendus Chimie*, vol. 12, Jan. 2009, pp. 247-257.
- [27] Z. Farago et N. Chigier, "Morphological classification of disintegration of round liquid jets in a coaxial air stream," *Atomization and Sprays*, vol. 2, 1992, pp. 137-153.
- [28] A.H. Lefebvre, "Airblast atomization," *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 6, 1980, pp. 233-261.
- [29] A. Kufferath, B. Wende, et W. Leuckel, "Influence of liquid flow conditions on spray characteristics of internal-mixing twin-fluid atomizers," *International Journal of Heat and Fluid Flow*, vol. 20, Oct. 1999, pp. 513-519.
- [30] P.D. Hede, P. Bach, et A.D. Jensen, "Two-fluid spray atomisation and pneumatic nozzles for fluid bed coating/agglomeration purposes: A review," *Chemical Engineering Science*, vol. 63, Juillet. 2008, pp. 3821-3842.
- [31] I.S. Carvalho, M.V. Heitor, et D. Santos, "Liquid film disintegration regimes and proposed correlations," *International Journal of Multiphase Flow*, vol. 28, Mai. 2002, pp. 773-789.
- [32] A. Nicoll, A. Salito, et K. Honegger, "The potential of plasma spraying for the deposition of coatings on SOFC components," *Solid State Ionics*, vol. 52, Mai. 1992, pp. 269-275.
- [33] C. Li, C. Li, et X. Ning, "Performance of YSZ electrolyte layer deposited by atmospheric plasma spraying for cermet-supported tubular SOFC," *Vacuum*, vol. 73, Avr. 2004, pp. 699-703.
- [34] C. Zhang, G. Zhang, S. Leparoux, H. Liao, C. Li, C. Li, et C. Coddet, "Microwave sintering of plasma-sprayed yttria stabilized zirconia electrolyte coating," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 28, Sep. 2008, pp. 2529-2538.
- [35] S. Georges, O. Bohnké, F. Goutenoire, Y. Laligant, J. Fouletier, et P. Lacorre, "Effects of tungsten substitution on the transport properties and mechanism of fast oxide-ion conduction in La₂Mo₂O₉," *Solid State Ionics*, vol. 177, Oct. 2006, pp. 1715-1720.
- [36] P. Laffez, X. Chen, G. Banerjee, T. Pezeril, M. Rossell, G. Van Tendeloo, P. Lacorre, J.

- Liu, et Z. Liu, "Growth of La₂Mo₂O₉ films on porous Al₂O₃ substrates by radio frequency magnetron sputtering," *Thin Solid Films*, vol. 500, Avr. 2006, pp. 27-33.
- [37] Hatchwell C.E., Sammes N.M.[1], et Kendall K., "Cathode current-collectors for a novel tubular SOFC design," *Journal of Power Sources*, vol. 70, Jan. 1998, pp. 85-90.
- [38] R. Henne, "Solid Oxide Fuel Cells: A Challenge for Plasma Deposition Processes," *Journal of Thermal Spray Technology*, vol. 16, 2007, pp. 381-403.
- [39] X.Y. Zhou, A. Pramuanjaroenkij, et S. Kakaç, "A Review on Miniaturization of Solid Oxide Fuel Cell Power Sources-I: State-of-The-Art Systems," *Mini-Micro Fuel Cells*, 2008, pp. 303-318.
- [40] H. Nakajima, T. Konomi, et T. Kitahara, "Thermal analysis of a Microtubular Solid Oxide Fuel Cell Using Electrochemical Impedance Spectroscopy," SOFC XI Vienne, Autriche: 2009.
- [41] M. Lang, T. Franco, G. Schiller, et N. Wagner, "Electrochemical characterization of vacuum plasma sprayed thin-film solid oxide fuel cells (SOFC) for reduced operating temperatures," *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 32, 2002, pp. 871-874.
- [42] D. Ghosh, J. Oberste Berghaus, J. Legoux, C. Moreau, R. Hui, C. Decès-Petit, W. Qu, S. Yick, Z. Wang, et R. Maric, "Suspension HVOF Spraying of Reduced Temperature Solid Oxide Fuel Cell Electrolytes," *Journal of Thermal Spray Technology*, vol. 17, Déc. 2008, pp. 700-707.
- [43] V. Haanappel, J. Mertens, et J. Malzbender, "Characterisation of Ni-cermets SOFCs with varying anode densities," *Journal of Power Sources*, vol. 171, Sep. 2007, pp. 789-792.
- [44] C. Lee, C. Lee, H. Lee, et S.M. Oh, "Microstructure and anodic properties of Ni/YSZ cermets in solid oxide fuel cells," *Solid State Ionics*, vol. 98, Juin. 1997, pp. 39-48.
- [45] S. Kim, O. Kwon, S. Kumar, Y. Xiong, et C. Lee, "Development and microstructure optimization of atmospheric plasma-sprayed NiO/YSZ anode coatings for SOFCs," *Surface and Coatings Technology*, vol. 202, Avr. 2008, pp. 3180-3186.
- [46] H. Weckmann, A. Syed, Z. Ilhan, et J. Arnold, "Development of porous anode layers for the solid oxide fuel cell by plasma spraying," *Journal of Thermal Spray Technology*, vol. 15, Déc. 2006, pp. 604-609.
- [47] D. Stöver, D. Hathiramani, R. Vaßen, et R.J. Damani, "Plasma sprayed components for SOFC applications," *Surface and Coatings Technology*, vol. 201, Oct. 2006, pp. 2002-2005.
- [48] R. Vassen, H. Kassner, A. Stuke, F. Hauler, D. Hathiramani, et D. Stöver, "Advanced thermal spray technologies for applications in energy systems," *Surface and Coatings Technology*, vol. In Press, Corrected Proof.
- [49] C. Hwang et C. Yu, "Formation of nanostructured YSZ/Ni anode with pore channels by plasma spraying," *Surface and Coatings Technology*, vol. 201, Mar. 2007, pp. 5954-5959.
- [50] P. Michaux, G. Montavon, A. Grimaud, A. Denoirjean, et P. Fauchais, "Elaboration of Porous Ni/8Y-PSZ Cermet Layers by Several SPS and SPPS Routes," International Thermal Spray Conference, Las Vegas, Nevada, USA: 2009.
- [51] C. Monterrubio-Badillo, H. Ageorges, T. Chartier, J. Coudert, et P. Fauchais, "Preparation of LaMnO₃ perovskite thin films by suspension plasma spraying for SOFC cathodes," *Surface and Coatings Technology*, vol. 200, Mar. 2006, pp. 3743-3756.
- [52] C. Monterrubio-Badillo, H. Ageorges, T. Chartier, J.F. Coudert, et P. Fauchais, "Preparation of LaMnO₃ perovskite thin films by suspension plasma spraying for SOFC cathodes," *SURFACE & COATINGS TECHNOLOGY*, vol. 200, Mar. 2006, pp. 3743-3756.
- [53] B. White, O. Kesler, et L. Rose, "Air plasma spray processing and electrochemical

- characterization of SOFC composite cathodes,” *Journal of Power Sources*, vol. 178, Mar. 2008, pp. 334-343.
- [54] J. Molenda, K. Swierczek, et W. Zajac, “Functional materials for the IT-SOFC,” *Journal of Power Sources*, vol. 173, Nov. 2007, pp. 657-670.
- [55] A. Demourgues, A. Wattiaux, J.C. Grenier, M. Pouchard, J.L. Soubeyrou, J.M. Dance, et P. Hagemuller, “Electrochemical Preparation and Structural Characterization of $\text{La}_2\text{NiO}_4+\delta$ Phases ($0 \leq \delta \leq 0.25$),” *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 105, Aoû. 1993, pp. 458-468.
- [56] C. Li, C. Li, Y. Xing, M. Gao, et G. Yang, “Influence of YSZ electrolyte thickness on the characteristics of plasma-sprayed cermet supported tubular SOFC,” *Solid State Ionics*, vol. 177, Oct. 2006, pp. 2065-2069.
- [57] C. Zhang, C. Li, G. Zhang, X. Ning, C. Li, H. Liao, et C. Coddet, “Ionic conductivity and its temperature dependence of atmospheric plasma-sprayed yttria stabilized zirconia electrolyte,” *Materials Science and Engineering: B*, vol. 137, Fév. 2007, pp. 24-30.
- [58] X. Ning, C. Li, C. Li, et G. Yang, “Modification of microstructure and electrical conductivity of plasma-sprayed YSZ deposit through post-densification process,” *Materials Science and Engineering: A*, vol. 428, Juillet. 2006, pp. 98-105.
- [59] W. Gao, H. Liao, et C. Coddet, “Plasma spray synthesis of $\text{La}_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_3$ as a new electrolyte for intermediate temperature solid oxide fuel cells,” *Journal of Power Sources*, vol. 179, Mai. 2008, pp. 739-744.
- [60] D. Waldbillig et O. Kesler, “Characterization of metal-supported axial injection plasma sprayed solid oxide fuel cells with aqueous suspension plasma sprayed electrolyte layers,” *Journal of Power Sources*, vol. 191, Juin. 2009, pp. 320-329.
- [61] H. Chen, C. Ding, et S. Lee, “Phase composition and microstructure of vacuum plasma sprayed nanostructured zirconia coating,” *Materials Science and Engineering A*, vol. 361, Nov. 2003, pp. 58-66.
- [62] A.O. Stoermer, J.L. Rupp, et L.J. Gauckler, “Spray pyrolysis of electrolyte interlayers for vacuum plasma-sprayed SOFC,” *Solid State Ionics*, vol. 177, Oct. 2006, pp. 2075-2079.
- [63] Z. Salhi, S. Guessasma, et N. Fenineche, “Yttria-stabilized zirconia in-flight particle characteristics under vacuum plasma spray conditions,” *Vacuum*, vol. 83, Juillet. 2009, pp. 1382-1387.
- [64] L. Pederson, P. Singh, et X. Zhou, “Application of vacuum deposition methods to solid oxide fuel cells,” *Vacuum*, vol. 80, Aoû. 2006, pp. 1066-1083.
- [65] M. Lang, P. Szabo, Z. Ilhan, S. Cinque, T. Franco, et G. Schiller, “Development of solid oxide fuel cells and short stacks for mobile application,” *Journal of Fuel Cell Science and Technology*, vol. 4, 2007, pp. 384-391.
- [66] X.Q. Ma, H. Zhang, J. Dai, J. Roth, R. Hui, T.D. Xiao, et D.E. Reisner, “Intermediate temperature solid oxide fuel cell based on fully integrated plasma-sprayed components,” *JOURNAL OF THERMAL SPRAY TECHNOLOGY*, vol. 14, Mar. 2005, pp. 61-66.
- [67] X. Ma, J. Dai, H. Zhang, J. Roth, T.D. Xiao, et D.E. Reisner, “Solid oxide fuel cell development by using novel plasma spray techniques,” *Journal of Fuel Cell Science and Technology*, vol. 2, 2005, pp. 190-196.
- [68] D. Hathiramani, R. Vassen, D. Stoeber, et R.J. Damani, “Comparison of atmospheric plasma sprayed anode layers for SOFCs using different feedstock,” *JOURNAL OF THERMAL SPRAY TECHNOLOGY*, vol. 15, Déc. 2006, pp. 593-597.
- [69] Renon, “Fabrication of SOFCs by plasma Spray,” 30th Anniversary Fuel Cell Seminar, Nov,13th-17th, 2006, Honolulu Hawaii, USA: .
- [70] P. Szabo, J. Arnold, T. Franco, M. Gindrat, A. Refke, A. Zagst, et A. Ansar, “Progress in the Metal Supported Solid Oxide Fuel Cells and Stacks for APU,” *ECS, SOFCXI*,

- Vienne, Autriche: 2009.
- [71] C. Moreau, J. Bisson, R. Lima, et B. Marple, "Diagnostics for advanced materials processing by plasma spraying," *Pure and applied chemistry*, vol. 2005, vol. 77, pp. 443-462.
- [72] C. Tekmen, M. Yamazaki, Y. Tsunekawa, et M. Okumiya, "In-situ plasma spraying: Alumina formation and in-flight particle diagnostic," *Surface and Coatings Technology*, vol. 202, Mai. 2008, pp. 4163-4169.
- [73] J. Vattulainen, E. Hämäläinen, R. Hernberg, P. Vuoristo, et T. Mäntylä, "Novel method for in-flight particle temperature and velocity measurements in plasma spraying using a single CCD camera," *Journal of Thermal Spray Technology*, vol. 10, Mar. 2001, pp. 94-104.
- [74] E. Hamalainen, J. Vattulainen, T. Alahautala, R. Hernberg, P. Vuoristo, et T. Mantyla, "Imaging Diagnostics in Thermal Spraying - SprayWatch System," *Thermal Spray Surface Engineering via Applied Research: Proceedings of the 1st International Thermal Spray Conference, May 8, 2000 - May 11, 2000*, Montreal, QUE, United states: ASM International, 2000, pp. 79-83.
- [75] K. Landes, "Diagnostics in plasma spraying techniques," *Surface and Coatings Technology*, vol. 201, Oct. 2006, pp. 1948-1954.
- [76] G. Mauer, R. Vaßen, et D. Stöver, "Comparison and Applications of DPV-2000 and Accuraspray-g3 Diagnostic Systems," *Journal of Thermal Spray Technology*, vol. 16, 2007, pp. 414-424.
- [77] S. Sampath, V. Srinivasan, A. Valarezo, A. Vaidya, et T. Streibl, "Sensing, Control, and In Situ Measurement of Coating Properties: An Integrated Approach Toward Establishing Process-Property Correlations," *Journal of Thermal Spray Technology*, vol. 18, Juin. 2009, pp. 243-255.
- [78] F.-. Bach, K. Möhwald, T. Rothardt, J. Prehm, L. Engl, K. Hartz, et B. Dröbber, "Particle image velocimetry in thermal spraying," *Materials Science and Engineering A*, vol. 383, Oct. 2004, pp. 146-152.
- [79] C. Marchand, A. Vardelle, G. Mariaux, et P. Lefort, "Modelling of the plasma spray process with liquid feedstock injection," *Surface and Coatings Technology*, vol. 202, Juin. 2008, pp. 4458-4464.
- [80] F. Tarasi, M. Medraj, A. Dolatabadi, J. Oberste-Berghaus, et C. Moreau, "Effective Parameters in Axial Injection Suspension Plasma Spray Process of Alumina-Zirconia Ceramics," *Journal of Thermal Spray Technology*, vol. 17, Déc. 2008, pp. 685-691.
- [81] J. Oberste Berghaus, J. Legoux, C. Moreau, F. Tarasi, et T. Chráska, "Mechanical and Thermal Transport Properties of Suspension Thermal-Sprayed Alumina-Zirconia Composite Coatings," *Journal of Thermal Spray Technology*, vol. 17, Mar. 2008, pp. 91-104.
- [82] J.O. Berghaus, S. Bouaricha, J. Legoux, et C. Moreau, "Injection conditions and in-flight particle states in suspension plasma spraying of alumina and zirconia nano-ceramics," *ITSC 2005*.
- [83] A. Mandroyan, R. Viennet, Y. Bailly, M. Doche, et J. Hihn, "Modification of the ultrasound induced activity by the presence of an electrode in a sonoreactor working at two low frequencies (20 and 40 kHz). Part I: Active zone visualization by laser tomography," *Ultrasonics Sonochemistry*, vol. 16, Jan. 2009, pp. 88-96.
- [84] A. Mandroyan, M. Doche, J. Hihn, R. Viennet, Y. Bailly, et L. Simonin, "Modification of the ultrasound induced activity by the presence of an electrode in a sono-reactor working at two low frequencies (20 and 40 kHz). Part II: Mapping flow velocities by particle image velocimetry (PIV)," *Ultrasonics Sonochemistry*, vol. 16, Jan. 2009, pp. 97-104.

- [85] M. Ramírez-Gilly, L. Martínez-Padilla, et O. Manero, "Particle image velocimetry applied to suspensions of millimetric-size particles using a vane-in-a-large-baffled-cup rheometer," *Journal of Food Engineering*, vol. 78, Fév. 2007, pp. 1117-1126.
- [86] C. Zhang, "Etude de la perméation aux gaz et de la conductivité ionique des revêtements de zircone stabilisée à l'yttrium réalisés par projection plasma pour piles à combustible à oxyde solide," Thèse, Université de Technologie de Belfort-Montbéliard, 2008.
- [87] R. Rampon, "Elaboration et optimisation d'électrolytes pour piles à combustible de type SOFC," Thèse, Université de Technologie de Belfort-Montbéliard, 2007.
- [88] P. Marmottant, "Atomisation d'un liquide par un courant gazeux," Thèse, Institut National Polytechnique de Grenoble, 2001.
- [89] C. Marchand, "Projection plasma de précurseurs liquides : Etude de l'injection et de la fragmentation du liquide dans le jet de plasma," Thèse, Université de Limoges, 2008.
- [90] K. Wittmann-Ténéze, "Etude de l'élaboration de couches minces par projection plasma."
- [91] "ScienceDirect Full Text PDF."
- [92] "Kelvin-Helmholtz instability - Wikipedia, the free encyclopedia."
- [93] J. Goupy et C. Lee, *Introduction aux plans d'expériences*, Dunod, 2006.
- [94] G. Taguchi, S. Chowdhury, et S. Taguchi, *Robust engineering*, Dunod, 1998.
- [95] A. Stihle, "Développement de revêtements à propriétés tribologiques améliorés pour la réduction des frottements dans les de blocs moteurs," Thèse, Université de Technologie de Belfort-Montbéliard, 2007.
- [96] L. Rose, O. Kesler, Z. Tang, et A. Burgess, "Application of sol gel spin coated yttria-stabilized zirconia layers for the improvement of solid oxide fuel cell electrolytes produced by atmospheric plasma spraying," *Journal of Power Sources*, vol. 167, Mai 2007, pp. 340-348.
- [97] P. Lenormand, D. Caravaca, C. Laberty-Robert, et F. Ansart, "Thick films of YSZ electrolytes by dip-coating process," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 25, 2005, pp. 2643-2646.
- [98] P. Pechini, U.S. Patent 3.330.697, juillet 1967.
- [99] P. Lenormand, "Evolution microstructurale de précurseurs d'oxyde de zirconium à l'état de gel, xérogel, couche mince et aérogel, étudiés par diffusion de rayons X," Thèse, Université de Limoges, 2001.
- [100] T. Chartier, C. Hinczewski, et S. Corbel, "UV Curable Systems for Tape Casting," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 19, Jan. 1999, pp. 67-74.

Liste des figures

Figure 1 : Evolution de la population et de la consommation énergétique en électricité mondiale (en MBDOE Million Barrels per Day of Oil Equivalent) [1].....	7
Figure 2 : Ecart en température (ΔT) par rapport à la moyenne des années 1961-1990 pour les années 1860-2000 à l'échelle globale et pour les mille dernières années [2].....	7
Figure 3 : Schéma de principe d'une cellule SOFC avec électrolyte conducteur d'anion	13
Figure 4 : Schéma de principe de l'élaboration d'un dépôt.....	15
Figure 5 : Schéma d'une torche plasma	16
Figure 6 : Microstructure typique du revêtement par projection thermique	16
Figure 7 : Schéma d'un dispositif d'injection de suspension radiale.....	17
Figure 8 : Principe d'une installation SPS avec injection mécanique [16]	18
Figure 9 : Principe d'une injection de type jet d'encre [17]	18
Figure 10 : Distributions de tailles de gouttes obtenues avec A) atomiseur capillaire, B) atomiseur à mélange interne, C) atomiseur par jet d'air transverse, D) nébuliseur, de Jordan et al [19]	19
Figure 11 : Schéma d'un dispositif d'injection de suspension axiale (Mettech Axiale III) ...	20
Figure 12 : Système d'injection par pompes péristaltiques proposé par Pawlowski et al. [13]	20
Figure 13 : Injection par système pneumatique utilisé par Etchart-Salas et al. [24]	21
Figure 14 : Schéma de brisure d'un jet de type Plateau-Rayleigh	22
Figure 15 : Photos de désintégration d'un jet liquide [27].....	23
Figure 16 : Cartographie des modes de brisure d'un jet d'eau dans un courant coaxial [27]	24
Figure 17 : Schéma de l'atomiseur utilisé par Kufferath et al. [29].....	24
Figure 18 : Schémas des injecteurs étudiés par Hede et al. a, b, c, d, injecteurs à mélange interne avec système de préfilmage, chambre de volute, de géométrie simple, avec un système d'injection gazeux radial et e, f les injecteurs à mélange externe avec système de préfilmage et chambre de volute [30]	25
Figure 19 : Schéma des modes de désintégration d'une goutte dans un courant de gaz en fonction de We_G (selon Pitch et Erdman)	27
Figure 20 : Electrode à hydrogène obtenue par projection APS triplex II par a) Weckman et al. b) Vassen et al [46,48]	30
Figure 21 : Electrode à hydrogène obtenue par projection de nano poudres agglomérées Ni/YSZ [49]	30
Figure 22 : Electrode à hydrogène obtenue par projection de suspension axiale APS Mettech III [42]	31
Figure 23 : Electrode à hydrogène obtenue par SPPS [50]	32

Figure 24 : Cellule symétrique LSM-YSZ/YSZ-LSM-YSZ obtenue par APS Mettech III [53]	33
Figure 25 : Demi cellule LSM/YSZ obtenue par SPS F4[52].....	33
Figure 26 : Schémas de fonctionnement à l'interface électrode à oxygène-électrolyte dans le cas.....	33
Figure 27 : Demi-cellule anode électrolyte YSZ obtenue par SPS axiale Mettech III [23] ...	36
Figure 28 : Cellule complète dont l'électrolyte a été élaboré par VPS [64]	36
Figure 29 : a) Schéma, b) photographies et d) microstructure de la cellule élaborée par APS au DLR et c) photographie de la plaque bipolaire intégrée [70].....	37
Figure 30 : Schéma de principe du système de mesure DPV-2000	39
Figure 31 : Schéma de principe du système de mesure AccuraSpray-g3.....	40
Figure 32 : Comparaison de la mesure de vitesse et de température des particules en vol du DPV-2000 et de l'AccuraSpray g-3 [76]	41
Figure 33 : Comparaison des systèmes de mesure pour une poudre YSZ (TBC Materials) [77]	41
Figure 34 : Comparaison des systèmes de mesure pour une poudre de CoNiCrAlY (TBC Materials) [77]	42
Figure 35 : Schéma de principe du système d'acquisition et de traitement par un système ombroscopique laser [79]	43
Figure 36 : Principe de diagnostic basé sur la synchronisation des pulsations plasma [24] ..	43
Figure 37 : Photographies superposées d'un jet de goutte (exposition de 1 μ s) [82]	44
Figure 38: Schéma du viscosimètre VISCO88BV	46
Figure 39 : photos a) du Spraytec, b) d'un spray pendant analyse	47
Figure 40 : Schéma de principe du système PIV	49
Figure 41 : Zones d'étude explorées par PIV	52
Figure 42 : Exemples de photographies capturées par le dispositif PIV a) du jet liquide b) de la projection plasma et illustration des filtres appliqués aux données	53
Figure 43 : Acquisitions obtenue a) avec un obturateur mécanique b) sans.....	53
Figure 44 : Champ de vecteurs obtenu avec un seul obturateur	54
Figure 45 : Acquisitions obtenues a) avec un obturateur mécanique b) avec un obturateur électronique	54
Figure 46 : Exemple d'un champ de vecteur obtenu à partir de deux images acquises avec deux obturateurs	55
Figure 47 : Schémas des configurations PIV avec plasma	55
Figure 48 : Exemples de champs de vecteurs a) d'une injection et b) en projection thermique.....	56
Figure 49 : Exemple de profils de vitesse et du pourcentage relatif de réponses à une distance de 40mm superposés à la capture correspondante	57

Figure 50 : Images d'un dépôt YSZ a) obtenu au MEB, b) après binarisation et c) après filtrage	58
Figure 51 : Schéma du dispositif de mesure de perméation.....	59
Figure 52 : Schéma et photographie d'un des systèmes d'amenée liquide utilisé	61
Figure 53 : Photographies de l'injecteur 1 a) démonté, b) prêt à être utilisé et c) schéma....	61
Figure 54 : Photographies de l'injecteur a) démonté et b) monté sur torche	62
Figure 55 : Distribution granulométrique de la poudre K41X pour l'élaboration des pions poreux	63
Figure 56 : Micrographies d'un pion K41X a) surfacique b) en coupe	63
Figure 57 : Distribution granulométrique de la poudre YSZ Saint Gobain.....	64
Figure 58 : Distribution granulométrique de la poudre NiO Neyco	64
Figure 59 : Distribution granulométrique de la poudre La ₂ NiO ₄ Marion Technologies	65
Figure 60 : Essai de stabilité de la poudre La ₂ NiO ₄ Marion Technologies	66
Figure 61 : Courbes des tailles de gouttes obtenues par système Spraytec pour la suspension 1 avec une injection par pompe péristaltique (avec T transmission du faisceau et dx le diamètre défini comme le diamètre tel que x % en volume de la population est constitué de particules de taille inférieure)	68
Figure 62 : Courbes obtenues au Spraytec pour la suspension 1 avec une injection par système pressurisé	68
Figure 63 : Photographies de spray de l'injecteur de génération 1 a) homogène, b) dévié, c) inhomogène	69
Figure 64 : Captures PIV de spray de l'injecteur de génération 2 en condition a) très atomisée, b) peu atomisée.....	69
Figure 65 : Schémas et dénominations des configurations d'injecteur pour a) l'injection à mélange externe et b) l'injection à mélange interne	70
Figure 66 : Profils de vitesse axiaux pour l'injection a) I0.7, b) I0.5	80
Figure 67 : Profils de vitesse transverses à 15 mm de la buse d'injection à fort GLR.....	81
Figure 68 : Champs de vecteurs horizontaux à une hauteur de a) +5 mm b) +2 mm c) 0 mm d) -2 mm e) -5 mm	83
Figure 69 : Champs de vecteurs verticaux a) mesurés dans cette étude en SPS b) mesurés par Bach et al. en APS avec une torche HVOF [78]	83
Figure 70 : Profils transverses de vitesse et du nombre relatif de réponses à 40 mm de la torche plasma en fonction des conditions d'injection	84
Figure 71 : Captures PIV de la projection plasma avec a) une suspension alcoolique et b) une suspension aqueuse.....	86
Figure 72 : Profils I0.7 transverses a) de vitesse et b) de réponses selon le solvant de suspension utilisé.....	86

Figure 73 : Dépôts réalisés à partir a) d'une suspension alcoolique b) d'une suspension aqueuse.....	87
Figure 74 : Profils de vitesse axiaux en fonction de la nature de la suspension utilisée	87
Figure 75 : Profils transverses a) de vitesse et b) de réponses selon le la viscosité des suspensions	88
Figure 76 : Profils I0.5 a) transverses à 40 mm et b) axiaux de vitesses pour 2 viscosités de suspension à fort GLR	89
Figure 77 : Profils I0.7 transverses a) de vitesse et b) de réponses selon l'angle d'injection des suspensions	89
Figure 78 : Profils I0.5 a) transverses à 40 mm et b) axiaux de vitesses pour 2 charges de suspension à faible GLR.....	90
Figure 79 : Profils I0.5 a) transverses à 40 mm et b) axiaux de vitesses pour 2 matériaux de suspension différents à faible GLR	90
Figure 80 : Profils I0.7 transverses a) de vitesse et b) de réponses issus de suspensions alcooliques pour 3 mélanges plasmagènes	91
Figure 81 : Profils I0.5 a) transverses à 40 mm et b) axiaux de vitesses pour 2 GLR et 2 mélanges plasmagènes	92
Figure 82 : Profils I0.7 transverses a) de vitesse et b) de réponses issus de suspensions aqueuses pour 2 mélanges plasmagènes	93
Figure 83 : Profils I0.5 a) transverses à 40 mm et b) axiaux de vitesses issus de suspensions aqueuses pour 4 mélanges plasmagènes	93
Figure 84 : Profils I0.7 a) transverses à 35, 40 et 45 mm de la suspension 1 et b) axiaux de vitesses I0.5 issus de 2 suspensions aqueuses	94
Figure 85 : Captures PIV en condition de projection réelle et champ de vecteurs associé (suspension 1/plasma 1 /GLR 0,01)	98
Figure 86 : Champ de vecteurs en condition de projection sur substrat	99
Figure 87 : Aspect du substrat après projection fixe	99
Figure 88 : Dépôts NiO/YSZ issus de la suspension aqueuse 4 avec une distance de projection de 40 mm avec l'analyse EDS des constituants (NiO vert, YSZ violet)	103
Figure 89 : Dépôts NiO/YSZ issus de suspensions alcooliques 6 avec une distance de projection de a) 40 mm et b) 45 mm et c) 60 mm	103
Figure 90 : Aspect d'une coupe polie d'un échantillon de Ni-YSZ et distribution des constituants.....	106
Figure 91 : Analyses DRX des dépôts projetés a) avant et b) après traitement de réduction à 800°C sous milieu réducteur	107
Figure 92 : Dépôts La ₂ NiO ₄ sur métal dense pour une projection à base de suspension a) alcoolique et b) aqueuse.....	108

Figure 93 : Dépôts La_2NiO_4 sur métal dense pour une projection à base de suspensions aqueuses avec un GLR de 0,06 pour a) une distance de projection de 40 mm et b) 50 mm	109
Figure 94 : Diffractogramme de la poudre La_2NiO_4 reçue	110
Figure 95 : Diffractogramme d'un dépôt réalisé à partir d'une suspension aqueuse de La_2NiO_4	110
Figure 96 : Diffractogramme d'un dépôt réalisé à partir d'une suspension alcoolique de La_2NiO_4	111
Figure 97 : Observation d'une coupe polie d'un dépôt réalisé à partir d'une suspension aqueuse de La_2NiO_4 traité thermiquement à 900°C pendant 1 heure.....	111
Figure 98 : Diffractogramme d'un dépôt réalisé à partir d'une suspension aqueuse de La_2NiO_4 traité thermiquement à 900°C pendant 1heure	112
Figure 99 : test de résistivité de 3 dépôts de La_2NiO_4	112
Figure 100 : Micrographie d'un dépôt La_2NiO_4 base eau après test	113
Figure 101 : Dépôt YSZ obtenu par l'injecteur I1 à faible GLR	114
Figure 102 : Dépôt YSZ obtenu par l'injecteur E à faible GLR.....	114
Figure 103 : Dépôt YSZ obtenu par l'injecteur I0.7 à faible GLR	115
Figure 104 : Dépôt YSZ obtenu par l'injecteur I0.5 à fort GLR.....	116
Figure 105 : Dépôt YSZ obtenu par l'injecteur I0.5 à faible GLR	116
Figure 106 : Evolution du taux de porosité des dépôts YSZ en fonction de la vitesse maximale moyenne des particules.....	116
Figure 107 : Mesures de flux d'hélium d'un pion non revêtu et d'un pion recouvert des couches NiO-YSZ/YSZ	117
Figure 108 : Schéma et dispositif d'imprégnation sous vide.....	118
Figure 109 : Observation MEB de la poudre 8YSZ Tosoh.....	119
Figure 110 : Dépôt imprégné par un sol alcoxyde de zirconium.....	120
Figure 111 : Dépôt imprégné par un sol par Rose et al. [96]	120
Figure 112 : Dépôts infiltré par une suspension de Tosoh.....	121
Figure 113 : observation en surface de l'échantillon 2	122
Figure 114 : Observations en coupe des échantillons a) 1,b) 2, c)7	123
Figure 115 : Morphologie et mesures granulométriques de la poudre de LSM.....	124
Figure 116 : Empilement LSM-YSZ sur substrat dense	124
Figure 117 : Empilement partiel anode SPS- électrolyte SPS sur support dense et analyses EDS correspondantes.....	125
Figure 118 : Empilement LSM/ YSZ/NiO sur substrat poreux.....	126
Figure 119 : Empilement YSZ/NiO-YSZ- La_2NiO_4 sur substrat poreux.....	127
Figure 120 : Tension à circuit ouvert (en noir) d'une cellule élaborée sur support métallique poreux.....	128

Figure 121 : Empilement NiO-YSZ/YSZ à partir d'une poudre Tosoh 8YSZ
nanométrique.....132

Liste des tableaux

Tableau 1 : Bilan C02 de 4 énergies renouvelables	9
Tableau 2 : Propriétés et constitution des matériaux d'électrolyte les plus fréquents	34
Tableau 3 : Récapitulatif des paramètres plasma utilisés	60
Tableau 4 : Formulations des suspensions chargées à 20% _m utilisées	66
Tableau 5 : Captures PIV de l'injection à mélange externe E.....	71
Tableau 6 : Distributions en taille des gouttes générées par l'injecteur à mélange externe E	71
Tableau 7 : Champs de vecteurs vitesse obtenus par mesure PIV pour l'injecteur à mélange externe E.....	72
Tableau 8 : Captures PIV de l'injection externe I1	73
Tableau 9 : Distributions en taille des gouttes générées par l'injecteur à mélange interne I1	74
Tableau 10 : Champs de vecteurs vitesse obtenus par mesure PIV pour l'injecteur à mélange interne I1	74
Tableau 11 : Captures PIV de l'injection à mélange interne I0.7	75
Tableau 12 : Distributions en taille des gouttes générées par l'injecteur à mélange interne I0.7	76
Tableau 13 : Champs de vecteurs vitesse obtenus par mesure PIV pour l'injecteur à mélange interne I0.7.....	77
Tableau 14 : Captures PIV de l'injection à mélange interne I0.5.....	78
Tableau 15 : Distributions en taille des gouttes générées par l'injecteur à mélange interne I0.5	78
Tableau 16 : Champs de vecteurs vitesse obtenus par mesure PIV pour l'injecteur à mélange interne I0.5.....	79
Tableau 17 : Comparaison des mesures AccuraSpray-G3 et PIV à 40 mm de la sortie de la buse de la torche (suspension 1/plasma1)	96
Tableau 18 : Comparaison des mesures AccuraSpray-G3 et PIV à 50 mm de la buse de la torche	96
Tableau 19 : Format d'un plan d'expérience complet de 3 paramètres à 2 niveaux	104
Tableau 20 : Etude de la porosité des couches YSZ/NiO par plan d'expérience	105
Tableau 21 : Comparaison des mesures PIV et du taux de porosité des dépôts YSZ	116
Tableau 22 : Résumé des essais d'imprégnation en faisant varier les proportions sol-alcoxyde/poudre préhydratée	121

Nomenclature

Acronyme

AFC	Piles alcalines
AIE	Agence Internationale de l'Énergie
APS	Projection Plasma Atmosphérique
BET	Mesure de surface spécifique par la méthode Brunauer, Emmett et Teller
CCD	Capteurs à dispositif e transfert de charge
CEA	Commissariat à l'Énergie Atomique
CEA/LITEN	Laboratoire pour l'Innovation pour les Technologies des Energies Nouvelles et les nanomatériaux
DLR	Centre Aérospatial Allemand (Deutschen Zentrums für Luft- und Raumfahrt)
DRX	Diffraction des Rayons X
EHT-SOEC	Electrolyseur Haute température
FEMTO-ST-ENISYS	Franche-Comté Electronique, Mécanique, Thermique et Optique Sciences et Technologies, département Energie et ingénierie des systèmes multiphysiques
GLR	Gaz Liquid Ratio, Rapport des débits massiques gaz sur liquide
HVOF	High Velocity Oxygen Fuel, projection à la flamme supersonique
IFP	Institut Français du Pétrole
LAMOX	Type d'oxyde ioniquement conducteur de type $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$
LERMPS	Laboratoire d'études et de recherche sur les matériaux, les procédés et les surfaces
LSGM	LaSrGaMgO_3
LSM	LaMnO_3
MBDOE	Million de Barils par Jour en Equivalent Pétrole
MCFC	Pile à carbonate fondu
MEB	Microscope Electronique à Balayage
MEK–EtOH	Méthyléthylcétone–Ethanol
MR	Momentum Ratio, le rapport des moments du gaz et du liquide
MTep	Million de Tonne Equivalent Pétrole
Nd-YAG	Grenat d'yttrium-aluminium dopé au néodyme
OCV	Tension à circuit ouvert
PAA	polyacrylate d'ammonium

PAFC	Pile à acide phosphorique
PCFC	Pile moyenne température à électrolyte protonique
PCT	Tomographie plasma assistée par ordinateur
PEMFC	Pile protonique à polymère
PFI	Imagerie par acquisition de flux de particules
PIV	Vélocimétrie par Images de Particules
PMMA	Le polyméthacrylate de méthyle
PSI	Imagerie par acquisition de formes de particules
PVD	Dépôt physique en phase vapeur
SDC	Cérite stabilisée au samarium $Ce_{0,8}Sm_{0,2}O_{2-δ}$
SOFC	Pile à combustible à Oxyde Solide
SPS	Projection Plasma de suspensions
SPPS	Projection plasma de solutions (Solution Precursor Plasma Spraying)
SSCo	$Sm_{0,5}Sr_{0,5}CoO_3$
TTL	Technologie de transistor bipolaire
VPS	Vacuum Plasma Spraying (projection plasma sous vide)
YSZ	Zircone stabilisée à l'yttrine

Etude du procédé de projection plasma de suspensions pour l'élaboration de piles à combustible à oxyde solide

Augmenter la durée de vie des piles à combustible de type SOFC en abaissant leur température de fonctionnement tout en maintenant un prix de fabrication raisonnable est un des enjeux du secteur énergétique. Ces travaux de recherche entrent dans ce cadre par l'utilisation de la projection plasma de suspensions pour fabriquer des couches céramiques ou cermets finement structurées sur support métallique poreux. Dans cet objectif, la compréhension du procédé s'est avérée être une étape indispensable. A cette fin l'utilisation de la Vélocimétrie par Image de Particules spécialement adaptée aux contraintes de la projection plasma a permis une meilleure caractérisation des jets injectés mais aussi une compréhension plus poussée des phénomènes régissant le traitement des particules. Fort de ces informations, les couches composant le cœur de pile ont été élaborées : l'anode et l'électrolyte, constituée respectivement d'un cermet nickel-zircone yttriée et de zircone yttriée et enfin la cathode composée d'un conducteur mixte La_2NiO_4 .

Mots-clés : Projection plasma, suspensions, injection, Vélocimétrie par Image de Particules, Piles à combustible SOFC

Study of suspension plasma spraying to elaborate Solid Oxide Fuel Cells

Increasing the life expectancy of SOFCs by reducing operating temperatures while keeping low prizes is at stake in the energy sector. These research works deal with the use of suspension plasma spray process to elaborate finely structured ceramic or cermet layers on porous metallic substrate. In this objective, the understanding of the process turned out to be an essential step. To do so the use of Particle Image Velocimetry specially adapted to the constraints of plasma spray allowed a better characterization of the injected jets but also a deep understanding of the phenomena governing the particle treatment. Thus, the layers composing the single cell were elaborated: the anode and the electrolyte constituted respectively of a cermet nickel/yttria-stabilized zirconia and YSZ and the cathode composed of a mixed ionic–electronic conducting material La_2NiO_4 .

Keywords: Plasma spraying, suspensions, injection, Particle Image Velocimetry, Solid Oxide Fuel Cell