

UNIVERSITÉ DE SHERBROOKE
Faculté de génie
Département de génie chimique

SYNTHÈSE DE POUDRES NANOMÉTRIQUES D'OXYDES MIXTES DE MÉTAUX PAR
PLASMA INDUCTIF HAUTE-FRÉQUENCE COMME MATÉRIAU D'ANODE DE PILE À
COMBUSTIBLE À OXYDE SOLIDE

Mémoire de maîtrise ès sciences appliquées
Spécialité : génie chimique

Alexandre FORTIER

RÉSUMÉ

Une méthode de synthèse de poudres nanométriques d'oxydes de métaux mixtes pour utilisation comme matériau d'anode de pile à combustible à oxyde solide a été mise au point. Un plasma inductif haute-fréquence a été utilisé dans un nouveau procédé de synthèse en une étape unique de particules nanométriques d'oxydes mixtes pouvant être utilisés dans la fabrication d'anodes haute-performance de piles à combustibles à oxyde solide.

Le procédé est basé sur une oxydation à haute température de poudres métalliques disponibles commercialement, suivie d'une trempe rapide au moyen d'un jet d'eau pour arrêter l'accroissement de la taille des particules.

Une analyse de la composition des poudres synthétisées ainsi obtenues a été réalisée au moyen de l'analyse par diffraction des rayons X. De plus, l'influence de différents paramètres d'opération sur la distribution de taille des particules, incluant la pression dans la chambre du réacteur, la pression partielle de l'oxygène dans le réacteur, la puissance du plasma, le type de poudre injectée et la distance entre le jet de trempe et la torche plasma, a été étudiée. Des images obtenues de microscopes électroniques à effet de champs et à transmission ont été utilisées pour réaliser ces mesures.

REMERCIEMENTS

Je veux en premier lieu remercier Serge Gagnon, pour ses très grandes connaissances et son sens de l'humour ;-) et Pierre Magny, pour son dévouement et pour m'avoir sauvé la vie plus d'une fois! Ces deux personnes m'ont été d'une aide constante, je n'aurais pu en venir à bout sans eux!

Je remercie aussi beaucoup Denis Turcotte, Irène Lévesque et, à la toute fin, Stéphane Gutierrez, pour leur dépannage sporadique mais toujours apprécié, et pour les discussions de corridor. Ça aide à enlever un peu de poids sur les épaules. Les mêmes mercis s'appliquent aussi aux autres membres du personnel du département, dont en particulier Alain Lévesque, Benoît Côté, Gérard Bédard, Benoît Couture et les charmantes secrétaires Andrée, France et Louise, qui étaient tous là quand j'avais besoin de leur aide.

Je remercie mon directeur de recherche, le professeur Jerzy W. Jurewicz, et le Centre de Recherche en Technologies des Plasmas (CRTP) pour m'avoir permis de faire des études de maîtrises au sein de leur groupe.

Le microscope Leo appartient au Groupe de Microélectronique de Sherbrooke du département de génie électrique et de génie informatique de l'Université de Sherbrooke, alors que les deux microscopes de marque Hitachi et celui de marque Jeol appartiennent à l'Institut des matériaux et systèmes intelligents (IMSI) de l'Université de Sherbrooke.

Enfin, je remercie mes amis du département de génie chimique, eux qui m'ont aidé moralement et physiquement durant ces deux années et demie à persévérer, et qui ont rendu mon séjour à Sherbrooke, prolongé de deux ans, si agréable et inoubliable. Parmi ceux-ci, je remercie un peu spécialement les étudiants étrangers qui ont, lors de leur passage, laissé chez moi une empreinte très profonde et avec qui j'ai développé une amitié solide et à long terme.

TABLE DES MATIÈRES

Résumé	ii
Remerciements	iii
Table des matières	iv
Liste des figures	v
Liste des tableaux	vii
1 Introduction	1
1.1 Les piles à combustibles	3
1.1.1 Le principe de fonctionnement d'une pile à combustibles	3
1.1.2 Les types de piles à combustibles	5
1.1.3 La pile à combustible à électrolyte solide	6
1.1.4 L'anode de la pile à combustible à oxyde solide	8
1.1.5 Le reformage interne à la vapeur	10
1.2 La synthèse de poudres nanométriques	12
1.2.1 Les propriétés des poudres nanométriques	12
1.2.2 Les méthodes de synthèse de poudres nanométriques	14
1.2.3 La formation des nanoparticules	17
1.3 L'oxydation de métaux par plasma	20
1.3.1 L'utilité du plasma thermique	20
1.3.2 Les plasmas à courant continu et les plasmas à induction	21
2 Procédure expérimentale	23
2.1 Synthèse par plasma HF	23
2.1.1 Torche, sonde et générateur	23
2.1.2 Réacteur	23
2.1.3 Paramètres opérationnels	26
2.1.4 Méthode expérimentale	31
2.2 Design expérimental	31
2.3 Caractérisation	32
2.3.1 Diffraction des rayons X	32
2.3.2 Analyse de la taille et de la structure des particules	33
3 Analyse des résultats	41
3.1 Poudres de nickel seul	41
3.1.1 Analyse chimique	41
3.1.2 Analyse physique	42
3.2 Poudres de chlorure de nickel	43
3.2.1 Analyse chimique	43
3.2.2 Analyse physique	44
3.3 Poudres de nickel et de chrome	45
3.3.1 Analyse chimique des produits de combustion	45
3.3.2 Analyse physique	48
4 Conclusion	67
Bibliographie	70
Annexe A : Méthode expérimentale	73
Annexe B : Paramètres expérimentaux	77

LISTE DES FIGURES

	PAGE
Figure 1-1: Longueur de l'interface triple en fonction de la taille des particules	2
Figure 1-2: Fonctionnement d'une pile à combustible à oxyde solide [MURUGESAMOORTHI, et coll., 1993]	6
Figure 1-3: Représentation d'un pore d'électrode mixte [KENJO et coll., 1992]	10
Figure 1-4: Schéma de l'installation de traitement thermique de précurseurs liquides [KARTHIKEYAN et coll., 1997]	16
Figure 1-5: Taille des nanoparticules en fonction de la température et du taux de refroidissement [YOUNG et coll., 1982]	19
Figure 1-6: Comparaison des procédés de trempe [YOUNG et coll., 1982]	20
Figure 2-1: Montage expérimental	24
Figure 2-2: Poudre de NiCr (à gauche) et mélange de poudres de Ni et de Cr (à droite) avec microscope Jeol JSM-840A	28
Figure 2-3: Enthalpie de différents gaz à pression atmosphérique [DRELISHAK, 1963]	29
Figure 2-4: Positions du jet de trempe a) à 425 mm et b) à 235 mm de la torche	30
Figure 2-5: Images de particules a) poudre de NiCr avec le MET Hitachi b) poudre de NiCr avec le MET Jeol c) poudre de NiCr avec le FEGSEM Leo et d) poudre de Ni+Cr avec le FEGSEM Hitachi	34
Figure 2-6: Image de particules produites à partir de poudre de NiCr avec le FEGSEM Hitachi (essai 5)	35
Figure 2-7: Distribution de taille des particules de l'essai 5 selon le ZetaPlus	36
Figure 2-8: Comparaison de la taille des particules entre le Zeta Plus et l'analyse d'image	36
Figure 2-9: Distribution de la taille des particules de l'essai 20 selon le Malvern Mastersizer 2000	37
Figure 2-10: Comparaison de la taille des particules entre le BET et l'analyse d'image	40
Figure 3-1: Spectre de diffraction des rayons X de poudres obtenues à partir du Ni (essai 4) et de NiCl ₂ (essai 33)	41
Figure 3-2: Image de particules produites à partir de poudre de Ni avec le MET Hitachi (essai #4)	42
Figure 3-3: Spectre de diffraction des rayons X de poudres obtenues à partir d'alliage Ni-Cr (essai 19) et d'un mélange de poudres de Ni et de Cr (essai 22)	46
Figure 3-4: Spectre de diffraction des rayons X de l'essai 12	48
Figure 3-5: Image de particules produites à partir de poudre de NiCr avec le MET Jeol (essai 9)	49
Figure 3-6: Image de particules produites à partir de poudre de NiCr avec le MET Jeol (essai 19)	49
Figure 3-7: Image de particules produites à partir de poudre de NiCr avec le MET Jeol (essai 20)	50
Figure 3-8: Image de particules produites à partir de poudre de NiCr avec le MET Jeol (essai 21)	50
Figure 3-9: Image de particules produites à partir de poudre de NiCr avec le MET Jeol (essai 22)	51

Figure 3-10: Image de particules produites à partir de poudre de NiCr avec le MET Jeol (essai 23)	51
Figure 3-11: Image de particules produites à partir de poudre de NiCr avec le MET Jeol (essai 24)	52
Figure 3-12: Image de particules produites à partir de poudre de NiCr avec le MET Jeol (essai 25)	52
Figure 3-13: Graphique semi-normal des effets pour le design expérimental 2^{4-1}	54
Figure 3-14: Images de particules produites lors de l'essai 20 à partir de poudre de NiCr avec le microscope FEGSEM Hitachi S-4700 (haut) et par le MET Jeol (bas)	58
Figure 3-15 : Images de particules produites lors de l'essai 23 à partir de poudre de NiCr avec le microscope FEGSEM Hitachi S-4700 (haut) et par le MET Jeol (bas)	59
Figure 3-16: Graphique semi-normal des effets de la première version du design expérimental 2^3	62
Figure 3-17: Graphique d'interaction de la première version du design expérimental 2^3	63
Figure 3-18: Graphique semi-normal des effets de la deuxième version du design expérimental 2^3	64
Figure 3-19: Graphique d'interaction de la deuxième version du design expérimental 2^3	65

LISTE DES TABLEAUX

PAGE

Tableau 1-1: Impact de la taille des particules sur les phénomènes physiques [ICHINOSE et coll., 1992].....	13
Tableau 1-2: Proportion d'atomes de surface sur une particule nanométrique [ISHINOSE et coll., 1992].....	13
Tableau 2-1: Débit des gaz lors de l'opération de la torche plasma	29
Tableau 2-2: Description des essais du design expérimental 2^{4-1}	31
Tableau 2-3: Description des essais du design expérimental 2^3	32
Tableau 2-4: Tailles de particules selon le ZetaPlus et l'analyse d'image	35
Tableau 2-5: Tailles de particules selon le Malvern et l'analyse d'image.....	37
Tableau 2-6: Tailles de particules selon le BET et l'analyse d'image.....	39
Tableau 3-1: Taille des particules déterminée par analyse d'images prises par un MET Hitachi avec poudres initiales de Ni.....	42
Tableau 3-2: Taille des particules déterminée par analyse d'images prises par un FEGSEM Leo avec poudres initiales de NiCl_2	44
Tableau 3-3: Taille des particules avec poudres initiales de Ni et Cr	53
Tableau 3-4: Résultats de l'analyse de variance du design expérimental 2^{4-1}	54
Tableau 3-5: Constantes et énergies de vaporisation pour nickel et chrome.....	56
Tableau 3-6: Résultats de l'analyse de variance du design expérimental 2^{4-1} réduit en 2^2	57
Tableau 3-7: Comparaison des tailles moyennes entre deux microscopes.....	60
Tableau 3-8: Taille corrigée des essais 9 et 19 à 25	60
Tableau 3-9: Première version du design expérimental 2^3 complémentaire	61
Tableau 3-10: Deuxième version du design expérimental 2^3 complémentaire	61
Tableau 3-11: Résultats de l'analyse de variance de la première version du design expérimental 2^3	62
Tableau 3-12: Résultats de l'analyse de variance de la deuxième version du design expérimental 2^3	64

1 INTRODUCTION

Ce projet a comme objectif de développer une technique de synthèse de poudres d'oxydes de métaux par plasma inductif haute-fréquence. Ces poudres, de taille nanométrique, pourront servir, en particulier, à la fabrication de l'anode d'une pile à combustible à oxyde solide, mais également à toutes les autres couches formant cette pile.

Ce type de pile à combustibles est constitué de couches successives d'oxydes de métaux et de terres rares formant les différentes parties de la pile tels l'électrolyte, l'anode et la cathode. Leur température d'opération, pour assurer une bonne efficacité, se situe entre 500 et 1000°C. À ces températures, différents carburants autres que l'hydrogène, comme le gaz naturel ou le méthanol, peuvent être utilisés grâce à un reformage interne produisant directement l'hydrogène, et une très bonne efficacité de conversion de l'énergie chimique en énergie électrique est atteinte comparativement aux autres types de piles. De plus, ce type de pile à combustibles est beaucoup moins sensible aux impuretés présentes dans les carburants, tel le soufre, que les autres types de piles.

Plusieurs méthodes existent présentement pour la synthèse de poudres nanométriques, mais elles sont en général compliquées, comportant des étapes nombreuses et longues à réaliser, et ne permettent pas un grand taux de production. Cette nouvelle technique de synthèse utilise comme réactif des poudres de métaux disponibles commercialement. Elles sont par la suite injectées dans un plasma inductif à haute-fréquence sous une atmosphère d'oxygène où les poudres initiales sont vaporisées, puis oxydées en vol avant d'être refroidies brutalement par une trempe à l'eau. Cette opération bloque la croissance des cristaux d'oxydes et permet l'obtention de poudres nanométriques.

La taille nanométrique des poudres est importante pour la fabrication des anodes de piles à combustibles à oxydes solides. L'interface triple entre l'électrolyte, le gaz carburant et le matériau formant l'anode est l'endroit où la réaction anodique dans la pile à combustible se produit. Celle-ci consiste en la réaction entre des ions d'oxygène provenant de l'électrolyte, l'hydrogène qui est le combustible, et l'anode qui recueille les électrons libérés et qui produiront

le courant électrique. La longueur de cette interface triple est inversement proportionnelle à la taille des grains formant l'anode, selon l'équation suivante :

$$L = \frac{\pi}{d} \quad (1-1)$$

où L = longueur de l'interface triple (m/m^2)
 d = diamètre des particules (m)

Ainsi, plus les particules utilisées pour fabriquer l'anode seront petites, plus la zone réactive sera grande et ainsi plus la pile sera efficace.

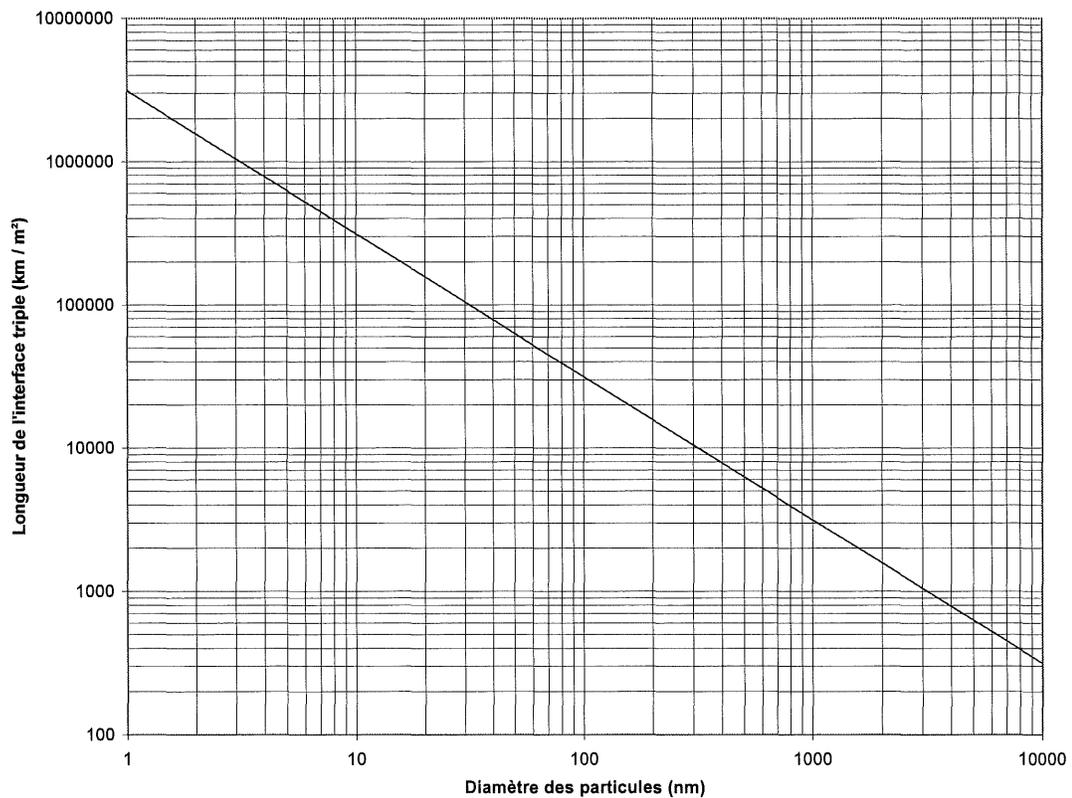


Figure 1-1: Longueur de l'interface triple en fonction de la taille des particules

1.1 Les piles à combustibles

1.1.1 Le principe de fonctionnement d'une pile à combustibles

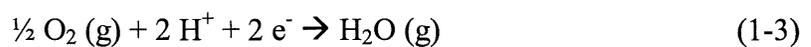
Une pile à combustible est un appareil produisant de l'électricité en convertissant directement une partie de l'énergie chimique d'un combustible en électricité. À l'opposé, la combinaison moteur-dynamo (génératrices à essence ou turbine) utilise l'énergie chimique du carburant en passant par l'étape de l'énergie thermique, puis mécanique pour arriver à l'énergie électrique. Cette façon de procéder entraîne d'importantes pertes d'efficacité dues aux multiples transformations de formes de l'énergie, l'efficacité totale du système atteignant rarement 40%. De plus, la pile à combustible n'a pas besoin d'être rechargée comme une batterie et produira de l'électricité aussi longtemps que les carburant et comburant lui seront fournis.

Le principe de fonctionnement de la pile à combustible a été établi par Grove en 1846, après qu'il eut construit la première « batterie voltaïque gazeuse » en 1839, qui convertissait directement l'électricité chimique de l'hydrogène et de l'oxygène en électricité à courant continu [APPLEBY, 1996].

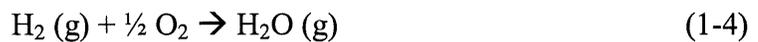
Il existe plusieurs types de piles à combustibles qui sont classées selon les matériaux composant l'électrolyte. Par contre, toutes ont un principe de fonctionnement qui est identique. À l'anode, l'hydrogène, qui est le carburant, est oxydé selon la réaction suivante (éq.1-2) :



Les deux électrons ainsi libérés ne peuvent traverser l'électrolyte, qui doit être un conducteur ionique. Ils seront captés par le circuit électrique et seront utilisés pour effectuer un travail. À leur retour à la cathode, une oxydation se produira, et les électrons se recombineront avec l'espèce ionique, ici représentée par l'ion H^+ , selon la réaction suivante :



La réaction complète (éq. (1-4)) est la même que celle de la combustion de l'hydrogène par l'oxygène, mais l'énergie donnée par cette réaction est uniquement la différence d'enthalpie entre les réactifs et les produits. Ainsi, le travail fourni serait limité par la différence de température. Par contre, en relâchant l'énergie chimique en un flot cohérent d'électrons, la pile à combustible contourne cette limite et des efficacités beaucoup plus grandes peuvent être atteintes. [www.iesvic.uvic.ca/fuelcell/basics/default.asp]



Les piles à combustibles à électrolyte solides doivent donc être alimentées en hydrogène pour fonctionner adéquatement, bien que quelques essais aient été tentés avec d'autres carburants [HAMMOU, 1992]. Le transport et l'entreposage de l'hydrogène n'étant pas très facile, des carburants alternatifs sont utilisés comme source d'hydrogène. Ils permettent, après une opération de reformage à la vapeur, de produire sur place l'hydrogène nécessaire au fonctionnement de la pile à combustible. Le méthane (CH₄), le méthanol (CH₃OH) et l'éthanol (C₂H₅OH) sont les substances les plus souvent utilisées à cette fin. Ceci est dû en grande partie à la simplicité de ces molécules, ce qui les rend plus faciles à reformer complètement, et à un réseau de distribution déjà sur pied ou qui serait facile à mettre en place par une modification des infrastructures déjà existantes. En effet, le gaz naturel est facilement disponible dans beaucoup de foyers et d'industries, et l'éthanol pourrait facilement être distribué au travers du réseau des stations-service.

L'utilisation de gaz de digestion anaérobie est une alternative à l'utilisation du gaz naturel provenant de l'exploitation pétrolière. Ces gaz, produits lors du traitement anaérobie d'eaux usées municipales ou agricoles par des bactéries, contiennent entre 57 et 66% de méthane. Ils contiennent donc une moins grande proportion de méthane que le gaz naturel, mais ces gaz sont souvent simplement envoyés à l'atmosphère ou brûlés. Présentement, ce procédé est utilisé pour réduire la quantité de solides contenus dans ces eaux usées, et l'utilisation des gaz autrement perdus comme carburant gratuit pour des piles à combustibles permettrait de diminuer les émissions de gaz à effet de serre qui contribuent au réchauffement climatique. [SPIEGEL, 2000]

L'utilisation de biogaz provenant de la gazéification de la biomasse comme source renouvelable de carburant a également été démontrée. [ALDERUCCI, et coll., 1994]

De plus, il a été démontré que les piles à combustible à oxyde solide peuvent opérer avec des gaz contenant de faibles quantités de méthane, qui ne pourraient être utilisés dans les moteurs ou turbines à gaz conventionnels parce qu'ils ne sont pas explosifs à ces concentrations de méthane. [STANIFORTH, et coll., 1998]

1.1.2 Les types de piles à combustibles

Il existe plusieurs types de piles à combustibles, et chacune possède certaines caractéristiques propres comme la nature de l'électrolyte, la température d'opération, l'efficacité du système, et la gamme de puissance pouvant être générée par un tel système. Ces caractéristiques dictent en grande partie les applications pratiques qui seront possibles pour chaque type de pile.

De ces différents types de piles à combustibles, la pile alcaline est la première à avoir été utilisée commercialement, notamment à bord des capsules Gemini et Apollo, ainsi que sur les navettes spatiales. Sa température d'utilisation relativement faible la rend bien adaptée à une utilisation mobile pour le transport terrestre. Toutefois, l'électrolyte qu'elle utilise est très corrosif et toxique, ce qui pourrait représenter un danger en cas de fuite ou de déversement suite à un accident. Cette technologie est éprouvée depuis de nombreuses années et offre une bonne efficacité. [www.iesvic.uvic.ca/fuelcell/basics/default.asp]

La technologie qui connaît le plus fort développement présentement est celle utilisant une membrane échangeuse de protons comme électrolyte. Elle fait l'objet d'intenses efforts de développement par les géants de l'industrie automobile mondiale, et est sur le point d'être commercialisée comme alternative au moteur à combustion traditionnel pour mouvoir les véhicules routiers. [www.ballard.com]

1.1.3 La pile à combustible à électrolyte solide

La pile à combustible à oxyde solide tient son nom du fait qu'elle est fabriquée avec un électrolyte solide composé d'un oxyde, habituellement de la zircone (ZrO_2) stabilisée à l'yttria (Y_2O_3). Cet électrolyte est un conducteur d'ions O_2^- (figure 1-2) et atteint une bonne conductivité ionique à des températures élevées (généralement entre 700 et 1000°C).

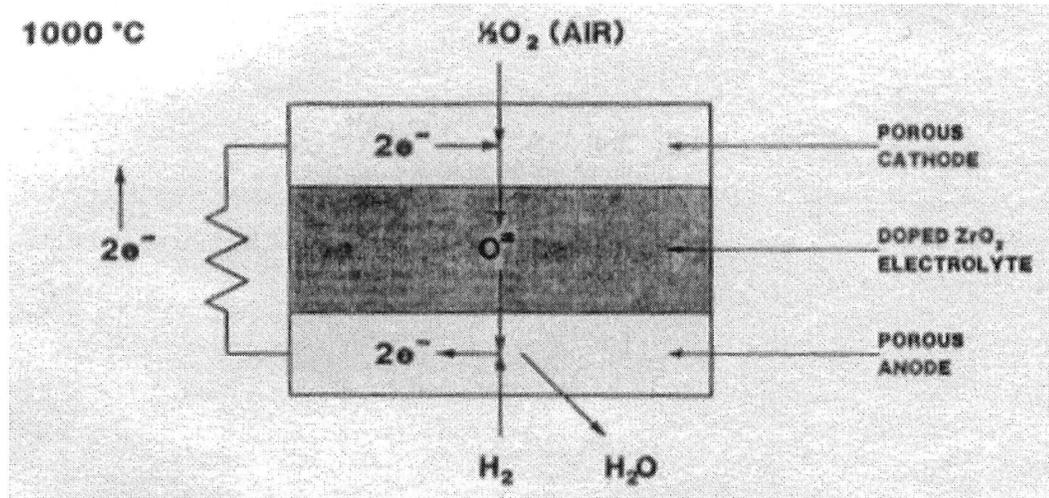


Figure 1-2: Fonctionnement d'une pile à combustible à oxyde solide [MURUGESAMOORTHY, et coll., 1993]

À ces températures, la surtension d'activation est faible, ce qui permet d'éliminer l'utilisation de métaux nobles comme électrocatalyseurs. De plus, l'utilisation de l'énergie libérée lors de la réaction exothermique permet un reformage interne à la vapeur du méthane et d'autres hydrocarbures en CO et H_2 , à la condition que le ratio vapeur/carbone soit assez élevé pour prévenir le craquage du carburant et la déposition de carbone. L'utilisation de hautes températures permet également de réduire l'empoisonnement du catalyseur de reformage. En effet, le potentiel de la cellule ne diminue que de 5% lorsque le carburant contient une concentration de 50 ppm de H_2S , et il revient à la normale lorsque le contaminant est enlevé de l'alimentation en carburant. Les piles à combustible à oxyde solide sont de un à deux ordres de grandeur plus tolérantes à la contamination au soufre que les autres types de piles à combustible. [MURUGESAMOORTHY, et coll., 1993]

En plus d'un électrolyte solide, une pile à combustible à oxyde solide est composée d'une cathode, où l'oxygène est alimenté, d'une anode, où le carburant est alimenté, et de matériaux d'interconnection, nécessaires pour relier plusieurs piles ensemble de façon à obtenir un système de plus grande puissance. Toutes ces composantes sont solides, formées en général de céramiques ou de cermets (mélange de céramique et de métal). Ces matériaux doivent être compatibles chimiquement entre eux, en plus de posséder des coefficients d'expansion thermique semblables pour éviter la destruction de la pile lors de la montée en température. L'électrolyte doit posséder une grande conductivité ionique à la température d'opération de la pile, tout en ayant une très faible conductivité électronique. Pour leur part, les électrodes doivent posséder à la fois une grande conductivité ionique et électronique, tandis que les matériaux d'interconnection nécessitent une conductivité ionique négligeable mais une grande conductivité électronique. [HAMMOU, 1992]

L'électrolyte est généralement composé de zircone stabilisée à l'yttria (ZSY), mais d'autres matériaux possédant une meilleure conductivité ionique à basse température, tel le CeO_2 , sont actuellement étudiés. Ceci pourrait permettre l'utilisation moins coûteuse de métaux tel l'acier inoxydable comme matériau d'interconnection, et éliminerait la nécessité d'utiliser un électrolyte ultra mince [ISHIHARA, et coll., 1999]. Sous une forme dense, la ZSY offre une perméabilité à l'hydrogène de 10^{-8} cm^2/s , ce qui convient à son utilisation dans une pile à combustible à oxyde solide. La structure fluorite de la zircone, obtenue grâce à sa stabilisation par l'yttria, est responsable de la conduction de l'ion O_2^- . Cette conduction est due aux sites anioniques vacants dans la structure cristalline qui permettent une mobilité des ions.

La cathode est utilisée du côté de l'atmosphère oxydante et elle est évidemment soumise aux hautes températures rencontrées dans ce type de pile à combustible. Elle doit être stable chimiquement avec les autres couches de la pile, avoir un coefficient d'expansion thermique semblable avec ces dernières, ne pas avoir de changement de phase destructif, posséder une bonne conductivité électronique et ionique, etc. Ainsi, il n'existe que très peu de matériaux pouvant offrir une bonne performance dans ces conditions sévères d'opération. Parmi tous les matériaux ayant été testés comme cathode, les céramiques de type perovskite (ABO_3) sont celles

qui sont les plus prometteuses. L'utilisation de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ est la plus répandue. [MURUGESAMOORTHY, et coll., 1993]

1.1.4 L'anode de la pile à combustible à oxyde solide

L'anode est pour sa part située du côté du carburant. Elle sert à la fois comme site de réaction entre l'hydrogène et l'ion O_2^- selon la réaction anodique présentée à la figure 1-2, et comme reformeur interne pour transformer les hydrocarbures (méthane, propane, éthanol, etc.) en H_2 et CO qui pourront par la suite participer à la réaction anodique. Des métaux, tels le nickel et le cobalt, permettent cette double utilité, mais leurs coefficients d'expansion thermique sont beaucoup plus élevés que ceux de la ZSY utilisée comme électrolyte. Ainsi, en mélangeant 30% d'oxyde de nickel avec le ZSY, on obtient un cermet qui possède les qualités du nickel du point de vue de la catalyse de la réaction, tout en ayant un coefficient d'expansion thermique qui se rapproche beaucoup de celui de l'électrolyte.

Toutefois, pour une utilisation à des températures plus basses, le cermet Ni-ZSY ne semble pas le matériau idéal. En effet, il a été montré qu'à 1000°C , une densité de courant de 270 mA/cm^2 est atteinte pour une surtension de 100 mV, alors que la densité de courant baisse à moins de 100 mA/cm^2 à des températures plus basses [DIVISEK, 1994]. Il semble donc que le cermet Ni-ZSY ne représente pas le choix optimal pour une opération au gaz naturel avec reformage interne. [STEELE et coll., 1990]

De plus, l'utilisation de biogaz contenant une grande concentration de soufre conduirait rapidement à l'empoisonnement de la surface du nickel qui sert de catalyseur. [STANIFORD et coll., 1999]

L'utilisation d'une anode d'un matériau différent pourrait aider à régler ces problèmes. Les céramiques de type perovskite de formule générale ABO_3 ($\text{A} = \text{La}, \text{Fe}, \dots$, $\text{B} = \text{Mn}, \text{Cr}, \dots$) sont des candidates très intéressantes à cet effet. Elles possèdent une haute activité catalytique d'oxydation et elles sont relativement faciles à manufacturer. [MITCHELL et coll., 1999] En

effet, ces anodes peuvent oxyder électrochimiquement à 100% le CH₄ en CO₂ et H₂O, avec des efficacités raisonnables et sans déposition de carbone. [STEELE et coll., 1990]

Ce matériau est stable et conducteur électronique aux conditions d'opération d'une pile à combustible à oxyde solide, tout en permettant l'oxydation totale du méthane. [GOBAL, 1996] Une substitution partielle des sites A et B provoque la formation de défauts d'empilement, ce qui a été corrélé avec une haute activité catalytique, et permet l'adsorption et la désorption d'une grande quantité d'oxygène. [SEIYAMA, 1992]

D'autre part, une anode, formée d'un catalyseur permettant l'oxydation sélective du méthane, peut permettre d'extraire l'énergie contenue dans le méthane tout en ne produisant aucun CO₂. En effet, une anode formée de LaAlO₃ peut convertir l'énergie d'une oxydation partielle du méthane en électricité, tout en produisant sélectivement des composés organiques C₂ et aucun CO₂. Cette co-génération d'électricité et de produits chimiques élargit l'utilisation du méthane comme ressource naturelle, et réduit efficacement les émissions à l'atmosphère de CO₂, responsable en partie de l'effet de serre et du réchauffement de la planète. [TAGAWA et coll., 1998]

D'autres oxydes ont été considérés comme candidats probables de matériau d'anode. Parmi ceux-ci, on retrouve LaCr_{1-x}Ni_xO₃ [MIMS et coll., 1997], La_{0.8}Sr_{0.2}FeO_{3-d} [STEELE et coll., 1990], et La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.8}Fe_{0.2}O₃ [ATHANASIOU et coll., 1997]. LaCr_{1-x}Ni_xO₃ est particulièrement intéressant dans le cadre de cette recherche parce que le nickel est déjà utilisé dans d'autres types d'anodes cermets (Ni-ZSY), ce qui pourrait permettre une base de comparaison facile. De plus, le chrome est également utilisé à l'intérieur des matériaux d'interconnexions. Ces deux substances sont faciles à trouver commercialement sous forme de poudre, de même que leur alliage. Enfin, ces matériaux sont faciles à manipuler.

C'est pourquoi cette recherche porte dans un premier temps sur la production d'un oxyde binaire de nickel et de chrome. Par la suite, dans le cadre d'une recherche subséquente, un troisième matériau, le lanthane, pourra être ajouté lors de la synthèse pour produire LaCr_{1-x}Ni_xO₃, un oxyde mixte utilisable comme matériau d'anode de pile à combustible à oxyde solide.

L'électrolyte d'une pile à combustible à oxyde solide se doit d'être imperméable aux gaz pour fonctionner adéquatement, contrairement aux membranes poreuses d'autres types de piles. Ceci réduit la surface de réaction à une zone bidimensionnelle, soit l'interface entre l'électrode et l'électrolyte, et ne peut profiter de l'apport de pores à l'augmentation de la surface de réaction. Bien que cette limitation est comblée en partie par une plus grande température d'opération, il a été démontré qu'une amélioration de la surface de réaction est possible. En effet, l'incorporation de ZSY au matériau de l'électrode permet de créer des sites actifs internes, ce qui augmente la surface efficace de réaction de l'électrode (figure 1-3). Les pores contenus dans l'électrode permettent de mettre les gaz en contact à la fois avec le matériau de l'électrode et celui de l'électrolyte. [KENJO et coll., 1992]

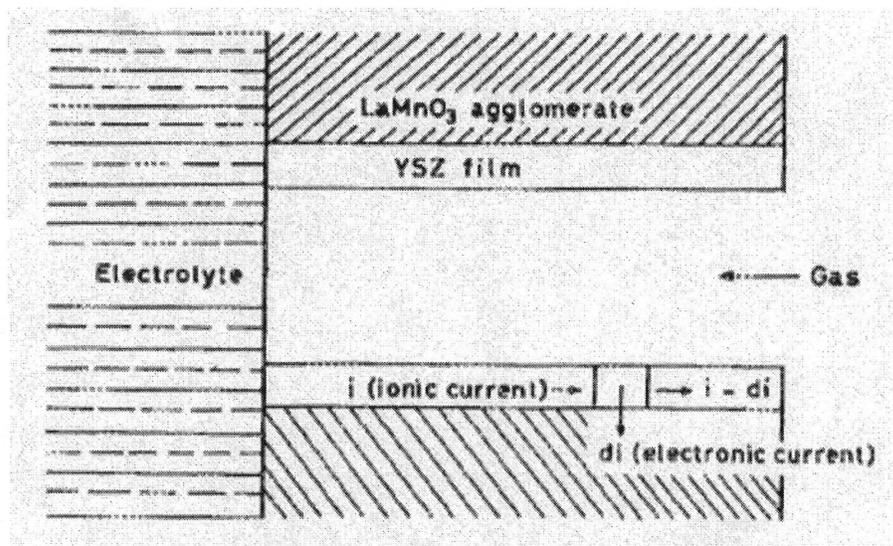


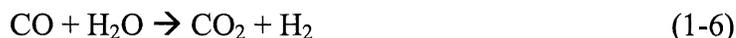
Figure 1-3: Représentation d'un pore d'électrode mixte [KENJO et coll., 1992]

1.1.5 Le reformage interne à la vapeur

Le reformage à la vapeur du méthane à l'intérieur même de l'anode de la pile à combustible à oxyde solide permet de produire l'hydrogène nécessaire au fonctionnement de la pile. De plus, cette façon de faire, contrairement au reformage externe ou à l'alimentation directe en hydrogène, offre plusieurs avantages. La réaction de reformage à la vapeur s'effectue comme suit :



Toutefois, la réaction suivante se produit simultanément à l'intérieur de l'anode :



Ainsi, on peut voir que, contrairement aux piles à combustibles à basse température, l'anode de la pile à combustible à oxyde solide n'est pas empoisonnée par la présence de CO. Ces deux réactions sont fortement endothermiques ($\Delta H = 227.5 \text{ kJ/mol}$ à 1000°C), mais puisque la réaction électrochimique de la pile libère pour sa part 325.54 kJ/mol , suffisamment d'énergie est disponible à l'intérieur même de la pile pour effectuer sans problème la réaction de reformage sans ajout d'énergie extérieure. [ACHENBACH et coll., 1994] Ceci permet de réduire considérablement l'apport extérieur d'air alimenté à la pile pour permettre l'élimination de l'excédent d'énergie libérée par la réaction électrochimique, qui est fortement exothermique. [MEUSINGER et coll., 1998].

Ainsi, avec une efficacité thermodynamique de 87.5% et l'effet de refroidissement causé par la réaction endothermique, le reformage interne est une avenue très intéressante à l'utilisation des piles à combustible à oxyde solide. [ACHENBACH et coll., 1994] De plus, l'utilisation du reformage interne pourrait permettre de répondre plus rapidement aux changements de la charge demandée à la pile.

Par contre, la réaction de reformage interne à la vapeur est très rapide aux températures d'opération de la pile à combustible à oxyde solide, ce qui pourrait influencer considérablement la distribution de température, et faire apparaître de larges gradients de température qui seraient néfastes à l'opération de la pile. [MEUSINGER et coll., 1998]

1.2 La synthèse de poudres nanométriques

1.2.1 Les propriétés des poudres nanométriques

Les nanomatériaux sont des matériaux dont la taille des grains varie entre 1 et 100 nm alors que le diamètre moyen d'un atome est de 0.1 à 0.2 nm. Les nanomatériaux démontrent des propriétés uniques qui diffèrent largement de celles de particules plus grosses, et ces qualités pourraient leur permettre de trouver des applications dans des industries de haute technologie [GELL, 1995]. Parmi ces propriétés on compte des caractéristiques magnétiques et des propriétés catalytiques uniques au plan de la réactivité, de la sélectivité ou de la durabilité [NOSAKI et coll., 1994].

Les atomes à la surface d'un solide rencontrent un environnement différent de ceux qui sont à l'intérieur de ce solide puisqu'ils ne sont entourés d'atomes semblables à eux que sur un seul côté. Ceci peut donc leur conférer des propriétés différentes des atomes internes du solide. Par contre, puisque le nombre d'atomes de surface est en général bien inférieur en comparaison avec les atomes de l'intérieur, cette différence entre les propriétés des atomes internes et de surface est d'une importance négligeable. Toutefois, lorsque le diamètre d'une particule approche celui des atomes le constituant, la proportion des atomes de surface devient assez importante pour devoir être prise en compte. Cet effet de surface est une des caractéristiques les plus importantes des nanoparticules. Une autre caractéristique importante liée la faible taille des particules, et donc à une grande proportion d'atomes de surface, est que l'influence des atomes de surface se fait sentir profondément à l'intérieur des particules.

Le tableau 1-1 montre l'impact du diamètre de la particule sur les phénomènes physiques.

Tableau 1-1: Impact de la taille des particules sur les phénomènes physiques [ICHINOSE et coll., 1992]

Diamètre	Nombre d'atomes	Contribution de la surface	Proportion d'atomes de surface (pour Ni)	Phénomène
> 1 µm	> 10 ¹¹	Effet du volume	< 0,1 %	macroscopique
1 µm - 100 nm	10 ⁸	Effet de la surface minimum	0,1 - 1,5 %	macroscopique
100 nm - 10 nm	10 ⁵	Effet de la surface important	1,5 - 15 %	mésoscopique
10 nm - 1 nm	10 ³	Non définie	15 – 87,5 %	mésoscopique
< 1 nm	< 10 ²	Disparition effets de vol. et surf.	> 87,5 %	moléculaire

Les atomes à l'intérieur d'une substance sont continuellement dans un état d'équilibre entre l'attraction et la répulsion provoquée par les autres atomes les entourant. Les atomes de surface, par contre, ne subissent que l'attraction des atomes à l'intérieur de la substance, ce qui leur donne un niveau d'énergie supérieur à ces atomes. Cette énergie est appelée énergie de surface, et elle devient de plus en plus importante à mesure que la taille des particules diminue, comme indiqué dans le tableau 1-2.

Tableau 1-2: Proportion d'atomes de surface sur une particule nanométrique [ISHINOSE et coll., 1992]

Diamètre de la particule (nm)	Nombre d'atomes dans la particule	Proportion d'atomes de surface (%)	Proportion de l'énergie de surface sur l'énergie de volume pour le cuivre (%)
10	30 000	20	2.75
5	4 000	40	5.51
2	250	80	13.75
1	30	99	27.5

L'importante énergie de surface des particules nanométriques peut expliquer l'abaissement de la température de fusion de ces matériaux en comparaison avec leur valeur connue. En effet, il

serait alors possible pour ces particules nanométriques solides de réorganiser leurs atomes de façon à abaisser leur énergie de surface, comme c'est possible pour les liquides, mais normalement pas pour les solides.

Maintenant, dans un groupe de particules nanométriques en contact les unes avec les autres, l'effet de surface d'une particule affecte l'intérieur même de la particule, mais aussi l'intérieur des particules adjacentes. De plus, la surface des particules nanométriques est nécessairement constituée d'atomes étrangers. Ces atomes adhèrent ou se lient probablement à la surface des particules, et peuvent même constituer la majorité des atomes d'une particule. [ISHINOSE et coll., 1992] Cet effet pourrait laisser croire que des particules fabriquées d'un mélange de matériaux auraient une taille plus élevée que les particules fabriquées d'un matériau unique.

La distance très courte entre la surface et le centre des particules peut permettre à une particule entière de tomber sous l'influence des forces de Van der Waals, d'un champ magnétique ou d'un champ électrique ionisé. Ainsi, les particules nanométriques métalliques s'agglomèrent très souvent ensemble, et une fois que ce phénomène s'est produit, il est très difficile de les séparer. Les particules se lient très solidement, et il arrive que les poudres elles-mêmes aient un aspect gluant, ce qui les rend difficile à manipuler. [ISHINOSE et coll., 1992]

1.2.2 Les méthodes de synthèse de poudres nanométriques

Il existe présentement plusieurs méthodes qui sont utilisées pour la préparation et la fabrication de poudres nanométriques. [DONG et coll., 1999]. Les quatre procédés de fabrication les plus communément utilisés sont les suivants :

- procédé sol - gel
- évaporation - condensation par gaz inerte
- traitement thermique de précurseurs liquides
- synthèse par plasma inductif

Une des méthodes les plus utilisées pour la production de nanoparticules est la méthode sol-gel. La méthode consiste en le mélange de solutions de sels de métaux avec un agent complexant,

par exemple l'acide citrique. Les gels ainsi obtenus sont calcinés, ce qui résulte en la formation de particules ultrafines (moins de 100 nm) des métaux employés au départ. Cette méthode permet d'obtenir des échantillons qui sont bien mélangés au niveau moléculaire, ce qui permet entre autres d'ajuster les propriétés chimiques et structurales des catalyseurs à base d'oxydes. [KUANG et coll., 1999] Cette méthode, à cause de l'utilisation de sels de métaux, ne permet pas d'obtenir des particules d'une grande pureté. De plus, le temps nécessaire à la préparation des poudres, de même que les nombreuses manipulations, rend cette méthode difficilement applicable à l'échelle industrielle.

Une seconde méthode consiste en la vaporisation d'une tige métallique grâce à un arc transféré. Les vapeurs métalliques sont ensuite récupérées au moyen d'un apport continu en gaz (argon et hydrogène) pour ensuite être condensées en de fines particules. [DONG et coll., 1999] Cette méthode possède toutefois un désavantage important puisque des traces de tungstène sont nécessairement présentes dans les particules produites. En effet, l'arc est initié grâce à un fil de tungstène qui s'érode en cours d'opération.

Une autre méthode est le traitement thermique de précurseurs liquides. Cette méthode consiste à injecter dans une flamme des sels de métaux dissous dans des solvants organiques ou dans de l'eau distillée (figure 1-4). Les nanomatériaux, synthétisés dans la flamme, sont ensuite récupérés sous forme de poudres nanométriques d'une taille comprise entre 1 et 150 nm. Un haut débit de synthèse, un faible coût d'opération et une flexibilité à produire des composés complexes homogènes sont parmi les principales qualités de cette méthode. [KARTHIKEYAN et coll., 1997].

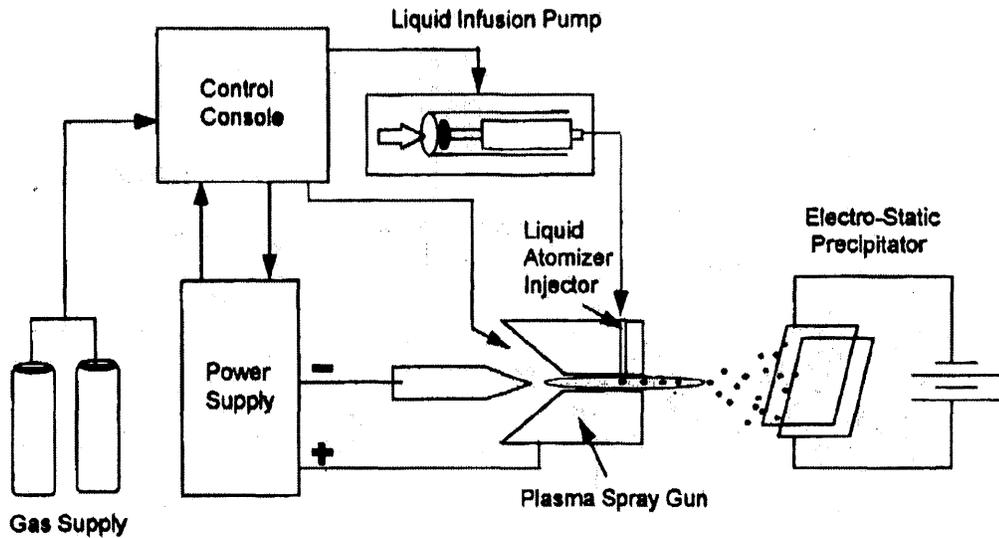


Figure 1-4: Schéma de l'installation de traitement thermique de précurseurs liquides [KARTHIKEYAN et coll., 1997]

Par contre, l'utilisation de solvants nécessite un plus grand besoin énergétique puisqu'il faut procéder d'abord à l'évaporation du solvant avant que la réaction ne puisse avoir lieu. De plus, le rendement massique est faible puisqu'il faut injecter une grande quantité de précurseur. En effet, une faible proportion de la masse du précurseur est représentée par la masse de métal, le reste étant occupé par le chlore, dans le cas d'un chlorure, ou l'azote dans le cas d'un nitrate, et l'oxygène. Enfin, il est parfois difficile d'obtenir des sels d'une grande pureté du fait que des impuretés peuvent s'insérer dans des occlusions au moment de leur cristallisation.

Un plasma inductif a été utilisé pour produire des poudres de taille nanométrique d'un matériau intermétallique. Des poudres commerciales de Cr_3Si et de Ti_5Si_3 ont été injectées dans un plasma inductif à haute-fréquence, et les particules nanométriques ont été recueillies sur les parois refroidies du réacteur. Cette expérimentation a démontré qu'il est possible de produire des particules nanométriques d'un matériau intermétallique par la dissociation et la recombinaison de ce matériau dans un plasma haute-fréquence même si la pression de vapeur des éléments pris individuellement varie. L'analyse des spectres de diffraction montre que les nanoparticules, d'une taille moyenne de 12 nm, ont la même structure cristalline que les poudres initiales, et qu'elles ont sensiblement le même ratio de ses éléments constitutifs. Toutefois, il a également été observé

que les nanoparticules s'agglomèrent de façon importante en particules dont la taille varie entre 2 et 25 μm . En ajustant correctement la composition des matériaux alimentés, il devrait être possible, en utilisant le plasma comme source d'énergie, de produire presque tous les composés désirés. [BREITBACH, et coll., 1991]

En utilisant la même méthode mais en la poussant encore plus en avant, un plasma inductif a été utilisé pour la synthèse de carbure de silicium (SiC) à partir de différents précurseurs solides. En effet, plusieurs études ont été menées où des particules ultrafines de SiC (de 40 à 80 nm) ont été produites suite à l'injection axiale dans un plasma inductif à haute-fréquence de particules de Si d'une taille moyenne de 30 μm avec du méthane (CH_4) comme gaz porteur. L'utilisation de poudres de SiO_2 comme précurseur solide a également été testée, mais une étude cinétique et thermodynamique indiquait qu'il serait préférable d'utiliser le Si plutôt que le SiO_2 comme source initiale de silicium. D'autres études ont démontré que la réaction s'effectuait en phase gazeuse, ce qui nécessite une température élevée et un temps de réaction relativement long [GITZHOFFER, 1996]. Cette méthode, qui permet d'atteindre une température et un temps de résidence élevés, offre donc un grand potentiel pour la synthèses, à partir de précurseurs solides, d'autres composés ayant une haute température de fusion et de vaporisation.

1.2.3 La formation des nanoparticules

Les principaux paramètres d'évaporation sont les coefficients de transfert de chaleur et le temps de séjour du matériau dans le plasma. Le premier dépend des échanges conductifs et convectifs au sein du plasma, alors que le deuxième dépend de la manière dont le matériau est introduit. Le chauffage des particules dépend de la nature du plasma, de ses propriétés, de sa température, du diamètre de la particule et de sa chaleur spécifique. En chauffant le matériau à une température à laquelle sa pression de vapeur est supérieure à celle du plasma, le matériau s'évapore.

Après l'évaporation du matériau, les vapeurs quittent la zone chaude du plasma en direction de la zone de condensation où celles-ci perdent leur énergie grâce au :

- refroidissement par expansion,

- refroidissement par conduction,
- refroidissement par un mélange rapide de la vapeur avec un gaz ou un liquide de trempe.

Les particules peuvent augmenter leur taille au moyen de :

- la condensation de vapeur sur la surface des particules,
- la coalescence,
- la coagulation et l'agglomération après des collisions entre deux ou plusieurs particules.

La coagulation des particules dépend du mouvement relatif entre elles. Les deux mécanismes de coagulation connus sont :

- la coagulation thermique qui dérive des collisions dues au mouvement brownien des particules,
- la coagulation directe qui résulte des collisions durant le mouvement ordonné des particules. [BENMASSAOUD, 1987]

Le mouvement brownien est dû aux molécules de gaz qui frappent la surface des minuscules particules. Les molécules de gaz qui arrivent continuellement dans toutes les directions gênent un mouvement aléatoire des petites particules. Quand une particule approche une surface liquide ou solide d'une autre particule, à une distance de quelques distances atomiques, la particule et la surface vont adhérer à cause des forces de Van der Waals. Pour des particules ultrafines, cette force dépasse de plusieurs ordres de grandeurs la force de gravité, rendant leur séparation impossible. Les collisions de ces particules entre elles et l'adhésion subséquente est appelée coagulation. Quand les particules collisionnent entre elles et fusionnent pour former une plus grosse particule, c'est la coalescence. La compétition simultanée entre coagulation (collisions et agglomération) et coalescence (collisions et fusion comme le frittage) est fonction de la température. [PRATSINIS, 1998]

La trempe qui donne suite à la vaporisation est une étape cruciale pour contrôler la croissance des nucleus dans l'étape de nucléation afin d'avoir la distribution de taille des poudres

désirées. La figure 1-5 indique la relation la taille des particules aux conditions de trempe [JOSHI et coll., 1990]. Il est donc évident qu'une trempe aussi brutale que possible est désirée.

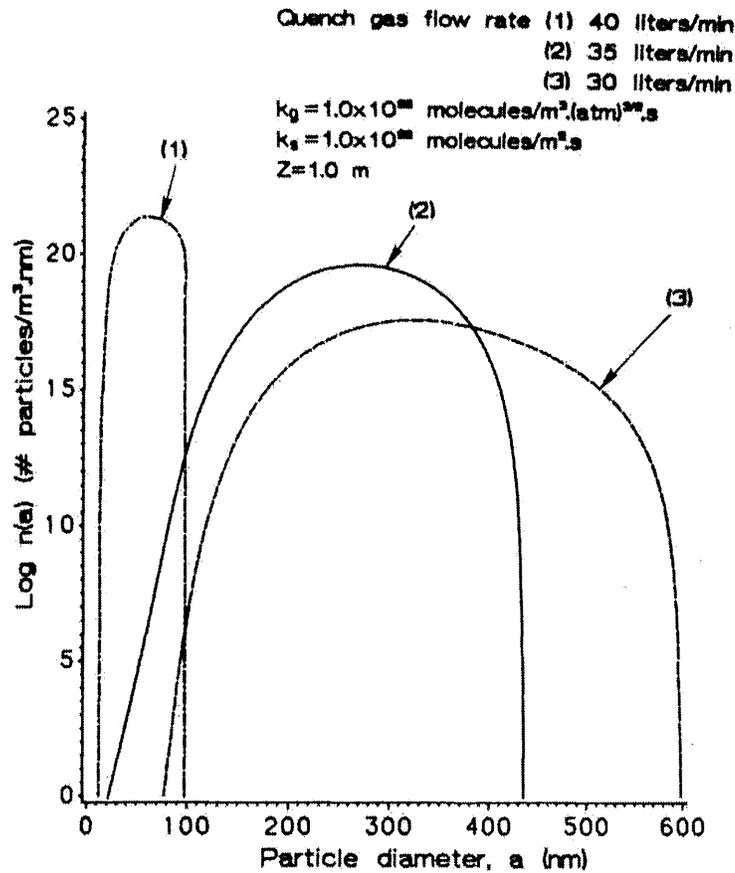


Figure 1-5: Taille des nanoparticules en fonction de la température et du taux de refroidissement [YOUNG et coll., 1982]

Les techniques les plus utilisées pour tremper la phase vapeur (figure 1-6) sont :

- le mélange avec un gaz froid,
- l'injection dans un lit fluidisé,
- le contact avec une surface froide,
- le mélange avec un liquide,
- évaporation d'un liquide.

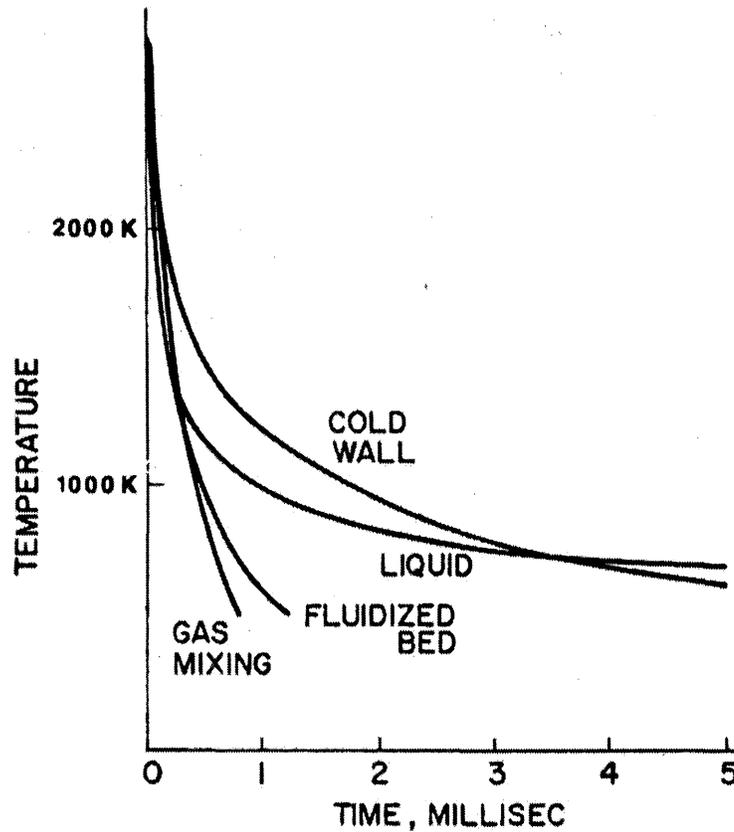


Figure 1-6: Comparaison des procédés de trempe [YOUNG et coll., 1982]

La trempe avec un mélange gazeux est la méthode la plus rapide (jusqu'à 10^8 K/s) et la plus utilisée pour la production industrielle [YOUNG et coll., 1982]. Par contre, la trempe avec un liquide permet d'obtenir une suspension avec laquelle il est plus aisé de récupérer les nanopoudres.

1.3 L'oxydation de métaux par plasma

1.3.1 L'utilité du plasma thermique

Grâce à la vitesse relativement basse des gaz et des particules injectés dans la torche plasma, le procédé complet, comprenant le chauffage, la liquéfaction, la vaporisation, la réaction et la resolidification, est complété en seulement quelques millisecondes. [VURAL et coll., 1997] La torche plasma est utilisée comme source d'énergie à haute enthalpie. Quand les particules sont

introduites dans le plasma, elles subissent différentes transformations résultant des phénomènes de transferts d'énergie, de quantité de mouvement et de masse entre les particules et l'environnement gazeux les entourant. [PROULX, 1987] Le flux de chaleur total qui contribue au chauffage, à la fusion et à la vaporisation de la particule, Q_{total} , est la différence entre les transferts de chaleur par conduction et convection du plasma à la particule et les pertes radiatives de la surface de la particule vers son environnement immédiat [BOULOS, 1991]

1.3.2 Les plasmas à courant continu et les plasmas à induction

Les plasmas thermiques peuvent être formés principalement au moyen de deux types de torches : les torches à courant continu (d.c.) et les torches à induction haute fréquence (HF). Le fonctionnement de ces deux types de torches bien connues est amplement discuté dans de nombreuses publications. [BOULOS, 1992, PLANCHE et coll., 1993]

Toutefois, ces torches possèdent certaines caractéristiques qui peuvent influencer grandement le comportement des particules en vol soumises aux hautes températures et à l'environnement du plasma.

L'utilisation d'une torche d.c. permet d'obtenir une grande densité énergétique, ce qui permet un grand débit et un grand choix de réactifs. De plus, les gaz et les réactifs sont projetés à grande vitesse, ce qui se traduit par un court temps de résidence des particules dans le plasma (habituellement entre 0.5 et 1.0 ms).

À l'opposé, les torches HF produisent un jet de plasma ayant une vitesse beaucoup moins élevée, augmentant d'autant le temps de résidence dans la zone chaude (entre 10 et 25 ms, soit environ 20 à 25 fois plus long que pour une torche d.c.). Également, le volume occupé par la décharge, pour une puissance donnée, est beaucoup plus important dans le cas d'une torche HF que pour une torche d.c., ce qui permet un meilleur mélange du plasma avec les réactifs, mais une densité énergétique moins grande. De plus, une plus grande variété de gaz plasmagènes peut être utilisée avec une torche HF (Ar, Ar/H₂, Ar/O₂, air, etc.). Cela peut permettre, entre autre, de

réaliser des réactions en atmosphère oxydante, réductrice ou inerte, sous des conditions de pressions allant d'aussi peu que 50 torr jusqu'à la pression atmosphérique. [BOULOS, 1992]

Enfin, dans les torches d.c., les électrodes nécessaires pour générer le plasma s'érodent en cours d'utilisation. Les torches HF, par l'absence de ces électrodes, assurent une contamination minimale des produits. [FAUCHAIS et coll., 1997]

2 PROCÉDURE EXPÉRIMENTALE

2.1 Synthèse par plasma HF

2.1.1 Torche, sonde et générateur

Les opérations de synthèse ont été effectuées au moyen d'une torche plasma PL-50 de *Tekna Plasma Systems inc.* [BOULOS, 1992], et d'un générateur haute-fréquences Lepel de 60 kW à 3 MHz. Il a été décidé d'utiliser la torche PL-50 plutôt que la PL-35, également disponible, parce qu'elle est d'une taille plus importante, et elle permet ainsi une utilisation d'une puissance plus élevée du plasma. En effet, puisqu'il est nécessaire de chauffer grandement les poudres métalliques initiales pour effectuer la synthèse des oxydes composites mixtes, la possibilité de travailler à une plus grande puissance est un facteur important dans le choix de la torche. Ceci peut également permettre d'injecter une plus grande quantité de poudres initiales, ce qui permet une récupération plus facile des particules synthétisées en vue de l'analyse ultérieure.

La sonde est refroidie à l'eau. Elle permet l'injection d'un mélange de poudres métalliques et des gaz plasmagènes directement au centre de la torche dans la zone chaude du plasma. La sortie de la sonde est placée à une hauteur qui correspond au centre de la bobine d'induction de la torche. En effet, si la sonde est placée au-dessus du premier enroulement de la bobine, une déposition importante se produit sur l'intérieur du tube de la torche, ce qui risque même de provoquer son bris. Par contre, si la sortie de la sonde est positionnée en bas des enroulements de la bobine, le temps de résidence dans la zone chaude des particules en vol est réduit, en plus de provoquer un refroidissement plus marqué du plasma. [BOULOS, 1992].

2.1.2 Réacteur

Le montage qui a été utilisé pour réaliser les expérimentations a été conçu et fabriqué au laboratoire du CRTP à l'Université de Sherbrooke (voir figure 2-1). Il est composé d'un réacteur, d'un jet d'eau de trempe, d'un venturi et d'un système de récupération et de recirculation des particules en suspension.

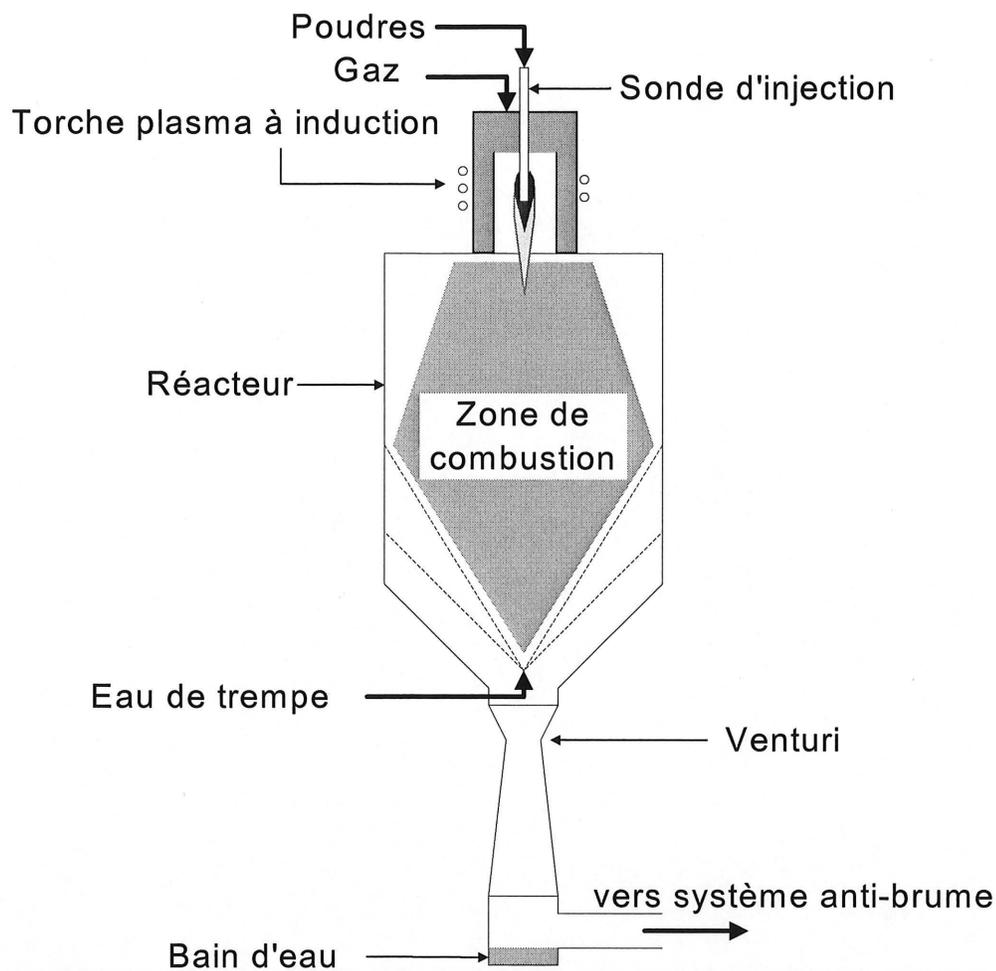


Figure 2-1: Montage expérimental

Le réacteur est de forme cylindro-conique avec une double paroi permettant un refroidissement à l'eau. Son diamètre interne est de 18 cm et sa hauteur totale est de 50 cm. C'est dans le réacteur que se situe la zone de combustion suite à laquelle la couche extérieure des particules est érodée avant d'être refroidies rapidement et solidifiées par le jet d'eau de trempe et le venturi.

Le jet d'eau de trempe est produit par une buse de type *hollow cone*, ou conique vide, de modèle *UniJet TN3* fabriqué par *Spraying Systems Co.* La buse produit un jet avec un angle intérieur de 70° et un débit d'environ 0.26 l/min à 80 psi, qui est la pression disponible au

laboratoire du CRTP pour les expérimentations. Ceci permet de ne pas noyer la zone de combustion dans un nuage de gouttelettes d'eau, ce qui pourrait éteindre le plasma. La buse s'insère entre le réacteur et le venturi, et est placée au centre du réacteur sur le plan horizontal, mais elle peut facilement être déplacée verticalement pour vérifier l'effet de sa position sur les caractéristiques finales des poudres. Le jet d'eau a comme utilité d'agir comme trempe, mais aussi pour saturer l'atmosphère de vapeur d'eau avant l'arrivée des particules au venturi. De cette façon, il est possible d'éviter que des bulles de gaz entourent des particules solides, ce qui rendrait le venturi inefficace.

La section convergente du venturi a un diamètre de 8.4 cm, la section droite un diamètre de 2.0 cm, et la section divergente, 7.1 cm. Il a une longueur totale de 38.7 cm, et a des parois refroidies à l'eau. Il a comme utilité d'assurer un mélange complet des particules de poudres formées avec le liquide de recirculation, qui sert également de liquide de trempe. Il est pompé du bas du système de récupération des poudres et injecté tangentiellement au niveau de la section convergente du venturi. Puisque la recirculation se fait en circuit fermé, la concentration de poudres en suspension augmente à mesure que l'opération du plasma se prolonge. Ainsi, il pourrait être possible, grâce également à l'ajout constant d'eau par le jet de trempe, de faire un retrait continu de la solution. Ceci permettrait de faire une production théoriquement continue de poudres.

Le système de récupération et de recirculation des poudres comprend un collecteur anti-brume (demister) refroidi à l'eau, un réservoir pour récupérer les poudres, et la pompe de recirculation. Le montage est branché au système de vide, et il est important d'utiliser un système anti-brume pour s'assurer d'enlever complètement les fines gouttelettes de liquides qui pourraient y pénétrer. La pompe de recirculation est de type diaphragme et est actionnée à l'air comprimé. Ce type de pompe a été choisi parce qu'il permet de pomper aisément des suspensions. De plus, il résiste bien aux liquides chauds, et il peut être utilisé même lorsque le réacteur est sous vide. Malgré cela, cette pompe cavite lorsque la pression dans le réacteur est sous 350 torr.

2.1.3 Paramètres opérationnels

L'influence de cinq paramètres opérationnels a été étudiée sur les caractéristiques des poudres synthétisées. Il s'agit de la puissance fournie par le plasma, la pression dans le réacteur, le type de poudre initiale utilisée, la présence d'oxygène dans le gaz d'alimentation des poudres et la hauteur de la buse de trempe.

La puissance fournie par le plasma a été fixée à 40 et à 60 kW. Cette dernière valeur est la puissance maximale pouvant être fournie par le générateur HF. Puisque l'alimenteur de poudres ne permettait pas une grande flexibilité quant au débit injecté, tout en conservant une précision sur la lecture, il était plus simple de faire varier la puissance du plasma pour changer le ratio puissance / quantité de poudre injectée. Il semblait donc préférable d'utiliser la plus grande puissance du plasma disponible, c'est-à-dire 60kW. De plus, la torche utilisée est la PL-50, qui est optimisée pour une opération à 50 kW. Il a donc été décidé de fixer le deuxième point d'opération à 40 kW, ce qui le place à un écart égal de la puissance optimale pour cette torche avec le premier point d'opération à 60 kW. Ceci pourra permettre de diminuer l'effet d'une moins grande efficacité de la torche à des puissances s'éloignant trop de son point d'opération optimal. De plus, l'écart est assez grand entre les deux puissances pour qu'un effet significatif puisse être mesuré sans problème s'il est effectivement présent.

La pression dans le réacteur est un paramètre très important concernant la taille des particules produites. En effet, lorsque la pression est faible, la vitesse des gaz et des particules est très élevée, de l'ordre de 60 m/s pour les gaz et de 11 m/s pour les particules. Le temps disponible pour effectuer la réaction est alors diminué. Par contre, avec une pression plus élevée dans le réacteur, la vitesse des gaz et des particules est diminuée, à environs 30 m/s pour les gaz et à 6 m/s pour les particules. Le temps de réaction est alors augmenté, permettant une réaction plus complète et des interactions gaz-particule et particule-particule plus importantes. Donc, les expériences ont été réalisées à pression atmosphérique (760 torr) et à pression réduite (environs 400 torr). Ceci donne un rapport de pression près de 2 pour 1, ce qui permet de mesurer un effet significatif de la pression sur la taille des particules s'il est présent. Toutefois, même si ce ratio peut sembler un peu élevé, il faut mentionner que l'installation de vide présent au laboratoire ne permet que de contrôler grossièrement la pression dans le réacteur (plus ou moins 100 torr). De

plus, elle varie sans cesse au cours d'une séance de manipulations (elle peut passer de 375 à 500 torr par exemple), alors un grand écart entre les deux valeurs de pression sélectionnées est nécessaire pour s'assurer de la validité des résultats de l'analyse statistique.

Il est possible d'injecter les poudres métalliques initiales sous différentes formes, ce qui peut influencer grandement la composition et la taille des particules synthétisées. Deux aspects ont ainsi été étudiés : une différence dans la composition chimique de la poudre initiale, et une différence dans leur forme physique. Tout d'abord, une poudre de nickel métallique a été comparée avec une poudre de chlorure de nickel. Ceci a pour but de vérifier l'influence d'utiliser un halogénure en comparaison avec un métal. L'utilisation d'un halogénure ou d'un nitrate peut être nécessaire dans le cas où un métal, comme le cérium, est trop difficile ou dangereux à manipuler sous forme de poudre métallique.

Pour obtenir une poudre de chlorure de nickel, des cristaux de chlorure de nickel hexahydrate ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ont été placés durant un minimum de 72 heures dans une étuve à 105°C . Suite à cette opération, les cristaux transparents, présentant initialement une couleur verte, ont montré une forme poreuse opaque de couleur jaune orangée, caractéristique du chlorure de nickel anhydre. Ils ont alors été broyés à la main jusqu'à l'obtention d'une poudre fine. C'est cette poudre non tamisée qui a été utilisée pour l'injection dans le plasma.

Deux mélanges de poudres de composition identique (50% nickel et 50% chrome sur une base massique) ont également été testés. Une des deux poudres était un alliage des deux métaux (AMDRY, numéro 350C, 44-125 μm) alors que l'autre était un mélange physique d'une poudre de nickel (Novamet, -10 μm) avec une poudre de chrome (pulvérisée, 20-60 μm). Les deux poudres étaient mélangées en plaçant 150 g de chacune dans un contenant de plastique de 500 ml, tournant sur son axe transversal à une vitesse d'environ soixante tours par minute durant trois heures.

La figure 2-2 présente des images prises au moyen d'un microscope électronique à balayage Jeol JSM-840A, montrant les poudres initiales. On remarque que la poudre d'alliage NiCr est formée de particules sphériques d'un diamètre assez important, entre 44 et 125 μm . Pour

leur part, les particules formant le mélange de poudres de nickel et de chrome sont de taille et de forme très différente. En effet, les particules de chrome ont une forme irrégulière et ont une taille variant entre 20 et 60 μm , et sont de ce fait beaucoup plus grosses que les particules de nickel, qui sont sphériques, et dont la taille ne dépasse pas 10 μm .

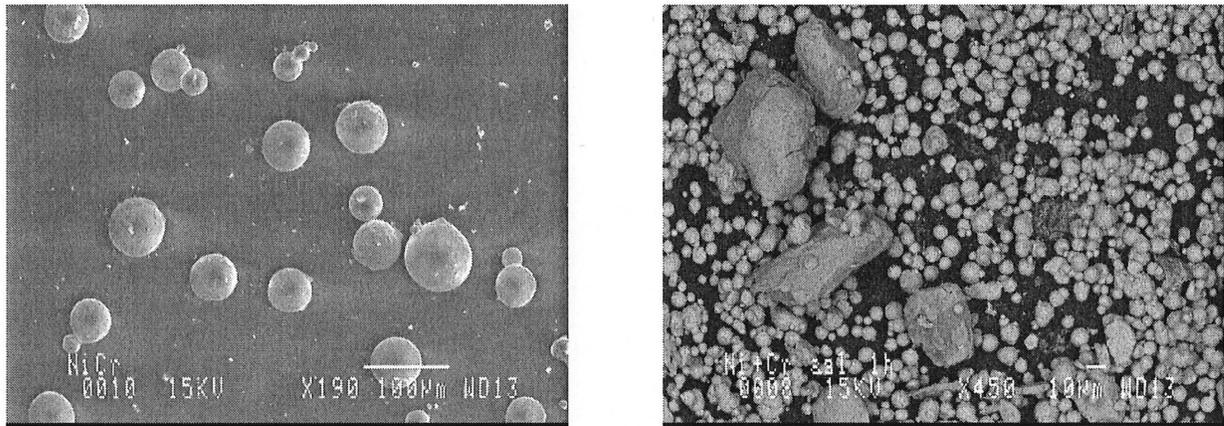


Figure 2-2: Poudre de NiCr (à gauche) et mélange de poudres de Ni et de Cr (à droite) avec microscope Jeol JSM-840A

La disponibilité de l'oxygène pour réaliser la réaction de combustion peut influencer grandement les caractéristiques chimiques des poudres produites. De plus, un gaz plasmagène de composition différente aura une enthalpie différente, ce qui résultera en une température différente. Sur la figure 2-3, on peut observer les différences d'enthalpie entre l'oxygène et l'argon.

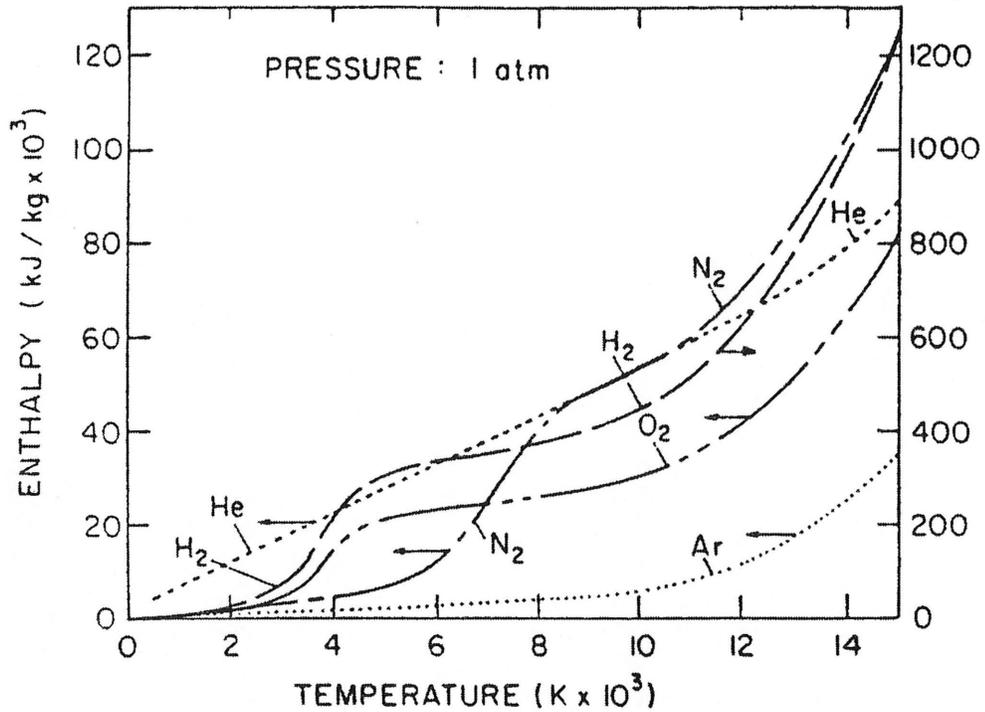


Figure 2-3: Enthalpie de différents gaz à pression atmosphérique [DRELISHAK, 1963]

Ainsi, de l'oxygène a été utilisé comme gaz porteur des poudres dans le but de vérifier l'effet de l'augmentation de la pression partielle de l'oxygène dans la chambre de combustion sur les caractéristiques chimiques et physiques des poudres d'oxyde obtenues. Dans un premier temps, pour une basse pression partielle de l'oxygène, de l'argon est injecté dans la sonde d'injection des poudres à raison de 5,8 L/min, ce qui correspond à une proportion d'oxygène de 71 % par volume dans le réacteur. Pour les essais avec une haute pression partielle d'oxygène, l'argon est remplacé par l'oxygène à un débit équivalent, soit environs 5,8 L/min, pour une proportion d'oxygène de 77 %.

Tableau 2-1: Débit des gaz lors de l'opération de la torche plasma

Position dans la torche	Gaz	Débit de gaz (L/min) à 50 psi
Gainage	Oxygène	75
Central	Argon	24.3
Sonde	Argon	5.8
	Oxygène	5.8

Enfin, la hauteur de la buse du jet de trempage, qui influence la taille de la zone de combustion, a été étudiée. La buse a été placée à 425 mm de la sortie de la torche (cas a), puis à 235 mm (cas b). Dans le premier cas, le jet de trempage frappait les côtés du réacteur, alors que dans le second cas, le jet frappait le dessus du réacteur, tout près de la torche (voir figure 2-4).

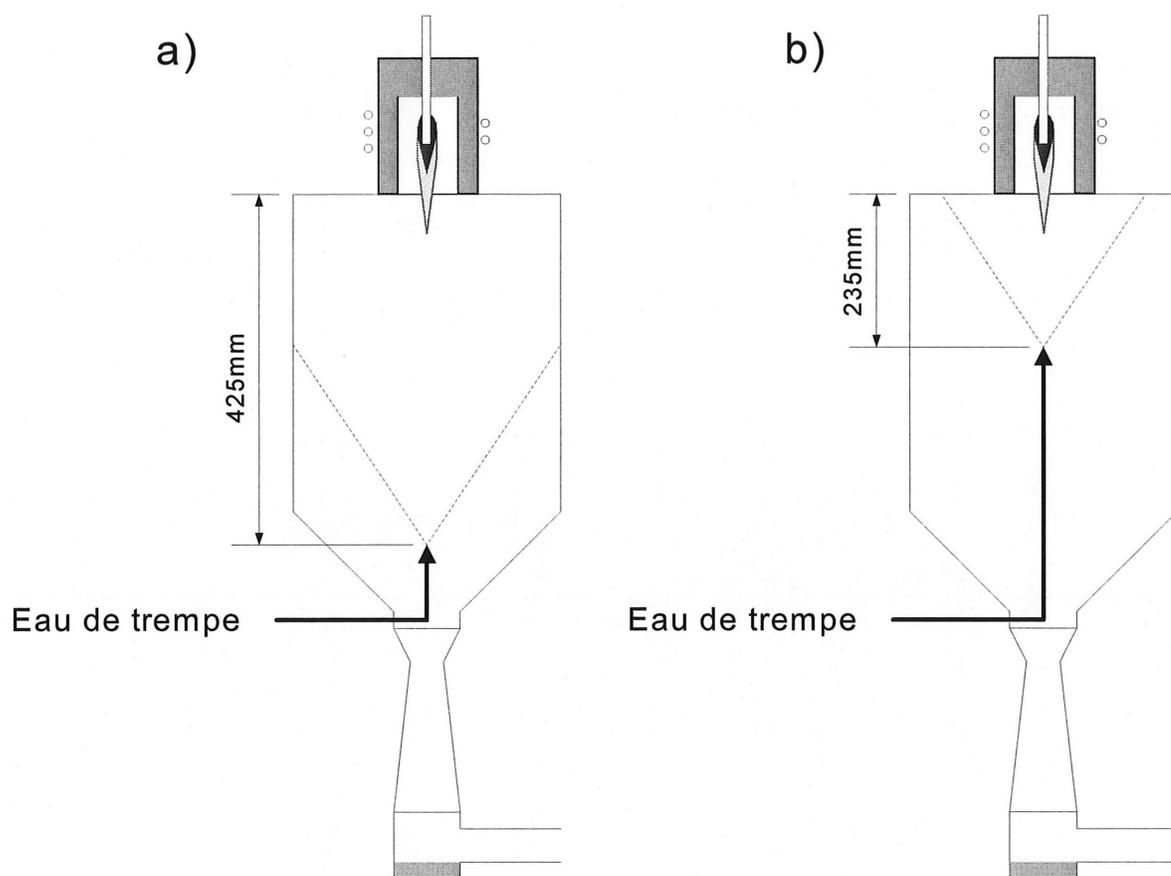


Figure 2-4: Positions du jet de trempage a) à 425 mm et b) à 235 mm de la torche

On peut croire que le fait de réduire le temps de séjour dans la zone de combustion favorisera la production de particules de plus petite taille à cause d'une moins grande possibilité de collision entre les particules en vol. Par contre, une zone de combustion plus petite peut empêcher la l'érosion complète des poudres initiales suite à la réaction de combustion, favorisant

alors les grosses particules partiellement érodées et oxydées, et la présence accrue de métal non-réagi.

2.1.4 Méthode expérimentale

La méthode expérimentale qui a été utilisée pour réaliser les expérimentations est décrite à l'annexe A. Les paramètres opérationnels utilisés pour réaliser chacun des essais sont présentés à l'annexe B.

2.2 Design expérimental

Le plan d'expérimentation a été basé sur deux designs expérimentaux de type 2ⁿ. Le premier design expérimental, de type 2⁴⁻¹ comptant huit essais, avait pour but de vérifier l'effet de la puissance du plasma, de la pression dans la chambre de réaction, de la proportion de l'oxygène dans le réacteur et du type de poudre initiale (alliage et mélange de poudres) sur la taille des particules synthétisées. Le tableau 2-2 présente le détail des expériences.

Tableau 2-2: Description des essais du design expérimental 2⁴⁻¹

Pression dans le réacteur (Torr)	Proportion d'oxygène (% volumique)	Puissance Plasma (kW)	Type de poudre nickel / chrome
400	71	40	alliage
760	71	40	mélange
400	77	40	mélange
760	77	40	alliage
400	71	60	mélange
760	71	60	alliage
400	77	60	alliage
760	77	60	mélange

Un deuxième design expérimental, de type 2³ basé en partie sur le premier, visait à ajouter une analyse de l'effet de la distance entre la buse du jet de trempe et la base de la torche. Il peut également permettre de confirmer certaines conclusions tirées du premier design. Le tableau 2-3 en présente le détail.

Tableau 2-3: Description des essais du design expérimental 2³

Pression dans le réacteur (Torr)	Type de poudre nickel / chrome	Distance entre la buse et la torche (mm)
400	mélange	235
760	mélange	425
400	mélange	425
760	mélange	235
400	alliage	425
760	alliage	235
400	alliage	235
760	alliage	425

L'analyse statistique des essais a été réalisée avec l'aide du logiciel *Design-Expert* version 6.0.1 du concepteur *Stat-Ease Inc.* de Minneapolis, Minnesota. Ce logiciel permet de bâtir rapidement des designs expérimentaux, et de réaliser les calculs d'effets rapidement et efficacement.

2.3 Caractérisation

La caractérisation des poudres a été divisée en deux volets principaux : la composition chimique et la taille des particules. Dans chacun des cas, différentes méthodes de caractérisation ont été utilisées. Dans certains cas, ces méthodes étaient complémentaires et permettaient d'aller chercher de nouvelles informations sur les poudres. Ce fut principalement le cas pour l'analyse chimique des particules, avec l'utilisation de l'analyse élémentaire des rayons X au microscope électronique à balayage et de la diffraction des rayons X. Dans d'autres cas, les différentes méthodes permettaient de valider les résultats obtenus avec les autres méthodes. Ce fut le cas avec l'analyse de la taille des particules, qui a été effectuée de quatre manières différentes.

2.3.1 Diffraction des rayons X

Les analyses de diffraction des rayons X ont été réalisées au moyen un appareil *Rigaku Geigerflex* utilisant le rayonnement K_{α} d'une source de cuivre avec un filtre de nickel. Ce type

d'analyse permet de déterminer les composés cristallins présents dans un échantillon solide ou sous forme de poudre.

2.3.2 Analyse de la taille et de la structure des particules

L'analyse de la taille des particules a été réalisée en utilisant divers types de microscopes électroniques, selon leur disponibilité aux différents moments où les analyses ont été faites. Plusieurs autres méthodes ne reposant pas sur l'analyse d'images obtenues au moyen d'un microscope ont été tentées, mais le résultat n'a jamais été satisfaisant.

Ainsi, la procédure utilisée pour mesurer la taille des particules obtenues à la suite de chaque essai reposait sur la mesure individuelle, au moyen d'une règle, de toutes les particules présentes dans 2 photos agrandies. Celles-ci étaient prises par deux microscopes électroniques à balayage à effet de champ (FEGSEM), le Leo 1530 avec une colonne d'émission de champ GEMINI ou le Hitachi S-4700 équipé d'une source d'électrons du type « Cold Field Emission », ou par deux microscopes électroniques à transmission (MET), le Hitachi H-7500 ou le Jeol 100CX. Les photos avaient un grossissement typiquement entre 30 000x et 200 000x. Toutefois, compte tenu du très petit nombre de particules mesurées par photo (entre 37 et 240, avec pour moyenne environs 125 particules), l'échantillon est très petit, ce qui peut entraîner une erreur importante entre la moyenne de l'échantillon et celle de la population réelle.

Les échantillons étaient préparés en ajoutant quelques gouttes de la suspension concentrée de particules dans environs 10 à 15 ml d'acétone. Le bécher était par la suite placé dans un bain à ultrasons pour environs 5 minutes afin d'obtenir une suspension diluée bien homogène. Enfin, une goutte de cette suspension diluée était déposée sur une gaufrette de silicium, qui était alors installée à l'intérieur de la colonne des microscopes, prête pour la prise d'images.

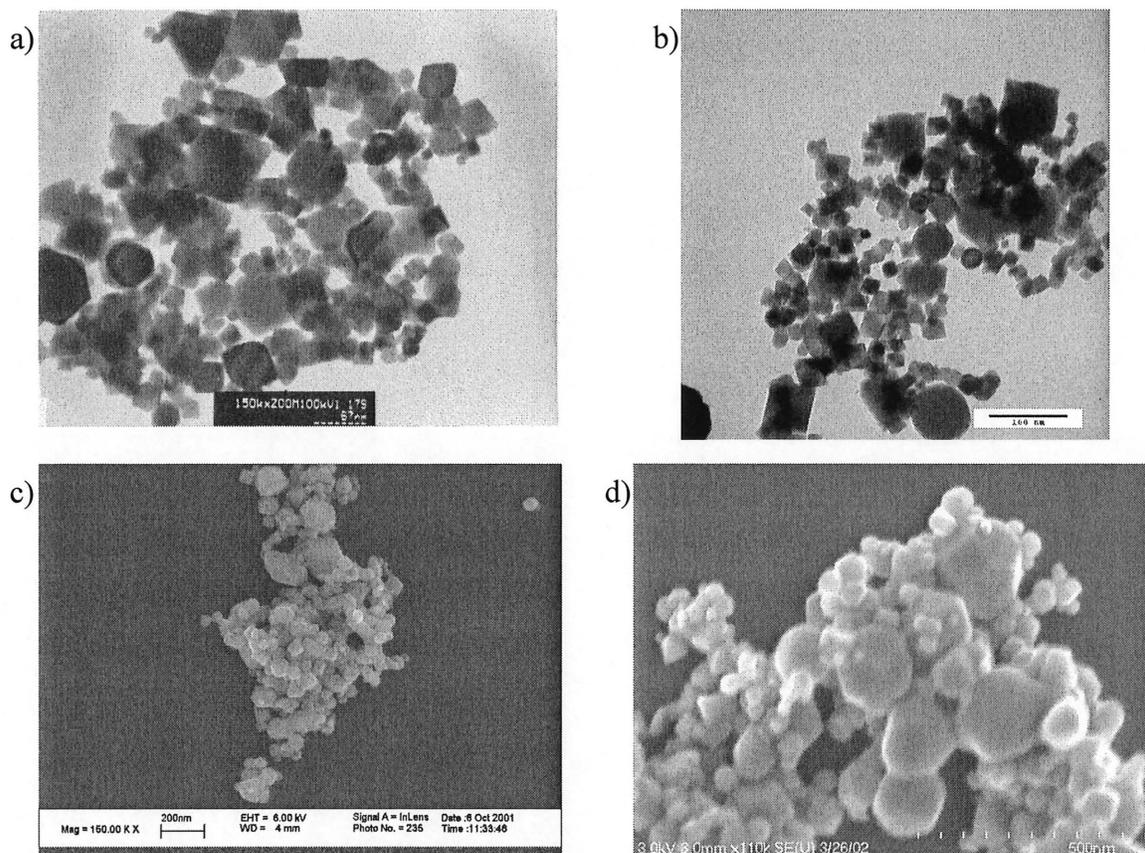


Figure 2-5: Images de particules a) poudre de NiCr avec le MET Hitachi b) poudre de NiCr avec le MET Jeol c) poudre de NiCr avec le FEGSEM Leo et d) poudre de Ni+Cr avec le FEGSEM Hitachi

De plus, d'autres méthodes ont été essayées pour déterminer plus facilement et plus rapidement la taille des particules. L'appareil de mesure *ZetaPlus* de *Brookhaven Instruments Corp.* couplé au logiciel *90Plus Particle Sizing Software* doit permettre, au moyen de la mesure de la diffraction d'un faisceau de lumière laser électrophorétique, de déterminer la distribution de la taille des particules présentes. Les échantillons étaient préparés en diluant quelques gouttes de la suspension concentrée de particules avec environ 25 ml d'eau distillée. Cette solution diluée était ensuite placée dans un bain à ultrasons de grande puissance (de 70 à 100 W) pour une durée d'environ 10 minutes dans l'espoir de défaire les agglomérats le plus possible. Les cellules d'analyses étaient alors remplies de la solution diluée et insérées dans l'appareil *ZetaPlus*. Ce dernier effectuait alors trois séquences d'analyses d'une durée de trois minutes chacune.

Toutefois, les résultats ainsi obtenus ne correspondent pas du tout avec ceux obtenus par l'analyse d'images obtenues par le microscope électronique à transmission Jeol 100CX (voir le tableau 2-4).

Tableau 2-4: Tailles de particules selon le ZetaPlus et l'analyse d'image

Essai	Taille selon le ZetaPlus (nm)	Taille selon l'analyse d'image MET Jeol 100CX (nm)
9	~ 250	21
19	~ 275	37
20	~ 270	34
21	~ 435	21
22	312	28
23	~ 400	49
24	~ 625	59
25	845	41

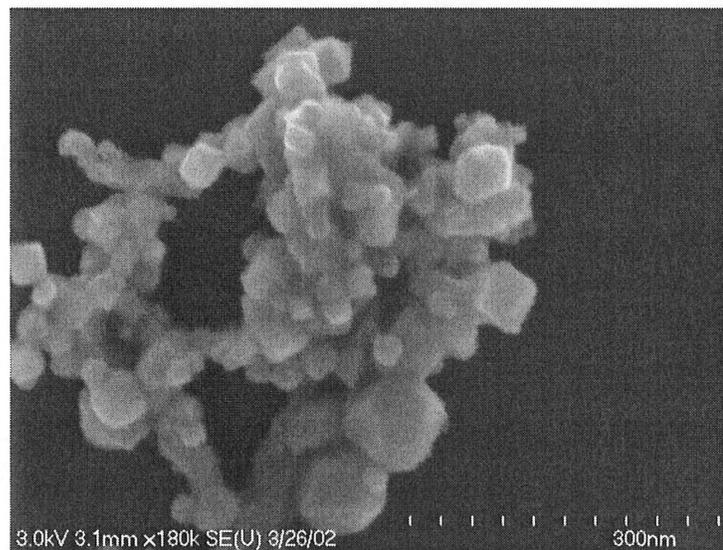


Figure 2-6: Image de particules produites à partir de poudre de NiCr avec le FEGSEM Hitachi (essai 5)

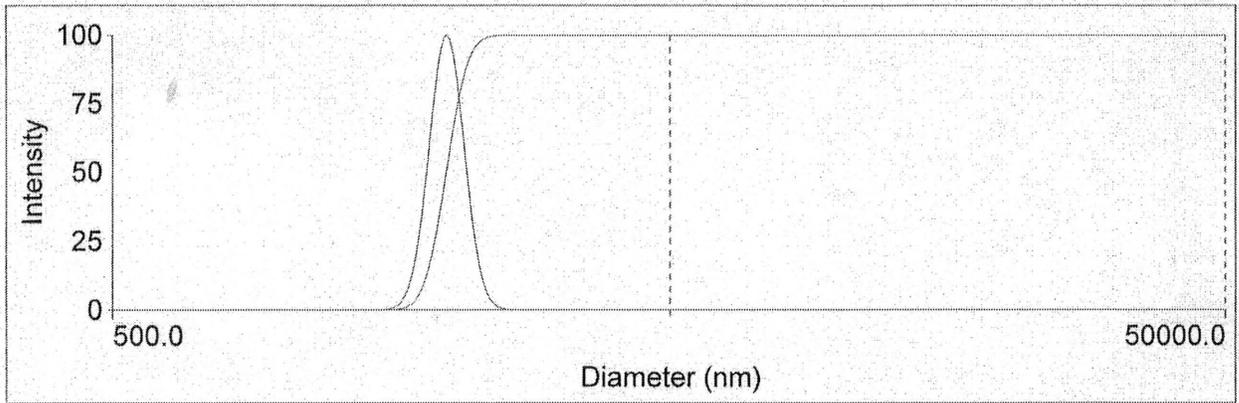


Figure 2-7: Distribution de taille des particules de l'essai 5 selon le ZetaPlus

Les résultats semblent plutôt refléter la taille des agglomérats indivisibles de particules nanométriques, qui sont d'une taille de l'ordre du micron, plutôt que la taille réelle de ces particules individuelles.

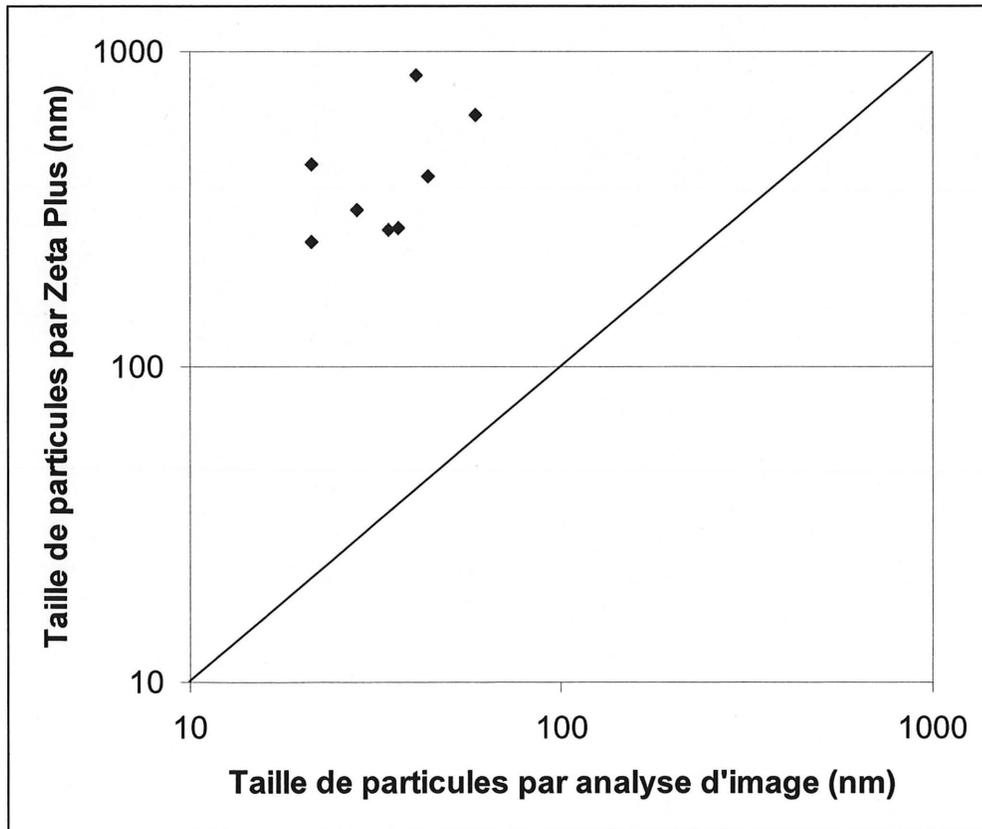


Figure 2-8: Comparaison de la taille des particules entre le Zeta Plus et l'analyse d'image

De la même façon, l'utilisation du *Malvern Mastersizer 2000* permet de mesurer la taille de particules de très faible taille. Il mesure la diffraction un faisceau de lumière laser à faible angle causée par les particules pour en déduire la distribution de leur taille, et permet de mesurer des particules d'une taille allant de 20 nm à 2 mm. La solution concentrée de particules était d'abord soumise aux ultrasons à 70 W pour 10 minutes. Ensuite, cette suspension est ajoutée goutte-à-goutte au bain d'eau de l'appareil jusqu'à ce que l'obturation atteigne 12-13 %. Le mélange à l'intérieur du bain de l'appareil se faisait à 2100 tours par minute, avec une sonication interne à 80% (valeurs de l'appareil). L'appareil effectuait alors une série de 10 mesures d'une durée de 10 secondes chacune. Les résultats ainsi obtenus sont du même ordre que ceux obtenus avec le *ZetaPlus* (voir tableau 2-5). La figure 2-9 présente un graphique de la distribution des particules de l'essai 20 obtenu avec le logiciel couplé au *Malvern Mastersizer 2000*.

Tableau 2-5: Tailles de particules selon le Malvern et l'analyse d'image

Essai	Taille selon le Malvern (nm)	Taille selon l'analyse d'image MET Jeol 100CX (nm)
20	418	61
41	285	90

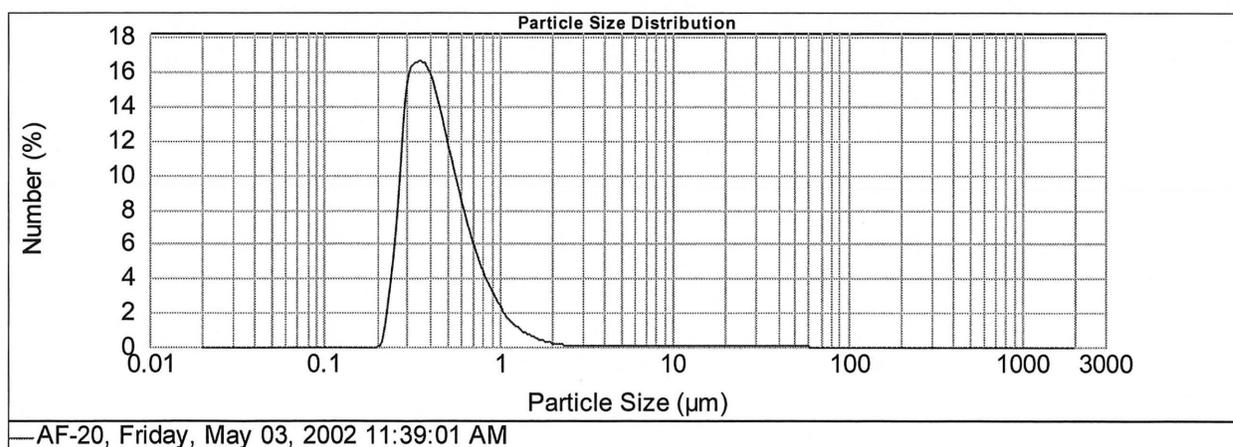


Figure 2-9: Distribution de la taille des particules de l'essai 20 selon le Malvern Mastersizer 2000

L'analyse de ces résultats en comparaison avec ceux obtenus avec les photos de microscopie (voir essai 20 à la figure 3-7) a démontré que cet appareil également semble mesurer la taille des agglomérats de particules nanométriques, et non les particules elles-mêmes. En effet, il a été démontré que les produits de l'oxydation par plasma HF de métaux de solutions aqueuses saturées de chlorures forment des agglomérats « durs » de particules nanométriques. Ces agglomérats sont indivisibles, ce qui peut offrir des possibilités intéressantes pour un procédé de déposition suivant immédiatement une synthèse en vol. [JUREWICZ et coll., 2003]

Une troisième méthode a été utilisée pour obtenir une mesure de la taille des particules, soit l'analyse BET d'absorption de surface d'un gaz. Cette analyse, grâce à laquelle on mesure la quantité d'un gaz (l'hélium dans ce cas-ci) absorbé à la surface des particules à très basse température (le montage est trempé dans de l'azote liquide à -195°C), permet de calculer par la suite la taille des particules si on connaît la densité du matériau analysé, selon l'équation suivante :

$$d_p = \frac{6}{A \cdot \rho} \quad (2-1)$$

où d_p = diamètre moyen des particules
 A = surface mesurée par la méthode BET
 ρ = densité du matériau

La densité d'un échantillon peut être déterminée en mesurant la différence de volume d'eau lors de l'ajout d'une masse connue de poudre. On calcule ensuite la densité en utilisant cette équation :

$$\frac{\Delta m_{\text{poudre}}}{\Delta V_{\text{eau}}} = \frac{3.0273\text{g}}{0.70\text{ml}} = 4.325\text{g/cm}^3 \quad (2-2)$$

Cette fois encore, les résultats obtenus par cette méthode ne semblent pas concorder avec ce qui est observé sur les images microscopiques (voir tableau 2-6).

Tableau 2-6: Tailles de particules selon le BET et l'analyse d'image

Essai	Taille selon le BET (nm)	Taille selon l'analyse d'image MET Jeol 100CX (nm)
9	9	21
19	17	37
20	30	34
21	14	21
22	15	28
23	29	49
24	35	59
25	23	41

Cet écart pourrait être expliqué principalement par deux facteurs. Tout d'abord, puisque les particules sont fortement agglomérées, comme l'ont montré les images microscopiques, toute la surface des particules n'est pas accessible au gaz pour l'absorption. Ceci peut provoquer une erreur qui ferait paraître les particules plus grosses qu'elles ne le sont vraiment puisque ça ferait diminuer le ratio surface disponible / volume. De plus, pour déterminer la taille des particules, il faut connaître la densité du matériau. Ceci n'est pas possible dans ce cas-ci puisque les poudres sont composées d'un mélange de plusieurs oxydes de chrome et de nickel, et il n'est pas possible d'en déterminer précisément les proportions respectives de chacun. De plus, les instruments utilisés pour faire ceci (un cylindre gradué de 10 ml et une balance digitale précise au 1/10000 de gramme) ne permettent pas une grande précision. Alors, sans une valeur précise et fiable de la densité, une détermination précise de la taille des particules est impossible.

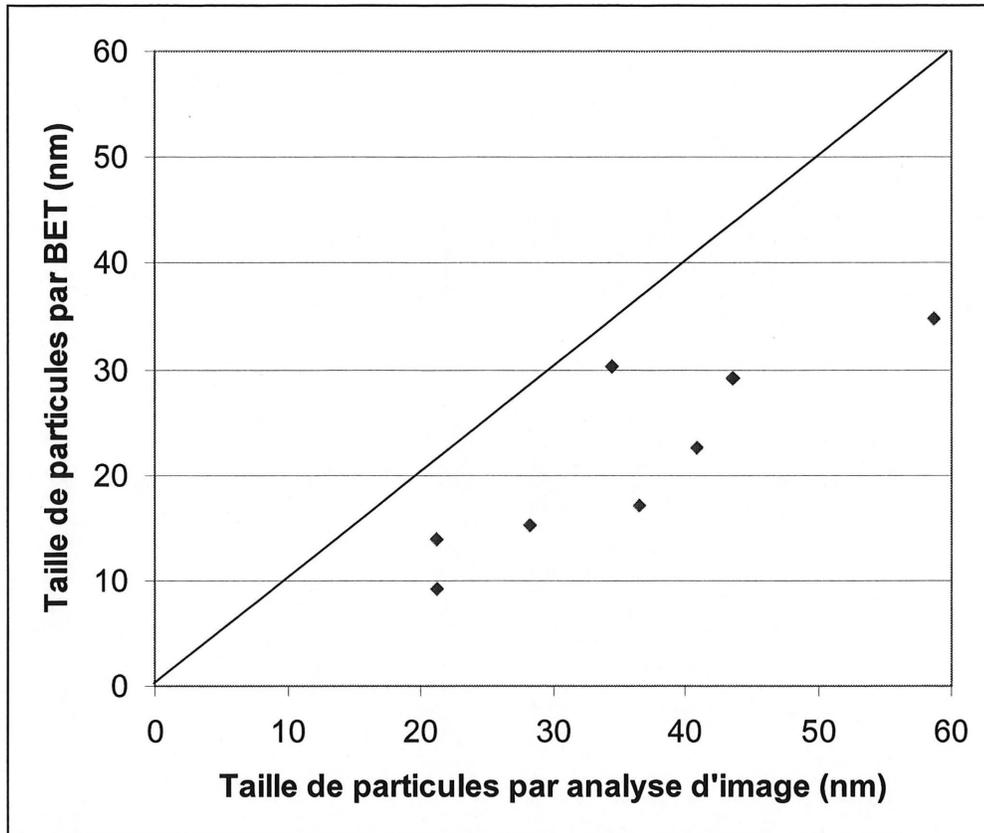


Figure 2-10: Comparaison de la taille des particules entre le BET et l'analyse d'image

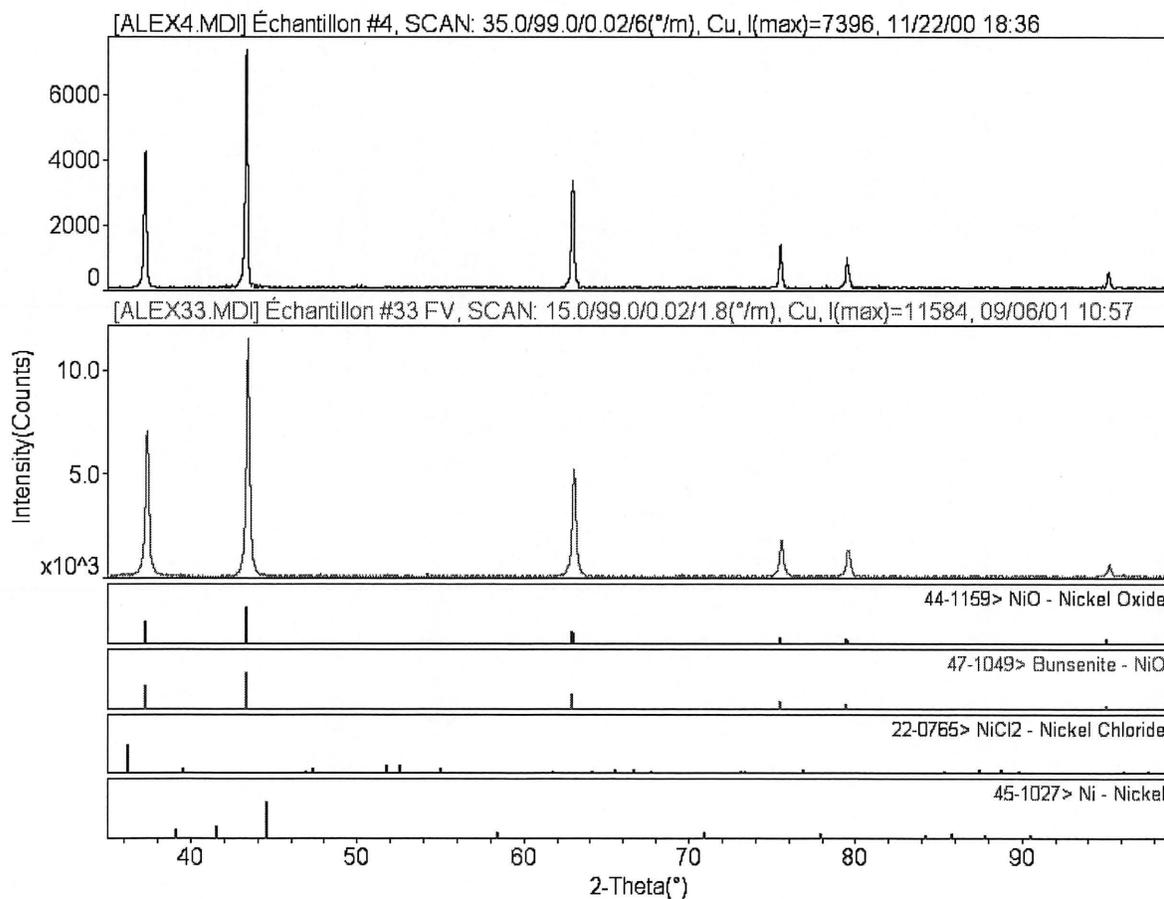
3 ANALYSE DES RÉSULTATS

3.1 Poudres de nickel seul

Les essais 1 à 4 correspondent à l'utilisation de la poudre de nickel comme poudre initiale.

3.1.1 Analyse chimique

L'analyse par diffraction des rayons X de la poudre est effectuée entre 35° et 99° pour les poudres de nickel métallique. Elle indique que la poudre est formée de bunsenite (NiO). En effet, on observe un pic très important aux environs de $43,5^\circ$, ainsi que d'autres pics importants à 37° et à 63° , ce qui correspond exactement aux pics principaux du bunsenite. Il ne semble pas y avoir de traces de Ni métallique.



Materials Data, Inc.

Friday, May 31, 2002 03:11p (MDI/JADE5)

Figure 3-1: Spectre de diffraction des rayons X de poudres obtenues à partir du Ni (essai 4) et de NiCl₂ (essai 33)

On voit ainsi que cette méthode permet la réaction complète d'oxydation sans qu'aucune trace des réactifs initiaux ne soit visible. On observe ceci pour tous les essais réalisés au moyen de poudre de nickel seul.

3.1.2 Analyse physique

La mesure de la taille moyenne des particules a été effectuée au moyen de photos prises par un microscope électronique tel qu'expliqué à la section 2.3.3.

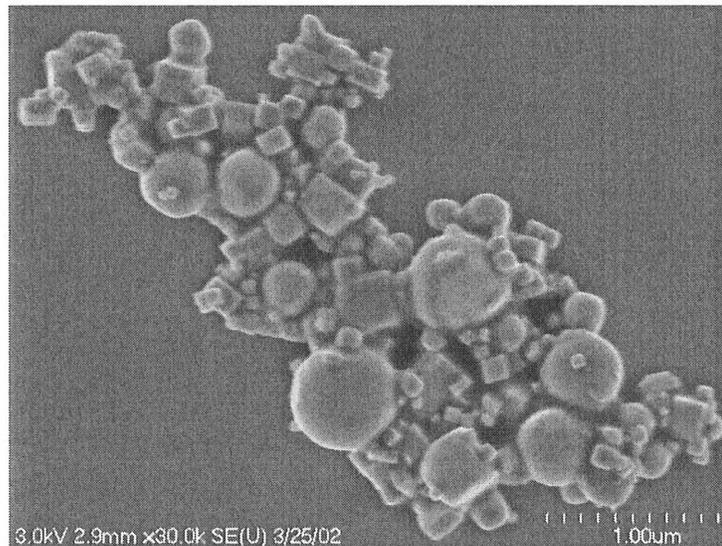


Figure 3-2: Image de particules produites à partir de poudre de Ni avec le MET Hitachi (essai #4)

Le tableau suivant présente les résultats ainsi obtenus (tableau 3-1).

Tableau 3-1: Taille des particules déterminée par analyse d'images prises par un MET Hitachi avec poudres initiales de Ni

Numéro d'essai	Débit de poudre (g/min)	Puissance (kW)	Pression (Torr)	Oxygène dans buse	Poudre initiale	Distance buse-torche (mm)	Taille particules (nm)
4	9	36	400	non	Ni	425	144

On observe toutefois que les particules produites en utilisant la poudre de nickel ont une taille moyenne importante (144 nm), et que les particules ont des tailles allant d'environ 8 nm (en très faible quantité) à plus de 500 nm. Elles sont de forme sphérique ou cubique, et elles sont fortement agglomérées en agglomérats d'une dimension de plusieurs microns.

3.2 Poudres de chlorure de nickel

Les essais 31 à 35 correspondent à l'utilisation de chlorure de nickel comme poudre initiale.

3.2.1 Analyse chimique

L'analyse par diffraction des rayons X de la poudre est effectuée entre 15° et 99° pour les poudres de chlorure de nickel. On observe les mêmes pics correspondant au bunsenite déjà observés pour l'essai 4 (voir figure 3-1), et aucune trace de nickel métallique ou de NiCl₂ résiduel. Aucun autre pic n'est présent.

On observe que cette méthode d'oxydation permet également une réaction complète sans qu'aucune trace des réactifs ne soit présente. Tous les essais réalisés avec le chlorure de nickel ont présenté des résultats similaires.

Les résultats présentés à la section 3.1.1 et à la présente section indiquent qu'il pourrait être possible d'utiliser l'une ou l'autre forme de précurseur pour obtenir des poudres d'oxyde de nickel. On peut alors penser que, lors de la synthèse de matériaux contenant plusieurs métaux, une combinaison de précurseurs sous des formes différentes pourrait être utilisée aussi efficacement qu'avec l'utilisation uniquement de poudres de métaux purs. Bien que l'utilisation de chlorures ou de nitrates requière une plus grande consommation énergétique pour effectuer la réaction d'oxydation (évaporation d'un surplus d'eau et rupture des liaisons), elle pourrait être plus souhaitable dans le cas de matériaux instables sous forme de poudre métallique fine, comme le lanthane et le cérium. La formation de sous-produits, dans ce cas de l'acide chlorhydrique, est toutefois importante, et peut causer des inconvénients majeurs aux installations (corrosion, dégradation, émission de polluants, etc.). L'étude de ces mélanges n'a pas été réalisée dans le cadre de cette recherche.

3.2.2 Analyse physique

La mesure de la taille moyenne des particules a été effectuée au moyen de photos prises par un microscope électronique tel qu'expliqué à la section 2.3.3.

Le tableau suivant présente les résultats ainsi obtenus (tableau 3-2).

Tableau 3-2: Taille des particules déterminée par analyse d'images prises par un FEGSEM Leo avec poudres initiales de NiCl₂

Numéro d'essai	Débit de poudre (g/min)	Puissance (kW)	Pression (Torr)	Oxygène dans buse	Poudre initiale	Distance buse-torche (mm)	Taille particules (nm)
31	3	40	400	non	NiCl ₂	425	53
32	3	60	400	non	NiCl ₂	425	45
33	3	40	760	non	NiCl ₂	425	67
34	3	60	760	non	NiCl ₂	425	53

Lorsqu'une poudre de chlorure de nickel est utilisée, la taille moyenne des particules est beaucoup plus faible, entre 45 et 67 nm, avec peu de grosses particules dont la taille ne dépasse pas 318 nm. Une grande quantité des particules ont une petite taille, souvent de moins de 30 nm. Une analyse statistique de ces résultats dans le but de déterminer si la pression dans le réacteur ou la puissance du plasma n'est pas possible, le modèle n'étant pas significatif. Les plus petites particules sont généralement de forme sphérique, alors que les grosses particules de plus de 100 nm sont le plus souvent cubiques ou tétraédriques.

L'utilisation de chlorures de nickel a donc produit des particules d'oxyde de nickel de taille plus fine que lorsqu'une poudre de nickel métallique a été utilisée. Il est toutefois à noter que le débit de poudres injectées était trois fois plus élevé dans le cas des poudres de nickel métallique que dans le cas du chlorure de nickel, ce qui pourrait expliquer la différence importante entre la taille des différentes particules synthétisées.

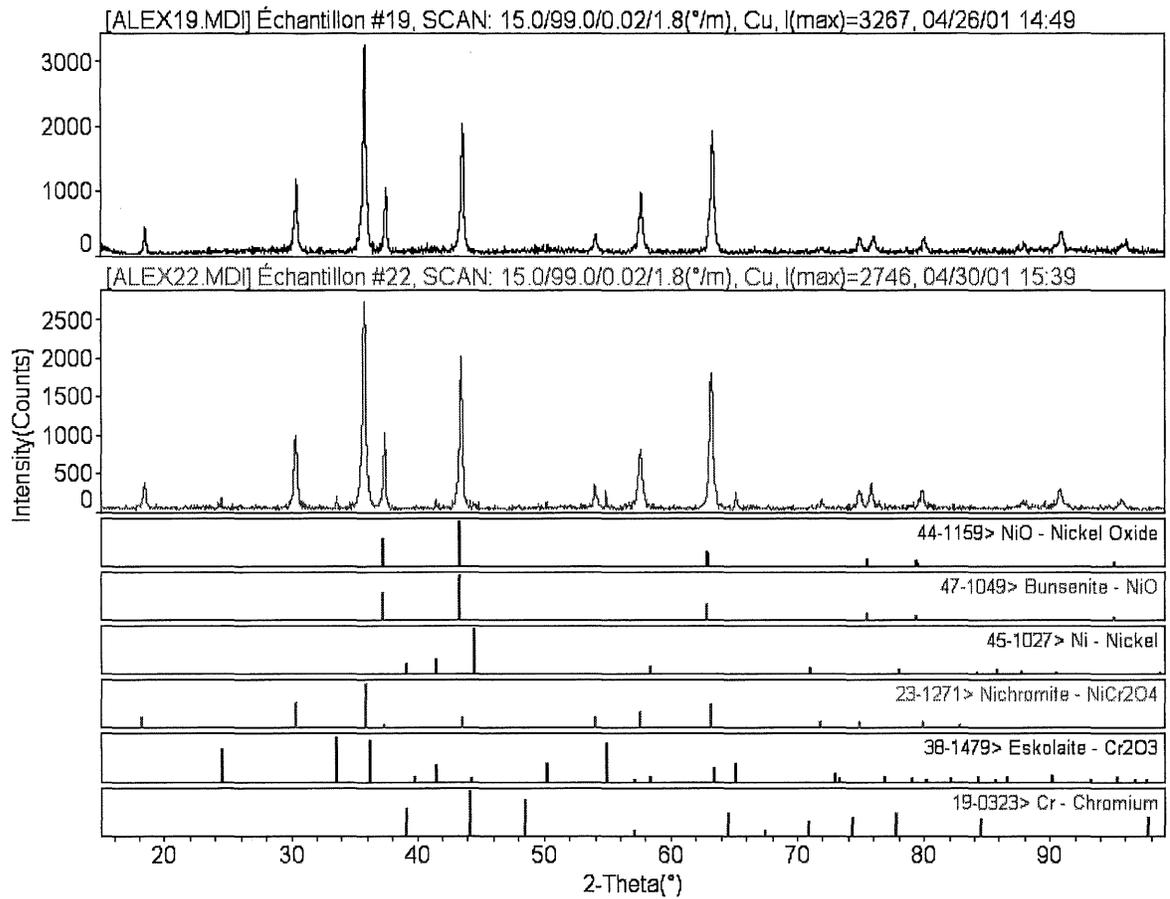
Par ailleurs, la composition des particules est identique, peu importe la forme initiale du nickel. Ceci pourrait permettre l'utilisation d'un chlorure dans le cas où un métal sous forme de poudre fine serait dangereux à manipuler.

Enfin, le nombre d'essais effectués en utilisant le nickel seul est insuffisant pour pouvoir réaliser un design expérimental qui aurait pu permettre de déterminer l'effet de l'utilisation de différents types de poudres initiales, soit le nickel et le chlorure de nickel.

3.3 Poudres de nickel et de chrome

3.3.1 Analyse chimique des produits de combustion

Dans ces séries d'essais, l'analyse par diffraction des rayons X de la poudre est effectuée entre 15° et 99°. Dans tous les cas, elle nous montre que la poudre est composée principalement de nichromite (NiCr_2O_4). Toutefois, il semble que la seule présence de nichromite ne puisse être le seul responsable de la hauteur de certains pics qui sont situés dans les mêmes régions que certains pics de bunsenite (NiO), par exemple le pic à environs 37°. Ainsi, une certaine quantité de bunsenite semble être présente.



Materials Data, Inc.

Friday, May 31, 2002 03:19p (MDI/JADE5)

Figure 3-3: Spectre de diffraction des rayons X de poudres obtenues à partir d'alliage Ni-Cr (essai 19) et d'un mélange de poudres de Ni et de Cr (essai 22)

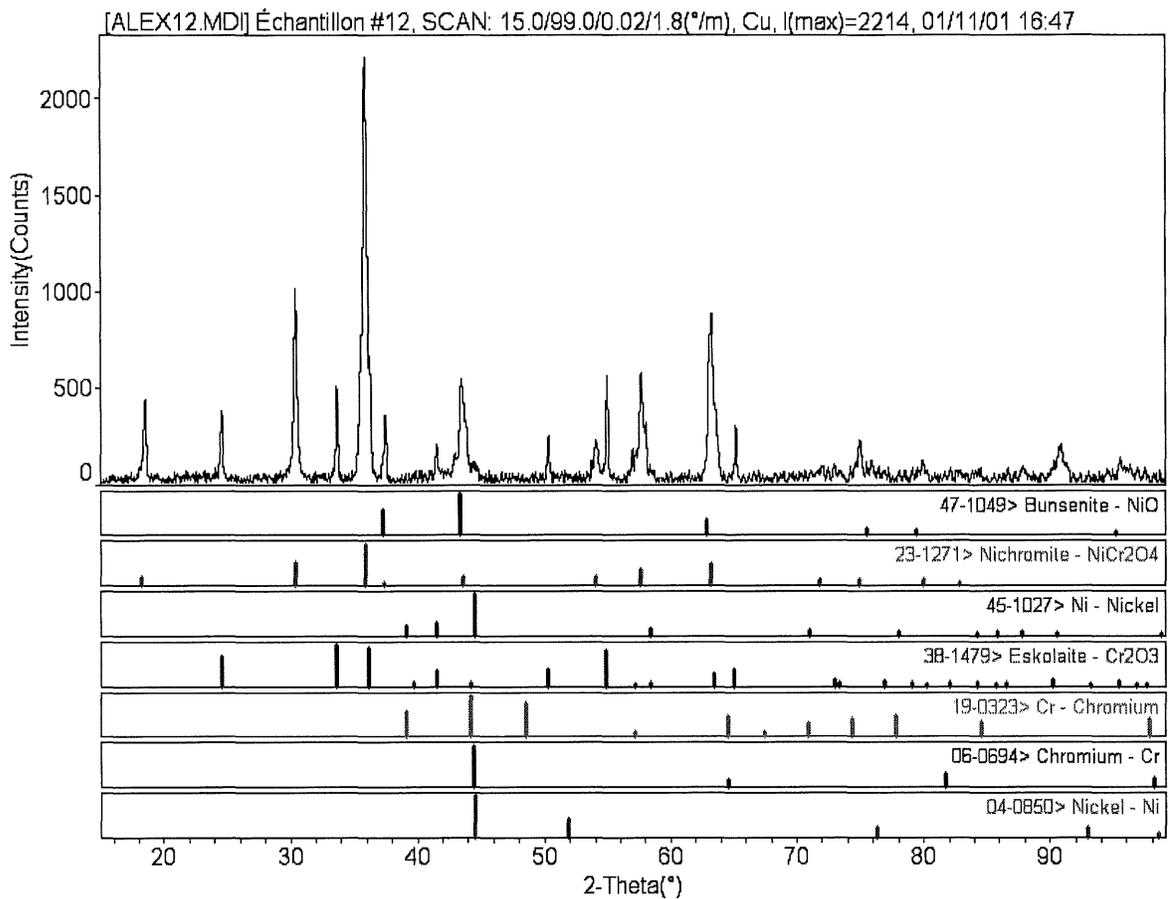
De plus, l'analyse de la poudre synthétisée avec le mélange de poudres de nickel et de chrome indique qu'elle est composée, outre la bunsenite et la nichromite, d'eskolaite (Cr_2O_3) d'après, entre autres, les faibles pics situés à environs 34° et 55° . Il ne semble pas y avoir la présence d'aucun autre composé.

La présence de bunsenite peut être facilement attribuable au fait qu'il y a un excès de nickel puisque le produit principal est la nichromite (NiCr_2O_4). Puisqu'il y a une quantité molaire presque équivalente de nickel et de chrome (53% pour Ni et 47% pour Cr) et que le produit consomme une mole de Ni pour 2 moles de Cr, près de la moitié de la quantité de nickel qui est

alimentée au réacteur n'a d'autre choix que de former de la bunsenite, faute d'une quantité suffisante de chrome.

La présence d'eskolaite peut aussi être expliquée facilement. En utilisant un alliage des deux métaux, on s'assure qu'ils ont un contact très intime, ce qui leur permet de réagir ensemble facilement pour produire du nichromite. Par contre, lorsque des poudres mélangées des métaux sont utilisées, le contact entre les molécules de nickel et de chrome, sous forme de vapeur métalliques à l'intérieur du réacteur, n'est pas aussi facile. Le temps de réaction est très court avant la trempe qui arrête complètement la réaction, ce qui empêche probablement un mélange assez important des différents éléments pour permettre une réaction homogène. Donc, une certaine quantité de chrome ne réussit pas à parvenir à une distance assez rapprochée des atomes de nickel pour permettre la réaction. En l'absence de nickel, ce chrome s'oxyde pour former de l'eskolaite.

Un essai a été tenté (essai 12) d'alimenter le réacteur avec un mélange de poudres de nickel et de chrome ayant un ratio stœchiométrique de nickel et de chrome équivalent à celui rencontré dans la nichromite, soit une mole de nickel pour deux moles de chrome. Le résultat (figure 3-4) montre une taille beaucoup réduite des pics correspondant au bunsenite, ce qui confirme l'hypothèse selon laquelle la présence de bunsenite est due à un excès de nickel. De plus, on observe que les pics correspondant à l'eskolaite sont plus importants que lorsqu'un ratio 1 pour 1 de nickel et de chrome est utilisé. Ceci semble également confirmer l'hypothèse selon laquelle la présence d'eskolaite est due au fait que le contact n'est pas assez intime entre les particules de nickel et celles de chrome. En ayant un ratio de une mole de nickel pour 2 moles de chrome, le nickel est beaucoup moins disponible et la rencontre entre les atomes de nickel et ceux de chrome est donc plus difficile.



Université de Sherbrooke, CRTP

Thursday, Jan 11, 2001 04:48p (MDI/JADE5)

Figure 3-4: Spectre de diffraction des rayons X de l'essai 12

Enfin, l'analyse élémentaire des essais 36 à 39 n'ont démontré la présence d'aucun autre élément que le nickel et le chrome.

3.3.2 Analyse physique

L'analyse de la taille des particules d'oxyde produites a été réalisée au moyen de la mesure sur les photos prises par différents microscopes électroniques (voir section 2.3.3).

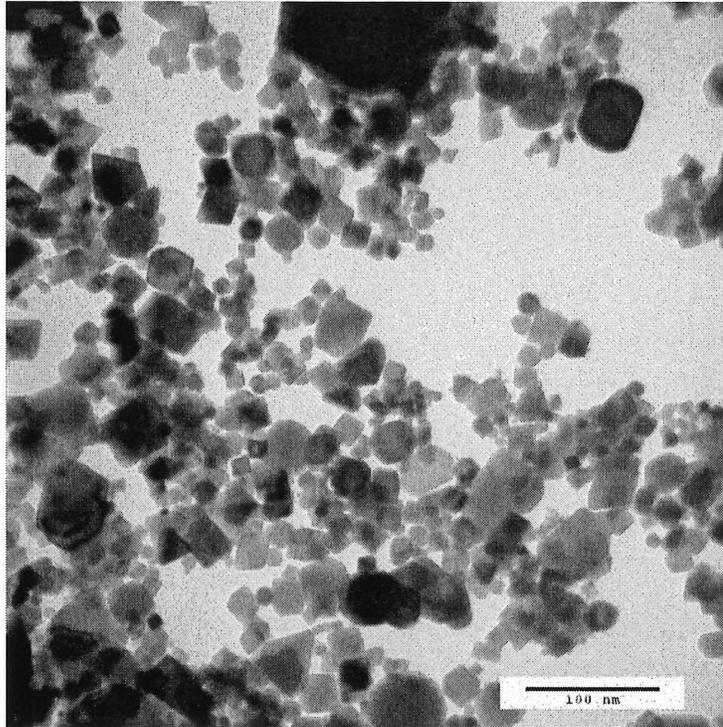


Figure 3-5: Image de particules produites à partir de poudre de NiCr avec le MET Jeol (essai 9)

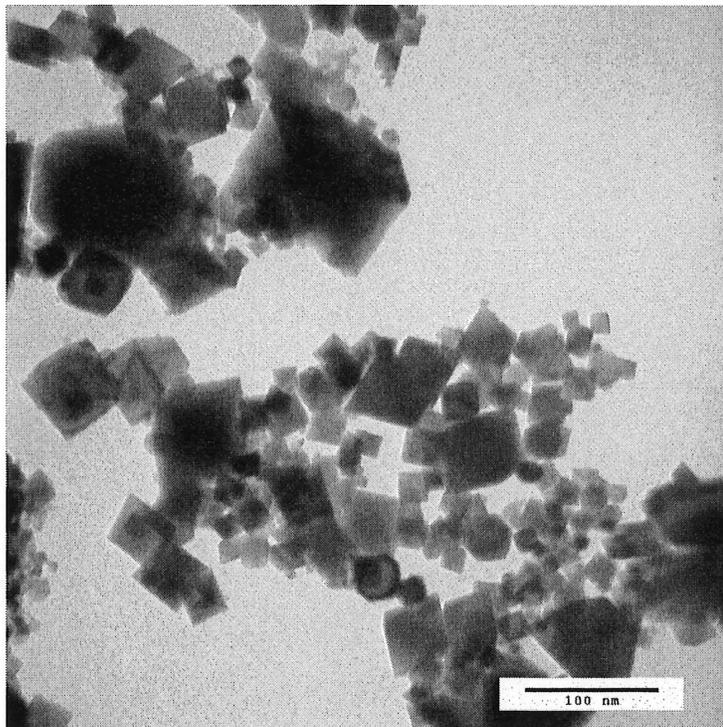


Figure 3-6: Image de particules produites à partir de poudre de NiCr avec le MET Jeol (essai 19)

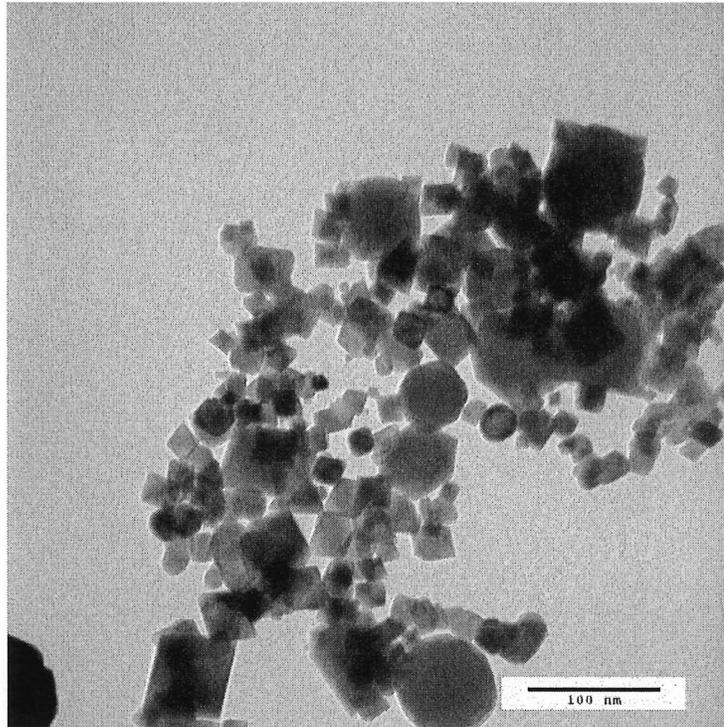


Figure 3-7: Image de particules produites à partir de poudre de NiCr avec le MET Jeol (essai 20)

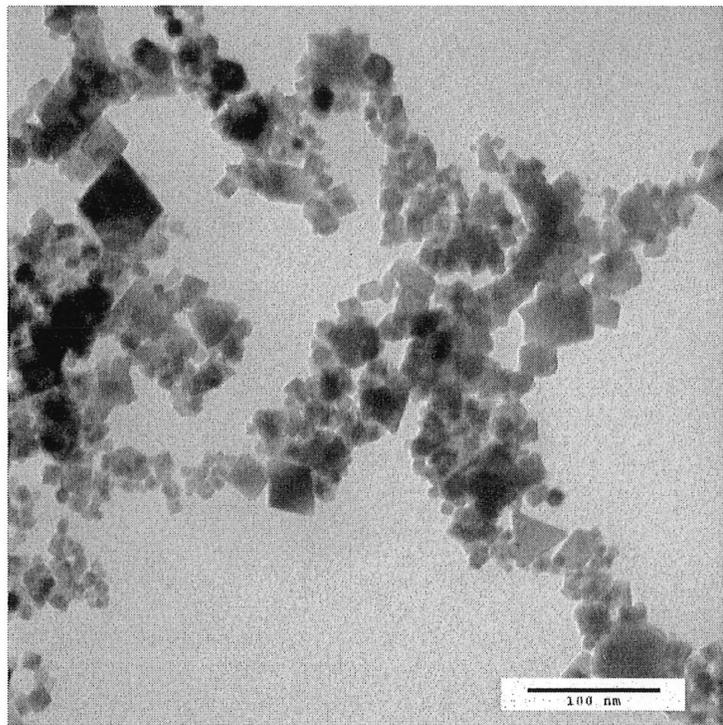


Figure 3-8: Image de particules produites à partir de poudre de NiCr avec le MET Jeol (essai 21)

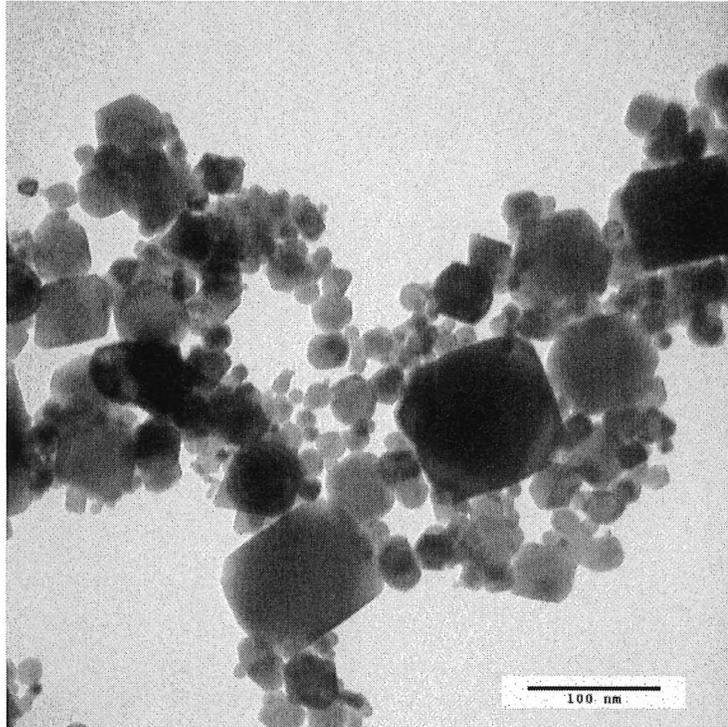


Figure 3-9: Image de particules produites à partir de poudre de NiCr avec le MET Jeol (essai 22)

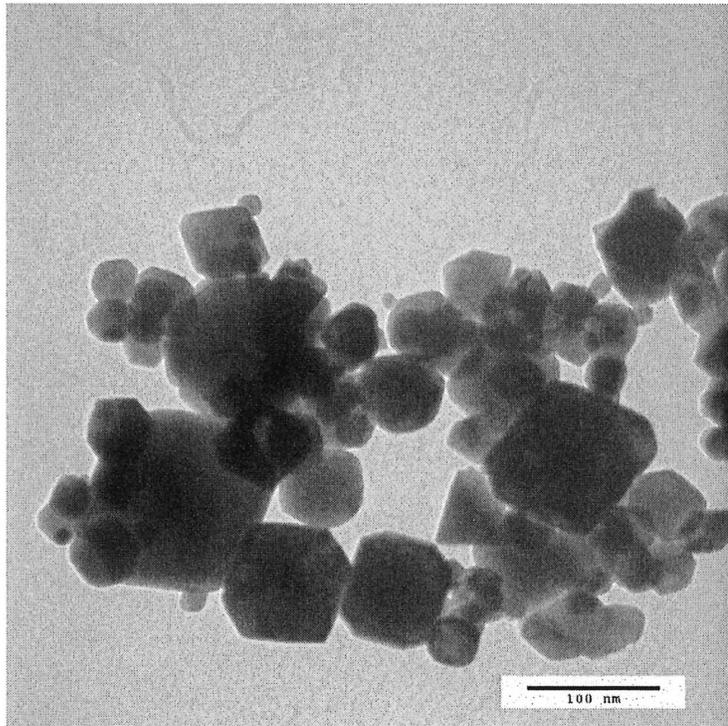


Figure 3-10: Image de particules produites à partir de poudre de NiCr avec le MET Jeol (essai 23)

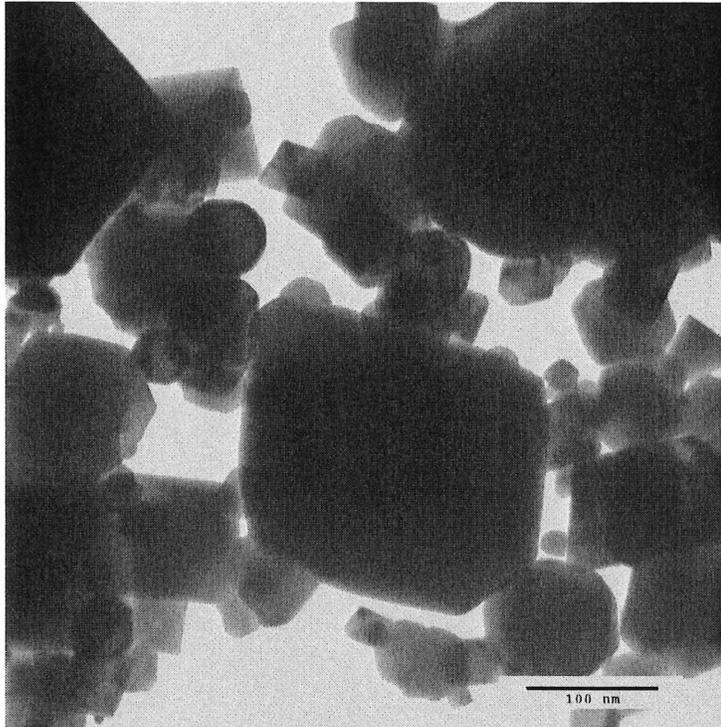


Figure 3-11: Image de particules produites à partir de poudre de NiCr avec le MET Jeol (essai 24)

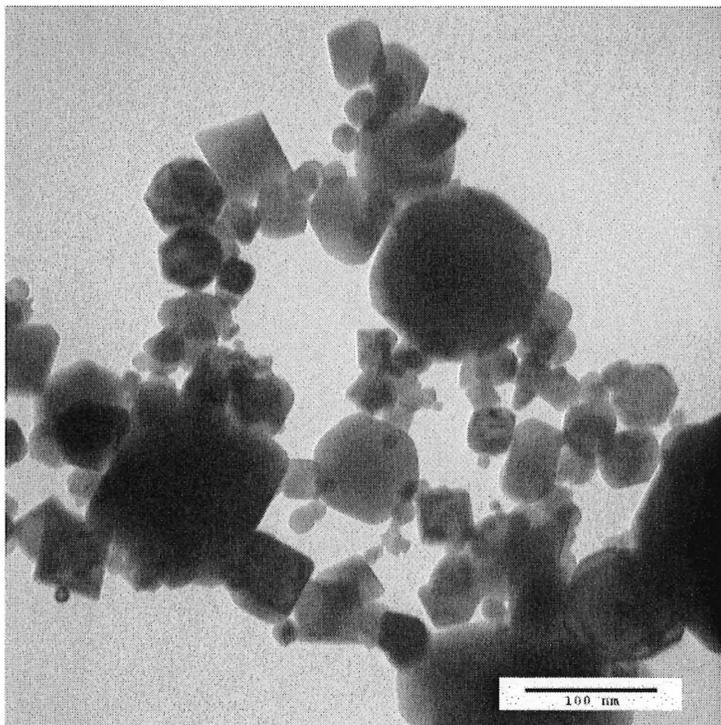


Figure 3-12: Image de particules produites à partir de poudre de NiCr avec le MET Jeol (essai 25)

Ces mesures ont ensuite servi à déterminer l'effet des différents paramètres opérationnels sur la taille des particules grâce à un design expérimental (voir section 2.2). Par contre, les mesures de certains essais ont été réalisées par deux microscopes différents de façon à vérifier la fiabilité des mesures et de les comparer entre elles. Le tableau suivant (tableau 3-3) résume les résultats obtenus pour chaque essais effectués (ceux servant à l'analyse statistique et ceux n'y ayant pas servi) ainsi que le microscope qui fut utilisé pour prendre les images.

Tableau 3-3: Taille des particules avec poudres initiales de Ni et Cr

Numéro d'essai	Puissance (kW)	Pression (Torr)	Oxygène dans sonde	Poudre initiale	Distance buse-torche (mm)	Taille particules (nm)	Microscope
9	40	400	non	NiCr	425	21	[1]
19	60	760	non	NiCr	425	36	[1]
20	40	760	oui	NiCr	425	34 / 61	[1, 2]
21	60	400	oui	NiCr	425	21	[1]
22	60	400	non	Ni+Cr	425	28	[1]
23	40	760	non	Ni+Cr	425	49 / 69	[1, 2]
24	60	760	oui	Ni+Cr	425	59	[1]
25	40	400	oui	Ni+Cr	425	41	[1]
36	60	450	non	NiCr	235	70	[3]
37	40	760	non	NiCr	235	70	[3]
38	40	450	non	Ni+Cr	235	50	[3]
39	60	760	non	Ni+Cr	235	60	[3]
40	50	580	non	(Ni+Cr)+NiCr	330	82	[2]
41	50	580	non	(Ni+Cr)+NiCr	330	90	[2]
42	50	580	non	(Ni+Cr)+NiCr	330	72	[2]

Microscopes : [1] : MET Jeol
 [2] : FEGSEM Hitachi
 [3] : FEGSEM Leo

Les calculs pour le premier design expérimental ont été effectués en utilisant la moyenne de toutes les particules sur les deux photos pour un même essai. Des points milieux ont été réalisés pour ce design. La figure 3-13 présente le graphique de la probabilité semi-normale des effets des

facteurs, et le tableau suivant (tableau 3-4) présente les résultats de l'analyse statistique de la variance, telle qu'effectuée par le logiciel *Design-Expert*.

DESIGN-EXPERT Plot
 Taille particules
 A : Pression
 B : Pression partielle O₂
 C : Puissance
 D : Poudre

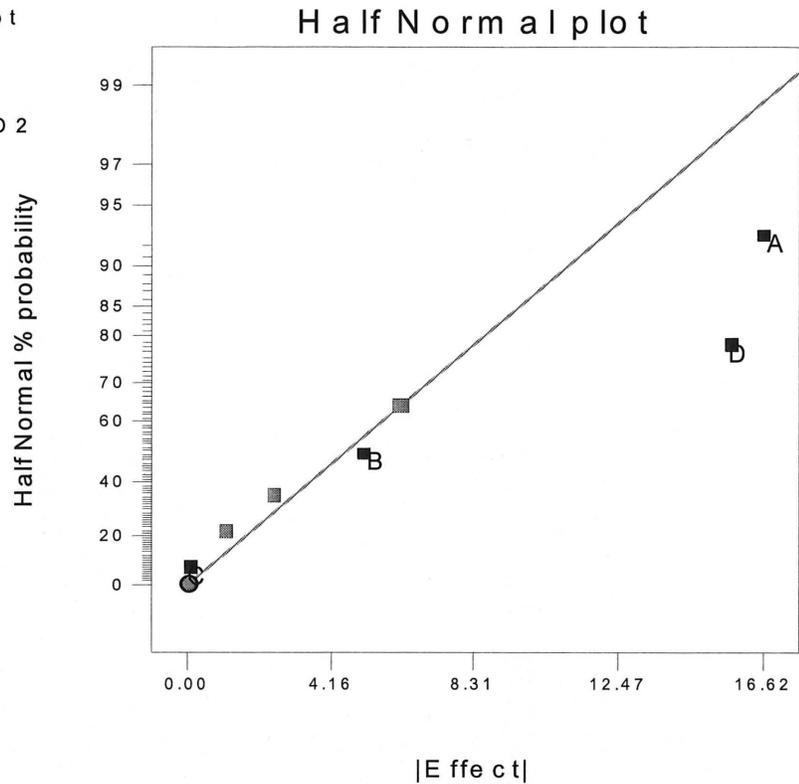


Figure 3-13: Graphique semi-normal des effets pour le design expérimental 2^{4-1}

Tableau 3-4: Résultats de l'analyse de variance du design expérimental 2^{4-1}

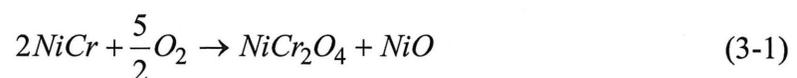
Facteur	Valeur de F	Prob > F
Modèle	9.04	0.0506
Pression	18.20	0.0236
Pression partielle O ₂	1.73	0.2794
Puissance plasma	3.000E-004	0.9873
Type de poudre	16.24	0.0275

Dans ce tableau, la valeur de Prob > F doit être inférieure à 0,05 pour qu'un facteur ait un effet significatif. Une valeur de Prob > F supérieure à 0,05 signifie qu'il a plus de 5% de chances que la valeur du facteur F observée suppose un effet significatif alors qu'en réalité il est non-significatif. La valeur F est la probabilité que la variance d'un facteur qui contribue au modèle

soit significativement plus élevée que l'erreur. Ainsi, plus la valeur de F est élevée, plus le facteur contribue au modèle, et donc plus son effet est significatif.

On observe que la pression dans le réacteur ainsi que le type de poudre initiale ont un effet significatif sur la taille finale des particules. Ainsi, dans l'intervalle dans lequel les paramètres ont été étudiés, plus on augmente la pression dans le réacteur, plus la taille moyenne des particules augmente. Ceci confirme ce qui avait été mentionné à la section 2.1.3 concernant l'effet de la pression sur la taille des particules. En effet, ce résultat pourrait s'expliquer par le fait qu'une pression plus basse dans le réacteur, et donc une vitesse plus élevée des particules, diminue le temps disponible pour les phénomènes de coalescence et de coagulation de se produire avant la zone de trempe, formant ainsi des particules plus fines. De plus, l'utilisation du mélange de poudres de nickel et de chrome produit des particules d'oxyde plus grosses que si l'alliage est utilisé, et ce malgré que les poudres initiales de l'alliage étaient plus grosses que celles utilisées pour faire le mélange. Ceci peut s'expliquer par le fait que l'alliage a un point de fusion plus faible (environ 1345 °C pour un mélange 50% Ni et 50% Cr) que les deux métaux pris individuellement (1453°C pour le nickel et 1875 °C pour le chrome). Les particules d'alliage sont donc plus faciles à fondre et à vaporiser.

La proportion d'oxygène dans le réacteur ainsi que la puissance du plasma n'ont pas d'effet significatif, comme l'indique leur valeur de Prob > F supérieure à 0.1. Dans le cas de la proportion d'oxygène, on peut expliquer ceci par le fait que l'oxygène est présent en excédant par rapport à ce qui est nécessaire du point de vue stœchiométrique pour effectuer complètement la réaction. En effet, la poudre d'alliage contient un ratio 50% Ni et 50% Cr sur base massique, ce qui correspond à un rapport molaire de 53% Ni et 47% Cr. En considérant que Ni et Cr sont en proportion molaire égale (ce qui est près de la réalité) et que seulement du NiCr₂O₄ et du NiO sont produits, la réaction sera la suivante :



Donc, 1.25 moles d'O₂ seront nécessaires pour réagir avec une mole de NiCr. Puisque la poudre de l'alliage NiCr était injectée à un débit de 5 g/min, soit 0.0452 mol/min (pour une masse molaire de 110.69 g/mol de NiCr), il était donc nécessaire d'avoir 0.0565 mol d'O₂ par minutes dans le réacteur. La quantité d'oxygène injecté dans la torche plasma a été mesurée à 75 L/min pour le gaz de gainage, et à 5,79 L/min dans la sonde lorsque de l'oxygène y est utilisé. Par la loi des gaz parfaits, on peut donc déterminer qu'il est injecté 10,43 mol/min d'oxygène par le gainage et 0.80 mol/l par la sonde. On obtient donc un excédent d'oxygène de 185 fois lorsque l'oxygène provient uniquement du gaz de gainage, et de 199 fois lorsque l'oxygène est en plus injecté par la sonde. Il est donc évident que, dans les deux cas, la quantité d'oxygène disponible pour effectuer la réaction est amplement suffisante, et que l'ajout d'une quantité supérieure d'oxygène ne change que très peu la quantité totale disponible pour la réaction.

Dans le cas de la puissance du plasma, il semble également que la quantité d'énergie disponible est largement supérieure à ce qui est nécessaire pour effectuer la réaction. En effet, tel qu'on peut le voir dans le tableau 3-5, l'énergie nécessaire pour vaporiser 5 g/min d'un mélange de poudres de Ni et de Cr est environs 30 fois plus faible que la quantité d'énergie disponible par le plasma en considérant que seulement 50% de l'énergie fournie par le générateur est transmise au plasma, soit environs 20 kW.

Tableau 3-5: Constantes et énergies de vaporisation pour nickel et chrome

	Masse molaire (g/mol)	Chaleur latente (J/g·K)	Température de fusion (°C)	Température de vaporisation (°C)	Enthalpie de fusion (J/g)	Enthalpie de vaporisation (J/g)	Énergie pour vaporiser (J/g)	Énergie pour vaporiser (W)
Ni	58.71	0.444	1455	2913	298	6309	7768	323.7
Cr	51.9961	0.449	1907	2671	404	6622	8091	337.1

Puisqu'il y a donc deux facteurs qui sont non-significatifs sur les quatre analysés, il est possible de réduire le design expérimental à un 2² pour confirmer l'effet des deux facteurs significatifs restants, soit la pression dans le réacteur et le type de poudre initiale. Le tableau 3-6 présente les résultats de ce design expérimental réduit.

Tableau 3-6: Résultats de l'analyse de variance du design expérimental 2^{4-1} réduit en 2^2

Facteur	Valeur de F	Prob > F
Modèle	18.18	0.0051
Pression	19.21	0.0071
Type de poudre	17.15	0.0090

On observe donc que les valeurs de « Prob>F » de ces facteurs sont bien en deçà de 0.05, à 0.0071 pour la pression dans le réacteur, et à 0.0090 pour le type de poudre. Ceci nous confirme que ces deux facteurs sont bien significatifs comme prévu par le premier design expérimental.

Un cinquième facteur a été analysé pour en déterminer l'effet sur la taille des particules : la hauteur de la buse du jet de trempe. Il a donc été inclus dans un nouveau design expérimental avec les deux facteurs qui avaient auparavant été déterminés comme significatifs. Par contre, les mesures des moyennes pour les nouveaux essais utilisant une buse en position élevée (essais 36 à 39) par rapport aux essais précédents (essais 9 et 19 à 25) ont été faites en utilisant un microscope différent, c'est-à-dire le FEGSEM Hitachi S-4700 pour les nouveaux essais et le MET Jeol 100CX (voir le tableau 3-3) pour la première série d'essais. Ainsi, en refaisant la mesure de la taille des particules en utilisant des photos prises au moyen du microscope FEGSEM Hitachi S-4700 pour des essais déjà mesurés avec le microscope MET Jeol, la différence des mesures obtenue par les deux microscopes est importante. Il n'est donc pas possible d'utiliser les mesures provenant de ces deux sources dans un même design expérimental sans fausser grandement les résultats. Il a donc été décidé, pour pallier ce problème, d'appliquer un facteur de correction aux mesures des essais correspondant à la position basse de la buse (essais 9 et 19 à 25), qui ont été réalisées avec un microscope Jeol. La règle utilisée comme étalon pour la mesure sur ce microscope est, d'après un opérateur expérimenté, beaucoup moins fiable que pour le microscope FEGSEM Hitachi S-4700.

La taille des particules des essais 20 et 23 a donc été mesurée à nouveau en utilisant le microscope FEGSEM Hitachi S-4700 (voir tableau 3-3 et figures 3-14 et 3-15).

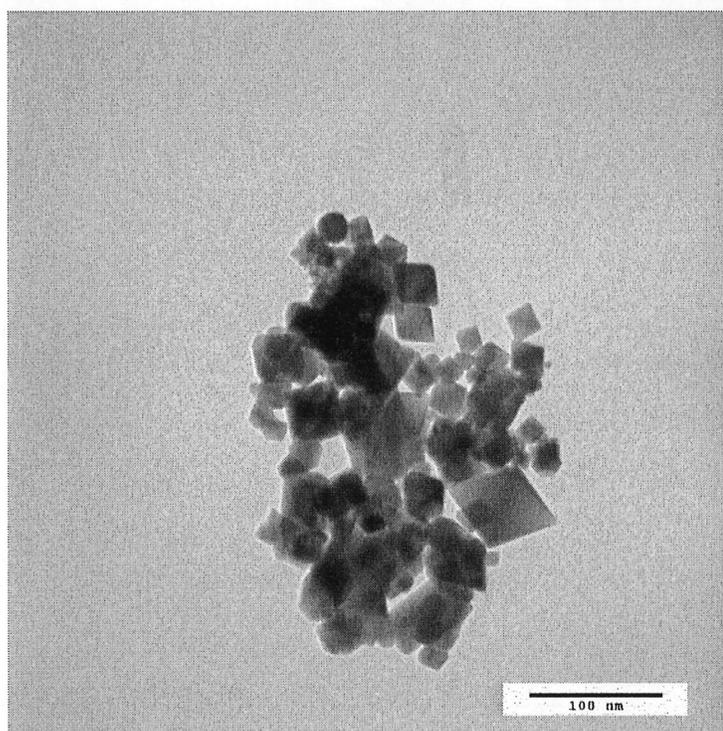
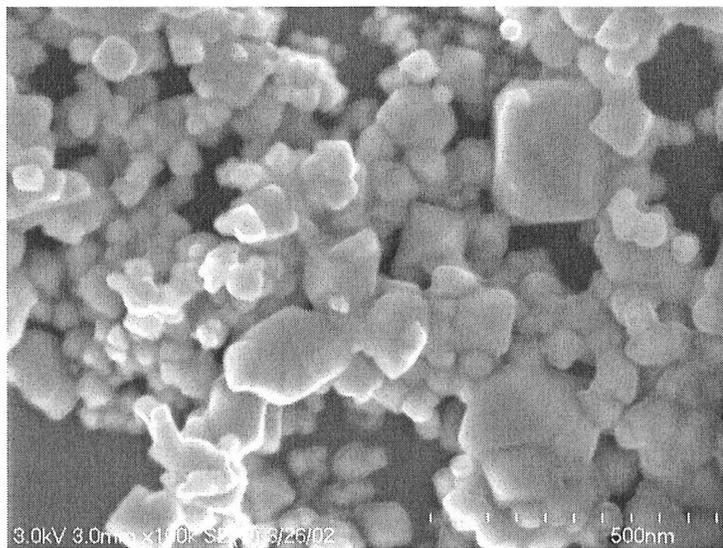


Figure 3-14: Images de particules produites lors de l'essai 20 à partir de poudre de NiCr avec le microscope FEGSEM Hitachi S-4700 (haut) et par le MET Jeol (bas)

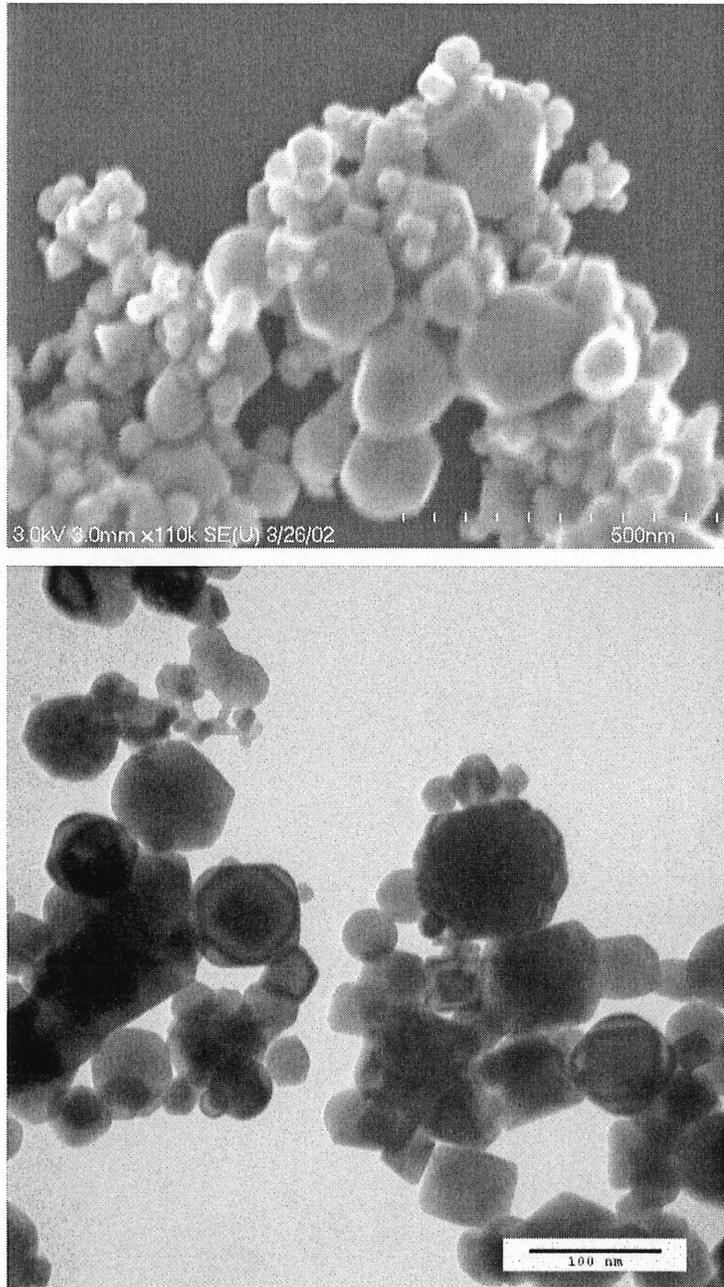


Figure 3-15 : Images de particules produites lors de l'essai 23 à partir de poudre de NiCr avec le microscope FEGSEM Hitachi S-4700 (haut) et par le MET Jeol (bas)

Les moyennes obtenues pour ces essais au moyen des deux microscopes sont présentées dans le tableau suivant (tableau 3-7).

Tableau 3-7: Comparaison des tailles moyennes entre deux microscopes

Essai	Taille moyenne MET Jeol (nm)	Taille moyenne FEGSEM Hitachi (nm)	Ratio taille FEGSEM / taille MET
20	34	61	1.8
23	49	69	1.4

On obtient donc un rapport moyen de 1.6 entre les mesures prises par les deux microscopes. En appliquant ce rapport moyen, on obtiendra les valeurs suivantes (tableau 3-8), qui seront par la suite utilisées dans le prochain design expérimental.

Tableau 3-8: Taille corrigée des essais 9 et 19 à 25

Numéro d'essai	Taille particules non corrigée (nm)	Taille particules corrigée (nm)
9	21	34
19	37	58
20	34	55
21	21	34
22	28	45
23	49	78
24	59	94
25	41	65

Ce design, de type 2^3 , étudie l'effet de la pression dans le réacteur et du type de poudre initiale utilisée. Il a été déterminé dans un précédent design expérimental que ces deux facteurs avaient un effet significatif sur la taille de la poudre finale. À ces deux facteurs, la hauteur de la buse de trempe a été ajoutée comme nouveau facteur dont on cherche à déterminer l'effet. Puisqu'il y a eu huit essais de réalisés avec les facteurs de pression dans le réacteur et du type de poudre pour une distance entre la buse et la torche de 425 mm, et que seulement quatre sont nécessaires pour compléter le design expérimental à cette valeur de hauteur de la buse, deux designs ont été réalisés pour vérifier et comparer l'influence sur les résultats de l'analyse statistique que peut avoir le choix des essais à inclure dans le design. À ces deux groupes de

quatre essais à une distance de 425 mm entre la buse et la torche, se greffent quatre essais à une distance de 235 mm. Ces essais complètent le design expérimental de format 2^3 . Les tableaux suivants (tableaux 3-9 et 3-10) exposent de quelle façon ces deux designs complémentaires ont été réalisés.

Tableau 3-9: Première version du design expérimental 2^3 complémentaire

Numéro d'essai	Pression (Torr)	Poudre initiale	Distance buse-torche (mm)	Taille particules (nm)
38	400	mélange	235	50
23	760	mélange	425	78
22	400	mélange	425	45
39	760	mélange	235	60
9	400	alliage	425	34
37	760	alliage	235	70
36	400	alliage	235	70
19	760	alliage	425	58
42	580	mélange	330	72
40	580	mélange	330	82

Tableau 3-10: Deuxième version du design expérimental 2^3 complémentaire

Numéro d'essai	Pression (Torr)	Poudre initiale	Distance buse-torche (mm)	Taille particules (nm)
38	400	alliage	235	50
23	760	mélange	425	78
24	400	mélange	425	94
37	760	alliage	235	70
20	760	alliage	425	55
39	760	mélange	235	60
36	400	alliage	235	70
9	400	alliage	425	34
42	580	mélange	330	72
40	580	mélange	330	82

Les tableaux 3-11 et 3-12 présentent les résultats de l'analyse statistique de ces deux designs expérimentaux.

Tableau 3-11: Résultats de l'analyse de variance de la première version du design expérimental 2^3

Facteur	Valeur de F	Prob > F
Modèle	10.50	0.0406
Pression	19.90	0.0210
Type de poudre	0.49	0.5357
Distance buse-torche	5.40	0.1027
Pression – distance buse-torche	10.37	0.0486
Type de poudre – distance buse-torche	16.34	0.0272

Dans le premier cas, la pression dans le réacteur est un facteur significatif, alors que le type de poudre et la distance entre la buse et la torche n'ont pas un effet significatif (voir figure 3-16).

DESIGN-EXPERT Plot
taille

A : P r e s s i o n
B : P o u d r e
C : h a u t e u r

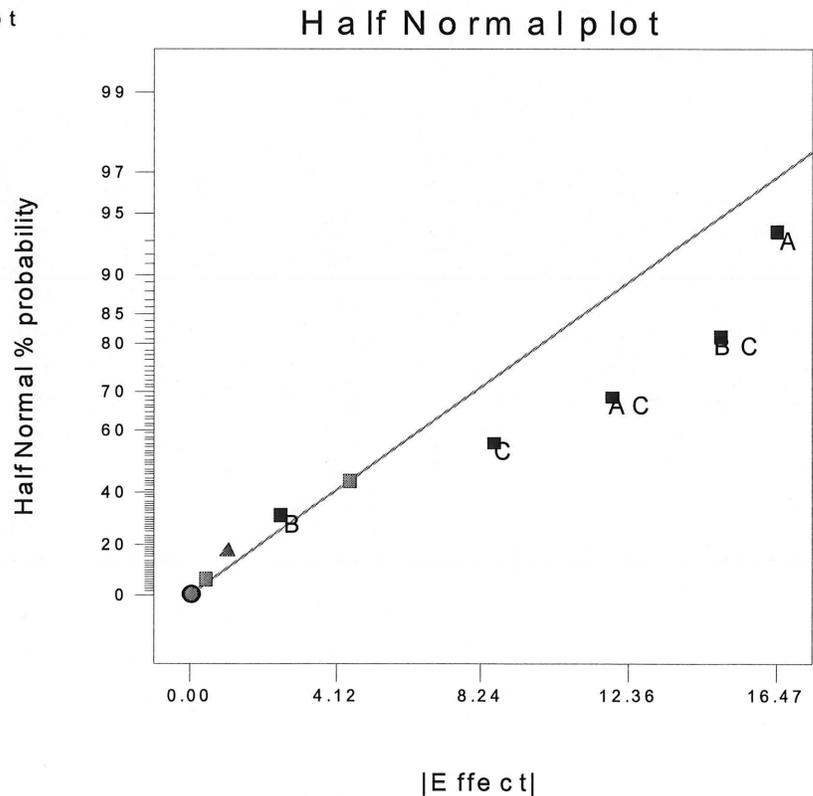


Figure 3-16: Graphique semi-normal des effets de la première version du design expérimental 2^3

Ainsi, la taille des particules est plus faible quand un alliage est utilisé et que la distance entre la buse est grande. Par contre, lorsque le mélange de poudres est utilisé, les particules sont généralement plus grandes lorsque la distance entre la buse et la torche est grande, sauf lorsque la pression dans le réacteur est très faible, à moins de 500 Torr. Dans cette situation, l'inverse se produit et les particules sont généralement plus petites lorsque la distance entre la buse et la torche est grande. Les interactions entre la pression dans le réacteur et la distance entre la buse et la torche, et entre le type de poudres initiales et la distance entre la buse et la torche sont des indicateurs de ce qui vient d'être évoqué plus haut (voir figure 3-17).

DESIGN-EXPERT Plot

taille

X = B : Poudre

Y = C : hauteur

■ C - 235.000

▲ C + 425.000

Actual Factor

A : Pression = 536.22

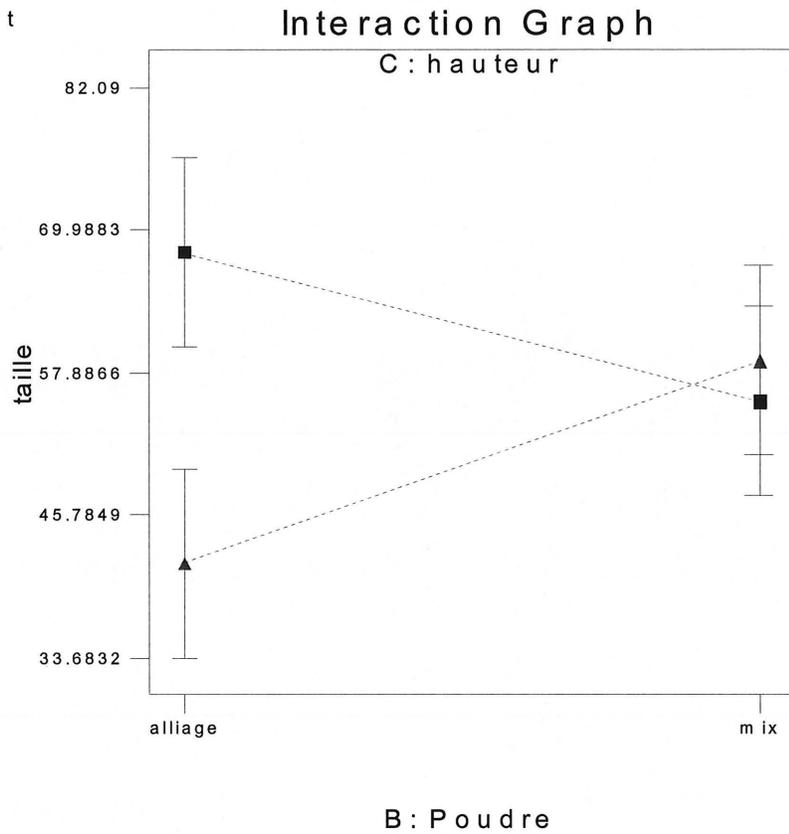


Figure 3-17: Graphique d'interaction de la première version du design expérimental 2³

Tableau 3-12: Résultats de l'analyse de variance de la deuxième version du design expérimental 2^3

Facteur	Valeur de F	Prob > F
Modèle	18.39	0.0185
Pression	0.97	0.3977
Type de poudre	42.19	0.0074
Distance buse-torche	0.60	0.4958
Pression – type de poudre	22.00	0.0183
Type de poudre – distance buse-torche	26.19	0.0144

Dans le deuxième cas, le type de poudre initiale utilisée est le seul facteur significatif, alors que, contrairement au premier cas, la pression dans le réacteur ne l'est pas. La distance entre la buse et la torche n'est toujours pas un facteur significatif (voir figure 3-18).

DESIGN-EXPERT Plot
taille

A : P r e s s i o n
B : P o u d r e
C : h a u t e u r

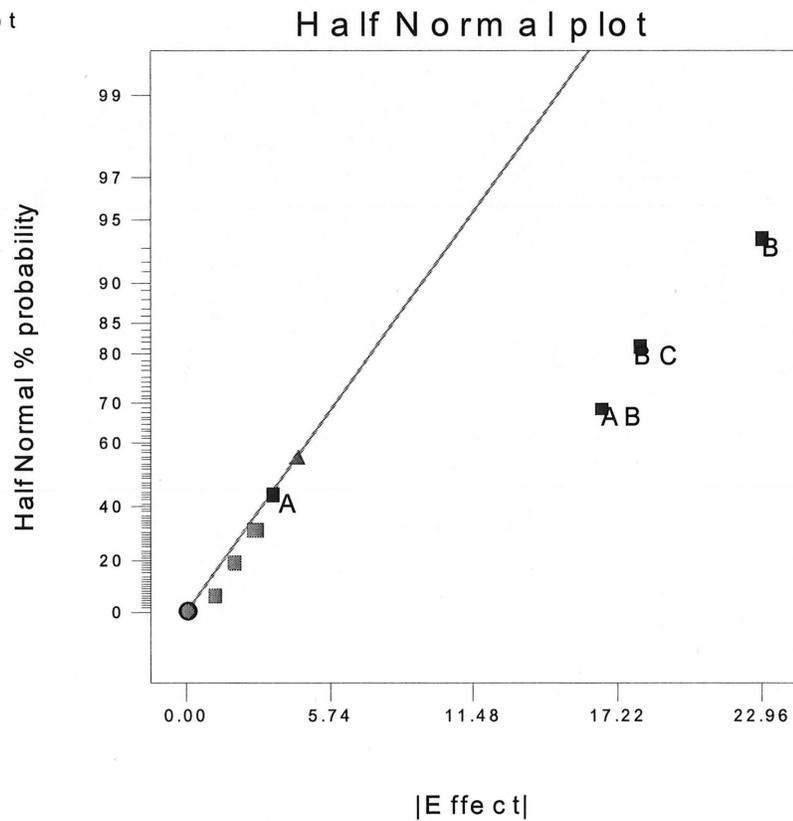


Figure 3-18: Graphique semi-normal des effets de la deuxième version du design expérimental 2^3

En effet, l'utilisation du mélange de poudre produit une taille des particules finales plus grande que lorsque l'alliage est utilisé, sauf lorsque la buse est placée près de la torche et que la pression est élevée. Ceci est confirmé par la présence d'interactions importantes entre la pression et le type de poudre, et entre la distance de la buse et le type de poudre (voir figure 3-19).

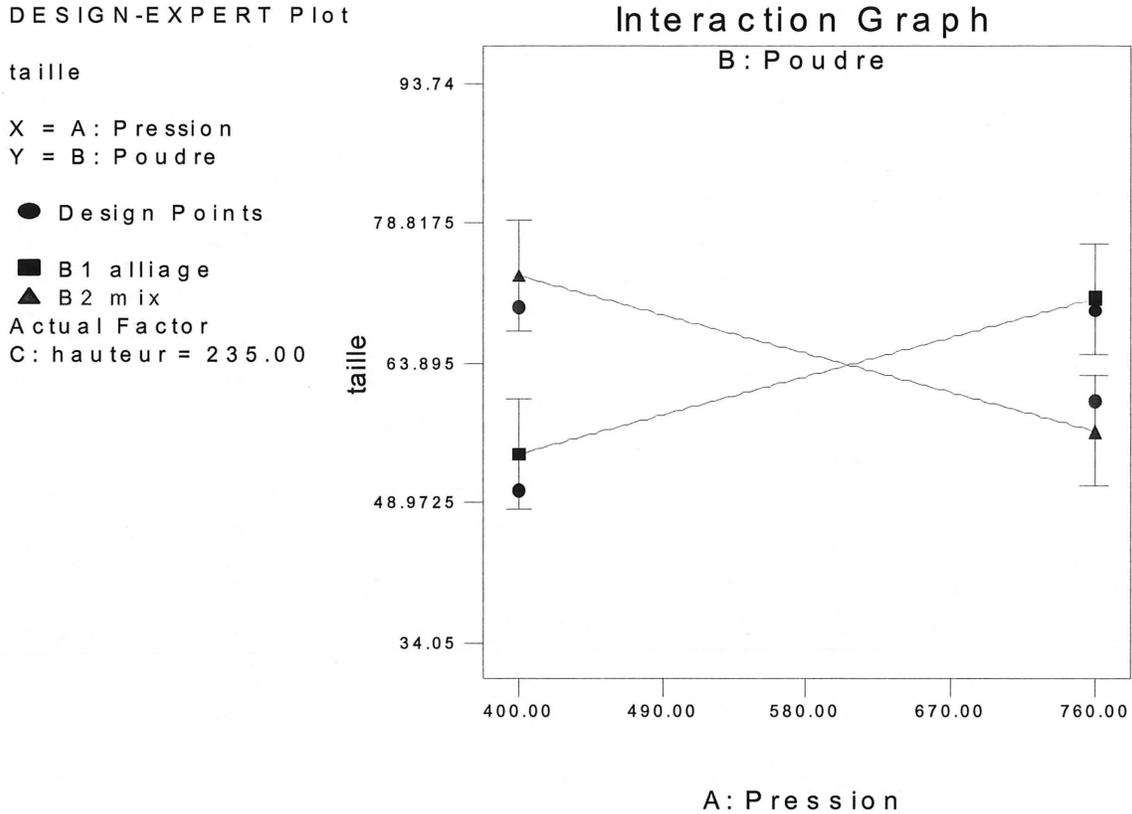


Figure 3-19: Graphique d'interaction de la deuxième version du design expérimental 2³

Ainsi, en regardant les résultats obtenus par ces deux versions du même design expérimental, il semble que la distance entre la buse de trempe et la base de la torche n'a pas d'effet significatif sur la taille des particules finales, mais elle est impliquée dans de nombreuses interactions. Il est donc important de tenir compte tout de même de ce facteur dans le choix des conditions d'opération pour s'assurer d'obtenir les particules de la taille désirée. De plus, chacun des deux designs a déterminé que la pression dans le réacteur ou le type de poudre initiale avait un effet significatif, alors que l'autre facteur était non-significatif. Chacun de ces facteurs a été

impliqué dans plusieurs interactions, alors bien qu'ils n'aient pas été qualifiés de significatifs dans les deux designs, ces deux facteurs sont bel et bien significatifs, comme il l'avait été démontré plus haut dans cette section, et il faut en tenir bien compte dans la production de poudres d'oxydes de métaux mixtes.

4 CONCLUSION

L'objectif de ce projet était de développer une nouvelle méthode de synthèses de poudres de taille nanométrique d'oxydes mixtes en utilisant le plasma comme source d'énergie et des poudres métalliques fines comme réactifs. Ces poudres pourront ensuite être utilisées comme matériau de base dans la fabrication d'anodes haute-performance pour des piles à combustible à oxyde solide.

Comme matériaux tests, des poudres de nickel, de chrome, d'un alliage nickel-chrome et une poudre de chlorure de nickel ont été utilisées. La composition des poudres synthétisées ainsi récupérées a été vérifiée pour déterminer quel type de composé a été produit. De plus, une analyse statistique a été réalisée pour déterminer l'effet de certains facteurs sur la taille des particules synthétisées. La taille est d'une importance capitale puisque les poudres nanométriques ont des propriétés spéciales qui les rendent très intéressantes. De plus, une très faible taille des particules correspond à une très grande interface triple entre l'électrolyte, le gaz carburant et le matériau formant l'anode, ce qui permet d'augmenter l'efficacité de la réaction électrochimique. C'est à cet endroit que la réaction anodique dans la pile à combustible se produit.

Le procédé consiste à injecter simultanément dans un plasma à induction haute-fréquence des poudres métalliques de différents matériaux, facilement disponibles commercialement. Le tout se déroule à l'intérieur d'un réacteur en atmosphère d'oxygène. C'est donc à l'intérieur du plasma que les poudres sont chauffées, fondues puis vaporisées. La réaction d'oxydation a alors lieu très rapidement, en quelques millisecondes, et un jet d'eau provoque une trempe rapide des particules d'oxydes mixtes, qui sont ensuite récupérées en suspension. Cette trempe bloque la croissance des particules d'oxydes et permet l'obtention de poudres nanométriques.

En premier lieu, les poudres de nickel et de chlorure de nickel ont été étudiées pour vérifier la possibilité d'utiliser un chlorure de métal au lieu d'une poudre de métal dans les cas où la manipulation de cette poudre pose un danger. C'est le cas avec le lanthane et le cérium, qui sont deux matériaux couramment utilisés dans la fabrication de pile à combustible à oxyde solide. Ainsi, les poudres synthétisées avec ces deux matériaux ont une composition identique de bunsenite (NiO), sans qu'aucune trace résiduelle des poudres d'origine ne soit détectée par la

méthode de diffraction des rayons x. De plus, les poudres produites en utilisant le chlorure de nickel ont une taille moyenne plus faible (entre 53 et 67 nm) que lorsque la poudre de nickel est utilisée (144 nm). Cette dernière poudre comporte aussi beaucoup de très grosses particules de plus de 500 nm, alors que celle produite avec le chlorure de nickel contient une grande proportion de particules avec une taille inférieure à 30 nm. Les petites particules ont généralement une forme sphérique alors que les grosses sont plus souvent cubiques ou tétraédriques.

Par la suite, un alliage nickel-chrome et un mélange de poudres de nickel et de chrome ont été étudiés. Cette utilisation de poudres initiales de différentes formes a été comparée au niveau de la composition de la poudre synthétisée dans le but de vérifier s'il serait nécessaire d'utiliser un alliage ou si un simple mélange des poudres des différents matériaux est suffisant pour obtenir un produit homogène. La plupart des essais ont été réalisés avec des poudres comportant un ratio massique égal de nickel et de chrome. Ainsi, lorsqu'un alliage est utilisé, on obtient majoritairement du nichromite (NiCr_2O_4), ainsi qu'une faible quantité de bunsenite (NiO). La présence de la bunsenite est due au fait qu'une mole de nickel est nécessaire à la formation de nichromite, alors que deux moles de chrome sont nécessaires. Le nickel est alors présent en excès du point de vue stœchiométrique. De plus, lorsqu'un mélange de poudres est utilisé, on observe également une faible présence d'eskolaite (Cr_2O_3). Sa présence est due au fait que le contact entre le nickel et le chrome n'est pas aussi intime que lorsque l'alliage est utilisé, ce qui entraîne la formation parallèle d'un oxyde de chrome sans nickel.

L'effet de la pression dans le réacteur, de la proportion d'oxygène dans le réacteur, de la puissance du plasma, du type de poudre initiale et de la distance entre la buse du jet de trempe et la torche plasma sur la taille des particules synthétisées ont été analysés. Ainsi, l'utilisation d'une pression moins élevée dans le réacteur entraîne généralement la formation de poudres de taille plus fine. Le même effet est observé avec l'utilisation de poudres d'alliage plutôt que des poudres de mélange de nickel et de chrome. La distance entre la buse et la torche a également un effet, mais cet effet est plus subtil et est surtout dû à la participation de ce facteur dans les interactions. Enfin, la proportion d'oxygène et la puissance du plasma n'ont pas d'effet significatif sur la taille des particules synthétisées.

L'utilisation d'un plasma inductif haute-fréquence a donc permis de synthétiser des poudres d'oxyde mixtes de métaux. Les prochaines étapes du projet consisteront tout d'abord à tester la méthode pour produire un mélange ternaire d'oxydes se rapprochant encore plus d'un matériau réel d'anode de pile à combustible à oxyde solide, et à vérifier l'utilisation simultanée de poudres métalliques et de poudres sous forme de chlorures ou de nitrures. Des essais de déposition directe sur un substrat, sans récupération intermédiaire des poudres, pourront être tentés, dans le but de parvenir au développement d'une méthode rapide et économique de fabrication de piles à combustible à oxyde solide pour une production à échelle industrielle.

BIBLIOGRAPHIE

- ACHENBACH, E., RIENSCH, E. (1994) *Methane/steam reforming kinetics for solid oxide fuel cells*, Journal of Power Sources, , vol. 52, n° 2, p. 283-288.
- ALDERUCCI, V., ANTONUCCI, P.L., MAGGIO, G., GIORDANO, N., ANTONUCCI, V. (1994) *Thermodynamic analysis of SOFC fuelled by biomass-derived gas*, International Journal of Hydrogen Energy, vol. 19, n° 4, p. 369-376.
- APPLEBY, A.J. (1996) *Fuel cell technology : status and future prospects*, Energy, vol. 21, n° 7/8, p. 521-653.
- ATHANASIOU, C. (1997) *Catalytic behaviour of $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_3$ perovskite-type oxide during methane combustion*, Compte-rendu de la conference SOFC-V, vol. 97-40.
- BENMASSAOUD, A.A. (1987) *Préparation de poudres ultrafines utilisant la technique des plasmas à induction*, mémoire de maîtrise, Sherbrooke, Université de Sherbrooke, 112 p.
- BOULOS, M.I. (1991) *Thermal Plasma Processing*, IEEE Transactions on Plasma Science, vol. 19, n° 6, p. 1078-1089.
- BOULOS, M.I. (1992) *RF Induction Plasma Spraying : State-of-the-Art Review*, Journal of Thermal Spray Technology, vol. 1, n° 1, p. 33-40.
- BREITBACH, K.L., CHUMBLEY, L.S. (1991) *Production of Nanocrystalline Material Using RF-Plasma*, Microcomposites and Nanophase Materials, Warrendale, PA, édité par David C. Van Aken, Gary S. Was et Amit K. Ghosh, publié par The Minerals, Metals and Materials Society, p. 125-136.
- DIVISEK, J., DE HAART, L.G.J., HOLTAPPELS, P., LENNARTZ, T., MALLENER, W., STIMMING, U., WIPPERMANN, K. (1994) *The kinetics of electrochemical reactions on high temperature fuel cell electrodes*, Journal of Power Sources, vol. 49, n° 1, p. 257-270.
- DONG, X.L., ZHANG, Z.D., ZHAO, X.G., CHUANG, Y.C., JIN, S.R., SUN, W.M. (1999) *The preparation and characterization of ultrafine Fe-Ni particles*, Journal of Materials Research, vol. 14, n° 2, p. 398-406.
- FAUCHAIS, P., VARDELLE, A., DENOIRJEAN, A. (1997) *Reactive thermal plasmas: ultrafine particle synthesis and coating deposition*, Surface and Coatings Technology, vol. 97, p.66-78.
- GELL, M. (1995) *Application opportunities for nanostructured materials and coatings*, Materials Science and Engineering - A - Structural Materials, vol. 204, n° 1, p. 246-251.

- GITZHOFER, F. (1996) *Induction Plasma Synthesis of Ultrafine SiC*, Pure & Applied Chemistry, vol. 68, n° 5, p. 1113-1120.
- GOBAL, F.A. (1996) *Preliminary study of a CH₄/O₂ solid oxide fuel cell*, Indian Journal of Chemistry - part A Inorganic Physical Theoretical and Analytical, vol. 35, n° 8, p. 687-689.
- HAMMOU, A. (1992) *Solid Oxide Fuel Cells*, Advances in Electrochemical Science and Engineering, New York, édité par H. Gerischer et C.W. Tobias, éditions VCH, vol. 2, p. 87-139.
- ICHINOSE, N., OZAKI, Y., KASHU, S. (1992), *Superfine Particle Technology*, Berlin, Springer-Verlag London Limited, 223 p.
- ISHIHARA, T., SHIBAYAMA, T., HONDA, M., NISHIGUCHI, H., TAKITA, Y. (1999) *Solid oxide fuel cell using Co doped La(Sr)Ga(Mg)O₃ perovskite oxide with notably high power density at intermediate temperature*, Chemical Communications - Letchworth, n° 13, p. 1227-1229.
- JOCHI, S.V., LIANG, Q., PARK, J.Y., BATDORF, J.A. (1990) *Effect of quenching conditions on particle formation and growth in thermal plasma synthesis of fine particles*, Plasma Chemistry and Plasma Processing, vol. 10, n° 2, p. 339-357.
- JUREWICZ, J. W., LEMOINE, A., FORTIER, A. (2003) *Alternative Routes of Thermal Plasma Synthesis of Composite Oxides Nanopowders*, Présentation à la conférence ISPC-16, Taormina, Italie, 22-27 juin 2003.
- KARTHIKEYAN, J., BERNDT, C.C., TIKKANEN, J., REDDY, S., HERMAN, H. (1997) *Plasma spray synthesis of nanomaterial powders and deposits*, Materials Science and Engineering - A - Structural Materials, vol. 238, n° 2, p. 275-286.
- KENJO, T., NISHIYA, M. (1992) *LaMnO₃ air cathode containing ZrO₂ electrolyte for high temperature solid oxide fuel cells*, Solid State Ionics, vol. 57, p. 295-302.
- KUANG, W., FAN, Y., CHEN, Y. (1999) *Preparation, Characterization, and Catalytic Properties of Ultrafine Mixed Fe-Mo Oxide Particles*, Journal of Colloid and Interface Science, vol. 215, n° 2, p. 364-369.
- MEUSINGER, J., RIENSCHKE, E., STIMMINGAT MUNCHEN, U. (1998) *Reforming of natural gas in solid oxide fuel cell systems*, Journal of Power Sources, vol. 71, n° 1, p. 315-320.
- MIMS, C.A. (1997) *LaCr_{1-x}Ni_xO₃ perovskites: oxygen mobility and methane reactivity*, Comptes-rendu de la conference SOFC-V, vol. 97-40.
- MITCHELL, R.H., CHAKHMOURADIAN, A.R. (1999) *A New Series of Complex Perovskites La_{1-x}Sr_xCr_{1-x}Ti_xO₃: Structural Characterization*, Journal of Solid State Chemistry, vol. 144, p. 81-85.

- MURUGESAMOORTHY, K.A., SRINIVASAN, S., APPLEBY, A.J. (1993) *Research, Development, and Demonstration of Solid Oxide Fuel Cell Systems*, Fuel Cell Systems, New York, édité par L.J.M.J Blomen et M.N. Mugerwa, Plenum Press, p. 465-491.
- NOSAKI, K., INOUE, A., YAMAGUCHI, T., NAKANE, H. (1994) *Preparation of Ultrafine Cu Base Intermetallic Compound Particles by Arc Plasma Method and Their Properties*, Materials Transactions - JIM, vol. 35, n° 3, p. 149-155.
- PLANCHE, M.P., BETOULE, O., COUDERT, J.F., GRIMAUD, A., VARDELLE, M., FAUCHAIS, P. (1993) *Performance Characteristics of a Low Velocity Plasma Spray Torch*, Thermal Spray Coatings: Research Design Applications, s.l., édité par C.C. Berndt et T.F. Bernecki, ASM International, p. 81-87.
- PRATSINIS, S.E. (1998) *Flame aerosol synthesis of ceramic powders*, Progress in Energy Combustion Science, vol. 24, p. 197-219.
- PROULX, P. (1987) *Modélisation mathématique des écoulements plasma-particules*, thèse de doctorat, Sherbrooke, Université de Sherbrooke, 256 p.
- SEIYAMA, T. (1992) *Total Oxidation of Hydrocarbons on Perovskite Oxides*, Catalist Review – Science Engineering, vol. 34, n° 4, p. 281-300.
- SPIEGEL, R. J., PRESTON, J. L. (2000) *Test results for fuel cell operation on anaerobic digester gas*, Journal of Power Sources, vol. 86, n° 1, p. 283-288.
- STEELE, B.C.H., MIDDLETON, P.H., RIDKIN, R.A. (1990) *Material Science Aspects of SOFC Technology with Special Reference to Anode Development*, Solid State Ionics, vol. 40/41, p. 388-393.
- STANIFORTH, J., KENDALL, K. (1998) *Biogas powering a small tubular solid oxide fuel cell*, Journal of Power Sources, vol. 71, n° 1, p. 275-277.
- TAGAWA, T., KYAW KYAW MOE, HIRAMATSU, T., GOTO, S. (1998) *Design of electrode for solid oxide fuel cells reactor*, Solid State Ionics, vol. 106, p. 277-235.
- VURAL, M., ZEYDIN, S., UCISIK, A.H. (1997) *Plasma-sprayed oxide ceramics on steel substrates*, Surface and Coatings Technology, vol. 97, p. 347-354.
- YOUNG, R.M., PFENDER, E. (1982) *Generation and behaviour of fine particles in thermal plasmas – a review*, Plasma Chemistry and Plasma Processing, vol. 5, n° 1, p. 1-38.

www.ballard.com

www.iesvic.uvic.ca/fuelcell/basics/default.asp

ANNEXE A
MÉTHODE EXPÉRIMENTALE

Procédure d'utilisation du réacteur

Préparation

1. Faire l'assemblage de toutes les pièces composant le montage tel qu'illustré sur la figure 1 en annexe
2. Installer la torche PL-50 sur le dessus du générateur, en prenant soin de bien brancher tous les tuyaux d'eau de refroidissement aux bons endroits :
 - Eau de refroidissement de la torche
 - Eau de refroidissement de la sonde
3. Déplacer la tige métallique à l'intérieur du générateur (en haut) de façon à ce que les deux dernières spires de droite ne soient pas utilisées.
4. Placer la sonde d'injection pour poudres de façon à ce que son extrémité soit placée, en hauteur, au milieu de la bobine d'induction.
5. Ajouter trois litres d'eau dans le réacteur.
6. Installer le montage sous la torche (la pompe hydraulique doit être en fonction pour utiliser le piston).
7. Effectuer tous les branchements au montage :
 - Eau de refroidissement au réacteur
 - Eau de refroidissement au reste du montage
 - Tuyau de vide
 - Tuyau relié au manomètre
 - Alimentation d'eau à la buse
 - Alimentation de poudre à la sonde
8. Faire la calibration de débit de poudre :
 - S'assurer que la bonne vis est en place dans l'alimenteur (10 pas/po), et si ce n'est pas le cas, faire le changement.
 - Brancher le tuyau gris provenant du panneau des gaz sur la connexion sous la plaque de l'alimenteur, et le blanc sur le connecteur au dessus de la plaque.
 - Verser une quantité suffisante de poudre pour couvrir complètement la vis.
 - Démarrer l'argon dans la sonde au débit qui sera utilisé lors de l'expérimentation.
 - Brancher l'autre extrémité du tuyau blanc sur le bidule métallique.
 - Calibrer le débit de poudre au moyen d'une balance en variant la vitesse de la vis.
 - Rebrancher le tuyau blanc sur le haut du générateur pour qu'il soit relié avec la sonde.
9. Démarrer la pompe de recirculation quelques secondes jusqu'à ce que l'eau circule.
10. Ouvrir les différentes valves pour la buse d'eau au maximum pour vérifier qu'il y a un débit sur le petit débitmètre à la gauche des débitmètres sur le mur, puis refermer uniquement la valve sur le réacteur.

11. Vérifier les fuites d'air en mettant le montage sous vide (la pompe à vide doit être en fonction et la valve orange en haut de la valve du système de vide fermée).

Opération

1. Mettre le générateur sous tension en tirant sur le levier au bas du panneau de contrôle du générateur.
2. Démarrer le circuit d'eau de refroidissement en tournant sur le bouton "WATER" au bas du panneau du générateur et vérifier que l'eau circule bien au moyen des trois débitmètres placés sur le mur.
3. Ajuster le débit des différents gaz aux différents endroits (gainage, central et sonde) selon ce qui sera utilisé lors de l'expérimentation et refermer les gaz avec la valve maîtresse du panneau des gaz.
4. Faire le vide à l'intérieur du montage
5. Faire chauffer le filament du générateur en tirant sur le bouton orange "CONTROL SYSTEM - FILAMENT".
6. Pousser sur le bouton rouge "RF OUTPUT - RIGHT" du système de protection du générateur une fois qu'il s'est allumé.
7. Ajuster grossièrement le grid aux alentours de 10.0 avec le bouton "MANUAL CONTROL - GRID".
8. Démarrer le générateur en tirant sur le bouton rouge "CONTROL SYSTEM - RF POWER" et mettre les gaz au même moment.
9. Tourner tranquillement le bouton d'ajustement de la puissance "MANUAL CONTROL - POWER" jusqu'au démarrage du plasma (le son change à ce moment et les valeurs de courant font un bond subit).
10. Monter la puissance à environs 12 kW (en multipliant le courant de plaque par la tension de plaque).
11. Démarrer l'alimentation d'eau dans la buse (vérifier qu'il y a un débit sur le petit débitmètre à la gauche des débitmètres sur le mur).
12. Changer l'argon par l'oxygène comme gaz de gainage (faire cette opération tranquillement).
13. Ajuster la pression dans le réacteur à la pression désirée pour l'expérimentation en fermant la valve du circuit de vide.
14. Augmenter la puissance du plasma jusqu'à la valeur désirée pour l'expérimentation.
15. Ajuster le courant de grille à environs 10 à 15% du courant de plaque avec le bouton de grid "MANUAL CONTROL - GRID" (ceci est atteint généralement lorsque les deux aiguilles sont parallèles).
16. Démarrer l'injection de poudre et démarrer simultanément le chronomètre.

Arrêt

1. Arrêter l'alimentation de poudre lorsque le temps d'opération est écoulé.

Fabrication de poudres d'oxydes mixtes par oxydation directe de métaux dans un plasma haute-fréquence

2. Éteindre le plasma en appuyant sur le bouton rouge "CONTROL SYSTEM - RF POWER" et mettre le bouton de puissance "MANUAL CONTROL - POWER" à zéro.
3. Fermer les gaz.
4. Fermer l'alimentation d'eau dans la buse et arrêter la recirculation d'eau.
5. Éteindre le filament en appuyant sur le bouton orange "CONTROL SYSTEM - FILAMENT".
6. Éteindre le circuit d'eau de refroidissement du générateur en tournant le bouton "WATER" (après avoir attendu quelques minutes après avoir éteint le filament).
7. Éteindre le générateur en abaissant le levier au bas du panneau du générateur.
8. Mettre le montage sous pression atmosphérique en fermant la valve du système de vide et en ouvrant la valve orange.

ANNEXE B
PARAMÈTRES EXPÉRIMENTAUX

Expérience 1: 10 octobre 2000

Poudres

Poudre initiale	Ni CERAC -44 μm 99.9%
Débit de poudre	~ 10 g/min
Temps d'opération	2:00 min

Générateur

Courant de plaque	4.8 A
Tension de plaque	7.8 kV
Courant de grid	0.6 A
Puissance	37.44kW
Grid	10.2

Réacteur + gaz

Pression dans le réacteur	~300 torr
Hauteur de la sonde d'injection	mi-hauteur de la bobine d'induction
Débit d'eau dans la buse	avec buse 0.5
Débit des gaz	Gainage: Ar @ 88.9 l/min (120 mm) ou O ₂ @ 75 l/min (90 mm) Central: Ar @ 24.3 l/min (35 mm) Sonde: Ar @ 5.75 l/min (5 cm)

Expérience 2: 11 octobre 2000

Poudres

Poudre initiale	Ni CERAC -44 μm 99.9%
Débit de poudre	22.8 g/min
Temps d'opération	1:45 min

Générateur

Courant de plaque	4.6 A
Tension de plaque	7.8 kV
Courant de grid	0.6 A
Puissance	35.88 kW
Grid	10.2

Réacteur + gaz

Pression dans le réacteur	~350 torr
Hauteur de la sonde d'injection	mi-hauteur de la bobine d'induction
Débit d'eau dans la buse	508 ml/min (67.5 mm) avec buse 0.5
Débit des gaz	Gainage: Ar @ 88.9 l/min (120 mm) ou O ₂ @ 75 l/min (90 mm) Central: Ar @ 24.3 l/min (35 mm) Sonde: Ar @ 5.75 l/min (5 cm)
Ratio O ₂ / métaux	

Note

L'essai a été arrêté parce que la sonde s'est bouchée. Le débit de poudre était trop grand et le Ni a fondu directement à la sortie de la sonde. Ceci est probablement dû au fait que la réaction d'oxydation du Ni est exothermique.

Expérience 3: 11 octobre 2000

Note

N'a pas été réalisée parce que la pompe de recirculation n'arrivait pas à pomper. La pression dans le réacteur a été augmentée pour les autres expériences, ce qui a réglé ce problème.

Expérience 4: 8 novembre 2000

Poudres

Poudre initiale	Ni NOVAMET 10 μ m
Débit de poudre	9 g/min @ 140 rpm avec vis 10 pas/po
Temps d'opération	5:02 min

Générateur

Courant de plaque	4.6 A
Tension de plaque	7.8 kV
Courant de grid	0.8 A
Puissance	35.88 kW
Grid	10.2

Réacteur + gaz

Pression dans le réacteur	~400 torr
Hauteur de la sonde d'injection	mi-hauteur de la bobine d'induction
Débit d'eau dans la buse	80.4 ml/min (15 mm) avec buse 0.3
Débit des gaz	Gainage: Ar @ 88.9 l/min (120 mm) ou O ₂ @ 75 l/min (90 mm) Central: Ar @ 24.3 l/min (35 mm) Sonde: Ar @ 5.75 l/min (5 cm)

Expérience 5: 8 novembre 2000

Poudres

Poudre initiale	Alliage AMDRY Ni-Cr -125 +44 μm
Débit de poudre	11 g/min @ 140 rpm avec vis 10 pas/po
Temps d'opération	5:01 min

Générateur

Courant de plaque	4.8 A
Tension de plaque	8.2 kV
Courant de grid	0.95 A
Puissance	39.7 kW
Grid	10.2

Réacteur + gaz

Pression dans le réacteur	~400-430 torr
Hauteur de la sonde d'injection	mi-hauteur de la bobine d'induction
Débit d'eau dans la buse	215.8 ml/min (33 mm) avec buse 0.3
Débit des gaz	Gainage: Ar @ 88.9 l/min (120 mm) ou O ₂ @ 75 l/min (90 mm) Central: Ar @ 24.3 l/min (35 mm) Sonde: Ar @ 5.75 l/min (5 cm)
Volume initial d'eau dans réact	3 litres

Expérience 6: 8 novembre 2000

Poudres

Poudre initiale	mélange 50% Ni 10 μm + 50% Cr -44 μm w/w aggloméré 1h avec 2.5 ml C ₆ H ₁₂
Débit de poudre	8 g/min @ 150 rpm avec vis 10 pas/po
Temps d'opération	5:00 min

Générateur

Courant de plaque	4.8 A
Tension de plaque	8.2 kV
Courant de grid	0.95 A
Puissance	39.7 kW
Grid	10.2

Réacteur + gaz

Pression dans le réacteur	~400-425 torr
Hauteur de la sonde d'injection	mi-hauteur de la bobine d'induction
Débit d'eau dans la buse	80.4 ml/min (15 mm) avec buse 0.3
Débit des gaz	Gainage: Ar @ 88.9 l/min (120 mm) ou O ₂ @ 75 l/min (90 mm) Central: Ar @ 24.3 l/min (35 mm) Sonde: Ar @ 5.75 l/min (5 cm)
Volume initial d'eau dans réact	3 litres

Expérience 7: 9 novembre 2000

Poudres

Poudre initiale	mélange 50% Ni 10 μ m + 50% Cr -44 μ m w/w
Débit de poudre	10.8 g/min @ 140 rpm avec vis 10 pas/po
Temps d'opération	5:00 min

Générateur

Courant de plaque	4.9 A
Tension de plaque	8.2 kV
Courant de grid	0.95 A
Puissance	40.2 kW
Grid	10.2

Réacteur + gaz

Pression dans le réacteur	~375-400 torr
Hauteur de la sonde d'injection	mi-hauteur de la bobine d'induction
Débit d'eau dans la buse	207.7 ml/min (32 mm) avec buse 0.3
Débit des gaz	Gainage: Ar @ 88.9 l/min (120 mm) ou O ₂ @ 75 l/min (90 mm) Central: Ar @ 24.3 l/min (35 mm) Sonde: Ar @ 5.75 l/min (5 cm)
Volume initial d'eau dans réact	3 litres

Expérience 8: 9 novembre 2000

Poudres

Poudre initiale	mélange 50% Ni 10 μ m + 50% Cr -44 μ m w/w
Débit de poudre	5.28 g/min @ 70 rpm avec vis 10 pas/po
Temps d'opération	5:00 min

Générateur

Courant de plaque	4.8 A
Tension de plaque	8.2 kV
Courant de grid	0.75 A
Puissance	39.4 kW
Grid	9.76

Réacteur + gaz

Pression dans le réacteur	~400-475 torr
Hauteur de la sonde d'injection	mi-hauteur de la bobine d'induction
Débit d'eau dans la buse	207.7 ml/min (32 mm) avec buse 0.3
Débit des gaz	Gainage: Ar @ 88.9 l/min (120 mm) ou O ₂ @ 75 l/min (90 mm) Central: Ar @ 24.3 l/min (35 mm) Sonde: Ar @ 5.75 l/min (5 cm)
Volume initial d'eau dans réact	3 litres
Vitesse pompe de recirculation	~ 2 coups/sec

Expérience 9: 9 novembre 2000

Poudres

Poudre initiale	Alliage AMDRY Ni-Cr 50/50 -125 +44 μm
Débit de poudre	5.30 g/min @ 45 rpm avec vis 10 pas/po
Temps d'opération	5:00 min

Générateur

Courant de plaque	4.8 A
Tension de plaque	8.2 kV
Courant de grid	0.75 A
Puissance	39.4 kW
Grid	9.76

Réacteur + gaz

Pression dans le réacteur	~380-400 torr
Hauteur de la sonde d'injection	mi-hauteur de la bobine d'induction
Débit d'eau dans la buse	207.7 ml/min (32 mm) avec buse 0.3
Débit des gaz	Gainage: Ar @ 88.9 l/min (120 mm) ou O ₂ @ 75 l/min (90 mm) Central: Ar @ 24.3 l/min (35 mm) Sonde: Ar @ 5.75 l/min (5 cm)
Volume initial d'eau dans réact	3 litres
Vitesse pompe de recirculation	~ 2 coups/sec

Expérience 10: 10 octobre 2000

Poudres

Poudre initiale	Alliage Ni-Cr 50/50 w/w -120 +325 mesh
Débit de poudre	~ 4.96 g/min @ 50 rpm avec vis 10 pas/po
Temps d'opération	5:00 min

Générateur

Courant de plaque	6.2 A
Tension de plaque	9.8 kV
Courant de grid	0.95 A
Puissance	60.76 kW
Grid	9.75

Réacteur + gaz

Pression dans le réacteur	~420-510 torr
Hauteur de la sonde d'injection	mi-hauteur de la bobine d'induction
Débit d'eau dans la buse	208 ml/min (32 mm) avec buse 0.3
Débit des gaz	Gainage: Ar @ 88.9 l/min (120 mm) ou O ₂ @ 75 l/min (90 mm) Central: Ar @ 24.3 l/min (35 mm) Sonde: Ar @ 5.75 l/min (5 cm)
Volume initial d'eau dans réact	3 litres
Vitesse pompe de recirculation	~ 2 coups/sec

Expérience 11: 11 octobre 2000

Poudres

Poudre initiale	Alliage Ni-Cr 50/50 w/w -120 +325 mesh
Débit de poudre	5.26 g/min @ 50 rpm avec vis 10 pas/po
Temps d'opération	5:00 min

Générateur

Courant de plaque	4.8 A
Tension de plaque	8.2 kV
Courant de grid	0.75 A
Puissance	39.36 kW
Grid	9.75

Réacteur + gaz

Pression dans le réacteur	~520-750 torr
Hauteur de la sonde d'injection	mi-hauteur de la bobine d'induction
Débit d'eau dans la buse	208 ml/min (32 mm) avec buse 0.3
Débit des gaz	Gainage: Ar @ 88.9 l/min (120 mm) ou O ₂ @ 75 l/min (90 mm) Central: Ar @ 24.3 l/min (35 mm) Sonde: Ar @ 5.75 l/min (5 cm)
Volume initial d'eau dans réact	3 litres
Vitesse pompe de recirculation	~ 2 coups/sec

Expérience 12: 8 novembre 2000

Poudres

Poudre initiale	Ni NOVAMET 10 µm + Cr -44 µm ratio 1Ni / 2Cr w/w
Débit de poudre	5.16 g/min @ 50 rpm avec vis 10 pas/po
Temps d'opération	5:00 min

Générateur

Courant de plaque	4.8 A
Tension de plaque	8.2kV
Courant de grid	0.73 A
Puissance	39.36 kW
Grid	9.75

Réacteur + gaz

Pression dans le réacteur	~400-450 torr
Hauteur de la sonde d'injection	mi-hauteur de la bobine d'induction
Débit d'eau dans la buse	208 ml/min (32 mm) avec buse 0.3
Débit des gaz	Gainage: Ar @ 88.9 l/min (120 mm) ou O ₂ @ 75 l/min (90 mm) Central: Ar @ 24.3 l/min (35 mm) Sonde: Ar @ 5.75 l/min (5 cm)
Volume initial d'eau dans réact	3 litres
Vitesse pompe de recirculation	~ 2 coups/sec

Expérience 13: 26 janvier 2001

Poudres

Poudre initiale	Alliage Ni-Cr 50/50 w/w -120 +325 mesh
Débit de poudre	~ 5.10 g/min @ 50 rpm vibr 50% avec vis 10 pas/po
Temps d'opération	2 :45 min

Générateur

Courant de plaque	4.9 A
Tension de plaque	8.6 kV
Courant de grid	0.7 A
Puissance	42.14 kW
Grid	9.75

Réacteur + gaz

Pression dans le réacteur	~760 torr
Hauteur de la sonde d'injection	mi-hauteur de la bobine d'induction
Débit d'eau dans la buse	208 ml/min (32 mm) avec buse 0.3
Débit des gaz	Gainage: Ar @ 88.9 l/min (120 mm) ou O ₂ @ 75 l/min (90 mm) Central: Ar @ 24.3 l/min (35 mm) Sonde: Ar @ 5.75 l/min (5 cm)
Volume initial d'eau dans réact	3 litres
Vitesse pompe de recirculation	~ 2 coups/sec

Note

L'essai a été arrêté parce qu'il y avait de la fumée qui sortait du haut du réacteur. Ceci est dû à la pression qui excède 730 Torr dans le réacteur. La poudre a continué à entrer pendant environs 30 sec après l'arrêt du plasma.

Expérience 14: 26 janvier 2001

Poudres

Poudre initiale	Alliage Ni-Cr 50/50 w/w -120 +325 mesh
Débit de poudre	~ 5.14 g/min @ 40 rpm vibr 50% avec vis 10 pas/po
Temps d'opération	5 :00 min

Générateur

Courant de plaque	4.8 A
Tension de plaque	8.2 kV
Courant de grid	0.65 A
Puissance	39.36 kW
Grid	9.75

Réacteur + gaz

Pression dans le réacteur	~400-450 torr
Hauteur de la sonde d'injection	mi-hauteur de la bobine d'induction
Débit d'eau dans la buse	208 ml/min (32 mm) avec buse 0.3
Débit des gaz	Gainage: Ar @ 88.9 l/min (120 mm) ou O ₂ @ 75 l/min (90 mm) Central: Ar @ 24.3 l/min (35 mm) Sonde: O ₂ @ 5.79 l/min (4.5 cm)
Volume initial d'eau dans réact	3 litres
Vitesse pompe de recirculation	~ 2 coups/sec

Expérience 15: 26 janvier 2001

Poudres

Poudre initiale	Alliage Ni-Cr 50/50 w/w -120 +325 mesh
Débit de poudre	~ 4.90 g/min @ 40 rpm vibr 50% avec vis 10 pas/po
Temps d'opération	5 :00 min

Générateur

Courant de plaque	4.8 A
Tension de plaque	8.1 kV
Courant de grid	0.75 A
Puissance	38.88 kW
Grid	9.75

Réacteur + gaz

Pression dans le réacteur	~400-450 torr
Hauteur de la sonde d'injection	mi-hauteur de la bobine d'induction
Débit d'eau dans la buse	208 ml/min (32 mm) avec buse 0.3
Débit des gaz	Gainage: Ar @ 88.9 l/min (120 mm) ou O ₂ @ 75 l/min (90 mm) Central: Ar @ 24.3 l/min (35 mm) Sonde: O ₂ @ 5.79 l/min (7 cm)
Volume initial d'eau dans réact	3 litres
Vitesse pompe de recirculation	~ 2 coups/sec

Expérience 16: 13 mars 2001

Poudres

Poudre initiale	Alliage Ni-Cr 50/50 w/w -120 +325 mesh
Débit de poudre	~ 4.82 g/min @ 40 rpm vibr 40% avec vis 10 pas/po
Temps d'opération	1 :40 min

Générateur

Courant de plaque	4.8 A
Tension de plaque	8.2 kV
Courant de grid	0.65 A
Puissance	39.36 kW
Grid	9.75

Réacteur + gaz

Pression dans le réacteur	~400-450 torr
Hauteur de la sonde d'injection	mi-hauteur de la bobine d'induction
Débit d'eau dans la buse	208 ml/min (32 mm) avec buse 0.3
Débit des gaz	Gainage: Ar @ 88.9 l/min (120 mm) ou O ₂ @ 75 l/min (90 mm) Central: Ar @ 24.3 l/min (35 mm) Sonde: He @ 5.75 l/min (5 cm)
Volume initial d'eau dans réact	3 litres
Vitesse pompe de recirculation	~ 2 coups/sec

Note

L'essai a été arrêté parce qu'il a manqué d'He. La bouteille avait été fermée par Serge lors de son dernier changement

Expérience 17: 13 mars 2001

Poudres

Poudre initiale	Alliage Ni-Cr 50/50 w/w -120 +325 mesh
Débit de poudre	~ 5.04 g/min @ 40 rpm vibr 40% avec vis 10 pas/po
Temps d'opération	5 :00 min

Générateur

Courant de plaque	5.0 A
Tension de plaque	8.1 kV
Courant de grid	0.75 A
Puissance	40.50 kW
Grid	9.75

Réacteur + gaz

Pression dans le réacteur	~400-450 torr
Hauteur de la sonde d'injection	mi-hauteur de la bobine d'induction
Débit d'eau dans la buse	208 ml/min (32 mm) avec buse 0.3
Débit des gaz	Gainage: Ar @ 88.9 l/min (120 mm) ou O ₂ @ 75 l/min (90 mm) Central: Ar @ 24.3 l/min (35 mm) Sonde: He @ 5.75 l/min (5 cm)
Volume initial d'eau dans réact	3 litres
Vitesse pompe de recirculation	~ 2 coups/sec

Expérience 18: 13 mars 2001

Poudres

Poudre initiale	Alliage Ni-Cr 50/50 w/w -120 +325 mesh
Débit de poudre	~ 4.82 g/min @ 40 rpm vibr 40% avec vis 10 pas/po
Temps d'opération	5 :00 min

Générateur

Courant de plaque	5.0A
Tension de plaque	8.2 kV
Courant de grid	0.75 A
Puissance	41.00 kW
Grid	9.75

Réacteur + gaz

Pression dans le réacteur	~425-450 torr
Hauteur de la sonde d'injection	mi-hauteur de la bobine d'induction
Débit d'eau dans la buse	208 ml/min (32 mm) avec buse 0.3
Débit des gaz	Gainage: Ar @ 88.9 l/min (120 mm) ou O ₂ @ 75 l/min (90 mm) Central: Ar @ 24.3 l/min (35 mm) Sonde: He @ 5.75 l/min (18 cm)
Volume initial d'eau dans réact	3 litres
Vitesse pompe de recirculation	~ 2 coups/sec

Expérience 19: 26 mars 2001

Poudres

Poudre initiale	Alliage Ni-Cr 50/50 w/w -120 +325 mesh
Débit de poudre	~ 5.02g/min @ 50 rpm vibr 35% avec vis 10 pas/po
Temps d'opération	5 :00 min

Générateur

Courant de plaque	6.1A
Tension de plaque	10.4kV
Courant de grid	1.0 A
Puissance	63.44kW
Grid	9.75

Réacteur + gaz

Pression dans le réacteur	~760 torr
Hauteur de la sonde d'injection	mi-hauteur de la bobine d'induction
Débit d'eau dans la buse	208 ml/min (32 mm) avec buse 0.3
Débit des gaz	Gainage: Ar @ 88.9 l/min (120 mm) ou O ₂ @ 75 l/min (90 mm) Central: Ar @ 24.3 l/min (35 mm) Sonde: Ar @ 5.75 l/min (5 cm)
Volume initial d'eau dans réact	3 litres
Vitesse pompe de recirculation	~ 2 coups/sec

Expérience 20: 26 mars 2001

Poudres

Poudre initiale	Alliage AMDRY Ni-Cr 50/50 w/w -120 +325 mesh
Débit de poudre	~ 4.80 g/min @ 50 rpm vibr 37% avec vis 10 pas/po
Temps d'opération	5 :00 min

Générateur

Courant de plaque	4.8 A
Tension de plaque	8.6 kV
Courant de grid	0.8 A
Puissance	41.28 kW
Grid	9.75

Réacteur + gaz

Pression dans le réacteur	~760-700 torr
Hauteur de la sonde d'injection	mi-hauteur de la bobine d'induction
Débit d'eau dans la buse	208 ml/min (32 mm) avec buse 0.3
Débit des gaz	Gainage: Ar @ 88.9 l/min (120 mm) ou O ₂ @ 75 l/min (90 mm) Central: Ar @ 24.3 l/min (35 mm) Sonde: O ₂ @ 5.79 l/min (4.5 cm)
Volume initial d'eau dans réact	3 litres
Vitesse pompe de recirculation	~ 2 coups/sec

Expérience 21: 26 mars 2001

Poudres

Poudre initiale	Alliage AMDRY Ni-Cr 50/50 w/w -120 +325 mesh
Débit de poudre	~ 4.80 g/min @ 50 rpm vibr 35% avec vis 10 pas/po
Temps d'opération	5 :00 min

Générateur

Courant de plaque	5.0 A
Tension de plaque	8.3 kV
Courant de grid	0.77 A
Puissance	41.50 kW
Grid	9.75

Réacteur + gaz

Pression dans le réacteur	~400-375 torr
Hauteur de la sonde d'injection	mi-hauteur de la bobine d'induction
Débit d'eau dans la buse	208 ml/min (32 mm) avec buse 0.3
Débit des gaz	Gainage: Ar @ 88.9 l/min (120 mm) ou O ₂ @ 75 l/min (90 mm) Central: Ar @ 24.3 l/min (35 mm) Sonde: O ₂ @ 5.79 l/min (4.5 cm)
Volume initial d'eau dans réact	3 litres
Vitesse pompe de recirculation	~ 2 coups/sec

Expérience 22: 29 mars 2001

Poudres

Poudre initiale	Mélange Ni NOVAMET 10 μm + Cr 20-60 μm
Débit de poudre	~ 5.12 g/min @ 100 rpm vibr 50% avec vis 10 pas/po
Temps d'opération	5 :00 min

Générateur

Courant de plaque	6.2 A
Tension de plaque	9.8 kV
Courant de grid	0.97 A
Puissance	60.76 kW
Grid	9.75

Réacteur + gaz

Pression dans le réacteur	~400 torr
Hauteur de la sonde d'injection	mi-hauteur de la bobine d'induction
Débit d'eau dans la buse	208 ml/min (32 mm) avec buse 0.3
Débit des gaz	Gainage: Ar @ 88.9 l/min (120 mm) ou O ₂ @ 75 l/min (90 mm) Central: Ar @ 24.3 l/min (35 mm) Sonde: Ar @ 5.75 l/min (5 cm)
Volume initial d'eau dans réact	3 litres
Vitesse pompe de recirculation	~ 2 coups/sec

Expérience 23: 29 mars 2001

Poudres

Poudre initiale	Mélange Ni NOVAMET 10 μm + Cr 20-60 μm
Débit de poudre	~ 5.34 g/min @ 100 rpm vibr 50% avec vis 10 pas/po
Temps d'opération	5 :00 min

Générateur

Courant de plaque	4.8 A
Tension de plaque	8.4 kV
Courant de grid	0.8 A
Puissance	40.32 kW
Grid	9.75

Réacteur + gaz

Pression dans le réacteur	~760 torr
Hauteur de la sonde d'injection	mi-hauteur de la bobine d'induction
Débit d'eau dans la buse	208 ml/min (32 mm) avec buse 0.3
Débit des gaz	Gainage: Ar @ 88.9 l/min (120 mm) ou O ₂ @ 75 l/min (90 mm) Central: Ar @ 24.3 l/min (35 mm) Sonde: Ar @ 5.75 l/min (5 cm)
Volume initial d'eau dans réact	2 litres
Vitesse pompe de recirculation	~ 2 coups/sec

Expérience 24: 29 mars 2001

Poudres

Poudre initiale	Mélange Ni NOVAMET 10 μm + Cr 20-60 μm
Débit de poudre	~ 5.20 g/min @ 100 rpm vibr 50% avec vis 10 pas/po
Temps d'opération	5 :00 min

Générateur

Courant de plaque	6.0 A
Tension de plaque	10.2 kV
Courant de grid	1.0 A
Puissance	61.20kW
Grid	9.75

Réacteur + gaz

Pression dans le réacteur	~760-700 torr
Hauteur de la sonde d'injection	mi-hauteur de la bobine d'induction
Débit d'eau dans la buse	208 ml/min (32 mm) avec buse 0.3
Débit des gaz	Gainage: Ar @ 88.9 l/min (120 mm) ou O ₂ @ 75 l/min (90 mm) Central: Ar @ 24.3 l/min (35 mm) Sonde: O ₂ @ 5.79 l/min (4.5 cm)
Volume initial d'eau dans réact	2 litres
Vitesse pompe de recirculation	~ 2 coups/sec

Expérience 25: 29 mars 2001

Poudres

Poudre initiale	Mélange Ni NOVAMET 10 μm + Cr 20-60 μm
Débit de poudre	~ 5.36 g/min @ 100 rpm vibr 50% avec vis 10 pas/po
Temps d'opération	5 :00 min

Générateur

Courant de plaque	4.9 A
Tension de plaque	8.2 kV
Courant de grid	0.75 A
Puissance	40.18kW
Grid	9.75

Réacteur + gaz

Pression dans le réacteur	~400 torr
Hauteur de la sonde d'injection	mi-hauteur de la bobine d'induction
Débit d'eau dans la buse	208 ml/min (32 mm) avec buse 0.3
Débit des gaz	Gainage: Ar @ 88.9 l/min (120 mm) ou O ₂ @ 75 l/min (90 mm) Central: Ar @ 24.3 l/min (35 mm) Sonde: O ₂ @ 5.79 l/min (4.5 cm)
Volume initial d'eau dans réact	2 litres
Vitesse pompe de recirculation	~ 2 coups/sec

Expérience 26: 10 avril 2001

Poudres

Poudre initiale	Ni NOVAMET 10 μ m
Débit de poudre	~ 5.28 g/min @ 80 rpm vibr 40% avec vis 10 pas/po
Temps d'opération	100 :00 min

Générateur

Courant de plaque	4.9 A
Tension de plaque	8.1kV
Courant de grid	0.75 A
Puissance	39.69 kW
Grid	9.75

Réacteur + gaz

Pression dans le réacteur	~400 torr
Hauteur de la sonde d'injection	mi-hauteur de la bobine d'induction
Débit d'eau dans la buse	208 ml/min (32 mm) avec buse 0.3
Débit des gaz	Gainage: Ar @ 88.9 l/min (120 mm) ou O ₂ @ 75 l/min (90 mm) Central: Ar @ 24.3 l/min (35 mm) Sonde: Ar @ 5.75 l/min (5 cm)
Volume initial d'eau dans réact	2 litres
Vitesse pompe de recirculation	~ 2 coups/sec

Note

L'essai a été fait pour Glen. Ne rentre pas dans le design expérimental

Expérience 27: 29 avril 2001

Poudres

Poudre initiale	Mélange Bi-Sn CERAC 50/50 w/w 3h à 60 rpm
Débit de poudre	~ 5.50 g/min @ 80 rpm vibr 80% avec vis 10 pas/po
Temps d'opération	5 :00 min

Générateur

Courant de plaque	4.9 A
Tension de plaque	8.3 kV
Courant de grid	0.77 A
Puissance	40.67kW
Grid	9.75

Réacteur + gaz

Pression dans le réacteur	~475-575 torr
Hauteur de la sonde d'injection	mi-hauteur de la bobine d'induction
Débit d'eau dans la buse	208 ml/min (32 mm) avec buse 0.3
Débit des gaz	Gainage: Ar @ 88.9 l/min (120 mm) ou O ₂ @ 75 l/min (90 mm) Central: Ar @ 24.3 l/min (35 mm) Sonde: Ar @ 5.75 l/min (5 cm)
Volume initial d'eau dans réact	2 litres
Vitesse pompe de recirculation	~ 2 coups/sec

Expérience 28: 29 avril 2001

Poudres

Poudre initiale	Mélange Bi-Sn CERAC 25/75 w/w 3h à 60 rpm
Débit de poudre	~ 5.10 g/min @ 80 rpm vibr 80% avec vis 10 pas/po
Temps d'opération	5 :00 min

Générateur

Courant de plaque	5.0 A
Tension de plaque	8.3 kV
Courant de grid	0.77 A
Puissance	41.50 kW
Grid	9.75

Réacteur + gaz

Pression dans le réacteur	~400 torr
Hauteur de la sonde d'injection	mi-hauteur de la bobine d'induction
Débit d'eau dans la buse	208 ml/min (32 mm) avec buse 0.3
Débit des gaz	Gainage: Ar @ 88.9 l/min (120 mm) ou O ₂ @ 75 l/min (90 mm) Central: Ar @ 24.3 l/min (35 mm) Sonde: Ar @ 5.75 l/min (5 cm)
Volume initial d'eau dans réact	2 litres
Vitesse pompe de recirculation	~ 2 coups/sec

Expérience 29: 29 avril 2001

Poudres

Poudre initiale	Mélange Bi-Sn CERAC 75/25 w/w 3h à 60 rpm
Débit de poudre	~ 4.82 g/min @ 50 rpm vibr 80% avec vis 10 pas/po
Temps d'opération	5 :00 min

Générateur

Courant de plaque	4.9 A
Tension de plaque	8.2 kV
Courant de grid	0.77 A
Puissance	40.18kW
Grid	9.75

Réacteur + gaz

Pression dans le réacteur	~425 torr
Hauteur de la sonde d'injection	mi-hauteur de la bobine d'induction
Débit d'eau dans la buse	208 ml/min (32 mm) avec buse 0.3
Débit des gaz	Gainage: Ar @ 88.9 l/min (120 mm) ou O ₂ @ 75 l/min (90 mm) Central: Ar @ 24.3 l/min (35 mm) Sonde: Ar @ 5.75 l/min (5 cm)
Volume initial d'eau dans réact	2 litres
Vitesse pompe de recirculation	~ 2 coups/sec

Expérience 30: 29 mai 2001

Poudres

Poudre initiale	NiCl₂ broyé
Débit de poudre	~ 3.6 g/min @ 35 rpm vibr 80% Tekna
Temps d'opération	1 :00 min

Générateur

Courant de plaque	4.8 A
Tension de plaque	8.2 kV
Courant de grid	0.75 A
Puissance	39.36 kW
Grid	9.75

Réacteur + gaz

Pression dans le réacteur	~450 torr
Hauteur de la sonde d'injection	mi-hauteur de la bobine d'induction
Débit d'eau dans la buse	208 ml/min (32 mm) avec buse 0.3
Débit des gaz	Gainage: Ar @ 88.9 l/min (120 mm) ou O ₂ @ 75 l/min (90 mm) Central: Ar @ 24.3 l/min (35 mm) Sonde: Ar @ 5.75 l/min (5 cm)
Volume initial d'eau dans réact	2 litres
Vitesse pompe de recirculation	~ 2 coups/sec

Note

L'essai a été raté parce que l'alimenteur de poudres Tekna s'est bloqué après quelques secondes.

Expérience 31: 6 août 2001

Poudres

Poudre initiale	NiCl₂ broyé
Débit de poudre	~ 3.04 g/min @ 150 rpm vibr 100% avec vis 10 pas/po
Temps d'opération	5 :00 min

Générateur

Courant de plaque	4.9 A
Tension de plaque	8.3 kV
Courant de grid	0.775 A
Puissance	40.67 kW
Grid	9.75

Réacteur + gaz

Pression dans le réacteur	~400-475 torr
Hauteur de la sonde d'injection	mi-hauteur de la bobine d'induction
Débit d'eau dans la buse	208 ml/min (32 mm) avec buse 0.3
Débit des gaz	Gainage: Ar @ 88.9 l/min (120 mm) ou O ₂ @ 75 l/min (90 mm) Central: Ar @ 24.3 l/min (35 mm) Sonde: Ar @ 5.75 l/min (5 cm)
Volume initial d'eau dans réact	2 litres
Vitesse pompe de recirculation	~ 2 coups/sec

Note

Après sédimentation, l'eau est légèrement bleue-turquoise. Il reste peut-être du NiCl₂ en solution.

Expérience 32: 6 août 2001

Poudres

Poudre initiale	NiCl₂ broyé
Débit de poudre	~ 3.04 g/min @ 200 rpm vibr 100% avec vis 10 pas/po
Temps d'opération	5 :00 min

Générateur

Courant de plaque	6.2 A
Tension de plaque	10.0 kV
Courant de grid	0.99 A
Puissance	62.00 kW
Grid	9.75

Réacteur + gaz

Pression dans le réacteur	~425 torr
Hauteur de la sonde d'injection	mi-hauteur de la bobine d'induction
Débit d'eau dans la buse	208 ml/min (32 mm) avec buse 0.3
Débit des gaz	Gainage: Ar @ 88.9 l/min (120 mm) ou O ₂ @ 75 l/min (90 mm) Central: Ar @ 24.3 l/min (35 mm) Sonde: Ar @ 5.75 l/min (5 cm)
Volume initial d'eau dans réact	2 litres
Vitesse pompe de recirculation	~ 2 coups/sec

Note

Après sédimentation, l'eau est légèrement bleue-turquoise, mais moins que l'expérience 31. Il reste peut-être du NiCl₂ en solution.

Expérience 33: 6 août 2001

Poudres

Poudre initiale	NiCl₂ broyé
Débit de poudre	~ 3.04 g/min @ 150 rpm vibr 100% avec vis 10 pas/po
Temps d'opération	5 :00 min

Générateur

Courant de plaque	4.8 A
Tension de plaque	8.6 kV
Courant de grid	0.79 A
Puissance	41.28 kW
Grid	9.75

Réacteur + gaz

Pression dans le réacteur	~675-750 torr
Hauteur de la sonde d'injection	mi-hauteur de la bobine d'induction
Débit d'eau dans la buse	208 ml/min (32 mm) avec buse 0.3
Débit des gaz	Gainage: Ar @ 88.9 l/min (120 mm) ou O ₂ @ 75 l/min (90 mm) Central: Ar @ 24.3 l/min (35 mm) Sonde: Ar @ 5.75 l/min (5 cm)
Volume initial d'eau dans réact	2 litres
Vitesse pompe de recirculation	~ 2 coups/sec

Note

Après sédimentation, l'eau est légèrement bleue-turquoise, semblable à l'expérience 32. Il reste peut-être du NiCl₂ en solution.

Expérience 34: 7 août 2001

Poudres

Poudre initiale	NiCl₂ broyé
Débit de poudre	~ 2.60 g/min @ 150 rpm vibr 100% avec vis 10 pas/po
Temps d'opération	5 :00 min

Générateur

Courant de plaque	6.1 A
Tension de plaque	10.0 kV
Courant de grid	0.9 A
Puissance	61.00 kW
Grid	9.75

Réacteur + gaz

Pression dans le réacteur	~675-750 torr
Hauteur de la sonde d'injection	mi-hauteur de la bobine d'induction
Débit d'eau dans la buse	208 ml/min (32 mm) avec buse 0.3
Débit des gaz	Gainage: Ar @ 88.9 l/min (120 mm) ou O ₂ @ 75 l/min (90 mm) Central: Ar @ 24.3 l/min (35 mm) Sonde: Ar @ 5.75 l/min (5 cm)
Volume initial d'eau dans réact	2 litres
Vitesse pompe de recirculation	~ 2 coups/sec

Expérience 35: 7 août 2001

Poudres

Poudre initiale	NiCl₂ broyé
Débit de poudre	~ 2.04 g/min @ 150 rpm vibr 100% avec vis 10 pas/po
Temps d'opération	5 :00 min

Générateur

Courant de plaque	4.8 A
Tension de plaque	8.2 kV
Courant de grid	0.76 A
Puissance	39.36 kW
Grid	9.75

Réacteur + gaz

Pression dans le réacteur	~400-500 torr
Hauteur de la sonde d'injection	mi-hauteur de la bobine d'induction
Débit d'eau dans la buse	208 ml/min (32 mm) avec buse 0.3
Débit des gaz	Gainage: Ar @ 88.9 l/min (120 mm) ou O ₂ @ 75 l/min (90 mm) Central: Ar @ 24.3 l/min (35 mm) Sonde: O ₂ @ 5.79 l/min (5 cm)
Volume initial d'eau dans réact	2 litres
Vitesse pompe de recirculation	~ 2 coups/sec

Expérience 36: 19 septembre 2001

Poudres

Poudre initiale	Alliage AMDRY Ni-Cr 50/50 w/w -120 +325 mesh
Débit de poudre	~ 5.00 g/min @ 50 rpm vibr 45% avec vis 10 pas/po
Temps d'opération	5 :00 min

Générateur

Courant de plaque	6.2 A
Tension de plaque	9.9 kV
Courant de grid	0.93 A
Puissance	61.38 kW
Grid	9.75

Réacteur + gaz

Pression dans le réacteur	~400 torr
Hauteur de la sonde d'injection	mi-hauteur de la bobine d'induction
Débit d'eau dans la buse	208 ml/min (32 mm) avec buse 0.3
Hauteur de la buse p/r à latorche	235 mm
Débit des gaz	Gainage: Ar @ 88.9 l/min (120 mm) ou O ₂ @ 75 l/min (90 mm) Central: Ar @ 24.3 l/min (35 mm) Sonde: Ar @ 5.75 l/min (5 cm)
Volume initial d'eau dans réact	2 litres
Vitesse pompe de recirculation	~ 2 coups/sec

Expérience 37: 19 septembre 2001

Poudres

Poudre initiale	Alliage AMDRY Ni-Cr 50/50 w/w -120 +325 mesh
Débit de poudre	~ 5.00 g/min @ 50 rpm vibr 45% avec vis 10 pas/po
Temps d'opération	< 4:30 min

Générateur

Courant de plaque	4.8 A
Tension de plaque	8.2 kV
Courant de grid	0.72 A
Puissance	39.36 kW
Grid	9.75

Réacteur + gaz

Pression dans le réacteur	~ 600-700 torr
Hauteur de la sonde d'injection	mi-hauteur de la bobine d'induction
Débit d'eau dans la buse	208 ml/min (32 mm) avec buse 0.3
Hauteur de la buse p/r à latorche	235 mm
Débit des gaz	Gainage: Ar @ 88.9 l/min (120 mm) ou O ₂ @ 75 l/min (90 mm) Central: Ar @ 24.3 l/min (35 mm) Sonde: Ar @ 5.75 l/min (5 cm)
Volume initial d'eau dans réact	2 litres
Vitesse pompe de recirculation	~ 2 coups/sec

Note

L'alimentation a bloqué à un temps indéterminé. Je m'en suis rendu compte à 4 :30.

Expérience 38: 20 septembre 2001

Poudres

Poudre initiale	Mélange Ni NOVAMET 10 μm + Cr 20-60 μm
Débit de poudre	~ 5.20 g/min @ 80 rpm vibr 50% avec vis 10 pas/po
Temps d'opération	5 :00 min

Générateur

Courant de plaque	4.8 A
Tension de plaque	8.2 kV
Courant de grid	0.74 A
Puissance	39.36 kW
Grid	9.75

Réacteur + gaz

Pression dans le réacteur	~ 400 torr
Hauteur de la sonde d'injection	mi-hauteur de la bobine d'induction
Débit d'eau dans la buse	208 ml/min (32 mm) avec buse 0.3
Hauteur de la buse p/r à latorche	235 mm
Débit des gaz	Gainage: Ar @ 88.9 l/min (120 mm) ou O ₂ @ 75 l/min (90 mm) Central: Ar @ 24.3 l/min (35 mm) Sonde: Ar @ 5.75 l/min (5 cm)
Volume initial d'eau dans réact	2 litres
Vitesse pompe de recirculation	~ 2 coups/sec

Expérience 39: 20 septembre 2001

Poudres

Poudre initiale	Mélange Ni NOVAMET 10 μm + Cr 20-60 μm
Débit de poudre	~ 5.20 g/min @ 80 rpm vibr 50% avec vis 10 pas/po
Temps d'opération	5 :00 min

Générateur

Courant de plaque	10.0 A
Tension de plaque	6.0 kV
Courant de grid	0.925 A
Puissance	61.00 kW
Grid	9.75

Réacteur + gaz

Pression dans le réacteur	~ 700-760 torr
Hauteur de la sonde d'injection	mi-hauteur de la bobine d'induction
Débit d'eau dans la buse	208 ml/min (32 mm) avec buse 0.3
Hauteur de la buse p/r à latorche	235 mm
Débit des gaz	Gainage: Ar @ 88.9 l/min (120 mm) ou O ₂ @ 75 l/min (90 mm) Central: Ar @ 24.3 l/min (35 mm) Sonde: Ar @ 5.75 l/min (5 cm)
Volume initial d'eau dans réact	2 litres
Vitesse pompe de recirculation	~ 2 coups/sec

Expérience 40: 22 novembre 2001

Poudres

Poudre initiale	Mélange 50/50 (Ni NOVAMET 10 μm + Cr 20-60 μm) + (alliage AMDRY Ni-Cr 50/50 w/w -120 +325 mesh)
Débit de poudre	~ 5.00 g/min @ 60 rpm vibr 50% avec vis 10 pas/po
Temps d'opération	6 :00 min

Générateur

Courant de plaque	5.5 A
Tension de plaque	9.2 kV
Courant de grid	0.8 A
Puissance	50.6 kW
Grid	9.75

Réacteur + gaz

Pression dans le réacteur	~ 580-625 torr
Hauteur de la sonde d'injection	mi-hauteur de la bobine d'induction
Débit d'eau dans la buse	87 ml/min (16 mm) avec buse 0.3
Hauteur de la buse p/r à latorche	330 mm
Débit des gaz	Gainage: Ar @ 88.9 l/min (120 mm) ou O ₂ @ 75 l/min (90 mm) Central: Ar @ 24.3 l/min (35 mm) Sonde: Ar @ 5.75 l/min (5 cm)
Volume initial d'eau dans réact	2 litres
Vitesse pompe de recirculation	~ 2 coups/sec

Expérience 41: 22 novembre 2001

Poudres

Poudre initiale	Mélange 50/50 (Ni NOVAMET 10 μm + Cr 20-60 μm) + (alliage AMDRY Ni-Cr 50/50 w/w -120 +325 mesh)
Débit de poudre	~ 5.00 g/min @ 60 rpm vibr 50% avec vis 10 pas/po
Temps d'opération	5 :00 min

Générateur

Courant de plaque	5.5 A
Tension de plaque	9.2 kV
Courant de grid	0.8 A
Puissance	50.6 kW
Grid	9.75

Réacteur + gaz

Pression dans le réacteur	~ 550-600 torr
Hauteur de la sonde d'injection	mi-hauteur de la bobine d'induction
Débit d'eau dans la buse	101 ml/min (18 mm) avec buse 0.3
Hauteur de la buse p/r à latorche	330 mm
Débit des gaz	Gainage: Ar @ 88.9 l/min (120 mm) ou O ₂ @ 75 l/min (90 mm) Central: Ar @ 24.3 l/min (35 mm) Sonde: Ar @ 5.75 l/min (5 cm)
Volume initial d'eau dans réact	2 litres
Vitesse pompe de recirculation	~ 2 coups/sec

Expérience 42: 22 novembre 2001

Poudres

Poudre initiale	Mélange 50/50 (Ni NOVAMET 10 μm + Cr 20-60 μm) + (alliage AMDRY Ni-Cr 50/50 w/w -120 +325 mesh)
Débit de poudre	~ 5.00 g/min @ 60 rpm vibr 50% avec vis 10 pas/po
Temps d'opération	6 :00 min

Générateur

Courant de plaque	5.5 A
Tension de plaque	9.2 kV
Courant de grid	0.8 A
Puissance	50.6 kW
Grid	9.75

Réacteur + gaz

Pression dans le réacteur	~ 525-650 torr
Hauteur de la sonde d'injection	mi-hauteur de la bobine d'induction
Débit d'eau dans la buse	87 ml/min (16 mm) avec buse 0.3
Hauteur de la buse p/r à latorche	330 mm
Débit des gaz	Gainage: Ar @ 88.9 l/min (120 mm) ou O ₂ @ 75 l/min (90 mm) Central: Ar @ 24.3 l/min (35 mm) Sonde: Ar @ 5.75 l/min (5 cm)
Volume initial d'eau dans réact	2 litres
Vitesse pompe de recirculation	~ 2 coups/sec