



Faculté de Génie
Département de Génie Chimique

Synthèse de revêtements de nickel à haute porosité par projection de suspension par plasma HF et contribution à la compréhension des phénomènes impliqués.

Mémoire de maîtrise ès sciences appliquées
Spécialité : génie chimique

COMPOSITION DU JURY

Denis Gravelle
François Gitzhofer
Jerzy Jurewicz
Hugues Ménard

Rapporteur et Correcteur
Directeur de maîtrise
Correcteur
Correcteur

Meriem Gheriani

Sherbrooke (Québec), Canada

Mai 2008

IV-1864



Library and
Archives Canada

Bibliothèque et
Archives Canada

Published Heritage
Branch

Direction du
Patrimoine de l'édition

395 Wellington Street
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

395, rue Wellington
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Your file Votre référence
ISBN: 978-0-494-42961-7
Our file Notre référence
ISBN: 978-0-494-42961-7

NOTICE:

The author has granted a non-exclusive license allowing Library and Archives Canada to reproduce, publish, archive, preserve, conserve, communicate to the public by telecommunication or on the Internet, loan, distribute and sell theses worldwide, for commercial or non-commercial purposes, in microform, paper, electronic and/or any other formats.

The author retains copyright ownership and moral rights in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

AVIS:

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque et Archives Canada de reproduire, publier, archiver, sauvegarder, conserver, transmettre au public par télécommunication ou par l'Internet, prêter, distribuer et vendre des thèses partout dans le monde, à des fins commerciales ou autres, sur support microforme, papier, électronique et/ou autres formats.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur et des droits moraux qui protègent cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

In compliance with the Canadian Privacy Act some supporting forms may have been removed from this thesis.

Conformément à la loi canadienne sur la protection de la vie privée, quelques formulaires secondaires ont été enlevés de cette thèse.

While these forms may be included in the document page count, their removal does not represent any loss of content from the thesis.

Bien que ces formulaires aient inclus dans la pagination, il n'y aura aucun contenu manquant.


Canada

Remerciements

Tout d'abord, je tiens à remercier le Pr. François Gitzhofer qui m'a accueillie au sein du centre de recherche CREPE -qu'il préside à l'université de Sherbrooke- et qui m'a supervisée tout au long de ce travail. Grâce à cette opportunité, il m'a été offert de découvrir la vie étudiante et professionnelle dans un nouveau pays, d'apprécier le travail d'équipe dans un centre de recherche, et d'avoir les moyens de conduire un projet personnel.

Je voudrais également adresser des remerciements particuliers à Francis Barrette pour son soutien et pour sa précieuse collaboration.

Je porte toute ma gratitude également aux divers techniciens en mécanique, M. Patrice Poulin, en électrique et informatique, M. Jacques Hallée, et ainsi qu'aux professionnels du Centre de Caractérisation des Matériaux, en particulier M. Stéphane Gutierrez, Mme Irène Kelsey et Mme Sonia Blais pour leur obligeante collaboration.

Je salue également Mme Andrée Paradis ainsi que tout le personnel administratif pour leur disponibilité et leur serviabilité.

Mes plus profonds sentiments de gratitude s'adressent à toute personne que j'ai connue et qui a participé à mon court parcours à l'université de Sherbrooke.

Un grand merci, enfin, à ceux que j'aurai omis de citer par inadvertance.

Résumé

Depuis leurs premières applications par la NASA dans les années 60, les procédés aux plasmas thermiques se sont de plus en plus orientés vers la fabrication de matériaux spécialisés et à haute valeur ajoutée, comme les nano-poudres, les produits sphéroïdisés et les céramiques. La projection de suspension par plasma est l'une des techniques les plus récentes dans ce domaine et elle permet de traiter thermiquement une grande variété de réactifs et de réaliser des revêtements dont les propriétés physico-chimiques dépendent des produits de départ, des phénomènes en vol (lors du traitement thermique) ainsi que des phénomènes liés à la formation du revêtement projeté.

Ce travail s'intéresse à la projection de suspensions de nickel dans un réacteur de projection par plasma inductif afin de vérifier et d'estimer la relation qui existe entre des paramètres opératoires choisis et une propriété physique des produits finis : la porosité. Cette étude consiste à réaliser des dépôts de nickel sur un substrat choisi et à observer la morphologie du revêtement métallique obtenu.

La revue bibliographique des travaux réalisés dans les mêmes laboratoires a permis de mettre en exergue les principaux paramètres affectant la qualité du revêtement. Des tests préliminaires séparés ont été réalisés pour choisir la composition de la suspension et les paramètres d'atomisation optimaux avant de les intégrer au procédé de revêtement en question.

Les échantillons fabriqués sont analysés par traitement d'images obtenues par microscopie à balayage d'électrons ainsi que par une méthode d'immersion

Une approche combinatoire permettra d'évaluer l'effet de la combinaison de certains réactifs et de post-traitements sur la porosité des revêtements de nickel obtenus. Les résultats obtenus montrent que les paramètres tels que la puissance utilisée et la méthode de refroidissement affectent les propriétés du revêtement et les porosités obtenues pour les conditions opératoires choisies varient entre 10% et 50%.

Mots clés : Plasma H.F., nickel, projection de suspension par plasma, porosité, déposition, additifs promoteurs de porosité

Table des matières

1. INTRODUCTION	1
2. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	2
2.1. LES PLASMAS	2
2.1.1. Classification des plasmas	2
2.1.2. La génération des plasmas thermiques.....	3
2.1.3. Les propriétés du plasma thermique	4
2.1.3.1. La composition du plasma.....	5
2.1.3.2. Les propriétés thermodynamiques	6
2.1.3.3. Les propriétés de transport.....	6
2.1.4. La technologie des plasmas thermiques et ses applications	6
2.1.4.1. Les applications les plus répandues.....	6
2.1.4.2. La projection de matériaux par plasma	7
2.1.4.3. Les procédés de projection de suspension par plasma :	9
2.1.5. Les procédés de projection par plasma et la porosité obtenue.....	9
2.2. LES PILES A COMBUSTIBLE	11
2.2.1. Principe de la pile à combustible	12
2.2.2. Les piles à combustibles à oxyde solide ou SOFC	13
2.2.3. Intérêt du Nickel pour les piles SOFC.	14
2.2.4. La déposition par plasmas de matériaux pour piles à combustibles	15
2.3. LA PREPARATION DE METAUX POREUX.....	15
2.3.1. Les métaux poreux	15
2.3.2. Les procédés industriels de préparation de métaux poreux	15
2.3.3. Méthodes liquides : utilisation d'agents d'expansion et spray forming.....	17
2.3.4. Méthodes solides : addition de charge et utilisation de sphères creuses	18
2.4. METHODES D'ANALYSE DE LA POROSITE DANS LES METAUX POREUX	19
2.4.1. Méthodes non destructives de caractérisation	19
2.4.1.1. Mesures de densité	19
2.4.1.2. Radiographie aux rayons X et radioscopie :.....	19
2.4.1.3. Tomographie :.....	19
2.4.1.4. Mesures acoustiques :.....	20
2.4.1.5. Porosimétrie et perméamétrie :	20
2.4.2. Méthodes destructives de caractérisation	20
2.4.2.1. Métallographie :	20
3. OBJECTIFS ET METHODOLOGIE	21
4. LA PRÉPARATION DE LA SUSPENSION	23
4.1. LE PHENOMENE DE SEDIMENTATION	23

4.2.	LA STABILITE DE LA SUSPENSION	24
4.3.	LA VISCOSITE DE LA SUSPENSION	25
4.4.	LA COMPOSITION DE LA SUSPENSION	25
4.4.1.	La composition de la phase dispersante	25
4.4.2.	La composition de la phase dispersée	29
4.5.	L'AGITATION.....	31
4.6.	L'ATOMISATION	32
4.7.	CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS	38
5.	LE REACTEUR A DEPOSITION	39
5.1.	OBJECTIFS	39
5.2.	METHODOLOGIE.....	39
5.3.	MOYENS MIS EN ŒUVRE	39
5.4.	RESULTATS ET DISCUSSION	42
5.4.1.	La préparation des substrats : rugosité et température.....	42
5.4.2.	La composition du dépôt	45
5.4.3.	La composition du plasma	46
5.4.4.	L'effet de la puissance	47
5.4.5.	L'effet de la distance de projection	52
5.4.6.	L'effet de la vitesse de balayage	54
5.4.7.	L'effet de la distance d'injection.....	56
5.4.8.	L'effet de la pression d'opération.....	57
5.4.9.	L'effet du débit d'alimentation	57
5.5.	ÉTUDE FACTORIELLE DE LA POROSITE OBTENUE	57
5.6.	OPTIMISATION DES RESULTATS	61
5.7.	CONCLUSION	64
6.	REACTEUR DE CHIMIE COMBINATOIRE	65
6.1.	OBJECTIFS	65
6.2.	METHODOLOGIE.....	65
6.3.	MOYENS MIS EN ŒUVRE	66
6.4.	RESULTATS ET DISCUSSION	68
6.4.1.	Reproductibilité des résultats obtenus dans le réacteur à déposition	68
6.4.2.	Utilisation d'adjuvants	73
6.4.2.1.	Ajout de Chlorure de Sodium	73
6.4.2.2.	Ajout de Carbone Graphite	74
6.4.2.3.	Ajout de Carbonate de nickel	75
6.5.	CONCLUSION	76
7.	CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	77
ANNEXE1	SECURITE AU LABORATOIRE	87

ANNEXE2	COMPARAISON DES METAUX POTENTIELLEMENT UTILISABLES.....	88
ANNEXE3	FICHE MSDS DU NICKEL	89
ANNEXE4	POUDRES INITIALES DE NICKEL.....	91
ANNEXE5	RESULTATS ANTERIEURS OBTENUS AVEC ADJONCTION DE SEL AUX PRODUITS DE DEPART	92
ANNEXE6	PREPARATION DES ECHANTILLONS POUR L'OBSERVATION AU MICROSCOPE ELECTRONIQUE A BALAYAGE.....	94

LISTE DES FIGURES

Figure.1.	États de la matière en fonction de la température	2
Figure.2.	Comportement de la température des électrons et des lourdes dans un plasma à arc	3
Figure.3.	La génération de plasma HF	4
Figure.4.	Caractéristiques d'un plasma supersonique en fonction du gaz plasmagène ...	5
Figure.5.	Composition d'un plasma d'argon et d'un plasma de diazote	5
Figure.6.	Fonction enthalpie / température pour quelques gaz plasmagènes	6
Figure.7.	Soudure et coupage.....	7
Figure.8.	Les différentes phases de la projection par un chalumeau à plasma.....	8
Figure.9.	Schéma simplifié du procédé de projection de suspension par plasma H.F.	9
Figure.10.	Schéma simplifié du principe de fonctionnement d'une pile à combustible.	12
Figure.11.	Les applications des métaux cellulaires selon le type de porosité d'après Banhart J.	16
Figure.12.	Les principales familles de procédés de fabrication de pièces de forme de métaux poreux d'après Banhart J.....	17
Figure.13.	Micrographie de sphères creuses frittées obtenues par plasma H.F. D'après Károly Z.	18
Figure.14.	Variation de la viscosité de la suspension de travail en fonction du ratio de solvants.	27
Figure.15.	Exemple d'informations données par le logiciel RT Sizer pour le suivi de la sédimentation de la suspension	28
Figure.16.	Poudre de nickel utilisée, Novamet 4SP.....	30
Figure.17.	Diminution de la viscosité de la suspension en fonction de la durée de sonification	30
Figure.18.	La sonde d'atomisation	32
Figure.19.	Exemple d'indicateurs de position et de tendance centrale	35
Figure.21.	Schéma simplifié de la flamme produite et du porte échantillon	41
Figure.24.	Effet du préchauffage du substrat sur la qualité du dépôt.....	43
Figure.25.	Effet du nitrure de bore sur l'adhésion du dépôt	44
Figure.26.	Composition des dépôts obtenus selon la composition du plasma	45
Figure.27.	Les différents taux d'oxydation des produits obtenus	46
Figure.28.	Vues à haute résolution des structures « chou-fleur » obtenues à haute puissance	47
Figure.29.	Exemple de poudres collectées sur les substrats et obtenues pour les faibles puissances	48
Figure.30.	Exemple de structures obtenues pour des puissances de 25 à 35 kW	49
Figure.31.	Détail montrant les structures de surface obtenues pour des puissances variant entre 20 et 30 kW	49
Figure.32.	Exemples de structures du type coque vide obtenues.....	50

Figure.33.	Exemples de structures type « gaufrettes » obtenues aux hautes puissances	51
Figure.34.	Effet de la puissance appliquée sur la perméabilité des dépôts réalisés.....	52
Figure.35.	Effet de la distance de projection sur la perméabilité des dépôts projetés	53
Figure.36.	Gauche : Goutte de nickel fondue et écrasée - Droite : Sphère de nickel composée de particules partiellement fondues.....	54
Figure.37.	Effet du refroidissement du substrat : délaminage des couches déposées.....	55
Figure.38.	Effet de la vitesse de balayage sur le rendement massique du procédé	55
Figure.39.	Position de la sonde d'injection : a) Bobine de la torche, b) tube de céramique et c) sonde d'atomisation.....	56
Figure.40.	Interaction entre la distance de projection et la puissance.....	59
Figure.41.	Interaction entre l'effet de la distance de projection et le refroidissement	60
Figure.42.	Variations de la porosité mesurée des dépôts en fonction de leurs dimensions	62
Figure.43.	Variations de la porosité obtenue en fonction d'une mesure proportionnelle à la densité du dépôt.....	63
Figure.44.	Exemple de résultats obtenus aux conditions optimales de projection	64
Figure.45.	Vue d'ensemble du réacteur de chimie combinatoire du CREPE	67
Figure.46.	Capture d'écran d'une fonctionnalité de l'interface de contrôle de la chambre combinatoire	68
Figure.47.	Variations de la porosité totale en fonction du débit d'alimentation et de la distance de projection.....	71
Figure.48.	Variations de la porosité ouverte/fermée en fonction du débit d'alimentation et de la distance de projection.....	72
Figure.49.	Variations de la porosité en fonction de la quantité de sel ajoutée.....	74
Figure.50.	Variations de la porosité en fonction de la quantité de carbone ajoutée	75
Figure.51.	Variations de la porosité en fonction de la quantité de carbonate de nickel ajoutée	75

LISTE DES TABLEAUX

Tableau.1.	Quelques valeurs caractéristiques de porosité pour des revêtements réalisés par plasma.	10
Tableau.2.	Résumé des principales caractéristiques des piles à combustible.	13
Tableau.3.	Propriétés énergétiques des solvants considérés	26
Tableau.4.	Vitesses de sédimentation en fonction de la composition de la suspension.	28
Tableau.5.	Évaluation qualitative de quelques formulations de suspensions (phase continue)	29
Tableau.6.	Les diamètres moyens et leur application respective	34
Tableau.7.	Résumé de l'étude factorielle de l'effet de certains paramètres d'atomisation sur les sprays obtenus.....	37
Tableau.8.	Variation de la masse de nickel déposée en fonction de la température du substrat	44
Tableau.9.	Effet de la puissance appliquée sur la morphologie des produits finis.....	47
Tableau.10.	Paramètres opératoires pour l'étude de l'effet de la puissance	51
Tableau.11.	conditions opératoires utilisées pour le réacteur à déposition	58
Tableau.12.	Résultats extraits de l'analyse ANOVA pour l'effet de la puissance, la distance de projection et le refroidissement.....	61
Tableau.13.	Résumé des expériences d'optimisation réalisées.....	62
Tableau.14.	Paramètres de projections fixes pour la chambre combinatoire	69
Tableau.15.	Résumé du plan factoriel centré utilisé pour l'étude de la porosité sans ajout d'additif dans le réacteur combinatoire	70

1. INTRODUCTION

Les procédés de préparation de matériaux utilisant la technologie des plasmas thermiques occupent depuis quelques décennies de plus en plus d'importance dans l'industrie et continuent néanmoins à alimenter les travaux de recherches aussi bien fondamentales qu'appliquées. Les plasmas présentent une combinaison de propriétés énergétiques qui en font une excellente alternative pour la transformation de matériaux réfractaires. L'un de ces procédés, la projection de suspension par plasma thermique à haute fréquence (HF), permet, entre autres avantages, un meilleur contrôle des produits finis ainsi qu'un vaste choix de précurseurs et de matières premières. Cette technologie permet de réaliser des revêtements protecteurs et d'autres produits spécialisés et à haute valeur ajoutée. Il est possible de contrôler les propriétés physiques et/ou chimiques des produits finis en contrôlant les produits de départ notamment. La porosité des métaux est à ce titre une propriété très prisée dans le domaine de l'énergie et de l'aéronautique de nos jours; malheureusement, les produits fournis présentement par les technologies aux plasmas sont denses, ce qui restreint les applications potentielles ou les performances dans certains cas. Les procédés de Spray Forming [18] prouvent que certaines méthodes classiques de génération de porosité dans les métaux ou autres matériaux réfractaires pourraient être couplées à la projection de suspension par plasma HF afin de créer une porosité supplémentaire dans les produits préparés. La projection de suspension par plasma permet de réaliser des revêtements métalliques fins par déposition de couches successives, on se propose de regarder s'il est possible de pousser la porosité des revêtements réalisés à des valeurs dépassant les 20% en appliquant des méthodes qui consistent essentiellement à créer des vides ou à avoir recours à l'ajout de produits sélectivement éliminables. Le nickel est retenu pour d'éventuelles utilisations dans le domaine de piles à combustible en particulier, de la catalyse et l'énergie en général et enfin pour des applications acoustiques en aéronautique.

2. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

2.1. Les plasmas

Le terme plasma fut utilisé pour la première fois par le chercheur Irving Langmuir. Actuellement, ce même terme désigne des gaz ou des mélanges de gaz partiellement ionisés, rassemblant à la fois des particules chargées (électrons, ions) et des éléments neutres (atomes, molécules). L'une des conditions sine qua none de l'appellation est la « quasi neutralité » assurée par la coexistence d'entités chargées.

Souvent, à cause de cette nature particulière, le plasma est assimilé à un quatrième état de la matière, comme nous pouvons le voir dans la Figure.1 :

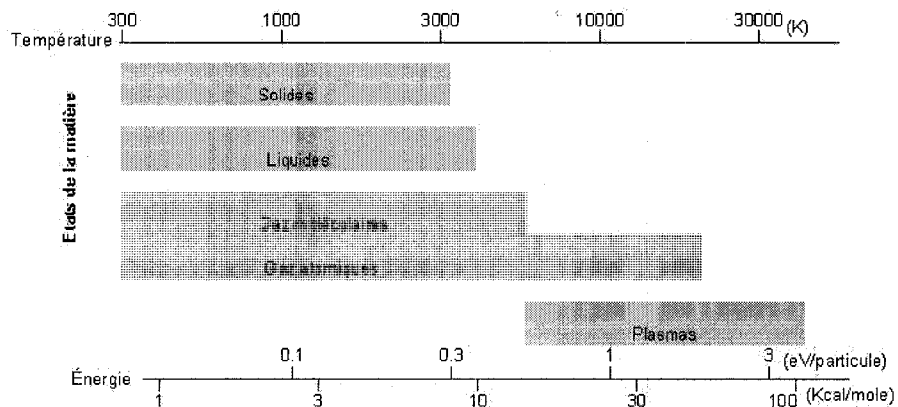


Figure.1. États de la matière en fonction de la température [41]

Les propriétés à l'état plasma diffèrent énormément comparativement à l'état gazeux. La présence d'électrons libres augmente la conductivité thermique du plasma ainsi que le flux thermique. Ces deux éléments assurent au plasma une grande capacité de chauffer différents matériaux ou pour amorcer et maintenir certaines réactions. La présence d'électrons libres rend aussi le plasma conducteur d'électricité. L'état plasma est également caractérisé par une augmentation de la viscosité comparativement à l'état gazeux ce qui réduit la capacité de mélange. Les différentes applications du plasma découlent essentiellement de ses hauts apports énergétiques par rapport aux autres états de la matière.

2.1.1. Classification des plasmas

En résumé, on associe généralement l'idée de plasma à l'image d'un milieu gazeux ionisé à très haute température. Le représentant le plus illustre de cette espèce dénommée "plasma chaud" est le soleil. Il s'agit d'une masse de gaz de très forte densité, dont la température atteint un à plusieurs millions de degrés, et totalement ionisée, c'est à dire composée exclusivement d'ions et d'électrons qui interagissent constamment entre eux sans jamais pouvoir former un atome ou une molécule stable. Ces innombrables interactions uniformisent

les températures : on dit alors que le plasma est en équilibre thermodynamique. Cet équilibre parfait ne se trouve qu'au cœur des étoiles.

À un niveau beaucoup plus faible de température, et concernant les plasmas « générés par l'Homme », on parle de plasma thermique et de plasma froid. Si le gaz initial est à la pression atmosphérique ou à haute pression, il est assez fortement ionisé, bien qu'il subsiste des atomes et des molécules neutres, et les collisions entre toutes les particules qui le composent sont nombreuses, ce qui tend à homogénéiser la température, à un niveau de l'ordre de 10 000 à 40 000 K. Ce milieu en équilibre thermodynamique local est appelé plasma thermique.

Les plasmas froids ou hors équilibre sont toujours produits sous vide ce qui permet d'ioniser les molécules sans avoir à les chauffer à de très hautes températures. Il est cependant à signaler qu'il peut exister des confusions concernant la classification des plasmas chauds et froids, entre littérature européenne américaine et littérature russe.

Dans notre cas, nous nous intéressons aux plasmas thermiques en équilibre thermodynamique local. Les plasmas thermiques sont donc caractérisés par l'égalité des températures des électrons et des autres particules nommées « lourdes » qui a lieu à partir d'une pression de l'ordre de 10 kPa, comme le montre la Figure.2 :

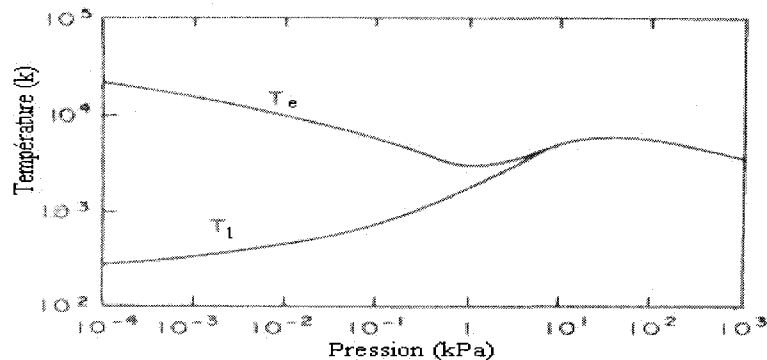


Figure.2. Comportement de la température des électrons et des lourdes dans un plasma à arc [41]

2.1.2. La génération des plasmas thermiques

Les plasmas peuvent être générés en faisant traverser un gaz par un courant électrique. Étant donné que les gaz sont de parfaits isolants électriques sous des conditions normales, il est nécessaire de générer des porteurs de charges au sein du milieu pour le rendre conducteur d'électricité. Cette opération est appelée décharge disruptive, et elle peut être réalisée par la présence d'arc électrique entre deux électrodes. Ce passage de courant dans le gaz partiellement ionisé donnera suite à une succession de phénomènes connus sous le

nom de décharge du gaz, responsable de la production de plasma. D'autres moyens permettent d'accéder aux plasmas comme des hautes fréquences HF (ou des radio fréquences RF), des micro-ondes, des lasers. Enfin, il est également possible de procéder à un chauffage poussé dans des fours à haute température. Dans ce rapport nous nous intéressons au plasma HF. Notons également que les applications industrielles du plasma utilisent des flux de plasmas et non un plasma « stagnant ».

Dans le cas des plasmas thermiques haute fréquences, plasma HF, connus également sous le nom de plasma à radio fréquences, plasma RF, la décharge du gaz peut être maintenue par un couplage soit inductif soit capacitif à une source d'énergie électrique. Lorsqu'un champ électrique de haute fréquence est responsable de la décharge, nous parlons de couplage capacitif. Par contre, dans le cas de l'induction, la décharge est maintenue grâce à un couplage électromagnétique d'une source d'énergie électrique, au sein d'un milieu de décharge. Cette option nécessite des fréquences moins importantes. Cette technologie remonte à une cinquantaine d'années, et fut utilisée pendant les années 70 par la NASA et d'autres agences aérospatiales. La Figure.3 illustre un exemple de torche à plasma.

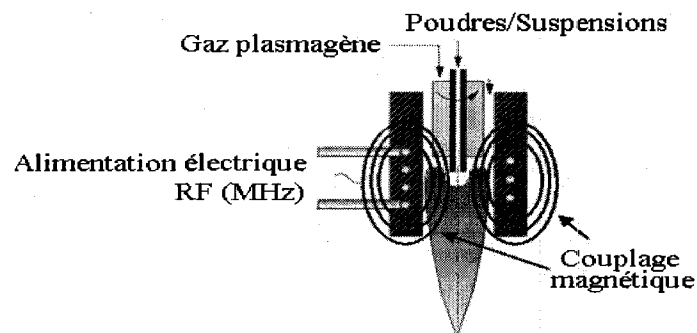


Figure.3. La génération de plasma HF

2.1.3. Les propriétés du plasma thermique

Divers gaz ou mélange de gaz peuvent être utilisé en tant que gaz plasmagènes, dans le cas des générateurs haute-fréquence, il n'y a pas de restriction réelle, mais les gaz les plus utilisés sont : l'argon, le diazote, l'hélium, le dioxygène. Le choix du gaz plasmagène influence directement les propriétés thermodynamiques et les propriétés de transport du plasma conséquent.

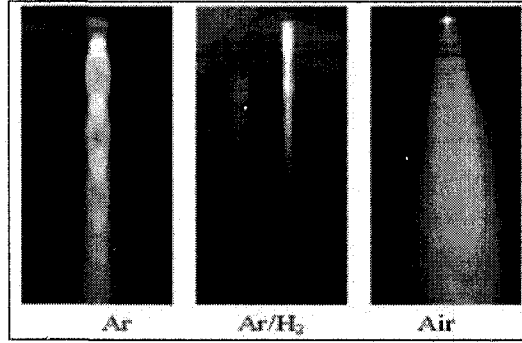


Figure.4. Caractéristiques d'un plasma supersonique en fonction du gaz plasmagène

La Figure.4, montre le changement de forme ainsi que de couleur du jet de plasma en fonction de la nature du gaz plasmagène et de la pression.

2.1.3.1. La composition du plasma

La composition du plasma est essentiellement régie par trois lois :

- *le principe de quasi neutralité : qui traduit l'électroneutralité à l'état macroscopique, c'est à dire que la densité de nombre des électrons libres est égale à la somme des densités de nombre des ions existants multiplié par leur nombre de charge.
- *La loi de Dalton : où la pression obtenue à la décharge peut être décrite par la loi des gaz parfaits, prenant en considération la contribution des entités néoformées
- *L'équation de Saha-Eggert : qui est une loi thermodynamique (loi d'action de masse en quelque sorte) pour la description de l'équilibre d'ionisation

Les figures (Figure.5) qui suivent donnent des exemples de composition de plasma pour un gaz monoatomique (argon) et un gaz moléculaire (diazote).

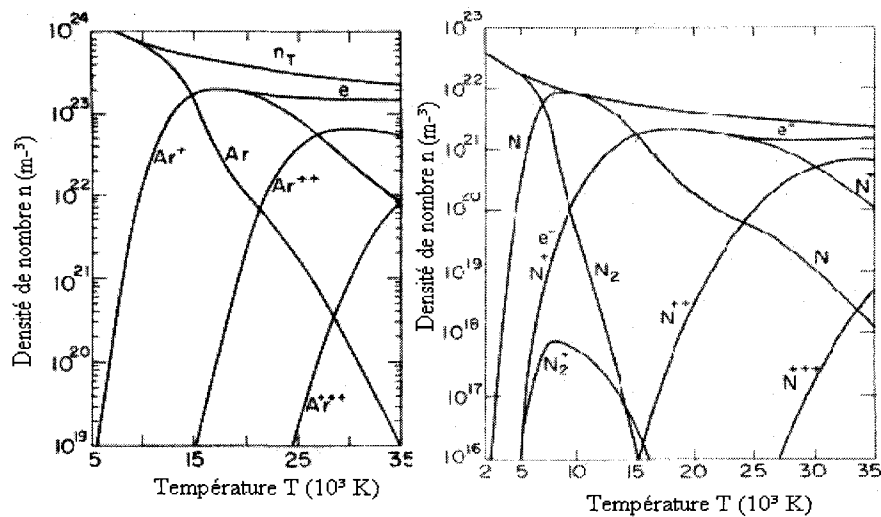


Figure.5. Composition d'un plasma d'argon et d'un plasma de diazote à 100 kPa.[41]

2.1.3.2. Les propriétés thermodynamiques

Les propriétés thermodynamiques du plasma comprennent la densité de masse, l'énergie interne, l'enthalpie, la chaleur spécifique, et l'entropie.

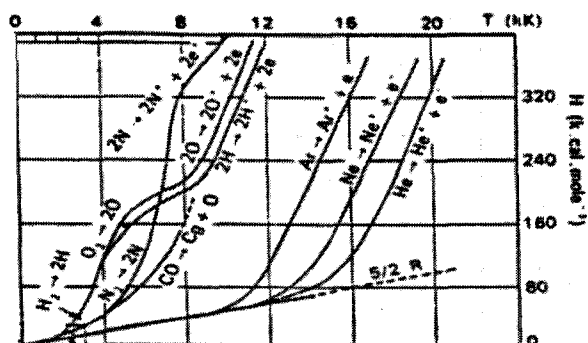


Figure.6. Fonction enthalpie / température pour quelques gaz plasmagènes [41]

La Figure.6 montre que l'énergie reçue par le plasma sert à dissocier les molécules diatomiques pour les porter à des températures auxquelles les structures monoatomiques sont ionisées.

2.1.3.3. Les propriétés de transport

La variation de la conductivité thermique est fonction de la température. Sa croissance importante pour certaines températures est due aux phénomènes de dissociation ou d'ionisation [41]. La viscosité augmente avec la température par suite au changement de l'état initial des espèces présentes, par conséquent, aux hautes températures, il est difficile d'introduire dans le plasma des produits solides (poudres métalliques par exemple). Enfin, concernant la conductivité électrique, il existe un seuil inférieur pour les gaz cités précédemment (autour de 10000K, [41]).

2.1.4. La technologie des plasmas thermiques et ses applications

2.1.4.1. Les applications les plus répandues

Le plasma est produit dans une enceinte confinée, généralement sous vide partiel plus ou moins poussé, où on introduit le gaz "plasmagène" auquel on transfère de l'énergie par le biais d'une décharge électrique contrôlée. Le gaz plasmagène, qui peut être un mélange, est choisi en fonction de sa capacité à s'ioniser facilement, devenant ainsi conducteur de l'électricité, et de ses composants, selon l'application visée. Quant à la décharge électrique, elle s'obtient soit entre deux électrodes (décharge sous champ électrique, lumineuse à basse pression ou couronne à pression atmosphérique), soit par un dispositif sans électrodes, sous champ électromagnétique variable de type hautes fréquences (13,56 MHz) ou micro-ondes (2,45 GHz). Les plasmas thermiques trouvent de nos jours diverses

applications sans le domaine de la préparation et du traitement de matériaux variées. Nous citerons quelques unes des applications les plus répandues et les plus prometteuses :

La synthèse de poudres fines : comme des céramiques nanométriques (carbures, nitrures, oxydes) ou des solutions solides.

La décomposition de matériaux : destruction de polluants toxiques par pyrolyse (pyrolyse de chlorures organiques grâce aux émissions U.V. produites), réduction des volumes de rejets par vitrification.

La densification de matériaux réfractaires : sphéroïdisation (tungstène, molybdène), frittage (carbure de silice).

Les Soudures et les coupages : coupage par fusion d'aciers inoxydables au carbone, soudage de tuyauterie de faible épaisseur (jusqu'à 3mm).

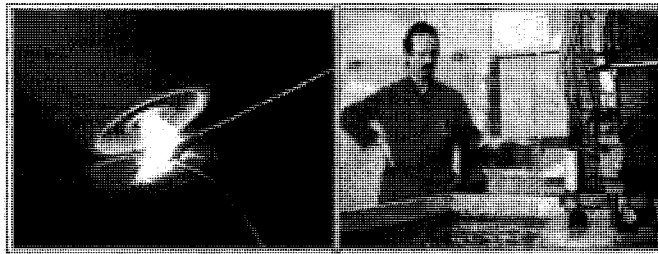


Figure.7. Soudure et coupage.

La métallurgie : fonte de ferraille, préparation d'alliages, fragmentation de gisements miniers et extraction sélective de métaux.

La déposition par plasma : les procédés physiques, comme le traitement thermochimique ionique (TTI, par exemple la nitruration ionique) ou le dépôt physique en phase vapeur d'un matériau à l'état solide (PVDR) ; les procédés chimiques, comme le dépôt en phase vapeur assisté par plasma (PACVD), la gravure ou érosion chimique ou encore la projection par plasma que nous verrons plus en détail.

2.1.4.2. La projection de matériaux par plasma

Les réacteurs de projection par plasma, servent à réaliser des revêtements ou à fabriquer des produits solides plus ou moins denses, finis ou semi-finis, sous formes d'une ou plusieurs couches (plaques, rubans, flocons...). Les produits de départ sont de taille réduite : poudres, solutions, suspension...

Dans le cas qui nous intéresse, en pénétrant dans le plasma les particules solides sont fondues, surchauffées et accélérées vers le substrat. La majorité des particules doivent atteindre le substrat sous forme liquide à des vitesses élevées (quelques centaines de mètres par seconde). Lorsqu'elles frappent le substrat, les particules en fusion s'écrasent et se solidifient; ainsi le dépôt se forme par l'accumulation des particules projetées les unes sur

les autres. Ainsi, comme expliqué par la Figure.8, la déposition comprend la fusion des particules, leur accélération et leur trajectoire, puis l'écrasement des particules encore liquides sur le substrat.

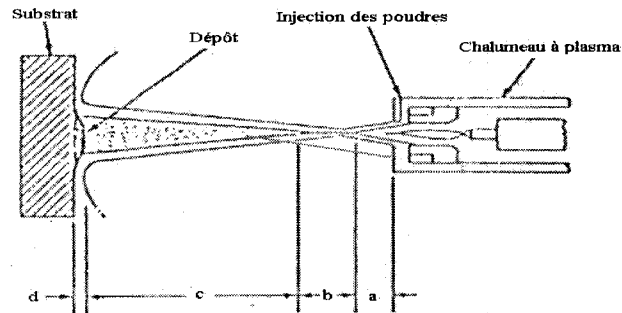


Figure.8. Les différentes phases de la projection par un chalumeau à plasma.

- a : fonte des particules
- b : accélération des particules
- c : vol des particules
- d : écrasement sur le substrat

Pour que ces étapes se déroulent avec succès. Il faut que les particules soient enveloppées par le plasma et portées à une température telle qu'elles atteignent le substrat sous forme liquide et avec une énergie cinétique non nulle. D'un autre côté, ces particules ne doivent pas être vaporisées ou réagir chimiquement avec le plasma. Ces conditions peuvent être - comme nous le verrons en détail lors de la description du dispositif expérimental- contrôlées par les paramètres suivants :

- les caractéristiques du jet de plasma
- le matériau projeté
- le système d'alimentation
- le substrat (matériau et préparation)
- la configuration géométrique du chalumeau
- l'environnement

Signalons par ailleurs, que dans la plus part des procédés industriels de projection par plasma, les matériaux de départ sont sous forme de poudres (procédés secs). Cependant, comme nous le développerons dans le paragraphe qui suivra, l'alimentation peut se présenter sous forme d'une suspension de poudre. Il s'agit justement du procédé utilisé lors de ce projet.

2.1.4.3. Les procédés de projection de suspension par plasma :

Ce procédé, appelé couramment SPS (Suspension Plasma Spraying), diffère de la déposition classique, sèche, par le fait qu'il procède avec un matériau biphasique comme matériau de départ. Le fluide comprend une phase solide dispersée –matériau à déposer – en suspension dans une phase liquide continue. Cette suspension biphasée est injectée directement dans le plasma sous forme de fines gouttelettes, obtenues par atomisation.

Ces microgouttelettes qui contiennent à la fois la phase dispersée et la phase dispersante, vont subir lors du traitement dans le plasma les modifications suivantes :

- évaporation du solvant
- agglomération des particules solides (frittage flash)
- fusion des particules
- éventuelles réactions en vol, ou évaporation
- solidification (sur un substrat pour notre cas)

L'intérêt d'une telle technique est qu'elle permet un meilleur maintien des poudres se trouvant dans une même gouttelette, contrairement au procédé sec qui conduit à une grande dispersion des particules dans le réacteur et à un moindre contrôle géométrique de la déposition sur des substrats de taille réduite.

De plus, il est toujours possible d'ajouter de manière homogène d'autres réactifs ou précurseurs solubles dans le dispersant choisi.

2.1.5. Les procédés de projection par plasma et la porosité obtenue

Les procédés de projection par plasma consistent à utiliser une torche à plasma (électrons induits à de hautes fréquences dans notre cas) pour chauffer et/ou transformer un produit de départ et le projeter sur un substrat refroidi sous la forme d'un revêtement solide solidaire d'un substrat.

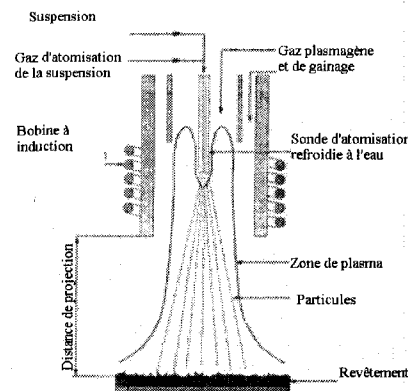


Figure.9. Schéma simplifié du procédé de projection de suspension par plasma H.F.

Ces revêtements servent majoritairement de protection pour des pièces semi finies ou de pièces de forme selon l'épaisseur du dépôt. La Figure.9 schématise le principe du procédé.

Dans notre cas, le produit à traiter est une suspension. Le recours à une suspension permet un meilleur contrôle du revêtement et un choix plus vaste de réactifs et de précurseurs.

Tableau.1. Quelques valeurs caractéristiques de porosité pour des revêtements réalisés par plasma.

Matériau	Porosité atteinte	Remarques	Auteurs
Ni	de 7.7 à 11.1%		Ghafouri-Azar, R.; Mostaghimi, J.; Chandra, S.; Charmchi, M [23]
Wc-Co	< 20 %		Ban, Z. -.; Shaw, L. L [5]
Al	<13%		Chow, R.; Decker, T. A.; Gansert, R. V.; Gansert, D.; Lee, D . [12]
YSZ	11-12%		Vassen, R.; Traeger, F.; Stover, D.[56]
Al ₂ O ₃	24%	après lixiviation d'Al	Chraska, P.; Brozek, V.; Kolman, B. J.; Ilavsky, J.; Neufuss, K.; Dubsy, J.; Volenik, K. [13]
Ni	<15%		Xue, M.; Mostaghimi, J.; Chandra, S. [60]
TiO ₂	7.5-15%		Chwa, S. O.; Klein, D.; Coddet, C.; Bertrand, G.; Liao, H.; Toma, F. L.; Ohmori, A. [15]

Différents paramètres opérationnels relatifs à la génération du plasma, aux conditions de projection et aux réactifs influent directement sur la morphologie du substrat. Cependant, la majeure partie des travaux portant sur cette porosité « initiale » ne fait référence qu'à des porosités faibles dépassant rarement les 15%, comme le montrent les exemples du tableau. Le pourcentage de porosité représente le pourcentage de volume d'interstices par rapport au volume total de la pièce considérée.

À l'exception d'une diminution de conductivité recherchée pour les barrières thermiques [23], cette porosité est généralement indésirable et peut être due à divers phénomènes. Les

interstices créés peuvent être classés en microporosité (majoritairement relié au procédé lui-même) et macroporosité.

Les procédés de projection produisent dans tous les cas une certaine porosité, aussi faible soit elle. Les sources de porosité qui incombent uniquement au procédé de projection sont essentiellement les suivantes [60] :

- incurvation des particules sous l'effet du stress thermique
- interstices non comblés
- gouttelettes secondaires formées lors de la désintégration des particules incidentes liquides
- particules non fondues
- emprisonnement de gaz
- écoulement de liquide au-delà des particules déjà solidifiées
- présence d'une couche d'oxyde sur les couches préformées.

La microstructure des dépôts projetés par plasma comprend essentiellement deux types de vides d'anisotropies différentes : des pores inter-lamellaires et des craquelures intra-lamellaires. Cette classification ne tient pas compte de la porosité contenue dans le matériau métallique lui-même [25].

2.2. Les piles à combustible

Découvertes en 1839, les piles à combustible suscitent depuis les années 1990 un intérêt accru qui va de paire avec une prise de position de diverses instances en faveur de l'hydrogène, le combustible du futur. Désormais, de nombreuses entreprises développent des piles ou leurs composants; des salons tournant autour de la pile et de l'hydrogène sont organisés régulièrement; les centres de recherche, universités et gouvernements s'impliquent dans les projets de recherche et développement "piles à combustible" et enfin, des programmes sont mis en place pour les tester dans des applications quotidiennes: des bus à pile apparaissent dans les rues Européennes (30 sont prévus dans le programme CUTE) : depuis le premier lancé dans les rues de Madrid en mai 2003, d'autres sont apparus notamment à Stuttgart, Hambourg, Barcelone, Porto, Stockholm, et pour finir Londres en Juin 2004. D'autres véhicules circulent ou vont circuler dans des universités américaines et au Japon. Des piles sont installées en Allemagne pour tester les applications résidentielles. Des fabricants d'ordinateurs ont annoncé les premiers portables avec pile pour 2004-2005. Le matériau (dépôt de Nickel poreux) dont il est question dans ce projet, est destiné à trouver une application dans les composants des piles à combustibles. Les prochains paragraphes sont une description ciblée des piles à combustibles solide (SOFC).

2.2.1. Principe de la pile à combustible

Une pile à combustible (voir Figure.10) permet de convertir directement de l'énergie chimique en énergie électrique. On peut ainsi obtenir du courant aussi longtemps qu'on alimente en combustible (gazeux). Une cellule élémentaire est constituée de 3 éléments: deux électrodes et un électrolyte. Les deux électrodes –au niveau desquelles se tiennent les conversions redox -sont séparées par l'électrolyte. A l'anode, on amène le combustible (le plus souvent de l'hydrogène, parfois du méthanol). La cathode est alimentée en oxygène (ou plus simplement en air, enrichi ou non en oxygène).L'électrolyte permet la circulation des ions (un seul type) mais non des électrons entre les deux électrodes.

Les catalyseurs permettent les demi-réactions Redox à chaque pôle.

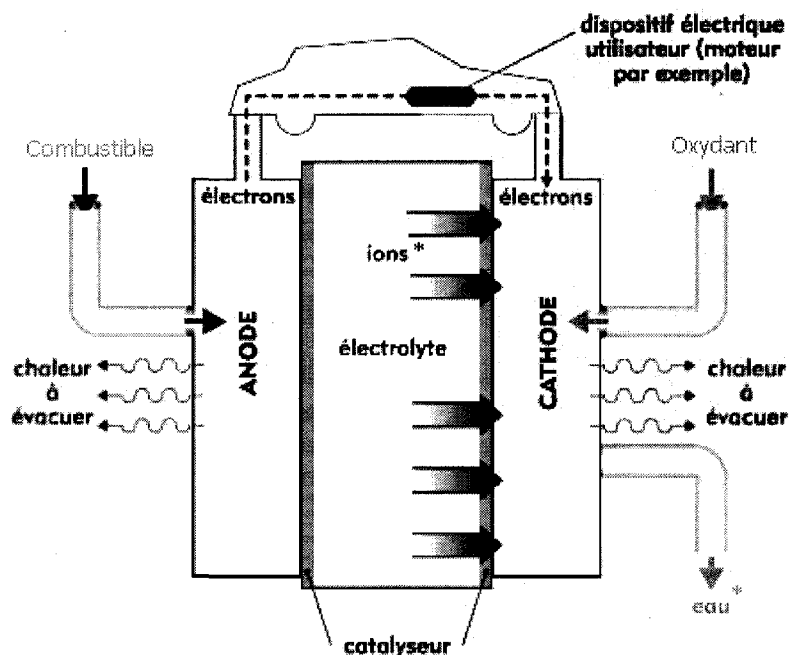


Figure.10. Schéma simplifié du principe de fonctionnement d'une pile à combustible.

* ions : le sens de circulation des ions se fait dans un sens ou dans l'autre selon la nature de l'électrolyte.

* eau : le produit de réaction des ions néoformés peut être autre que l'eau dépendamment de entités mises en jeu.

Les différents types de piles à combustible

On compte actuellement 6 types de pile à combustible dont les principales caractéristiques sont résumées dans le Tableau.2 :

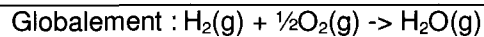
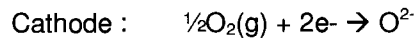
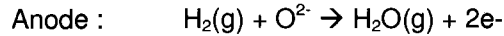
Tableau.2. Résumé des principales caractéristiques des piles à combustible.

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

2.2.2. Les piles à combustibles à oxyde solide ou SOFC

Les piles SOFC (Solid Oxide Fuel Cell) fonctionnent à des températures très élevées comprises entre 700 et 1000 °C.

De façon simplifiée, les réactions mises en jeu au sein des SOFC sont les suivantes :



Les piles SOFC ont un électrolyte solide de type céramique, le plus souvent, il s'agit de zirconne stabilisée à l'yttrium (YSZ). A température élevée (entre 800 et 1000 °C), l'électrolyte conduit les ions O^{2-} de la cathode, où ils sont produits, vers l'anode.

L'anode est très souvent un cermet (céramique métallique) à base de nickel dispersé sur de la zirconne stabilisée. A la cathode, le catalyseur est un système d'oxydes de structure pérovskite à base de terre rare et d'un métal de transition. Les structures de ces piles varient entre conceptions planes, monolithiques et tubulaires. Le dihydrogène utilisé peut être fourni directement ou à la suite d'une étape de reformage (interne ou externe) à partir d'hydrocarbures comme le méthane.

Les piles SOFC qui nous intéressent, et qui sont fabriquées et testées au sein du CREPE, sont de géométrie plane. Ces cellules sont des pastilles de quelques centimètres de diamètre, où les compartiments se superposent (anode, cathode, électrolyte...). L'un des atouts majeurs de la technique que nous utiliserons est le fait de pouvoir déposer directement un composant sur la future cellule SOFC.

2.2.3. Intérêt du Nickel pour les piles SOFC.

Le nickel sert de catalyseur dans les piles à combustibles SOFC. D'une part, il entre dans la composition de l'anode (composite nickel-zirconne de la famille de cermets) en tant que catalyseur ($\text{H}_2 + \text{O}^{2-} \Rightarrow \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^-$), et conducteur électronique. D'autre part, c'est le catalyseur de vaporeformage ($\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{CO} + 3 \text{H}_2$) le plus employé du fait de son excellent rapport coût/efficacité.

Le cermet nickel/ zirconne (Ni/YSZ) est actuellement, le matériau par excellence pour anodes. Le Nickel est en effet l'un des rares métaux qui puisse résister aux conditions opératoires des SOFC: conditions réductrices et températures de 1000 °C. Il est envisageable d'employer du cobalt ou des métaux nobles, mais quand on tient compte de la volatilité, de la stabilité chimique, de l'activité catalytique et du coût, le nickel s'avère être le meilleur choix. La zirconne stabilisée par de l'yttrine consolide les particules de nickel, réduit les possibilités de frittage et améliore les propriétés thermiques de l'anode. Enfin dans la structure des cermets, la porosité est extrêmement importante, pour la diffusion gazeuse dans un sens (l'hydrogène) ou dans l'autre (l'eau) par rapport aux sites actifs de l'électrode. Pour des fins de recherche, le nickel peut être étudié seul pour pouvoir évaluer les propriétés liées à la géométrie des matériaux fabriqués.

Au cours de ce projet, nous avons pu évaluer la possibilité d'augmenter la porosité d'un dépôt de nickel préparé par projection de suspension au plasma. Ce dépôt serait destiné aux matériaux pour anode SOFC ou pour l'étape de reformage.

2.2.4. La déposition par plasmas de matériaux pour piles à combustibles

Mise à part la production de matériaux de base hautement purs et spécialisés pouvant entrer dans la composition des piles à combustibles, la technologie des plasmas permet de déposer des matériaux même réfractaires sous la forme de films minces ou de couches multiples superposées, à partir de produits purs ou de précurseurs. Ce qui représente une possibilité fort intéressante pour les structures planaires (dépôt direct et fixation des différents composés d'une pile) des piles SOFC, notamment celles conçues au sein du CREPE. L'atmosphère et les autres paramètres contrôlés d'un réacteur à plasma permettent de fixer par exemple l'oxydation, la réduction et la géométrie des produits finis. Enfin, sur un plan environnemental cette technologie est très peu polluante et ne génère pas de rejets liquides, ce qui rejoint les politiques « vertes » de développement durable des piles à combustibles.

2.3. La préparation de métaux poreux

2.3.1. Les métaux poreux

Le terme « mousse métallique » est quelques fois employé à tort pour désigner certains types de matériaux, pour cela il faut différencier :

1-métal cellulaire : le terme le plus général qui se réfère à une forme métallique, les cellules sont remplies d'air.

2-Métal poreux : une sous classe de métaux cellulaire où les interstices ont une forme particulière. Les pores sont de forme ronde et isolés les uns des autres

3-Mousse métallique (solide) : une sous classe de métaux cellulaires, qui sont produits à partir de mousses métalliques liquides. La morphologie est très particulière : cellules fermées de forme ronde ou polyédrique et sont séparées par des parois fines.

4-Éponge métallique : métal cellulaire avec des vides interconnectés. (porosité ouverte)

2.3.2. Les procédés industriels de préparation de métaux poreux

Les mousses et les matériaux hautement poreux offrent des combinaisons intéressantes de propriétés physiques et mécaniques comme une haute rigidité combinée à une faible densité de masse, ou une haute perméabilité de gaz combinée à une importante conductivité thermique. Ces structures cellulaires sont fréquemment rencontrées dans la nature (os, bois) et dans les produits synthétiques (polymères). Les métaux cellulaires sont moins connus mais leurs caractéristiques novatrices les prédisposent à un grand nombre d'applications inédites. Pour un procédé industriel donné, le métal cellulaire fabriqué se caractérise par une composition chimique et une morphologie. La morphologie comprend le type de porosité (fermée/ouverte), les dimensions des pores, la quantité et la distribution des pores.

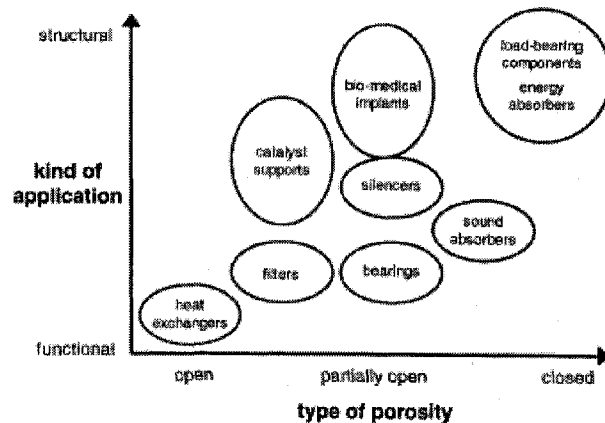


Figure.11. Les applications des métaux cellulaires selon le type de porosité d'après Banhart J.[6]

La plupart des applications de ces mousses ou métaux cellulaires impliquent qu'un fluide puisse circuler entre les cellules créées au sein du métal. Divers degrés d'ouvertures sont requis selon l'application visée allant du « hautement ouvert » au « quasi fermé ». Une deuxième classification des métaux cellulaires en découle et sépare les applications fonctionnelles des applications structurales (Figure.11). Les applications structurales font essentiellement appel à la légèreté du matériau (Exemple: applications automobiles et aérospatiales) alors que les applications fonctionnelles (Exemple : électrodes pour batteries, support de catalyseur, contrôle acoustique) s'intéressent aussi aux autres propriétés physiques et chimiques des produits.

La fabrication de métaux poreux se base sur la création de vides par l'utilisation de moules, de charges ou d'agents gonflants. Si on se base sur l'état de la matière première métallique, nous obtenons le classement des procédés industriels les plus fréquents selon le schéma proposé dans la Figure.12 .

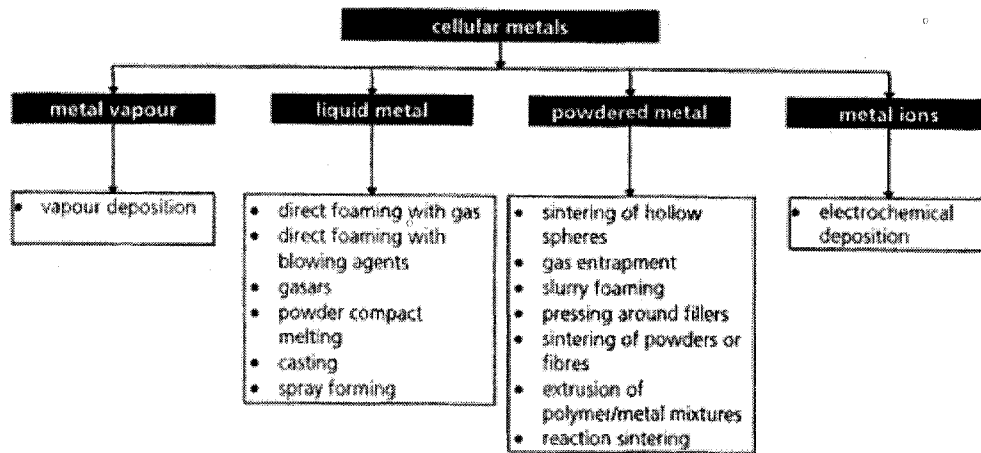


Figure.12. Les principales familles de procédés de fabrication de pièces de forme de métaux poreux d'après Banhart J. [6]

Il est important de souligner que ces méthodes permettent d'obtenir des pièces de formes de dimensions importantes et non des revêtements. Lors de ce projet certaines de ces méthodes vont être utilisées pour fabriquer des revêtements métalliques poreux en appliquant un procédé de projection de suspension par plasma Hautes Fréquences H.F.

Les méthodes qui peuvent présenter un intérêt pour notre procédé vont être retenues et sont détaillées dans les paragraphes suivants.

En respectant la classification donnée dans la figure 2, on distingue les procédés industriels ou expérimentaux suivants :

2.3.3. Méthodes liquides : utilisation d'agents d'expansion et spray forming

Le métal fondu devient cellulaire soit par la formation directe de mousse soit en passant par une mousse polymère ou un moule solide. Une autre voie est l'utilisation des mélanges compactés de poudres métalliques et d'agents gonflants.

Lors de l'utilisation d'un agent gonflant, celui-ci se dégrade thermiquement et dégage des gaz qui restent emprisonnés dans le métal jusqu'à sa solidification. Ces adjuvants peuvent être des hydrures comme TiH_2 ou ZnH_2 [22], des carbonates $SrCO_3$ ou $CaCO_3$ ou $BaCO_3$, un mélange carbone+métal+ SiO_2 (dégagement de CO_2) [6]. Pour les exemples cités, l'utilisation d'agent de viscosité pour épaissir le métal fondu est indispensable. L'addition d'un polymère et d'un autre composé organique thermiquement dégradable est aussi envisageable.

Le spray forming est également une méthode «liquide » qui permet de transformer divers métaux et alliages. La coulée métallique est atomisée en continu sous la forme de gouttelettes accélérées. Un dépôt dense croit par collection de ces gouttes sur un substrat.

Si des composés dégradables ou réactifs sont atomisés en même temps que le métal, ils peuvent générer une porosité dans le dépôt [33].

2.3.4. Méthodes solides : addition de charge et utilisation de sphères creuses

Ces méthodes utilisent des mélanges de poudres métalliques, d'agents d'expansion et d'autres réactifs.

Une première méthode consiste à consolider les poudres métalliques par frittage thermique ou par pressage autour d'un squelette de réactifs solides. Le produit semi-fini ainsi obtenu est traité dans une deuxième étape du procédé pour ne garder que la structure métallique.

La deuxième option est de fritter des poudres métalliques sphériques, et une manière de favoriser la porosité du matériau est d'utiliser des sphères vides.

Divers procédés peuvent produire de façon plus ou moins contrôlée des sphères métalliques creuses comme dans les procédés de Spray Drying [8] et les procédés de préparation de poudres par plasma thermique H.F. [31]. Ces phénomènes ne sont pas parfaitement expliqués mais sont fréquents pour les procédés de projection aux plasmas.

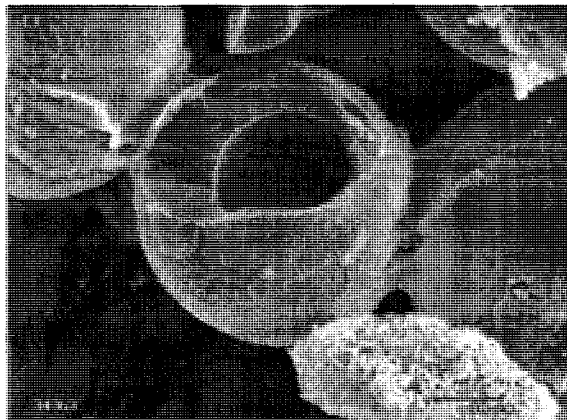


Figure.13. Micrographie de sphères creuses frittées obtenues par plasma H.F. D'après Károly Z. [32]

Les méthodes citées plus haut et appliquées à des procédés industriels de production de pièces de forme produisent des porosités très élevées, jusqu'à 90%, d'où l'appellation « mousses métalliques ». L'objectif principal de cette recherche est de réaliser des revêtements poreux et de dépasser initialement une porosité totale de 20% de manière contrôlée et idéalement d'approcher les valeurs obtenues par d'autres procédés industriels pour des pièces de dimensions importantes (de 70 à 90%).

2.4. Méthodes d'analyse de la porosité dans les métaux poreux

Parmi les caractéristiques mécaniques et physiques qu'un matériau poreux peut présenter, on s'intéresse à la porosité. Les méthodes les plus utilisées peuvent être classées en méthodes destructives et non destructives.

2.4.1. Méthodes non destructives de caractérisation

2.4.1.1. Mesures de densité

La densité totale d'un échantillon peut être estimée par une pesée et une mesure d'Archimède du volume total. : Exemple ISO 2738, EN 623 et ASTM B765-03. Si l'échantillon contient des pores ouverts à sa surface, l'infiltration du liquide utilisé pour la pesée d'Archimède peut être évitée grâce au revêtement de la surface (une pellicule de silicone par exemple).

2.4.1.2. Radiographie aux rayons X et radioscopie :

Dérivée du domaine médical, la radioscopie permet l'obtention d'images en temps réel. Ces images peuvent être ensuite numérisées et traitées aux moyens de techniques désormais classiques de traitement d'image. Le principe de la méthode repose sur une amplification de luminance.

Les photons X transmis par l'objet traversé sont convertis en photons du visible puis récupérés sur une photocathode et convertis en électrons. La manipulation de ces électrons conduit à une image inversée et fortement lumineuse qui doit être traitée numériquement. Cette méthode a de faibles performances en rendement et en définition d'image.

2.4.1.3. Tomographie :

La tomographie par absorption de rayons X est une technique non destructive qui permet la reconstruction d'images « en coupe » d'un objet à trois dimensions. Son principe repose sur l'analyse multidirectionnelle de l'interaction d'un faisceau de rayons X avec la matière, par enregistrement par des détecteurs du rayonnement transmis après traversée d'un objet.

À l'aide de ces données, une image numérique est calculée et reconstruite mathématiquement en niveaux de gris ou de couleurs dont chacun traduit point par point le coefficient d'atténuation local du faisceau incident. Celui-ci après calibration et étalonnage peut être traduit en échelle de densité.

La tomographie à rayons X permet donc d'accéder au cœur de la matière pour en apprécier les variations d'absorptions radiologiques et les différences de composition.

Elle permet également de localiser très finement toute hétérogénéité, singularité, vide ou inclusion présents dans un objet, ainsi que de vérifier l'assemblage et le positionnement des ensembles mécaniques complexes.

Les performances spatiales de la méthode vont de 40 μm à 1.4 mm pour les appareillages à haute énergie.

2.4.1.4. Mesures acoustiques :

Elles consistent en la mesure de l'absorption d'ondes sonores par la pièce poreuse. Pour les pores fermés, cette mesure dépend de l'orientation de l'échantillon.

2.4.1.5. Porosimétrie et perméamétrie :

Ces méthodes s'intéressent à la porosité ouverte et l'évaluation de la porosité fermée nécessite l'observation de coupes de l'échantillon.

Porosimétrie au mercure* : On évalue l'intrusion et l'extrusion d'un volume de Mercure dans les interstices de l'échantillon sous pression. Le volume et la pression à appliquer dépendent de la taille moyenne des pores, et les pores dépassant les quelques centaines de microns ne sont pas détectables.

* Cette méthode ne nécessite pas une destruction des échantillons analysés, mais l'imprégnation est contaminée les échantillons.

La pycnométrie à hélium permet, par l'intrusion d'hélium dans la porosité ouverte, de mesurer le volume du squelette solide (matière + porosité fermée) et donc, à partir de la masse, de remonter à la valeur de la porosité fermée.

Techniques BET d'absorption de gaz : La caractérisation s'étend jusqu'à l'échelle atomique et fournit une estimation de la surface interne totale d'un échantillon.

Perméamétrie : Elle étudie la perméabilité de l'échantillon au passage d'un liquide ou d'un gaz. La perte de charge à travers l'échantillon est mesurée. La perméabilité et le coefficient de friction peuvent être utilisés comme indicateurs de porosité pour une surface donnée.

Il existe d'autres méthodes non destructives pour mesurer la porosité ou la densité des métaux cellulaires comme les mesures d'impédances électriques à fréquences multiples (courant de Foucault), des mesures de conductivité thermique et électrique ou d'analyse vibrationnelle. D'autres techniques de caractérisation sont moins fréquentes comme l'imagerie ultrasonore, la spectroscopie de diffusion d'ondes et le balayage aux petits angles réduit de neutrons ou de rayons X.

2.4.2. Méthodes destructives de caractérisation

2.4.2.1. Métallographie :

La mesure par coupe micrographique consiste à effectuer au microscope l'examen d'une coupe pratiquée dans la couche et le métal support. La coupe micrographique est une méthode délicate et de mise en œuvre assez longue. L'échantillon est enrobé dans une résine polymérisable à chaud ou à température ordinaire. Le polissage est effectué sur la coupe perpendiculaire à la surface du dépôt à mesurer. Un polissage soigné est effectué à l'aide de papiers abrasifs suivant des techniques adéquates. La préparation délicate des échantillons est la principale contrainte de cette méthode. On peut ensuite déterminer la taille et la distribution des pores en utilisant des logiciels d'analyse d'image classiques.

Certains échantillons nécessiteront des colorations supplémentaires ou des traitements d'images manuels pour permettre l'analyse d'image finale. Les résultats obtenus ne sont pas forcément représentatifs de tout l'échantillon étant donné que la porosité est distribuée dans l'espace de façon aléatoire. Ces résultats doivent donc être accompagnés d'une interprétation rigoureuse.

3. OBJECTIFS ET METHODOLOGIE

L'objectif principal est de synthétiser par plasma H.F et de caractériser des revêtements à base de nickel présentant une porosité très élevée. Ces matériaux peuvent trouver des applications dans le domaine de la catalyse, des barrières thermiques, des applications acoustiques, du traitement des eaux, de l'énergie. Dans les laboratoires du Centre de Recherche en Énergie, Plasma et Electrochimie, les recherches sont essentiellement axées sur les piles à combustibles à électrolyte solide SOFC. Pour les piles planaires, le nickel est le composant majeur du reformeur qui doit être perméable aux fluides.

Comme objectifs spécifiques on se propose essentiellement de :

- Synthétiser et caractériser un revêtement de nickel à haute porosité en utilisant des adjuvants agissant sur la porosité en vol. On emploiera également des agents de remplissage qui peuvent être éliminés grâce un traitement post-déposition. Les techniques de générations de porosité en vol et post-déposition pourront être par la suite combinées.
- Analyser le procédé appliqué : en établissant une cartographie des paramètres reliés à la synthèse du revêtement de nickel et en essayant de comprendre les phénomènes importants impliqués dans la création de porosité dans les revêtements réalisés par plasma HF.

Les chapitres précédents ont démontré la possibilité de contrôler les propriétés des revêtements produits par des procédés de projection et les techniques généralement utilisées pour le contrôle de la porosité des produits métalliques dans l'industrie.

Un des objectifs principaux du CREPE sur les Piles à Électrolyte Solide (dans le cadre du projet du Groupe de Recherches Appliquées aux Piles à Electrolyte Solide) est de concevoir et de fabriquer une pile de type SOFC planaire fonctionnant à basse température en développant un procédé de déposition par plasma inductif. La déposition par plasma est choisie parce que cette technologie permet, entre autres, d'éliminer la diffusion des éléments sur les interfaces des composants d'une pile SOFC préparée par des procédés classiques, comme le «screen-printing» suivi ou le frittage.

Pour pouvoir concevoir la pile en entier en continue, il faut également pouvoir préparer des matériaux de forme ayant des propriétés très variées dont la porosité élevée pour le reformeur. Il faut donc arriver à :

- Choisir la composition de la matière première à utiliser qui sera compatible avec le procédé appliqué
- Élaborer la procédure détaillée de fabrication d'un tel matériau;
- Comprendre et optimiser le procédé de déposition par plasma pour obtenir un dépôt poreux et homogène

À partir des informations obtenues à l'aide de tests préliminaires et de résultats présentés précédemment, une stratégie a été proposée pour atteindre les objectifs du projet. Pour ce faire les questions suivantes ont été adressées :

Quelle composition de suspension utiliser ?

Quel paramètre influence le plus la porosité du dépôt métallique?

Quel est l'effet de l'utilisation d'adjuvants divers sur la porosité des produits projetés?

4. LA PRÉPARATION DE LA SUSPENSION

Les paramètres qui peuvent influencer la morphologie des produits finis dans les procédés de projection thermique sont très nombreux [35]. Dans le cas du recours à une suspension, on doit notamment tenir compte des paramètres qui se rapportent à la suspension elle-même : composition, propriétés physiques et chimiques, stabilité... Pour garantir une reproductibilité et une interprétation rigoureuse des résultats expérimentaux, la composition de la suspension doit être parfaitement contrôlée avant de passer à l'injection dans le plasma.

La théorie et l'expérience montrent que les paramètres à considérer dans le cas d'une suspension solide/liquide à injecter dans le plasma sont essentiellement les suivants :

- la stabilité à la sédimentation
- la réponse au système de pompage choisi
- l'atomisation

4.1. Le phénomène de sédimentation

Afin de garantir l'homogénéité de la suspension, la formulation doit rester stable pendant le temps d'opération. La théorie de la sédimentation des solides fins dans un liquide, qui obéit à la loi de Stokes, montre que la vitesse de chute d'une particule est proportionnelle à la différence de masse volumique entre le solide et le liquide et au carré de la dimension de la particule. Cette vitesse V s'écrit comme suit pour des particules sphériques [24]:

$$V = \frac{2 a^2}{9 \eta} \left(\frac{\rho_p}{\rho} - 1 \right) F$$

V : vitesse de la particule

a : rayon de la sphère solide

F : somme des forces de longue portée, si la particule est uniquement soumise aux forces de gravité $F = \rho \cdot g$

η : viscosité dynamique du fluide

ρ : masse volumique du fluide

ρ_p : masse volumique du solide dispersé

Pour une suspension concentrée, la vitesse moyenne de sédimentation est de la forme suivante selon Ekdawi et Hunter [17]:

$$V = V_0 \left[1 - \frac{\Phi}{\rho} \right]^{k_1 \rho}$$

V : vitesse moyenne

V_0 : vitesse de sédimentation d'une particule isolée

Φ : ratio volumique du solide (particules sphériques)

p, k_1 : constantes dépendantes du système choisi

Cette équation sous-entend une suspension macroscopiquement homogène ; en effet, dans une suspension hétérogène, le mouvement brownien ne peut plus être négligé et il crée des flux supplémentaires de particules qui favorisent la sédimentation.

Donc la stabilité de la suspension est fonction de la viscosité de la phase dispersante, des densités liquide et solide, et du ratio de solide dispersé.

4.2. La stabilité de la suspension

Une suspension est une dispersion de solides de taille supérieure à $1\mu\text{m}$ dans un liquide, si la taille est inférieure $1\mu\text{m}$ on parlera de dispersion colloïdale. Dans ce cas, la stabilité relève de la physico-chimie alors que dans le premier cas il s'agit de génie des procédés. En réalité aucune dispersion n'est réellement stable : elle est soit instable soit métastable. Pour garantir une métastabilité de la suspension, il faut minimiser et ralentir la dégradation de la suspension préparée.

Les causes d'instabilité sont les suivantes :

- L'énergie de gravitation : elle peut être contrôlée surtout par la composition de la suspension et la taille des particules dispersées et elle est minimisée en empêchant les particules de s'agréger.
- L'énergie d'interface : qui augmente avec le rapetissement du solide dispersé. Une des alternatives est l'utilisation de tensio-actifs qui réduisent l'énergie de surface [14].

En pratique pour maintenir la métastabilité de la suspension deux cas sont à envisager :

a- Si les particules sont relativement grosses ($10\text{nm} < r < 1000\text{nm}$) les forces d'attraction à distance dues aux forces de Vander Waals sont importantes et tendent à coller les particules à chaque collision.

Dans l'eau, à faible force ionique, les répulsions dues aux couches ioniques qui entourent les particules sont efficaces. On obtient donc une bonne métastabilité dès que ces couches ioniques contiennent suffisamment d'ions, par exemple dans les conditions de pH où la charge de surface est élevée. Dans l'eau salée ou dans des huiles, on peut utiliser les répulsions dues à des couches de macromolécules adsorbées. On obtient une bonne métastabilité dès que ces couches contiennent suffisamment de macromolécules (saturation de l'adsorption) et qu'elles sont bien gonflées par le solvant.

b- Si les particules sont très petites ($R < 10\text{nm}$), les attractions de Van der Waals sont négligeables, et pour contrer les répulsions à distance on régule le pH ou on utilise des additifs. On peut aussi parfaitement faire confiance à l'agitation mécanique ou thermique pour disperser les particules.

4.3. La viscosité de la suspension

En ce qui concerne le comportement rhéologique des suspensions, pour une dispersion concentrée en solide la viscosité apparente du fluide η^* est égale à :

$$\eta^* = \eta(1 + 2.5\Phi + b\Phi^2 + c\Phi^3) \text{ (Jones et al., 1991)}$$

Cette relation est valable jusqu'à des ratios volumiques de $\Phi=18\%$, pour des particules sphériques et pour une grande gamme de nombre de Péclet. Dans le cas d'un nombre de Péclet réduit, donc une suspension non soumise à des cisaillements, on peut simplifier cette expression en utilisant des constantes empiriques :

$$\eta^* = \eta(1 + 2.5\Phi + 6.2\Phi^2) \text{ (Batchelor, 1977)}$$

Pour atteindre des concentrations en solide élevées tout en maintenant une viscosité convenable pour le process de la matière première il faut :

- Utiliser des solides de faible dimension
- Maintenir la suspension du solide et la fluidité par agitation

4.4. La Composition de la suspension

4.4.1. La composition de la phase dispersante

Pour les suspensions de nickel, la littérature montre que des solvants aqueux [51] aussi bien qu'organiques peuvent être utilisés. Parmi les solvants organiques couramment utilisés, on citera l'éthanol et le terpinéol. L'utilisation de l'eau est à proscrire pour deux raisons : la faible quantité de solide qu'on peut y suspendre sans ajout d'additifs et l'énergie d'évaporation élevée qui consomme une grande quantité de chaleur apportée par le plasma et destinée au traitement du métal.

En effet, pour un plasma à induction la puissance transférée au plasma est d'environ 50%. Sur ces 50%, un maximum de 20% est transféré à la charge (de manière efficace) (Synthèse et déposition par plasma H.F. de poudres Al-Ni-Mo / Frédéric Bérubé Thèse de doctorat, université de Sherbrooke). Donc sur une puissance électrique de 48kW, un maximum de 4.8 kW est exploitable pour l'évaporation des solvants, l'agglomération et la fonte des particules. Le calcul de la puissance consommée dans le plasma du fait de la présence des solvants se calcule comme suit en négligeant la surchauffe de la vapeur et sans tenir compte de la décomposition thermique:

$$P_{\text{solvants}} = m_{\text{slv}} (C_p(\text{liquide})(\Delta T) + L_{\text{vap}} + C_p(\text{vapeur})(\Delta T))$$

P_{solvants} : puissance nécessaire pour évaporer le solvant (kW)

Mslv : débit massique de solvant (Kg/s)

Cp : Capacité calorifique du solvant (liquide ou vapeur)

Lvap : Chaleur latente de vaporisation

$\Delta 1T$: température ambiante- température d'évaporation

$\Delta 2T$: température ambiante- température d'évaporation

Tableau.3. Propriétés énergétiques des solvants considérés

	T vap (°C)	Cp (J/g K)	Cp ΔT (J/g)	Lvap (Kj/mol)
Glycérol	290,00	2,38	630,70	61,00
Méthanol	64,60	2,53	670,45	35,21
Eau	100,00	4,18	1107,70	40,65

Les alcools et les Glycols sont des milieux solvants polaires qui ont la propriété d'être de bon dispersants. La vitesse de sédimentation étant inversement proportionnelle à la masse volumique et la viscosité du liquide dispersant, le glycérol est un bon choix.

La matière principale à traiter est du nickel pulvérulent micrométrique. La plupart des méthodes de mise en forme de métaux et de céramiques se basent sur la préparation de barbotines stables, bien dispersées et à forte charge solide [37]. La stabilité de la suspension est atteinte quand les particules sont maintenues séparées les unes des autres au sein du médium liquide. La rhéologie de la suspension constitue un bon indicateur de la stabilité d'une suspension.

Le glycérol est retenu pour ses propriétés dispersantes, et pour rendre la manipulation plus facile (atomisation et pompage), la viscosité de la suspension doit être réduite en ajoutant un solvant plus fluide, le méthanol. Une série d'expériences a été menée pour choisir le ratio optimal de Glycérol/Méthanol à utiliser.

La viscosité de la suspension doit être assez élevée pour transporter un grand volume de solide mais d'une valeur raisonnable pour le plasma utilisé. Pour un plasma Argon-Hydrogène à très faible teneur en Hydrogène de 5000 K à 10 000 K la viscosité est de l'ordre de 10^{-4} Pa.s [49]. Même si la suspension devient plus fluide en s'échauffant, il faut veiller à garder une viscosité la moins élevée possible pour que l'injection de la suspension de travail ne soit pas très intrusive au plasma.

La Figure.14 montre qu'en dessous d'un ratio 2/5 de glycérol nous obtenons une viscosité intéressante et qui ne varie que très légèrement en diluant la suspension au méthanol ou en la concentrant en solide.

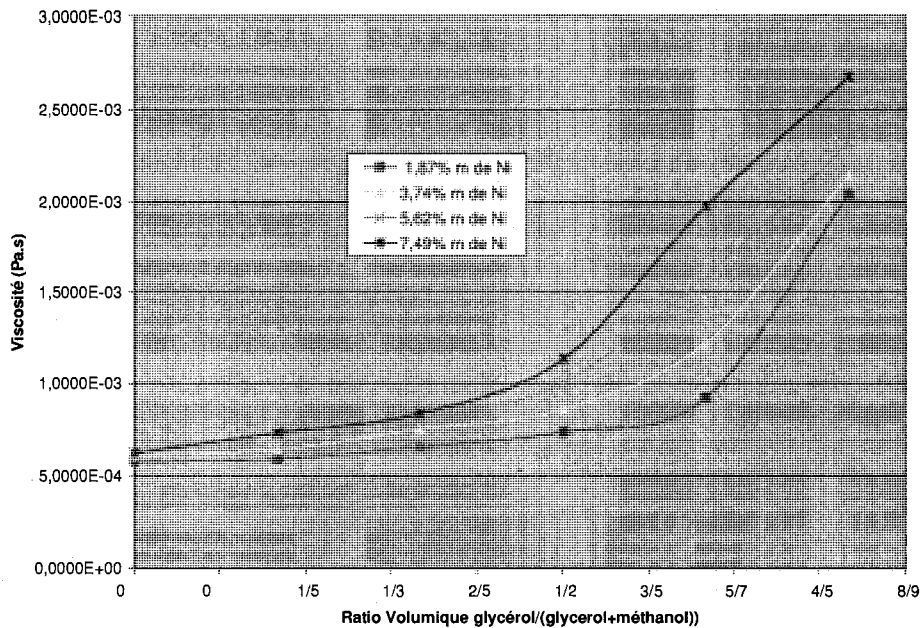


Figure.14. Variation de la viscosité de la suspension de travail en fonction du ratio de solvants.

Le deuxième critère à considérer est la vitesse de sédimentation des particules solides en fonction de la composition du liquide. Le dispositif de mesure est l'appareil EPCS (Insitac Ensemble Particle Concentration and Size instruments). Un faisceau laser est utilisé pour mesurer la permittance d'une suspension initialement homogène et qui sédimente en fonction du temps. On note l'augmentation du signal à un point précis de la suspension. La suspension devient transparente au fur et à mesure que les particules solides se déposent vers le fond et les détecteurs lumineux reçoivent le signal dans son intégralité. Le logiciel RTSizer, couplé au banc de mesure, permet d'accéder, entre autre, au taux de transmittance du faisceau entre les deux séries de détecteurs (départ/arrivée).

Tableau.4. Vitesses de sédimentation en fonction de la composition de la suspension

Ratio volumique en solide	fraction volumique en glycérol	taille moyenne des particules (µm)	taille max des particules (µm)	vitesse de sédimentation moyenne mesurée (front de sédimentation) (m/s)	Vitesse de sédimentation maximale calculée (m/s)	temps de sédimentation pour une hauteur de 10 cm (s)
1,87%	1/3	4	10	6,00E-05	2,72E-03	1,67E+02
1,87%	2/3	4	10	1,00E-04	4,39E-03	1,00E+02
3,74%	1/3	4	10	5,50E-05	2,58E-03	1,82E+02
3,74%	2/3	4	10	1,00E-04	4,18E-03	1,00E+02
5,62%	1/3	4	10	5,40E-05	2,46E-03	1,85E+02
5,62%	2/3	4	10	9,00E-05	3,96 E-03	1,11E+02
7,49%	1/3	4	10	5,10E-05	2,33E-03	1,96E+02
7,49%	2/3	4	10	8,40E-05	3,76E-03	1,19E+02

Une suspension composée de glycérol au 2/3 sédimente presque deux fois moins vite qu'une suspension contenant un tiers de glycérol uniquement. Cependant, pour les problèmes de process posés par une viscosité élevée, il est préférable d'utiliser un médium liquide plus fluide. D'autres moyens pourront être employés pour la stabilité de la suspension : débit d'alimentation rapide, agitation et utilisation éventuelle d'aditifs.

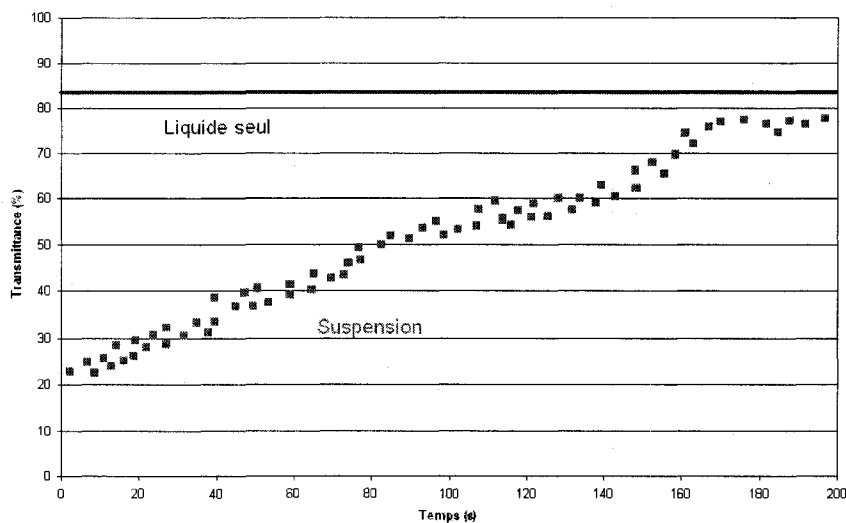


Figure.15. Exemple d'informations données par le logiciel RT Sizer pour le suivi de la sédimentation de la suspension

Le troisième volet expérimental est une étude qualitative qui permet d'apprécier la qualité de pompage et d'atomisation de la suspension en fonction de sa composition. Les résultats obtenus sont rapportés dans le Tableau.5

Tableau.5. Évaluation qualitative de quelques formulations de suspensions (phase continue)

fraction volumique Glycérol/total	Pompage	Atomisation
5/6	Impossible	Impossible
2/3	très lent + Sédimentation	séparation: atomisation de la phase la plus fluide
1/2	demande plus de puissance	le liquide égoutte mais ne s'atomise pas
1/3	Facile	Possible
1/6	Facile	Possible
0	Facile	possible+ phénomène d'évaporation du méthanol

D'après le Tableau.5 , les meilleurs résultats sont obtenus pour une fraction en glycérol comprise entre 1/6 et 1/2. Pour plus de détails concernant les dispositifs utilisés pour l'atomisation et le pompage se référer aux sections suivantes.

4.4.2. La composition de la phase dispersée

Le nickel métallique micrométrique et de forme sphérique est utilisé comme matière première tout au long de ce travail. Il est insoluble et ne réagit pas avec la phase dispersante pour les conditions opératoires.

La taille des particules dispersées a une influence sur le mode de stabilisation à utiliser. Les particules de taille micrométriques s'attirent par des forces de Van Der Waals de grande intensité et de portée comparable à leur taille. Il faut donc, pour stabiliser ces dispersions, utiliser des répulsions qui soient également à longue portée. Par conséquent il est inutile d'utiliser des dispersants pour le contrôle des interactions de contact (hydratation, complexation des sites de surface).

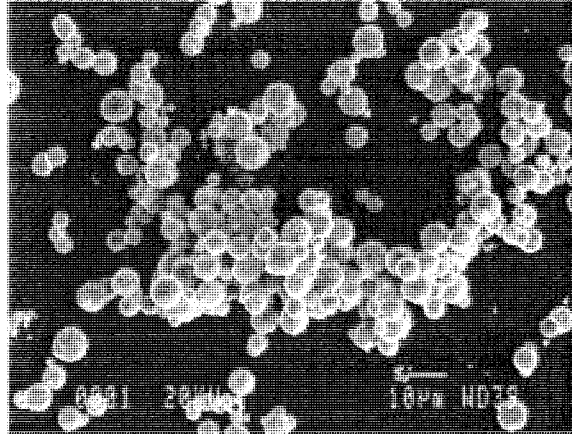


Figure.16. Poudre de nickel utilisée, Novamet 4SP

Concernant la forme des particules solides, celle-ci influence les propriétés mécaniques de dispersions agrégées. Les agrégats de particules sphériques se déforment facilement sous l'effet de faibles forces et n'opposent qu'une faible résistance aux contraintes d'écoulement et de compression. Les particules anguleuses peuvent provoquer des frottements importants lors d'un cisaillement (écoulement du liquide).

Si les particules sont bien solvatées, le maintien de la dispersion est favorisé par la couche de liquide entourant le solide. Un moyen d'assurer un bon mouillage et une bonne dispersion des particules solides est l'application des ultrasons. La procédure suivie consiste à ajouter le nickel au glycérol en premier lieu étant donnée les propriétés de solvation supérieures de ce solvant. Le mélange est disposé dans un bain à ultrasons avant de rajouter le méthanol.

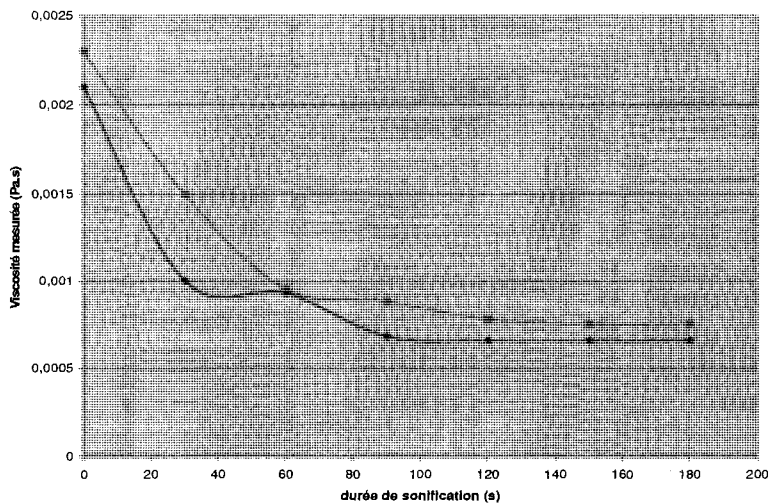


Figure.17. Diminution de la viscosité de la suspension en fonction de la durée de sonification

La Figure.17 montre qu'au bout de deux minutes la suspension est homogène et peu visqueuse du fait de la désagrégation des particules micrométriques de nickel et du fait de leur mouillage par le glycérol.

Pour estimer la quantité maximale de nickel qu'on peut disperser dans la suspension la relation de Liu [39] a été utilisée:

$$1 - \eta_r^{-1/n} = a\phi + b$$

Où

η_r : viscosité relative de la suspension = viscosité de la suspension/viscosité de la phase continue seule

a et b : constante déterminée par la relation $1 - \eta_r^{-1/n}$ en fonction de ϕ

n : prend généralement une valeur de 2 pour les taux de cisaillement élevés et des valeurs de $n > 4$ pour des valeur faibles de cisaillement [27]

ϕ : Ratio massique

4.5. L'agitation

L'agitation est choisie pour maintenir et prolonger la stabilisé des suspensions préparées au delà de 2 mn (voir Tableau.4) Une agitation mécanique est choisie étant donné les propriétés magnétiques du nickel. La dispersion de particules métalliques dans un réacteur agité (ici le bécher) s'apparente à la fluidisation de solide par des liquides : les particules solides sont séparées et maintenues en mouvement par le fluide qui y circule. Cependant, dans un réacteur agité, étant donné l'existence de zones de circulation horizontales, ascendantes et descendantes, des vitesses supérieures aux vitesses de fluidisation sont requises. Il est d'autant plus difficile de maintenir une suspension que la vitesse de chute libre des grains est élevée. Il n'existe pas de corrélation simple entre cette vitesse et une vitesse caractéristique dans le réacteur. Le facteur limitant est la vitesse du liquide à proximité du fond du réacteur ainsi que la vitesse du bout de l'agitateur. Zwietering [61] a développé une corrélation empirique permettant de prédire la vitesse critique de l'agitateur :

$$n_c D_a^{0.85} = S v^{0.1} D_p^{0.2} \left(g \frac{\Delta \rho}{\rho} \right)^{0.45} B^{0.13}$$

n_c : Vitesse critique de l'agitateur

D_a : Diamètre de l'agitateur

S : Facteur relié à la géométrie de l'agitateur, S=4.8 pour un Dt/Da =2 Dt/E=4 pour un agitateur à palette simple

ν : Viscosité cinématique

D_p : Diamètre moyen des particules

g : Accélération gravitationnelle

$\Delta\rho$: Différence de densité

ρ : Densité du liquide

B : $100 \times$ masse du solide/masse du liquide

Par exemple, pour la formulation suivante : 200g de nickel+ 200ml de méthanol + 100 ml de Glycérol, la vitesse critique d'agitation est de 1.5 trs/s.

4.6. L'atomisation

Dans le procédé de transformation du nickel choisi, le choix de la méthode d'introduction de la matière première -la suspension métallique- est très important car il affecte directement l'homogénéité du traitement thermique et du contrôle de la microstructure du revêtement.

En divisant ainsi la suspension mère on évite une surcharge du plasma ou une alimentation trop intrusive.

L'atomisation repose essentiellement sur la conversion d'une masse liquide en gouttelettes de composition uniforme et identique à la suspension mère. L'atomiseur utilisé est de type « air blast » (voir Figure.18). Un jet de liquide est exposé à un jet de gaz à haute vitesse (gaz porteur), l'écoulement du gaz de façon concentrique induit le cisaillement du liquide. La suspension est acheminée jusqu'à l'atomiseur grâce à une pompe péristaltique.

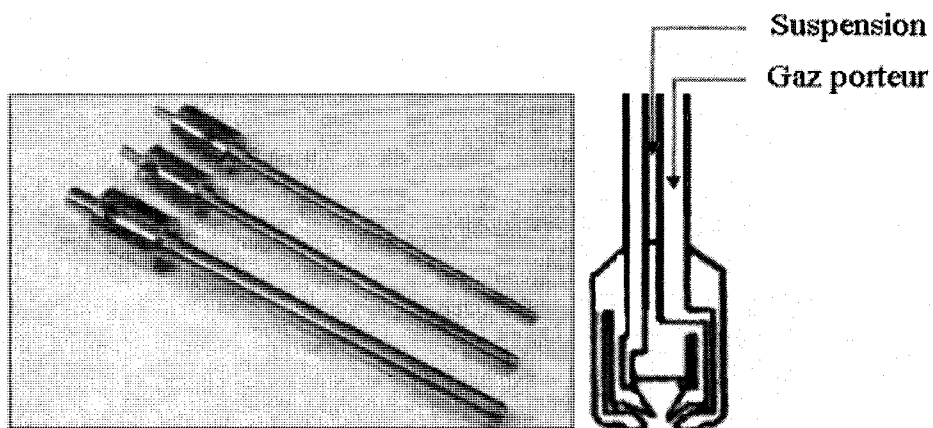


Figure.18. La sonde d'atomisation

Le spray formé est considéré comme un système de gouttes immergées dans une phase gazeuse continue. La plupart des atomiseurs utilisés donnent des gouttes allant de quelques microns à 500 microns. Les sondes d'atomisation utilisées ne donnent pas des sprays

uniformes en taille de gouttes pour des conditions opératoires fixées. Pour cela, les paramètres utilisés en pratique pour caractériser les sondes sont :

- un diamètre moyen (représentatif) choisi arbitrairement,
- et une distribution de taille dans le spray.

Les distributions obtenues sont diverses, et différentes transformations ou hypothèses proposées ont abouti à des modèles mathématiques ou empiriques satisfaisants: distribution normale, distribution Log-normale, Nukiyama et Tanasawa, Rosin-Rammler [16].

L'étude des sprays utilise plusieurs types de diamètres moyens spécifiques qui n'ont pas toujours d'équivalent statistique. Le choix de l'un ou l'autre comme critère de comparaison dépend du phénomène que l'on étudie (transfert de masse, de chaleur, combustion etc.). Un diamètre moyen est une valeur conventionnelle qui caractérise un ensemble de gouttes identiques que l'on substitue à l'ensemble réel. En fonction du mode de calcul, le diamètre moyen donne des renseignements sur des caractéristiques différentes du spray (nombre de gouttes, diamètre, surface, volume). Par exemple, pour divers calculs de transfert de masse et de flux, il est plus pratique de travailler uniquement avec un diamètre moyen au lieu de considérer la distribution de taille au complet. Le concept de diamètre moyen a été standardisé par Mugele et Evans. L'un des diamètres les plus courants est le D10, qui s'écrit comme suit :

$$D_{10} = \frac{\int_{D_0}^{D_m} D(dN / dD) dD}{\int_{D_0}^{D_m} (dN / dD) dD}$$

D'autres diamètres sont également d'intérêt et donnent des indications différentes. L'expression générale de ces diamètres s'écrit :

$$D_{ab}^{a-b} = \frac{\int_{D_0}^{D_m} D^a (dN / dD) dD}{\int_{D_0}^{D_m} D^b (dN / dD) dD}$$

où a et b prennent des valeurs qui sont dépendantes de l'effet étudié. La somme a+b est appelée l'ordre du diamètre.

Le tableau suivant donne quelques exemples des diamètres moyens les plus utilisés:

Tableau.6. Les diamètres moyens et leur application respective

a	b	a+b	Symbole	Dénomination du diamètre moyen	expression	Application
1	0	1	D10	Numérique	$\frac{\sum N_i D_i}{\sum N_i}$	Comparaison
2	0	2	D20	Surfacique	$\frac{\sum N_i D_i^2}{\sum N_i D_i}$	Contrôle de la surface
3	0	3	D30	Volumique	$\frac{\sum N_i D_i^3}{\sum N_i D_i^2}$	Contrôle du volume, ex. Hydrologie
2	1	3	D21	Surfacique relatif	$\frac{\sum N_i D_i^2}{\sum N_i}$	Absorption
3	1	4	D31	Volumique relatif	$\frac{\sum N_i D_i^3}{\sum N_i D_i^2}$	Évaporation, diffusion moléculaire
3	2	5	D32	Sauter(SMD)	$\frac{\sum N_i D_i^3}{\sum N_i D_i^2}$	Transfert de masse, réactions
4	3	7	D43	De Brouckere ou Herdan	$\frac{\sum N_i D_i^4}{\sum N_i D_i^3}$	Combustion

En ingénierie, la distribution de taille de gouttes dans un spray peut être représentée de façon concise en fonction de deux paramètres, le premier est nommé « diamètre représentatif » et le deuxième doit être une mesure de la variabilité ou de l'ordre de grandeur des tailles de gouttes (min, max). La palette de diamètres représentatifs est large et englobe les diamètres suivants :

D0.1= 10% du volume liquide est constitué par des gouttes de diamètre inférieur à ce chiffre.

D0.5= 50% du volume liquide est constitué par des gouttes de diamètre inférieur à ce chiffre.

D0.9= 90% du volume liquide est constitué par des gouttes de diamètre inférieur à ce chiffre.

Dpeak= valeur pour laquelle on observe un pic pour la courbe de distribution de fréquence.

La Figure.19 montre la localisation approximative de ces diamètres représentatifs.

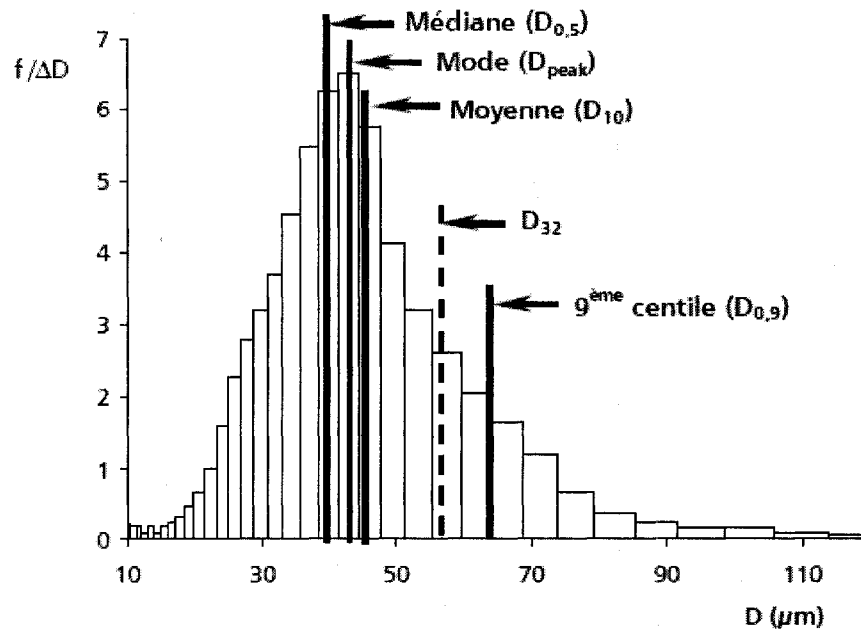


Figure.19. Exemple d'indicateurs de position et de tendance centrale

Il est préférable d'utiliser les distributions volumiques car le volume permet de traduire facilement les mesures de tailles de gouttes en termes de débit ou de masse de liquide. Cependant, il faut garder à l'esprit que les distributions volumiques ou surfaciques présentent une particularité: lorsqu'on ajoute un élément (goutte) à la distribution, les modifications de fréquences dépendent de la taille de la goutte ajoutée. Dans une distribution numérique, quel que soit l'élément ajouté, les fréquences sont modifiées de la même manière.

Pour le volet expérimental, les réponses que nous avons choisi d'analyser sont $D_v 50$ et SMD, et l'étendue relative (Δ). Ainsi, nous accédons à une distribution en nombre et en volume en fonctions des diamètres (intervalles) de gouttelettes atomisées.

D0.5 ou $D_v 50$:

Le D0.5 sera noté $D_v 50$, et représente la médiane du diamètre numérique de la distribution par rapport au volume total du liquide.

SMD ou D32 :

Le diamètre moyen numérique se définit comme le diamètre des gouttes d'un ensemble uniforme (toutes les gouttes sont identiques) équivalent à l'ensemble réel qui a le même nombre de gouttes que celui-ci, et qui a la même somme des diamètres. Le diamètre moyen de Sauter (SMD) (volumique-surfacique) D32 correspond à l'ensemble équivalent qui a le même rapport entre le volume total et la surface totale que l'ensemble réel. Le D32 est très utilisé dans la littérature parce qu'il caractérise à la fois la pénétration des gouttes dans le gaz dispersant, le transfert de chaleur et le transfert de masse.

Delta :

Concernant la variabilité de taille dans un spray, certains préfèrent utiliser le terme dispersion plutôt que distribution. La notion de « largeur » est aussi très fréquente. Parmi ces facteurs, nous nous intéresserons au facteur d'étendue relative (relative span factor). Ce facteur, surnommé 'delta', peut être vu comme une représentation de la variance de la taille des gouttes. Ce facteur est décrit par l'expression suivante :

$$\Delta = \frac{D_{0.9} - D_{0.1}}{D_{0.5}}$$

L'étude expérimentale de l'atomisation vise à la caractériser afin de maintenir une bonne reproductibilité et d'obtenir les meilleurs sprays pour le procédé choisi. Il est important d'obtenir une distribution monomodale et une moyenne de gouttes élevées afin d'éviter les phénomènes d'éclatement des gouttes de suspension et l'évaporation du solide ou des solvants avant terme.

Les principaux facteurs influençant l'atomisation sont :

- les caractéristiques géométriques de la sonde
- les propriétés physiques de la phase dispersée
- les propriétés physiques de la phase continue

Les quelques théories développées ainsi que les études empiriques conduites dans ce domaine ont montré que dans la plupart des cas, le diamètre moyen des gouttes atomisées est proportionnel à la racine carrée du diamètre de jet ou du film de liquide initial. En maintenant toutes les autres variables constantes, l'augmentation des dimensions de la sonde altère la qualité de l'atomisation.

Pour les propriétés du liquide, les paramètres à considérer sont :

- la densité
- la viscosité
- la tension de surface

La viscosité est le paramètre le plus influant, car outre son influence sur la distribution des gouttes dans le spray, il agit sur le débit dans la sonde et sur la géométrie du spray.

En augmentant la viscosité, on diminue le nombre de Reynolds et par conséquent on empêche les instabilités et on retarde la désintégration des gouttes (maintenir des tailles plus importantes) [38].

Pour la sonde disponible et destinée aux liquides, un plan d'expériences factoriel est réalisé pour déterminer l'effet des paramètres retenus d'atomisation sur les sprays obtenus et choisir les meilleurs paramètres à utiliser.

Tableau.7. Résumé de l'étude factorielle de l'effet de certains paramètres d'atomisation sur les sprays obtenus

Facteur	Unités	Niveau (-)	Niveau (+)
A: Viscosité de la suspension*	Pa.s	6,84E-04	1,10E-03
B: Débit volumique de suspension	Millilitres/min	15,00	30,00
C: Débit du gaz	Litres/min	6	7
D: Pression du gaz	psi	50,00	70,00

*Ratio solide : 7.5% Volumique

Les intervalles choisis pour les diverses variables englobent les valeurs communément utilisées dans ce type de procédé. La connaissance de l'effet des paramètres fixés permettrait soit d'optimiser les conditions opératoires pour les plages choisies, soit de revoir les caractéristiques intrinsèques de la sonde (construction), selon les réponses (caractéristiques de l'atomisation) souhaitées. Dans ce genre de procédé, nous recherchons des gouttelettes de taille importante (grosses) et des distributions relativement étroites (facteur d'étendue relative bas). Voici la théorie relative à ce propos.

Le niveau d'atomisation d'un liquide est fonction de la surface libre totale créée, pour laquelle la densité du liquide à diviser n'intervient pas de manière significative. La viscosité est à ce propos la propriété la plus influente. Et même si elle se place dans le même ordre d'importance que la tension de surface, elle affecte en plus la distribution de taille et les caractéristiques du spray. Enfin, la viscosité intervient dans la stabilité de l'atomisation (nombre de Reynolds). De manière générale, la viscosité du liquide retarde la désintégration des gouttes et augmente leur taille dans le jet atomisé, cependant cette influence peut devenir plus ou moins complexe suivant le principe d'atomisation mis en jeu et les propriétés géométriques de la sonde choisie.

En ce qui concerne le gaz dispersant, sa pression, sa température et sa densité sont influentes. Cependant, cette influence n'est pas obligatoirement linéaire et peut présenter des optima en ce qui concerne une pression supérieure à la pression atmosphérique par exemple.

Hypothèse de travail : Le débit et la viscosité du dispersant, ainsi que le débit et la pression du gaz d'atomisation, ont un effet significatif sur la distribution en taille et en nombre des sprays atomisés.

Dans notre cas, nous cherchons à diminuer les gouttes trop fines et avoir une surface moyenne de gouttes les plus élevées possibles pour les conditions choisies. Une dispersion étroite est préférée afin d'avoir une homogénéité de traitement maximale.

On souhaite aussi -pour une taille optimale des gouttes- pouvoir réduire le débit de gaz d'atomisation pour des raisons énergétiques et travailler avec le débit de liquide le plus grand possible pour promouvoir le rendement du procédé.

4.7. Conclusions et recommandations

La littérature montre l'importance de la formulation de la suspension pour la stabilité et pour les propriétés physico-chimiques intervenant lors du traitement thermique de la phase solide. Aussi, les expériences menées ont prouvé qu'il est nécessaire de contrôler la composition de la matière première et d'être très vigilant au comportement de la suspension pendant le procédé de projection thermique. En effet, le procédé étant relativement hermétique, tout changement est susceptible de modifier le plasma et de changer les produits finis. Il faut donc s'assurer que la variation des propriétés des dépôts fabriqués est due aux changements de paramètres opératoires et non à l'instabilité de la suspension. Pour les séries d'expériences menées, du nickel sphérique de diamètre moyen de 4 μm (Diamètre < 10 μm) est dispersé par sonification durant 2 minutes dans du glycérol. La barbotine résultante est diluée avec du méthanol et constamment agitée mécaniquement avec une hélice à raison de 2 tours/minute au minimum. L'évaporation du méthanol est à surveiller.

La formulation fixée est la suivante :

100ml de Glycérol + 200ml de Méthanol + 200g de Nickel

Soit un ratio volumique de métal de 6,31% et un ratio massique de 41,3 %.

Un spray uniforme et une taille moyenne de gouttes $Dv50 = 117 \mu\text{m}$ sont obtenus pour les paramètres d'atomisation suivants qu'on gardera fixes :

Alimentation : de 15 à 60 ml

Gaz d'atomisation (argon) : pression 50 psi, débit : 7,3 LPM

5. LE REACTEUR A DEPOSITION

5.1. Objectifs

L'objectif principal est de synthétiser par plasma H.F et de caractériser des revêtements à base de nickel présentant une porosité très élevée. En fait, les revêtements préparés par plasmas thermiques sont généralement denses étant donnée leur vitesse de projection. Cette vitesse est néanmoins réduite avec l'utilisation d'un plasma HF au lieu d'un plasma DC. L'existence d'interstices divers est habituellement indésirable et le contrôle de certains paramètres d'opérations permet de réduire cette porosité. Cette campagne expérimentale permettra de vérifier s'il est possible de préparer des dépôts métalliques assez poreux en jouant uniquement sur les paramètres opératoires couramment considérés. Les objectifs spécifiques sont d'identifier les facteurs les plus influents et de déterminer les limites de porosités obtenues de cette manière.

5.2. Méthodologie

D'un point de vue global, on procède à l'étude en réalisant des dépôts de nickel sur un substrat choisi et en observant la morphologie du revêtement métallique obtenu.

Un réacteur de déposition par projection par plasma Hautes Fréquences est utilisé pour réaliser les revêtements métalliques à partir d'une suspension de nickel pulvérulent. La revue bibliographique des travaux réalisés dans les mêmes laboratoires a permis de mettre en exergue les principaux paramètres affectant la qualité du revêtement. Des tests préliminaires séparés ont été réalisés pour choisir la composition de la suspension et les paramètres d'atomisation optimaux avant de les intégrer au procédé de revêtement (voir chapitre précédant).

Les échantillons réalisés (revêtements métalliques détachables projetés sur des substrats d'acier inoxydable) seront analysés par traitement d'images obtenues par microscopie à balayage d'électrons ainsi que par une méthode d'immersion. L'inclusion dans une résine et le polissage adéquat sont nécessaires pour l'observation des échantillons au microscope et la prise de micrographies représentatives.

5.3. Moyens mis en œuvre

Afin de réaliser les dépôts désirés, on injecte une suspension dans un jet de plasma, pour que les particules solides puissent être déposées sous forme de couche(s) mince(s) sur des pastilles en acier inoxydable, assimilables à une cellule SOFC incomplète. On opère dans un réacteur à atmosphère contrôlée. L'ensemble pastille et dépôt, ainsi qu'une partie des poudres collectées sur les murs du réacteur sont soumis par la suite aux analyses nécessaires à le caractériser. Nous avons fait varier certains paramètres d'opération afin d'évaluer les résultats obtenus et de déterminer éventuellement des conditions favorables à l'obtention d'un dépôt satisfaisant de nickel.

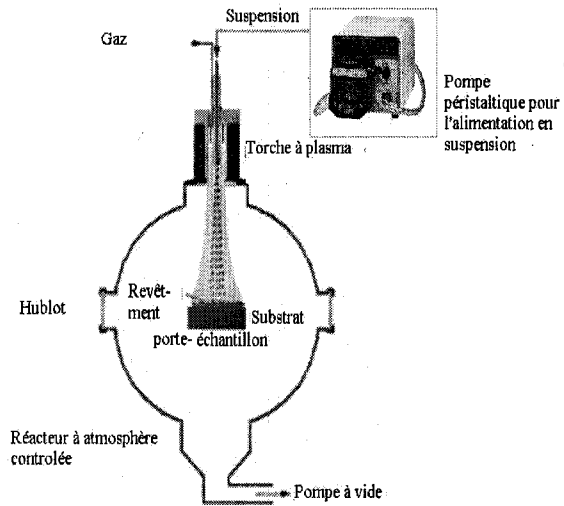
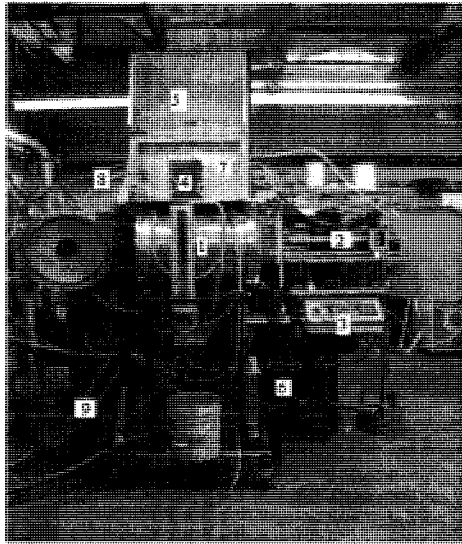


Figure.20. Le réacteur à déposition utilisé

Légende :

- | | |
|---|---|
| 1- réacteur. | 5-couvercle de protection contre les hautes fréquences. |
| 2-bras de translation du support à échantillon. | 6- coffre (bleu) contenant le générateur. |
| 3-boitier de commande du programme de translation/rotation du bras. | 7- conduits de gaz |
| 4-emplacement de la torche. | 8- conduits d'eau de refroidissement |
| | 9-conduits de la pompe (à vide) |

Cinq dispositifs associés constituent le système au complet :

- un réacteur pour la déposition, aux parois refroidies à l'eau (comprenant un support à échantillon mobile semi automatisé)
- une torche à plasma
- un générateur haute fréquence
- une sonde d'atomisation
- un système d'alimentation en suspension (pompe péristaltique+tubes...)

Le générateur HF-60 utilisé pour la déposition possède une puissance maximale de 60 kW et opère à une fréquence de 3 kHz. Le réacteur, le support à échantillon, la torche ainsi que la sonde d'atomisation/alimentation sont refroidis à l'eau. Un refroidissement à l'eau du substrat permet d'avoir un plus grand flux de chaleur extrait des particules en fusions. L'augmentation du taux de refroidissement favorise la formation de petites particules (grains) à l'intérieur du dépôt. La Figure.21 donne plus de précisions concernant le substrat et le chalumeau (ou torche). La distance de projection est choisie par l'opérateur.

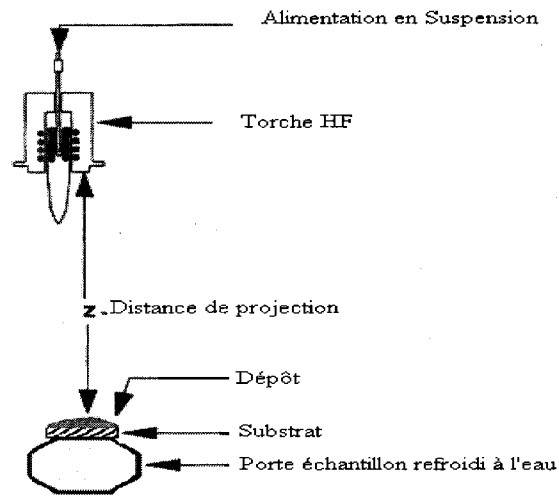


Figure.21. Schéma simplifié de la flamme produite et du porte échantillon

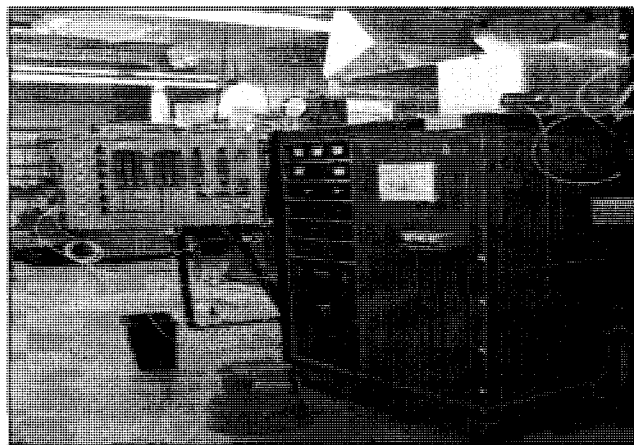


Figure.22. Panneau de commande du générateur et des gaz

Lors de la déposition, la flamme de plasma est générée et toutes les conditions d'opération sont stabilisées. L'opération du générateur ainsi que des gaz est réalisée grâce au panneau de commande représentée dans la Figure.22 .

Le substrat est ensuite amené sous le jet grâce à dispositif permettant d'effectuer divers programmes de translation et/ou de rotation du support à substrat.

Le chalumeau ou torche employé(e) (PL-50 de TEKNA Systèmes plasmas : 2-5 MHz, jusqu'à 80 KW) utilise un tube de céramique comme tube de confinement des gaz. Une bobine comprenant 5 tours est placée à l'intérieur d'un corps en résine autour du tube de céramique (voir Figure.23).

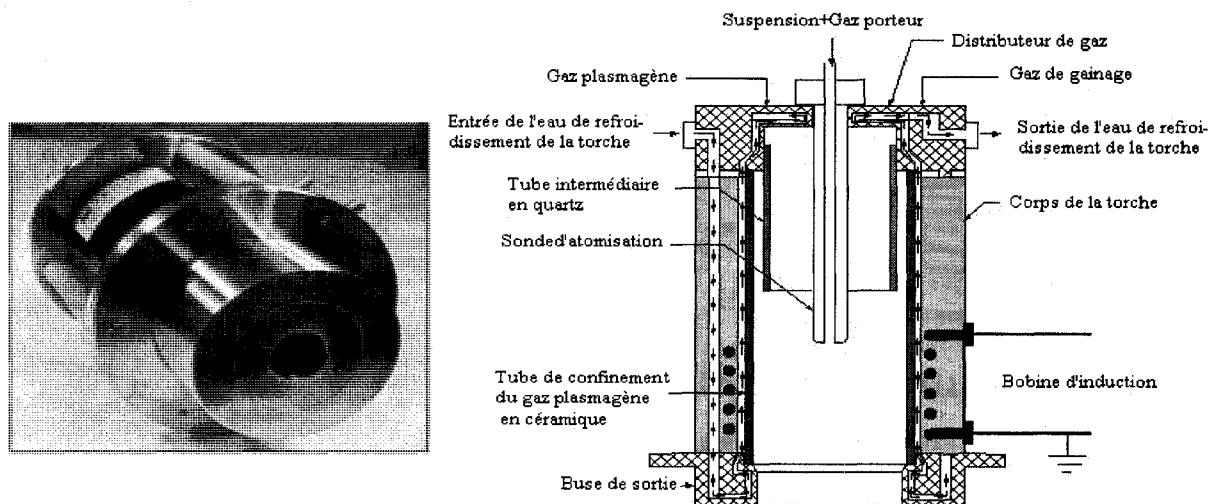


Figure.23. La torche PL-50 de Tekna

Ce type de torche comporte trois entrées de gaz distinctes. La première est pour le gaz de « gainage ». Ce gaz sert à protéger le tube de céramique. Ce gaz est majoritaire, il influence donc les propriétés du plasma, tels la conductivité thermique, la viscosité et la chaleur spécifique. Dans le cadre de ce travail, nous utilisons un mélange argon/hydrogène. Le deuxième gaz utilisé est appelé gaz « central » ou « plasmagène ». Le couplage s'effectue essentiellement entre le courant circulant dans la bobine et ce gaz. Dans notre cas le gaz de gainage est de l'argon pur. La dernière entrée de gaz est celle du gaz « porteur ». Ce gaz rejoint la suspension pompée, au niveau de la sonde d'atomisation.

5.4. Résultats et discussion

5.4.1. La préparation des substrats : rugosité et température

Suite au transfert de chaleur avec le substrat, les particules déposées se refroidissent et se solidifient de nouveau formant une couche fortement accrochée au substrat [42]. Si quelques fois on peut obtenir, avec des particules liquides et très chaudes, des liaisons ponctuelles par fusion entre le projectile et le subjectile, cet accrochage reste toujours très insuffisant. Pour favoriser une bonne adhérence et permettre la croissance du dépôt, la propreté est nécessaire, mais pas suffisante. Il faut créer un accrochage mécanique entre le produit et le support. Celui-ci s'obtient par la réalisation d'une rugosité sur toute la surface.

La rugosité est le résultat de la modification micro géométrique de la surface, provoquée par le bombardement intensif de projectiles dans le cas du sablage. À la suite de ce traitement, l'aire de contact entre le substrat et le futur revêtement augmente, et l'adhérence est directement liée à l'étendue de la surface. On crée également un maximum d'aspérités où le matériau viendra s'ancrer.

La température du substrat est également importante dans les procédés de projection thermique. Suivant la différence de température entre le métal d'apport et celle du support, on obtiendra un accrochage plus ou moins important [29].

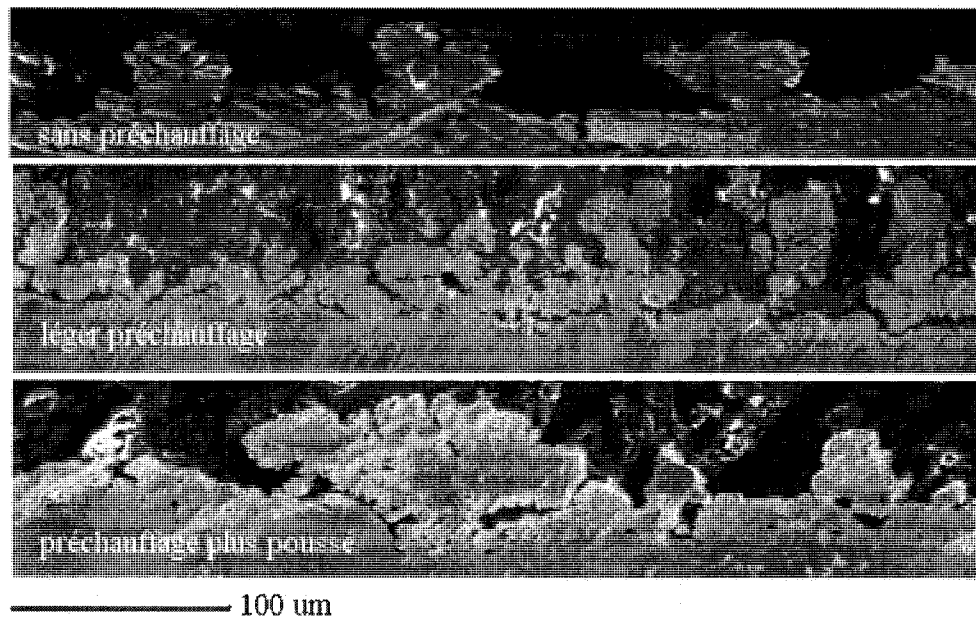


Figure.24. Effet du préchauffage du substrat sur la qualité du dépôt

Pour cette raison, un léger préchauffage de la pièce à traiter, est toujours conseillé afin d'augmenter le pouvoir d'adhérence. D'après le Tableau.8, on remarque que la masse de métal projeté augmente nettement en augmentant la température du substrat. En effet, plus le substrat est chaud moins les projectiles de métal fondu se rétractent à l'impact sous l'effet de la différence de température. Par conséquent, les zones de contact entre le substrat et le métal projeté sont plus larges et les zones de croissances du dépôt sont plus importantes comme le montre la Figure.24.

On y voit clairement l'augmentation des sites d'accrochages nickel-substrat en fonction de la différence de température entre les deux métaux. Comme les deux matériaux sont de bons conducteurs thermiques, il n'est pas nécessaire de pousser le préchauffage, car on risque de refondre et lisser la surface initialement sablée du substrat et empêcher ainsi l'adhésion du projectile. Le préchauffage des substrats se fait par passage préalable sous le jet de

plasma, quelques secondes avant la projection proprement dite. La projection sera considérée à chaud dès que la température du substrat est supérieure à 200 °C.

Tableau.8. Variation de la masse de nickel déposée en fonction de la température du substrat

Nombre de passages du substrat sous le jet de plasma	Masse moyenne déposée (g)	Épaisseur maximale du dépôt (µm)	Remarques
0	0.02	0	Quelques sites de croissance éparpillés
4	0.39	20	
8	1.05	40	
10	0.99	40	Poussières déposées
16	0.03	0	
20	0.07	0	

L'analyse des échantillons obtenus nécessite l'isolation du métal déposé de son substrat. A cette fin, on vaporise sur le substrat sablé une fine couche de nitrure de bore pour prévenir les liaisons irréversibles comme le montre la Figure.25 .

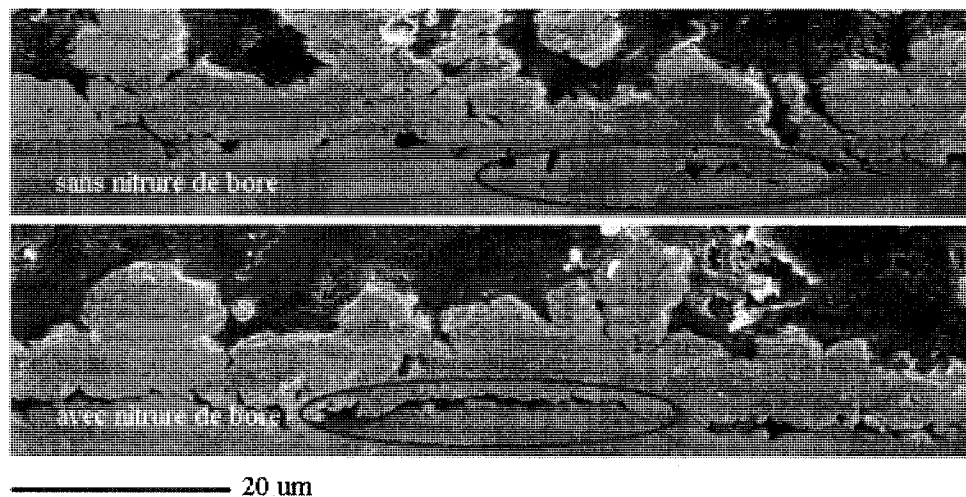


Figure.25. Effet du nitrure de bore sur l'adhésion du dépôt

De cette façon, le métal obtenu est facile à décoller, sans risque de déformation. Il faut éviter d'utiliser une quantité trop importante de nitrure de bore, qui possède des propriétés isolantes pouvant nuire à la formation du dépôt.

5.4.2. La composition du dépôt

Le nickel étant oxydable à haute température, on choisit un plasma réducteur composé d'un mélange d'hydrogène et d'argon qui présente également des propriétés énergétiques, de transport et de transfert intéressantes. On vérifie d'abord la réactivité de toutes les phases de la formulation à projeter. Le logiciel FactSage, montre qu'aucun produit secondaire ne peut être engendré en quantité significative dans les conditions de projections utilisées. L'analyse DRX du nickel après déposition confirme les résultats théoriques comme le montre la Figure.26.

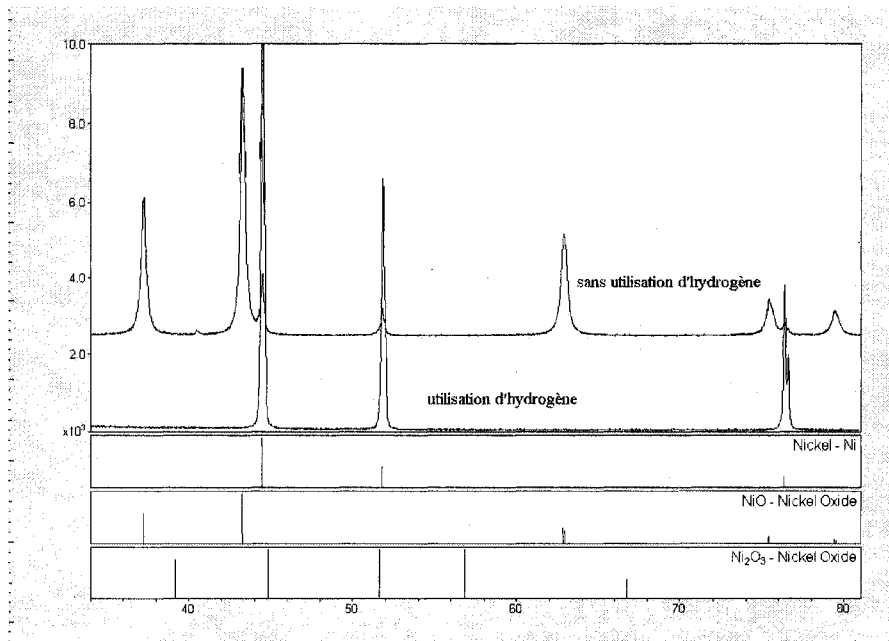


Figure.26. Composition des dépôts obtenus selon la composition du plasma

On remarque aussi que l'oxydation qui se produit dans les conditions non réductrices est un phénomène de surface. En effet, on l'observe dans les poudres micrométriques et nanométriques collectées sur les parois du réacteur mais pas dans le dépôt de nickel projeté (Figure.27). L'utilisation de dihydrogène a protégé le dépôt mais les poudres nanométriques collées sur les parois du réacteur ont du s'oxyder à l'air lors de l'ouverture du réacteur malgré les précautions prises (remplissage du réacteur d'argon lors du refroidissement)

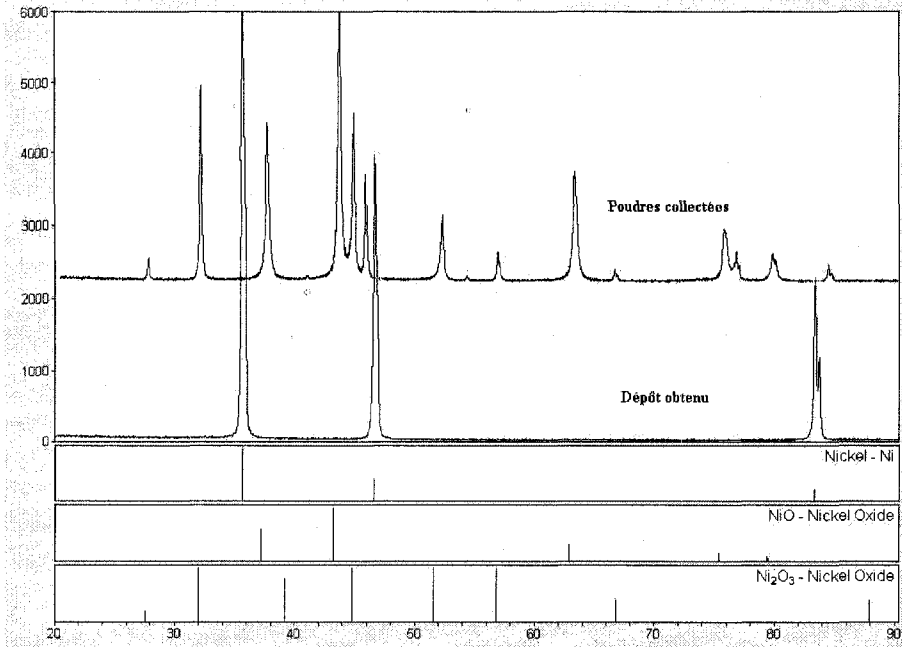


Figure.27. Les différents taux d'oxydation des produits obtenus

5.4.3. La composition du plasma

La nature des gaz plasmagène et de gainage agit sur l'efficacité de la projection et la qualité des revêtements formés. Ainsi si l'argon possède l'avantage d'être un gaz totalement inerte, il possède une enthalpie plus faible et un transfert de chaleur moindre que le dihydrogène par exemple. Par ailleurs, une viscosité trop importante rendra plus difficile l'introduction de composés solides (poudres libres ou en suspension) au cœur du plasma. Pour cela un mélange argon/dihydrogène a été préféré à l'argon pur ou à l'addition de diazote qui produit facilement des nitrures. De plus, le milieu réducteur apporté par l'hydrogène empêche les réactions d'oxydations dans le dépôt. L'oxydation peut provenir de l'oxygène contenu dans l'argon commercial ou des solvants organiques utilisés comme le montre la Figure.26

Le volume (et la pression étudiée plus bas) de gaz utilisés est également un facteur important : il gouverne la trajectoire et la vitesse des particules injectées. Ainsi, l'accélération des particules chauffées contrôle leur temps de résidence dans le plasma et leur cycle thermique. Une évaluation qualitative visuelle du dépôt formé et des poudres collectées permet de choisir la composition suivante que l'on gardera fixe par la suite : 24,78 LPM d'argon+ 4,8 LPM de dihydrogène. Pour un plasma d'argon pur on remarque la persistance de gouttelettes liquides dans le réacteur. Pour des quantités de dihydrogène inférieures à 4,8 LPM, aucun dépôt n'est obtenu pour les faibles puissances et les poudres collectées sont de couleur noire foncée et non métallique due au phénomène d'oxydation.

5.4.4. L'effet de la puissance

Rappelons d'abord comme décrit à la section 4.4.1, qu'en réalité seuls 10% de la puissance fournie par le générateur peut être transmise à la matière à traiter. Les transformations subies par les particules solides dépendent fortement de leur énergie cinétique au moment de l'impact (contrôlée par la vitesse des gaz plasmagènes et la pression) et l'énergie thermique reçue par le plasma qui, elle, est fonction de la puissance électrique appliquée. Selon la quantité d'énergie disponible diverses transformations chimiques et/ou physiques sont envisageables.

Tableau.9. Effet de la puissance appliquée sur la morphologie des produits finis

Puissance (kW)	Observation du dépôt
52.8	poudres nanométriques
31.3	poudres ultrafines
24.8	poudres ultrafines
20.5	Dépôts de particules aplaties, soudées
10.1	semblable aux poudres initiales

Pour les puissances les plus élevées (>40kW, 15ml/min de suspension), si les conditions opératoires permettent d'avoir un dépôt, ce dernier se présente sous la forme d'une structure « chou-fleur » -comme on peut le voir dans la Figure.28- formée par des divisions nanométriques des poudres initiales. Étant donnée la puissance utilisée et la forme anguleuse cristalline de cette structure, il s'agit d'oxydes de nickel. La présence d'oxygène lié au nickel est confirmée par l'analyse élémentaire de cette structure.

Nous obtenons une très faible masse de dépôt, et des grains nanométriques à peine frittés et très friables. Ce qui permet de penser que le nickel s'est évaporé.

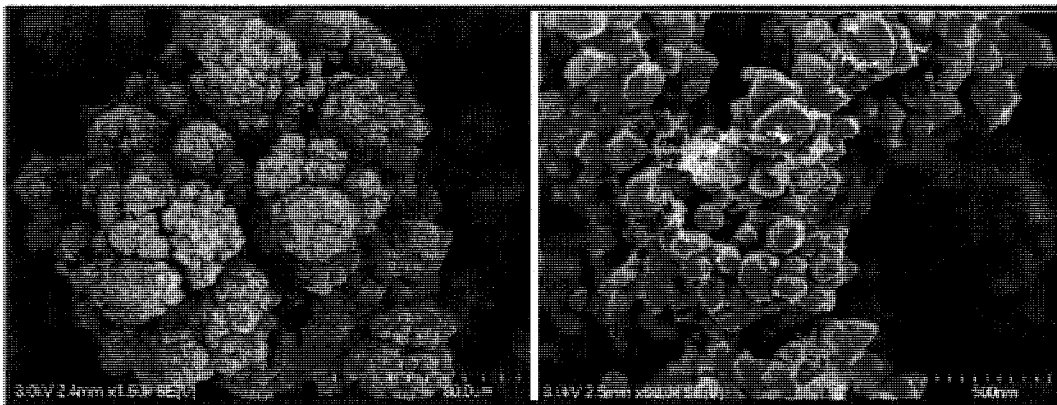


Figure.28. Vues à haute résolution des structures « chou-fleur » obtenues à haute puissance

Ce procédé est d'ailleurs justement utilisé en industrie pour produire des matériaux nanométriques ultra purs. Ces conditions de hautes puissances ne sont pas favorables à déposer efficacement les poudres de nickel utilisées.

Pour les puissances les plus faibles (<20 kW, 15 ml/min de suspension), les particules libres récupérées sur le substrat montrent que l'énergie fournie au produit initial est insuffisante pour réaliser un dépôt satisfaisant, car elles gardent la même forme et les mêmes dimensions initiales. Cependant, l'existence de quelques sphères creuses laisse penser que les particules de nickel les plus fines restent suffisamment longtemps en contact avec le plasma pour être fondues et former une coque métallique en migrant vers l'extérieur de la goutte de suspension chauffée.

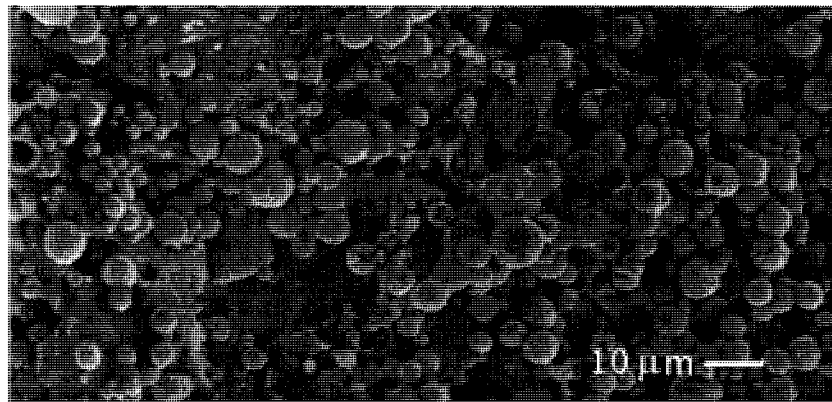


Figure.29. Exemple de poudres collectées sur les substrats et obtenues pour les faibles puissances

Pour les puissances intermédiaires (15 ml /min de suspension), à l'exception de quelques particules superficielles libres, nous obtenons une structure continue et solidaire.

La puissance fournie au plasma fait varier sa température. Son élévation augmente la vitesse du jet de plasma, donc celle des particules et permet des revêtements plus compacts. Elle augmente également la dispersion de la matière première grâce à la turbulence plus élevée. Ce qui permet un meilleur transfert et une distribution plus homogène de la chaleur du plasma vers le nickel. La Figure.30 montre un empilement de particules aplaties caractéristiques des revêtements projections thermiques. On peut y observer aussi la persistance de quelques particules plus volumineuses ou légèrement déformées par l'impact. Les trajectoires de ces particules dans les courants du plasma ne leur ont pas permis de bombarder le substrat avec l'énergie (thermique et cinétique) suffisante pour être parfaitement écrasées.

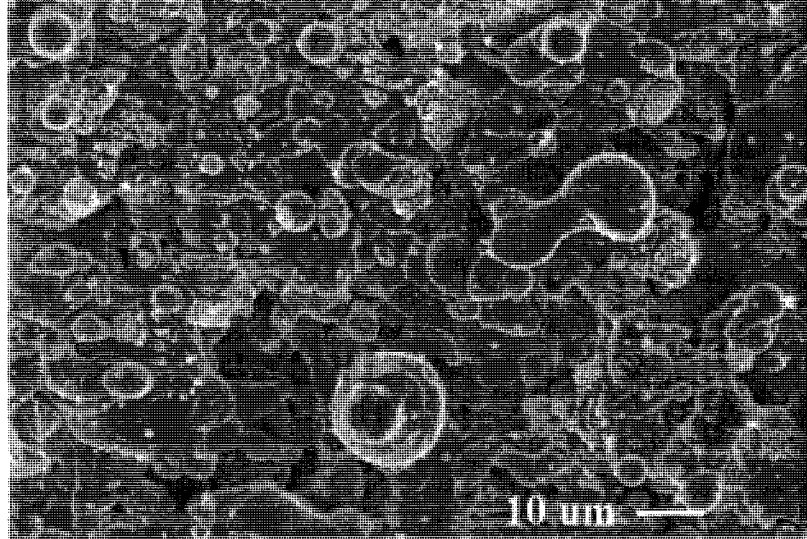


Figure.30. Exemple de structures obtenues pour des puissances de 25 à 35 kW

Pour les puissances allant de 30 à 20 kW, on obtient un autre type de structure choux fleur, qui n'est plus due à une croissance préférentielle de cristaux d'oxydes de nickel nanométriques. On arrive à discerner sur la Figure.31 les entités élémentaires de cette structure : ce sont des agglomérats de particules de nickel plus ou moins soudées donc plus ou moins fondues. Ces structures proviennent directement du traitement thermique des gouttelettes atomisées, qui n'ont ni totalement fondu ni éclaté. On remarque aussi que ce phénomène se produit uniquement à la surface : les lamelles inférieures sont rendues plus homogènes par l'entassement des particules incidentes fondues ou magmatiques.

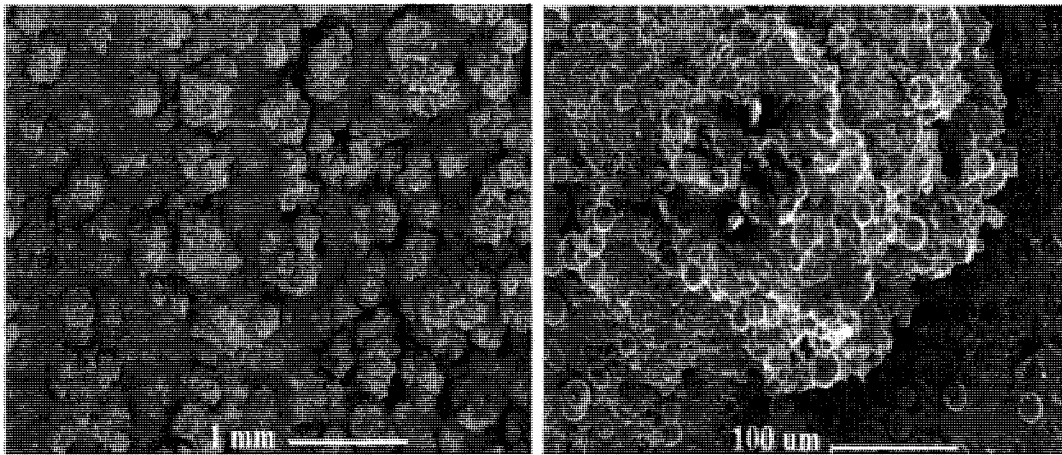


Figure.31. Détail montrant les structures de surface obtenues pour des puissances variant entre 20 et 30 kW

Pour les puissances supérieures à 30 kW, la surface du dépôt est plus plane (Figure.30) et on suppose que les derniers passages sous le plasma en sont à l'origine.

On peut alors dire que le mécanisme prédominant dans la formation du dépôt dépend de la puissance fournie et cette constatation va être abordée plus en détail dans le paragraphe relatif à l'effet de la distance de projection. En effet, l'effet de la puissance et l'effet de la distance de projection sont reliés puisque les deux paramètres agissent sur la vitesse de la particule et la quantité de chaleur qu'elle reçoit avant son impact.

En faisant le lien avec la porosité, on en vient à la conclusion suivante :

- si la particule arrive avec une bonne vitesse et totalement fondue et que le substrat est à la bonne température, les particules de nickel vont s'aplatir les unes sur les autres en une structure compacte

- Certaines particules sont toujours solides ou partiellement fondues et génèrent des espaces entre les lamelles du dépôt

- pour les gouttelettes atomisées contenant un faible ratio de solide, on peut observer la formation de coques creuses dont la croûte est constituée soit de nickel complètement fondu (puissance élevée) soit de petites particules frittées (puissance réduite) comme le montre la Figure.32, créant une porosité additionnelle. Pour l'instant ce phénomène demeure aléatoire mais avantageux pour le matériau recherché.

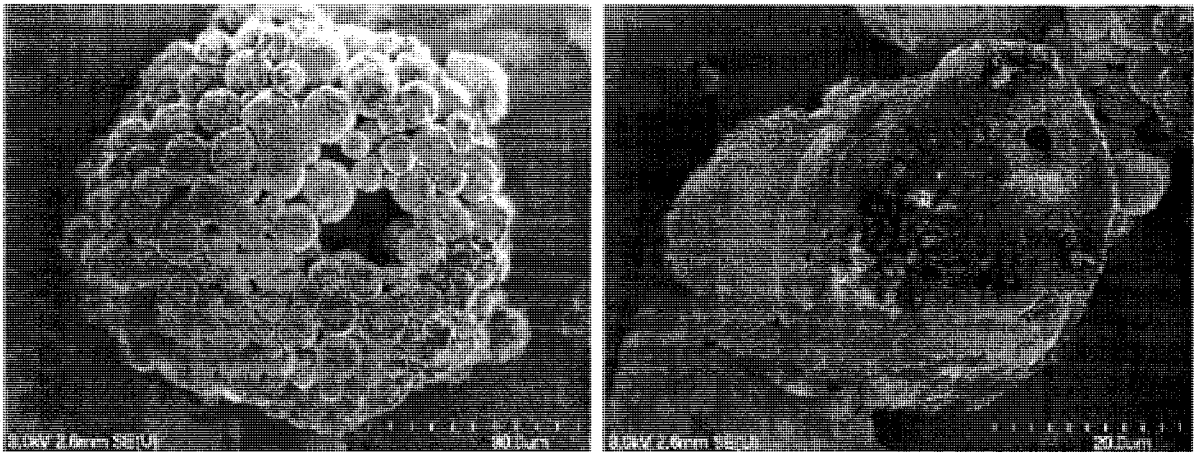


Figure.32. Exemples de structures du type coque vide obtenues

Pour vérifier l'effet de la puissance sur la porosité du dépôt, on garde tous les autres paramètres fixes (voir Tableau.10) pour minimiser toute interférence entre les facteurs.

Tableau.10. Paramètres opératoires pour l'étude de l'effet de la puissance

suspension	Métal	nickel = 6,31 % volumique
	Liquides	1/3 glycérol + 2/3méthanol
	Débit	20 ml/mn
Plasma	gaz	
	plasmagènes	24,78 LPM Argon + 4,8 LPM Dihydrogène
	gaz de gainage	78,61 LPM Argon
	pression	300torrs
Atomisation	gaz	
	d'atomisation	7,3 LPM Argon
Translation	vitesse=50mm/s, 120mm, pas de temps de repos entre les translations	

On vérifie bien qu'une augmentation de puissance produit des revêtements plus denses (Figure.34). La chute abrupte de perméabilité qu'on observe sur la Figure.34 peut s'expliquer par une refonte de la couche supérieure du dépôt sous l'effet du plasma pour des puissances supérieures à 35 kW.

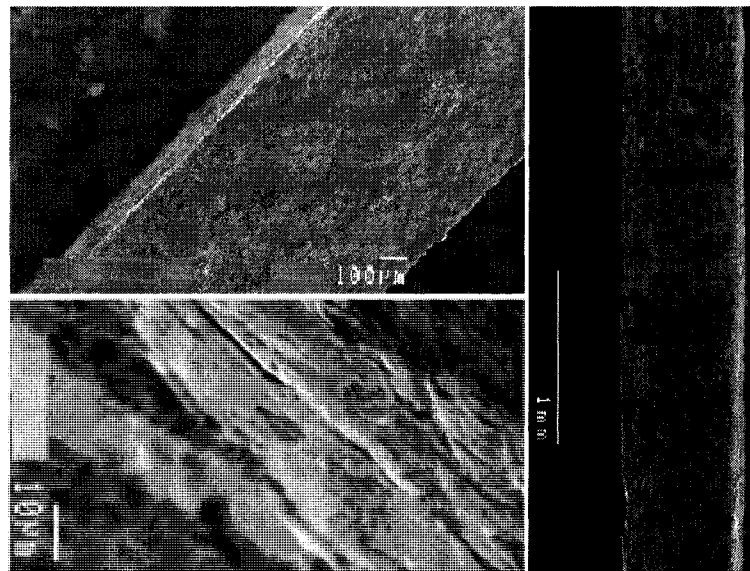


Figure.33. Exemples de structures type « gaufrettes » obtenues aux hautes puissances

Les structures obtenues dans ce cas ressemblent à des gaufrettes : deux faces limites denses et un cœur plus poreux comme on peut on voir un exemple sur la Figure.33. Pour expliquer ce phénomène on rappellera qu'une expansion du volume de plasma entraîne une augmentation de vitesse des gaz qui provoque à son tour l'allongement du jet de plasma par la contrainte de pression exercée.

Remarque : La deuxième vue de gauche de la Figure.33 représente la vue de dessus du dépôt. On peut y observer les particules aplaties et soudées qui rendent la structure moins perméable malgré la porosité interne.

On remarque aussi que les valeurs de perméabilité se rapprochent pour des intervalles de puissances de 5 à 7 kW d'étendue. En effet, en augmentant la puissance, on pousse l'ionisation du plasma donc l'énergie accessible à la matière première augmente. Mais cela s'accompagne aussi d'une augmentation de volume résultant en une augmentation de la vitesse du jet de plasma. Dans ce cas une faible augmentation de puissance va être compensée par un temps de résidence réduit, d'où le maintien d'un historique thermique relativement semblable.

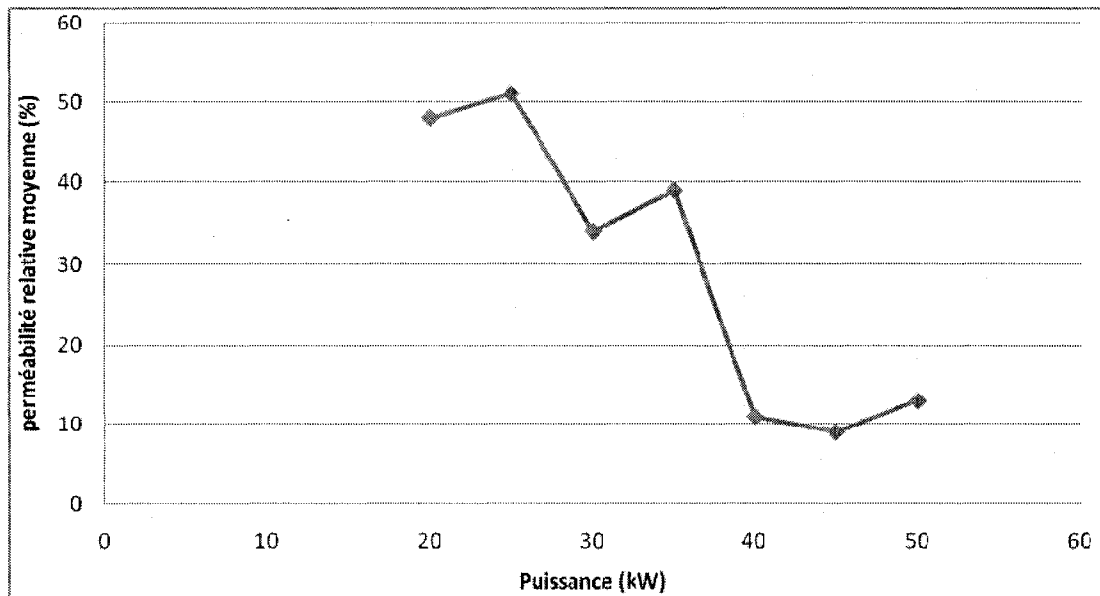


Figure.34. Effet de la puissance appliquée sur la perméabilité des dépôts réalisés

5.4.5. L'effet de la distance de projection

La distance de projection est la distance séparant l'extrémité inférieure de la buse de la torche à plasma de la surface du substrat sur le porte échantillon (voir Figure.21). Dans le but d'avoir une analyse de l'influence de ce paramètre, les autres variables sont fixées aux valeurs qui apparaissent au Tableau.10. Ce paramètre a un effet semblable à la puissance.

Alors que la puissance fournie détermine le taux d'ionisation du plasma, la distance de projection détermine le temps de résidence des particules dans le jet et leurs conditions au moment de l'impact.

Trop faible, cette distance crée des turbulences, des pertes et des défauts d'adhérence ainsi qu'une surchauffe du dépôt. Trop grande, elle augmente le refroidissement des grains et entraîne une mauvaise adhérence. La distance recherchée doit fournir aux particules de nickel l'énergie nécessaire à une bonne adhésion tout en minimisant le phénomène d'aplanissement.

En faisant varier cette distance entre 130 mm et 195 mm, on a choisit de fixer la distance à 170 mm. A cette distance, les dépôts obtenus sont reproductibles et homogènes. Au delà de cette distance, on obtient difficilement des revêtements et en dessous on risque de refondre le métal projeté ou de le décoller (Figure.35).

Pour expliquer l'allure de la courbe des variations de perméabilité moyenne des revêtements de nickels réalisés, deux mécanismes différents sont à considérer.

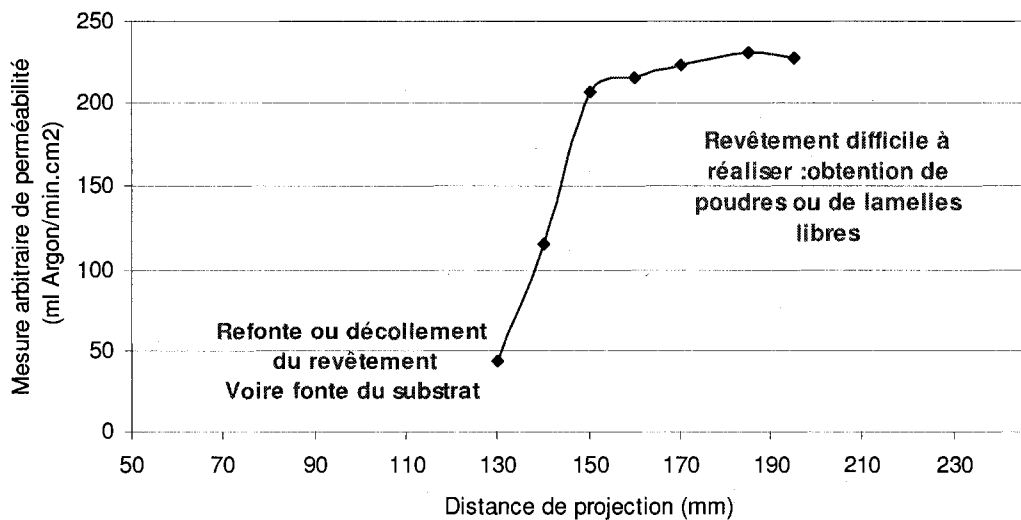


Figure.35. Effet de la distance de projection sur la perméabilité des dépôts projetés

Pour une distance inférieure à 150 mm, le mécanisme prédominant est le mécanisme caractéristique des projections thermiques : les particules de nickel fondues et accélérées rencontrent le substrat sous forme liquide ou magmatique. Sous le choc, le métal va être écroui et martelé (Figure.36) par les particules suivantes qui en s'écrasant vont se souder entre elles. Le dépôt se présente donc sous la forme d'un amas, apparemment compact, de particules liées entre elles de façon mécanique. La surchauffe du revêtement fini par contact avec le jet à la fin du procédé contribue en plus à refondre et densifier les couches superficielles du dépôt, d'où une diminution de la perméabilité aux gaz. En s'éloignant de la buse, les particules ont le temps de décélérer et de refroidir avant d'arriver au niveau du

substrat. Majoritairement solides et de faible énergie cinétique, ces particules vont dans le meilleur des cas se fritter à la surface (Figure.36). Ce deuxième mécanisme permettrait, s'il est bien contrôlé, de produire des matériaux extrêmement poreux. Cependant, pour les expériences réalisées sous ces conditions, l'adhésion du revêtement est médiocre.

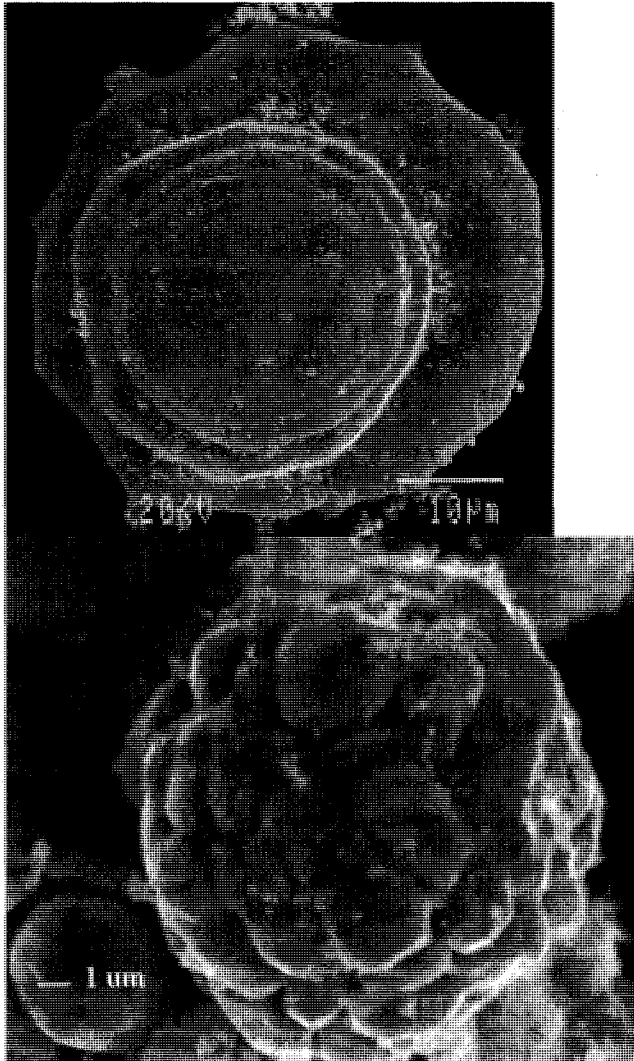


Figure.36. Gauche : Goutte de nickel fondue et écrasée - Droite : Sphère de nickel composée de particules partiellement fondues

5.4.6. L'effet de la vitesse de balayage

La vitesse de balayage est l'un des paramètres du programme de translation du substrat sous la buse et dans le réacteur à déposition. Cette vitesse varie entre 0 et 200 mm/s.

Si la vitesse de translation est trop rapide, les pertes de métal augmentent et les revêtements résultants sont trop minces. Si la translation est trop lente, les épaisseurs obtenues sont irrégulières et le substrat est surchauffé. En s'additionnant au facteur vitesse, la distance parcourue hors plasma et les temps d'attente influencent le refroidissement du

substrat. Si le temps de refroidissement (c'est-à-dire le temps écoulé hors plasma) est trop long, on risque d'avoir un délaminage des couches formées, comme le montre la Figure.37.

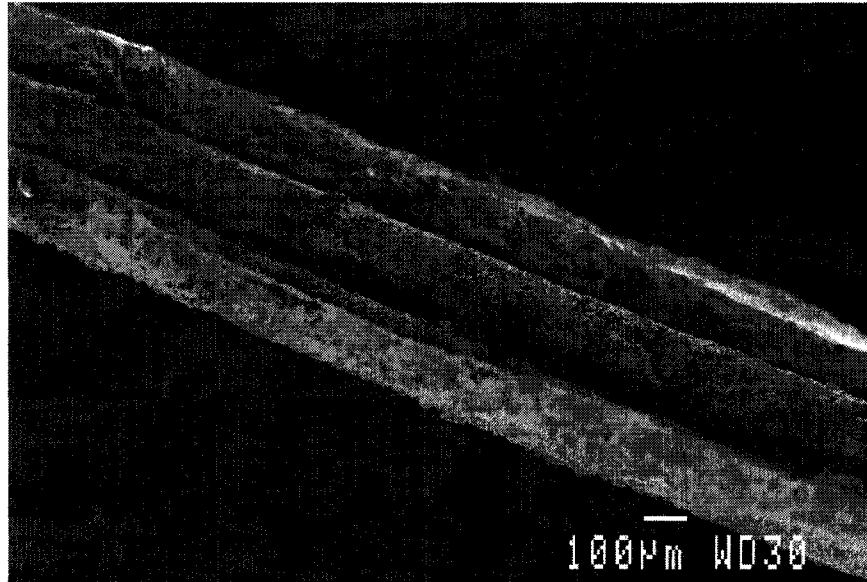


Figure.37. Effet du refroidissement du substrat : délaminage des couches déposées

La vitesse de translation doit permettre le meilleur rendement massique du procédé sans produire de dépôts délaminés ou de surchauffe. Le refroidissement et tous les autres paramètres étant inchangés, l'étude expérimentale a porté sur la masse recueillie ainsi que la qualité du dépôt en fonction de la vitesse de balayage et du temps de repos entre les passes.

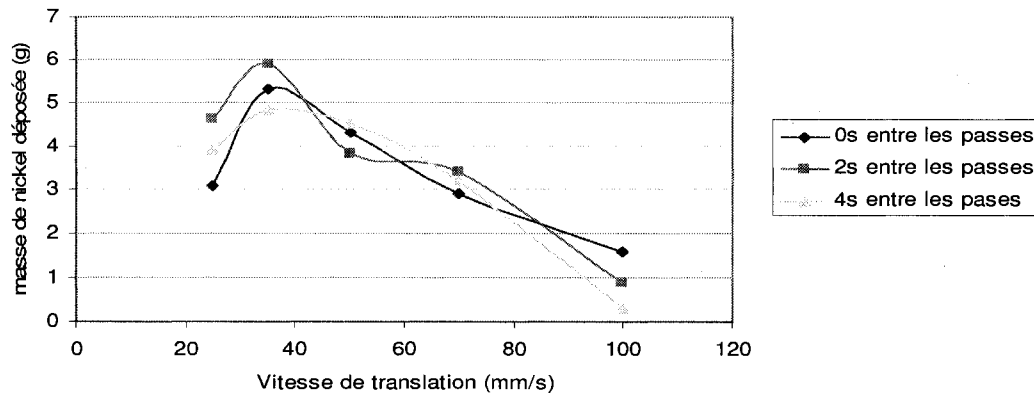


Figure.38. Effet de la vitesse de balayage sur le rendement massique du procédé

La Figure.38 suggère que les vitesses de balayage les plus lentes sont préférables. Ce résultat est prévisible vu que le substrat passe plus de temps sous la flamme de plasma chargée de la matière à projeter. Pour une vitesse inférieure à 40 mm/s, la pente change de signe. Le substrat est surchauffé, et le dépôt (voire une partie du substrat) fond et se

détache. Pour des vitesses supérieures à 50 mm/s, le rendement du procédé est trop faible suite aux pertes de métal non recueilli sur le substrat. Le temps d'attente entre les passes n'affecte pas les masses recueillies de manière sensible mais la qualité des dépôts est amoindrie à cause du phénomène de laminage cité plus haut. Une vitesse de 50 mm/s est choisie avec un temps d'attente de 1 à 2s à l'aller uniquement et pour les expériences utilisant des puissances élevées ou des distances de projection réduites.

Une autre option est envisageable mais n'a pas été traitée dans ce travail, il s'agit du refroidissement. On peut augmenter le débit d'eau de refroidissement ou utiliser un gaz de refroidissement inerte ou réducteur.

5.4.7. L'effet de la distance d'injection

Cette distance représente le point d'injection de la suspension. Il est préférable d'injecter au centre de la bobine d'induction (pour la sonde utilisée cela correspond à introduire la tige jusqu'à une profondeur de 205 mm dans le corps de la torche). Cette position affecte directement le temps de résidence des particules et leur trajectoire dans le plasma. Le plasma présente des profils de température et de flux de matières complexes qui dépendent étroitement des paramètres d'opération. Il faut essentiellement éviter les zones de fortes recirculations qui causent une surchauffe et une évaporation du métal ou une déviation des particules en dehors de la direction de projection. Une injection trop haute risque de refroidir et de surcharger le plasma. Une injection trop basse cause une perte de matière première ou un traitement thermique insuffisant.

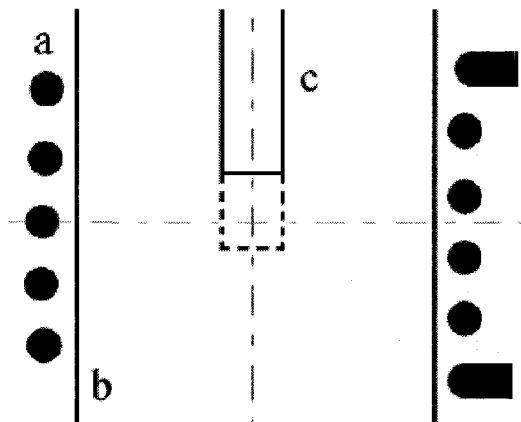


Figure.39. Position de la sonde d'injection : a) Bobine de la torche, b) tube de céramique et c) sonde d'atomisation.

Des essais en dessous de 185 mm mènent automatiquement à l'extinction du plasma. À 195 mm, on n'observe pas de dépôts mais la présence de poudres libres carbonisées, ce qui laisse supposer que la zone d'injection est trop chaude et la trajectoire de la matière

première est déviée. Une distance de 205 mm est choisie et fixée pour le reste des expériences.

5.4.8. L'effet de la pression d'opération

Une faible pression réduit la viscosité du plasma et augmente sa vitesse et son volume. Pour ces raisons, les projections thermiques à basse pression sont couramment utilisées pour la production de revêtements denses. Pour les dépôts réactives ou à partir de solution, la basse pression favorise la production de nano poudres, car les collisions entre les espèces chauffées sont moins probables. Les expériences menées ne sont pas limitées par cette propriété, parce qu'on utilise des poudres micrométriques qui ne seront pas évaporées. D'un autre côté si on augmente énormément la pression, dans des conditions de maintien du plasma (en dessous de la pression atmosphérique), la viscosité du milieu posera problème quant à l'injection de la suspension et les vitesses obtenues ne seront pas suffisantes pour fabriquer un dépôt solide. Les tests à 500 Torr ne donnent pas de revêtements, mais produisent des dépôts indésirables sur le tube de céramique dus aux recirculations trop importantes. On choisit de travailler à 300 Torr car les résultats sont satisfaisants pour cette pression et par commodité, vu que c'est également la pression de changement de gaz lors de l'opération du réacteur utilisé.

5.4.9. L'effet du débit d'alimentation

Il doit être aussi régulier que possible. Le volet portant sur la préparation de la suspension a permis de délimiter l'intervalle de débits donnant une atomisation régulière et une suspension stable. Si le débit d'alimentation est élevé, un ratio plus important de poudres métalliques va être mal fondu ce qui augmentera la porosité du dépôt. Il est possible de suivre l'effet du débit d'alimentation en observant le jet de plasma. Pour des débits inférieurs à 15ml/min, le jet de plasma n'est pas centré. Une couleur verte apparaît dès l'injection du métal. La couleur verte va être l'indicateur du chauffage adéquat du Nickel. On remarque que jusqu'à un débit de 60 ml/min, la couleur verte du jet s'allonge et se concentre au centre de la buse. Le jet de plasma est également plus long. Au-delà de ce débit, le plasma est surchargé. En dessous de 15 ml/min, le jet n'est plus centré mais déformé de sorte que la trajectoire des poudres chauffées ne permet plus de dépôt sur le substrat mobile.

5.5. Étude factorielle de la porosité obtenue

Les chapitres précédents ont permis d'interpréter l'influence des paramètres de projections sur la densité du dépôt de nickel obtenu. Pour permettre un contrôle plus poussé des caractéristiques des pièces fabriquées, un plan d'expérimentations factoriel centré est réalisé. Les facteurs choisis sont la distance de projection et la puissance fournie ainsi que le refroidissement entre les passes car se sont des facteurs qui ont une grande influence sur

la morphologie du dépôt et plus aisés à contrôler et à reproduire dans notre cas. Les conditions opératoires générales sont les suivantes (Tableau.11) :

Tableau.11. conditions opératoires utilisées pour le réacteur à déposition

Paramètres	Unité	Valeurs
Gaz porteur	LPM	7,3 Ar
Gaz central	LPM	24,78 Ar
Gaz de gainage	LPM	78,61 Ar
Gaz auxiliaire (de gainage)	LPM	4,8 H ₂
Gaz auxiliaire 2	LPM	40 Ar
Accord de l'alimentation électrique (grid)		10 % du courant de la plaque
Pression	torr	300
Vitesse de la pompe	ml/min	25 ml/min
Position de la sonde (0 = centre de la bobine)	mm	195 mm
Type de buse		Subsonique
Nombre d'aller et retour sous le plasma		20
Vitesse du porte-échantillon	mm/s	50
Position de départ	mm	180
Position de fin	mm	240
Paramètres étudiés (variables)		
Temps de repos entre les passes	S	0-2
Distance de projection	mm	160-180
Puissance	kW	20-30-40

Le réacteur et la sonde d'atomisation sont nettoyés entre chaque expérience. La perméabilité mesurée est une valeur arbitraire mais elle permet d'évaluer la perméabilité relativement à une permittivité aux gaz de 100%.

L'analyse statistique a été faite sur un modèle factoriel général à l'aide du logiciel Stat-Ease. Le but étant d'élaborer un plan expérimental afin de trouver les conditions optimales pour augmenter la porosité du dépôt de nickel. Trois facteurs ont été identifiés comme étant plus susceptibles d'influencer les résultats. La puissance électrique de la torche, la distance entre le substrat et la buse et le refroidissement avec un gaz auxiliaire. A la lumière des résultats

précédents portant sur l'effet des facteurs choisis on peut déjà pressentir une non linéarité découlant des corrélations inversement proportionnelles qui existent entre les paramètres. D'après les résultats décrits dans le résumé du plan d'expérimentation factoriel, la perméabilité augmente quand la vitesse des particules projetées diminue. Aussi une température élevée du substrat favorise la perméabilité aux fluides mais ceci est dû aux fissurations provoquées par les contraintes thermiques subies par le dépôt solide. Les résultats obtenus démontrent globalement que la perméabilité diminue en augmentant la vitesse ainsi que la distance de projection. En effet, aux grandes puissances et aux faibles distances de projections, les profils de températures et de vitesses vont avoir des valeurs absolues plus élevées. On prévoit par conséquent l'existence d'un optimum où la vitesse est minimale et la température est suffisante pour fondre les particules et permettre un dépôt de qualité.

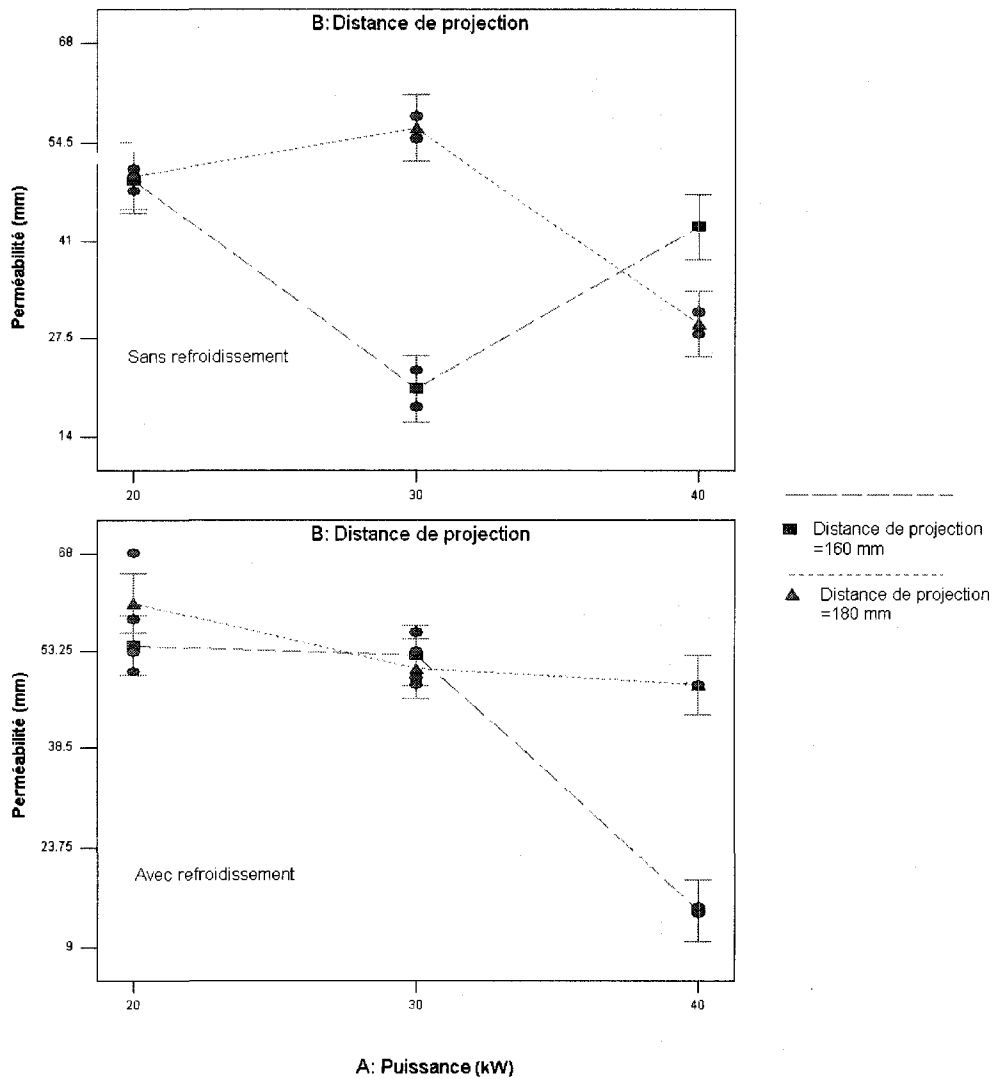


Figure.40. Interaction entre la distance de projection et la puissance

Le refroidissement des particules contrairement au refroidissement du substrat permet quant à lui de réduire les fissures. Ces fissures, mêmes si elles augmentent visiblement la perméabilité, sont des défauts qui nuisent à la qualité et à la résistance du dépôt aux contraintes mécaniques, elles sont donc indésirables. L'avantage du gaz de refroidissement est que les particules sont partiellement resolidifiées avant l'impact ce qui promeut la porosité du revêtement. On vérifie tout d'abord par analyse ANOVA que les trois facteurs affectent de façon significative la porosité du dépôt réalisé. Cette analyse, avec réplication de chaque point, met également en exergue l'existence d'interactions importantes entre ces facteurs.

La Figure.40 montre qu'en présence d'un refroidissement l'interaction entre la distance de projection et la puissance change. Le refroidissement au gaz semble décaler les effets des deux facteurs avec une translation de 10 kW. En dessous de 30 kW, le ralentissement et le refroidissement des particules par le gaz auxiliaire annule l'effet des deux autres facteurs, et la perméabilité est quasi constante à ses valeurs maximales.

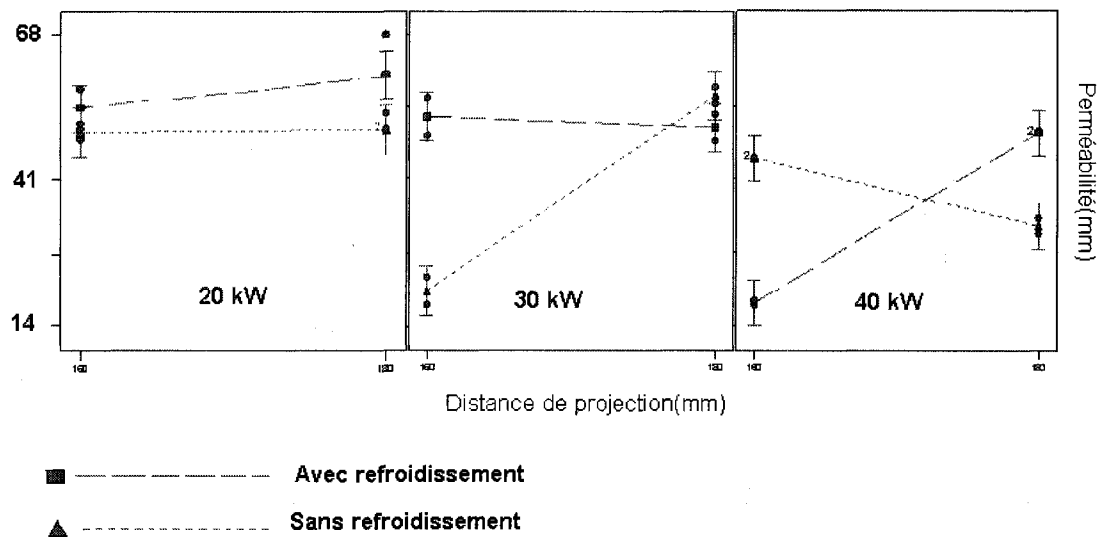


Figure.41. Interaction entre l'effet de la distance de projection et le refroidissement

Comme attendu, la porosité moyenne a tendance à diminuer lorsque on augmente la puissance pour les raisons évoquées plus haut. Mais si on observe plus en détail la Figure.41, on remarque qu'à faible puissance (20 kW), la porosité est élevée et quasi constante, et le refroidissement aide à maintenir cette valeur, même à 30 kW. On présume qu'à 20 kW les profils de températures et de propriétés de transferts sont proches pour des distance de projection de 160 mm et 180 mm. À 30 kW, l'absence de refroidissement combinée à un rapprochement du substrat conduit logiquement à un dépôt plus dense. À 40

kW la tendance de la porosité s'inverse, mais l'augmentation inattendue de perméabilité à 160 mm est probablement due aux fissures causées par les contraintes thermiques.

En conclusion, les conditions favorables à une porosité élevée sont : une puissance basse (entre 20 et 30 kW), dans ce cas le refroidissement n'affecte pas les résultats de manière significative, et une distance de projection proche de 180 mm.

En ce qui concerne la reproductibilité des résultats, la précision est toutefois meilleure aux puissances plus élevées et en l'absence de refroidissement supplémentaire.

Cette étude a permis de démontrer que la puissance est le facteur déterminant pour le contrôle de la porosité (Tableau.12). En effet, ce facteur influence à lui seul la vitesse et le chauffage des particules métalliques. Il reste difficile d'écarter les fortes interactions qui existent avec les autres facteurs.

Tableau.12. Résultats extraits de l'analyse ANOVA pour l'effet de la puissance, la distance de projection et le refroidissement

Response	1	perméabilité				
ANOVA for selected factorial model						
Analysis of variance table [Classical sum of squares - Type II]						
Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value Prob > F	
Model	4718	11	429	25	< 0.0001	significant
A-Puissance	1570	2	785	45	< 0.0001	
B-Distance de projection	620	1	620	36	< 0.0001	
C-Refroidissement	160	1	160	9	0.0103	
AB	182	2	91	5	0.0229	
AC	340	2	170	10	0.0030	
BC	37	1	37	2	0.1671	
ABC	1807	2	904	52	< 0.0001	
Pure Error	208	12	17			
Cor Total	4926	23				

5.6. Optimisation des résultats

Les résultats des premières expériences et ceux de l'expérimentation factorielle ont permis de réaliser des pièces métalliques de tailles et d'épaisseurs différentes avec des porosités intéressantes sans avoir eu recours à aucun additif pour l'instant. Une série d'expériences est menée en utilisant les conditions favorables trouvées : une puissance entre 20 et 30 kW et une distance de projection égale à 175 mm. Le refroidissement sera omis pour minimiser les contraintes techniques du procédé et le nettoyage du réacteur. L'absence de refroidissement n'affectera pas les résultats de manière considérable selon les résultats donnés par le plan factoriel aux basses puissances. Cette série d'expériences (Tableau.13)

a pour but d'étudier la reproductibilité des résultats et le rendement massique en nickel du procédé. On pourra également relier la porosité des revêtements de nickel fabriqués à leurs propriétés physiques.

Tableau.13. Résumé des expériences d'optimisation réalisées

expérience	débit de suspension (ml/mn)	nombre de passes	de masse (g)	épaisseur (mm)	porosité totale (%)
36	20	15	0,70	0,882	0,12
37	20	30	1,98	2,774	0,16
38	35	15	0,88	1,182	0,17
39	35	30	0,92	1,384	0,23
40	45	15	0,99	1,452	0,29
41	45	30	1,41	2,102	0,23
42	45	30	1,32	1,983	0,26
43	45	30	1,34	2,046	0,28
44	45	30	1,17	1,94	0,32
écart type			0,087	0,061	0,032

Pour déterminer une relation potentielle entre la porosité totale mesurée par analyse d'image, on comparera diverses fonctions pour choisir celle qui décrira mieux la densité du dépôt : une densité de masse, une épaisseur et une fonction proportionnelle à la densité : densité de masse/épaisseur.

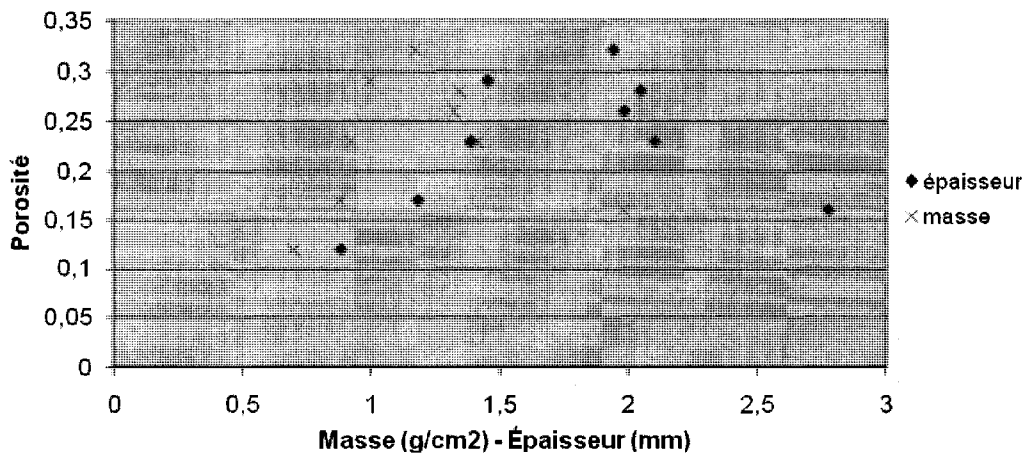


Figure.42. Variations de la porosité mesurée des dépôts en fonction de leurs dimensions

L'observation des nuages de points de la Figure.42 suggère une proportionnalité entre la masse et l'épaisseur mesurées. Mais il ne semble pas exister une relation simple entre la porosité obtenue et les dimensions du dépôt à première vue. Ceci peut être expliqué par les autres paramètres de projection qui diffèrent : débit d'alimentation et nombre de passes.

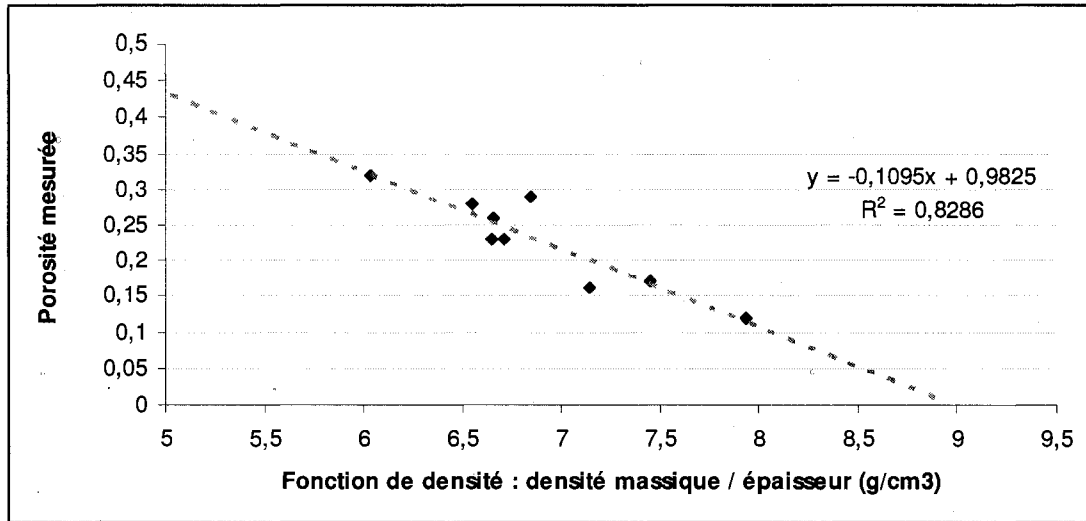


Figure.43. Variations de la porosité obtenue en fonction d'une mesure proportionnelle à la densité du dépôt

La Figure.43 montre qu'il existe bien une relation reliant les dimensions des dépôts à leur porosité indépendamment des autres variables. La relation obtenue est linéaire et s'écrit $\text{Porosité} = -0,1095 \cdot (\text{masse par cm}^2 / \text{épaisseur en cm}) + 0,9825$. Théoriquement en décomposant l'équation décrivant la porosité totale d'un solide on obtient l'équation suivante pour un dépôt d'une épaisseur donnée :

$$\text{porosité} = 1 - \frac{\text{volume occupé}}{\text{volumetotal}} = 1 - \frac{\text{masse / cm}^2}{\text{masse volumique} \cdot \text{épaisseur}} = 1 - 0,1123 \frac{\text{masse / cm}^2}{\text{épaisseur}}$$

La valeur expérimentale se rapproche des valeurs théoriques calculées (Figure.43), les écarts notés sont probablement dus aux incertitudes expérimentales ou à la méthode de mesure de porosité utilisée. Cette mesure pourra donc être une méthode systématique pour le suivi de la porosité pour les ordres de grandeur d'épaisseur et de masse étudiés.

Les rendements massiques obtenus ne dépassent pas les 60% en tenant compte des pertes de nickel projeté en dehors de la surface du substrat lors du mouvement du porte échantillon, ceci est dû majoritairement aux pertes de métal dévié de la trajectoire de projection à cause des phénomènes de recirculations et des profils complexes de vitesse et de turbulence du jet de plasma. Pour le calcul du rendement massique, on évalue la masse théorique à déposer en assimilant le jet de métal projeté à un disque de même dimension et en intégrant la largeur efficace de la flamme soit 2 cm.

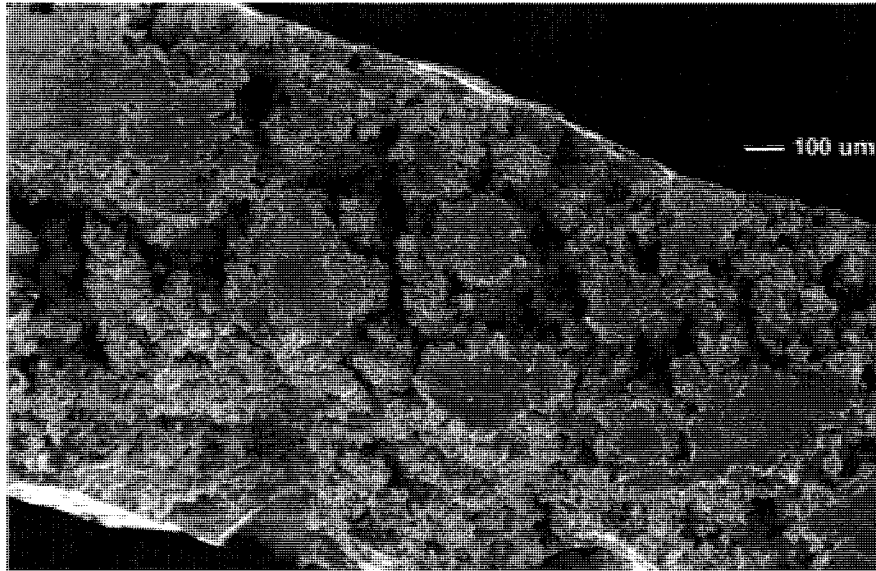


Figure.44. Exemple de résultats obtenus aux conditions optimales de projection

Le débit d'alimentation optimal pour les conditions de projections choisies est de 45 ml/min et la porosité atteinte est de 30%(Figure.44). Ces résultats sont reproductibles et constants pour diverses épaisseurs de dépôts allant jusqu'à 2 cm.

5.7. Conclusion

Le but de cette campagne expérimentale était d'étudier l'effet des paramètres de projection par plasma les plus importants sur la porosité des dépôts de nickel et de déterminer les conditions favorables à la fabrication de revêtement de densité réduite. Les mécanismes mis en jeu dans notre cas sont essentiellement des paramètres agissant en vol et déterminants pour les caractéristiques de la particule de nickel avant son impact. L'étude statistique a montré que le paramètre le plus influent était la puissance, mais étant donné la forte interaction entre les paramètres agissant sur la quantité d'énergie disponible pour le métal à projeter, le contrôle de la matière première traitée est aussi un paramètre adéquat pour le contrôle de la porosité des revêtements de nickel. Les porosités réalisées peuvent atteindre 30% sans aucun additif avec une bonne reproductibilité pour des épaisseurs allant jusqu'à 2 cm. La porosité étudiée est la porosité totale, la différenciation de la porosité ouverte et fermée sera étudiée plus en détail dans le chapitre suivant. La principale limite rencontrée était le manque de reproductibilité pour certaines plages des paramètres opératoires, comme aux hautes puissances ou aux distances de projections réduites mais comme ces conditions ne sont pas favorables à la porosité, ce phénomène ne pose pas de problème réel pour le procédé appliqué.

6. REACTEUR DE CHIMIE COMBINATOIRE

La chimie combinatoire permet de combiner de manière automatique divers réactifs ou structures pour fabriquer des matériaux aux propriétés nouvelles. Cette approche est souvent utilisée pour la biochimie et les procédés pharmaceutiques, et elle pourra ici être testée avec les procédés de projection au plasma. Il s'agit dans un premier temps de tests pilotes obtenus avec le nouveau réacteur destiné à la chimie combinatoire et récemment installé dans les laboratoires du CREPE. Jusque là l'installation des programmes et des automates n'est pas complètement achevée, mais il est possible d'utiliser la plupart des fonctionnalités offertes par le système totalement automatisé. Les principaux avantages de cette installation sont l'automatisation qui permet une grande rapidité d'exécution et une haute reproductibilité des résultats, la précision de contrôle des diverses variables avec la possibilité de sauvegarder tous les programmes et les manipulations exécutés. Une fois couplé à des méthodes d'analyses adéquates, le dispositif permet de cartographier un procédé en balayant de larges les plages de paramètres opératoires.

6.1. Objectifs

L'objectif principal est de synthétiser par plasma H.F et de caractériser des revêtements à base de nickel présentant une porosité très élevée en appliquant certaines bases de chimie combinatoire. Ces matériaux peuvent trouver des applications dans le domaine de la catalyse, des piles à combustible ou des barrières thermiques.

Comme objectifs spécifiques on se propose essentiellement de :

- Synthétiser et caractériser un revêtement de nickel à haute porosité en utilisant des adjuvants agissant sur la porosité en vol. On emploiera également des agents de remplissage qui peuvent être éliminés grâce à un traitement de post-déposition. Les techniques de générations de porosité en vol et post-déposition pourraient être par la suite combinées.
- Analyser le procédé appliqué : en établissant une cartographie des paramètres reliés à la synthèse du revêtement de nickel et en essayant de comprendre les phénomènes importants impliqués dans la création de porosité dans les revêtements réalisés par plasma HF.

6.2. Méthodologie

D'un point de vue global, on procède à l'étude en réalisant des dépôts de nickel sur un substrat choisi et en observant la morphologie du revêtement métallique obtenu comme on l'a déjà fait dans le chapitre précédent avec le réacteur à déposition classique.

Les échantillons réalisés (revêtement solide d'un substrat en acier inox) seront analysés par traitement d'images obtenues par microscopie à balayage d'électrons et par une méthode d'immersion. On se propose d'utiliser des réactifs additionnels pour modifier la morphologie des revêtements utilisés. Deux types de produits seront alternés : des produits

susceptibles d'agir sur le revêtement en vol (carbonates, ou autres produits qui se décomposent thermiquement en gaz) et des produits agissant sur le revêtement pendant ou après la construction du dépôt (sels solubles ou autres produits lixiviables). Une approche combinatoire permettra de balayer les principaux paramètres opératoires relatifs à la création de porosité en déterminant la performance de revêtement à chaque essai. Un indice de performance simple et facile à estimer pourrait être utilisé : le rapport entre l'épaisseur du revêtement et la masse déposée par unité de surface tel que décrit au chapitre 5.6.

6.3. Moyens mis en œuvre

La chambre combinatoire (Figure.45) est orientée vers la découverte de nouvelles structures et de nouvelles compositions de matériaux, elle est automatisée et à atmosphère contrôlée et permet de réaliser des projections :

- En phase vapeur par plasma thermique (TPCVD) généré par 3 torches inductives
- Par projection/synthèse de suspensions et de solutions par plasma thermique généré par 3 torches inductives
- Par plasma DC

Il s'agit d'une chambre en acier inoxydable à doubles parois refroidies à l'eau de 2 mètres de diamètre par 4 mètre de long. On peut y atteindre un vide allant jusqu'à 20 Torr en 5 minutes. Tout comme le réacteur décrit dans le chapitre 2, on peut également y réaliser de la projection de poudres, de liquides, de suspension et de sol-gel. Un four de préchauffage y a été également intégré. Ce réacteur est muni de deux robots permettant les déplacements d'échantillons et leur masquage dynamique. En association avec des pompes péristaltiques multi voies automatisées, il est possible d'alimenter jusqu'à 12 compositions différentes de suspensions et de solutions pour diverses combinaisons. Il s'agit du premier réacteur pour la synthèse de matériaux inorganiques et d'alliages par plasma thermique utilisant une approche combinatoire.

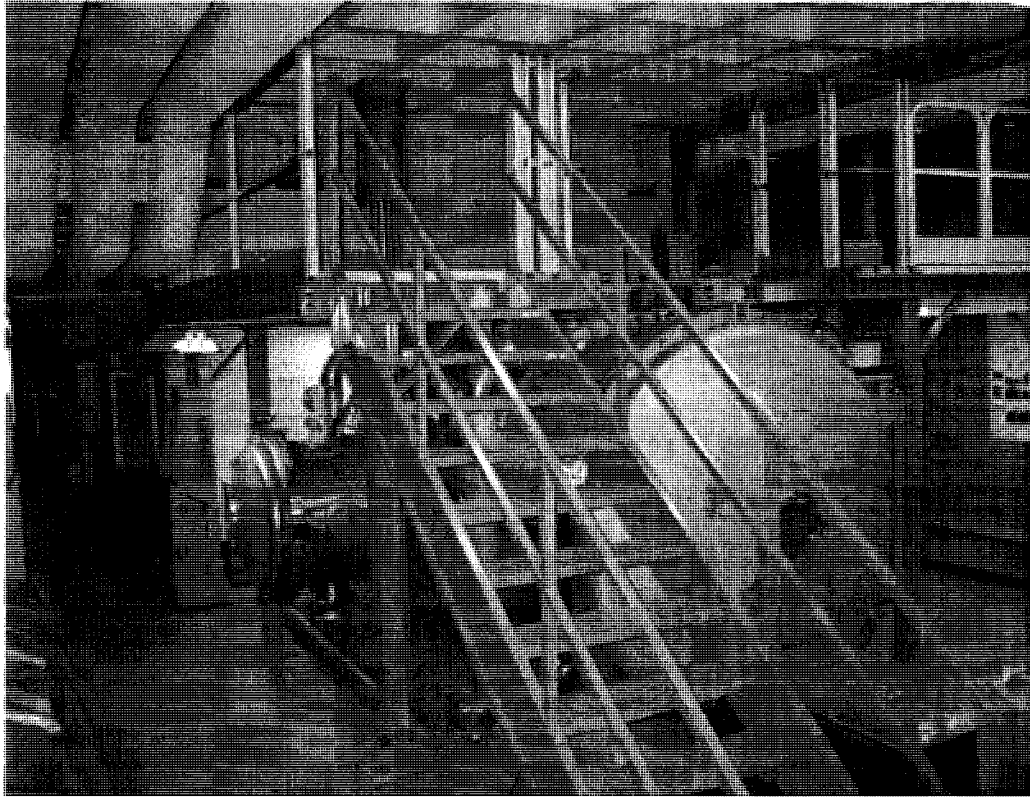


Figure.45. Vue d'ensemble du réacteur de chimie combinatoire du CREPE

La robotisation des procédés au plasma en général et des projections de suspension par plasma en particulier donne plus de fiabilité et de reproductibilité. Le système de robots articulés utilisé permet de manipuler des plaques de 30*30 cm ainsi qu'un masque de projection pour parfaire le contrôle de la projection par des mouvements du projectile. De plus grâce à la présence d'un sas, on améliore la qualité de l'atmosphère de projection et on réduit le temps d'opération perdu entre les essais au nettoyage ou à la dépressurisation de la chambre de 16 m³ de volume. Le programme de pilotage de la chambre robotisée est muni d'une interface interactive (Figure.46) qui permet de contrôler les variables opératoires, de définir les expériences à réaliser, de suivre l'exécution d'un programme en ligne et d'enregistrer les paramètres d'une expérience. L'accès au sas est hautement sécurisé et diverses alarmes permettent de signaler en temps réel les bris et de prévenir les incidents éventuels.

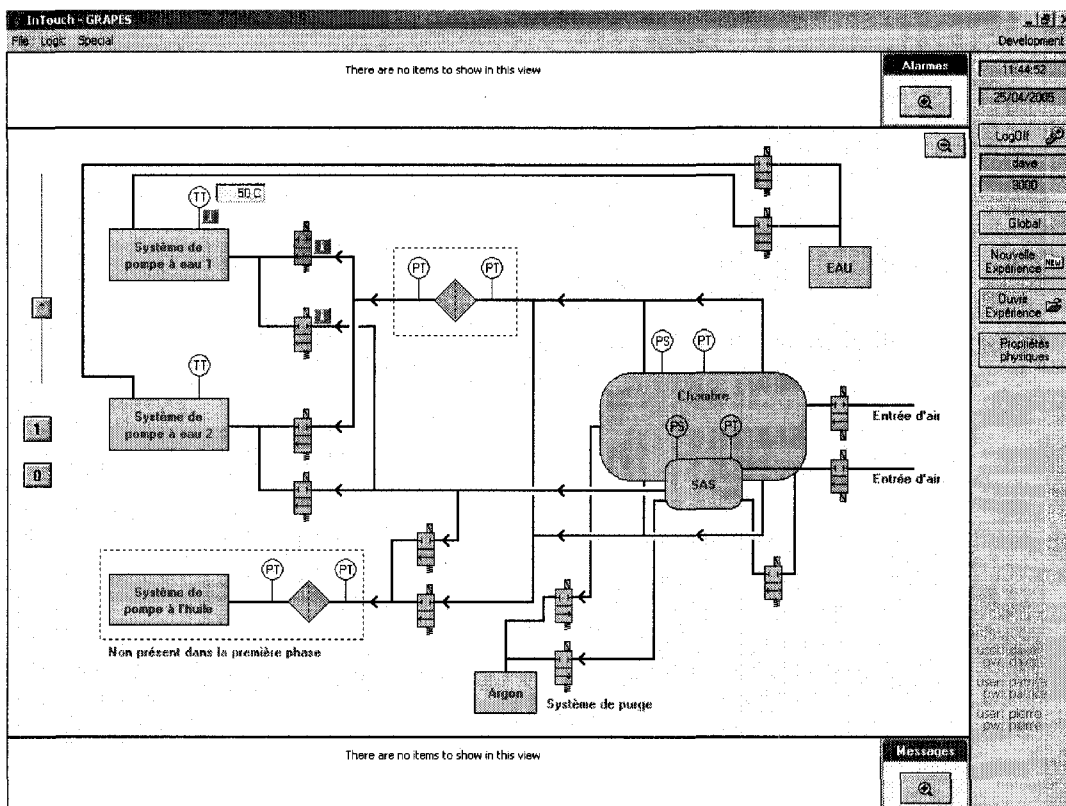


Figure.46. Capture d'écran d'une fonctionnalité de l'interface de contrôle de la chambre combinatoire

Le procédé est convenablement sécurisé en ce qui concerne les risques liés aux réactifs nanométriques facilement produits : l'utilisation de suspensions évite la manipulation de matière pulvérulente sèche et les produits finaux sont récupérés sous forme de boues. Les robots pourront également être programmés pour le nettoyage de la chambre et l'accès à la celle ci est interdit aux utilisateurs non qualifiés (autres que le personnel formé du laboratoire).

6.4. Résultats et discussion

Pour la suite des expériences à exploiter, on procédera uniquement par plans d'expériences factoriels pour rester dans l'esprit de chimie combinatoire du réacteur. Au besoin, on pourra réutiliser le réacteur à déposition simple pour les essais non ciblés ou si on veut vérifier un point précis dans les expériences à exécuter.

6.4.1. Reproductibilité des résultats obtenus dans le réacteur à déposition

Dans ce chapitre, les seules variables utilisées sont la composition de la suspension (additif), la distance de projection et la quantité de métal traité (débit). Les autres paramètres prennent les valeurs suivantes (Tableau.14) :

Tableau.14. Paramètres de projections fixes pour la chambre combinatoire

Puissance : 25 kW

Gaz de gainage Argon :80 LPM Hydrogène: 4.4 LPM

Gaz plasmagène : Argon : 25 LPM

Pression : 300 Torr

Programme déposition : vitesse 100 mm/s , 30 passes, déposition sur une bande de 9,5 cm de longueur

Les substrats sont des plaques d'acier inoxydable carrées de 10*10 cm².

La vitesse de balayage est augmentée pour deux raisons essentielles :

- Avec les nouvelles dimensions du réacteur et les conditions de vide poussé, on remarque que le jet de plasma a une forme beaucoup plus allongée et plus large au bout et on voit clairement qu'un long temps de résidence sous le jet de plasma augmente les risques de contamination et de surchauffe des substrats (qui sont traités simultanément par nombre de quatre ou de deux).
- Le refroidissement des substrats dans le nouveau réacteur est moindre : premièrement, la plaque métallique refroidie qui supporte les subjectiles est très épaisse et deuxièmement aucun système de refroidissement supplémentaire au gaz ou à l'eau n'est installé pour l'instant.

Pour ces mêmes raisons, les revêtements réalisés ne seront pas très épais pour l'instant. L'étude réalisée dans le chapitre précédent a montré que les caractéristiques de porosité sont maintenues pour les mêmes conditions de projections si on veut augmenter l'épaisseur du dépôt jusqu'à 2 cm.

Une expérimentation factorielle centrée (Tableau.15) est réalisée avec des conditions similaires au paragraphe 5.5, pour tester le nouveau réacteur en premier lieu. Une fois la répétitivité des résultats est vérifiée, il sera également possible d'étudier la coexistence de porosités ouvertes et fermées.

Tableau.15. Résumé du plan factoriel centré utilisé pour l'étude de la porosité sans ajout d'additif dans le réacteur combinatoire

Ordre Standard	Distance de Projection (cm)	Débit d'alimentation en suspension (ml/min)	Porosité apparente ouverte	Porosité totale	Porosité fermée
1	20	40	0,20	0,36	0,16
2	22,5	40	0,15	0,24	0,09
3	25	40	0,29	0,43	0,14
4	20	45	0,20	0,34	0,14
5	22,5	45	0,25	0,32	0,08
6	25	45	0,07	0,34	0,28
7	20	50	0,11	0,32	0,21
8	22,5	50	0,16	0,32	0,16
9	25	50	0,11	0,28	0,18
10	22,5	45	0,20	0,31	0,11
11	22,5	45	0,15	0,30	0,15
12	22,5	45	0,17	0,26	0,09
13	22,5	45	0,20	0,31	0,11

- Remarque : une distance de projection X dans le réacteur combinatoire équivaut à une distance de X-5cm dans le réacteur à déposition utilisé dans le chapitre 5.

L'étude ANOVA des résultats met en exergue l'importance de l'effet de l'interaction des deux variables avec une influence beaucoup plus marquée de la distance de projection. En observant la Figure.47, on remarque qu'aux faibles distances de projection, l'effet du débit d'alimentation se fait moins ressentir. Pour une distance de projection de 25 cm on remarque un maximum de porosité aux faibles débits d'alimentation. L'expérience est répétée et le résultat est confirmé. Pour expliquer ce résultat inattendu, on rappelle d'abord que la puissance fournie au plasma reste constante. En augmentant le débit de métal traité, On diminue la quantité d'énergie disponible par unité de masse de matière première. Pour un débit supérieur à 45 ml/min, le ratio de nickel partiellement chauffé ou non chauffé augmente et on enregistre plus de perte de matière première car soit les particules n'ont pas pu être projetées avec une énergie suffisante à leur adhésion aux couches de nickel pré-déposées, soit une grande partie des particules métalliques se retrouvent en dehors de la trajectoire les menant vers le substrat. Le bas du jet de plasma moins chargé en métal et par conséquent plus chaud provoque une surchauffe du métal déjà projeté, une fonte et une densification de la structure. On remarque en effet que les masses recueillies sont plus faibles et la surface du dépôt est refondue. La faible énergie cinétique donnée par la grande distance de projection contribue à accentuer ce phénomène et la porosité baisse de 42% à 24%.

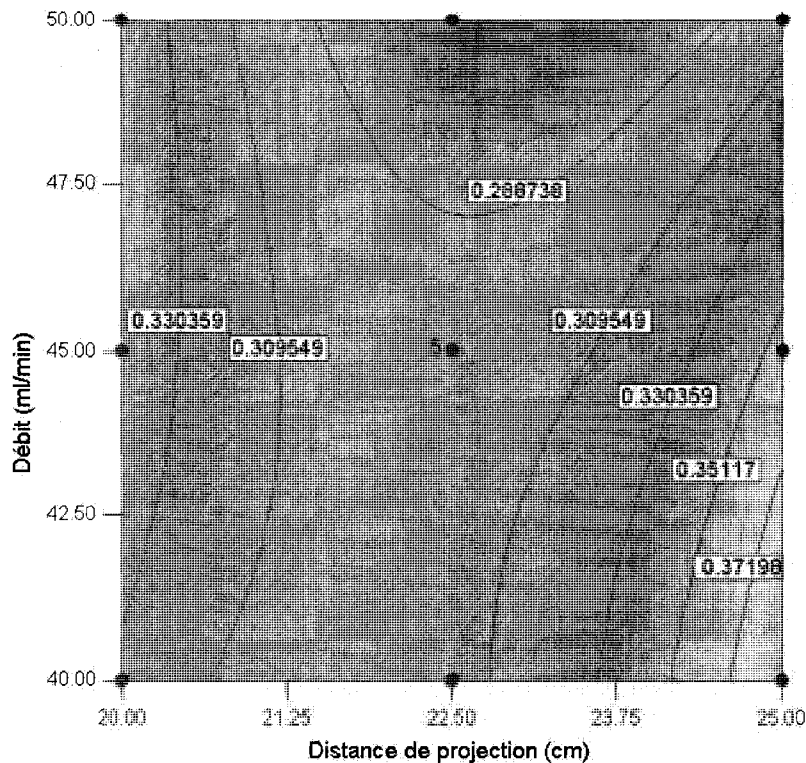


Figure.47. Variations de la porosité totale en fonction du débit d'alimentation et de la distance de projection

En passant du réacteur de déposition à la chambre combinatoire, quelques modifications doivent être apportées pour avoir des résultats similaires ou proches. Avec les paramètres choisis les porosités obtenues se rapprochent des résultats du chapitre 5 et l'effet des divers paramètres est le même à l'exception de quelques points limites où la différence du taux de refroidissement et la vitesse de balayage ont plus de poids.

En regardant de plus près les résultats de porosité obtenus, on découvre qu'il ne faut pas s'arrêter à l'étude de la porosité totale. On remarque une différence très claire entre les porosités ouvertes et fermées obtenues dans les dépôts de nickel. De prime abord, en observant la Figure.48, pour les mêmes conditions opératoires, la porosité fermée a une tendance parabolique alors que la porosité ouverte ne présente pas de point d'inflexion. L'objectif devient alors de chercher les conditions qui favorisent la porosité ouverte. En effet, la porosité fermée permet de diminuer la densité du matériau mais n'intervient pas dans la perméabilité aux fluides. La porosité fermée atteint un minimum à une distance de projection intermédiaire, cependant cette distance ne correspond pas aux meilleurs résultats de porosité ouverte. La porosité ouverte est maximale aux conditions de débits et de distance de projection les plus élevées. Ces conditions correspondent aussi à des taux de porosité fermée élevés.

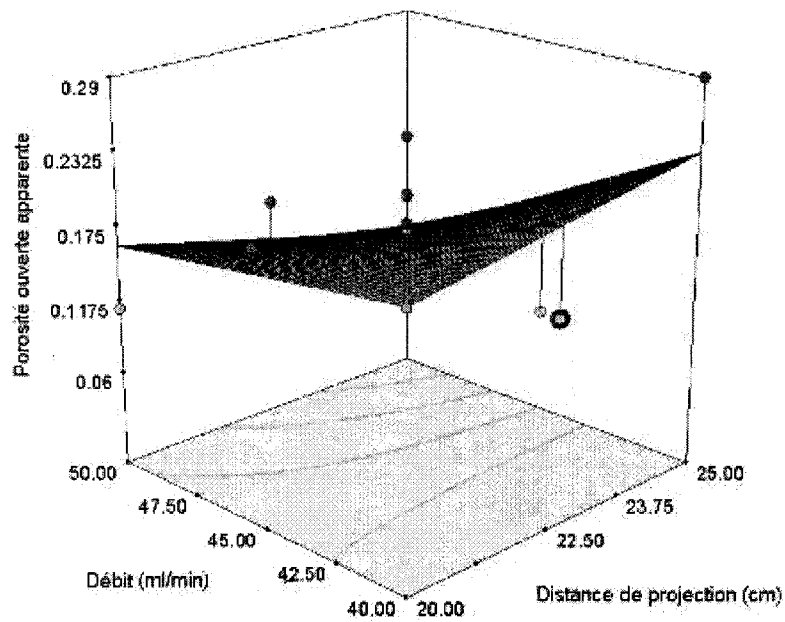
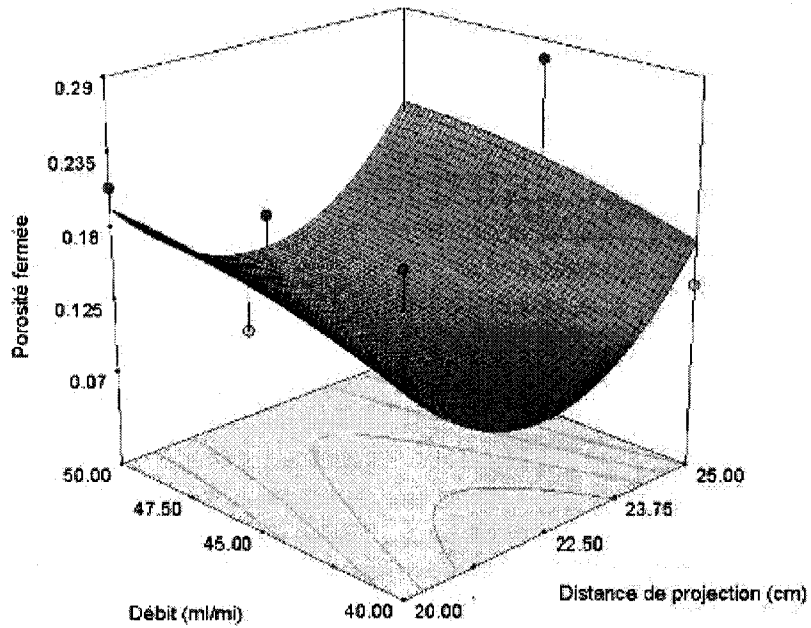


Figure.48. Variations de la porosité ouverte/fermée en fonction du débit d'alimentation et de la distance de projection

Si aucun additif n'est ajouté, la porosité dans les revêtements réalisés par projections thermiques peut avoir différentes sources possibles : déformation des splats (particules étalées et aplaties) formés sous l'effet du stress thermique, remplissage insuffisant des interstices formés lors de l'empilement des lamelles de métal, formation de particules satellites formés à la suite de la rupture des particules incidentes lors de l'impact, existence de particules non fondues, projection trop abondante de produit liquide ou magmatique sur le dépôt lors de la formation des couches successives, emprisonnement de gaz entre les

lamelles et la présence de couches d'oxydes sur les couches déposées. A une distance de projection inférieure à 25 cm, les dépôts sont denses (porosité de 0,07 pour un débit de 40 ml/min et une distance de 22,5 cm). Puis la tendance change autour de 22,5 cm, on suppose alors que sous l'effet de propriétés énergétiques plus élevées, la porosité fermée serait due au stress thermique qui se manifeste aux points les moins résistants du dépôt. Le débit d'alimentation n'affecte pas ces résultats de manière significative. Mais on note une légère augmentation pour un débit de 50 ml/min qui est probablement due à l'augmentation du nombre de particules insuffisamment chauffées. La porosité ouverte implique des connexions entre les divers interstices créés au sein du dépôt. Pour la promouvoir, il ne faut pas que la matière projetée soit trop liquide ou trop abondante pour ne pas combler tous les interstices et permettre la persistance de petits canaux entre les pores dans les trois directions. Le rapport porosité ouvert/fermée doit aussi avoir une composante statistique étant donné que les phénomènes impliquant la distribution de la porosité ont souvent un caractère aléatoire. Par conséquent, plus la porosité totale augmente, plus la densité de pores par unités de surface augmente et plus les probabilités d'avoir des connexions entre les pores sont élevées. L'indifférence des applications potentielles des produits de nickel projetés à l'existence de porosité fermée nous permet de retenir simplement les conditions qui favorisent la porosité ouverte sans réellement se soucier de la variation de la porosité fermée. Dans ce cas, on caractérisera les dépôts par leur porosité ouverte et le ratio de porosité fermée peut aider à comprendre les mécanismes mis en jeu.

6.4.2. Utilisation d'adjuvants

L'utilisation d'adjuvants permettra de mieux comprendre les principaux phénomènes impliqués dans la formation de porosité dans les procédés de projection de suspension métalliques par plasma. Certains de ces phénomènes se tiennent lors de la construction du dépôt et la plus part ont été décrits dans les paragraphes précédents comme la création de connexions entre les pores fermés, l'inclusion de gaz et l'existence de particules non fondues. D'autres phénomènes, interviennent en vol et contribuent à diminuer la densité du matériau projeté et/ou des agglomérats de particules avant leur impact sur les couches préformées. Trois réactifs ont été choisis : un agent gonflant qui se dégrade thermiquement en gaz : le carbonate de nickel, deux agents de remplissages qui peuvent facilement être éliminés du dépôt semi fini par un post traitement : le chlorure de sodium (dissolution à l'eau) et le carbone graphite (oxydation en milieu contrôlé).

6.4.2.1. Ajout de Chlorure de Sodium

Le Chlorure de sodium est utilisé dans d'autres procédés comme agent de remplissage qui est éliminé par dissolution à l'eau. Le rajout de NaCl à la suspension sous forme de particules solides finement broyées pose des problèmes d'obstruction dans les tubes d'alimentation et dans la sonde d'injection/atomisation. Le NaCl est donc dilué à l'eau et la

solution saline saturée est rajoutée à la suspension. L'ajout de sel affecte la porosité des dépôts quelque soit la distance de projection et même aux faibles quantités d'additifs.

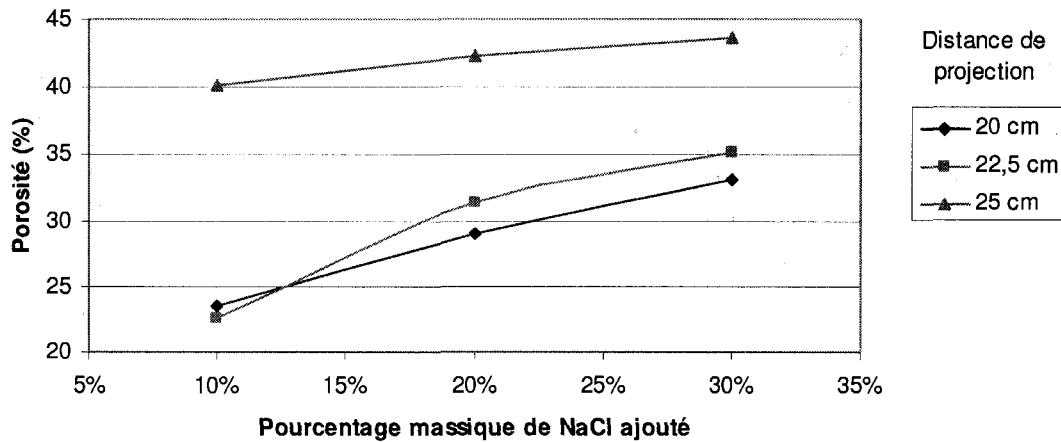


Figure.49. Variations de la porosité en fonction de la quantité de sel ajoutée

Selon la Figure.49 une distance de projection inférieure à 25 cm, une augmentation de 10% volumique de NaCl, élève la porosité d'environ 5%, et la porosité ajoutée reste proportionnelle au volume de sel ajouté. Les valeurs obtenues ne varient pas considérablement en éloignant le subjectile de 2.5cm. Dès que la distance de projection atteint 25 cm la porosité passe aussitôt de moins de 25% à plus de 40 % en gardant les autres paramètres constants. Quant au bilan massique, avant la dissolution de sel, les masses récupérées sont les mêmes pour un même rajout de chlorure de sodium, et diminue visiblement après le post-traitement de la pièce métallique. En se référant au paragraphe 6.4.1, la porosité ouverte est favorisée à une distance de projection de 25 cm. Par conséquent, l'eau peut mieux pénétrer et dissoudre plus de sites et interstices remplis de cristaux de NaCl. On remarque qu'à cette même distance de projection, la porosité répond faiblement au rajout d'adjuvant. Il est probable qu'à cette distance on observe plus de perte d'additifs moins réfractaires et moins denses que le métal.

6.4.2.2. Ajout de Carbone Graphite

Les observations sont similaires à celles du paragraphe 6.4.2.1, mais les moyennes obtenues sont légèrement inférieures aux résultats données par l'adjuvant salin : un maximum de 38% au lieu de 43 %. Cela est possiblement dû au post traitement nécessaire : la cinétique d'oxydation est limitée à cause de la tortuosité de la structure.

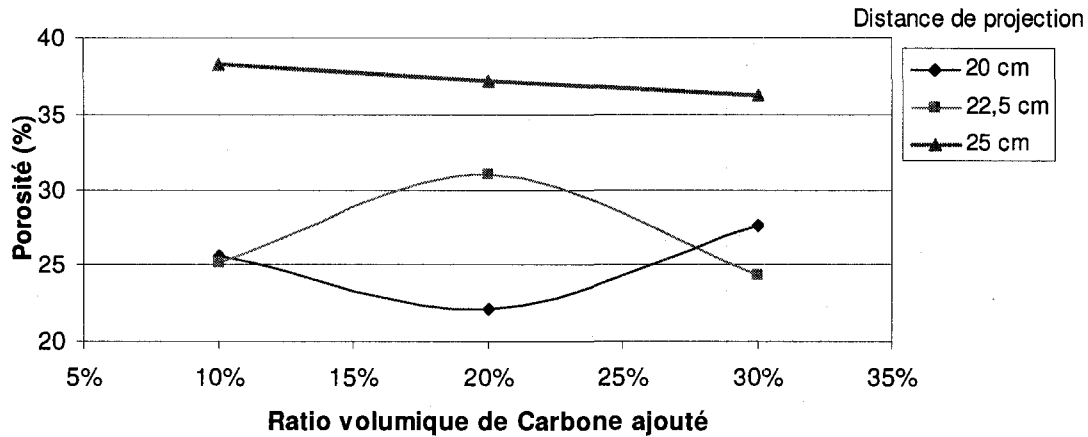


Figure.50. Variations de la porosité en fonction de la quantité de carbone ajoutée

On ne peut expliquer l'allure des courbes obtenues à 22,5 cm et 20 cm pour une abscisse de 20% que par le caractère aléatoire de la distribution de la porosité ouverte ou par une mauvaise désagglomération des poudres de carbone.

6.4.2.3. Ajout de Carbonate de nickel

Le carbonate de nickel devrait agir essentiellement en vol et se dégrader en dioxyde de carbone avant impact. Les meilleurs résultats de porosité sont obtenus pour le carbonate de nickel avec des valeurs supérieures à 35% et des maxima pouvant atteindre les 50%.

On confirme ainsi que les phénomènes en vol sont les phénomènes les plus influents sur la génération de porosité. Les porosités créées sont proportionnelles à la quantité de carbonate de Nickel rajouté.

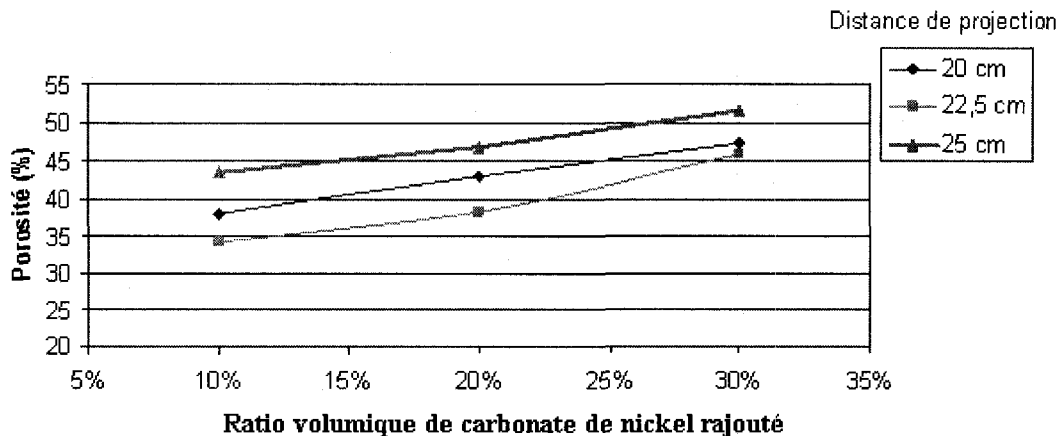


Figure.51. Variations de la porosité en fonction de la quantité de carbonate de nickel ajoutée

Pour ces expériences, on observe aussi plus fréquemment les structures de type sphères creuses représentées dans la Figure.32. Pendant le trajet dans le jet de plasma, les

particules de nickel sont chauffées et fondues. On devrait s'attendre à obtenir des particules solides dont la taille est inférieure à la taille de la gouttelette mère grâce à une meilleure occupation de l'espace par le liquide par rapport au solide. Ce liquide métallique tend également à épouser la forme et l'état qui minimisera son énergie d'où le maintien de la forme sphérique. Ces sphères peuvent également être vides. La formation de ces structures peut être attribuée au dégagement de gaz à l'intérieur de la particule s'il ne parvient pas à s'échapper de la coque liquide formée. La taille des vides créés dépend du point de solidification du métal fondu (qui est légèrement inférieur au point de fusion). La surpression dans les interstices formés peut s'écrire $P = 2\sigma r$, où σ est la tension de surface du nickel fondu et r est le rayon de des pores.

Donc pour du métal pur, cette surpression est plus importante pour des agglomérations de poudres micrométriques. En ajoutant des additifs qui se dégradent thermiquement en gaz, on s'assure d'une création plus substantielle de vides en vol pendant la déposition. L'ajout exagéré d'additif ne mène pas nécessairement à des pores plus grands ou plus fréquents. Au contraire, le gaz accumulé peut éclater la structure par une trop forte pression. Pour remédier à ce problème, l'ajout de liant peut être bénéfique pour maintenir les poudres de nickel solidaires le plus longtemps possible.

En variant la distance de projection, on affecte essentiellement le temps de résidence dans le plasma et l'historique thermique de la matière à traiter. A 25 cm, les agents de gonflage ont plus de temps pour se décomposer en gaz et la porosité augmente de 10% par rapport à une déposition à 20 cm.

6.5. Conclusion

L'utilisation d'adjuvants agissant en vol ou agissant par remplissage permet de créer de la porosité supplémentaire dans les dépôts de nickel préparés par projection de suspension par plasma RF. Les meilleurs résultats de porosité ouverte sont obtenus avec l'utilisation du carbonate de nickel qui favorise d'avantage la diminution de la densité des agglomérats chauffés de nickel par dégagement de gaz en vol, avant leur impact. Ce phénomène semble aussi le phénomène prédominant dans le contrôle de la porosité. De plus, ce procédé est préférable car il ne nécessite pas de post traitement. Le majeur inconvénient serait la persistance d'oxyde de Nickel à la suite de la décomposition de l'additif en dioxyde de carbone, mais ce produit n'est pas favorisé par le milieu réducteur du plasma Argon/Hydrogène utilisé. Une réduction en milieu contrôlé pourra toujours être réalisée le cas échéant. Parmi les agents de remplissage utilisés le NaCl est préférable et donne de meilleurs résultats, son efficacité est freinée par la persistance de pores fermés et isolés qu'il est difficile d'atteindre pour éliminer les sels solubles. La manipulation du NaCl peut aussi poser divers problèmes d'oxydations et de rouille dans l'appareillage utilisé, mais ne laisse pas de produits secondaires s'il est parfaitement dissous.

7. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Ce travail porte sur l'application d'un procédé de projection thermique pour la production de matériau poreux à base de nickel (porosité supérieure à 10%) voire très poreux (porosité au-delà de 40%). Ce genre de revêtements ou de pièces de forme métalliques (ou autre composés réfractaires) peuvent trouver diverses applications étant donné leur faible densité, leur grande surface spécifique et leur perméabilité aux fluides. Ces applications englobent la catalyse et l'énergie, l'isolation acoustique...

On souhaite également déterminer et mieux comprendre les mécanismes impliqués dans la génération de porosité dans les procédés de projection thermique au plasma RF.

Un objectif indirect de ce projet est aussi d'appliquer les principes de la chimie combinatoire aux procédés de projection de suspension par plasma.

Pour atteindre ces objectifs deux montages expérimentaux ont été essentiellement utilisés et les paramètres opérationnels ont été étudiés. Les échantillons sont caractérisés essentiellement par Microscopie Électronique par Balayage, par traitement d'images et par des méthodes d'immersion.

L'une des hypothèses de travail est que la porosité ne peut être créée avec ce genre de procédés que de deux manières :

- Soit en vol en agissant sur la compacité, la densité et les caractéristiques de la matière première avant d'atteindre le projectile
- Soit lors de la construction du dépôt en créant des interstices supplémentaires qui sont libérés par des post traitements simples

Ces deux phénomènes peuvent être favorisés par l'ajout d'additifs provoquant le même effet.

La première conclusion suite à l'application d'un procédé de projection de suspension par plasma RF est que de l'homogénéisation, la dispersion et la stabilité des particules dans le liquide de départ sont des étapes capitales dans le processus de projection d'une suspension dans un jet de plasma. Elles influencent les propriétés finales du dépôt telles que la microstructure, la porosité, l'épaisseur, ainsi que la reproductibilité des résultats. Le solvant doit pouvoir se fragmenter et se vaporiser facilement. Le glycérol est choisi pour les particules denses de nickel micrométrique étant donné sa haute viscosité et ses propriétés dispersantes et le méthanol a été préféré à un solvant comme l'eau pour sa plus faible tension de surface et sa faible chaleur latente de vaporisation. Les suspensions réalisées doivent être à la fois les plus homogènes et les plus stables possible. Pour cela, il est nécessaire de desagglomérer la poudre en suspension.

L'instabilité de la suspension entraîne l'agglomération, la coagulation ou la floculation des particules, rendant la projection impossible. Un mélange Méthanol-Glycérol est donc utilisé

pour préparer les suspensions de Nickel à 7% volumique sans ajout de dispersant. L'utilisation de la sonification s'est avérée suffisante pour désagréger les poudres métalliques et produire des suspensions stables.

Le premier volet expérimental a permis de mettre en exergue les facteurs les plus influents dans le contrôle de la porosité du métal déposé par projection de suspension par plasma. Le facteur déterminant est la puissance fournie à la matière première. En réalité, la majorité des paramètres choisis sont étroitement liés et sont importants à partir du moment où ils régissent les caractéristiques thermiques et cinétiques des particules métalliques. Le taux de chauffage et la vitesse des particules incidentes déterminent leur compacité (solides, agglomérées, fondues, frittés, amalgamées...) et leur déformation (ramollies, complètement aplaties, anguleuses...). Le choix des gaz plasmagènes est très important vu qu'il détermine les propriétés de transfert, pour cela l'utilisation de l'argon pur est déconseillée et l'ajout d'hydrogène permet en plus de prévenir l'oxydation du nickel. La porosité du dépôt s'obtient avec une combinaison optimale de vitesse et de chauffage des particules.

On atteint des porosités de 30% avec des épaisseurs de 2 cm pour les dépôts. Cette étude a également permis de trouver une relation directe entre la porosité totale des échantillons et leurs dimensions, ce qui permet une caractérisation systématique- rapide et efficace- des produits :

$$porosité = 1 - 0,1123 \frac{masse / cm^2}{épaisseur}$$

Dans les procédés de projection thermique classiques, l'injection de poudres par un gaz porteur est la plus répandue. Par contre, l'injection de particules par voie liquide va faire intervenir des étapes supplémentaires avant de considérer l'interaction classique gaz particules solides. Ces différentes étapes sont :

- La pénétration du jet de suspension au coeur du plasma
- L'évaporation du solvant des gouttelettes
- La fusion et la fin de l'accélération des poudres

Une fois que tout le solvant a été fragmenté et vaporisé (quelques millimètres après la sortie de la buse) les agglomérats de particules solides contenus dans chaque gouttelette sont chauffés et continuent à être accélérés. La force de traînée détermine l'accélération des particules, L'accélération étant proportionnelle à l'inverse du carré du diamètre de la particule, les particules les plus petites sont quand même celles qui suivent le plus facilement la vitesse du jet, donc les gouttelettes atomisées doivent être de tailles suffisamment réduite sans pour autant favoriser l'évaporation du métal. Parallèlement, des

gouttes trop fines n'auront pas l'énergie cinétique indispensable. Pour cette raison, il est préférable d'utiliser une sonde d'atomisation au lieu de compter sur la fragmentation du liquide par le seul effet du jet gazeux du plasma et de l'effet de la fragmentation secondaire.

L'approche combinatoire a par la suite été testée. Il s'agit d'essais pilotes et le passage du réacteur à déposition simple à la chambre combinatoire nécessite la rectification de certains paramètres notamment le refroidissement des échantillons et la vitesse de balayage, étant donné le grand volume du réacteur. On arrive facilement à reproduire les premiers résultats et on réalise une cartographie plus précise de l'effet des paramètres choisis. L'avantage majeur de ce dispositif est l'amélioration de la reproductibilité et la réduction du temps d'opération et des incertitudes dues au contrôle manuel de la plupart des paramètres dans le réacteur à déposition. On passe en effet d'une heure d'opération par expérience à quatre expériences en l'espace de quelques minutes. Le grand nombre d'expériences réalisées nécessite une méthode rapide et efficace pour la caractérisation des échantillons. La relation obtenue entre la porosité et les dimensions des revêtements est une excellente option pour les échantillons dépassant les quelques dizaines de microns d'épaisseur. Elle ne pourra pas être utilisée pour l'instant à cause des faibles épaisseurs de revêtement obtenues : le temps de résidence du substrat sous le jet de plasma devait être minimal en l'absence de refroidissement. Entre l'analyse d'images prise par MEB et les méthodes d'immersions, la dernière est préférée car elle nous donne une idée plus précise de la distribution de la porosité entre porosité ouverte et fermée. Dans cette étude, il est indispensable d'accéder à cette information étant donné que les pièces à réaliser doivent être perméables aux fluides. La porosité fermée n'est donc d'aucune utilité si ce n'est de diminuer la masse volumique du produit. En étudiant les variations des deux porosités en fonction des paramètres opératoires, on en conclut que la porosité fermée est toujours présente mais qu'elle n'affecte nullement les propriétés recherchées. Il est nécessaire d'en tenir compte pour comparer les procédés et l'effet des paramètres.

Enfin, les conditions optimales de puissances, de débit d'alimentation et de distance de projection sont retenues et l'ajout d'additifs est étudié en utilisant ces conditions. Les meilleurs résultats sont obtenus avec le carbonate de nickel ce qui prouve la prédominance des phénomènes en vol dans le contrôle de la porosité des dépôts de nickel. L'utilisation d'agents de remplissage reste limitée par l'étape de post traitement requise pour éliminer l'additif de la matrice métallique, mais ils contribuent tout de même à la génération de 30 % de vides supplémentaires dans la structure projetée. La limite est surtout reliée à l'existence de porosité fermée et de tortuosités. La porosité augmente de plus de 50 % avec un ajout de 30 % volumique de carbonate de nickel, mais un excès produit aura l'effet contraire en provoquant l'éclatement des gouttelettes et des agglomérats de matière première. Pour

garantir l'efficacité des agents gonflants qui agissent par dégradation thermique, il faut surtout s'assurer des propriétés de transfert du plasma utilisé et des mélanges argon-hydrogène ou argon-hydrogène-hélium sont conseillés.

Il reste cependant beaucoup d'études à faire avant de pouvoir passer au stade de procédé de fabrication de produits finis et prêts à l'emploi, comme reformeur pour piles à combustibles SOFC par exemple. L'injection de la suspension dans le jet de plasma n'est sans doute pas encore optimale, il serait par exemple intéressant de trouver un autre procédé d'atomisation ou d'injection. Pour ce qui est de la matière première, l'utilisation d'un précurseur tel que le nitrate de nickel est à proscrire car il fournit des dépôts denses, mais il serait intéressant de comparer le procédé de projection de suspension au procédé sec de projection de poudres.

La distance de projection ne pose pas réellement de problème, étant donné que les dépôts peu denses sont souhaités, celle-ci est supérieure à 17 cm mais la température du substrat, et donc son refroidissement, est sans nul doute un paramètre critique. Les autres propriétés des dépôts obtenus (propriétés catalytiques, perméabilité aux fluides, propriétés mécaniques, électriques, thermiques...) sont à déterminer.

Le procédé doit permettre de réaliser des gradients de composition ou de porosité tout comme des composites, si différentes suspensions avec des débits d'injection réglables sont utilisées. Il serait aussi intéressant de vérifier si les résultats obtenus sont reproductibles avec des matériaux et des combinaisons de réactifs différents.

Enfin, des essais sur la réalisation de dépôts multi-couches cathode/électrolyte ou électrolyte/anode avec reformeur seraient certainement prometteurs, car la liaison entre le substrat et le dépôt est à priori excellente. De plus, la réalisation de ces assemblages étant faite en continu (un seul tir), les changements de microstructure se feraient progressivement (dense → poreux). Ceci est favorable pour éviter une délamination des couches, en accommodant les coefficients de dilatation thermique existant entre les différents matériaux, lors des nombreuses montées et descentes en température liées au fonctionnement de ce genre de pile à combustible. L'utilisation de deux à trois injecteurs permettrait d'adapter les conditions de projection à la nature des liquides et des suspensions projetés ainsi qu'aux caractéristiques des injecteurs, et donc réaliser en un seul tir les différentes couches de manière optimale.

L'activité catalytique des revêtements réalisés doit être testée avec la collaboration de Mr Jasmin Blanchard aux laboratoires de chimie de l'université de Sherbrooke où il existe déjà

un groupe de recherche sur les réactions de reformage, par la suite le catalyseur ainsi fabriqué pourra être intégré à une cellule planaire de pile su type SOFC pour les tests finaux.

Références

1. A. J. Sánchez-Herencia, A. J. Millán¹, M. I. Nieto and R. Moreno, Aqueous colloidal processing of nickel powder. *Acta Materialia* **2001**, *49*, 645-51.
2. A. J. Sánchez-Herencia, A. J. Millán¹, M. I. Nieto and R. Moreno, Gel-forming of nickel powders from aqueous slurries. *Adv Mater* **2000**, *12*, 1192-5.
3. P.C. Aitcin, Density and porosity measurements of solids. **1971**, *6*, 282-94.
4. Atiqullah, M.; Hassan, M. M.; Beg, S. A. Micromixing effects on a parallel reaction in flow reactors. *Chem. Eng. Technol.* **1993**, *16*, 243-251.
5. Ban, Z. -.; Shaw, L. L. Characterization of thermal sprayed nanostructured WC-Co coatings derived from nanocrystalline WC-18wt.%Co powders. *J. Therm. Spray Technol.* **2003**, *12*, 112-119.
6. Banhart, J. Manufacture, characterisation and application of cellular metals and metal foams. *Progress in Materials Science* **2001**, *46*, 559-632.
7. Banhart, J.; Grutzner, H. Manufacture of novel composites by spray forming. *J. Adv. Mater.* **2002**, *34*, 19-24.
8. Bao, J.; Liang, Y.; Xu, Z.; Si, L. Facile Synthesis of Hollow Nickel Submicrometer Spheres. *Adv Mater* **2003**, *15*, 1832-1835.
9. Boire-Lavigne, S.; Moreau, C.; Saint-Jacques, R. G. Relationship between the microstructure and thermal diffusivity of plasma-sprayed tungsten coatings. *J. Therm. Spray Technol.* **1995**, *4*, 261-267.
10. C.H. Bamford and C.F.H. Tipper In *Comprehensive chemical kinetics*. Elsevier: Amsterdam, 1969, Vol. 22. Reactions in the solid state, .
11. Chambers, D. M.; Pinto, P. A.; Hawreliak, J.; Al'Miev, I. R.; Gouveia, A.; Sondhaus, P.; Wolfrum, E.; Wark, J. S.; Glenzer, S. H.; Lee, R. W.; Young, P. E.; Renner, O.; Marjoribanks, R. S.; Topping, S. K-shell spectroscopy of an independently diagnosed uniaxially expanding laser-produced aluminum plasma. *Physical Review E - Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics* **2002**, *66*, 026410.
12. Chow, R.; Decker, T. A.; Gansert, R. V.; Gansert, D.; Lee, D. Properties of aluminum deposited by a HVOF process. *J. Therm. Spray Technol.* **2003**, *12*, 208-213.
13. Chraska, P.; Brozek, V.; Kolman, B. J.; Ilavsky, J.; Neufuss, K.; Dubsky, J.; Volenik, K. In *In Porosity control of thermally sprayed ceramic deposits*; Thermal Spray Meeting the Challenges of the 21st Century: Proceedings of the 15th International Thermal Spray Conference, May 25-29 1998, ASM International: Nice, France, 1998, Vol. 2, pp 1299-1304.

14. Chun-Nan, C.; J, T., Wenjea Effect of polymeric surfactant on particulate structure in nickel-terpineol suspensions. *J. Mater. Sci.* **2004**, *39*, 3471-3473.
15. Chwa, S. O.; Klein, D.; Coddet, C.; Bertrand, G.; Liao, H.; Toma, F. L.; Ohmori, A. In *Mechanical properties of plasma sprayed nanostructured titania coatings with Al addition*; Proceedings of the International Thermal Spray Conference, May 10-12 2004; ASM International, 9639 Kinsman Road, OH 44073-0002, United States: Osaka, Japan, **2004**, pp 837-842.
16. Dobre, M.; Bolle, L. Practical design of ultrasonic spray devices: Experimental testing of several atomizer geometries. *Exp. Therm. Fluid Sci.* **2002**, *26*, 205-211.
17. Ekdawi, N.; Hunter, R. J. Sedimentation of disperse and coagulated suspensions at high particle concentrations. *Colloids and Surfaces* **1985**, *15*, 147-159.
18. Fang, J. C.; Xu, W. J. In *In Plasma spray forming*; 10th International Manufacturing Conference in China (IMCC 2002), Oct 11 2002; Elsevier Science Ltd: Fujian, China, **2002**, Vol. 129, pp 288-293.
19. Fauchais, P.; Vardelle, M.; Vardelle, A.; Bianchi, L. Plasma spray: Study of the coating generation. *Ceram. Int.* **1996**, *22*, 295-303.
20. Fukanuma, H. Porosity formation and flattening model of an impinging molten particle in thermal spray coatings. *J. Therm. Spray Technol.* **1994**, *3*, 33-44.
21. Garner, W. E. *Chemistry of the solid state*; Butterworths, London, **1971**.
22. Gergely, V.; Curran, D. C.; Clyne, T. W. The FOAMCARP process: Foaming of aluminium MMCs by the chalk-aluminium reaction in precursors. *Composites Sci. Technol.* **2003**, *63*, 2301-2310.
23. Ghafouri-Azar, R.; Mostaghimi, J.; Chandra, S.; Charmchi, M. A stochastic model to simulate the formation of a thermal spray coating. *J. Therm. Spray Technol.* **2003**, *12*, 53-69.
24. Hunter, R. J. *Foundations of Colloid Science- Second Edition.* **2001**, 806.
25. Ilavsky, J.; Long, G. G.; Allen, A. J.; Leblanc, L.; Prystay, M.; Moreau, C. Anisotropic microstructure of plasma-sprayed deposits. *J. Therm. Spray Technol.* **1999**, *8*, 414-420.
26. J, T., Wenjea; Chun-Nan, C., Dispersion and rheology of nickel nanoparticle inks. *J. Mater. Sci.* **2006**, *41*, 1213-1219.
27. J, T., Wenjea; Chun-Nan, C., Determination of maximum solids concentration in nickel nanoparticle suspensions. *J. Mater. Sci. Lett.* **2002**, *21*, 419-422.
28. Jia, L.; Dossou-Yovo, C.; Gahlert, C.; Gitzhofer, F. In *In Induction plasma spraying of samaria doped ceria as electrolyte for solid oxide fuel cells*; Proceedings of the International Thermal Spray Conference, May 10-12 2004; ASM International, 9639 Kinsman Road, OH 44073-0002, United States: Osaka, Japan, **2004**, pp 85-89.

29. Jiang, X.; Matejcek, J.; Sampath, S. Substrate temperature effects on the splat formation, microstructure development and properties of plasma sprayed coatings. Part II: case study for molybdenum. *Materials Science and Engineering A: Structural Materials: Properties, Microstructure and Processing* **1999**, 272, 189-198.
30. Jiang, X.; Matejcek, J.; Sampath, S. Substrate temperature effects on the splat formation, microstructure development and properties of plasma sprayed coatings. Pt. II. Case study for molybdenum. *Materials Science & Engineering A (Structural Materials: Properties, Microstructure and Processing)* **1999**, A272, 189-98.
31. Karoly, Z.; Szepvolgyi, J.; Trichet, A.; Lemoigne, A. Behavior of silica particles of different microstructure on RF thermal plasma treatment. *J. Mater. Sci. Lett.* **2002**, 21, 1943-1945.
33. Kelley, P.; Wong, C. R.; Moran, A. L. Controlled porosity in spray formed phosphor bronze. *Int J Powder Metall (Princeton NJ)* **1993**, 29, 161-170.
34. Kramer, M. J.; Okumus, S. C.; Besser, M. F.; Unal, O.; Akinc, M. Microstructure of a plasma-sprayed Mo-Si-B alloy. *J. Therm. Spray Technol.* **2000**, 9, 90-94.
36. Kwan, Y. P.; Alcock, J. R. The impact of water impregnation method on the accuracy of open porosity measurements. *J. Mater. Sci.* **2002**, 37, 2557-2561.
37. Lange, F. F.; Lam, D.; Velamakanni, B. In *In Powder processing of ceramic matrix composites*; Proceedings of the Second International Conference on Ceramic Powder Processing Science; Publ by Deutsche Keramische Gesellschaft, Bad Honnef/Rhein, Ger: Berchtesgaden, Germany, **1988**; pp 471.
38. Lefebvre, A.H. Atomization and Sprays, *Taylor and Francis*, USA, **1989**, 1, 434.
39. Liu, D. Particle packing and rheological property of highly-concentrated ceramic suspensions: ϕ_m determination and viscosity prediction. *J. Mater. Sci.* **2000**, 35, 5503-5507.
40. Lugscheider, E.; Seemann, K. In *In Prediction of plasma sprayed coating properties by the use of neural networks*; Proceedings of the International Thermal Spray Conference; ASM International, 9639 Kinsman Road, OH 44073-0002, United States: Osaka, Japan, **2004**, pp 459-463.
41. M.I. Boulos, P. Fauchais, E. Pfender Thermal Plasma : Fundamentals and applications, v.1 Plenum Press, New York, **1994**.
42. M. Mellali; Fauchais P. (Directeur de thèse) effet de la rugosité et de la température de surface du substrat sur l'adhérence/cohésion et sur les contraintes résiduelles au sein de dépôts d'alumine projetés par plasma, Université de Limoges, Limoges, FRANCE, **1994**.
43. Nemukhin, A. V. M. I. Boulos, P. Fauchais, and E. Pfender : Thermal Plasmas: Fundamentals and Applications, New York: Plenum, 1994, vol. 1. *Russian Journal of Physical Chemistry*, **1996**, 70, 177.

44. N.H. Rodrigo; M. Javier; S.F. Jose: Surface behavior of nickel powders in aqueous suspensions. *J Phys Chem B* **2005**, *109*, 4470-4474.
45. Pershin, V.; Lufitha, M.; Chandra, S.; Mostaghimi, J. Effect of substrate temperature on adhesion strength of plasma-sprayed nickel coatings. *J. Therm. Spray Technol.* **2003**, *12*, 370-376.
47. Planche, M. P.; Liao, H.; Coddet, C. In *In Comparison of in-flight particle characteristics and coating properties while spraying NiCrBSi powder with different spraying processes*; Proceedings of the International Thermal Spray Conference, May 10-12 2004; ASM International, 9639 Kinsman Road, OH 44073-0002, United States: Osaka, Japan, **2004**, pp 235-239.
48. R.C. Plaza; J. De Vicente; S. Gomez-Lopera : Stability of dispersions of colloidal nickel ferrite spheres. *J. Colloid Interface Sci.* **2001**, *242*, 306-313.
49. Rat, V.; Andre, P.; Aubreton, J.; Elchinger, M. F.; Fauchais, P.; Lefort, A. Two-Temperature Transport Coefficients in Argon-Hydrogen Plasmas - I: Elastic Processes and Collision Integrals. *Plasma Chem. Plasma Process.* **2002**, *22*, 453-474.
50. Sanchez-Herencia, A. J.; Millan, A. J.; Nieto, M. I.; Moreno, R. Aqueous colloidal processing of nickel powder. *Acta Materialia* **2001**, *49*, 645-651.
51. Sanchez-Herencia, A. J.; Millan, A. J.; Nieto, M. I.; Moreno, R. Gel-forming of nickel powders from aqueous slurries. *Adv Mater* **2000**, *12*, 1192-1195.
52. Satava, V. Mechanism and kinetics from non-isothermal Tg traces. *Thermochimica Acta* **1971**, *2*, 423-428.
53. Satava, V.; Skvara, F. Mechanism and kinetics of the decomposition of solids by a thermogravimetric method. *J Am Ceram Soc* **1969**, *52*, 591-5.
55. Scrivani, A.; Bardi, U.; Carrafiello, L.; Lavacchi, A.; Niccolai, F.; Rizzi, G. A comparative study of high velocity oxygen fuel, vacuum plasma spray, and axial plasma spray for the deposition of CoNiCrAlY bond coat alloy. *J. Therm. Spray Technol.* **2003**, *12*, 504-507.
56. Vassen, R.; Traeger, F.; Stover, D. Correlation between spraying conditions and microcrack density and their influence on thermal cycling life of thermal barrier coatings. *J. Therm. Spray Technol.* **2004**, *13*, 396-404.
58. Villermaux, J. *Génie de la réaction chimique : conception et fonctionnement des réacteurs /Jacques Villermaux*. Technique & documentation (Lavoisier), Paris,**1993** .
59. Wei, H.; Luo, Y. Study on the kinetics of thermal decomposition of CaCO₃. *J Therm Anal* **1995**, *45*, 303-310.
60. Xue, M.; Mostaghimi, J.; Chandra, S. In *In Prediction of coating microstructure*; Proceedings of the International Thermal Spray Conference, May 10-12 2004; ASM International, 9639 Kinsman Road, OH 44073-0002, United States: Osaka, Japan, 2004; pp 776-781.

61. Zwietering, T. N. The degree of mixing in continuous flow systems. *Chem. Eng. Science* 1956, 11, 1-15.

ANNEXE 1. Sécurité au laboratoire

- **Risque chimique** : Les mesures de sécurité générales de travail dans un laboratoire sont respectées : protection respiratoire, protection du corps (gants, sarrau). Le seul risque inhérent est un risque respiratoire et cutané relié à une exposition prolongée et non protégée à des produits pulvérulents à base de nickel. La mesure supplémentaire à prendre consiste à maintenir une aspiration continue dans le réacteur à déposition lors de la manipulation des échantillons finis, afin de ne pas exposer les personnes se trouvant dans le laboratoire à un risque respiratoire.
- **Risque H.F, risque électrique** : le réacteur utilisé est parfaitement sécurisé pour éviter tout risque relatif à sa manipulation.
- **Risques généraux relatifs aux manipulations de matériel et d'équipement** : Le port de lunettes de protection ainsi que de chaussures sécuritaires est nécessaire. L'opérateur doit également être prudent lors de la manipulation des objets lourds.

ANNEXE 2 Comparaison des métaux potentiellement utilisables

	Nickel	Aluminium	Titane
Santé -Sécurité	Cancérogène Toxique par toutes voies de contact	Toxique par ingestion et inhalation	Toxique par inhalation, irritant pour les yeux
Prix	Le moins cher		Le plus cher
Disponibilité (poudres sphériques <25 um)	Disponible	Disponible, mais contrainte de commande (hors canada)	Moins disponible

1-Comparaison des propriétés physiques et thermiques de l'Aluminium et du Nickel

	densité Kg m-3	Volume molaire cm-3	Tf °C	Tv °C	conductivité thermique W m-1 K-1	Coeff. Expans.Thermique K-1 exp6	Enthalpie de fusion kJ mol-1	Enthalpie d'évaporation kJ mol-1
Nickel	8908	6,59	1455	2913	91	13,4	17,2	378
Aluminium	2700	10	660	2519	235	23,1	10,7	293

2-Propriétés thermodynamiques du Nickel et de l'aluminium

	State	$\Delta_f H^\circ$	$\Delta_f G^\circ$	S°	$C_p H$	$H^\circ_{298.15} - H^\circ_0$
		/kJ mol ⁻¹	/kJ mol ⁻¹	/J K ⁻¹ mol ⁻¹	/J mol ⁻¹ K ⁻¹	/kJ mol ⁻¹
Ni	Solid	0	0	29.9	26.1	4.79
	Gas	430	385	182.08	23.36	6.82
	Gas (Ni ₂)	628				

ANNEXE 3 Fiche MSDS du Nickel

Safety (MSDS) data for Nickel

General

Synonyms: alcan 756, carbonyl nickel powder, C.I. 77775, EL12, fibrex, fibrex P, NI 270, nickel 2170, nickel sponge, nickel catalyst, NI 0901-s, NI 4303T, NP2, Raney alloy, Raney nickel

Molecular formula: Ni

CAS No: 7440-02-0

EC No: 231-111-4

EC Index No: 028-002-00-7

Physical data

Appearance: silver white, hard, malleable metal chunks or grey powder

Melting point: 1453 C

Boiling point: 2732 C

Vapour density:

Vapour pressure:

Specific gravity: 8.9

Flash point:

Explosion limits:

Autoignition temperature:

Stability

Stable in massive form. Powder is pyrophoric - can ignite spontaneously. May react violently with titanium, ammonium nitrate, potassium perchlorate, hydrazoic acid.

Incompatible with acids, oxidizing agents, sulfur.

Toxicology

Carcinogen. Toxic by all routes of entry. May cause sensitization by skin contact.

Typical TLV 0.05 mg/m³

Toxicity data

IPR-RAT LD50 250 mg kg⁻¹

Risk phrases

R10 R17 R36 R37 R38 R40 R42 R43.

Transport information

UN No 3089. Packing group II. Hazard class 4.1.

Personal protection

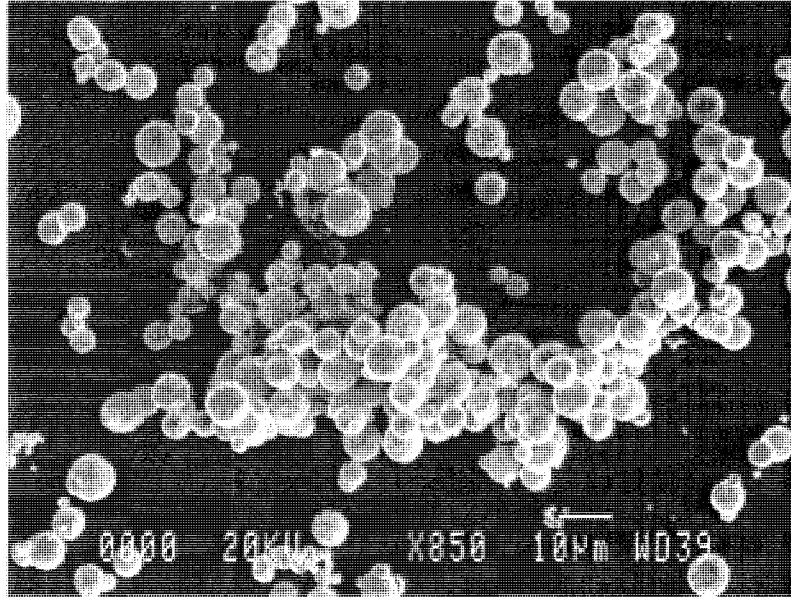
Good ventilation. Wear gloves and safety glasses when handling the powder.

Safety phrases

S16 S22 S26 S36.

This information was last updated on October 27, 2004. We have tried to make it as accurate and useful as possible, but can take no responsibility for its use, misuse, or accuracy. We have not verified this information, and cannot guarantee that it is up-to-date.

ANNEXE 4 Poudres initiales de Nickel



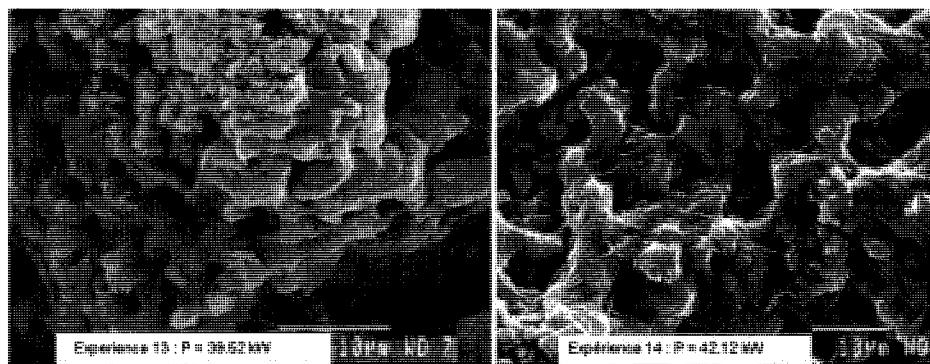
Micrographie de la poudre de nickel utilisée pour la préparation des revêtements Nickel INCO 4sp

Résumé

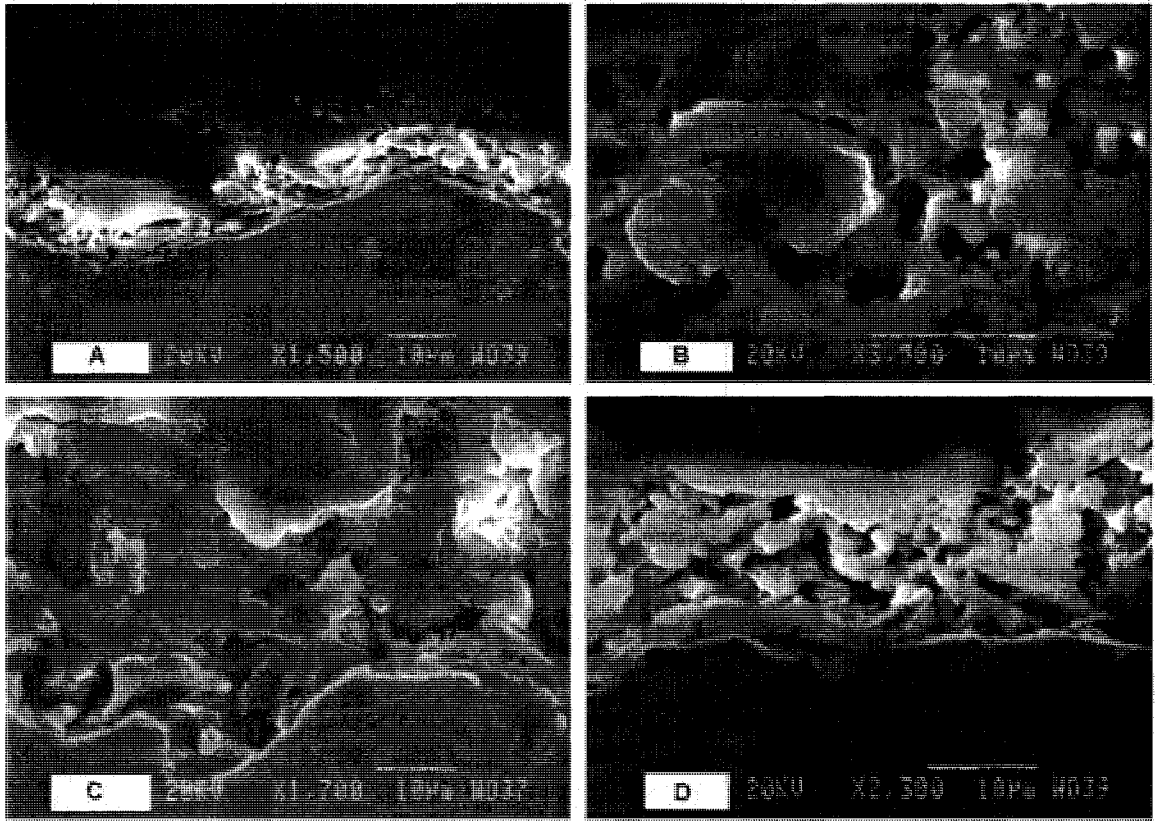
L'objectif de cette étude est d'évaluer un procédé de mise en forme de nickel poreux pour anodes de piles à combustible oxyde solide, par la technologie des plasmas inductifs. La méthode utilisée est la projection de suspension par plasma avec l'utilisation de chlorure de sodium comme adjuvant générateur de porosité. L'observation des dépôts et de leur composition prouve que les réactifs se comportent comme dans un procédé classique de moulage de métaux poreux. Les conclusions de ce travail indiquent que la technique est exploitable et génère une porosité supplémentaire essentiellement ouverte.

Mots clés : nickel poreux, projection de suspension par plasma, lixiviation

Quelques exemples de résultats



La figure ci-dessus montre le dépôt métallique (couche superficielle continue) par-dessus les cristaux cubiques de Na Cl.



Une coupe transversale de quelques échantillons inclus dans une résine, permettra de vérifier que la porosité des échantillons n'est pas que superficielle.

ANNEXE 6 Préparation des échantillons pour l'observation au microscope électronique à balayage

1. Inclusion dans une résine époxy

- 1.1. disposer et immobiliser la pastille au centre du moule préalablement protégé (section de tube+vaporisation du fond).
- 1.2. ajout de 12 g de mélange résine/durcisseur 5 :1 m/m (mélangé pendant 5 mn)
- 1.3. évacuation de l'air (pompe).
- 1.4. séchage 12h au moins.
- 1.5. conservation dans un dessiccateur

2. polissage

2.1. étape de « découpe » = polissage grossier avoir la section désirée.

Papier abrasif	RPM (moteur)	durée	sens	liquides	Force
180	200	2 mn	→	eau	5→20(max30)

Répéter l'opération jusqu'à arriver à la section désirée, en vérifiant d'avoir la même hauteur à polir.

Toujours commencer avec une force de 5.

3. découpe de la hauteur superflue.

Pour cela polir dans les mêmes conditions, de l'autre coté de l'échantillon.

4. même polissage que l'étape 2, avec du papier 240, 400.

5. polissage plus fin

Utilisation de papier spécial (disques blanc adhésifs) + suspension abrasive

Utilisation d'un disque différent pour chaque taille de grain

Suspension	RPM (moteur)	durée	sens	liquides	Force
Carbone 9 μ	200	2 mn	→ et ←	-----	5→15
Carbone 6 μ	200	2 mn	→ et ←	-----	5→10
Carbone 3 μ	200	2 mn	→ et ←	-----	5
Carbone 1 μ	200	2 mn	→ et ←	-----	5

6. finition

Disques bruns

Suspension	RPM (moteur)	durée	sens	liquides	Force

Silice 0.4 μ bleu)	200	2 mn	→ et ←	-----	5
---------------------------	-----	------	--------	-------	---

Rinçage à l'eau distillée à chaque étape, en vérifiant la hauteur des échantillons, et la qualité du polissage (pas de griffures).