Thèse de doctorat

Université de Limoges

École Doctorale Sciences et Ingénierie en Matériaux, Mécanique, Énergétique et Aéronautique (ED 522)

Laboratoire Science des Procédés Céramiques et de Traitements de Surface

Thèse pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université de Limoges

Discipline : Matériaux Céramiques et Traitements de Surface

Présentée et soutenue par

Fabrice Mavier

Le 1er décembre 2017

Procédé de projection plasma en mode pulsé associé à une injection jet d'encre synchronisée

Mise au point, processus en vol et élaboration de dépôts céramiques

Thèse dirigée par Marguerite Bienia, Jean-François Coudert, Martine Lejeune et Vincent Rat

JURY :

Présidente du jury
Mme Christelle Dublanche-Tixier, Professeur, SPCTS, Université de Limoges

Rapporteurs
M. Jean-Marc Bauchire, Professeur, GREMI, Université d'Orléans
Mme Marie-Pierre Planche, Maître de Conférences HDR, PMDM-LERMPS, Université de Technologie de Belfort-Montbéliard

Examinateurs
M. Pascal André, Professeur, LPC, Université Clermont Auvergne
Mme Marguerite Bienia, Maître de Conférences, SPCTS, Université de Limoges
Mme Martine Lejeune, Professeur, SPCTS, Université de Limoges
M. Vincent Rat, Directeur de Recherches CNRS, SPCTS, Université de Limoges
M. Flavien Valensi, Maître de Conférences, Laplace, Université de Toulouse III

Invité
M. Jean-François Coudert, Professeur, SPCTS, Université de Limoges

BY-NC-ND

“Science makes people reach selflessly for truth and objectivity; it teaches people to accept reality, with wonder and admiration, not to mention the deep awe and joy that the natural order of things brings to the true scientist.”

Lise Meitner

À ma famille,

BY-NC-ND

Remerciements

Ces travaux de thèse ont été réalisés au sein du laboratoire Sciences des Procédés Céramiques et Traitements de Surface (SPCTS), unité mixte de recherche CNRS/Université de Limoges. Je remercie son directeur **Monsieur Thierry CHARTIER** de m'y avoir accueilli.

Merci à **Madame Christelle DUBLANCHE-TIXIER** d'avoir accepté de présider mon jury.

Je remercie les rapporteurs du manuscrit, **Monsieur Jean-Marc BAUCHIRE** et **Madame Marie-Pierre PLANCHE** pour m'avoir accordé la soutenance de mes travaux.

Je remercie **Monsieur Pascal ANDRÉ** et **Monsieur Flavien VALENSI** pour avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse et pour l'intérêt qu'ils ont porté à ces travaux de recherche.

Mon plus grand respect ira à toute l'équipe d'encadrement de ma thèse, **Madame Marguerite BIENIA**, **Monsieur Jean-François COUDERT**, **Madame Martine LEJEUNE** et **Monsieur Vincent RAT**.

Un grand merci à celles et ceux avec qui j'ai collaboré et qui ont apporté leur contribution à ces travaux : **Joanna KROWKA** qui m'a précédé en tant que doctorante et dont le travail rigoureux a permis le développement de ce projet, **Louise LEMESRE**, étudiante de l'ENSCI et stagiaire au sein de notre équipe, que j'ai eu le plaisir d'encadrer, ainsi que **Fadi ZOUBIAN** post-doctorant qui a apporté son expertise et ses conseils avisés.

Merci à **Sébastien FAURE** et **Nicolas LORY** de l'atelier mécanique ainsi qu'à **Geoffroy RIVAUD** responsable du hall technologique de projection plasma dont l'aide a été essentielle dans la réalisation de la torche pulsée et du banc expérimental d'injection synchronisée.

Je remercie également **Simon GOUTIER** pour son aide sur divers instruments de diagnostic ainsi que **Sandrine LUCAS** qui a été sollicitée, notamment pour les mesures de surface spécifique.

Merci également aux nombreux ingénieurs de la plate-forme caractérisation CARMALIM et au personnel du SPCTS avec lesquels j'ai été amené à travailler et en particulier **Nicolas CALVÉ**, **Pierre CARLES**, **Héloïse HYVERNAUD**, **Étienne LABORDE**, **Yann LAUNAY** et **Ariane MEGUEKAM**.

Je remercie également le service support technique de l'entreprise Ceradrop, notamment **Farouk CHARIFI** et **Matthias BICHAUD**, pour leur aide durant la prise en main de nos dispositifs jet d'encre. Merci également à l'équipe jet d'encre de notre laboratoire, **Marc SINGLARD**, **Achraff NOUDINE** et **Romain TRIHAN**, pour leurs nombreux conseils qui m'ont aidé dans l'appréhension du dispositif jet d'encre.

Merci à tous ceux qui m'ont permis d'enseigner pendant ma thèse pour leur attention : **Madame Elsa THUNE**, **Monsieur René GUINEBRETIÈRE**, **Madame Marguerite BIENIA**, **Monsieur Vincent RAT** et **Madame Paule DENOIRJEAN**.

BY-NC-ND

Merci de m'avoir fait confiance et permis d'acquérir cette expérience supplémentaire très enrichissante.

Merci à l'ensemble de mes collègues du bureau RB69 qui se sont succédés : **Alice** (et **Edith**), **Yohann**, **Raphaëlle**, **Reda** (et ses conseils d'homme d'affaire avisé), **Sandrine** (maintes fois sollicitée pour des corrections orthographiques), **Alexandre**, **Erwan**, **Victor**. Merci pour leur joie, leur bonne humeur et leur bon goût en matière de décoration et d'agencement de notre environnement de travail.

Merci à tous les habitués de la salle de pause du hall techno (officiellement salle d'archives RB83) : **Alice**, **Guillaume**, **Yohann**, **Raphaëlle**, **Simon**, **Diane**, **Axelle**, **Arnaud**, **Camélia**, **Mathias**, **Rolando**, **Aurélie**, **Sandrine**, **Reda**, **Geoffroy**, **Alice Dee**, **Vincent**… Malheureusement je serais incapable de tous vous citer tellement vous avez été nombreux. Merci pour ces moments passés autour d'un café, d'une bière ou d'une part de gâteau, ainsi que pour ces barbecues estivaux qui nous ont tous mobilisés.

Je tiens encore une fois à remercier toute mon équipe d'encadrement **Vincent**, **JF**, **Marguerite** et **Martine** pour m'avoir permis de réaliser ces travaux durant ces trois ans dans un climat aussi serein et studieux et d'avoir pu les présenter dans des congrès internationaux. Je les remercie également pour leur disponibilité et leur accessibilité. Ils ont tous fait preuve de qualités que je considère hors du commun. Un grand merci à **Fadi** pour son aide précieuse sur les expérimentations et ses talents de photographe.

Comme tout projet, cette thèse est jalonnée de rencontres, de discussions et de moments marquants. Désolé pour tous ceux que je n'ai pas cités dans ces remerciements. Je ne les oublie pas, bien évidemment !

En dernier lieu, je me dois de remercier ma famille pour son aide logistique et les multiples corrections orthographiques pour lesquelles elle a été sollicitée.

BY-NC-ND

Droits d'auteurs

Cette création est mise à disposition selon le contrat : « **Attribution-Pas d'Utilisation Commerciale-Pas de modification 3.0 France** » disponible en ligne : http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/fr/



BY-NC-ND

Sommaire

Liste des abréviations récurrentes 9
Introduction générale 10
Chapitre I. Étude bibliographique 12
Partie A : Contexte de l'étude
I.1. La projection plasma et ses futurs enjeux 12
I.2. Revue sur la projection plasma par voie liquide (LPS) 19
I.3. Bases et prérequis sur la projection par plasma d'arc 31
Partie B : Positionnement de l'étude
I.4. Solutions actuelles pour contrôler les instabilités des torches de projection par plasma d'arc 46
I.5. Modulation de l'enthalpie avec le mode de résonance Mosquito 48
I.6. Solution pour contrôler le moment d'injection 51
I.7. Travaux antérieurs de l'équipe sur l'injection synchronisée 55
I.8. Conclusion du chapitre et objectifs 56
Chapitre II. Procédure expérimentale 58
II.1. Stratégie expérimentale 58
II.2. L'installation de projection plasma « Mosquitorch » 62
II.3. Les systèmes d'éjection de type jet d'encre à la demande 65
II.4. Outils de diagnostic 73
II.5. La synchronisation 80
II.6. Réalisation des dépôts 82
Chapitre III. Génération du jet de plasma d'arc pulsé 88
III.1. Caractérisation statique du mode pulsé 88
III.2. Influence de la source de courant DC 93
III.3. Caractérisation résolue en temps du mode pulsé 112
III.4. Propriétés du jet modulé et de l'arc 123
III.5. Vue d'ensemble et schématisation 129
III.6. Conclusion 132
Chapitre IV. Formulation des encres et optimisation de l'éjection 134
IV.1. Formulation des encres 134
IV.2. Tests d'éjection des encres sans plasma 146
IV.3. Synchronisation et retard sollicitation-injection 153
IV.4. Injection dans le plasma 159
IV.5. Conclusions 167
Chapitre V. Réalisation des dépôts céramiques par le procédé d'injection synchronisée 169
V.1. Étude des mécanismes en vol 169
V.2. Caractérisation des dépôts 186
V.3. Étude paramétrique des conditions de tir 198
V.4. Discussion et schéma descriptif du procédé 210
V.5. Conclusion 213
Conclusion générale et perspectives 215
1. Conclusion générale de l'étude 215
2. Perspectives de l'étude 217
Annexe 1 : Techniques de caractérisation des encres et des dépôts 219

BY-NC-ND

Annexe 2 : Spectroscopie optique d'émission 228
Annexe 3 : Modèle de modulation de l'enthalpie.....232
Annexe 4 : Production scientifique.....237
Références bibliographiques 238

BY-NC-ND

Liste des abréviations récurrentes

Abréviation	Nom complet
APS	Air Plasma Spraying
ATD	Analyse Thermo-Différentielle
ATG	Analyse Thermo-Gravimétrique
CVD	Chemical Vapor Deposition
DOD	Drop on Demand
DRX	Diffraction des Rayons X
EDS	Energy Dispersive X-ray Spectrometry
ETL	Équilibre Thermodynamique Local
OES	Optical Emission Spectroscopy
LPS	Liquid Plasma Spraying
MEB	Microscopie Électronique à Balayage
MET	Microscopie Électronique à Transmission
PVD	Physical Vapor Deposition
SPPS	Solution Precursors Plasma Spraying
SPS	Suspension Plasma Spraying
YSZ	Yttria-Stabilized Zirconia
XPS	Spectrométrie Photoélectronique X
%m	Pourcentage massique

BY-NC-ND

Introduction générale

Un intérêt croissant est porté sur les dépôts comportant des nanostructures. Ces derniers possèdent des caractéristiques particulières conférant des améliorations significatives de leurs propriétés dans différents domaines. La projection par plasma d'arc, de part sa polyvalence, sa simplicité et son coût relativement modéré, s'avère être une solution intéressante pour réaliser des dépôts nanostructurés à une échelle industrielle. De nouveaux marchés porteurs ont été identifiés, notamment dans l'électronique afin de réaliser des dépôts « intelligents » capables d'intégrer des dispositifs électroniques embarqués et des capteurs. Pour aller vers ces dépôts du futur deux techniques prometteuses ont émergé : la projection de suspensions ou Suspension Plasma Spraying (SPS) et la projection de précurseurs en solution ou Solution Precursors Plasma Spraying (SPPS). Cependant, des verrous technologiques sur la reproductibilité et la qualité des dépôts obtenus doivent être levés par une compréhension accrue de ce procédé. Les instabilités continuelles du jet de plasma, dues en partie aux instabilités de l'arc électrique des torches conventionnelles, génèrent une tension d'arc fortement fluctuante. Cela modifie les vitesses et les températures, ce qui va impacter fortement les transferts vers des matériaux nanométriques injectés. Le jet de plasma en extinction est affecté au niveau macroscopique par des interactions complexes provenant de turbulences lors du mélange avec l'air ambiant. Cela oblige un contrôle précis du système d'injection pour que le matériau arrive au cœur du jet afin qu'il soit traité de manière homogène. Peu de solutions ont été proposées pour les systèmes d'injection liquide conventionnels qui ne permettent pas une maîtrise du moment d'injection.

Afin de répondre à ces deux problématiques sur le jet de plasma et l'injection, une torche expérimentale a été mise au point au laboratoire SPCTS. Son élaboration découle des travaux antérieurs de notre équipe qui s'est intéressée depuis plusieurs années à la compréhension des instabilités liées au mouvement de l'arc électrique. Un nouveau mode de fonctionnement, baptisé Mosquito, a ainsi été mis en évidence. Le plasma qu'il génère peut être qualifié de pulsé, car une modulation temporelle à 1,4 kHz de ses propriétés est observée. Ce mode génère notamment une tension d'arc périodique avec des chutes de tension et des rampes bien définies. Ainsi, en alternative à l'atténuation des instabilités de l'arc, l'idée de base est d'exploiter ce mode pulsé afin de déclencher l'injection du liquide à un moment précis. L'utilisation de la technologie jet d'encre à la demande a été retenue car elle est capable de former individuellement des gouttelettes générées par une impulsion électrique. Un dispositif qui peut être qualifié d'injection synchronisée avec un plasma d'arc pulsé a été mis au point et sera l'objet de cette étude. Il sera couplé avec différents outils de diagnostic du plasma afin de caractériser ce nouveau procédé.

Le but de ce travail présente deux aspects. D'une part, arriver à isoler l'interaction plasma / gouttelette afin d'avoir une compréhension accrue des procédés de projection par voie liquide. L'objectif est d'arriver à proposer un schéma descriptif de réaction qui rend compte des interactions en vol du système injecté jusqu'à la formation du dépôt sur le substrat. D'autre part, étudier l'impact de la reproductibilité des conditions expérimentales sur le procédé. L'objectif est de montrer que la synchronisation permet un traitement thermique et cinétique homogène qui influence la qualité des dépôts obtenus en termes de morphologie, d'homogénéité et de composition. Pour cela les conditions opératoires optimales devront être recherchées.

BY-NC-ND

Ce manuscrit de thèse s'articule de la façon suivante :

Le premier chapitre sera dédié à l'étude bibliographique. Il permet de placer la présente étude dans le contexte du développement des procédés de projection thermique, notamment dans le domaine de la projection par voie liquide (suspension et solution). Il pose ensuite les bases scientifiques nécessaires à la compréhension des résultats. Il expose également les travaux antérieurs de l'équipe, de la compréhension des instabilités de l'arc électrique jusqu'à la mise au point du banc d'injection synchronisée, pour montrer la continuité dans laquelle s'inscrit l'étude.

Le deuxième chapitre de ce mémoire présente les techniques expérimentales mises en œuvre. Un soin particulier sera apporté à la description du banc de tir d'injection synchronisée utilisé et des outils de diagnostics associés.

Le troisième chapitre est une étude sur la génération du plasma. Il propose de développer la compréhension du mode de résonance utilisé, mais également de déterminer et de justifier les conditions opératoires du jet retenues.

Le quatrième chapitre expose les étapes de formulation et d'optimisation des encres injectées dans le plasma via le dispositif jet d'encre à la demande. Un diagnostic de l'émission des gouttelettes sera présenté afin de déterminer les conditions d'injection pour amener les matériaux au cœur du plasma.

Le cinquième et dernier chapitre qui conclura cette étude montre les dépôts obtenus via ce procédé original. Le lien avec les conditions opératoires sera fait, notamment grâce à un diagnostic en vol couplé à la caractérisation microstructurale des dépôts. Le potentiel de la technique et l'influence des paramètres de tir seront ainsi exposés.

Une conclusion générale permettra de faire le bilan des résultats obtenus et de déterminer la place de cette nouvelle technique. L'apport de nos travaux sera mis en perspective et les différentes pistes de continuation seront exposées.

BY-NC-ND

Chapitre I. Étude bibliographique

Ce premier chapitre a pour but d'établir les bases nécessaires à la compréhension de cette étude, à savoir la projection plasma par voie liquide ou Liquid Plasma Spraying (LPS).

Une première partie expose la mise en contexte du sujet par rapport au développement industriel de la projection plasma. Elle présente notamment l'historique de la projection plasma et une revue des procédés de projection par voie liquide qui regroupe la projection par plasma d'arc de suspensions (SPS) et de solutions de précurseurs (SPPS). Une description de la technique sera faite afin de donner les bases scientifiques nécessaires à la compréhension de ce mémoire de thèse en expliquant la génération du plasma et les propriétés de l'arc et du jet.

Une deuxième partie positionne nos travaux par rapport aux solutions actuelles quant au contrôle des instabilités dans les torches à plasma d'arc. Elle expose entre autres les travaux antérieurs de l'équipe sur l'injection synchronisée de liquide.

Chapitre I.

Partie A : Contexte de l'étude

I.1. La projection plasma et ses futurs enjeux

I.1.1. Historique de la projection plasma

La projection par plasma d'arc soufflé est une technique de projection thermique (appelée aussi pulvérisation thermique). Ce procédé de traitement des surfaces par voie sèche consiste à déposer un revêtement, généralement à partir d'une poudre, sur la pièce à traiter. Pour ce faire, le matériau déposé est accéléré et fondu vers le substrat à l'aide d'un fusil de projection (le terme de « torche » est aussi utilisé, même si par abus de langage la torche définit souvent l'ensemble de l'installation). Dans le cas de la projection à plasma d'arc, la source de chaleur est un jet de plasma en extinction généré par un arc électrique (le terme arc vient de la forme courbée de la colonne de courant) et un gaz plasmagène. Le jet peut également être produit par un générateur radiofréquence, les torches RF ne seront pas abordées dans ce manuscrit.

La projection thermique a un peu plus d'un siècle. Cela reste plus récent que d'autres techniques industrielles comme la galvanisation, l'étamage ou le soudage. Un ingénieur Suisse originaire de Zurich, M. U. Schoop en est le précurseur (Figure 1-gauche) [1, 2]. Il dépose deux brevets en Allemagne et en Suisse en 1909 pour réaliser des dépôts métalliques denses à partir d'une poudre chauffée [3, 4]. Les brevets de M. U. Schoop décrivent comment réaliser des dépôts de cuivre, d'argent, d'étain, de zinc, d'aluminium et d'autres alliages sur pratiquement tous types de substrats (métal, bois, verre, papier, tissus) par un apport de poudres finement divisées traitées par une flamme soufflante. Un gaz porteur peut aussi être utilisé pour accélérer et diriger le jet de poudres (Figure 1-droite). Dans les revendications des brevets, le terme de projection thermique est alors défini comme « une méthode où le métal liquide est pulvérisé sur la surface au moyen d'une substance gazeuse sous pression ». Des dépôts minces ou épais, uniformes et homogènes sont ainsi obtenus. M. U. Schoop voit dans son invention un procédé pratique et peu onéreux dans l'application des revêtements

BY-NC-ND

antirouille sur les ponts et les coques des navires. Il n'est pas encore question de plasma comme source de chaleur. Il s'agit d'une simple flamme provenant de la combustion d'un gaz. Cette technique de projection thermique par flamme est encore répandue dans l'industrie et adaptée pour la projection de métaux à faible point de fusion.

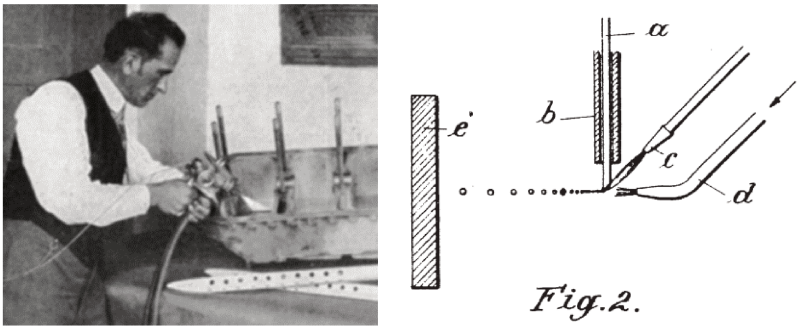


Figure 1 : À gauche : M.U. Schoop réparant un moteur d'avion (Dübendorf) [1]. À droite : Schéma du procédé de projection thermique de M. U. Schoop [2].

Ce n'est que plusieurs décennies plus tard qu'apparaît la projection plasma dite « conventionnelle » qui correspond plus précisément à la projection par plasma d'arc soufflé à pression atmosphérique. Les termes anglophones consacrés sont Conventional Plasma Spraying (CPS) ou Air Plasma Spraying (APS). Les premiers brevets traitant du sujet sont ceux de G. Giannini en 1960 (Plasmadyne Corp., Californie, USA) [5] et de R. Gage en 1962 (Union Carbide, Buffalo, NY, USA) [6]. L'utilisation d'un plasma généré par un arc électrique pour des synthèses chimiques de différents matériaux est certes rapportée bien avant (dès 1904 avec Birkeland et Edyde) [7]. Le brevet d'A. Kava en 1933 [8] propose même l'utilisation d'une torche haute température pour élaborer entre autres des matériaux réfractaires comme les céramiques, cependant il s'agit seulement de la synthèse de poudres dans un jet de plasma. Les brevets de G. Giannini et R. Gage innovent en proposant la production de dépôts adhérents directement sur les surfaces à traiter. Par rapport au traitement thermique par flamme, l'utilisation d'un jet de plasma permet des échanges thermiques et dynamiques vers la poudre injectée beaucoup plus importants, permettant de projeter des matériaux avec un point de fusion élevé pour réaliser ces dépôts avec une bonne adhésion. Il est possible de contrôler l'atmosphère ambiante avec l'utilisation de gaz plasmagènes neutres et non plus avec une flamme oxydante ou réductrice. Il est à noter que les électrodes sont non-consommables comme dans les méthodes de projection par fil-arc où les anodes sacrificielles servent aussi à générer le matériau à déposer. Ces brevets s'inspirent du générateur plasma haute température de H. Gerdien et A. Lotz (1922) [9].

Les origines de la projection plasma se trouvent donc dans le développement des procédés arcs électriques. Entre les années 50 et 60 s'est déroulée une émulation autour des plasmas thermiques générés par arc électrique, comme l'attestent les premières synthèses bibliographiques, par exemple celle de R. John et W.L. Bade. (1961) [10]. Ce contexte, qui pourrait être relié au climat géopolitique, a sûrement favorisé l'émergence de différentes applications (soudage, découpage, synthèse chimique, propulsion spatiale) dont fait partie la projection plasma.

Dans les décennies qui ont suivies, tant en France qu'à l'étranger, des recherches sur ce procédé ont été menées pour synthétiser des matériaux déjà existants ou pour en développer de nouveaux. Le coût relativement faible de la technique et sa grande flexibilité aux environnements industriels ont été des atouts indéniables pour son développement.

BY-NC-ND

Ce rappel historique n'est pas exhaustif. Parmi les axes de recherche, nous nous intéresserons par la suite à la projection plasma par voie liquide qui permet d'injecter des nanoparticules en suspension ou des précurseurs dissous afin de réaliser des couches minces (< 10 µm), des dépôts composites ou des dépôts nanostructurés. Le procédé SPS est rapporté dans la littérature pour la première fois en 1995 avec le brevet de E. Bouyer et al. (Université de Sherbrooke, USA) [11]. Ils utilisent une torche plasma RF et un atomiseur afin d'amener une suspension céramique au cœur du plasma. L'utilisation d'une solution de précurseur est quant à elle rapportée dans la littérature en 1997 par J. Boër et W. Burckhardt (Institut des céramiques techniques de Hermsdorfer, Allemagne) [12] et J. Karthikeyan et al. [13]. Dans ce procédé, le solvant s'évapore, les précurseurs se condensent et vont croître en vol dans une phase de nucléation homogène avant d'être collectés sur le substrat pour former un dépôt nanostructuré. Ces deux techniques font l'objet de recherches depuis une vingtaine d'années afin de devenir des procédés industriels viables.

L'histoire de la projection plasma s'étend sur presque un siècle, ce qui démontre à la fois sa durabilité mais aussi la nécessité de mener des activités de recherche afin que cette technique reste compétitive et adaptée à la demande industrielle. Dans son ensemble l'industrie de la projection thermique pèse aujourd'hui 6,5 milliards de dollars (chiffre de 2013). 60% des applications dans le monde se font dans l'aéronautique principalement pour l'élaboration de barrières thermiques dans les turbines d'avions. 15% se font dans l'automobile (soupapes, segments de piston, disques d'embrayage, plaquettes de freins) et le reste se répartit dans différents secteurs comme par exemple la papeterie (anti-adhérence des cylindres), le biomédical (biocompatibilité des prothèses médicales) ou l'énergie (dépôts anticorrosion des pipelines) [14]. Pour donner un ordre d'idée, en France (chiffres de 2012), plus d'une centaine d'entreprises qui possèdent au moins une installation de projection plasma ont été recensées, la majorité étant des petites et des moyennes entreprises [15].

I.1.2. La place de la projection plasma dans les techniques de traitements de surface et ses avantages

À partir de différentes revues traitant du sujet [16-18], un schéma synthétique est proposé dans la Figure 2 pour situer la projection plasma dans les techniques de traitements de surface. Ces dernières se divisent en quatre branches : les revêtements par voie sèche (sans immersion de la pièce) ou humide (la pièce à traiter est immergée), les traitements par conversion (réactions superficielles entre le matériau d'apport et le substrat), les traitements de diffusion (le matériau d'apport diffuse dans le substrat) et les transformations superficielles (modification structurale à la surface du substrat).

Au sein des techniques par voie sèche, différentes familles peuvent être distinguées : la projection thermique introduite précédemment, le plaquage, le rechargement par soudure, et les techniques passant par une phase gazeuse du matériau déposé. Ces dernières comprennent les dépôts chimiques en phase vapeur ou Chemical Vapor Deposition (CVD) et les dépôts physiques en phase vapeur ou Physical Vapor Deposition (PVD). Elles font intervenir un plasma qui interagit avec le substrat dans une enceinte sous vide.

Dans les techniques de projection thermique, différents procédés existent, généralement classés par leur source de chaleur (plasma, flamme, flamme d'oxygène haute vitesse). Toutes sont basées sur l'utilisation d'une source de chaleur pour traiter thermiquement et accélérer le matériau sur le substrat afin de former le dépôt. Une subdivision des techniques de projection plasma est encore possible, le critère généralement retenu est

BY-NC-ND

l'environnement de projection : à l'air libre (APS), sous eau ou Underwater Plasma Spraying (UPS), sous enceinte contrôlée ou Controlled Atmosphere Plasma Spraying (CAPS) ou encore à l'air libre avec barrière protectrice ou Shrouded Plasma Spraying (SPS, à ne pas confondre avec l'acronyme de la projection de suspension). À ce critère pourrait désormais s'ajouter celui du matériau injecté en faisant la distinction entre poudre (APS), suspension (SPS) et solution de précurseurs (SPPS). D'autres singularités existent comme la co-projection (injection de différentes poudres avec différents injecteurs) et la co-projection hybride (poudre + suspension) [19, 20].

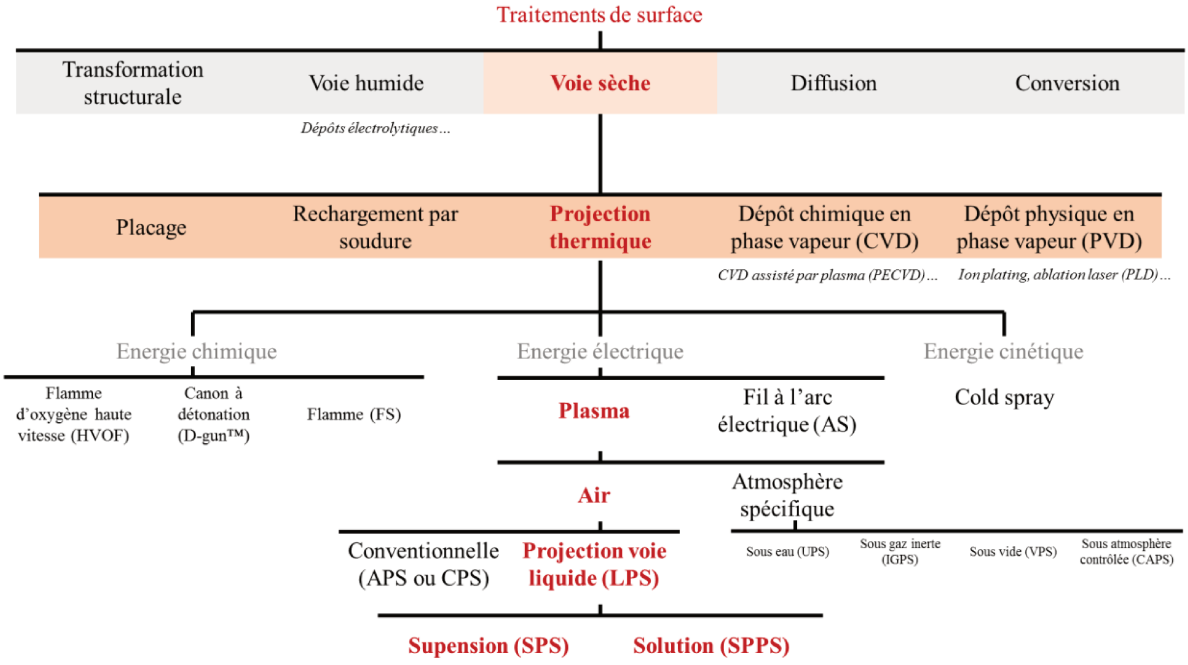


Figure 2 : Schématisation de la place de la projection plasma dans les techniques de traitements de surface.

Il existe différents critères de classification de ces techniques suivant les propriétés, le rendement, les applications recherchées et les contraintes liées au matériau projeté ou à la nature de la pièce à traiter (forme, nature). L'un d'entre eux les différencie en trois catégories en fonction de la taille des structures constituant les dépôts obtenus :

- Les techniques de dépôts atomistiques, submicroniques ou couches minces dans lesquelles les espèces sont des atomes, des ions ou des molécules. Leur épaisseur varie d'une couche d'atomes jusqu'à 10 micromètres.
- Les techniques de dépôts granulaires ou micrométriques qui utilisent des particules solides de plusieurs dizaines de micromètres de diamètre. Leur épaisseur se situe entre 10 et 100 micromètres.
- Les techniques de dépôts massifs ou épais au-delà de 100 micromètres (50 micromètres chez certains auteurs [21]) qui utilisent des particules dépassant les 100 micromètres de diamètre.

Cette classification est l'une des plus pertinente car la taille des structures composant le dépôt va conférer aux matériaux ses propriétés (et de facto conditionner son application) [22]. Les dépôts comportant des nanostructures (dimension <100 nm selon l'US National Nanotechnology Initiative) possèdent des caractéristiques particulières grâce à leur rapport

BY-NC-ND

surface / volume très élevé créant une densité de surface très importante. Ces nanostructures impliquent des phénomènes de la physique à l'échelle atomique conférant de meilleures propriétés optiques, mécaniques, électriques, structurales, magnétiques entre autres, d'où leur intérêt croissant. Parmi les techniques de traitement par voie sèche, les dépôts granulaires et massifs sont généralement obtenus par projection thermique telle la projection plasma où des poudres de l'ordre de 10 à 100 micromètres sont injectées. Les couches minces sont obtenues majoritairement par les techniques PVD et CVD où le matériau déposé passe par une phase vapeur avant de condenser en nanostructures sur le substrat. Les techniques SPS et SPPS émergentes, qui seront utilisées dans cette étude, permettent elles aussi d'obtenir des nanostructures avec des installations de projection plasma, comme cela sera approfondi dans la suite de ce chapitre.

La projection plasma est capable de s'adapter aux différentes tailles de dépôts en traitant une large gamme de taille de particules allant de l'échelle du nanomètre à la centaine de micromètres. **À cela s'ajoute la possibilité de traiter tout type de matériau grâce à sa grande énergie thermique**, la température du jet est supérieure à 10 000 °C contre 3 000 °C pour une projection flamme. **L'énergie cinétique permet une accélération suffisante pour construire des dépôts adhérents** (vitesse des particules de 200 $m.s^{-1}$ contre 40 $m.s^{-1}$ pour la projection flamme). **Sa vitesse de dépôt est variable suivant le mode d'injection mais peut aller jusqu'à 5kg.h^{-1} avec des rendements de dépôt de 50 et 90%, ce qui est idéal pour des pièces de grande surface**. À titre de comparaison, des techniques de couches minces de type CVD/PVD possèdent des vitesses de dépôt de l'ordre de quelques micromètres par heure sur des pièces de petit volume auxquelles il faut ajouter le temps pour charger les pièces dans les enceintes à atmosphère contrôlée.

La projection plasma est surtout une technique d'une grande flexibilité capable de s'adapter dans des environnements industriels préexistants. De faible encombrement, la torche génère un jet de plasma de quelques centimètres qui est facilement manipulable sur un bras robotisé pour traiter des pièces de grand volume. Il faut cependant pondérer cette flexibilité car c'est un processus en ligne de mire et il est donc difficile de faire des dépôts de petit diamètre ou sur des surfaces à accès restreint dans des géométries complexes [16, 21]. **Le procédé peut être considéré comme relativement modéré en termes de coût** en comparaison avec d'autres techniques, même si le montant d'une installation est difficile à évaluer car il dépend de son degré de sophistication. Cette installation comprend généralement trois sous-ensembles, comme schématisé dans la Figure 3 [23] :

- Les composants au cœur du procédé : la source de courant, la torche, le système d'injection du gaz, d'alimentation du matériau, de refroidissement, des dispositifs de régulation comme des débitmètres, le contrôleur et l'interface PC.
- Les composants de manipulation : le système de support et le robot qui pilote la torche.
- Les composants auxiliaires comme ceux liés à la sécurité de l'opérateur (cabine d'insonorisation, extraction, filtration de l'air dans la zone de travail) et d'éventuels outils de diagnostic et d'acquisition des données.

A cette installation doit s'ajouter le prix des consommables : le matériau projeté, les gaz, la consommation électrique, le liquide de refroidissement et le remplacement des électrodes qui se détériorent rapidement, nécessitant un contrôle qualité fréquent pour assurer l'uniformité des dépôts. Ce coût reste nettement moins élevé que les techniques CVD/PVD qui nécessitent un environnement contrôlé, auxquelles doit s'ajouter le prix des enceintes, des

BY-NC-ND

systèmes de pompe à vide, chambre blanche, éventuellement des lasers avec les techniques d'ablation, des platines de manipulations des échantillons dans l'enceinte. Cet écart doit cependant être pondéré par la taille de la pièce à traiter et la durée de vie du matériau.

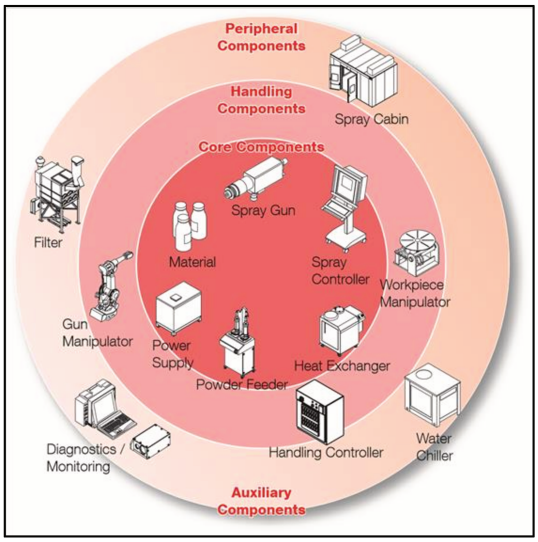


Figure 3 : Représentation schématique des coûts d'une installation industrielle de projection plasma [23].

Alors que la projection plasma conventionnelle est déjà implantée dans l'industrie, les techniques émergentes de projection par voie liquide (LPS) ont montré le potentiel pour faire des dépôts à l'échelle nanométrique. Il reste en effet à identifier les possibilités de la projection LPS, les champs d'applications possibles, les performances des dépôts obtenus et l'indentification des verrous technologiques qui subsistent.

I.1.3. Les futurs enjeux de la projection plasma

Le futur de la projection thermique et plus précisément de la projection plasma est un point régulièrement soulevé par les professionnels et les sociétés savantes du secteur. Différentes revues bibliographiques traitent de ce sujet, notamment celles de S. Sampath [24] et P. Fauchais [25] sur lesquelles s'appuie ce paragraphe. Les marchés identifiés comme porteurs sont notamment l'industrie aéronautique, qui doit élaborer des barrières thermiques capables de résister à des températures plus élevées pour de nouvelles générations de moteurs. Quant à l'industrie automobile, elle doit faire face à des législations environnementales renforcées l'obligeant à améliorer la performance de ses dépôts. D'autres industries émergent comme celle des implants médicaux qui ont besoin de revêtements céramiques pour augmenter la biocompatibilité de leurs prothèses.

L'un des marchés les plus prometteurs est celui de l'électronique. Aujourd'hui, les principales applications de la projection thermique sont des dépôts « passifs » effectuant un rôle de protection, rarement une fonction électronique avec des dépôts « intelligents ». La flexibilité de la projection plasma, l'absence de post-traitement, le rendement élevé et la possibilité de déposer à l'atmosphère ambiante, sont des avantages qui peuvent être exploités pour élaborer des couches pour des applications électroniques embarquées. Beaucoup de tentatives pour exploiter ces avantages ont été infructueuses à cause notamment d'un manque de précision des torches actuelles pour réaliser des motifs, mais surtout à cause des difficultés de compréhension du procédé et de contrôle de la composition et des propriétés des dépôts

BY-NC-ND

(pureté, oxydation). Les améliorations récentes dans ces domaines laissent penser qu'un développement fort dans le domaine de l'électronique peut se produire, permettant même d'élaborer des dispositifs électroniques hybrides qui n'existent pas encore. Différentes applications sont ainsi envisagées :

- Des capteurs embarqués pour le diagnostic et la surveillance des systèmes : thermistances, thermocouples, capteurs de gaz, détecteurs inductifs.
- Des matériaux composites multicouches (Fe_3O_4/Ni), des antennes (B_4C).
- Des matériaux conducteurs pour faire du câblage et des interconnections comme le nickel, l'aluminium, l'or, l'argent, pour lesquels le contrôle de l'oxydation et des défauts qui affectent la résistivité électrique sont critiques, d'où l'intérêt d'utiliser un jet de plasma.
- Des résistances électriques composées d'une seule phase ou des matériaux mixtes (Niau, Fe_3O_4, NiCr).
- Des dépôts diélectriques, où la projection plasma est particulièrement adaptée car ils impliquent des céramiques. Il peut s'agir d'alumine (Al_2O_3) dopée avec diverses autres phases comme TiO_2, SiO_2, ZrO_2, Cr_2O_3 ou des pérovskites comme $BaTiO_3$, $Ba(Sr)TiO_3$.
- Des ferrites (MnMg, MnZn, NiZn) et des matériaux magnétiques (FeSi, FeNb, FeSi dopés) pour les transformateurs et les appareils de communication.
- Des semi-conducteurs pour des composants électroniques embarqués (Si, TiO_2, TiO_2-Fe_3O_4) et des supraconducteurs (YBaCuO, MgB_2) pour le stockage et la récupération de l'énergie.

Parmi les exemples d'incursion de la projection plasma dans le domaine de l'électronique, une des plus caractéristiques est le procédé Direct-write thermal spray (DWTS), qualifié encore de "Miniature Plasma Sprayed" (MesoScribe Technologies, USA) [26]. Il permet de réaliser des motifs et des géométries complexes sans post-traitement sur la pièce à traiter avec une précision de 20 µm et une épaisseur minimale de 10 µm. Des capteurs environnementaux directement intégrés sur les pièces traitées ont ainsi été réalisés : des thermocouples de type E (Cu/Ni, Ni/Cr), de type K (Ni/Cr, Ni/Mn/Al/Si) et des capteurs de contraintes (NiCr).

Cependant, la projection standard qui utilise des poudres micrométriques, ne permet pas de réaliser de réelles architectures nanostructurées pour ces nouvelles applications. Ceci explique la volonté de développer depuis une dizaine d'années de nouvelles techniques. Différentes voies ont été explorées :

- Un procédé hybride combinant CVD/PVD et projection plasma conventionnelle : Plasma Spraying-CVD et Plasma Spraying-PVD avec une torche haute puissante (180 kW-3000 A) dans une enceinte à basse pression (10 mbar). Des propriétés parfois supérieures à la PVD classique sont obtenues avec un rendement plus élevé [27].
- La projection plasma de particules agglomérées nanostructurées en céramique. Des structures bimodales sont obtenues avec des dépôts dont la performance dépend de la densité des zones nanostructurées [28].
- La projection à froid avec le procédé cold-spray de nanoparticules ou d'agglomérats. Ces particules projetées doivent cependant être suffisamment ductiles [29].

BY-NC-ND

- La projection de suspensions (SPS) ou de solutions de précurseurs (SPPS) permettant de réaliser des couches finement structurées avec des épaisseurs variant de quelques micromètres jusqu'à plusieurs centaines.

Les techniques SPS et SPPS semblent prometteuses pour fabriquer des dépôts denses ou à porosité contrôlée et des couches fonctionnellement graduées nanostructurées. Les dépôts montrent de meilleures propriétés en raison de la microstructure plus fine. Des difficultés supplémentaires s'ajoutent en raison de la chimie plus complexe, de la fragmentation du liquide et du contrôle de la vaporisation.

Les techniques SPS et SPPS sont encore au stade de développement et devraient bientôt être utilisées dans l'industrie. Certains auteurs parlent même de « nouvelle ère de la projection thermique » [25]. L'utilisation des procédés SPS et SPPS dans l'électronique peut en effet introduire de nouvelles possibilités pour la projection thermique et tendre vers une projection « haute résolution » dans différents secteurs industriels.

Une meilleure compréhension des procédés, grâce à des modélisations couplées avec des mesures expérimentales, permettrait de fiabiliser ces techniques et d'innover dans la conception des torches. De nouvelles normes industrielles doivent également être définies concernant la préparation des suspensions et des solutions, les systèmes d'injection, le stockage et la manutention des matières premières (poudres submicroniques, solvants, additifs) [25].

La première partie de cette étude bibliographique a exposé le contexte. Le futur positionnement de la projection plasma sur la fabrication de dépôts nanostructurés est un enjeu important pour les industriels mais aussi pour la recherche académique dans ce secteur. Des verrous technologiques sur la reproductibilité et la qualité des dépôts obtenus doivent être levés par une compréhension accrue de ce procédé. La prochaine partie présente plus en détail les procédés de projection par voie liquide.

I.2. Revue sur la projection plasma par voie liquide (LPS)

Depuis ces dernières années, l'intérêt pour la projection plasma par voie liquide est accru. Pour donner un ordre d'idée de l'importance de ce développement, il suffit de regarder le nombre de publications relevées dans le moteur de recherche Scopus pour les termes consacrés : LPS, SPS et SPPS. Dans les années 2000, moins d'une trentaine d'articles avec ces mots clés cumulés étaient référencés chaque année contre plus d'une centaine en 2010 [30].

Afin de comprendre notre contribution par rapport au développement de ce procédé, cette partie propose de passer en revue quelques-uns des résultats disponibles dans la littérature depuis une dizaine d'années. L'objectif est de mettre en lumière ce qui a été fait, les étapes qu'il reste à franchir et les forces et faiblesses de la projection par voie liquide. Avant cela, les aspects fondamentaux de l'injection d'un liquide dans le plasma seront abordés dans le prochain paragraphe.

I.2.1. Injection conventionnelle d'un liquide dans le plasma

En LPS, une bonne pénétration du liquide dans le plasma implique que sa densité de quantité de mouvement soit au moins du même ordre de grandeur, voire plus grande, que celle du plasma (Équation 1) [31] :

BY-NC-ND

$$\rho_l v_l \geq \rho_p v_p \qquad \text{(Équation 1)}$$

Avec ρ_l la masse volumique du liquide, v_l la vitesse du liquide injecté, ρ_p la masse volumique du plasma, v_p la vitesse du plasma.

Lors de l'injection dans le plasma dans le cas d'un jet continu, il se produit une première fragmentation de la colonne de liquide. Pour de faibles vitesses d'éjection, seules les forces de tension de surface interviennent : les ondes de surface s'amplifient avec la longueur du jet jusqu'à une valeur critique qui le fragmente. Pour des vitesses plus élevées, une vitesse limite avant fragmentation apparaît. Elle dépend du rapport entre les forces aérodynamiques et les forces de tension de surface, défini par le nombre de Weber dans l'Équation 2 :

$$We = \frac{\rho_g . {v_l}^2 . d_l}{\sigma_l} \qquad \text{(Équation 2)}$$

Avec We le nombre de Weber, ρ_g la masse volumique du gaz, v_l la vitesse uniaxiale du jet, d_l le diamètre du jet liquide, σ_l la tension de surface du liquide.

Les travaux de Rayleigh et Weber résumés dans l'étude bibliographique de R. Etchart-Salas [32] permettent de définir la position d'un point critique du jet lié au nombre d'Ohnesorge, défini dans l'Équation 3 :

$$Oh = \frac{\eta_L}{\sqrt{\rho_L . d_L . \sigma_L}} = \frac{\sqrt{We}}{Re} \qquad \text{(Équation 3)}$$

Avec Oh le nombre d'Ohnesorge, $\eta_L$la viscosité du liquide, ρ_L la masse volumique du liquide, d_L le diamètre du jet, $\sigma_L$la tension superficielle du liquide, Re le nombre de Reynolds.

Ce nombre ne prend pas en compte la relaxation du profil des vitesses en sortie de buse, qui fait intervenir le rapport de la longueur de la buse sur le diamètre du trou d'injection.

Au-delà de cette rupture, une fragmentation secondaire des gouttelettes formées intervient dans le jet de plasma qui va agir comme un atomiseur à cause de sa vitesse élevée. Les gouttelettes dans le plasma vont subir des forces de cisaillement, leurs comportements peuvent être décrits par un nombre de Weber gazeux (Équation 4) :

$$We_g = \frac{\rho_p . \left(v_p - v_g\right)^2 . d_g}{\sigma_g} \qquad \text{(Équation 4)}$$

Avec We_g le nombre de Weber gazeux, ρ_p la masse volumique du plasma, v_p la vitesse du plasma, v_g la vitesse de la gouttelette, d_g le diamètre de la gouttelette, σ_l la tension de surface de la gouttelette.

Ainsi une fragmentation mécanique intervient au-delà d'un nombre de Weber gazeux ~12-14. Cinq régimes différents de fragmentation de la gouttelette peuvent être définis, comme schématisé dans la Figure 4 [33] :

- We<12 : la gouttelette se déforme et se brise grâce aux ondes de surface.

BY-NC-ND

- 12<We<50 : la gouttelette s'aplatit et prend la forme d'un sac qui se rompt au centre.
- 50<We<100 : un filament s'arrache au centre de la gouttelette.
- 100<We<350 : La gouttelette s'aplatit et des filaments sont arrachés en périphérie.
- 350<We : Des ondes se développent à la surface et brisent la gouttelette de manière incontrôlée.

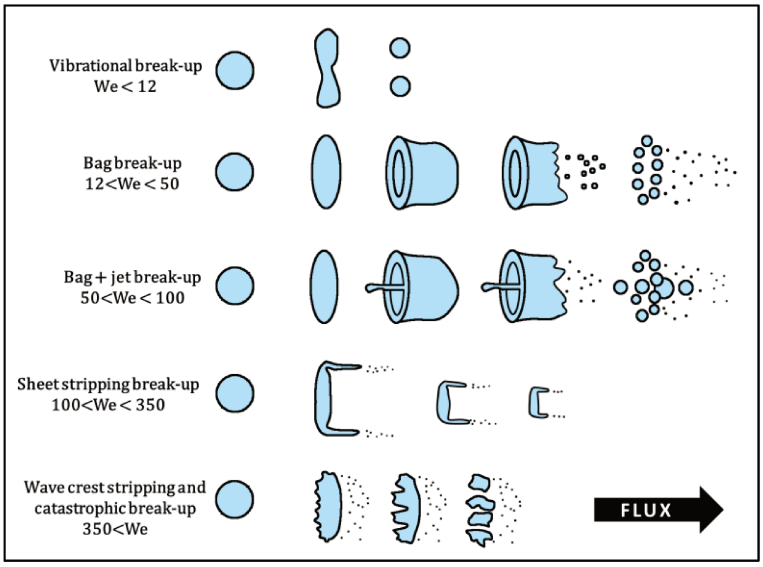


Figure 4 : Régimes de fragmentations d'une gouttelette par un flux gazeux en fonction du nombre de Weber gazeux à température constante.

Les fragmentations s'enchaînent tant que les forces de cisaillement sont suffisamment importantes par rapport à la tension de surface. La taille minimale des gouttelettes générées peut être estimée par l'Équation 5 [34, 35] :

$$d_{min} = \frac{8.\sigma_l}{C_D.\rho_p.\Delta v^2} \qquad \text{(Équation 5)}$$

Avec d_{min} le diamètre minimal des gouttelettes, C_D le coefficient de traînée du plasma, ρ_p la masse volumique du plasma, Δv la différence de vitesse entre le plasma et la gouttelette.

Une modélisation de ces phénomènes est proposée par E. Meillot et al. [36] avec un jet d'eau pure et un plasma argon - hydrogène. Elle confirme les observations expérimentales et l'influence directe du nombre de Weber sur la fragmentation du jet de liquide. Différentes zones de rupture ont ainsi été décrites suivant l'évolution de ce nombre.

L'injection d'un liquide implique de prendre en compte la fragmentation de la colonne de liquide et celle des gouttelettes dans le cas d'un jet continu. De par leur complexité, ces phénomènes sont difficiles à étudier et à modéliser.

I.2.2. Projection plasma de suspensions (SPS)

L'utilisation d'une suspension s'est imposée face à la difficulté d'injecter directement des nanoparticules dans le jet de plasma à cause de problèmes d'écoulement au sein du gaz porteur. En effet, afin de pénétrer au cœur du jet, une nanoparticule doit posséder une densité de quantité de mouvement, masse volumique × vitesse, de l'ordre de celle du plasma. La

BY-NC-ND

masse d'une nanoparticule étant infinitésimale (<10^{-15} g), cela implique une vitesse très élevée avec un débit de gaz porteur trop important pour ne pas perturber le jet de plasma. Ainsi, le recours à une suspension permet de contourner ce problème en piégeant la nanopoudre dans un solvant au sein d'une gouttelette environ 1000 fois plus lourde que la particule. Une suspension, plus précisément une dispersion colloïdale lorsque la taille des particules est inférieure à 1 µm, est un mélange hétérogène liquide/solide, où trois phases peuvent être distinguées :

- **La phase solide**, correspondant aux particules qui sont dispersées au sein du liquide.
- **Le solvant**, qui est le composant majoritaire. Généralement il s'agit d'eau ou d'éthanol.
- **Les additifs ou adjuvants** qui peuvent éventuellement être rajoutés. Ils vont permettre en particulier de stabiliser la suspension afin d'éviter les phénomènes d'agglomération des particules et de sédimentation.

I.2.2.1. Formulation

La préparation d'une suspension nécessite une étape de mélange afin de disperser les particules dans le solvant. Cette étape n'est généralement pas suffisante, une seconde étape d'homogénéisation est nécessaire. Elle permet, à l'aide d'un système de broyage ou d'une sonde à ultrasons, d'éliminer les agrégats (ensembles de particules fortement liées par des ponts solides résultant du mode de synthèse de la poudre faisant appel à un traitement thermique) et les agglomérats (amas de particules faiblement liés par des interactions physiques). Les agglomérats se forment principalement sous l'action du mouvement brownien et des forces de van der Waals.

L'ajout d'un dispersant va permettre d'éviter la formation d'agglomérats. Le dispersant s'adsorbe à la surface des particules et par répulsions stériques (encombrement spatial) et/ou électrostatiques (charges électriques) va conduire à l'individualisation des particules. Par exemple, le Tiron™ (sel disodique d'acide catéchol-3,5-disulfonique) en milieu aqueux [37] et le Beycostat™ C213 (mélange monoester et diester) dans l'éthanol [38] sont des dispersants couramment utilisés pour les céramiques de type oxydes.

D'autres additifs peuvent être ajoutés pour ajuster les propriétés physiques et rhéologiques de la suspension : des tensioactifs pour ajuster la tension de surface, des solutions tampons qui permettent de maintenir le pH, des agents épaississants pour augmenter la viscosité et des humectants pour limiter l'évaporation de l'eau. Le choix des adjuvants va dépendre de la nature de la poudre et du solvant ainsi que des propriétés recherchées.

Les critères les plus pertinents d'une suspension vont être sa charge en poudre, qui peut s'exprimer en pourcentage volumique (%v) ou en pourcentage massique (%m) ainsi que sa stabilité. Dans le cadre de la projection thermique, la charge va renseigner sur le rendement du procédé. La stabilité est quant à elle importante pour la préparation, le stockage et l'utilisation de la suspension. Il faut que la suspension reste stable au moins durant le temps de projection pour éviter des gradients de concentration. Dans le cas de concentrations instables, une agitation continue doit être appliquée.

I.2.2.2. Projection

L'utilisation d'une suspension dans le procédé de projection plasma va complexifier l'approche de compréhension du procédé. La stabilité et les propriétés rhéologiques doivent

BY-NC-ND

être compatibles avec le dispositif d'éjection choisi et un compromis charge massique / éjection doit être fait. **Le rendement massique, défini à partir de la charge massique, est nécessairement inférieur à celui de la projection conventionnelle**, comme le souligne la revue de H. Jordan [39]. En effet, en APS, 100% du matériau injecté sous forme de poudre va directement contribuer à l'élaboration du dépôt. Avec une suspension, seule la poudre dispersée contribue au dépôt, sa charge massique n'excède pas 25 %m. Cela signifie que moins d'un quart de la masse de suspension projetée traitée par le plasma va contribuer au dépôt final.

Des concentrations faibles peuvent favoriser l'obtention de dépôts poreux. La plus grande différence avec l'APS réside dans le traitement en vol du matériau [40]. Celui-ci va être considérablement retardé par l'évaporation préalable du solvant. Ainsi, la cinétique d'évaporation et les phénomènes de fragmentation du liquide injecté sont deux nouveaux paramètres à prendre en compte. Par ailleurs, la taille réduite des particules implique une diminution drastique du transfert cinétique et thermique.

Un autre problème causé par la taille des particules intervient à la surface du substrat. Les nanoparticules peuvent suivre le courant d'écoulement qui devient parallèle au substrat à son voisinage et donc ne pas impacter sur lui, sinon latéralement sur la rugosité. C'est le cas lorsque le nombre de Stokes, donné par l'Équation 6, est inférieur à 1. Des structures poreuses et colonnaires en forme de chou-fleur sont alors obtenues sur les dépôts [22].

$$St = \frac{\rho_p . {d_p}^2 . v_p}{\mu_g . l_{BL}} \qquad \text{(Équation 6)}$$

Avec St le nombre de Stokes, ρ_p la masse volumique de la particule, d_p le diamètre de la particule, v_p la vitesse de la particule, μ_g la viscosité du gaz moléculaire, l_{BL}l'épaisseur de la couche limite d'écoulement au niveau du substrat.

Le procédé SPS oblige à prendre en compte de nouveaux paramètres clés dans la formulation (solvant, charge massique) et aussi à revoir ceux utilisés en APS (puissance de la torche, débit d'alimentation, distance de tir).

Différents travaux expérimentaux proposent des modèles du traitement de la suspension dans le plasma. En considérant le cas le plus utilisé d'une injection d'un jet continu de liquide, différentes étapes peuvent être identifiées :

- La pénétration du liquide dans le jet de plasma modifiant le comportement dynamique et thermique de ce dernier.
- Une fragmentation primaire puis secondaire de la colonne de liquide.
- La vaporisation du solvant.
- L'accélération et le traitement thermique avec changement d'état des particules solides.
- L'agglomération des nanoparticules fondues qui peut être suivie d'une désagrégation.
- La vaporisation potentielle des nanoparticules.
- L'impact, l'étalement et la solidification des particules fondues ou partiellement fondues sur le substrat.

BY-NC-ND

Le temps de vaporisation du solvant est de deux ordres de grandeur plus grand que celui de la fragmentation. La fragmentation interviendra donc avant la vaporisation. Les deux dépendent de la taille de la gouttelette pour un solvant donné comme le montre la Figure 5.

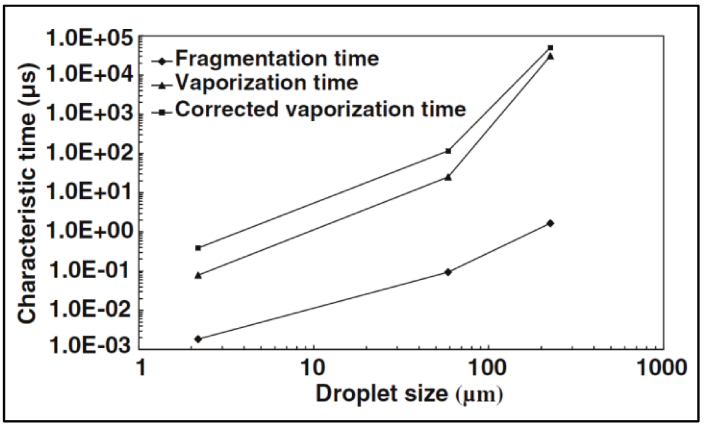


Figure 5 : Évolution des temps de fragmentation et de vaporisation de gouttelettes d'éthanol en fonction du diamètre des gouttelettes sans et avec correction en raison de l'effet tampon du nuage de vapeur autour des gouttelettes pour un jet de plasma Ar-H_2 stationnaire (V = 65 V) [41].

Les processus de fragmentation du liquide en injection continue ont été décrits dans le paragraphe précédent. Chaque gouttelette fragmentée issue d'une gouttelette initiale peut contenir soit une seule particule solide, soit plusieurs, soit un mélange d'agglomérats suivant la nature des particules [42]. L'évaporation du solvant va ensuite intervenir par transfert thermique. Cette vaporisation va refroidir le cœur du jet de plasma, réduire sa longueur, sa vitesse et sa température. Ce refroidissement réduit l'enthalpie du plasma de 20 à 30% [43].

F. Girard et al. proposent une simulation numérique de l'évaporation d'une gouttelette pour évaluer le temps de vaporisation. En supposant une forme sphérique, les auteurs ont montré que des gradients de pression dans la gouttelette conduisent à une différence de température d'ébullition, ce qui entraîne une évaporation en surface sur des sites préférentiels [44]. Globalement, la complexité des phénomènes mis en jeu tels la vaporisation, la couche limite de vapeur formée ou l'effet de raréfaction, rend l'élaboration d'un modèle de traitement thermique complexe.

Les solvants les plus utilisés pour l'élaboration des suspensions sont généralement l'eau et l'éthanol. Le choix du solvant va modifier la tension de surface, la viscosité et la chaleur latente de vaporisation. Les différences entre l'eau et l'éthanol sont présentées dans le Tableau 1. Ces valeurs vont impacter le traitement de la gouttelette et éventuellement le dépôt obtenu en projection SPS. Elles sont plus faibles pour l'éthanol, ce qui va accélérer la vitesse de traitement thermique, notamment avec un temps de vaporisation plus court grâce à la chaleur latente de vaporisation plus faible. La nature du solvant va aussi modifier, une fois la goutte injectée, les propriétés du jet de plasma telles la conductivité thermique et la viscosité comme cela a été calculé par B. Pateyron et al. [45]. Lors de l'étape de formulation de la suspension, la tension de surface plus faible de l'éthanol peut favoriser le contact avec le dispersant. Cependant, l'éthanol est composé de carbone qui peut potentiellement polluer le dépôt. Une vaporisation trop rapide peut également se produire en périphérie et ne pas amener les nanoparticules au cœur du jet de plasma.

Il n'a pas été relevé dans la littérature d'autres solvants que ceux présentés ici. À l'inverse du procédé SPPS, peu de travaux traitent spécifiquement de l'influence du solvant.

BY-NC-ND

Un exemple est toutefois disponible avec N. Sharifi et al. [46] qui projette en SPS une suspension de TiO_2 en utilisant l'eau puis l'éthanol comme solvant. L'éthanol a tendance à former des agrégats plus gros (environ 8 µm, soit un ordre de grandeur de plus qu'avec l'eau) et les dépôts obtenus sont retenus comme optimaux.

	Eau	**Ethanol**
Point d'ébullition	373 K	352 K
Viscosité à 293 K	1.10^{-3} Pa.s	$1,2.10^{-3}$ Pa.s
Tension de surface à pression atmosphérique à 293 K	72.10^{-3} J.m^{-2}	$22,39.10^{-3}$ J.m^{-2}
Chaleur latente de vaporisation	$2,25.10^{6}$ J.kg^{-1}	$0,87.10^{6}$ J.kg^{-1}

Tableau 1 : Propriétés de l'eau et de l'éthanol

I.2.2.3. Dépôts

Les auteurs travaillant sur le procédé SPS cherchent généralement à optimiser les paramètres de projection, notamment la puissance du plasma, la distance de tir, les conditions d'injection ainsi que les propriétés du substrat (rugosité, préchauffage). Cette optimisation va bien sûr dépendre de l'application et du matériau projeté. Dans ce paragraphe, une synthèse succincte est proposée pour donner un ordre d'idée des grandeurs et établir une tendance. Des exemples récents sont présentés dans le Tableau 2. Différents dépôts de céramiques oxydes ont été réalisés par SPS telle la zircone yttriée stabilisée (YSZ) pour les applications de barrières thermiques dans l'aéronautique, l'hydroxyapatite pour les implants médicaux, l'alumine, les composites alumine-zircone ou encore le dioxyde de titane pour son activité de photocatalyse [40].

Suspension	**Distance de tir (mm)**	**Substrat**	**Dépôt**	**Ref.**
Suspension d'éthanol 30 %m, ratio massique 60/40 alumine + YSZ (Zircone Yttrié Stabilisée) Différentes granulométries submicroniques	50	Inox + couche NiCrAlY	Alumine-YSZ composite amorphe	[47]
Suspension aqueuse de TiO_2 anatase 5 %m + 0,3 %m de dispersant Particules submicroniques	65-85	n. c.	Particules fondues et non-fondues, porosité importante, faible adhérence	[48]
Suspension d'éthanol 20 %m ZrO_2+Y_2O_3 Particules submicroniques	30	Inox poli miroir Préchauffage 400°C	YSZ	[49]
Suspension aqueuse 5 %m de TiO_2 Particules 12 et 6 nm	55-85	Inox	TiO_2 anatase/ rutile	[50]
Suspension aqueuse 40 %m de YSZ 35% m de dispersant : acide polyacrylique (PAA) Particules 40 et 400 nm	30-50	Inox Préchauffage 300 et 350°C	YSZ plus ou moins fondus	[51]
Suspension mélange 1 :1 eau et éthanol 10 et 20 %m de YSZ Dispersant : Beycostat™ C213 Particules YSZ	n. c.	Substrat de différentes rugosités	YSZ plus ou moins denses, structures colonnaires	[52]
Suspension aqueuse et suspension d'éthanol 10 %m de TiO_2 + 5 %m de dispersant de PAA pour l'eau et de polyvinylpyrrolidone (PVP) pour l'éthanol	60	Inox avec sablage d'alumine Préchauffage 350°C	TiO_2 avec microstructures + nanostructures	[46]

Tableau 2 : Exemples de dépôts obtenus par SPS.

BY-NC-ND

Les travaux de thèse de K. Wittman [35] ont montré que la distance de tir en SPS est un paramètre critique sur la qualité des dépôts obtenus. Ces dépôts possèdent des agrégats plus ou moins fondus à 20 mm de la sortie de tuyère, tandis qu'à 100 mm, les particules se présentent sous la forme de billes sphériques du fait de la faible inertie thermique et cinétique des nanoparticules projetées. Une distance de tir optimale entre 30 et 60 mm en a été déduite, ce qui est inférieur aux distances utilisées habituellement en APS. Les distances de tir plus grandes augmentent la porosité du dépôt, ce qui diminue le rendement et s'avère un inconvénient si des structures denses sont recherchées.

La préparation du substrat est également un paramètre important, notamment pour optimiser l'adhérence du dépôt. Un préchauffage de l'ordre de 300°C-400°C peut être effectué. Il permet de se débarrasser des adsorbats et des condensats. Cette valeur correspond également à la « température de transition », à laquelle la forme des particules fondues est plus régulière.

Les dépôts obtenus par le procédé SPS possèdent différentes morphologies suivant les paramètres opératoires comme le montrent les exemples de la Figure 6 [53] :

- Des particules fondues, qui vont se déformer en lamelles (splats en anglais) en forme de disques (Figure 6-A) différents de ceux obtenus en APS. Leurs diamètres atteignent 3 à 6 celui de la gouttelette fondue, et peuvent donc atteindre une taille submicronique. Des porosités peuvent aussi se présenter entre les lamelles.
- Des dépôts denses avec une surface rugueuse (Figure 6-B).
- Des structures colonnaires plus ou moins denses qui présentent en surface des formes de choux-fleurs (Figure 6-C et Figure 6-D). B. Bernard et al. ont montré que la rugosité du substrat pouvait influencer la croissance de ces structures colonnaires [54].

Leur homogénéité va résulter de l'histoire thermique de chaque particule dans le jet de plasma. Ce traitement est conditionné par la trajectoire des particules et les instabilités de la torche, le dernier point étant traité dans les paragraphes suivants. Un traitement thermique partiel engendre des particules non fondues qui se déposent sur la surface.

L'épaisseur des dépôts est généralement de l'ordre de 10 micromètres. Le refroidissement des dépôts peut engendrer des microfissures horizontales et verticales par rapport à la surface, dues aux contraintes de relaxation. Ils présentent ainsi des propriétés différentes de ceux obtenus en APS. Les nanostructures poreuses de TiO_2 par SPS ont une activité photocatalytique proche de celle rapportée pour des dépôts par les techniques CVD [50]. D'autres dépôts montrent des propriétés super hydrophobes (angle de mouillage de 247°) dues à la nanostructuration de la surface [46].

BY-NC-ND

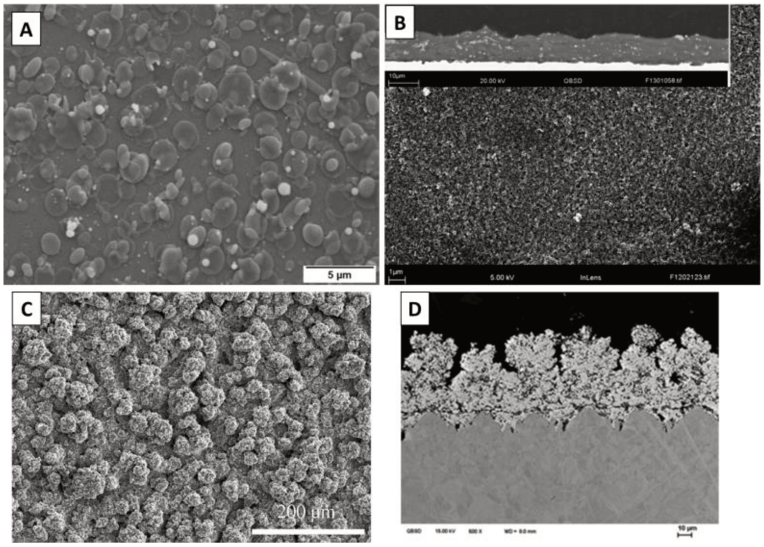


Figure 6 : Exemples de dépôts réalisés par SPS, observés par microscopie à balayage (MEB) (A) Surface collecte de lamelles d'YSZ (distance de tir 30 mm, 600 A, plasma d'argon-hélium, préchauffage 400°C) [40], (B) Surface et coupe transverse dépôt de TiO_2 (plasma d'argon-hélium) [50], (C) Surface dépôt de TiO_2 [46], (D) Surface dépôt de YSZ [52].

I.2.3. Projection plasma de solutions de précurseurs (SPPS)

L'alternative à l'injection des suspensions est l'utilisation de précurseurs organométalliques en solution. Les principaux avantages des solutions sont :

- La formulation et le stockage des systèmes sont simplifiés. À condition d'utiliser des sels compatibles entre eux et avec le solvant, les problèmes de stabilité évoqués pour les suspensions ne sont pas présents.
- En termes d'homogénéité, si une suspension n'est pas stable, elle peut sédimenter en cours de projection, créant un gradient de concentration, ce qui n'est pas le cas en SPPS.
- Le coût des matières premières est généralement plus faible (en comparaison des nanopoudres utilisées en SPS).

Cependant la technique SPPS produit des dépôts différents du SPS. Ceci est dû à la différence de cinétique de traitement thermique en vol. Des réactions exothermiques peuvent aussi se produire lors de la recondensation des sels dissous, amenant une contribution supplémentaire au traitement thermique du matériau. Différentes céramiques oxydes sont produites, avec différentes épaisseurs et morphologies suivant les paramètres opératoires. Une synthèse des travaux récents est ici proposée.

I.2.3.1. Formulation

Dans une solution, le sel est dissous dans le solvant. L'eau ou des solvants organiques (éthanol, isopropanol ou butanol) sont généralement utilisés. Le choix du solvant est important dans l'étape de préparation puisqu'il influence la solubilité du sel. L'eau est très employée de par son électronégativité, c'est un solvant polaire qui va pouvoir dissoudre des solides ioniques.

Pour tout matériau, il existe une limite propre de dissolution, c'est-à-dire un volume de soluté maximal qu'un solvant donné peut dissoudre, au-delà il y a saturation. Parfois il peut y

BY-NC-ND

avoir incompatibilité entre le sel et le solvant. Par exemple l'isopropoxyde de titane dans l'eau va précipiter pour former du TiO_2 solide. Le pH peut aussi influencer la solubilité des sels. La température va quant à elle jouer sur la vitesse de dissolution, chauffer la solution peut l'augmenter.

Généralement les nitrates [$X^{n+}(NO_3)^-_n$] forment de bons précurseurs dans l'eau, ils sont peu onéreux et très solubles. Il est possible d'utiliser aussi des acétates, des sulfates, des chlorures ou des bromures. Les carbonates, les oxydes, les phosphates et les hydroxydes ne sont eux peu ou pas solubles dans l'eau.

Les solutions ne contiennent pas le matériau final recherché, ce qui représente la différence majeure avec le SPS. Elles n'apportent que les éléments métalliques nécessaires. Une étape de réaction chimique en vol va intervenir d'où la nécessité d'une bonne maîtrise du procédé. Comme pour les suspensions, des additifs peuvent être ajoutés pour ajuster les propriétés du fluide, notamment la viscosité et la tension de surface qui interviennent sur la pénétration et la fragmentation des gouttelettes comme précédemment évoqué. Par rapport à la suspension, la dissolution permet un mélange chimique au niveau moléculaire, donnant une excellente homogénéité des matériaux dans la gouttelette.

I.2.3.2. Projection

Le mécanisme de traitement en vol des particules va être différent de celui des suspensions. Différentes étapes se produisent : l'évaporation du solvant, la précipitation du précurseur et la pyrolyse. Intervient ensuite une réaction de synthèse en vol, suivie d'une nucléation des grains. Par l'effet du traitement thermique, un frittage des particules va s'opérer. Le matériau est ensuite accéléré vers le substrat où il se solidifie [53]. Un mauvais traitement thermique de la gouttelette peut conduire à la formation d'un résidu séché caractéristique sur le substrat. La concentration de la solution joue un rôle clé dans la précipitation, suivant sa valeur celle-ci mène à la formation d'agrégats, de particules denses ou de coquilles.

S. Basu et al proposent une modélisation de ce processus de traitement en vol avec une solution aqueuse d'acétate de zirconium [56]. Ils ont montré que les gouttelettes subissaient un chauffage et une vaporisation du solvant conduisant à une concentration élevée de soluté près de la surface des gouttelettes. La distribution en température à l'intérieur de la gouttelette avant précipitation par évaporation du solvant est pratiquement uniforme alors que la fraction massique de soluté montre une variation importante près de la surface. Une précipitation formant une coquille autour du noyau intervient. Il se produit ensuite une pressurisation interne entraînant une rupture de la coquille. L'échelle de temps de la formation du précipité est de l'ordre de la milliseconde. Les petites gouttelettes ($d \leq 5$ µm) ont tendance à former des coquilles épaisses et sont moins susceptibles de subir une fracture de la coquille que des gouttelettes plus grosses. L'augmentation de la pression de vapeur interne dépend de la porosité de la coquille de précipité formé. Plus elle est poreuse, moins elle sera forte. Après rupture, le noyau interne liquide est divisé en petites gouttelettes, formant des sphères solides ou précipitant en coquilles secondaires.

Le mécanisme de traitement en vol en SPPS n'est pas clairement élucidé. Différentes formes dont des formes de coquilles caractéristiques sont observées. La concentration du soluté, les réactions exothermiques, la fragmentation des gouttelettes et les paramètres de projection semblent être des points critiques du contrôle de ce procédé.

BY-NC-ND

I.2.3.3. Dépôts

Les premiers dépôts nanostructurés étaient poudreux avec une faible cohésion [32]. Depuis, différents auteurs ont travaillé à l'optimisation des paramètres opératoires pour réaliser différents types de matériaux comme YSZ, l'hydroxyapatite ou des céramiques oxydes comme l'oxyde de zinc ou l'alumine. Différents exemples récents sont exposés dans le Tableau 3. La Figure 7 présente les morphologies obtenues. Des agrégats ou des structures en choux-fleurs plus ou moins denses avec des grains nanométriques sont généralement observés. Les distances de tir sont du même ordre de grandeur qu'en SPS, c'est-à-dire plus courtes qu'en projection conventionnelle.

Solution	Distance de tir (mm)	Substrat	Dépôt	Ref.
Solution aqueuse d'acétate de zinc 1,5 M Ajout d'isopropanol	105	Titane, verre et acier	Oxyde de zinc ZnO Structure en chou-fleur (grains de 10-40 nm)	[57]
Solution aqueuse, mélange de $CdCl_2$ et CH_4N_2S	76	Alumine et verre	CdS Morphologie rugueuse	[58]
Solution aqueuse, mélange de $Zn(NO_3)_2$ et $Fe(NO_3)_3$ 0,05 M Ajout d'acide citrique 350 mM	50	Inox sablé Préchauffage 400°C	Ferrite de zinc $ZnFe_2O_4$ cubique	[59]
Sels de Zr et Y dans l'eau ou dans éthanol.	40	Inox Préchauffage 500-600°C	YSZ	[60]
$Sm(NO_3)_3$, $Co(NO_3)_3$ et $Sr(NO_3)_2$ 0.1 mol.L^{-1} de précurseurs dissous dans un mélange eau et éthanol	100-160	Préchauffage 500°C	Strontium dopé avec du samarium cobaltite ($Sm_{0.7}Sr_{0.3}CoO_{3-\delta}$, SSC)	[61]
Solution aqueuse d'hydroxyde de calcium et de phosphate de diammonium	60-80	Inox sablé avec alumine	Hydroxyapatite + composés de calcium Dépôts denses de lamelles, particules sphériques, coquilles, fissures verticales	[62]
Solution aqueuse de nitrate d'aluminium et d'acétate d'aluminium	50	Préchauffage 0-500°C	Alumine α Particules non-fondues, gel, lamelles	[63]
Yb $(NO3)_3$ dissous dans l'eau puis mélange eau et éthanol	80-100	Inox Préchauffage 350°C	Oxydes de terres rares superhydrophobes	[64]

Tableau 3 : Exemples de dépôts obtenus par SPPS.

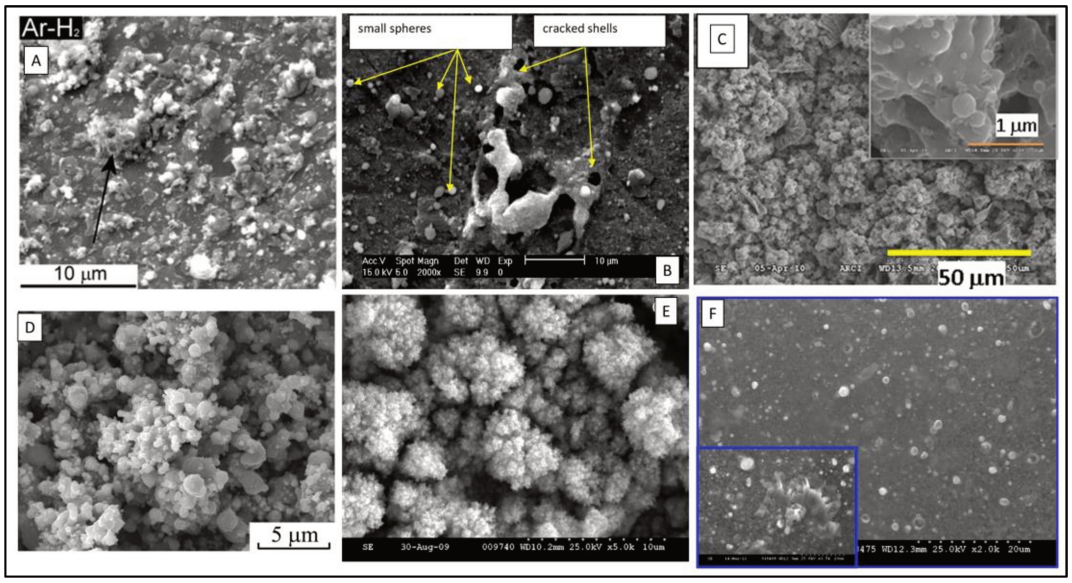


Figure 7 : Exemples de dépôts réalisés par SPPS. Images de surfaces par MEB. (A) YSZ [59], (B) hydroxyapatite [61], $ZnFe_2O_4$ [58], Strontium dopé [60], ZnO [56], CdS [57].

BY-NC-ND

Parmi les paramètres influençant les dépôts, le choix du solvant a montré une influence critique [59, 65, 66, 60]. Les gouttelettes avec une tension superficielle et un point d'ébullition élevés (eau) conduisent à une évaporation incomplète du solvant et à des revêtements poreux. Au contraire, une tension de surface et un point d'ébullition faibles conduisent à une évaporation rapide (éthanol), le processus de fusion est accéléré ce qui conduit à des dépôts formés de lamelles plus denses. Cependant, l'eau présente moins d'impuretés que l'éthanol. Les solutions à base d'éthanol provoquent l'incorporation de résidus carbonés dans le dépôt. Ces résidus peuvent avoir un effet sur les propriétés tel que la taille moyenne des grains cristallins.

La transformation chimique des sels peut parfois induire des réactions exothermiques. Si ces réactions sont excessives, elles peuvent contribuer à la dégradation du dépôt ou à la désagrégation en vol [67]. Elles peuvent néanmoins permettre de favoriser l'évaporation du solvant et donc de diminuer l'apport énergétique du plasma [39].

En plus de favoriser l'étalement des lamelles, le préchauffage du substrat, peut aussi modifier la morphologie des dépôts. Ainsi G. Shivakumar et al. mettent en évidence qu'une température de préchauffage du dépôt supérieure à la température de décomposition des précurseurs utilisés peut provoquer une pyrolyse secondaire [63].

Les dépôts obtenus en SPPS présentent de meilleures propriétés. Par exemple, pour des barrières thermiques de YSZ, des colonnes en choux-fleurs et des microfissures verticales caractéristiques montrent une durée de vie supérieure à celles réalisées en APS [68, 69].

I.2.3.4. Différences avec la technique SPS

Par rapport à la méthode SPS, le SPPS peut présenter des microstructures originales. Cela peut s'expliquer par une cinétique de traitement en vol différente et par d'éventuelles réactions exothermiques des précurseurs [39]. La technique SPPS peut surtout pallier dans certains cas les limites du SPS, en cas d'impossibilité à réaliser des suspensions suffisamment stables pour être projetées.

Afin de faire une comparaison pertinente, certains auteurs ont réalisé des dépôts par les voies SPS et SPPS dans les mêmes conditions opératoires. Michaux et al. proposent l'élaboration d'un composite NiO / YSZ (distance de tir 20 à 50 mm, alimentation liquide 30 $mL.min^{-1}$) [70]. La solution est composée de nitrate de nickel, de nitrate de zircone et de nitrate d'yttrium. Les deux voies présentent des dépôts avec une distribution homogène de NiO dans une matrice de YSZ. Aucune différence de structure n'est observée. L'épaisseur de dépôt par passage est de 1 µm pour le SPS et 0,6 µm par SPPS. Cependant la suspension montre des problèmes de sédimentation qui perturbent l'alimentation du jet.

A. Joulia et al. ont également travaillé sur des dépôts de YSZ en comparant les deux voies liquides (distance de tir 30-40 mm, alimentation liquide 30 $mL.min^{-1}$) [71]. Là aussi des nitrates sont utilisés pour formuler la solution. Des morphologies différentes sont obtenues. La méthode SPS donne des lamelles avec une distribution bimodale due à la distribution de la poudre initiale dispersée dans la suspension. Le mécanisme de dépôt est donc lié à la taille de départ des particules. Lorsque des agrégats se forment dans la suspension, ils se retrouvent sur le dépôt. En SPPS, la qualité du dépôt va dépendre de l'évaporation complète du solvant. Une évaporation partielle peut engendrer des résidus séchés et des sels non-pyrolysés sur les dépôts. Les dépôts par SPPS comportent aussi un composé chimique supplémentaire (métastable).

BY-NC-ND

Un mélange entre suspension et solution a également été étudié par L. Du et al. [72]. Un dépôt de TiO_2 est réalisé à partir d'un mélange entre une solution d'isopropoxyde de titane et une suspension aqueuse de TiO_2 anatase (phase basse température < 600°C) de 50 nm de diamètre. Le gaz plasmagène est un mélange argon et dioxyde de carbone, la puissance de la torche est de 33 kW, la distance de tir étudiée est entre 70 et 130 mm et les substrats sont des aciers inoxydables sablés avec de l'alumine. L'addition de nanoparticules à la solution de précurseur augmente l'efficacité de la projection. L'épaisseur du dépôt est largement supérieure à celle obtenue par suspension ou solution seule. Avec le mélange, les particules initiales de la suspension restent sous forme d'anatase tandis que le précurseur se transforme en rutile (phase haute température). La structure fondue de rutile forme une matrice qui enveloppe l'anatase non fondue ce qui améliore sa cohésion.

Une présentation de la projection par plasma d'arc de suspensions et de solutions a été réalisée. Les deux techniques s'avèrent intéressantes pour obtenir des nanostructures avec des rendements et des épaisseurs de dépôts beaucoup plus conséquents que les procédés de déposition par phase vapeur. Cependant l'ajout de l'injection d'une phase liquide a complexifié ce procédé. D'une part celle-ci nécessite de revoir les paramètres classiques de la projection plasma comme la distance de tir ou la rugosité du substrat. D'autre part, elle implique la prise en compte de nouveaux paramètres : le comportement du jet, la cinétique d'évaporation du solvant, la concentration du soluté, la cinétique de construction du dépôt.

L'une des difficultés les plus apparentes est de contrôler l'homogénéité du traitement thermique des nanoparticules. Ce traitement va dépendre en partie des paramètres intrinsèques du jet de plasma liés aux instabilités de l'arc électrique. La prochaine partie présente le principe de fonctionnement d'une torche de projection à arc afin de comprendre les origines des instabilités du jet.

I.3. Bases et prérequis sur la projection par plasma d'arc

Une synthèse des aspects fondamentaux de la génération de plasma d'arc soufflé et du procédé de projection plasma est proposée pour donner les bases nécessaires à la compréhension de notre étude. Elle s'appuie sur différents ouvrages pédagogiques [73, 17, 18, 74].

I.3.1. Notions de base de l'état plasma

La fonction de la torche est de générer un jet de plasma soufflé en extinction au moyen d'un arc électrique non transféré (l'arc électrique n'est pas transféré sur le matériau à traiter). Cela revient à convertir une énergie électrique en énergie thermique et cinétique.

L'état plasma est considéré comme le quatrième état de la matière. Le mot a été utilisé pour la première fois en 1928, par I. Langmuir dans l'étude de l'ionisation d'un gaz pour décrire la région qui contient des charges équilibrées d'ions et d'électrons [75]. Il est emprunté au vocabulaire médical où le plasma sanguin désigne le liquide qui contient les cellules sanguines. Le mot vient du grec ancien $\pi\lambda\acute{\alpha}\sigma\mu\alpha$, qui renvoie au limon et à la boue et décrit de manière imagée la « soupe » d'électrons où « baignent » les espèces atomiques.

L'état plasma peut être défini comme **un milieu gazeux ionisé, électriquement neutre, dans lequel les particules chargées peuvent se déplacer plus ou moins librement**. Cette neutralité implique que le nombre de charges positives soit égal au nombre de charges négatives. Le plasma est l'état de la matière le plus répandu et représente 99% de

BY-NC-ND

l'univers connu. C'est le composant des milieux stellaires et des étoiles, des ionosphères et des magnétosphères planétaires. Le plasma est également présent dans des décharges électriques naturelles (foudre) ou créées par l'homme (lasers, lampes, arcs). Il faut distinguer les plasmas chauds au cœur des étoiles (température ~ 10^7-10^8 K) qui font intervenir des réactions de fusion nucléaire, des plasmas dits froids ou de décharge comme la foudre et les aurores boréales (T<<100 000 K). Ces derniers sont ceux générés dans les applications industrielles. Ils se divisent en deux familles :

- Les plasmas hors équilibre où les électrons sont plus énergétiques que les particules « lourdes », de quelques dizaines d'électronvolts. Ils sont utilisés pour des traitements de surface très divers, par exemple en médecine avec des plasmas pour la stérilisation et les traitements dermatologiques.
- Les plasmas thermiques où le nombre de collisions entre particules est suffisant pour avoir une équipartition de l'énergie. Différents champs d'applications existent comme les disjoncteurs, la découpe, le soudage, le traitement des déchets, l'élaboration de dépôts par projection.

Les plasmas thermiques sont considérés localement à l'équilibre thermodynamique (ETL). Plusieurs hypothèses sont ainsi faites :

- Les processus radiatifs sont négligeables par rapport aux processus collisionnels. Les phénomènes de dissociation et d'ionisation sont contrôlés par les collisions.
- Les gradients locaux de température et de densité d'espèces sont faibles.
- Localement la fonction de distribution des vitesses est une fonction de Maxwell-Boltzmann.
- Le peuplement des états excités suit la loi de Boltzmann.
- L'équilibre chimique est supposé.
- Le plasma est à l'équilibre thermique, la température des électrons est égale à la température des éléments lourds.

En projection plasma, les propriétés thermodynamiques du jet sont directement liées au gaz plasmagène utilisé. Le diagramme de la Figure 8 montre l'évolution de l'enthalpie des principaux gaz plasmagènes en fonction de la température dans les gammes utilisées en projection. Les variations d'enthalpie sont dues aux réactions chimiques mises en jeu. La réaction de dissociation lorsque l'énergie provenant de l'arc électrique est transférée au gaz peut s'écrire ($X_2 \rightarrow 2X$) pour une dissociation partielle des molécules et ($X \rightarrow X^+ + e^-$) pour l'ionisation des atomes. Les gaz moléculaires ont une enthalpie beaucoup plus grande.

BY-NC-ND

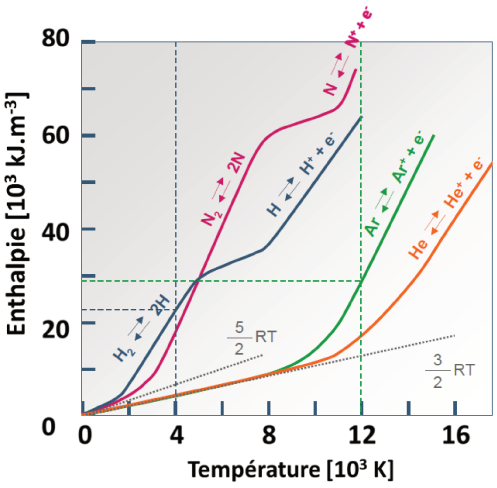


Figure 8 : Enthalpie spécifique de différents gaz en fonction de la température à pression atmosphérique [73].

I.3.2. Génération du plasma et phénomènes internes à la torche

I.3.2.1. Fonctionnement général

Pour générer un jet de plasma en extinction, un arc électrique est établi entre une anode et une cathode et alimenté par une source de courant continu (Direct Current : DC). Un amorçage par surtension est d'abord réalisé pour forcer le passage de particules chargées dans le gaz froid qui est un isolant électrique. La tension disruptive V_d appliquée (5-10 kV), aussi appelée tension de claquage ou critique, est donnée par la courbe de Paschen qui exprime V_d en fonction de la pression et de la distance entre les électrodes [74]. Une tension minimale d'amorçage statique V_s entre les électrodes est alors appliquée pour travailler en régime stationnaire. Généralement ces tensions sont faibles (<100 V) mais le courant est fort (300 à 900 A).

L'amorçage du jet se fait généralement en injectant de l'argon en amont de la cavité de la cathode. Une fois la torche en fonctionnement, le gaz ou le mélange de gaz plasmagène vient remplacer l'argon : hélium, dihydrogène ou diazote. En passant entre les deux électrodes, ce gaz plasmagène va être chauffé par effet Joule au contact de l'arc électrique et partiellement ionisé. Le plasma ainsi créé va être expulsé et va former un jet de quelques centimètres. Il se refroidit juste après sa sortie de la tuyère. En pratique, la torche schématisée dans la Figure 9, est constituée d'une anode et d'une cathode à l'intérieur d'une cavité connectée à une alimentation en gaz et d'un débitmètre massique. Il existe différentes configurations d'injection du gaz : radiale, axiale ou en vortex, qui vont conditionner le fonctionnement de la torche.

BY-NC-ND

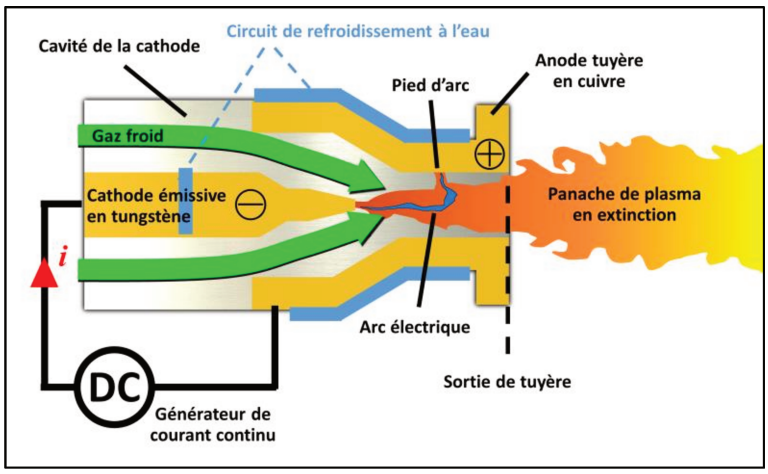


Figure 9 : Schéma d'une torche à plasma d'arc soufflé mono-cathode.

I.3.2.2. Colonne d'arc

La Figure 10 présente de manière schématique la colonne d'arc qui se construit de la pointe de la cathode jusqu'à l'accrochage perpendiculaire à la paroi de l'anode. Elle peut être décrite comme un écoulement laminaire avec une enveloppe isotherme (T > 7500K) la séparant d'une couche limite de gaz froid qui va participer à sa stabilisation. À l'intérieur de la colonne, la conductivité électrique du gaz est suffisamment élevée pour permettre le passage du courant, alors qu'à l'extérieur aucune conduction n'est possible.

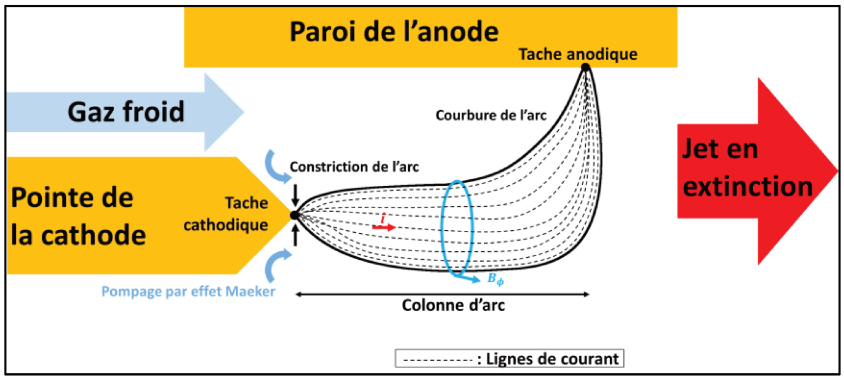


Figure 10 : Représentation schématique de l'arc électrique entre l'anode et la cathode.

Au sein de l'arc, les particules chargées sont soumises à un champ électrique longitudinal qui dépend du diamètre de la colonne d'arc. Le potentiel électrique croît de façon monotone entre la cathode et l'anode comme le montre la Figure 11. Des chutes anodiques U_a et cathodiques U_c sont observables mais les gaines aux électrodes sont extrêmement réduites, de l'ordre de quelques dixièmes de millimètres, ce qui est négligeable par rapport à la longueur de la colonne. Ces chutes dépendent peu des conditions d'arc et en particulier du courant avec $U_a + U_c$~20 V. La tension d'arc imposée par la géométrie des électrodes et par la nature du gaz plasmagène peut s'écrire sous la forme donnée par l'Équation 7 :

$$U = U_a + U_c + \int_0^l E(z).dz \qquad \text{(Équation 7)}$$

BY-NC-ND

Avec l la longueur de l'arc et $E(z)$ le champ électrique dans la colonne à la distance z de la cathode.

L'intégrale $\int_0^l E(z).dz$ est la tension de la colonne qui va être convertie en enthalpie lorsque l'énergie de la colonne d'arc se dissipe dans le gaz plasmagène. L'Équation 7 et la Figure 11 montrent que c'est principalement la longueur de l'arc qui pilote la tension d'arc.

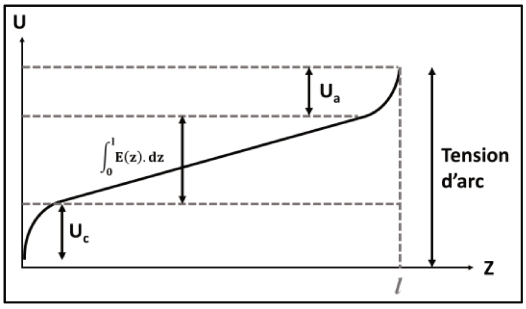


Figure 11 : Distribution du potentiel électrique entre les électrodes en fonction de la longueur de la colonne.

I.3.2.3. Phénomènes à la cathode

La cathode émissive permet de fournir des électrons à l'arc électrique. Sa forme de pointe profilée permet de stabiliser son émission à l'extrémité. Elle est généralement constituée de tungstène qui possède un point de fusion élevé (3422°C) compatible avec les densités de courant durant le fonctionnement de l'arc (>10^7 A.m^{-2}). Le tungstène est dopé avec de l'oxyde de thorium (ou thorine) ThO_2 à 2% massique. Cela permet de diminuer légèrement la température de fonctionnement de 3600 K à 2750 K car le potentiel d'extraction de l'oxyde de thorium est de 2,5 eV contre 4,5 eV pour le tungstène seul [76].

Les pertes thermiques à la cathode représentent moins de 5% des pertes totales dans la torche. La cathode est essentiellement refroidie par l'émission des électrons et chauffée par impact des ions. Pour réduire les phénomènes de diffusion, elle doit être conçue de façon à limiter le plus possible les gradients de température à son extrémité. Un faible refroidissement avec un circuit d'eau passant à l'arrière de la cathode est suffisant.

La tache cathodique est la surface où sont émis les électrons. La densité de courant émise est donnée à partir de la formule de Richardson-Dushmann dans l'Équation 8 [77] :

$$j = A.T^2.e^{-\frac{e.\phi}{k.T}} \qquad \text{(Équation 8)}$$

Avec j la densité de courant, A une constante qui dépend du matériau, T la température, e la charge d'un électron, ϕ le potentiel d'extraction du matériau et k la constante de Boltzmann.

Au niveau de la cathode, une faible partie du gaz plasmagène va être pompée par des forces magnéto-hydrodynamiques, par l'effet Maecker dû à la courbure des lignes de courant entraînant une constriction magnétique sur la cathode (Figure 10). Cet effet crée un jet cathodique qui participe à la création de l'écoulement plasma. Des turbulences apparaissent progressivement en périphérie de la colonne, le mélange gaz froid et colonne d'arc se fait alors plus facilement [77].

BY-NC-ND

I.3.2.4. Phénomènes à l'anode

L'anode concentrique tuyère (diamètre entre 3 et 8 mm) collecte les électrons. Elle est généralement constituée de cuivre car celui-ci possède une conductivité thermique élevée : 380 $W.m^{-1}K^{-1}$ [76]. Un insert en tungstène peut être utilisé pour limiter l'érosion de la tuyère. La paroi externe est refroidie avec un circuit d'eau sous pression (pour simplifier le montage il s'agit du même circuit de refroidissement que celui de la cathode). Les pertes thermiques évacuées par le refroidissement représentent 40 à 50% de la puissance électrique fournie à la torche.

La tuyère est chauffée par attachement du pied d'arc, par convection et rayonnement. Elle subit des flux thermiques localement élevés, jusqu'à 10^{11} $W.m^{-2}$ au point d'accrochage (tache anodique), ce qui peut conduire à la fusion ou à l'évaporation du cuivre. Les densités d'énergie mises en jeu sur ces surfaces réduites sont telles, que le point d'accroche du pied d'arc doit se déplacer pour éviter un endommagement local trop important. Pour une anode en cuivre, un temps de séjour de l'arc inférieur à 150 µs permet une durée de vie d'une dizaine d'heures [71, 78].

I.3.3. Instabilités des torches de projection par plasma d'arc

I.3.3.1. Les différents modes d'instabilités

Le mouvement de l'arc électrique résulte de l'équilibre entre les forces hydrodynamiques et magnétiques. En réponse à ces sollicitations, l'arc s'adapte (distributions de température et de vitesse) pour satisfaire à la conservation de l'énergie et à la conservation du courant d'arc (champ électrique). En cas de déséquilibre de ces forces, les instabilités du mouvement de l'arc électrique apparaissent.

Le pied cathodique varie peu, le comportement dynamique de l'arc est causé principalement par le pied anodique. La longueur et la position d'attache de l'arc électrique sur la paroi de l'anode varient continuellement au cours du temps avec un caractère parfois aléatoire. Ces déplacements induisent des fluctuations de courant et de tension. Historiquement, trois comportements sont décrits dans la littérature pour des arcs non confinés [79] :

- **Le mode stable ou steady mode** : le pied d'arc est stationnaire, la tension reste constante. Ce mode n'intervient que pour des rayons d'arc électrique élevés, à fort courant (> 900 A) et à faible diamètre de tuyère. Ce mode détruit rapidement l'anode.
- **Le mode oscillant ou take-over mode** : le pied d'arc s'attache sur une large zone de la paroi de l'anode. La tension évolue alors de manière quasi sinusoïdale au cours du temps. Le nouveau pied d'arc est créé pendant que l'ancien s'éteint progressivement. Les amplitudes des fluctuations de tension sont caractérisées par : $\frac{\Delta\overline{V}}{V} < 0{,}3$.
- **Le claquage - réamorçage ou restrike mode** : la longueur de l'arc augmente jusqu'à l'apparition d'un court-circuit qui entraîne le réamorçage de l'arc en un autre point de la tuyère. Il en résulte un signal de tension en dent de scie.

Les tensions d'arc caractéristiques de ces différents modes sont illustrées dans la Figure 12. Les échelles de temps de ces phénomènes sont de l'ordre de 5 à 200 µs. La plupart du temps le fonctionnement de la torche ne permet pas d'avoir un mode bien distinct. Il y a généralement une combinaison de ces modes.

BY-NC-ND

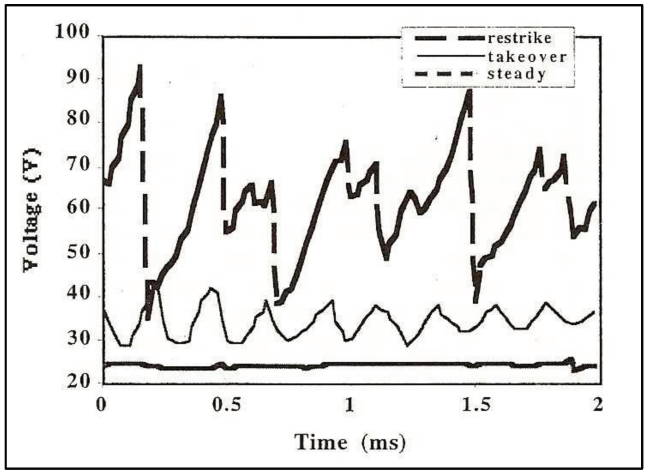


Figure 12 : Mode de fluctuation de la tension d'arc d'une torche à plasma conventionnelle [80].

I.3.3.2. Mode de Helmholtz

Des travaux plus récents effectués sur des torches commerciales ont mis en évidence d'autres modes ainsi que leur couplage avec le mode claquage - réamorçage [81-89] :

- **Un mode Helmholtz** (255-300 µs) dû à des effets de compressibilité du gaz plasmagène qui engendrent une résonance mécanique en amont de la zone d'arc, dans la cavité cathodique contenant le gaz froid.
- **Un mode acoustique** provenant des ondes acoustiques stationnaires à l'intérieur de la torche, de plus faible amplitude.

Les oscillations de Helmholtz sont bien connues dans les domaines d'application de la combustion et de l'acoustique. C'est un phénomène de résonance de compression de l'air dans une cavité. Un modèle linéaire simple permet d'assimiler la masse de plasma dans le canal de la tuyère à un système masse-ressort qui ne fait pas intervenir la propagation des ondes. La fréquence de Helmholtz dans une torche plasma peut s'écrire selon l'Équation 9 :

$$f_H = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{\gamma_g P_g}{\rho_p}}\sqrt{\frac{S}{L_k V_g}} \qquad \text{(Équation 9)}$$

Avec f_H la fréquence de Helmholtz (Hz), γ_g le coefficient adiabatique du gaz plasmagène froid, P_g la pression dans la cavité de la cathode, ρ_p la masse volumique du plasma, S l'aire de section transversale de la tuyère de la torche, L_k la longueur interne de la tuyère et V_g le volume de la cavité de la cathode.

L'Équation 9 montre que la fréquence d'oscillation de Helmholtz dépend de termes macroscopiques liés à la nature du gaz plasmagène utilisé $\sqrt{\frac{\gamma_g P_g}{\rho_p}}$ et également de termes liés à la géométrie de la torche $\sqrt{\frac{S}{L_k V_g}}$. Expérimentalement, un exemple est montré dans la Figure 13, avec l'influence de la cavité cathodique sur la fréquence de Helmholtz (à paramètres de fonctionnement constants). Lorsque le volume est diminué, les fréquences de Helmholtz sont plus élevées.

BY-NC-ND

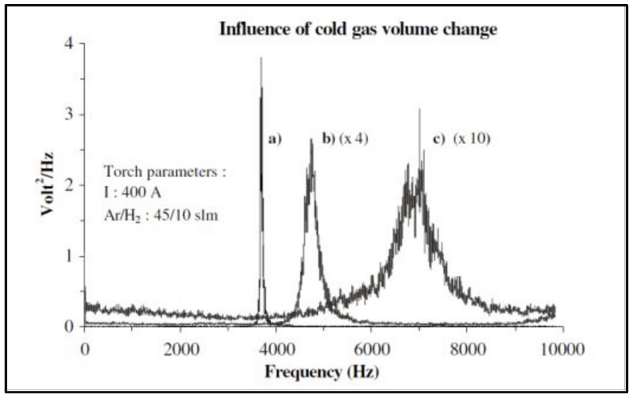


Figure 13 : Spectres de puissance de la tension d'arc pour une torche F4 avec différents volumes de cavités cathodiques V_g = 9,1 cm^3, b) V_g = 6,1 cm^3, V_g = 3,8 cm^3 [82].

Même en fonctionnant avec des paramètres très similaires, les torches à plasma d'arc peuvent produire des fluctuations de tension d'arc très différentes. La Figure 14 compare les tensions d'arc et les spectres de puissance de deux modèles de torches commerciales différentes. L'amplitude des fluctuations de la tension d'arc et les fréquences sont très variables. Ces différences des fluctuations de l'arc correspondent à "une signature" de la géométrie de la torche.

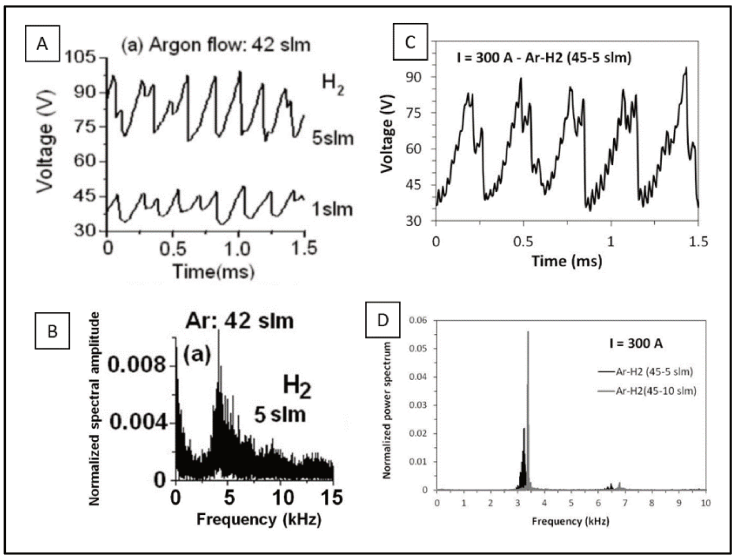


Figure 14 : Tension d'arc et spectres de puissance correspondants avec une torche Praxair SG100 (A) et (B) et avec une torche F4 Oerlikon Metco (C) et (D). Courant de 300 A et diamètre de tuyère 8mm [90].

I.3.3.3. Expression de la tension d'arc

Dans les torches conventionnelles, le mode de Helmholtz est indépendant du mode claquage - réamorçage car les temps caractéristiques sont différents. La dynamique du mode claquage - réamorçage est pilotée par le mouvement et l'attache du pied d'arc, tandis que le mode de Helmholtz est contrôlé par la modulation du débit de gaz plasmagène. Ainsi, la tension d'arc peut être définie dans l'Équation 10 suivant différentes composantes :

BY-NC-ND

$$V_{arc}(t) = \bar{V} + V_R(t) + V_H(t) + V_A(t) \qquad \text{(Équation 10)}$$

Avec V_{arc} la tension d'arc (V), $\bar{V}$ la composante continue, V_H la composante fluctuante de Helmholtz, V_R la composante fluctuante du claquage - réamorçage, V_A la composante acoustique fluctuante.

En négligeant les ondes acoustiques, les fluctuations de la tension d'arc vont donc dépendre d'une composante claquage - réamorçage et de Helmholtz.

I.3.3.4. Modèle du mode claquage - réamorçage (restrike)

Le signal de tension d'arc de ce mode de fonctionnement présente une forme caractéristique en dents de scie avec des fortes fluctuations de tension, d'amplitudes $\frac{\Delta\bar{V}}{V} > 1$. La rampe de tension correspond à l'allongement de la colonne de connexion de l'arc sous l'effet des forces hydrodynamiques et magnétiques. Lorsque la tension de claquage de la couche limite de gaz froid est atteinte, un nouveau point d'accrochage est créé, généralement en amont de la tuyère. À chaque claquage, la tension chute brutalement et une bouffée de plasma se détache de la colonne d'arc. Ce cycle de claquage - réamorçage va ensuite se répéter. Une représentation schématique de ce phénomène est proposée dans la Figure 15.

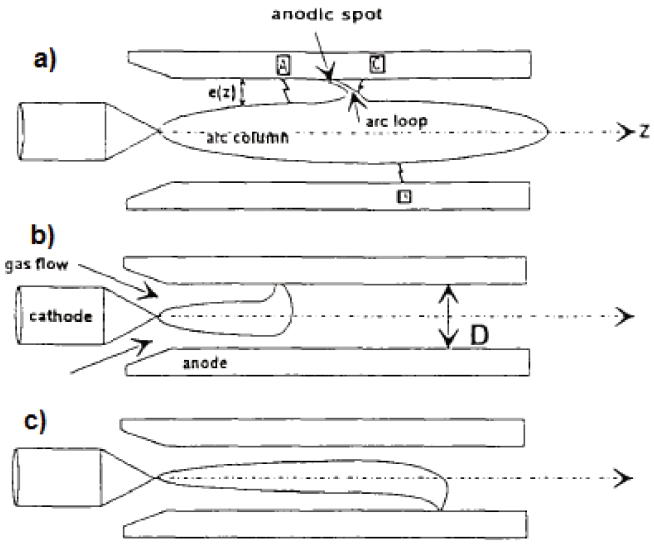


Figure 15 : Schéma du mode claquage-réamorçage : a) colonne d'arc à la fin de l'élongation, b) juste après le réamorçage en amont, c) juste après un réamorçage en aval [91].

Soit $V_b(z)$ la tension de claquage à la position axiale z. Elle dépend de l'épaisseur de la couche limite en z et d'un champ électrique de claquage moyen $\bar{E}_b$, dont la valeur varie entre 10 et 50 kV.m^{-1} [79, 91] :

$$V_b(z) = \bar{E}_b . e_{CL}(z) \qquad \text{(Équation 11)}$$

La condition suivante doit être remplie pour obtenir un réamorçage de l'arc [85] :

BY-NC-ND

$$\frac{V_{CL}(z,t)}{e_{CL}} \geq \bar{E}_b \qquad \text{(Équation 12)}$$

Avec $V_{CL}(z,t)$ la tension à travers la couche limite à la position z et à l'instant t.

En s'appuyant sur le signal de tension d'arc de la Figure 16, soit t_i l'instant juste avant un réamorçage où l'arc est à la position z_i et t_{i-1} l'instant juste avant le précédent réamorçage où l'arc est à la position z_{i-1}.

Les phénomènes d'allongement de l'arc s'accompagnent de l'élévation de la tension d'arc qui correspond à l'allongement des lignes de courant durant un intervalle de temps donné $\tau_i = t_i - t_{i-1}$ jusqu'à la chute brutale de tension associée à la création d'un nouveau pied d'arc. Soit le saut de tension δ_{Vi} et la tension d'arc minimum V_{min} correspondants.

La composante fluctuante de la tension d'arc en mode claquage - réamorçage peut ainsi être définie par l'Équation 13 :

$$V_R(t) = V_c(Z_{i-1}) + V_l(t)\ pour\ t_{i-1} < t < t_i \qquad \text{(Équation 13)}$$

Avec $V_R(t)$ la tension d'arc (claquage - réamorçage), $V_c(Z_{i-1})$ la chute de tension le long de la colonne d'arc qui dépend de la position de l'arc Z_{i-1}, $V_l(t)$ la chute de tension le long de la boucle de l'arc reliant la colonne et la paroi anodique.

La tension de l'arc à l'instant $t_{i-1} + \varepsilon$ (juste après le claquage à t_{i-1}) peut s'écrire selon l'Équation 14 :

$$V_{min}(t_{i-1} + \varepsilon) = V_c(Z_{i-1}) \qquad \text{(Équation 14)}$$

La tension d'arc, juste avant la rupture suivante, où le pied d'arc va se créer à un emplacement différent Z_i au temps $t_i - \varepsilon$ est alors définie par l'Équation 15 :

$$V_{max}(t_i - \varepsilon) = V_c(Z_i) + V_l(t_i - \varepsilon) \qquad \text{(Équation 15)}$$

Ainsi le saut de tension correspondant peut s'écrire selon l'Équation 16 :

$$\delta_{Vi} = V_{max}(t_i - \varepsilon) - V_{min}(t_i + \varepsilon) = V_l(t_i - \varepsilon) + V_c(Z_{i-1}) - V_c(Z_i) \qquad \text{(Équation 16)}$$

La chute de tension dans la couche limite froide après réamorçage peut également s'écrire :

$$V_{CL}(z_i, t) = V_c(z_{i-1}, t) - V_c(z_i) + V_l(t) \qquad \text{(Équation 17)}$$

BY-NC-ND

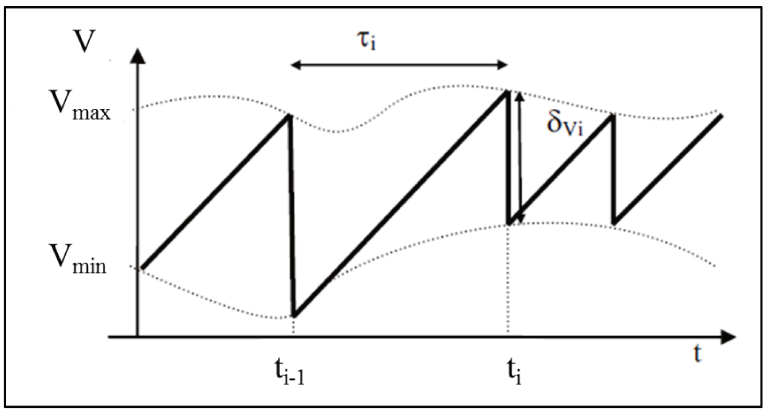


Figure 16 : Evolution temporelle de la tension d'arc causée par le mode claquage - réamorçage [91].

La Figure 17 montre les sauts de tension en fonction de la tension minimale après le réamorçage associé. Une dispersion de ces valeurs est observable. L'amplitude de ces sauts de tension est variable car elle dépend de la position de réamorçage de l'arc qui est aléatoire.

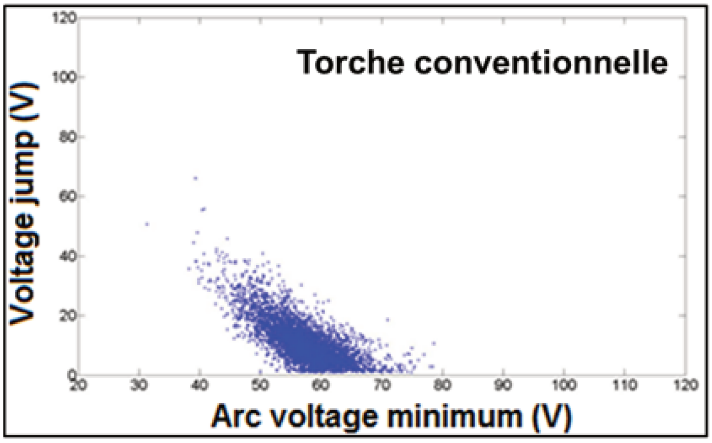


Figure 17 : Sauts de tension en fonction du minimum de tension correspondant pour des signaux de tension d'arc d'une torche conventionnelle [92].

I.3.3.5. Conséquences des instabilités

Les fluctuations pseudopériodiques de tension d'arc d'une centaine de microsecondes vont induire de fortes variations dans le temps de la puissance électrique dissipée dans les gaz. Les propriétés thermodynamiques du plasma (enthalpie, conductivité thermique…) et dynamique (vitesse) varient constamment avec un temps caractéristique inférieur à la période de fluctuation de l'arc (~ 200 µs). Ces phénomènes transitoires sont préjudiciables à la qualité et la reproductibilité des dépôts. Ils vont influencer fortement la fragmentation des suspensions ou des solutions puis l'accélération et le chauffage des particules ou des solutés contenus en projection de liquide.

Les travaux de thèse de R. Etchart-Salas ont mis en évidence l'influence des fluctuations de la tension d'arc sur le processus de fragmentation d'une suspension de YSZ. La Figure 18 montre des images résolues en temps, à différentes puissances instantanées de l'arc électrique (40 et 80 V). Le nuage de fragmentation qui pénètre dans le jet de plasma y est très différent :

BY-NC-ND

- À 40 V : le plasma possède une plus faible vitesse et enthalpie, la fragmentation et la vaporisation des gouttelettes sont moins efficaces. Celles-ci ont été balayées en aval par une précédente bouffée de plasma plus chaude (caractérisée par une tension d'arc élevée), donc aucune gouttelette n'arrive sur l'axe de la torche.
- À 80 V : la situation est opposée. Les nuages se trouvent près de l'axe de la torche après avoir pénétré le jet pendant une précédente bouffée froide de plasma. Des traînées lumineuses sont observées, ici le traitement des particules semble meilleur.

Comme évoqué précédemment, la taille réduite des nanoparticules va les rendre beaucoup plus sensibles aux hétérogénéités de traitement. Certaines particules vont s'écraser sur le substrat sous forme de lamelles fondues alors que d'autres vont arriver à un état semi-fondu ou solide (billes ou particules solides non traitées). Ce traitement partiel va nuire à la qualité et à la reproductibilité du dépôt.

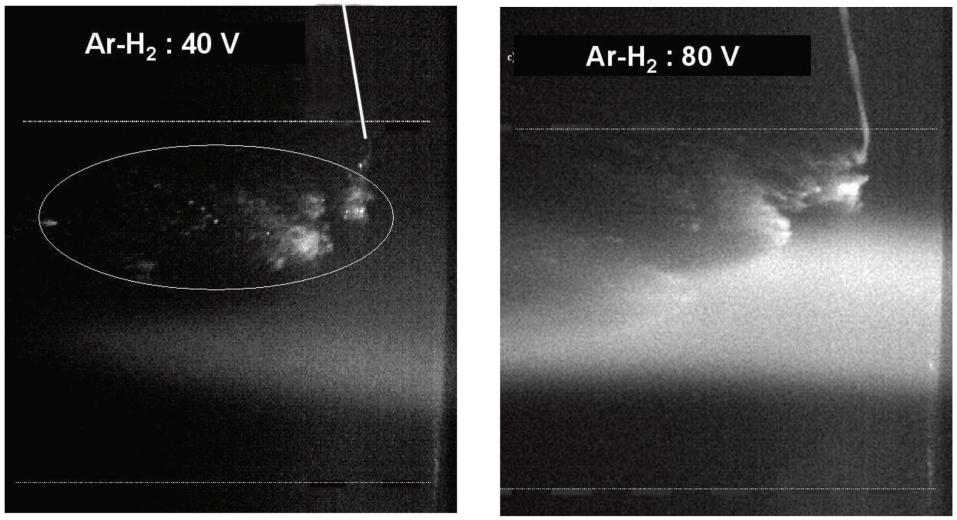


Figure 18 : Interaction plasma-suspension pour différentes tensions d'arc. La suspension est chargée à 7% massique en poudre YSZ et injectée à 26,6 m.s-1. Temps d'ouverture de la caméra : 10 µs. (à gauche) niveau du déclencheur : 40 V, (à droite) niveau du déclencheur : 80 V [32].

En plus de jouer sur le traitement des particules, Moreau et al. [93] ont montré sur une projection APS que les fluctuations du plasma provoquent également une augmentation de la porosité dans le dépôt et une diminution du rendement. Pour une même puissance dissipée, avec un plasma peu fluctuant (diminution du taux d'hydrogène et augmentation du courant) le rendement du dépôt est de 73% avec une porosité de 4,5 %. Pour un plasma fortement fluctuant, le rendement est de 48 % et la porosité 7% (Figure 19).

BY-NC-ND

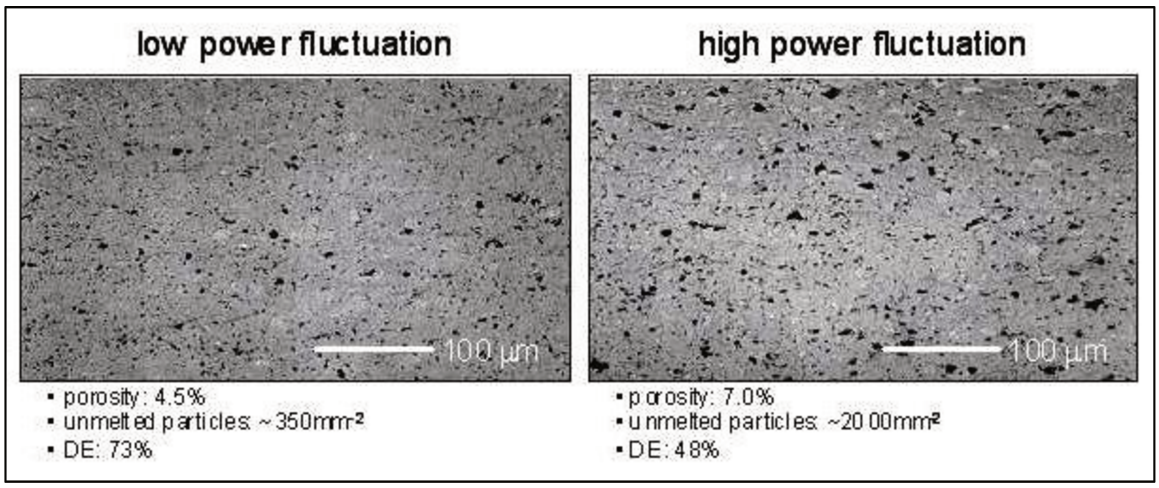


Figure 19 : Dépôts d'alumine formés avec un plasma peu fluctuant et un plasma fluctuant en APS [93].

Un autre exemple comme celui de E. H. Jordan avec l'élaboration d'un dépôt de YSZ par projection de suspensions, montre que de faibles écarts de puissance impactent la microstructure des dépôts [94]. La Figure 20 met en évidence des effets significatifs sur la morphologie, notamment l'apparition de fissures, qui se manifestent pour de faibles écarts de puissance (entre 40 et 45,5 kW). Cette influence critique sur le dépôt final pourrait expliquer par exemple des problèmes de reproductibilité, si un contrôle rigoureux des paramètres opératoires n'est pas effectué. Les problèmes posés par les instabilités du plasma limitent aussi l'intérêt des modèles de simulation. En effet, certains modèles développés les négligent, or comme cela vient être exposé, ces instabilités ont un impact réel sur le traitement en vol et la formation du dépôt [95].

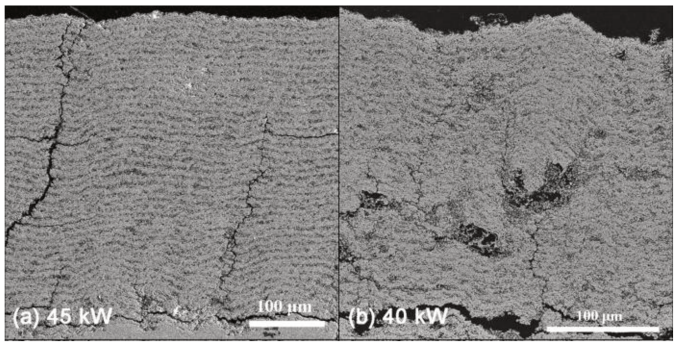


Figure 20 : Images MEB en coupe transversale d'un dépôt de YSZ par SPPS (a) à 45 kW et (b) à 40 kW. Distance de tir 44,4 mm, débit d'injection 50 mL.min^{-1} [95].

Aux instabilités de l'arc électrique doivent s'ajouter les instabilités liées au comportement du jet de plasma en extinction une fois sorti de la tuyère.

I.3.4. Comportement du jet de plasma en extinction

Au niveau macroscopique, le jet de plasma est affecté par des interactions magnétohydrodynamiques complexes. Les distributions radiales en température et en vitesse présentent de forts gradients. La température maximale se situe au cœur du jet sur l'axe de la torche(r=0) en sortie de tuyère (z=0). Le jet étant en extinction, il va se refroidir lorsque z augmente par mélange avec l'air ambiant. Radialement la température et la vitesse du plasma chutent très rapidement comme le montre l'exemple de la Figure 21. Ces gradients très

BY-NC-ND

prononcés obligent un contrôle strict du système d'injection pour que le matériau subisse un traitement thermique homogène.

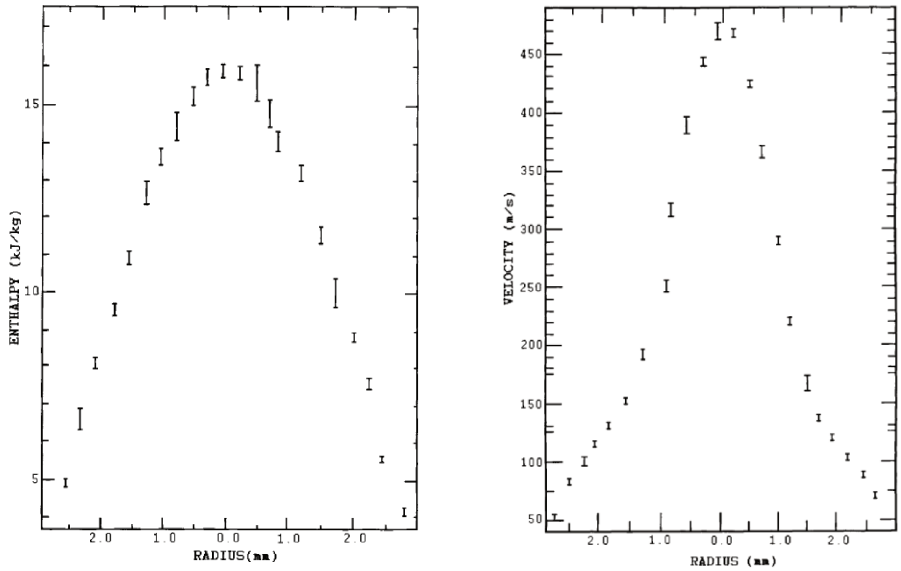


Figure 21 : Distribution radiale à 5 mm de la sortie de tuyère de l'enthalpie (à gauche) et de la vitesse (droite) d'un jet de plasma d'argon (286 A) [18].

E. Pfender et al. [96] ont proposé le mécanisme de mélange avec l'air ambiant qui provoque les turbulences du jet comme schématisé dans la Figure 22. Le jet en extinction va passer d'un régime laminaire en sortie de la tuyère à un écoulement turbulent. En amont, le plasma va rencontrer un cisaillement laminaire important au niveau de ses bords qui provoque un enroulement pour former des vortex annulaires. Ces tourbillons vont entraîner des bulles d'air dans le jet. Ces tourbillons d'air froid ont une densité et une inertie bien supérieures à celles du plasma, limitant ce mélange et vont être laissés en arrière. Ces bulles d'air engouffrées au cœur du jet ont une forte densité, 30 à 40 fois supérieure à celle du plasma, et ne vont pas se mélanger immédiatement.

Lors d'une phase de transition vers un régime turbulent, le plasma va se refroidir permettant le mélange des bulles d'air avec le plasma. En aval, le jet mélangé à l'air tend vers un régime d'écoulement totalement turbulent. L'air froid finit par atteindre le cœur du plasma et brise le jet. La température et la vitesse vont alors décroitre.

Les paramètres opératoires, notamment le débit de gaz plasmagène, vont influencer l'écoulement macroscopique. Un compromis est donc nécessaire, le but étant de tendre vers un écoulement quasi-laminaire avec un plasma suffisamment chaud.

BY-NC-ND

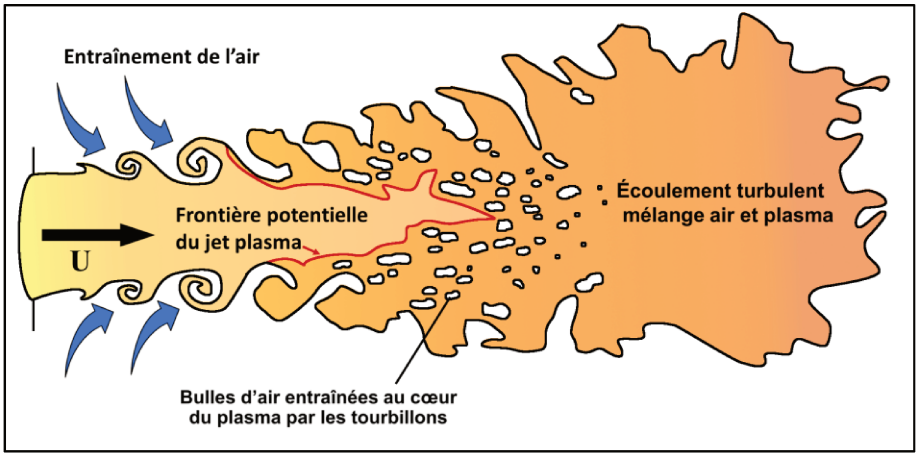


Figure 22 : Représentation schématique de l'entraînement de l'air dans le plasma.

Le comportement du jet fluctue continuellement à cause des instabilités de l'arc électrique évoquées précédemment et du mélange avec l'air ambiant. Cela modifie les vitesses et les températures, ce qui va impacter fortement les transferts vers les matériaux injectés. Ces phénomènes ne sont pas négligeables notamment pour des particules de petite taille utilisées dans les procédés SPS et SPPS.

La prochaine partie de ce chapitre présente les solutions apportées pour limiter les problèmes liés à ces fluctuations continuelles du jet de plasma. Elle met notamment en avant les travaux antérieurs de notre équipe, qui visent à contrôler à la fois les instabilités de l'arc et le système d'injection.

BY-NC-ND

I.4. Solutions actuelles pour contrôler les instabilités des torches de projection par plasma d'arc

Différentes solutions ont été envisagées pour réduire les instabilités du jet de plasma :

- L'ajustement du mélange et du débit de gaz plasmagène.
- L'utilisation d'un champ magnétique.
- L'utilisation d'un résonateur acoustique externe.
- La conception de nouvelles torches.

Un exemple de contrôle des instabilités par ajustement du gaz plasmagène est donné par W. Duarte et al. [49]. Les auteurs mettent en évidence que la fluctuation du jet de plasma est un paramètre critique dans le cadre de dépôts par SPPS. Les mélanges à base d'hélium montrent, même pour des enthalpies élevées, des fluctuations de l'arc électrique moins importantes que les mélanges à base de dihydrogène (voir Figure 23).

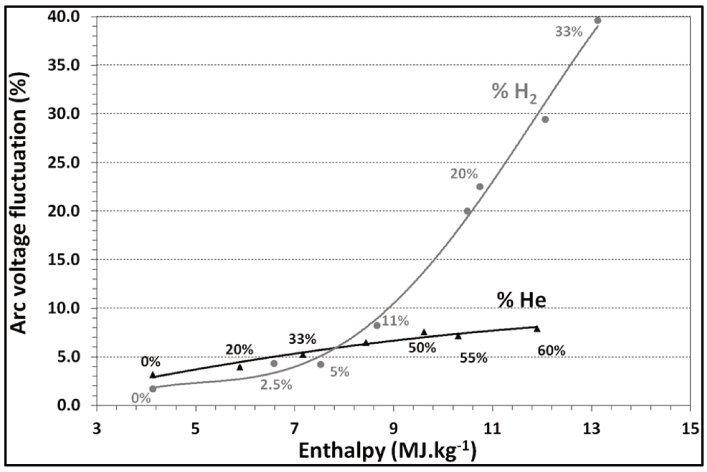


Figure 23 : Fluctuation de la tension d'arc en fonction de l'enthalpie spécifique du jet, pour différents mélanges de gaz plasmagènes exprimés en pourcentages volumiques [49].

H. Nishiyama et al. ont montré la possibilité de stabiliser le comportement du jet de plasma en appliquant un champ magnétique [97]. Un tube de quartz et des bobines solénoïdales ont été placés à la sortie de la tuyère. La densité maximale de flux magnétique est de 0,44 Tesla. Le jet de plasma est généré avec de l'argon pur et alimenté avec une puissance de 8 kW. La température des différentes espèces (particules lourdes et électrons) augmente. La vitesse des électrons augmente fortement dans la région centrale par la force de Lorentz.

L'utilisation d'un oscillateur acoustique permet de minimiser les ondes de pression résonnantes dans la cavité cathodique [98]. Ce dispositif a fait l'objet d'un brevet EU, JPN en 2009 (US en cours) [99]. Le résonateur acoustique est constitué d'une cavité débouchant dans la cavité cathodique et dont la profondeur peut être ajustée. La Figure 24 montre que pour certaines profondeurs de cavité l'oscillation de Helmholtz est atténuée.

BY-NC-ND

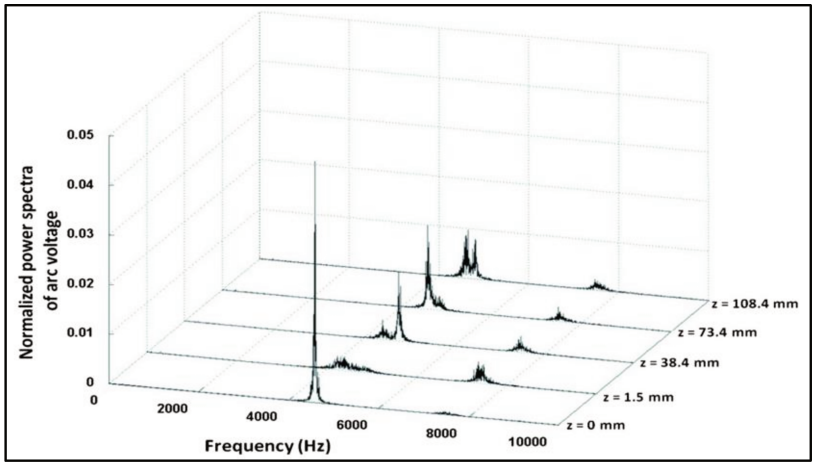


Figure 24 : Spectre de puissance (après une transformée de Fourier) de la tension d'arc pour différentes configurations z du résonateur acoustique. Le pic à 4,3 kHz correspond au mode de Helmholtz. Pour z=0mm le résonateur est inactif [98].

De nouvelles géométries de torches à projection plasma ont été imaginées, plus couteuses et plus complexes, notamment pour la torche Triplex® de Oerlikon Metco (Pfäffikon, Suisse) commercialisée en 1997 et basée sur les brevets de K. Landes [100] ainsi que pour la torche Mettech Axial III™ de Northwest Mettech Corp (Vancouver, Canada) développée initialement par A. Douglass dans les années 90 à travers différents brevets [101]. Des études sont nécessaires pour adapter la projection par voie liquide à ces modèles de torche.

Il existe plusieurs modèles de torches Triplex, comme celui présenté dans la Figure 25. Le principe reste le même : répartir le courant dans trois arcs indépendants. La tuyère est formée de segments isolés électriquement qui permettent d'allonger l'arc jusqu'à l'anode. Cette géométrie permet d'avoir des arcs stabilisés avec une tension de fonctionnement élevée d'environ 80-120 V avec un plasma argon-hélium contre 40 V pour une torche conventionnelle. Les fluctuations de tension sont annoncées 4 à 5 fois inférieures à celles d'une torche conventionnelle. Selon le constructeur, cette géométrie créerait un effet de cage qui limite les pertes de particules en périphérie lors de l'injection entre deux arcs (qui sont des zones plus chaudes). Le traitement des particules est donc plus homogène.

Le travail de thèse d'A. Ravaux [20] montre que la Triplex produit en réalité trois lobes de plasma avec trois pics de distributions de ses propriétés (température, enthalpie, viscosité). Le point d'injection doit être ajusté en tirant parti de l'effet cage lorsque le jet est piégé entre deux lobes. En pratique, des rotations azimutales de ces lobes de plasma sont observées.

La torche Axial III est constituée de trois cathodes et de trois anodes alimentées par des générateurs différents. La puissance totale délivrée est de 50 à 100 kW (supérieurs aux 30kW d'une torche conventionnelle). La géométrie de la torche permet la convergence des trois jets de plasma et leur superposition aléatoire afin de diminuer l'amplitude des fluctuations en sortie de tuyère. Il est possible de réaliser une injection axiale, c'est-à-dire interne sur l'axe de la torche afin d'augmenter le transfert thermique vers les matériaux injectés.

BY-NC-ND

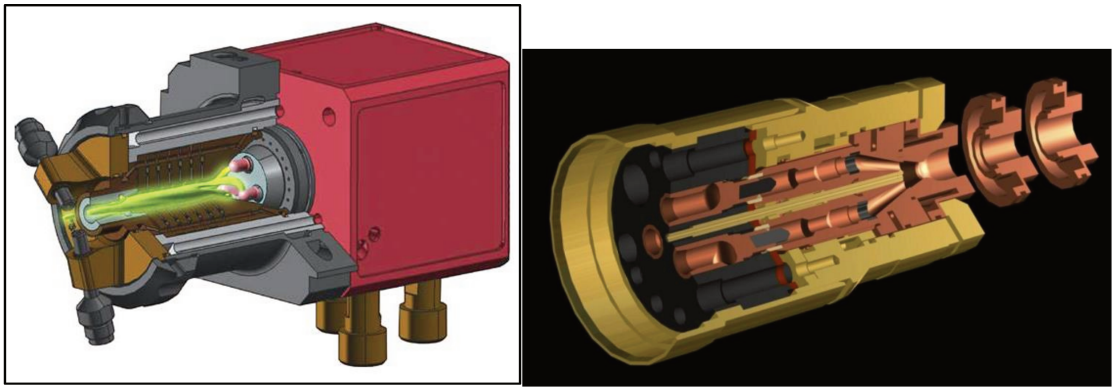


Figure 25 : À gauche : Design de la torche TriplexPro-210 qui illustre les longs arcs électriques avec le système tri-cathodes [102]. À droite : illustration de la torche Axial III [103].

Le prochain paragraphe présente une solution alternative à l'atténuation des instabilités de l'arc proposée par notre équipe : le renforcement de ces dernières par un mode de résonance qui permet de stabiliser le mode claquage - réamorçage pour former un plasma d'arc à faible puissance avec des pulsations régulières.

I.5. Modulation de l'enthalpie avec le mode de résonance Mosquito

D'importants résultats ont été obtenus à partir des travaux de thèse de J. Krowka [104] [105, 106]. L'idée de départ de ces recherches était d'étudier le comportement de la torche lorsque les instabilités dues au claquage - réamorçage coïncident avec les modes de Helmholtz. Différentes étapes opératoires ont été effectuées pour arriver à cet objectif. L'Équation 9 définie précédemment, montre qu'il est possible de diminuer notablement la fréquence de Helmholtz en augmentant le volume de la cavité de la cathode. Pour cela, une torche expérimentale dans un environnement à l'air libre a été conçue au laboratoire SPCTS avec une cavité plus grande que les torches commerciales, Vg=17,8 cm^3. L'augmentation de la cavité cathodique permet de renforcer le facteur qualité Q défini par l'Équation 18 et de diminuer la fréquence spécifique du mode de Helmholtz. Ce facteur Q est déterminé à partir des spectres de puissance de la tension réalisée par une transformée de Fourier.

$$Q = \frac{f_h}{\Delta f} \qquad \text{(Équation 18)}$$

Avec Q le facteur de qualité, f_h la fréquence de Helmholtz, Δf la largeur à mi-hauteur du pic de Helmholtz dans le diagramme de puissance.

Les dimensions longitudinales de la torche ont été réduites afin de repousser les modes acoustiques à des fréquences plus élevées. L'ajustement des paramètres opératoires a ensuite permis de diminuer la fréquence des événements de réamorçage de l'arc électrique afin d'arriver à un couplage avec la fréquence de Helmholtz. C'est ainsi que l'étude du courant, du diamètre de la tuyère et du débit de gaz plasmagène a permis de dégager les paramètres pour coupler les modes de Helmholtz et de réamorçage, présentés dans le Tableau 4. L'azote est utilisé comme gaz plasmagène en raison de sa possibilité de renforcer le mode de Helmholtz et de dominer les modes acoustiques.

BY-NC-ND

Volume de la cavité cathodique	17,8 cm^3
Intensité	15 A
Diamètre de la tuyère	4 mm
Gaz plasmagène	Azote
Débit de gaz plasmagène	2 slm (standard liter per minute)

Tableau 4 : Paramètres opératoires pour le couplage des modes de résonance Helmholtz et claquage - réamorçage.

Ce couplage entre une tension et une pression induit la modulation du débit, qui à son tour influence la tension dans un mécanisme de rétroaction faisant osciller le plasma à la fréquence de Helmholtz, soit environ 1,4 kHz. Une fois verrouillé, ce mode peut fonctionner pendant plusieurs minutes avec un signal de tension très régulier et reproductible ayant une forme en dents de scie caractéristique du claquage - réamorçage, mais renforcé par la résonance de Helmholtz. Des exemples de signaux pour différentes conditions expérimentales sont présentés dans la Figure 26. Le signal retenu (Figure 26-3) est caractérisé par une amplitude importante et stable de 67,7 V ± 2,1 V et une fréquence de 1,4 kHz. Les chutes de tensions sont brusques, ce qui correspond à des sauts réguliers du pied de l'arc électrique depuis la sortie de tuyère vers l'arrière. L'augmentation régulière de la tension correspond quant à elle à l'élongation progressive de l'arc vers l'avant.

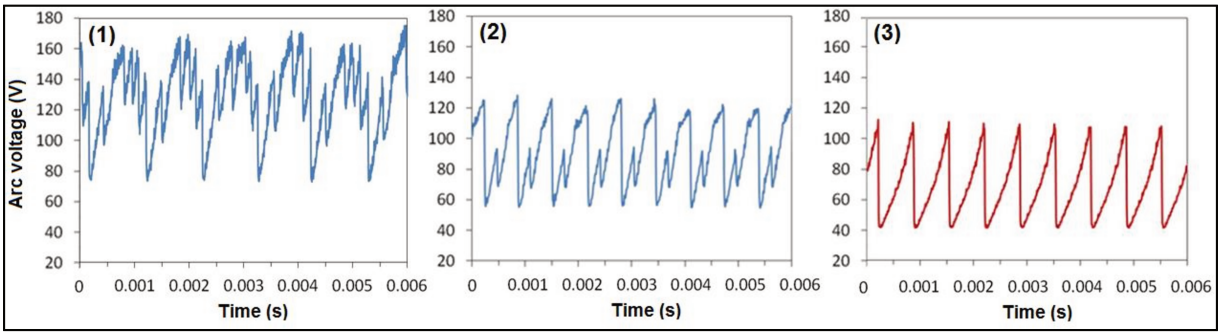


Figure 26 : Tension d'arc pour différentes conditions expérimentales : (1) $d_{tuyère}$=3,5 mm, I=25 A, 2,7 slm N_2, $\overline{V}$=129 V, f=970 Hz ; (2) $d_{tuyère}$=3,5 mm, I=10 A, 2,25 slm N_2, $\overline{V}$=118 V, f=1540 Hz ; (3) $d_{tuyère}$=4 mm, I=15 A, 2 slm N_2, $\overline{V}$=73,7 V, f=1410 Hz [92].

La stabilité du signal en dents de scie est confirmée dans la Figure 27 qui présente les sauts de tension en fonction du minimum correspondant. Dans une torche conventionnelle, une dispersion importante est observée (Figure 17), due aux différents modes qui régissent la tension d'arc et qui donnent aux chutes de tension un caractère aléatoire. Dans le cas du couplage (Figure 27) les sauts et les minima de tension sont constants, avec une tension minimale de 40 V et une chute de 70 V.

BY-NC-ND

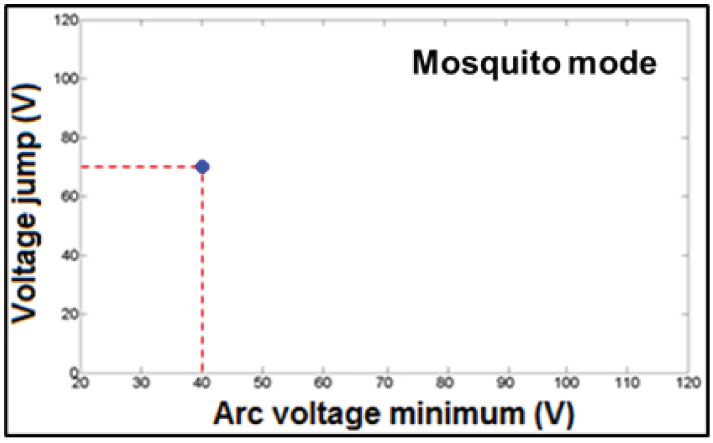


Figure 27 : Sauts de tension en fonction du minimum de tension correspondant pour des signaux de tension d'arc de la torche expérimentale avec couplage claquage - réamorçage et Helmholtz [92].

Pendant le fonctionnement de ce mode particulier, la torche émet un son stable, fort et strident. Par son analogie avec la parade musicale d'un moustique, il a été baptisé « mode Mosquito ».

Pour différents délais notés avec des lettres, la Figure 28 montre l'image obtenue avec une caméra rapide et un temps d'obturation faible. Le jet de plasma se structure en bouffées émises à la même fréquence que les oscillations de la tension d'arc. Les conditions (A) et (E) sont superposables et montrent la reproductibilité du phénomène d'une oscillation à l'autre.

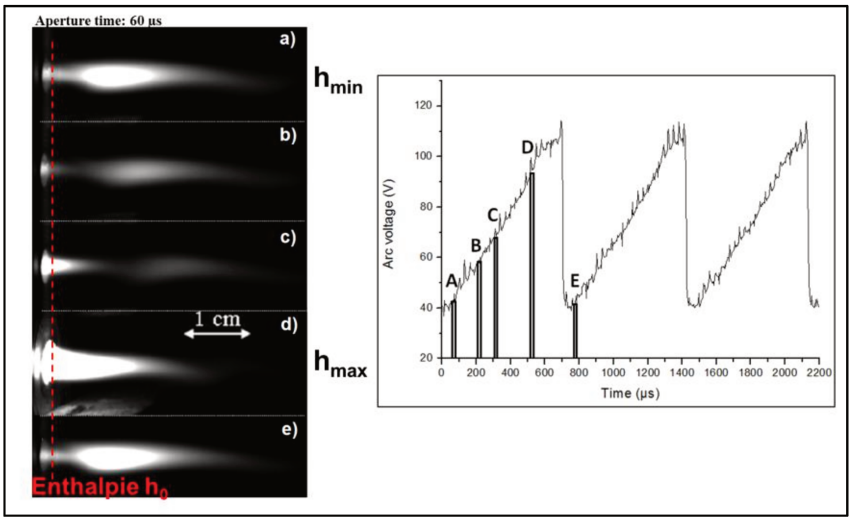


Figure 28 : Imagerie résolue en temps (temps d'exposition : 60 µs) du jet de plasma en mode Mosquito pour différents délais de déclenchement après le front descendant d'une période : (A) 70 µs, (B) 210 µs, (C) 310 µs, (D) 520 µs, (E) 1 période + 70 µs. Paramètres opératoires : diamètre de la tuyère 4 mm, I=14,9 A, Débit d'azote 0,042 g.s^{-1}, U=74 V [92].

L'enthalpie spécifique moyenne est $\bar{h}$=13,3 MJ.kg^{-1}. Des mesures de température de rotation résolues en temps ont été effectuées par spectroscopie optique d'émission. Elles ont mis en évidence une variation de la température du gaz de 6400 ± 150 K à 7500 K ± 150 K suivant l'instant où elles sont mesurées par rapport au signal périodique de la tension d'arc. Ces températures correspondent à des variations d'enthalpie en sortie de tuyère entre 9,5 ± 1,5 MJ.kg^{-1} et 25,5 ± 1,5 MJ.kg^{-1}. Le comportement du jet observé est cohérent avec un modèle analytique développé au sein de notre équipe [89]. **Le plasma en mode Mosquito**

BY-NC-ND

peut être qualifié de plasma d'arc pulsé ou de mode à oscillations auto-entretenues car une modulation temporelle des propriétés du jet est observée.

La tension d'arc, la température, l'enthalpie spécifique et la forme du jet ont un comportement périodique imposé par la fréquence couplée des modes de Helmholtz et du claquage - réamorçage à 1,4 kHz. Outre l'aspect fondamental avec la compréhension des instabilités, ce nouveau mode présente des propriétés intéressantes en vue de la réalisation de dépôts. Ce plasma particulier produit un jet laminaire avec un phénomène stable et reproductible qui peut être exploité en vue du contrôle du traitement thermique des particules injectées.

I.6. Solution pour contrôler le moment d'injection

Le mode de résonance à oscillations auto-entretenues permet l'obtention d'un plasma d'arc pulsé avec modulation de l'enthalpie et un signal de tension d'arc périodique reproductible et stable dans le temps. Les méthodes conventionnelles ont montré la difficulté de contrôler l'élaboration des dépôts à cause des écarts de trajectoire des particules et du transfert de chaleur fluctuant. **L'idée de base du système développé au sein du laboratoire est une injection synchronisée dans le plasma d'arc pulsé, c'est-à-dire l'injection d'un liquide à un instant voulu pour obtenir des conditions opératoires identiques**. Le but est d'augmenter ainsi la reproductibilité et la fiabilité du procédé. Une idée analogue avait été évoquée dans la littérature pour l'APS, avec une alimentation continue qui pourrait se moduler et s'autoadapter en temps réel en fonction des variations de la torche [16]. Des systèmes faisant appel à l'intelligence artificielle et à des boucles de rétrocontrôle ont été envisagés mais n'ont pas été approfondis [107, 108]. L'idée de base se présente comme une alternative concrète à l'atténuation des instabilités de certaines torches industrielles.

Afin de justifier le choix du système d'injection qui sera utilisé dans cette étude, un état de l'art des différents systèmes rapportés en projection par voie liquide est ici présenté.

I.6.1. Injecteurs continus utilisés en projection plasma par voie liquide

Les deux types d'injection les plus couramment utilisés dans la littérature sont :

- Les atomiseurs qui forment un nuage de gouttelettes par atomisation [109-111].
- Les systèmes d'injection dits « mécaniques » avec un jet continu qui se fragmente naturellement en vol [35, 41, 112, 52]. Ce sont les plus utilisés.

D'autres techniques singulières sont aussi rapportées : l'utilisation d'une tête jet d'encre continu [113] et d'un transducteur magnétostrictif [114]. Le but de ces systèmes est de contrôler la fragmentation primaire du jet en appliquant une perturbation à une fréquence donnée. L'ensemble de ces systèmes peuvent être qualifiés d'injection continue car le liquide est délivré continuellement par l'injecteur. Seul le comportement du jet varie avec une rupture en gouttelettes plus ou moins contrôlée.

I.6.1.1. Atomiseur

L'injection avec un atomiseur ou nébuliseur nécessite une énergie externe apportée par le gaz d'atomisation (généralement de l'argon pour sa masse volumique élevée) pour briser le liquide en nuage de gouttelettes comme présenté dans la Figure 29. Différentes catégories peuvent être distinguées [53, 40] : les atomiseurs utilisant la force centrifuge, les atomiseurs pneumatiques, les atomiseurs à ultrasons (permettent d'obtenir des gouttelettes

BY-NC-ND

submicroniques) et les atomiseurs électrostatiques (la dispersion des gouttelettes de pulvérisation est augmentée en exploitant les forces répulsives électriques entre les gouttelettes).

Ce mode d'injection ne permet pas un contrôle strict de la génération des gouttelettes, leur taille [2-100 µm] et leur vitesse [5-60 $m.s^{-1}$] suivent une distribution relativement large. Il est possible de resserrer cette distribution mais dépendamment de la pression du liquide, du débit de gaz porteur et de la pression. Les dispositifs existants sont d'une taille relativement conséquente (20 à 30 mm), ce qui rend difficile le positionnement de l'injecteur en sortie de buse, à cause de l'encombrement de la torche [117].

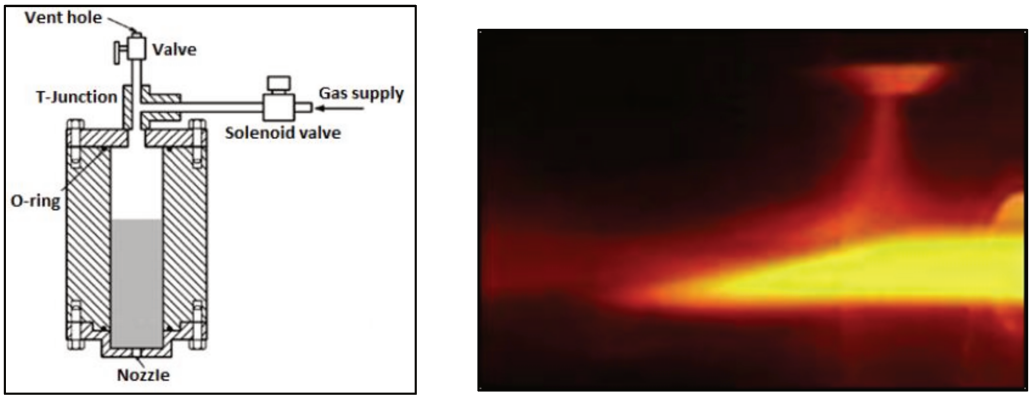


Figure 29 : Représentation schématique d'un atomiseur (à gauche) [118], image d'une injection liquide via un atomiseur dans un jet plasma.

I.6.1.2. Injection mécanique

L'injection mécanique conduit à un jet qui se fragmente spontanément avec un comportement pseudopériodique de la rupture de la colonne de liquide. Le fluide est stocké dans un réservoir où une pression appliquée force l'éjection d'un jet continu depuis une buse comme cela est illustré dans la Figure 30. J. Fazilleau et al. [41] ont montré que pour un diamètre de buse donné, la racine carrée de la vitesse d'éjection du liquide varie linéairement avec la pression du réservoir.

L'injection mécanique présente un débit de matière relativement élevé permettant une vitesse de dépôt importante. Cependant l'utilisation d'un système pneumatique avec un gaz porteur perturbe l'écoulement du jet de plasma [119] ainsi qu'une perte de rendement massique [120] si son débit dépasse environ 10% du débit massique de l'écoulement du plasma. M. Jadidi et al., montrent également que des fluctuations périodiques existent dans les systèmes d'alimentation de gaz porteur [121].

BY-NC-ND

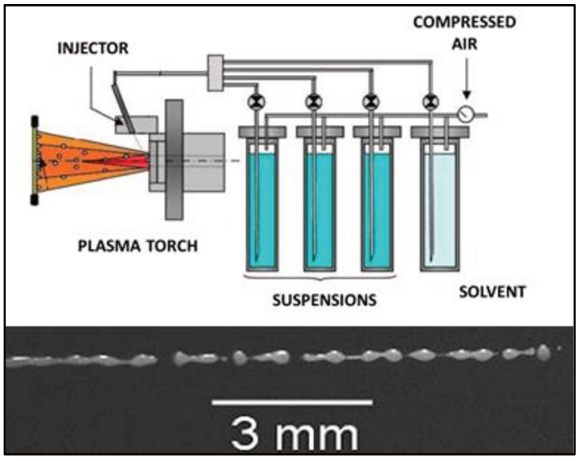


Figure 30 : Représentation schématique d'un injecteur mécanique (en haut) et exemple d'une fragmentation naturelle d'un jet liquide en vol [41].

I.6.1.3. Jet d'encre continu

Le jet d'encre continu permet de contrôler le diamètre et la vitesse des gouttelettes, via une perturbation appliquée au jet. Les gouttelettes ainsi formées sont uniformément espacées.

P. Blazdell et al. ont utilisé une tête jet d'encre continu (Domino Inkjet, Japon) avec une suspension 5%m de Y_2O_3-ZrO_2 dans de l'acétate de butyle, comme présenté dans la Figure 31. Une pression (jusqu'à 0,5 MPa) est appliquée pour forcer le passage du liquide à travers la buse d'injection de 50 µm. Un élément piézoélectrique dans la tête jet d'encre se déforme à une fréquence de 64 kHz produisant 64 000 gouttelettes par seconde. Le diamètre des gouttelettes est fonction de la vitesse du jet, de la fréquence et de la taille de la buse.

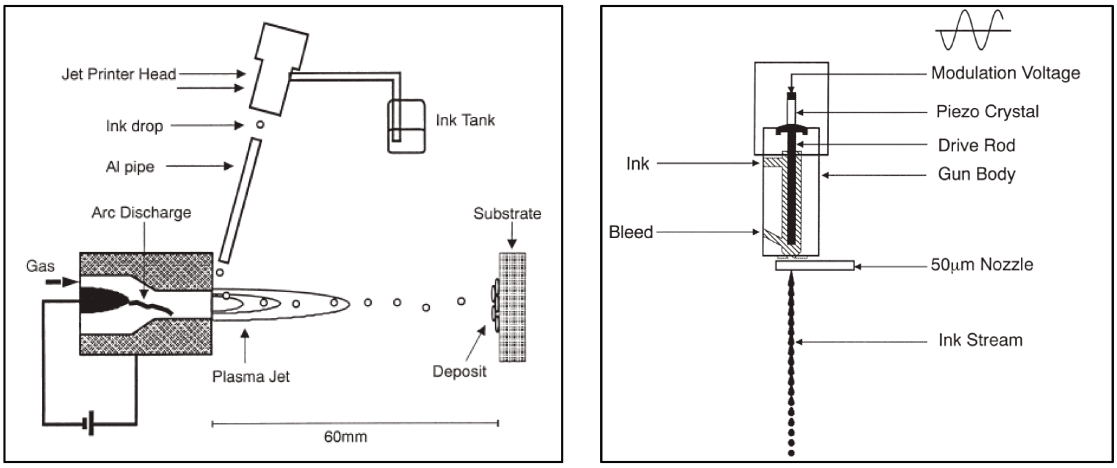


Figure 31 : Représentation schématique du montage expérimental (à gauche) et de la tête jet d'encre continu (à droite) utilisés par P. Blazdell et al. [114].

J. Oberste Berghaus et al. ont utilisé une méthode similaire en introduisant un transducteur magnétostrictif (Etrema AU-010, Ames, Iowa) sur une torche plasma de 500 A avec un mélange de gaz plasmagène argon-dihydrogène comme représenté dans la Figure 32. À la fréquence souhaitée, l'élément magnétostrictif applique des impulsions de pression jusqu'à 30 kHz. Une suspension d'alumine 10 % massique dans de l'éthanol a été injectée à

BY-NC-ND

l'aide d'une buse de diamètre variant entre 100 et 255 µm, à partir d'un réservoir sous pression. Des gouttelettes de 400 µm de diamètre sont générées avec une vitesse de 20 $m.s^{-1}$.

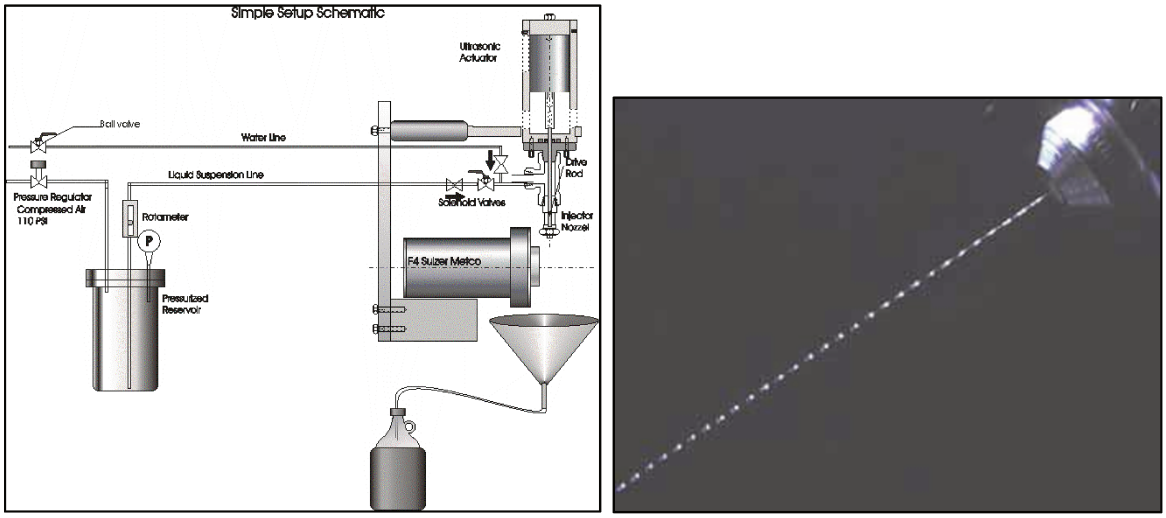


Figure 32 : Représentation schématique du montage expérimental de J. Oberste Berghaus et al., à droite : image du jet (temps d'exposition 1 µs) [113].

La trajectoire des particules et la zone de traitement thermique dans le jet de plasma sont des points critiques sur le contrôle des procédés d'injection liquide SPS et SPPS. Peu d'études sont rapportées dans la littérature et peu de solutions alternatives aux deux systèmes les plus utilisés ont été explorées [40]. **Les systèmes d'injection continue présentés ici ne répondent pas aux critères pour délivrer une même quantité de matière à un moment précis par rapport aux fluctuations du plasma.** Une technologie jet d'encre proche de celles présentées ici a été utilisée : un dispositif jet d'encre drop-on-demand (DOD), littéralement « goutte à la demande » [92]. Elle permet de délivrer chaque gouttelette avec un volume et une vitesse identiques à un moment précis par rapport à une sollicitation, d'où le terme consacré d'éjection « à la demande ».

I.6.2. Le jet d'encre à la demande DOD

Utilisé principalement dans le domaine de l'impression, le jet d'encre à la demande DOD forme uniquement les gouttelettes nécessaires, ce qui évite d'avoir recours à un dispositif de déflection qui implique généralement un liquide électriquement conducteur pour dévier les gouttelettes non désirées. L'encre est initialement maintenue dans une cavité. L'expulsion d'une gouttelette à travers l'orifice de sortie est déclenchée par un actionneur (voir Figure 33). Les vitesses d'éjection et les fréquences utilisées sont plus faibles qu'en jet continu. Il existe trois méthodes d'éjection DOD :

- Le procédé thermique : l'encre est chauffée localement ce qui provoque une surpression qui va éjecter la gouttelette. L'encre doit être compatible avec les contraintes thermiques appliquées.
- La thermofusion : l'encre solide est chauffée pour être éjectable.
- Le procédé piézoélectrique : il est basé sur la déformation d'un cristal piézoélectrique (la piézo-électricité est la propriété que possèdent certains matériaux à transformer une énergie électrique en énergie mécanique et inversement, grâce à leurs structures cristallines).

BY-NC-ND

L'utilisation des têtes à activation piézoélectrique est le procédé le plus répandu. Les céramiques piézoélectriques généralement utilisées dans le jet d'encre sont des Titano-Zirconiate de Plomb (PZT), de formule brute $Pb(Zr_x,Ti_{1-x})O_3$. Les parois des buses d'impression sont taillées dans un bloc de PZT qui va donc se déformer sous excitation électrique : des tensions de 10 à 150 V créent respectivement des déformations de 0,05 à 0,5 nm. Cela va entraîner une surpression qui va permettre la formation d'une gouttelette au niveau de l'orifice [122].

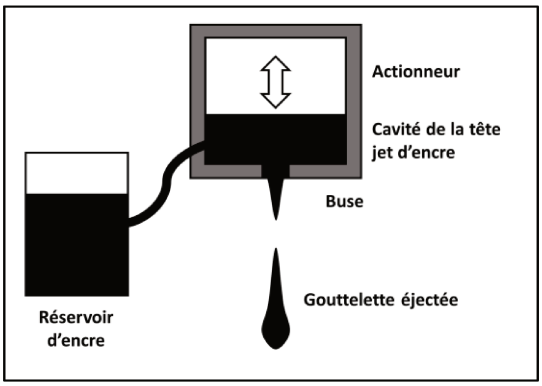


Figure 33 : Représentation schématique d'une tête jet d'encre drop-on-demand.

Une comparaison des paramètres clés des différents systèmes d'injection utilisés en SPS et SPPS est présentée dans le Tableau 5. Le jet d'encre à la demande DOD possède des caractéristiques différentes : la taille des gouttelettes est plus petite (50 µm de diamètre) et la vitesse d'éjection plus faible d'un facteur 10 (1 à 4 $m.s^{-1}$). Ces valeurs sont limitées par les dispositifs existants. Les débits de matière injectée seront donc beaucoup plus faibles que dans les autres dispositifs.

Type	Taille	Vitesse	Fréquence	Reference
Atomiseur	[2-100 µm]	[5-60 $m.s^{-1}$]	-	[115]
Injection mécanique	300 µm	20 $m.s^{-1}$	~ 30 kHz	[116]
Transducteur magnétostrictif	400 µm	20 $m.s^{-1}$	Plus de 30 kHz	[113]
Jet d'encre continu	100 µm	11,5 $m.s^{-1}$	Plus de 64 kHz	[114]
Jet d'encre goutte à la demande	50 µm	1 à 4 $m.s^{-1}$	Jusqu'à 30 kHz	[92]

Tableau 5 : Comparaison des gouttelettes principales émises par différents systèmes d'injection en LPS.

I.7. Travaux antérieurs de l'équipe sur l'injection synchronisée

Dans le système développé par notre équipe, le déclenchement de la tête jet d'encre se fait par rapport au signal de la tension d'arc [123]. Cette dernière est un paramètre qui peut être mesuré directement avec des appareils analogiques ou numériques. Les données peuvent ainsi être facilement exploitées en vue de générer un signal de sollicitation. À la torche conçue au laboratoire est associé un système de synchronisation relié au système de pilotage du jet d'encre. La puissance de la torche (1kW) est adaptée au débit délivré par la tête jet d'encre.

Une suspension aqueuse de TiO_2 rutile 5%m, optimisée pour le modèle de la tête jet d'encre, a été utilisée (Ceradrop, Limoges, France). Elle contient une poudre de 500 nm.

BY-NC-ND

Des premiers essais de collectes avec injection synchronisée ont été réalisés sur des substrats de dimensions 25×25 mm, en acier inoxydable poli miroir, montés sur un porte-substrat rotatif non régulé en température. La distance de tir a été ajustée à 32 mm. Une distance supérieure de 42 mm montre des particules resolidifiées en vol. Un porte-échantillon rotatif avec une vitesse linéaire de 1 $m.s^{-1}$ est utilisé pour refroidir les substrats. Les dépôts sont peu adhérents mais montrent une morphologie homogène avec des formes en choux-fleurs submicroniques et des lamelles, comme présenté dans la Figure 34. Cela peut s'expliquer par **un traitement plus uniforme et mieux contrôlé que dans les systèmes conventionnels**. Des études plus approfondies sur les dépôts sont nécessaires, avec notamment une optimisation des paramètres opératoires, comme par exemple le préchauffage, la nature des substrats et le contrôle de la température pour améliorer l'adhérence.

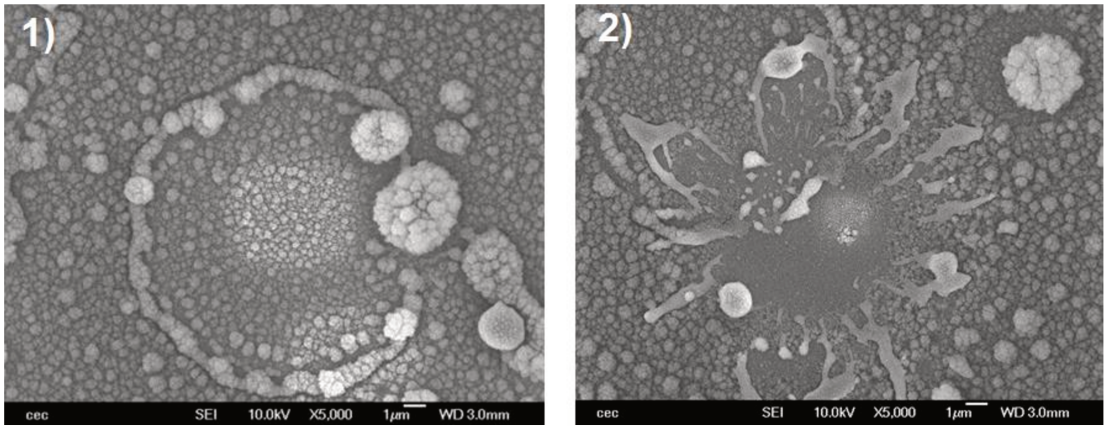


Figure 34 : Images MEB de la surface des dépôts obtenus par injection dans le plasma d'arc pulsé d'une suspension de TiO_2 sur un substrat en inox poli miroir, 1) lamelle en forme de crêpe, 2) lamelle en forme de fleur [92].

I.8. Conclusion du chapitre et objectifs

Ce premier chapitre a permis de mettre en contexte la présente étude par rapport à la projection plasma par voie liquide. Ce procédé nécessite une approche transdisciplinaire car il fait appel à la physique (arc électrique, traitement du signal, thermodynamique, physique des plasmas) mais également à la science des matériaux (méthodes de caractérisation, surface des solides) et à la chimie des solutions avec les méthodes SPS et SPPS.

L'injection de suspensions ou de solutions dans un plasma d'arc apparaît comme un procédé prometteur pour élaborer des matériaux finement structurés aux propriétés nouvelles. Si elles peuvent répondre aux exigences des industriels, un champ d'applications large s'offre à elles dans les domaines de l'électronique et des sondes et reste à conquérir. Sur les dernières années, le nombre de publications rapportées sur le sujet est croissant. Ceci montre l'intérêt pour des techniques qui ont le potentiel pour devenir industriellement viables dans les années à venir. Des points doivent encore être améliorés, notamment les problèmes d'instabilités liées à la fois au plasma et au système d'injection du liquide. En effet, les procédés actuels d'injection liquide ne permettent pas de traiter des gouttes de manière uniforme.

Notre groupe de recherche travaille depuis des années sur la compréhension et la résolution des fluctuations du plasma liées aux instabilités de l'arc électrique. Ces travaux ont mis en évidence un mode de résonance qui permet un comportement reproductible et

BY-NC-ND

prévisible du plasma, qui peut être qualifié de plasma pulsé avec oscillations auto-entretenues de la tension d'arc. La thèse de J. Krowka avait proposé la mise au point d'un banc d'injection synchronisée permettant de tirer parti des propriétés de ce plasma en utilisant la technologie jet d'encre. L'idée est à la fois d'isoler l'interaction plasma / gouttelette avec l'éjection d'une seule gouttelette via un diagnostic synchronisé, mais également de tirer bénéfice d'un tel montage expérimental en optimisant la qualité des dépôts obtenus. Elle représente une alternative originale au contrôle des fluctuations de la puissance de la torche. Elle propose aussi un contrôle du système d'injection, ce paramètre expérimental étant relativement moins étudié en projection plasma.

Ce manuscrit s'inscrit dans la continuité du travail qui vient d'être exposé. Il propose d'approfondir plusieurs points :

- L'influence de la source de courant afin d'améliorer les connaissances de ce mode de résonance et d'en améliorer sa stabilité.
- Le diagnostic en vol afin d'avoir une vue complète du procédé.
- L'élaboration de dépôts sera élargie à l'injection de solutions de précurseurs.
- Le contrôle des paramètres opératoires, avec notamment un dispositif de porte-substrat équipé d'une platine chauffante régulée.

Le prochain chapitre sera consacré à la description du montage expérimental, à savoir le banc d'injection synchronisée avec le plasma d'arc pulsé, qui constitue le cœur de notre étude.

BY-NC-ND

Chapitre II. Procédure expérimentale

Le dispositif utilisé est une installation de projection plasma développée au sein du laboratoire SPCTS.

La première partie définit la stratégie expérimentale de cette étude, en énonçant les paramètres étudiés, le choix des matériaux projetés et la démarche proposée.

Dans une deuxième partie, le banc de tir qui comprend la torche et la source de courant est décrit.

La troisième partie présente le fonctionnement des têtes jet d'encre à la demande.

La quatrième partie expose les outils de diagnostic en vol utilisés pour caractériser le plasma d'arc pulsé et l'interaction plasma-gouttelette. Les autres dispositifs sont évoqués succinctement, notamment pour la caractérisation des fluides et des dépôts.

La cinquième et dernière partie présente le système de synchronisation développé qui permet à la fois une injection et un diagnostic synchronisés.

II.1. Stratégie expérimentale

II.1.1. Identification des paramètres expérimentaux

La projection plasma est caractérisée par un nombre relativement important de paramètres expérimentaux sur lesquels l'opérateur peut intervenir. Cinq catégories de ces paramètres peuvent être distinguées : la géométrie de la torche, la formulation des systèmes injectés, l'éjection, les conditions de tir et le substrat, présentés dans le Tableau 6. La liste n'est pas exhaustive puisqu'elle se limite aux paramètres qui seront étudiés, d'autres existent et seront discutés dans les perspectives de l'étude.

Torche	Formulation	Éjection	Tir	Substrat
-Source de courant	-Suspensions colloïdales ou solutions de sels -Concentration des suspensions et des solutions -Additifs organiques	-Vitesse d'émission des gouttelettes -Taille des gouttelettes -Positionnement de l'injecteur -Délai de déclenchement	-Distance de tir -Temps de dépôt	-Contrôle de la température -Préchauffage -Vitesse de balayage -Nature -Rugosité -Nettoyage / préparation

Tableau 6 : Synthèse des paramètres expérimentaux potentiellement ajustables.

Les paramètres expérimentaux de la torche ont été repris à partir des paramètres optimaux d'obtention du mode de résonance Mosquito. Une nouvelle source de courant régulé est utilisée. L'influence de différents paramètres, notamment la modulation du courant, sera testée en amont en vue d'améliorer la reproductibilité du procédé. Le dispositif possède un moyen de contrôler la distance inter-électrodes et le volume de la cavité de la torche.

Les formulations des suspensions et des solutions doivent répondre à des spécifications imposées par le dispositif jet d'encre en termes de tension de surface, de viscosité et de pH. Cette étude complète la projection de suspensions (SPS) avec la torche pulsée synchronisée, en y ajoutant la projection de solutions (SPPS). Comme évoqué dans l'étude bibliographique, les solutions induisent une cinétique différente des suspensions avec une transformation chimique en vol du matériau. Elles peuvent donc être un bon marqueur pour montrer l'intérêt de ce procédé sur le contrôle du traitement thermique. A priori, les

BY-NC-ND

solutions devraient être nettement plus faciles à éjecter grâce à l'absence de sédimentation et donc sans colmatage de la tête jet d'encre.

Actuellement, en projection par voie liquide, la littérature ne rapporte pas de dispositifs capables de gérer les moments d'injection. Grâce à l'injection de type jet d'encre à la demande, il est possible d'ajuster différents paramètres originaux, à savoir :

- Un délai peut être ajouté au signal de déclenchement de la tête et permet de retarder l'émission de la gouttelette,
- La forme du pulse de sollicitation peut être ajustée pour faire varier la vitesse d'émission des gouttelettes,
- La taille contrôlée des gouttelettes générées peut être de 80 µm ou 50 µm de diamètre suivant la buse utilisée.

Les paramètres de tir, à savoir la distance de tir et le temps, sont deux variables couramment utilisées en projection thermique qui influencent fortement la nature du dépôt [35].

Il est possible d'agir sur différents paramètres liés aux substrats. Un système de porte-substrat chauffant monté sur un axe linéaire a été développé et permet de contrôler la température et la vitesse de passage. Un soin particulier sera apporté à la nature et à la préparation du substrat afin de caractériser son influence sur l'adhérence des dépôts.

De nombreux paramètres expérimentaux sont disponibles en vue d'optimiser la réalisation de dépôts avec le dispositif développé au sein de l'équipe. Le choix de ces paramètres sera validé étape par étape, en allant de la génération du jet de plasma à l'injection des matériaux puis à la réalisation du dépôt.

II.1.2. Choix des matériaux modèles injectés dans le plasma

Le Tableau 7 résume les différents fournisseurs et les principales caractéristiques des matériaux projetés sous forme d'une suspension colloïdale et de solutions de sels.

	Suspension	**Solutions**	
	TiO_2 anatase	Sel de nitrate d'aluminium $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	Sel de nitrate de magnésium $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$
Fournisseur	PlasmaChem, Germany	Alfa Aesar, USA	Alfa Aesar, USA
Caractéristiques principales	6±2 nm 20%m	Solubilité maximale : 68,9g/100mL [76]	Solubilité maximale : 71,2g/100mL [76]
Dépôt visé	Anatase	Alumine ou nitrure d'aluminium	$MgAl_2O_4$ (spinelle).

Tableau 7 : Récapitulatif des matériaux projetés.

II.1.2.1. Cas des suspensions colloidales

L'oxyde de titane a été retenu car il présente des propriétés photocatalytiques, intéressantes pour l'élimination de polluants sans utiliser de produits chimiques. Il est également super-hydrophobe, permettant de rendre des matériaux autonettoyants. Son utilisation est courante en raison de sa réactivité élevée, de sa toxicité réduite, et de son coût modéré. Cependant, les propriétés photocatalytiques des dépôts dépendent de leur composition. La phase anatase (phase basse température) présente une activité photocatalytique plus élevée que la phase rutile. Aussi, 65% en volume d'anatase sont nécessaires pour obtenir une performance photocatalytique acceptable [124].

BY-NC-ND

Dans les études antérieures menées au SPCTS, seule une suspension submicronique (<500 nm) de TiO_2 en phase rutile avait été projetée [92]. Afin de compléter ces travaux, une suspension de TiO_2 en phase anatase nanométrique (les particules sont considérées comme nanométriques en dessous de 100 nm) est utilisée.

II.1.2.2. Cas des solutions de sels

Afin d'évaluer le potentiel de l'injection synchronisée avec une solution de précurseurs, deux cas seront étudiés :

- Une solution de sel « simple » pour évaluer si la technique permet d'obtenir l'oxyde correspondant ou le nitrure associé.
- Une solution « mixte » de sels afin de servir de marqueur sur la qualité du traitement thermique, l'objectif étant de conserver la bonne stœchiométrie des éléments.

Le nitrate d'aluminium a été retenu comme précurseur pour sa très bonne solubilité dans l'eau. Les réactions chimiques attendues sont une nitruration ou une oxydation, illustrées dans l'Équation 19 et l'Équation 20, formant de l'alumine ou du nitrure d'aluminium.

$$Al(NO_3)_3 + N_2 \rightarrow AlN + 2N_2 + \frac{9}{2}O_2 \qquad \text{(Équation 19)}$$

$$2Al(NO_3)_3 + \frac{3}{2}O_2 \rightarrow Al_2O_3 + 3N_2 + 9O_2 \qquad \text{(Équation 20)}$$

L'alumine est un matériau bien connu qui a fait l'objet de nombreuses publications, notamment en projection thermique. Les dépôts d'alumine sont performants pour des applications multiples dans de nombreux domaines : tribologie, diélectrique, résistance à la corrosion, barrière thermique [125, 126]. La phase recherchée pour ces applications est principalement la phase α qui est thermiquement stable [127].

Le nitrure d'aluminium (AlN) a des applications dans le domaine de l'électronique, notamment en tant que dissipateur thermique, substrat, récipient pour produit chimique, fabrication de pièces pour semi-conducteurs. Il possède une excellente combinaison de différentes propriétés : une haute conductivité thermique (140–180 $W.m^{-1}.K^{-1}$), une haute résistivité électrique (>10^{12} Ω.m), une bonne stabilité chimique à des hautes températures, une haute dureté (1100 $Kg.mm^2$) et une résistance élevée à l'usure et à la corrosion [128-130]. Le nitrure d'aluminium présente une structure hexagonale (wurtzite) ou cubique. La phase hexagonale est couramment utilisée dans l'industrie car elle est stable dans les conditions ambiantes et peut être fabriquée par de nombreux procédés [131-134].

Les recherches bibliographiques sur les composés de sels mixtes ont permis de retenir les sels de nitrate de magnésium et d'aluminium en raison de leur très bonne solubilité dans l'eau et surtout de leur compatibilité entre eux. L'injection dans le plasma d'une solution de ces deux sels mélangés pourrait permettre la formation du spinelle de formule brute $MgAl_2O_4$ par une réaction d'oxydation (voir Équation 21) :

$$4Al(NO_3)_3 + 2Mg(NO_3)_2 + 4O_2 \rightarrow 2MgAl_2O_4 + 5N_2 + 15O_2 \qquad \text{(Équation 21)}$$

BY-NC-ND

Les spinelles possèdent une grande variété d'applications. $MgAl_2O_4$ est un matériau réfractaire avec une bonne résistance mécanique et des propriétés optiques. Il est utilisé dans l'industrie métallurgique et chimique. Différentes voies de synthèses existent et font l'objet de recherches (projection plasma, méthode sol-gel, oxydation hydrothermale) [135, 136].

L'utilisation de ces matériaux modèles permet de suivre l'objectif principal de cette étude : montrer la faisabilité du procédé et l'intérêt de contrôler à la fois le plasma et l'injection quant au rendement et à la qualité des dépôts obtenus, afin de pouvoir déterminer leurs spécificités par rapport aux autres techniques de dépôts en couches minces. L'ensemble des possibilités, en termes de morphologie et de composition, sera étudié en fonction des différents paramètres opératoires. Une utilisation ultérieure pourra ensuite être envisagée sur des matériaux plus complexes ciblant une ou plusieurs propriétés spécifiques.

II.1.3. Mise en place d'une stratégie expérimentale

En ayant ainsi défini le contexte, les paramètres et les systèmes injectés dans le plasma, une stratégie expérimentale peut être employée. Il ne s'agit pas de faire un plan d'expérience mais de déterminer une démarche cohérente, étape par étape, pour atteindre deux objectifs :

- Caractériser le jet de plasma d'arc pulsé : isoler l'interaction d'une seule gouttelette avec le plasma pour proposer un schéma descriptif du traitement thermique et dynamique de la gouttelette.
- Elaborer des dépôts via cette technique : chercher à mieux maîtriser le traitement thermique en termes de reproductibilité et d'homogénéité chimique et morphologique.

Quatre étapes sont distinguées :

1. **L'optimisation du plasma** (sans injection) : l'objectif est de définir les paramètres opératoires optimaux pour injecter le matériau dans les bouffées de plasma générées par le mode de résonance Mosquito. Le but est aussi d'améliorer la reproductibilité du jet et des évènements périodiques qu'il génère.
2. **La formulation et l'optimisation de l'éjection des encres** (sans plasma) : les dispositifs jet d'encre drop-on-demand imposent différentes spécifications à prendre en compte lors de la formulation des encres. Un protocole de test des encres sera établi afin d'arriver à éjecter à la même fréquence que le plasma, environ 1,4 kHz, des gouttelettes bien individualisées et d'avoir un comportement approprié à l'éjection du dispositif, parfaitement reproductible dans le temps et stable durant la totalité du tir.
3. **L'injection synchronisée des encres dans le plasma** : une fois les paramètres du plasma et la formulation des encres fixés, il faut définir comment l'injecter dans le plasma, en étudiant notamment l'influence du délai. Le couplage du diagnostic en vol avec les techniques de caractérisation du dépôt doit permettre d'en déduire un schéma réactionnel de la gouttelette au sein du plasma.
4. **L'élaboration et la caractérisation des dépôts** : la dernière étape consiste à élaborer les dépôts dans différentes conditions. Elle doit permettre de mettre en avant les spécificités des dépôts obtenus grâce au dispositif synchronisé employé.

Ces quatre étapes qui constituent le cheminement de cette étude seront ainsi développées dans ce manuscrit.

BY-NC-ND

II.2. L'installation de projection plasma « Mosquitorch »

Une vue générale du dispositif d'injection synchronisée avec un plasma d'arc pulsé est présentée dans la Figure 35. Les principaux éléments permettant de faire fonctionner la torche seront exposés.

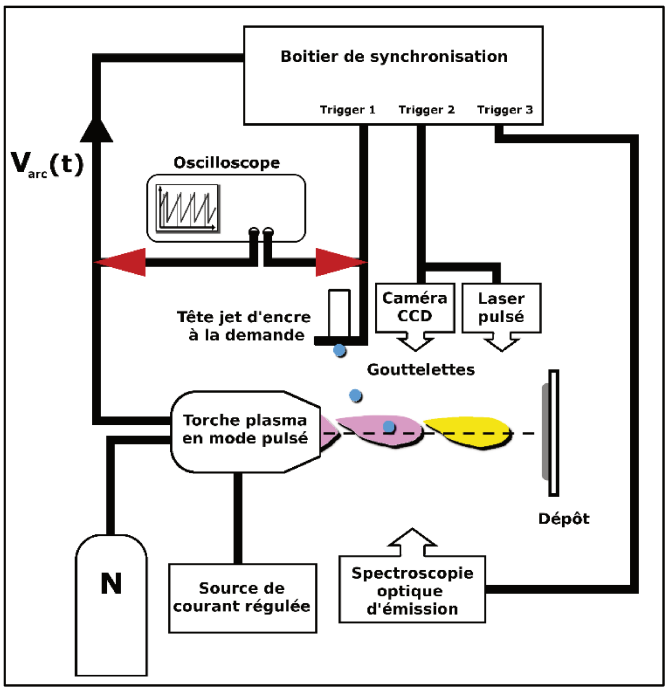


Figure 35 : Vue schématique générale du dispositif expérimental.

Pour décrire le dispositif et les résultats obtenus, un repère tridimensionnel sera associé à la torche, comme schématisé dans la Figure 36. L'origine du repère est fixée au centre de la sortie de tuyère. L'axe dans le sens de l'écoulement du jet sera noté z, la hauteur y.

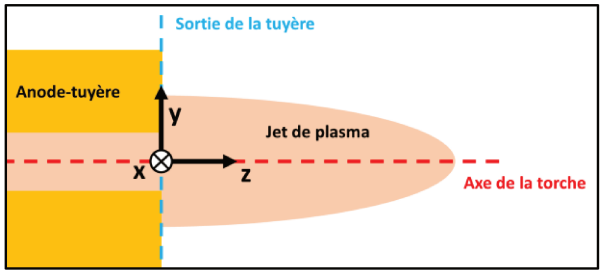


Figure 36 : Convention de représentation des axes utilisés dans cette étude.

II.2.1. La source de courant régulée

En général, dans les torches de plasma d'arc DC, le courant délivré est constant. Une modulation du courant continu est ici envisagée afin d'étudier son influence sur la stabilisation du mode de résonance Mosquito. Pour cela, l'alimentation électrique du dispositif est assurée par une source de courant régulée (Micronics systems, France) qui permet l'allumage de la torche par application d'une haute tension et qui entretient l'arc une fois en fonctionnement. Cette source permet d'appliquer une modulation du courant définie par une fréquence (en Hz) et un gain (en %) qui correspond à l'amplitude de cette modulation. Pour cela, une onde

BY-NC-ND

sinusoïdale est superposée au courant d'arc I_0, de façon à ce que celui-ci dépende du temps, en fonction de l'Équation 22 :

$$I(t) = I_0(1 + \alpha\, sin(2\pi f_0 t)) \qquad \text{(Équation 22)}$$

Avec $I(t)$ le courant d'arc (A), I_0 la composante continue du courant d'arc (A), α le coefficient d'amplitude du courant (gain), f_0 la fréquence d'excitation (Hz).

Un courant de 25 A sera pris comme référence au lieu de 15 A dans les travaux antérieurs (source de courant Elektrostat, SNMI, type P130) [92].

II.2.2. La torche à plasma d'arc « Mosquitorch »

La torche a été développée au sein du laboratoire SPCTS. Elle fonctionne à l'air ambiant en position horizontale. Son schéma de principe est présenté dans la Figure 37. La cathode et l'anode sont refroidies par un circuit d'eau avec une pression d'environ 1,5 MPa. L'anode est constituée de cuivre et la cathode de tungstène thorié. La cavité cathodique est alimentée en gaz à l'aide d'un débitmètre massique (Brooks Instrument, USA). L'ensemble est monté sur un banc de micro-positionnement où il est possible d'ajuster avec précision :

- La distance D_{AK} entre l'anode et la cathode.
- La distance de tir prise sur l'axe z entre la sortie de la tuyère et le substrat.
- La hauteur y de la torche.

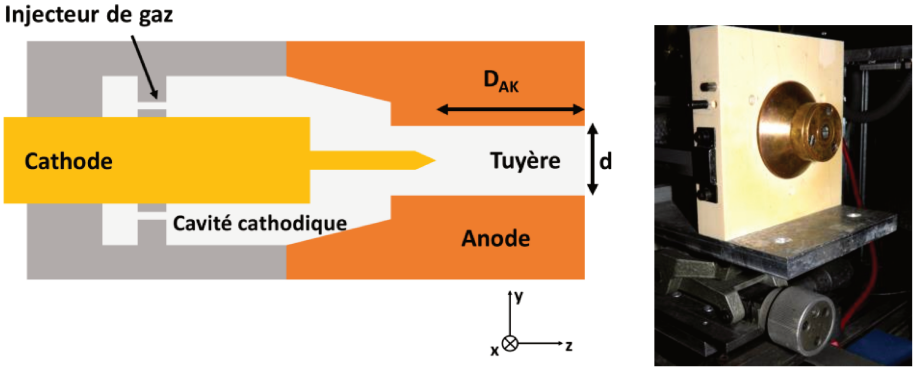


Figure 37 : Vue schématique de la torche (à gauche), photo de la torche vue de profil (à droite).

Pour travailler avec le mode de résonance Mosquito, les paramètres de fonctionnement de référence sont présentés dans le Tableau 8. Ils ont été sélectionnés à partir des travaux antérieurs [92].

Diamètre de la tuyère	Volume de la cavité cathodique	Distance inter-électrodes	Gaz plasmagène	Débit de gaz
4 mm	17,8 cm^3	14,5 mm	Azote	2 slm

Tableau 8 : Paramètres opératoires de la torche de projection plasma.

Le gaz plasmagène utilisé pour alimenter la torche est de l'azote de haute pureté pour analyse de laboratoire (Alphagaz, Air Liquide, France) afin de prévenir une éventuelle pollution préjudiciable à la précision de l'analyse spectroscopique du plasma.

BY-NC-ND

L'azote possède une enthalpie de dissociation importante (Figure 8). Le choix de ce gaz permet donc d'amener une quantité d'énergie suffisante pour envisager la réalisation d'un traitement thermique des encres dans le plasma. Sa courbe de composition à l'équilibre thermodynamique local est présentée dans la Figure 38. Les densités d'azote et de N_2^+ sont quasiment constantes dans l'intervalle de température supposé du plasma pulsé. L'énergie d'ionisation est de 15,58 eV et l'énergie de dissociation de 9,756 eV [73].

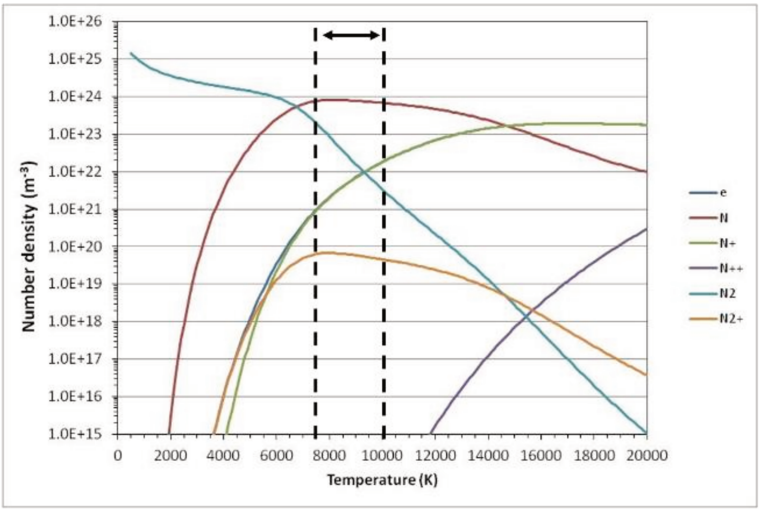


Figure 38 : Composition du plasma d'azote à l'équilibre thermodynamique local à pression atmosphérique, d'après M. Boulos et al. [73]. En pointillés, l'intervalle de température correspond à celui supposé du plasma d'arc.

II.2.3. Usure de la cathode

Comme tout procédé utilisant des électrodes, un phénomène d'érosion existe pouvant nuire en projection à la qualité du dépôt [78]. L'érosion au niveau de la cathode s'avère critique sur le mode de résonance. Une usure trop importante modifie le signal de tension qui ne présente plus de périodicité et visuellement le jet décroit de façon irréversible.

La Figure 39 présente des images d'électrodes à différents degrés d'usure. L'érosion se forme autour de la pointe qui présente alors une bille sphérique à son extrémité. Au-delà d'un certain temps, l'arrachement de cette bille est observé. Lorsque la pointe se casse, cette détérioration perturbe fortement le fonctionnement du jet, obligeant le remplacement de la cathode.

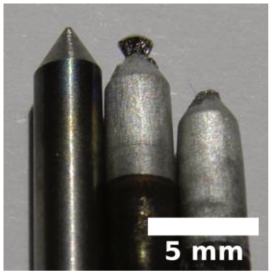


Figure 39 : Cathodes à différents degrés d'usure. À gauche neuve, au milieu avant rupture de la pointe, à droite juste après rupture de la pointe.

Des observations MEB couplées avec le détecteur EDS ont été réalisées pour comparer une cathode neuve (Figure 40) et une cathode usée (Figure 41). Elles permettent

BY-NC-ND

de montrer une partie fondue à la surface de la pointe usée et un dépôt aciculaire sur les bords. Une cartographie EDS (le volume d'excitation dans un échantillon massif est de l'ordre de 1 µm) montre une présence plus faible de thorium sur la pointe usée. Le dépôt en amont sur un pointé EDS révèle la présence d'oxygène, de thorium et de tungstène. Ces observations sont cohérentes avec la littérature : pour des cathodes en tungstène thorié fonctionnant à 30 A, J. Sillero et al. ont montré l'existence de différentes zones d'altération plus ou moins appauvries en thorium. Des cristaux de thorium se forment en amont à une certaine distance des zones appauvries [137].

L'anode présente elle aussi une usure qui sera présentée dans la Partie III.3.1. mais qui est moins critique sur la qualité du mode de résonance. En pratique, les électrodes sont remplacées après un certain nombre d'heures d'utilisation, lorsque les signaux de tension d'arc montrent des oscillations moins régulières et que le jet présente un aspect très différent du fonctionnement normal.

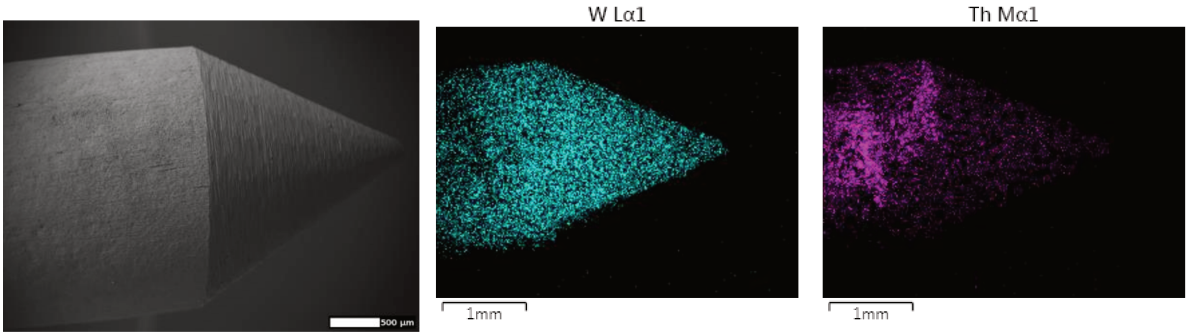


Figure 40 : Image MEB d'une cathode neuve ×30 (à gauche) et cartographie EDS associée pour le tungstène et le thorium (à droite).

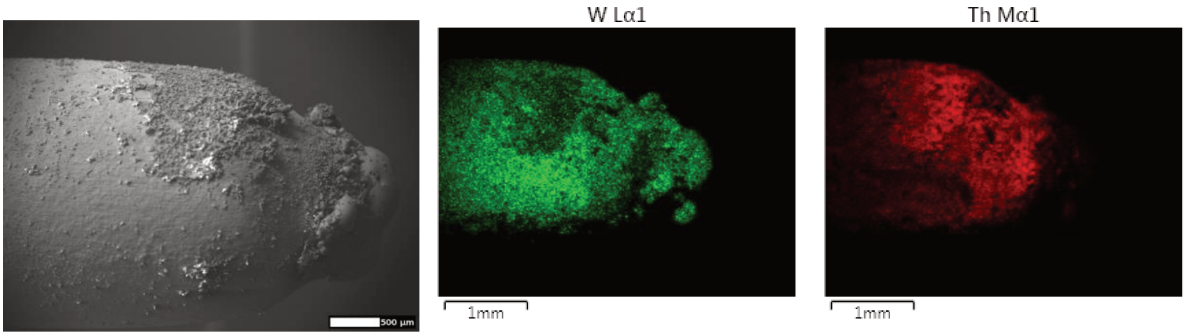


Figure 41 : Image MEB d'une cathode usée ×30 (à gauche) et cartographie EDS associée pour le tungstène et le thorium (à droite).

II.3. Les systèmes d'éjection de type jet d'encre à la demande

II.3.1. Présentation des dispositifs

Au cours de notre étude, deux dispositifs d'éjection de type jet d'encre drop-on-demand ont été utilisés. Le premier est une tête jet d'encre (SL-128 AA, Fujifilm, Japon) constituée d'une rangée de 128 buses qui permet d'éjecter des gouttelettes de 50 µm de diamètre. Elle sera qualifiée de **multibuse**. Le deuxième est un injecteur constitué d'une seule buse qui sera appelé par la suite **monobuse** (MJ-ATP-01, Microfab, USA). Elle se présente sous la forme d'un petit capillaire en verre protégé par une gaine métallique. Elle

BY-NC-ND

permet l'éjection des gouttelettes de 80 µm de diamètre. Chacun de ces dispositifs est piloté par le boîtier de commande développé par Ceradrop (Limoges, France) relié à une pompe et à un réservoir. Les principales caractéristiques de ces deux systèmes d'éjection, données par les constructeurs, sont récapitulées dans le Tableau 9 [138, 139].

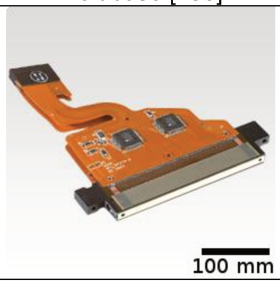
Tête jet d'encre DOD	Multibuse [138]	Monobuse [139]
Aperçu		
Nombre de buses	128 (espacées de 508 µm)	1
Dimensions	Orifices de 50 µm, rangée de 83 mm par 5 mm, hauteur de 23 cm (110 mm avec l'électronique)	Orifice de 80 µm, cylindre de 26,5 mm de long pour 3,8 mm de diamètre
Diamètre des gouttelettes	50 µm ± 3 µm	80 µm ± 1 µm
Fréquence de travail	Jusqu'à 30 kHz	Jusqu'à 30 kHz
Vitesse d'éjection maximale	8 m.s-1	Non communiquée
Volume du réservoir	60 mL	3 mL

Tableau 9 : Récapitulatif des systèmes d'injection DOD utilisés.

II.3.1.1. Multibuse

La tête multibuse fonctionne sur le principe évoqué dans la Partie I.6.2. Son utilisation est relativement courante dans le domaine du jet d'encre, d'où son usage au cours des travaux antérieurs de notre équipe.

Elle peut éjecter à travers 128 buses simultanément. Une seule, centrée sur l'axe de la torche, sera sélectionnée. Le fabricant ne donne pas de détails supplémentaires sur son agencement interne.

Si elle répond bien au cahier des charges de l'injection synchronisée, elle présente cependant des inconvénients :

- La taille du réservoir (60 mL) est relativement importante pour les dépôts visés. Avec l'éjection d'une seule buse, le réservoir possède un volume pour 15 heures de fonctionnement continu. Cependant, il ne dispose pas de système d'agitation permettant de conserver une suspension. Il faut donc travailler avec des quantités d'encre relativement importantes pour chaque campagne de tir, entraînant un surcoût.
- Nous n'utilisons qu'une seule buse, d'où un encombrement important et une difficulté de manipulation du dispositif par rapport aux besoins. Il est très difficile de bouger la tête en fonctionnement en cas de colmatage de la buse malgré le développement d'un dispositif de positionnement approprié.
- Conçue pour le fonctionnement de 128 buses simultanément, l'utilisation d'une seule buse à une fréquence donnée peut entraîner des difficultés. Des phénomènes de résonance lors du fonctionnement simultané de plusieurs buses ont été mis en évidence dans la littérature, améliorant l'éjection [140]. Ils apparaissent également à certaines fréquences de travail. Il se pourrait donc que la fréquence imposée par le

BY-NC-ND

Mosquito et l'utilisation d'une seule buse ne soient pas des conditions optimales de fonctionnement.

II.3.1.2. Monobuse

Le principe de fonctionnement de la monobuse reste proche de celui des autres têtes DOD. La différence réside dans l'utilisation d'un capillaire en verre qui sépare le fluide de l'élément piézoélectrique annulaire sur lequel il est collé avec une liaison époxy, comme présenté dans la Figure 42. La déformation de l'élément piézoélectrique provoque une onde de pression qui se propage dans le capillaire. Cette compression se déplace le long du tube sous la forme d'une onde acoustique jusqu'à son extrémité à la vitesse du son. L'énergie acoustique est convertie en énergie cinétique provoquant la sortie du fluide de l'orifice. En se repliant dans le capillaire, la colonne de fluide expulsée va se rompre compte tenu de la tension de surface du liquide. Il en résulte la formation d'une gouttelette qui se détache. Les différentes étapes de ce processus sont illustrées dans la Figure 43 [139].

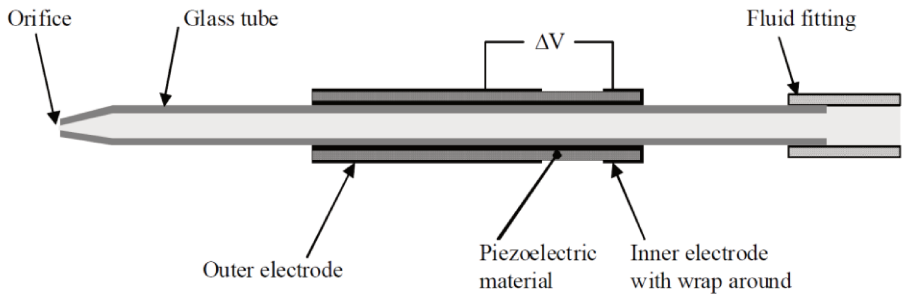


Figure 42 : Représentation schématique de la monobuse [139].

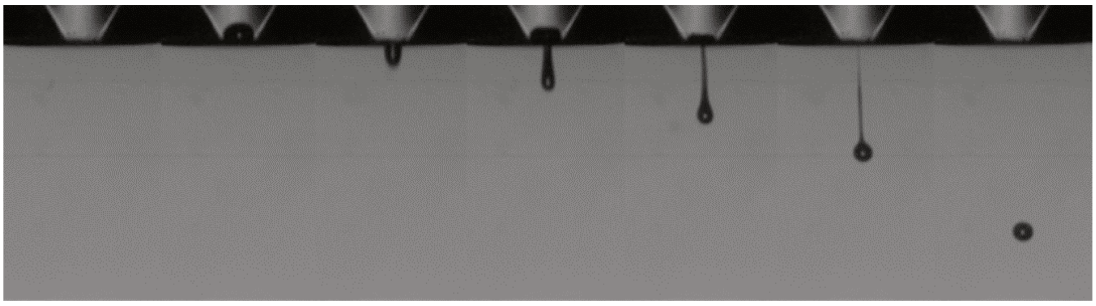


Figure 43 : Exemple d'une séquence d'éjection d'une gouttelette avec le dispositif monobuse à 640 Hz d'un solvant organique [139].

La monobuse présente plusieurs avantages par rapport à la multibuse :

- Grâce à son capillaire en verre, elle peut résister aux liquides agressifs. Même si la gamme de pH recommandée est la même que pour la multibuse, la pièce piézoélectrique qui déclenche l'éjection n'est pas en contact avec le liquide, permettant une compatibilité avec une très large gamme de fluides.
- L'encombrement est moindre par rapport aux têtes multibuses. Le capillaire est inséré dans une gaine métallique avec deux extensions qui protègent l'orifice, ce qui rend sa manipulation aisée. Il est donc facile de l'inclure dans le dispositif.
- La taille du réservoir (3mL) permet de travailler pendant le temps de la projection tout en économisant l'encre.

BY-NC-ND

- La taille des gouttelettes est plus importante car l'orifice est plus grand, permettant d'augmenter le rendement.

Ce modèle remplit mieux le cahier des charges que la multibuse. Son utilisation sera privilégiée. La multibuse sera conservée afin de pouvoir comparer deux tailles de gouttelettes.

II.3.1.3. Pilotage

Le pilotage des têtes jet d'encre possède plusieurs caractéristiques :

- Il permet de faire fonctionner la monobuse, la multibuse et les deux simultanément. Un pulse de sollicitation du cristal piézoélectrique de la tête spécifique est alors généré. La forme de ce pulse peut être ajustée, ce qui influence directement l'éjection, comme cela sera décrit plus loin.
- Le déclenchement de l'éjection peut se faire avec une fréquence interne ou avec un déclenchement externe. Le mode externe utilise le signal du boîtier de synchronisation généré à partir de la tension d'arc de la torche.
- Pour la multibuse, il est possible de sélectionner les buses qui éjectent. Dans notre cas, une seule des 128 buses sera activée.
- Deux pulses en sortie, qui sont la réplique du pulse de sollicitation, peuvent être générés et retardés indépendamment avec une précision de l'ordre de la microseconde. Ils sont utilisés pour déclencher la caméra rapide et le laser pour l'illumination des gouttelettes comme détaillé dans la Partie II.5.
- Il est possible d'ajuster une dépression nommée « Meniscus » qui permet de maintenir le fluide dans la tête (environ 8 mBar) pour éviter qu'il ne tombe par effet de gravité. Le « Meniscus » doit être choisi en fonction de la hauteur du réservoir par rapport à l'injecteur. De plus, la multibuse dispose d'une autre dépression appelée « Lung » appliquée dans le réservoir (environ 450 mBar), qui permet d'éliminer d'éventuelles bulles dans le fluide.
- Une éjection forcée du fluide est réalisée à l'aide d'un mode « purge ». Ce dernier (i) permet d'amener le fluide du réservoir jusqu'à la tête, (ii) de déboucher la buse en cas de problème d'éjection, (iii) de rincer la tête après utilisation. La durée peut être réglée entre 100 ms et 30 s.

II.3.2. Spécifications des dispositifs utilisés

Les recommandations de formulation jet d'encre fournies par les fabricants sont résumées dans le Tableau 10. Pour la multibuse, il est conseillé une gamme de viscosité entre 8 et 20 mPa.s et de tension de surface entre 30 et 35 $mN.m^{-1}$. Pour la monobuse, la viscosité doit être inférieure à 20 mPa.s et la tension de surface comprise entre 20 et 70 $mN.m^{-1}$. Ces gammes présentent l'avantage d'être plus larges que celles de la multibuse. Pour les deux dispositifs, une gamme de pH est également donnée (entre 2-11) afin de ne pas détériorer la cavité des buses ou le capillaire en verre [138].

Les notes techniques fournies sur le site du fabricant de la monobuse conseillent une viscosité comprise entre 4 et 8 mPa.s et une tension de surface entre 30 et 35 $mN.m^{-1}$ afin de limiter l'apparition de gouttelettes satellites [141]. Dans la formulation de l'encre, la viscosité est le terme prépondérant. L'augmentation de cette viscosité agit pour amortir les ondes acoustiques utilisées pour créer la goutte. Cela oblige ainsi à augmenter la tension électrique

BY-NC-ND

nécessaire pour créer la chute de la goutte. La viscosité agit aussi pour amortir les instabilités qui conduisent à la formation de gouttelettes satellites. Un compromis est donc nécessaire pour permettre l'éjection de la gouttelette principale et l'élimination des gouttelettes satellites [142].

	Multibuse	**Monobuse**
Viscosité (mPa.s)	8-20	< 20 Idéale entre 4-8
Tension de surface (mN.m^{-1})	30-35	20-70 Idéale entre 30 et 35
pH	2-11	2-11

Tableau 10 : Spécifications des encres données par les fabricants des têtes jet d'encre utilisées [138] [141].

Les encres formulées pour les deux dispositifs doivent également respecter une valeur de rapport d'éjection entre 1 et 10 définie par J. Fromm [143]. Ce rapport d'éjection, défini dans l'Équation 23, est l'inverse du nombre d'Ohnesorge introduit dans l'Équation 3. Il fait intervenir le nombre de Reynold et le nombre de Weber du fluide éjecté.

Un rapport inférieur à 1 ne permet pas d'éjection. Au-delà de 10, l'apparition de gouttelettes satellites, c'est-à-dire de gouttelettes non désirées, voire d'un spray est observé (voir Figure 44) [144].

$$Z = \frac{Re}{\sqrt{We}} = \frac{\sqrt{\gamma.\rho.r}}{\eta} \qquad \text{(Équation 23)}$$

Avec Z le rapport d'éjection (sans unité), Re le nombre de Reynold (sans unité), We le nombre de Weber (sans unité), γ la tension de surface de l'encre (N.m^{-1}), ρ la masse volumique de l'encre (kg.m^{-3}), r le rayon de la buse (m), η la viscosité dynamique de l'encre (Pa.s).

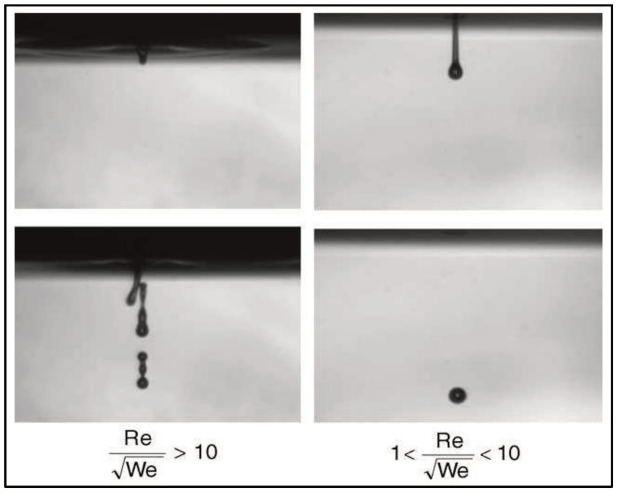


Figure 44 : Images d'éjection d'un dispositif drop-on-demand en fonction du rapport d'éjection [145].

II.3.3. Techniques de caractérisation des suspensions et des solutions

Les spécifications imposées par les fabricants des buses concernant la formulation des encres obligent à connaitre les propriétés suivantes : la stabilité de la suspension, la viscosité, la tension de surface et le pH. Différentes techniques de mesures disponibles au

BY-NC-ND

laboratoire SPCTS ont été utilisées. Elles sont récapitulées dans le Tableau 11 et détaillées dans l'Annexe 1.

Appareil	Information	Modèle
Analyseur potentiel zeta et détecteur de taille	Stabilité de la suspension avec le potentiel zêta Distribution en taille des particules en suspension	Zetasizer Nano ZS, Malvern Instruments, UK
Rhéomètre à contrainte imposée	Viscosité	AR 1500 EX, TA Instruments, USA
Tensiomètre à lame	Tension de surface	DCAT11, DataPhysics Instruments, Allemagne
pH-mètre	pH	R340pH, WTW, Allemagne

Tableau 11 : Techniques de caractérisation des encres.

Les transformations thermiques des encres ont été également caractérisées par des analyses thermogravimétriques (ATG) couplées avec des analyses thermodifférentielles (ATD) (TG-DSC Labsys evo, Setaram Instrumentation, France).

II.3.4. Pulse de sollicitation des cristaux piézoélectriques

II.3.4.1. Multibuse

Le pulse de sollicitation en forme de trapèze envoyé à la tête est critique sur les caractéristiques de l'éjection. Il est défini par quatre paramètres (voir Figure 45) :

- Le temps de montée T_m.
- Le temps de palier T_p.
- Le temps de descente T_d.
- L'amplitude de tension du pulse V.

Suivant l'encre utilisée, tous les dispositifs jet d'encre DOD ont des modes de résonances acoustiques dus aux effets de compressibilité. Cela suppose l'existence d'une largeur d'impulsion optimale qui est un phénomène connu de la littérature [122, 146, 147]. La forme de cette impulsion va donc conditionner directement la vitesse d'éjection, la stabilité du jet et l'absence de gouttelettes satellites. Une gouttelette satellite est une gouttelette non désirée qui peut se former au niveau de la buse ou par fragmentation en vol d'une seule gouttelette. La durée du pulse (T_m+T_p+T_d) ne doit pas excéder 15 µs. La tension est limitée à 130 V pour ne pas détériorer l'élément piézoélectrique. Chaque encre nécessite une optimisation de ce pulse. Généralement, l'augmentation du temps de palier permet d'augmenter la vitesse jusqu'à un optimum. L'augmentation de la tension provoque une augmentation linéaire de la vitesse jusqu'à une limite où la gouttelette se fragmente en vol et forme un spray. Un compromis entre la vitesse et la qualité d'éjection doit être trouvé.

BY-NC-ND

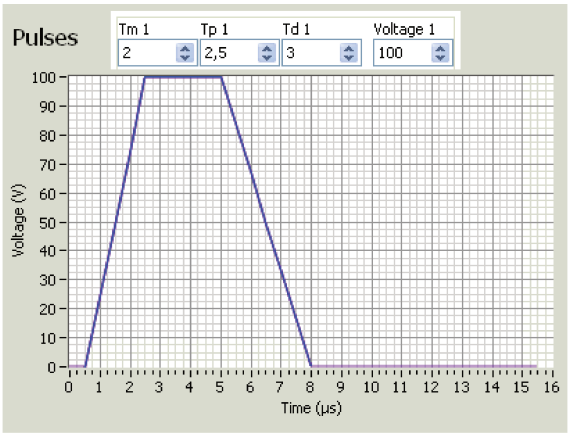


Figure 45 : Exemple d'un pulse de sollicitation de la tête jet d'encre multibuse dans l'interface du logiciel de pilotage.

II.3.4.2. Monobuse

Le signal de sollicitation de l'élément piézoélectrique de la monobuse se présente sous la forme de deux pulses en forme de trapèze : le premier avec une tension positive et le second, facultatif, appelé pulse écho avec une tension négative (voir Figure 46).

Les paramètres d'entrée de la forme du pulse, qui peuvent s'ajuster par pas de 1 µs et de 1V, sont :

- Le temps de palier du pulse principal (dwell time). Il est recommandé un temps de l'ordre de quelques dizaines de microsecondes.
- Le temps de palier du pulse écho (echo time). Il est recommandé du même ordre de grandeur que le temps de palier du pulse principal.
- La tension du pulse principal (dwell voltage). Elle est limitée à 140 V par le dispositif, au-delà elle pourrait dépolariser le matériau piézoélectrique ce qui l'amènerait à ne plus se déformer sous l'effet de la tension.
- La tension du pulse écho (echo time). Celle-ci doit être négative.
- Le temps de la rampe de montée du pulse principal (rise time). Il doit être de l'ordre de quelques microsecondes comme les autres temps de rampe.
- Le temps de la rampe de descente vers le pulse écho (fall time).
- Le temps de la rampe de montée du pulse écho (final rise time) qui revient à 0V.

BY-NC-ND

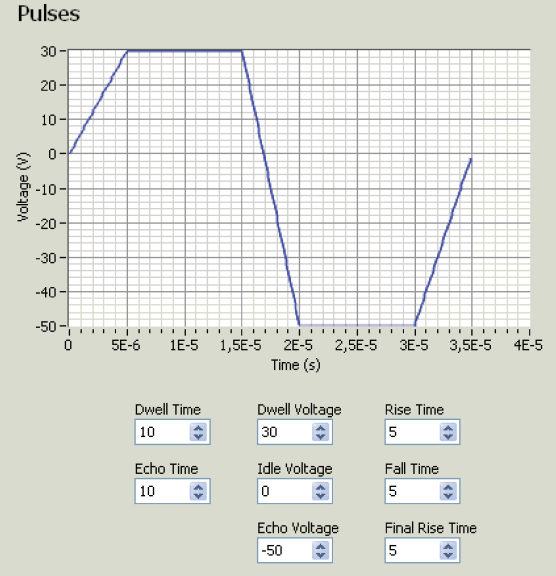


Figure 46 : Exemple d'un pulse de sollicitation de la tête jet d'encre monobuse dans l'interface du logiciel de pilotage.

Comme pour la multibuse, il est nécessaire pour chaque encre d'optimiser la forme de ce pulse afin d'augmenter la stabilité de la production des gouttelettes. Les notes techniques du fabricant donnent des indications sur l'influence des différents paramètres [141, 148]. Pour un fluide donné et dans le cas d'un pulse simple (sans phase écho), l'optimum de vitesse va directement dépendre de la tension et du temps de palier. Les relations vitesse – tension sont linéaires croissantes jusqu'à fragmentation de l'éjection. La vitesse en fonction du temps de palier passe par un optimum et décroit jusqu'à 0 autour de cette valeur. La vitesse de la gouttelette principale doit être d'environ 1,5 à 3 $m.s^{-1}$ pour une stabilité optimale. Dans le cas de signal complexe, l'ajout d'une phase écho permet d'éliminer certaines ondes acoustiques résiduelles qui restent dans le capillaire après éjection de la gouttelette et qui peuvent provoquer l'éjection indésirable d'une gouttelette satellite. La forme d'onde bipolaire optimale recommandée est une onde écho symétrique : $V_{pulse} = V_{pulse\ écho}$ avec un temps de palier deux fois supérieur : $2\ T_{palier} = T_{palier\ écho}$. À partir de ces indications, un ajustement par pas de 1 V ou 1 µs sera fait pour chaque paramètre afin de trouver des conditions d'éjection stables.

II.3.5. Intégration dans le banc de projection

Afin de positionner les têtes jet d'encre, différents systèmes de support ont été progressivement développés au sein du laboratoire. Ils doivent permettre :

- De positionner la buse (x, y, z) en sortie de torche grâce à une platine micro-contrôle.
- De protéger la tête d'une éventuelle élévation de température liée au plasma. Une pièce en cuivre est utilisée comme support. Elle est reliée au circuit d'eau de refroidissement.
- Pour la multibuse, il doit être possible de déplacer la tête afin de pouvoir utiliser la fonction purge. Un premier système de déplacement horizontal avait été développé avant d'opter pour un système de déplacement vertical. Il permet de sortir la tête de la zone de tir du plasma pour la nettoyer en cas de colmatage pendant le tir.

Les supports développés qui répondent à ce cahier des charges sont illustrés dans la Figure 47. La position des réservoirs, qui influence la valeur de dépression du Meniscus, a été

BY-NC-ND

étudiée et optimisée pour une valeur fixe afin que le Meniscus reste constant et que l'accès au réservoir reste accessible pendant la projection.

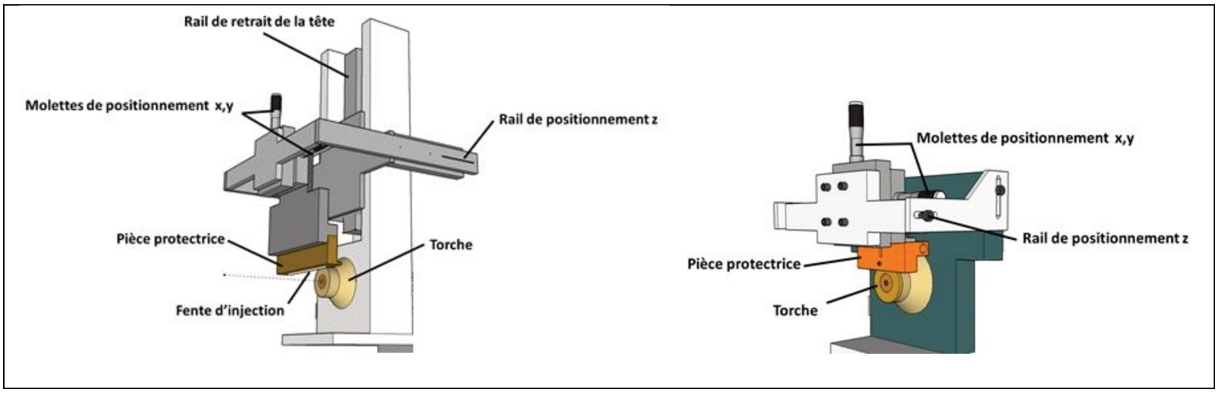


Figure 47 : Schéma des systèmes de positionnement des têtes jet d'encre utilisées. Pour la multibuse (à gauche) et pour la monobuse (à droite).

II.4. Outils de diagnostic

Différents éléments ont progressivement été mis en place sur le banc de tir afin de faire un diagnostic complet du jet de plasma pulsé et de l'injection.

II.4.1. Mesure des signaux de tension

Un soin particulier est apporté à l'acquisition des signaux de tension afin de caractériser les fluctuations temporelles liées au mode Mosquito. La tension d'arc, le courant et le signal de déclenchement du boîtier de synchronisation sont mesurés sur un oscilloscope (Wavesurfer 3024, Teledyne Lecroy, USA) capable d'enregistrer simultanément 10^5 points sur 4 voies de signaux. L'intensité est mesurée à l'aide d'une sonde de courant (CP500, Teledyne Lecroy, USA). La quatrième voie sauvegarde le signal acoustique généré par un microphone positionné à côté de la torche, qui sera décrit dans le prochain paragraphe. L'oscilloscope est connecté à un ordinateur où une acquisition est transférée vers le logiciel Labview (version 10.0, National Instruments, USA) qui peut faire un post-traitement des données en temps réel (voir Figure 48). Un programme est utilisé pour visualiser et enregistrer la tension d'arc, l'intensité, la puissance, le pulse de synchronisation et le signal du microphone.

Le temps de mesure sera ajusté pour un échantillonnage adapté, notamment en respectant le théorème de l'échantillonnage ($f_{ech} \geq 2\ f_{max}$) où f_{ech} est la fréquence d'échantillonnage et f_{max} est la fréquence maximale souhaitée.

BY-NC-ND

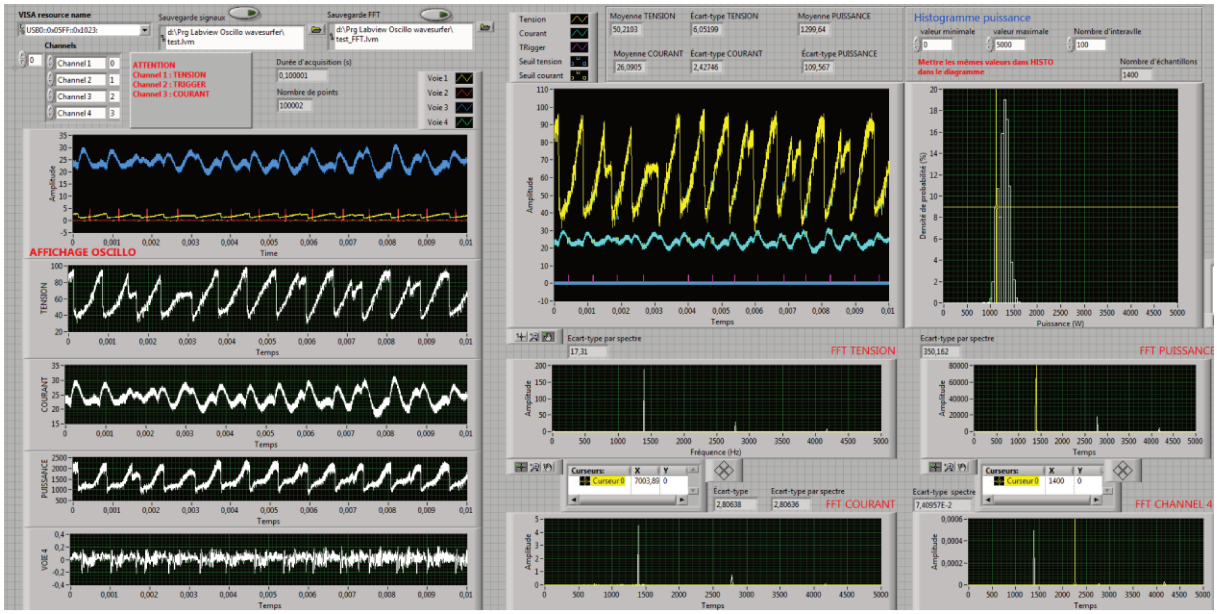


Figure 48 : Interface du programme Labview qui enregistre les signaux électriques de la torche et du microphone.

Les spectres de puissance des signaux sont construits à partir d'une transformée de Fourier rapide (FFT). Ils permettent d'isoler la fréquence de fonctionnement du Mosquito comme illustré dans l'exemple de la Figure 49. La Figure 49-droite montre la fréquence fondamentale à 1,4 kHz et ses harmoniques visibles jusqu'à 10 000 Hz.

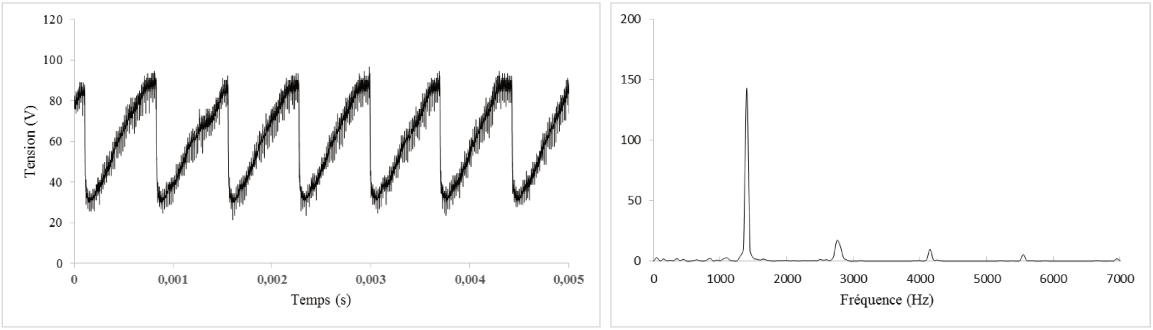


Figure 49 : À gauche, exemple de tension d'arc de la torche en fonctionnement Mosquito. À droite, spectre de puissance correspondant.

Le déclenchement de la synchronisation se fait sur la tension d'arc, mais le paramètre important est la puissance électrique associée qui rend compte de l'état du plasma à ce moment précis. La puissance électrique instantanée est déduite du produit de la tension instantanée et du courant instantané.

Un histogramme de probabilité de déclenchement est alors utilisé pour estimer la qualité de la synchronisation. À chaque signal de synchronisation est associée la puissance instantanée correspondante. L'histogramme est construit à partir d'une classe fixée, généralement par pas de 0,06 kW où sont répartis tous les déclenchements enregistrés, comme illustré avec l'exemple de la Figure 50.

BY-NC-ND

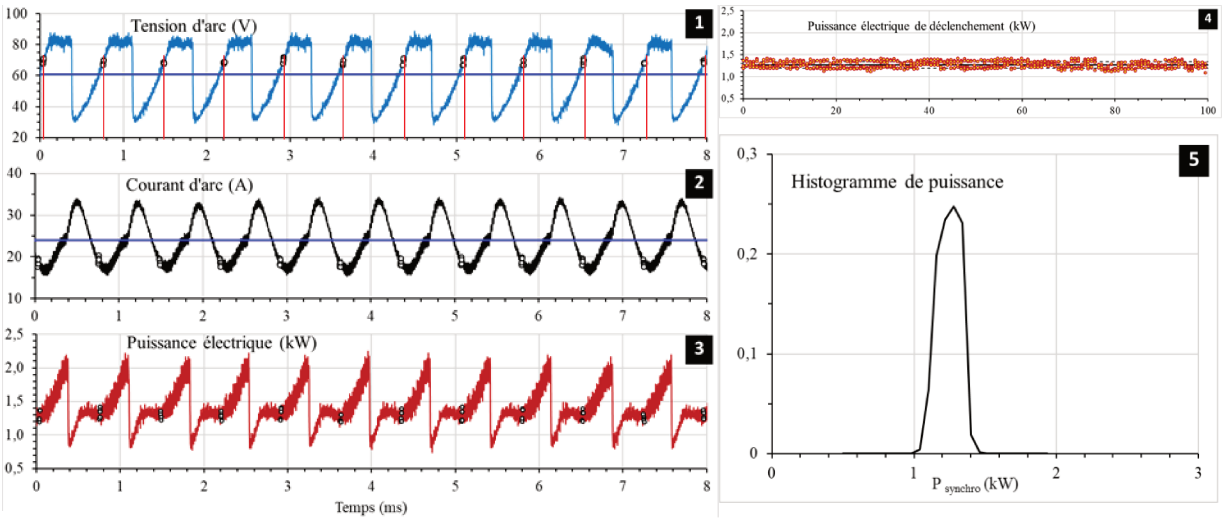


Figure 50 : Exemple de diagnostic de la synchronisation réalisé en mode Mosquito synchronisé. 1 : signal de tension d'arc, 2 : courant, 3 : puissance électrique. Les points sur les signaux correspondent aux déclenchements synchronisés. 4 : puissance électrique correspondant à chaque signal de déclenchement. 5 : histogramme de densité de probabilité de déclenchement.

L'enregistrement des signaux électriques permet également de réaliser des analyses temps-fréquence. Elles consistent à réaliser des transformées de Fourier rapides dans une fenêtre de temps glissante sur le signal de tension. Des spectres de puissance sont donc mesurés sur des intervalles de temps de 2 ms pendant une durée d'acquisition totale de 2 secondes, soit environ 2800 périodes du signal de tension. Pour cela, un fichier Labview de visualisation et de post-traitement est utilisé comme illustré dans la Figure 51. Cette analyse permet d'illustrer la stabilité des modes de fonctionnement de la torche [149].

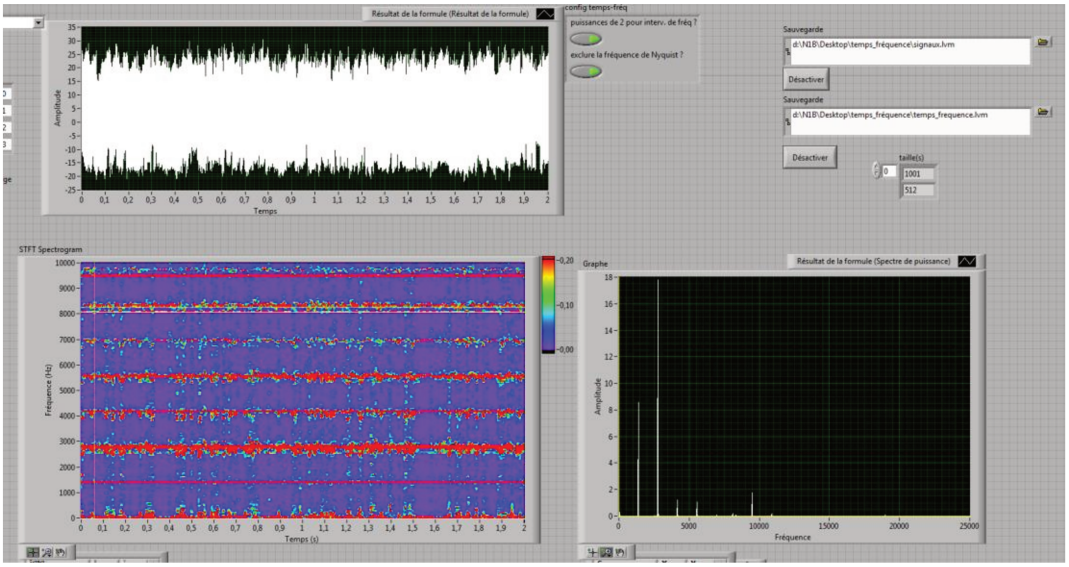


Figure 51 : Interface du programme Labview qui enregistre et traite les signaux de l'oscilloscope pour réaliser une analyse temps-fréquence.

II.4.2. Mesure du signal acoustique

Les plasmas d'arc génèrent des ondes acoustiques de forte amplitude qui proviennent des fluctuations de l'arc électrique. Des études ont montré que les signaux acoustiques suivent

BY-NC-ND

la dérivée de la puissance électrique [150]. Le diagnostic acoustique permet donc de caractériser la périodicité des fluctuations de l'arc électrique en fonctionnement Mosquito. Les mesures sont effectuées avec un microphone ¼" avec une largeur de bande de 100 kHz (type 4954, Bruel & Kjær, Danemark). Pauvit et al. ont montré l'existence d'un cône de silence dans une zone autour de l'axe de la sortie de la torche où les ondes sonores sont plus faibles [151]. Cet effet est attribué à une réfraction des ondes sonores par le gradient de densité au sein du plasma engendré lui-même par le gradient de température. Le microphone est placé à l'extérieur de ce cône à une distance de 130 mm de la sortie de la tuyère avec un angle d'environ 45° entre l'axe de la torche et la direction du micro.

II.4.3. Mesure des bilans thermiques

II.4.3.1. Mesure de l'enthalpie moyenne disponible

La puissance de la torche s'exprime simplement par la relation :

$$P = U.I \qquad \text{(Équation 24)}$$

Avec P la puissance de la torche (en W), I l'intensité du courant d'arc (A) et U la tension d'arc (V).

La tension d'arc moyenne et le courant moyen sont obtenus à partir de l'échantillonnage des signaux mesurés sur un multimètre (Keithley 2000, Keithley Instruments, USA). Le temps d'acquisition est de 1 s et la fréquence d'échantillonnage de 2 kHz.

Le bilan thermique doit en réalité prendre en compte les pertes aux électrodes, noté P_{th} qui peuvent être mesurées à partir du circuit de refroidissement à l'aide d'un thermocouple. Les pertes aux électrodes peuvent s'écrire selon l'Équation 25 :

$$P_{th} = P_E + P_{C/R} + P_a + P_c \cong \dot{m_{eau}}.c_p.\Delta T_{torche} = D_{eau}.\rho_{eau}.c_{p(eau)}.\Delta T_{torche} \qquad \text{(Équation 25)}$$

Avec P_{th} les pertes thermiques totales (W), P_{th} les pertes électriques (W), $P_{C/R}$ les pertes par conduction-convection et par rayonnement (W), P_a et P_c les pertes thermiques à l'anode et à la cathode (W), $\dot{m_{eau}}$ le débit massique d'eau (Kg.s^{-1}), c_p la chaleur massique de l'eau (J.kg^{-1}.K^{-1}) $c_{p(eau)}$= 4184,1 J.kg^{-1}.K^{-1} [76], ΔT_{torche} la différence de température relevée en amont et en aval du circuit de refroidissement de la torche (K), D_{eau} le débit volumique d'eau (en m^3.s^{-1}), ρ_{eau} la masse volumique de l'eau ρ_{eau}= 998,2 kg.m^{-3} à 20 °C [76].

Le rendement thermique peut être défini de la manière suivante :

$$R_{th} = 1 - \frac{P_{th}}{U.I} \qquad \text{(Équation 26)}$$

Avec R_{th} le rendement thermique (%)

La détermination de ce rendement par des mesures expérimentales permet de calculer une enthalpie moyenne disponible $\overline{h_0}$ en sortie de tuyère :

BY-NC-ND

$$\overline{h_0} = \frac{P - P_{th}}{\dot{m}_g} = \frac{R_{th}.U.I}{\dot{m}_g} \quad \text{(Équation 27)}$$

Avec $\overline{h_0}$ l'enthalpie massique moyenne disponible du jet de plasma (J.kg^{-1}), $\dot{m}_g$ le débit massique de gaz plasmagène (kg.s^{-1}).

Cette enthalpie moyenne représente l'énergie du gaz plasmagène dans une section en sortie de tuyère (z=0 mm). Elle va intervenir dans le transfert thermique vers le matériau en vol.

Le rendement thermique et l'enthalpie moyenne disponible nécessitent donc de connaître les pertes thermiques, la tension moyenne, l'intensité moyenne et le débit massique de gaz plasmagène. Les pertes thermiques sont calculées à partir de la chaleur transférée au circuit d'eau de refroidissement de la cathode, avec deux thermocouples connectés en amont et en aval du circuit d'eau. Un débitmètre à flotteur gradué est placé sur le circuit d'eau pour mesurer le débit et deux thermocouples (gainés type K) sont placés en amont et en aval de la cathode pour mesurer l'élévation de température.

II.4.3.2. Mesure du flux thermique

Le flux thermique est mesuré expérimentalement et calculé avec la relation approchée proposée dans les travaux de thèse de O. Tingaud [164]. À partir de la relation approchée de Carslaw et Jaeger [165] présentée dans l'Équation 28 :

$$\Delta T_i = \frac{2\varphi_s}{e}\sqrt{\frac{\delta t}{\pi}} \text{ ; avec : } e = \sqrt{k.\rho.C_p} \quad \text{(Équation 28)}$$

Avec ΔT_i l'élévation instantanée de température pendant un laps de temps δt, φ_s la densité de flux transmise par unité de surface ou flux thermique (en J.m^{-2}) e l'effusivité du matériau (en W$^{1/2}$.m$^{-1/2}$.K$^{-1/2}$). L'effusivité est proportionnelle à la conductivité thermique du cuivre $k = 390\, W.m^{-1}.k^{-1}$, la masse volumique du cuivre $\rho = 8960\, Kg.m^3$, la chaleur spécifique du cuivre $C_p = 385\, J.kg^{-1}.K^{-1}$.

Le flux thermique expérimental mesuré est alors défini par l'Équation 29 :

$$\varphi_s = \frac{\Delta T_i.\sqrt{k.\rho.C_p}}{2}\sqrt{\frac{\pi}{\delta t}} \quad \text{(Équation 29)}$$

Pour mesurer l'élévation de température pendant un laps de temps donné, un thermocouple est placé à 1 mm de la surface dans une pièce en cuivre suffisamment épaisse (cube de 30 mm de côté) pour considérer la surface comme semi infinie. Un passage à vitesse régulée est alors effectué et la valeur ΔT_i mesurée. La taille de la surface considérée est fixée à 50 mm², ce qui correspond à la section de la tuyère de 4 mm.

II.4.4. Dispositifs d'imagerie

Des photographies sont prises avec un appareil photographique reflex (D7100, Nikon, Japon). Le déclenchement n'est pas synchronisé avec le plasma et le temps d'ouverture est limité à plus de 125 µs. Un mode vidéo permet également de filmer à 24 images par seconde.

BY-NC-ND

Cela permet d'avoir un aperçu du jet plasma en termes de forme, de couleur et d'interaction avec le matériau injecté.

Une caméra CCD (Pixelfly, pco., Allemagne) donne un diagnostic résolu en temps grâce à un obturateur rapide. Elle est pilotée avec le logiciel Cameware (version 3.14, pco., Allemagne) qui permet un déclenchement grâce au pulse reçu sur la carte d'acquisition du PC. Le temps d'ouverture de la caméra peut être fixé entre 5 µs et 65 ms. Généralement un temps de 5-50 µs permet de capturer les évènements périodiques liés au mode Mosquito. Elle est composée d'une matrice CCD d'une résolution de 1392×1040. Un objectif (Infinity, Boulder, USA) est utilisé pour disposer d'un grandissement plus important.

Le pulse de déclenchement de la caméra CDD peut provenir d'une réplique des oscillations de la tension d'arc. Dans cette configuration, un laser pulsé (λ=801 nm) (HiWatch, Oseir, Finlande) peut alors lui être associé pour illuminer les gouttelettes en vol. Ce mode d'observation synchronisé avec le montage expérimental utilise le dispositif de synchronisation de l'éjection qui sera développé dans la Partie II.5.

La caméra CCD permet de mettre en évidence :

- Les bouffées de plasma générées par le mode Mosquito,
- La qualité de l'éjection des gouttelettes avec les têtes jet d'encre sans plasma,
- L'interaction plasma-gouttelette lors de la projection.

II.4.5. Spectroscopie optique d'émission (OES)

La spectroscopie d'émission optique (OES) est une technique de diagnostic non intrusive utilisée dans les procédés plasma. Elle permet de caractériser de manière qualitative, **la composition des espèces émissives du plasma et de mesurer sa température**. Les mesures OES sont effectuées en utilisant un spectromètre (IsoPlane 320, Princeton Instruments, USA) associé à une caméra CCD amplifiée (PIMAX4 1024i, Princeton Instruments, USA) à haute résolution (1024×1024 pixels, taille de pixel de 12,6 µm) incluant un intensificateur à obturation rapide (jusqu'à 3 ns). Un objectif UV (distance focale de 105 mm, ouverture f/4) est monté sur le spectromètre, ce qui procure un grandissement de -0,45. Le logiciel Lightfield (Princeton Instruments, USA) est utilisé pour piloter le dispositif et enregistrer les spectres. Le spectromètre a été étalonné en intensité grâce à une lampe à ruban de tungstène utilisée comme source d'étalonnage standard. Il est possible de déclencher la mesure sur un signal synchronisé avec l'éjection des gouttelettes, ce qui permet un diagnostic résolu en temps. Le schéma du spectromètre utilisé est présenté dans la Figure 52. Le dispositif est complété d'un filtre en amont afin de sélectionner les longueurs d'onde du rayonnement du plasma.

Les acquisitions sont contrôlées sur PC avec le logiciel LightField (version 4.5.2.1). Le logiciel permet de régler les paramètres suivants :

- Le nombre d'accumulations N_{acc}, le nombre de fois où le capteur est exposé.
- Le temps d'ouverture τ_{ouv}, le temps pendant lequel la lumière est détectée avant fermeture de l'obturateur.
- Le temps d'exposition τ_{exp}, qui est la durée entre le début et la fin de l'acquisition où le capteur est exposé : $\tau_{exp} = \tau_{ouv} \times N_{acc}$.
- Le gain G, le facteur d'amplification appliqué au signal.

BY-NC-ND

Le spectromètre utilisé est équipé de réseaux 300, 1200 et 2400 g.mm^{-1}. Le choix de ce réseau est déterminé par les rainures par millimètre. Il est important pour la résolution spectrale et pour définir la plage de longueur d'onde de la mesure spectrale. L'équation de grille est la suivante :

$$m\lambda = d(sin\alpha + sin\beta) \qquad \text{(Équation 30)}$$

Avec m l'ordre de la diffraction, d l'espacement des rainures, α l'angle avec lequel le faisceau de rayonnement arrive sur le réseau, β l'angle de la ligne spectrale.

Le principe de la mesure par spectroscopie d'émission optique est détaillé en Annexe 2. Ces mesures ont été réalisées dans le cadre du projet post-doctoral de F. Zoubian [152].

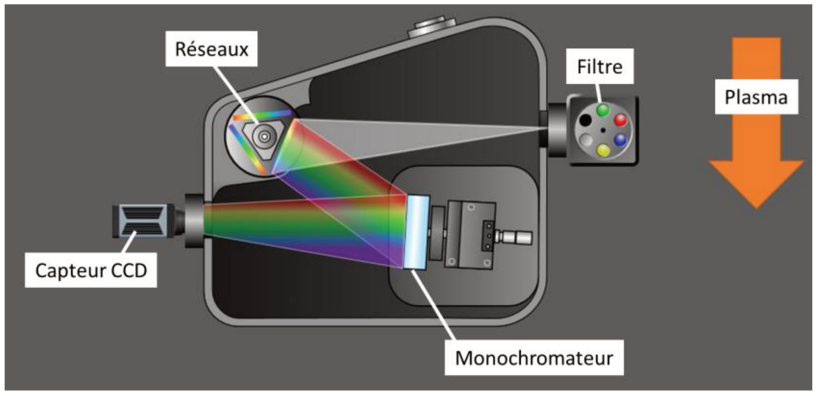


Figure 52 : Schéma du spectromètre d'émission utilisé. Le schéma est pris à partir du logiciel de pilotage.

II.4.6. Mesure de vitesse du plasma

Pour mesurer la vitesse du plasma sur l'axe géométrique de la torche, un montage optique basé sur celui de J. F. Coudert et al. a été utilisé [153, 154] et schématisé dans la Figure 53-gauche. Le principe est de mesurer le temps de vol des fluctuations lumineuses du plasma liées au mode Mosquito. L'image du plasma est focalisée sur une lentille de grandissement de 2, dans un plan où la lumière intégrée est captée au moyen de deux fibres optiques, de 100 µm de diamètre, reliées à 2 photomultiplicateurs. Avec une platine de déplacement de précision, la deuxième photodiode est espacée d'une distance connue Δz. Les signaux des photodiodes, illustrés dans la Figure 53-droite, sont ensuite enregistrés à l'aide d'un oscilloscope, avec l'échantillonnage adéquat. Un décalage temporel Δt (qui est une valeur moyenne) est mesuré entre les 2 courbes. Une vitesse moyenne spatiale peut alors être déterminée entre ces deux points en faisant le rapport $\frac{\Delta z}{\Delta t}$. La mesure de Δt est obtenue en calculant la fonction d'intercorrélation sous Labview. Cette fonction présente un maximum décalé par rapport à l'origine et permet de déterminer Δt.

La distance Δz est fixée à 2 mm. Des essais ont montré que cette valeur est le meilleur compromis entre :

- La qualité de la mesure. Plus l'écart est faible, plus la valeur sera locale. Au-delà de z=10 mm, l'atténuation de la fibre devient importante à cause du refroidissement du

BY-NC-ND

plasma moins émissif, conduisant à une augmentation de l'amplification du signal et du bruit résiduel.

- La précision de la mesure. Un écart trop faible rend le calcul de Δt, de l'ordre de quelques dizaines de microsecondes, difficile voire impossible. Cette précision est limitée par le bruit résiduel sur les fibres.

La précision de la mesure du retard temporel Δt dépend également de la fréquence d'échantillonnage de l'oscilloscope. Le nombre de points échantillonnés est fixé à N=10^6. Un compromis est fait entre la fréquence d'échantillonnage f_e et la durée de l'acquisition des signaux T, car $N = T.f_e$ [155]. La pertinence du calcul de la fonction d'intercorrélation, en particulier sur le maximum, dépend de T et la précision de la mesure du décalage Δt de f_e. f_e est fixé à 500 kHz et T à 0,2 s.

L'erreur est estimée à partir de Δ_{ech}, l'intervalle de temps d'échantillonnage de l'oscilloscope. En effet, le retard entre les fibres qui détermine la vitesse peut s'écrire : $\Delta t = n.\Delta_{ech} \pm \Delta_{ech}$. En réalité, il est difficile d'estimer l'erreur commise sur cette mesure de vitesse. En effet, il est parfois observé que l'axe du jet de plasma n'est pas aligné sur l'axe géométrique de la torche à cause de la dynamique de l'arc. Ce décalage peut occasionner une minoration de la mesure de vitesse. Par exemple, une mesure prise à une hauteur y=+2 mm montre une vitesse en moyenne inférieure de 9 m.s^{-1} par rapport à la vitesse maximale prise sur l'axe du jet.

Cette méthode optique basée sur la propagation des variations de luminosité du plasma présente comme avantage d'être non-intrusive et relativement simple à mettre en œuvre. Elle est aussi particulièrement bien adaptée au plasma pulsé qui présente une forte modulation du jet avec des bouffées de plasma émises à la fréquence du mode Mosquito.

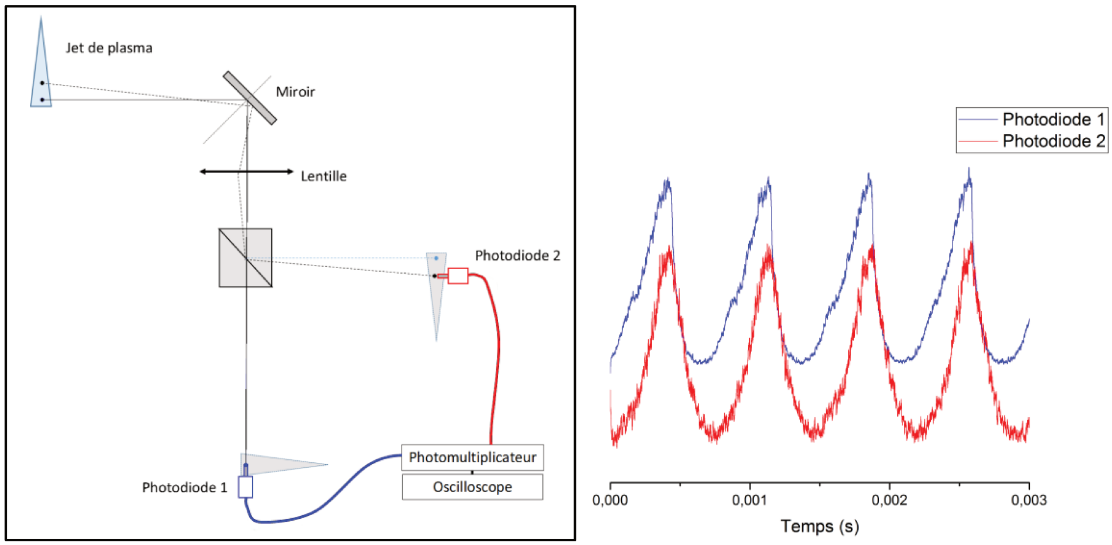


Figure 53 : À gauche, schéma du montage de la mesure de vitesse du plasma. À droite, exemple de mesure de vitesse avec les signaux des photodiodes (après filtrage par moyenne glissante). Δz=2mm, v_{moy}= 39 m.s^{-1}. Plasma Mosquito 25 A, débit d'azote : 1,9 slm, enthalpie spécifique moyenne : 16,5 MJ.kg^{-1}.

II.5. La synchronisation

Afin de synchroniser l'émission des gouttelettes avec le plasma et de réaliser des mesures résolues en temps pour l'imagerie et la spectroscopie, un dispositif a été développé

BY-NC-ND

de façon à générer des pulses TTL (Transistor-Transistor Logic) à partir des oscillations de la tension d'arc à la fréquence de 1,4 kHz (soit 700 µs). Le schéma de la Figure 54 représente l'ensemble du dispositif et celui de la Figure 55 le chronogramme de synchronisation associé.

La tension d'arc, comprise entre 40 et 100 V, est envoyée à un pont diviseur de tension puis au boîtier de synchronisation. Ce dernier est composé de différents éléments :

- Un filtre analogique passe-bas qui permet d'isoler la composante de Helmholtz du signal brut.
- Une unité de réglage du seuil qui permet de définir le niveau de déclenchement du signal TTL.
- Trois sorties, l'une d'entre elles génère le signal noté S_1 sur la Figure 54. Une sortie permet également de ne générer qu'un signal sur n périodes ($1 \leq n \leq 4$). Elle sera utilisée dans le cadre des mesures par spectroscopie pour suivre l'évolution de l'émission des espèces injectées.
- Une temporisation qui permet de retarder la génération du signal S_1 d'un délai δ_1.

Les signaux de déclenchement ainsi formés ont une largeur de 10 µs pour une hauteur de 5V. Différentes configurations de branchement sont possibles suivant l'objectif de la mesure. Par exemple, la spectroscopie peut être branchée sur une réplique du signal qui sort du boîtier de synchronisation pour faire les mesures résolues en temps.

Pour déclencher l'injection, les signaux sont envoyés à un boîtier de commande développé par la société Ceradrop. Il déclenche l'émission d'une gouttelette et peut également générer deux autres pulses, qui sont des répliques de S_1. À ces pulses, des retards supplémentaires peuvent être appliqués, notés respectivement δ_2 et δ_3. Ils sont utilisés pour le couplage de la caméra rapide et du laser pulsé. Cependant, ces pulses sont limités à une fréquence de 10 Hz. La caméra rapide possède un temps de réponse d'environ 14 µs alors que celui du laser est négligeable (36 ns). Pour pallier à cela, un retard de 14 µs sera systématiquement appliqué sur le pulse de sollicitation envoyé au laser.

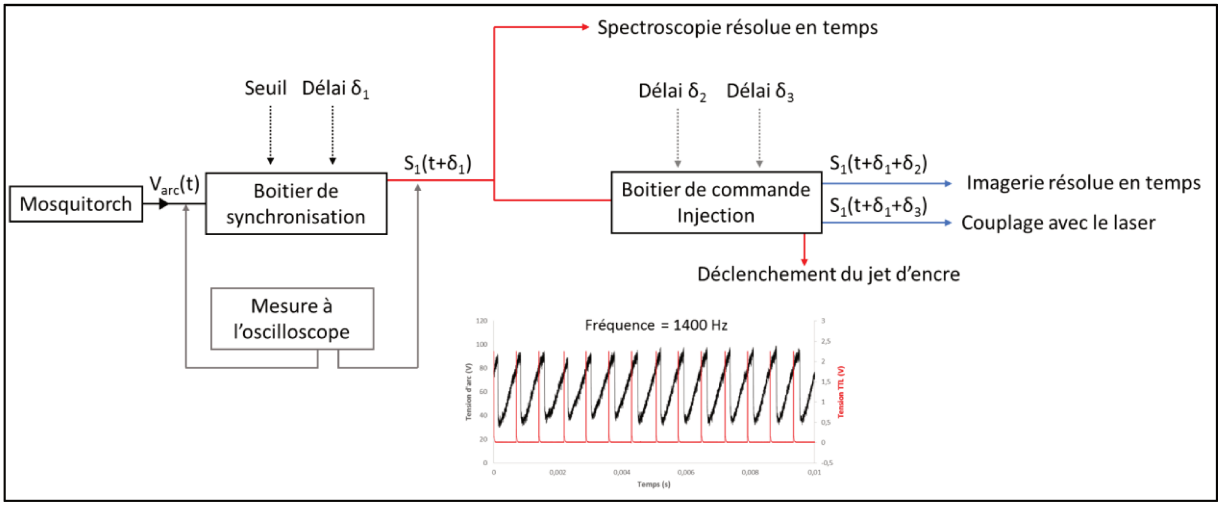


Figure 54 : Schéma du système de synchronisation du montage.

BY-NC-ND

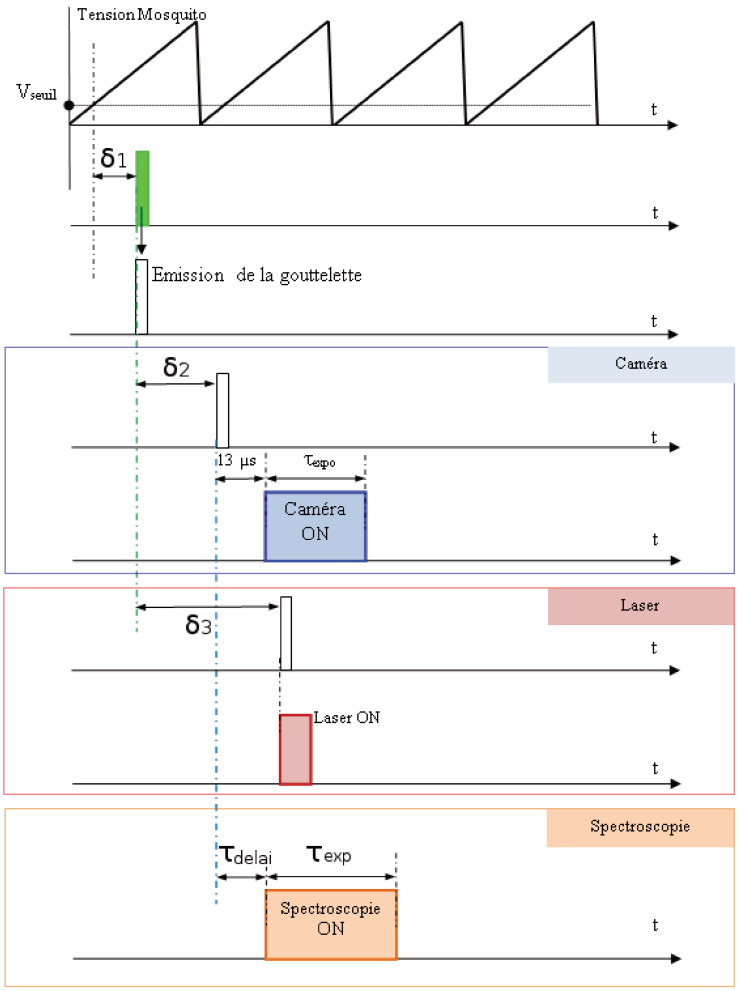


Figure 55 : Chronogramme de synchronisation de chaque élément du dispositif d'injection synchronisée.

II.6. Réalisation des dépôts

II.6.1. Le porte-substrat

Le dispositif de porte-substrat utilisé dans les travaux antérieurs de l'équipe était mis en rotation et interceptait le plasma à intervalles réguliers sans contrôle de la température ni préchauffage. Il était possible de jouer sur le temps d'interception en modifiant la vitesse mais pas sur le temps de dépôt effectif puisque le rapport longueur du substrat / périmètre de la roue était constant. La taille des substrats était limitée à des carrés de 25 mm de côté et 1,5 mm d'épaisseur. Un nouveau dispositif de porte substrat a donc été développé, comme illustré dans la Figure 56. Il est constitué de différents éléments :

- Un axe linéaire positionné perpendiculairement à l'axe de la torche pour effectuer des passages devant celle-ci.
- Une plaque chauffante pour préchauffer le substrat et réguler la température.
- Un système de fixation des échantillons.
- Un thermocouple pour mesurer la température des substrats.

BY-NC-ND

❖ Un système de refroidissement à l'air comprimé ou à l'argon pour refroidir les substrats à la fin du tir.

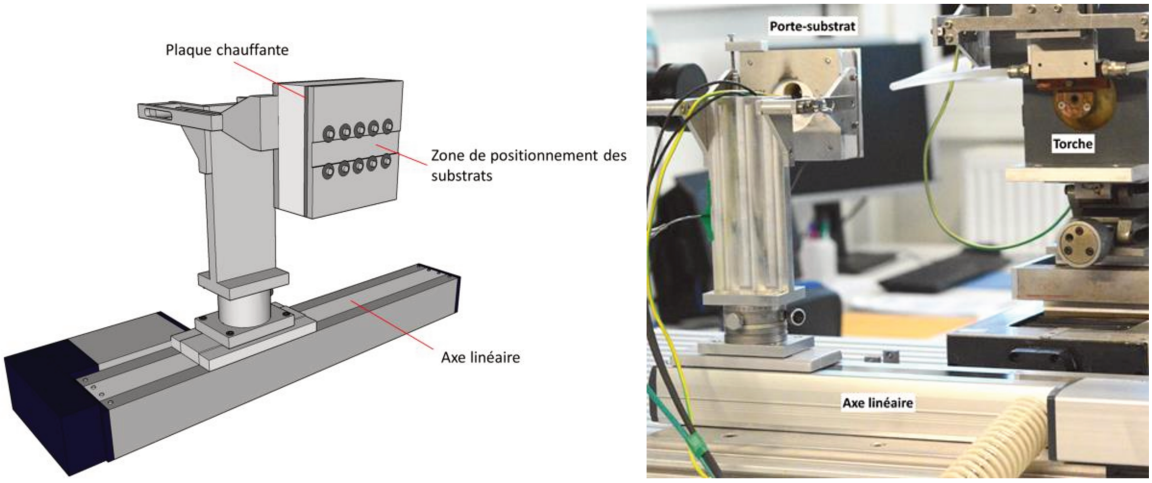


Figure 56 : Schéma du porte-substrat (à gauche), photo du montage (à droite).

L'axe linéaire automatisé (Robo Cylinder, Rosier Mecatronique, France) permet un mouvement de translation du porte-substrat fixé sur le bras de l'axe, devant la torche. Il peut atteindre une vitesse maximale avec charge de 700 $mm.s^{-1}$ pour une course de 400 mm. Il est commandé par ordinateur avec un logiciel dédié (PC Interface Software for RC V9.08) qui permet de contrôler : la position initiale et finale, la vitesse, l'accélération et la décélération. Il est aussi possible de visualiser la vitesse du bras en temps réel. La durée d'interception des substrats, imposée par la vitesse et le temps effectif de dépôt fixé par la longueur de la course, peut être contrôlée avec précision.

Le dispositif de résistance chauffante (Acim Jouanin, France) est positionné à l'arrière du porte-substrat. Il se présente sous la forme d'une plaque de 80×80 mm qui peut chauffer jusqu'à 400°C. Un thermocouple (gainé, de type K) est logé dans le porte-substrat à 1 mm de la surface de contact avec les substrats. Il permet de mesurer et de réguler le chauffage. Sans plasma, la vitesse de chauffage est de 57°C par minute.

Avec plasma, une source de chaleur supplémentaire est apportée. Différents tests ont montré qu'en adaptant la vitesse de passage et la longueur de course de l'axe, la plaque se régule au bout de quelques minutes, garantissant un contrôle de la température. La température du substrat est suivie et enregistrée via un multimètre connecté à une carte d'acquisition (GPIB, National Instruments, USA) pour être traitée sur un PC via le logiciel Labview.

Le système de fixation permet d'aligner et de plaquer 5 substrats carrés de 15 mm de côté. Afin de pouvoir refroidir rapidement les substrats par convection, un jet d'air comprimé ou d'argon a été rajouté sur le banc de tir à côté de la torche. Lorsque le tir est terminé, il permet de réduire de 30°C par minute la température des substrats contre 9°C par minute sans soufflage.

II.6.2. Régulation de la température et du mode déplacement du porte-substrat

Les conditions de fonctionnement du porte-substrat ont été fixées : la température de régulation du préchauffage, la vitesse et la longueur de la course de l'axe linéaire.

BY-NC-ND

Dans la littérature des procédés SPS/SPPS des préchauffages autour de 300 à 500 °C (voir Tableau 2 et Tableau 3) sont relevés suivant l'application visée. Ils permettent à la fois de contrôler les mécanismes de croissance avec un chauffage régulé et de favoriser l'étalement des lamelles avec des particules fondues. La température a été fixée à 400 °C, ce qui correspond à la température maximale de préchauffage disponible avec la plaque chauffante.

Concernant le choix de la vitesse, la littérature en SPS/SPPS montre que les dépôts optimaux sont obtenus pour des vitesses voisines de 400 mm.s^{-1} [60, 156, 157, 158].

Des tests de régulation en température ont été réalisés avec le porte-substrat et la torche en fonctionnement. La Figure 57-gauche représente la température mesurée pour une consigne de 400 °C à différentes vitesses de passage sur un temps de 5 minutes. Une vitesse de 200 mm.s^{-1} entraîne une élévation de température importante, supérieure à 25 °C, la plaque n'arrivant plus à réguler l'apport de chaleur du plasma. Une vitesse de 400 mm.s^{-1} est donc retenue. Elle n'entraîne qu'une faible élévation de température inférieure à 10 °C sur des temps de fonctionnement significativement longs, ce qui paraît acceptable (variation de 2,5%).

La longueur de course du porte-substrat est un paramètre qui n'est généralement pas précisé dans la littérature. Cette longueur doit être un compromis entre le refroidissement et le temps de dépôt effectif afin de déposer le plus possible sans avoir une élévation de température trop importante. La Figure 57-droite représente différentes longueurs de course testées pour une consigne de 400 °C et une vitesse de 400 mm.s^{-1}. La valeur minimale, 150 mm, représente la limite technique du dispositif, la longueur du porte-substrat étant d'environ 145 mm.

Le temps effectif de dépôt est défini selon l'Équation 31. Il s'agit du temps réel où le substrat passe devant la torche. Avec une course de 150 mm, pour 10 min de projection, t_{eff} =16 s.

$$t_{eff} = \frac{\emptyset_p}{l}.t \qquad \text{(Équation 31)}$$

Avec t_{eff} le temps effectif (en s), $\emptyset_p$ le diamètre du spot du jet de plasma (4 mm), l la longueur de la course du porte-substrat (en mm), t le temps total de projection (s).

La longueur de 150 mm a été retenue. En effet, seule une faible élévation de température est observée sur un temps de 5 min, inférieure à 10 °C, ce qui paraît acceptable. La réduction de la longueur de course augmente le temps de dépôt effectif. La Figure 58 représente une estimation du temps de dépôt effectif en fonction de la longueur de course. L'augmenter de 150 mm à 270 mm ne montre qu'un écart de 4,5 °C pour une perte du temps de dépôt effectif importante (passant de 16 s à 9 s).

BY-NC-ND

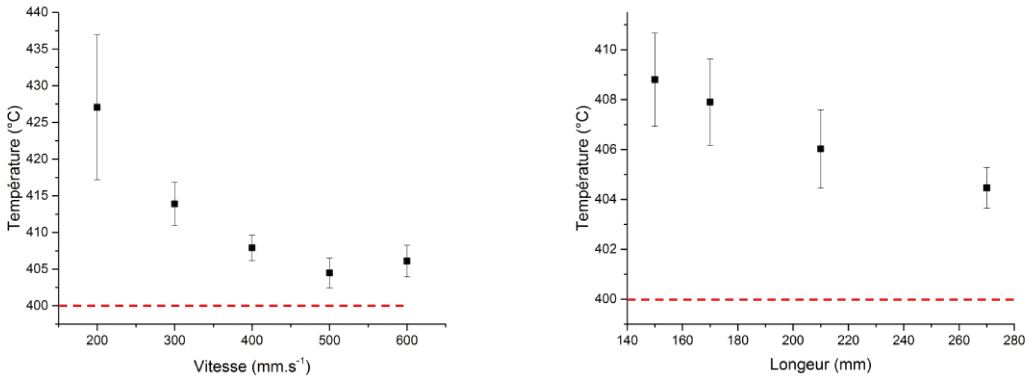


Figure 57 : À gauche, température mesurée en fonction de la vitesse de passage (consigne 400°C, longueur 210 mm). À droite, température mesurée en fonction de la longueur de course (consigne 400°C, vitesse 400 mm.s^{-1}). Distance torche-substrat : 35 mm, temps de fonctionnement : 5 min.

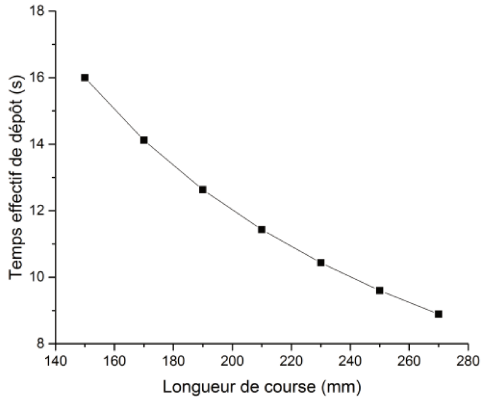


Figure 58 : Temps effectif de dépôt (en s) pour 10 minutes de projection en fonction de la longueur de la course du porte-substrat.

Les paramètres optimisés du porte-substrat retenu sont récapitulés dans le Tableau 12.

Température de préchauffage et de régulation	Vitesse du porte-substrat	Longueur de course du porte-substrat	Temps effectif de dépôt
400°C	400 mm.s^{-1}	150 mm	16 s

Tableau 12 : Paramètres optimisés du porte-substrat retenus pour la réalisation des dépôts.

II.6.3. Préparation des substrats

Différents types de substrats, capables de se fixer sur le dispositif précédemment décrit, ont été utilisés dans le cadre de cette étude. Les **substrats en inox** ont été polis manuellement par abrasion avec une polisseuse (Powerpro 4000, Buehler, Suisse), afin d'avoir une surface poli miroir plane et sans rayure pour ne pas nuire à l'observation microscopique de la structure du dépôt. Différents papiers de SiC lubrifiés à l'eau sont utilisés, ainsi qu'une suspension d'alumine de granulométrie contrôlée de 3 µm (environ 4 minutes pour chaque taille de grains abrasifs). Avant projection, tous les substrats sont nettoyés avec un mélange éthanol-acétone mis dans un bain à ultrasons (S15, Elma Ultrasonic, Allemagne)

BY-NC-ND

pendant environ 10 min afin d'éliminer d'éventuels contaminants sur la surface. Ils sont ensuite placés avec précaution sur le porte-substrat avec des gants et une pince pour éviter une pollution organique.

Les **substrats de type wafer en silicium** ont subi un traitement plus important. La surface de silicium est fortement réactive avec l'air ambiant et il est difficile de maintenir un état de surface propre. La contamination par une couche d'oxyde peut modifier l'adhérence du dépôt en jouant sur les propriétés d'interfaces avec le substrat, surtout dans le cadre de liaisons chimiques. En se basant sur la méthode RCA (Radio Company of America) [159, 160] une désoxydation avec de l'acide fluorhydrique (HF) est réalisée afin d'éliminer l'oxyde superficiel.

II.6.4. Techniques de caractérisation des dépôts

Afin de caractériser les dépôts obtenus en termes de morphologie et de composition chimique, différentes techniques disponibles à la plate-forme de caractérisation Carmalim de l'Université de Limoges ont été utilisées. Elles sont détaillées dans l'Annexe 1.

La morphologie de surface est déterminée par microscopie électronique à balayage (MEB) pour les forts grossissements (environ ×100 à ×100 000). Les MEB utilisés sont couplés avec un détecteur EDS (energy dispersive X-ray spectrometry) qui permet une analyse élémentaire qualitative et semi-quantitative des dépôts. Elle permet notamment de déterminer la présence d'azote et le ratio aluminium / magnésium dans le cas de dépôts à partir de la solution mixte de sels. Un microscope interférométrique est utilisé afin de déterminer l'épaisseur moyenne des dépôts en calculant la différence de hauteur entre le substrat et la surface du dépôt.

D'autres techniques sont utilisées pour caractériser la composition et les propriétés des dépôts. La diffraction des rayons X (DRX) permet de déterminer la nature des phases cristallines en présence. Elle est complétée par la microscopie électronique à transmission (MET) qui permet de donner localement la nature cristalline ou amorphe des grains et de réaliser de l'imagerie haute résolution à une échelle nanométrique. La spectrométrie photoélectronique X (XPS) caractérise les énergies de liaison en surface, ce qui permet de déterminer la composition chimique. La mesure BET (théorie Brunauer, Emmet et Teller) permet de mesurer la surface spécifique du matériau déposé (en $m^2.g^{-1}$). Ces techniques permettent de donner des informations sur la morphologie, la nature chimique, le degré de cristallisation et l'épaisseur des dépôts. L'ensemble des techniques utilisées est récapitulé dans le Tableau 13.

BY-NC-ND

Appareil	Information	Modèle	Technique destructrice
MEB	Morphologie de surface et coupe transverse à fort grossissement, contraste chimique	MEB-FEG 7400F (Jeol, Japon) JSM-IT300 (Jeol, Japon)	Oui (métallisation de la surface)
EDS	Analyse élémentaire qualitative et semi-quantitative	Quanta (FEI, USA)	Non
Microscope interférométrique	Relief et épaisseur du dépôt	Prototype (Fogale nanotech, France)	Oui (métallisation de la surface et rayure du dépôt)
DRX	Structure cristalline globale	D8 Advance (BRUKER, Allemagne)	Non
MET	Structure cristalline locale	JEOL2010 (Jeol, Japon)	Oui
XPS	Composition chimique des surfaces	Axis Ultra (KRATOS, UK)	Non
BET	Surface spécifique	ASAP 2020 (Micromeritics, USA)	Oui

Tableau 13 : Techniques de caractérisation des dépôts.

Le prochain chapitre propose de répondre à la première problématique de la démarche expérimentale, à savoir l'optimisation du jet de plasma pulsé, pour définir les paramètres opératoires optimaux afin d'injecter le matériau avec la meilleure régularité et le meilleur traitement possible.

BY-NC-ND

Ce troisième chapitre s'intéresse au comportement de l'arc en mode pulsé et à ses instabilités.

Il propose de définir les paramètres opératoires qui permettent l'obtention d'un jet pulsé stable, c'est-à-dire aux propriétés modulées de manière reproductible dans le temps.

L'objectif de ce chapitre est double, d'une part (i) définir l'influence des paramètres opératoires de la torche sur le mode pulsé généré et d'autre part, (ii) améliorer la connaissance de ce mode de résonance original.

Une première partie se focalise sur les propriétés moyennées de la torche (tension d'arc, rendement, enthalpie).

La deuxième partie étudie l'influence de la fréquence et de l'amplitude de la modulation du courant sur le mode pulsé.

La troisième partie propose une caractérisation de la torche résolue en temps afin de comprendre notamment l'influence du courant sur le réamorçage de l'arc.

La quatrième et dernière partie est un récapitulatif pour avoir une vue d'ensemble du mode pulsé. Une mesure du champ électrique est également réalisée. Un modèle analytique est présenté afin de modéliser l'évolution temporelle des propriétés de la torche.

III.1. Caractérisation statique du mode pulsé

III.1.1. Vers la modulation du courant d'arc

Comme évoqué précédemment, au cours des travaux antérieurs de l'équipe, le fonctionnement en mode pulsé Mosquito avait utilisé un courant continu constant et une source de courant régulée fonctionnant autour de 10-15 A (source Elektrostat). Le mode Mosquito était stable sur plusieurs minutes cependant des ruptures étaient observées, limitant la durée de projection des systèmes liquides. **La modulation du courant est proposée (source Micronics), afin de prolonger la durée de fonctionnement pour qu'elle soit compatible avec l'élaboration de dépôts**. Une valeur de 1,4 kHz est choisie, proche de la fréquence naturelle de la torche définie lorsque la modulation du courant est nulle.

Il est probable qu'une modulation du courant puisse affecter les propriétés de la colonne en discutant de l'Équation 32 de conservation du courant. Cette équation montre qu'une modulation temporelle du courant d'arc peut affecter à la fois le champ électrique et le rayon de l'arc [73].

$$I = 2\pi E(z,t)\int_0^{r_{arc}} \sigma(r,z,t) r.dr \qquad \text{(Équation 32)}$$

Avec $E(z,t)$ le champ électrique dans la colonne arc, σ la conductivité électrique et r_{arc} le rayon de l'arc électrique.

Le rayon d'arc résulte du bilan énergétique le long de la colonne d'arc et dépend de la conduction thermique radiale. Sa dépendance temporelle sera donc liée à la propagation de la chaleur radiale dont le temps caractéristique sera estimé dans le prochain paragraphe.

BY-NC-ND

La modulation du courant pourrait affecter le réamorçage de l'arc pour deux raisons :

- L'Équation 12 montre que la diminution de l'épaisseur de la couche limite $e_{CL}(z)$ favorise le réamorçage de l'arc. Cela peut se produire si le rayon de l'arc augmente en raison de l'augmentation du courant.
- L'Équation 17 montre également que la chute de tension à travers la couche froide V_{CL} peut augmenter si $V_C(z_i)$ diminue. Cela impliquerait un changement non uniforme du champ électrique le long de la colonne arc. Cette hypothèse n'est pas évidente, mais il convient de mentionner que F. A. Salyanov a supposé l'existence des ondes longitudinales du champ électrique lors de la modulation du courant d'arc [161].

Il n'a pas été relevé dans la littérature de modulation d'un courant DC sur une torche plasma conventionnelle ou d'étude de la variation temporelle du courant. Une technique analogue est utilisée par S. Kriner et al. [162] qui appliquent une modulation du courant dans un procédé par fil arc (wire arc). Le procédé de formation des particules émises à partir des électrodes sacrificielles, est alors mieux maitrisé.

Une nouvelle source capable de délivrer un courant continu modulé a donc été utilisée (Micronics). La comparaison des caractéristiques de la torche avec l'ancienne source (Elektrostat) est illustrée dans la Figure 59. Elle montre une continuité dans les propriétés statiques mesurées avec les mêmes tendances. Le changement de source n'affectera donc pas les résultats antérieurs obtenus avec la source Elektrostat.

BY-NC-ND

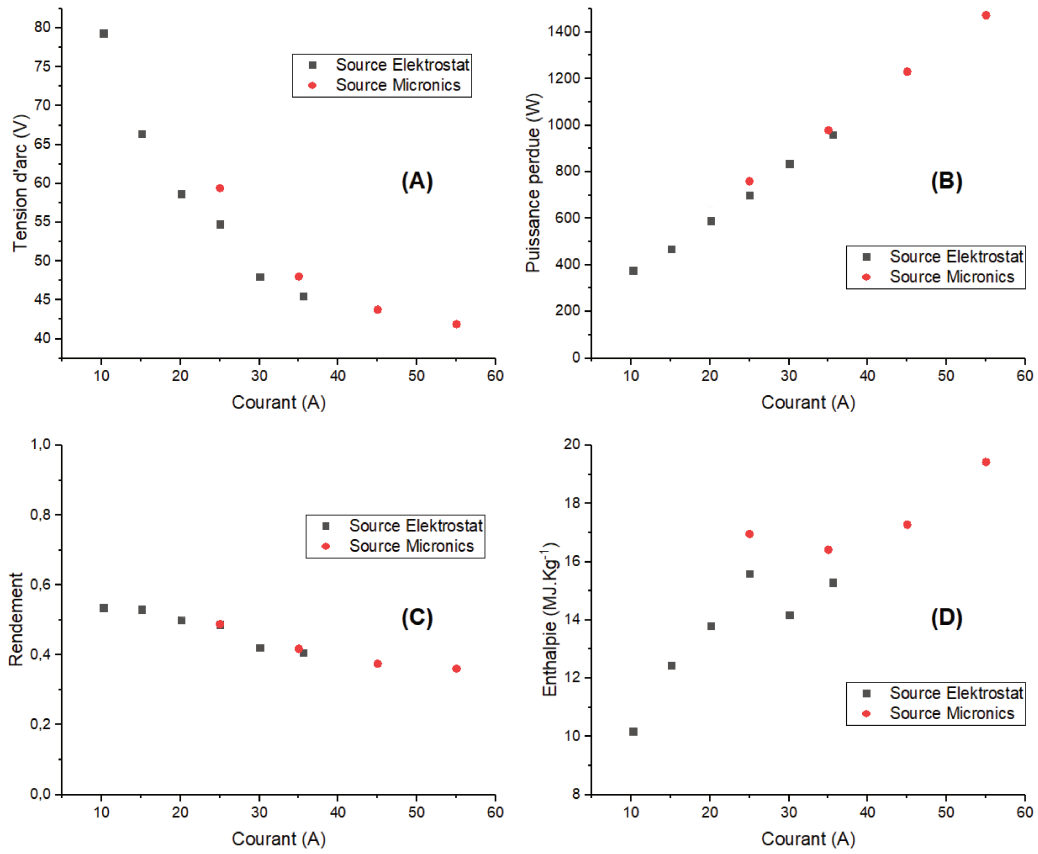


Figure 59 : Comparaison des caractéristiques de la torche avec les sources de courant régulées Elektrostat et Micronics : (A) tension d'arc, (B) pertes, (C) rendement et (D) enthalpie en fonction du courant. Gain de modulation nul.

En délivrant un courant continu avec la source Elektrostat, une faible modulation sinusoïdale du courant est observée (Figure 60). Le courant augmente après la chute de tension liée au réamorçage de l'arc. Le maximum de courant est atteint en moyenne à 268 µs après le réamorçage. Il diminue alors que la tension d'arc continue d'augmenter pour atteindre sa valeur minimale juste avant le réamorçage. **Il s'agit vraisemblablement d'une signature de la torche et du mode Mosquito**. En effet, des mesures sans plasma ont été réalisées en reliant la source à une résistance équivalente. Elles ont montré l'absence de modulation du courant avec uniquement de faibles variations de 0,45 A en moyenne sur des échelles de l'ordre de la microseconde, attribuées au bruit de la source.

Avec la source de courant stationnaire, la valeur de $\frac{\Delta i}{\bar{\imath}}$ est égale à 0,16. L'utilisation de la source Micronics va permettre d'imposer des amplitudes de modulation plus importantes avec une valeur de $\frac{\Delta i}{\bar{\imath}}$ égale à 0,62 presque 4 fois supérieure au courant stationnaire.

BY-NC-ND

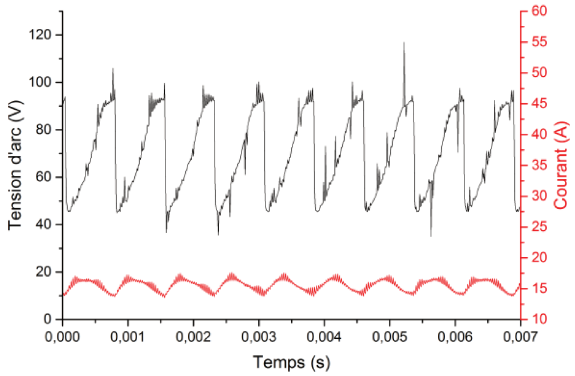


Figure 60 : Signal de tension d'arc et de tension avec la torche en mode pulsé à 15 A avec la source Elektrostat. Débit d'azote : 2 slm, enthalpie moyenne : 11±1 MJ.kg^{-1}, puissance : 1,1 kW.

III.1.2. Compatibilité avec le temps de transfert thermique

L'énergie injectée sous la forme d'un courant modulé est dissipée par effet Joule et convertie en énergie thermique. Celle-ci est transportée au sein du plasma essentiellement par conduction thermique. L'arc perd aussi de l'énergie par rayonnement durant un processus très rapide, mais la perte reste faible par rapport aux pertes par conduction thermique.

La diffusivité thermique α (m².s^{-1}) est évaluée à partir de l'Équation 33 :

$$\alpha = \frac{\kappa}{\rho C_p} \qquad \text{(Équation 33)}$$

Avec κ la conductivité thermique (W.m^{-1}.K^{-1}), ρ la densité (kg/m^3) et C_p la densité de chaleur spécifique du plasma d'azote (J.kg^{-1}.K^{-1}).

Ces données sont dépendantes de la température et le plasma est le siège d'importants gradients de température à l'intérieur de la torche. L'évaluation sera donc faite pour des températures allant de 9000 à 12000 K.

Soit τ_{th} le temps caractéristique de transfert thermique et f_{th} la fréquence caractéristique telle que $f_{th} = 1/\tau_{th}$, la diffusivité thermique peut s'écrire selon l'Équation 34 :

$$\alpha = \frac{r^2}{\tau_{th}} = r^2 f_{th} \qquad \text{(Équation 34)}$$

Avec r le rayon de l'arc, qui est supposé être de l'ordre de 1 mm.

Le Tableau 14 rassemble les résultats obtenus en considérant un rayon d'arc de 1 mm. Cette évaluation montre que $f_{th} \gg f_0$, donc l'arc suivra les variations de courant imposées à la fréquence f_0. Pour un rayon de 2 mm, f_{th} est divisée par 4 mais reste supérieure à 2 kHz. **Le rayon de l'arc pourra s'adapter aux variations de courant et suivre ses modulations**, à condition que le diamètre de la tuyère soit suffisamment grand.

BY-NC-ND

T(K)	ρ (kg/m^3)	C_p (J.kg^{-1}.K^{-1})	κ (W.m^{-1}.K^{-1})	α (m^2/s)	r (mm)	f_{th} (Hz)
9000	1,92x10^{-2}	5,55x10^3	1,655	0,0155	1	15500
10000	1,673x10^{-2}	5,41 x10^3	1,675	0,0185	1	18500
12000	1,267x10^{-2}	1,2 x10^4	3,063	0,020	1	20000

Tableau 14 : Évaluation de la fréquence de transfert thermique de l'arc. Données prises à partir de M. Boulos et al. [73].

III.1.3. Étude en fonction du courant

Dans un premier temps une caractérisation statique de la torche en mode pulsé a été réalisée sans modulation du courant. Les valeurs ont été explorées jusqu'au courant maximal I_{max} compatible avec le fonctionnement de la torche. La Figure 61 présente l'évolution de la tension d'arc moyenne (à gauche) et les pertes thermiques en fonction du courant (à droite). La tension d'arc décroit avec le courant passant de 74 à 55 V entre 25 et 55 A.

Les pertes augmentent linéairement avec l'augmentation du courant. La pente mesurée est homogène à une tension et représente la tension thermique V_{th} estimée à 28 V. Cette tension thermique permet de déterminer la tension utile :

$$V_{utile} = V_{arc} - V_{th} \qquad \text{(Équation 35)}$$

La Figure 62 représente le rendement thermique (à gauche) et l'enthalpie (à droite) en fonction du courant. Le rendement thermique peut s'exprimer selon la tension d'arc :

$$\eta = 1 - \frac{V_{th}}{V_{arc}} \qquad \text{(Équation 36)}$$

Il diminue quand le courant augmente car la tension d'arc baisse alors que V_{th} reste constant. Sa valeur évolue de 55 à 36 % entre 20 et 55 A.

L'enthalpie, calculée à partir de la relation $h_0 = \eta \frac{VI}{\dot{m}g}$, augmente malgré la diminution du rendement thermique car elle est aussi proportionnelle au courant. Elle passe environ de 16 MJ.kg^{-1} à 19 MJ.kg^{-1}.

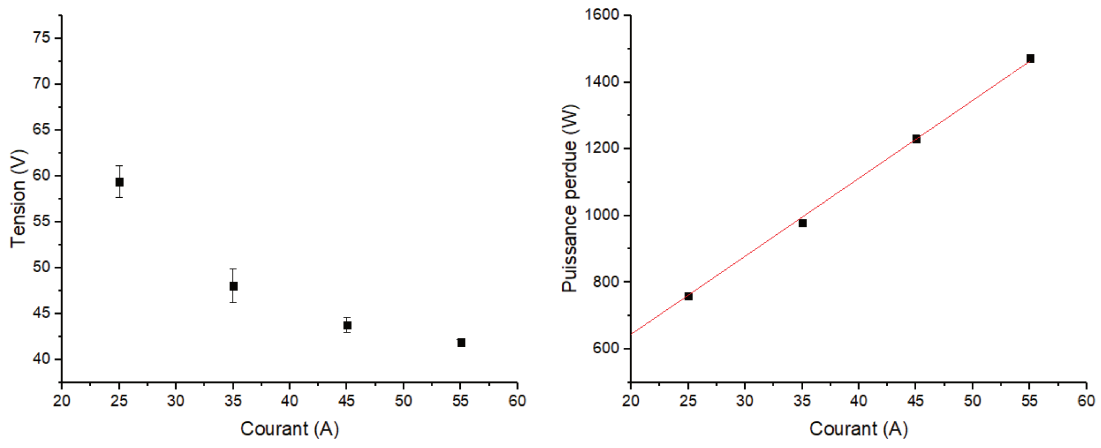


Figure 61 : Tension d'arc moyenne en fonction du courant (à gauche) et pertes thermiques en fonction du courant (à droite).

BY-NC-ND

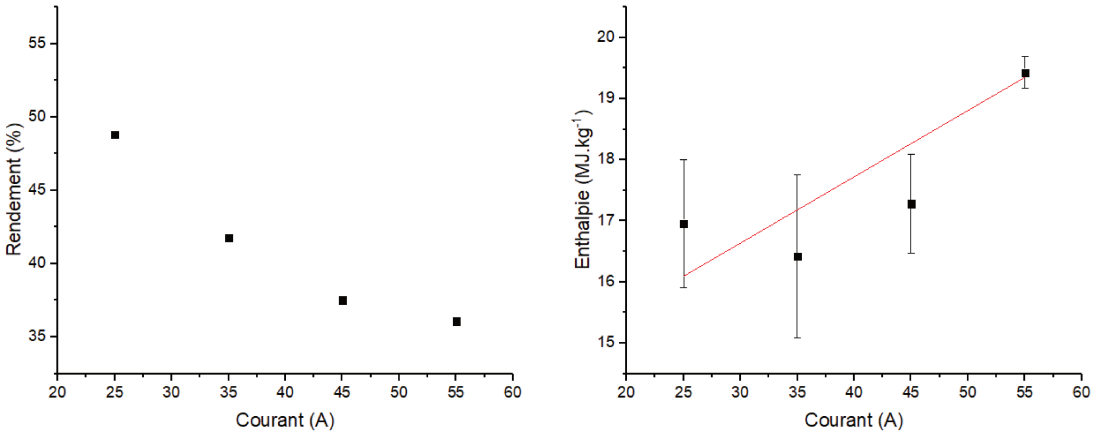


Figure 62 : Rendement thermique en fonction du courant (à gauche) et enthalpie en fonction du courant (à droite).

Dans la littérature, ces mesures sur des torches conventionnelles montrent des tendances similaires [163]. Lorsque le courant croît, le rayon électrique de la colonne d'arc augmente, ce qui entraîne une diminution de la résistance électrique de l'arc.

Cet effet s'accompagne d'une décroissance du champ électrique et donc de la tension. Dans les gammes de courant mesurées, il n'est pas observé d'augmentation de la tension qui signifierait une constriction de l'arc, conditionnée par la taille de la tuyère.

III.2. Influence de la source de courant DC

III.2.1. Influence de la fréquence de modulation du courant

III.2.1.1. Signaux de courant

L'influence de la fréquence de modulation du courant a été étudiée en fonctionnement pulsé (paramètres opératoires dans le Tableau 8). Différentes fréquences disponibles avec la source ont été testées (entre 1000 et 1800 Hz). Le courant moyen appliqué est de 25 A. Le gain est fixé pour chaque fréquence afin d'avoir une amplitude de modulation d'environ 20 A et d'être dans des conditions opératoires comparables.

Le mode pulsé est plus ou moins bien conservé pour les fréquences explorées. **De manière qualitative, une reproductibilité accrue est nettement observée par rapport au mode pulsé à 15 A sans modulation du courant.** Des exemples de signaux de tension d'arc et de courant associés sont présentés dans la Figure 63. Ces signaux ont parfois des formes en double dent avec deux réamorçages.

Le courant montre une discontinuité de son allure sinusoïdale qui coïncide avec la chute de tension lors du réamorçage de l'arc. Il est au minimum lorsque la tension est élevée et atteint son maximum lorsque la tension est faible avec un décalage entre les deux. À ce stade, il est difficile de dissocier les phénomènes qui relèvent du déplacement du pied d'arc sur l'anode et de l'évolution du rayon de l'arc causée par l'augmentation du courant. Cependant, ces signaux confirment que la modulation du courant suit la même périodicité que la tension. Ceci montre l'interdépendance de ces deux paramètres.

BY-NC-ND

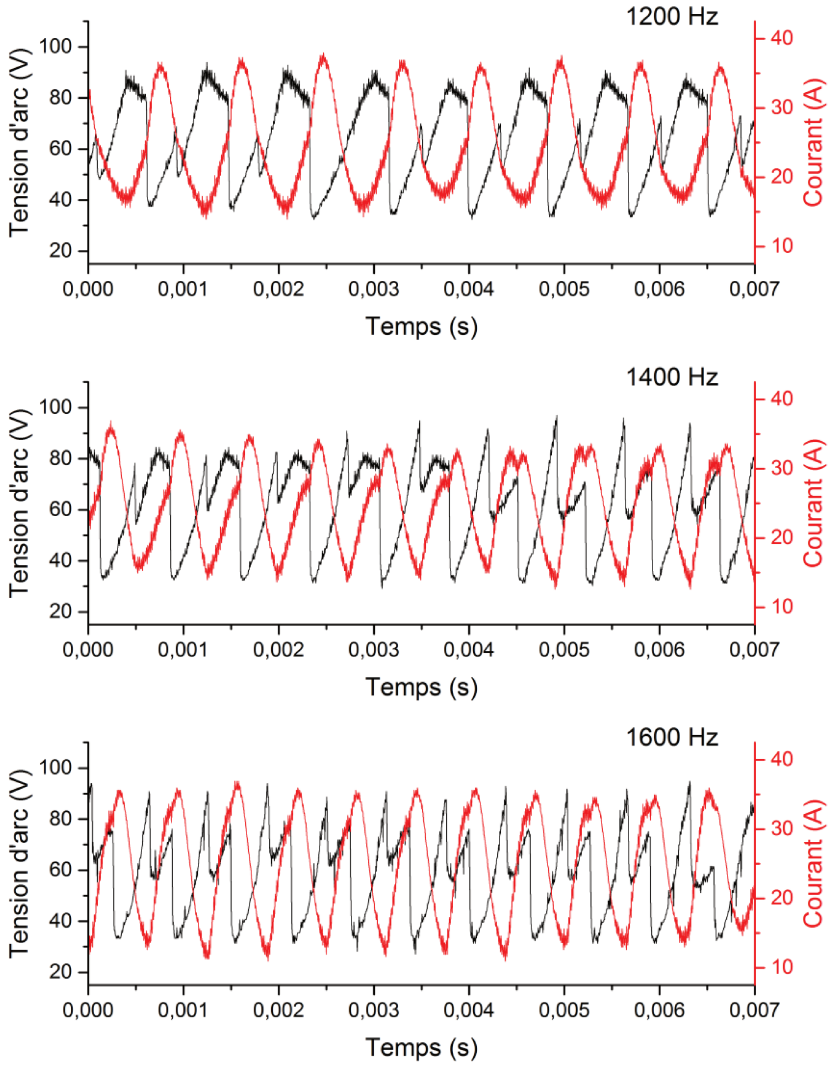


Figure 63 : Signaux de tension d'arc et courant associé pour un fonctionnement en mode pulsé avec une modulation du courant à 1200, 1400 et 1600 Hz.

Le diagnostic de ces signaux ainsi que les bilans thermiques sont présentés dans la Figure 64. La tension moyenne diminue de manière non négligeable en fonction de la fréquence du courant, passant de 68 V à un minimum voisin de 58 V atteint vers 1400 et 1500 Hz et elle augmente à plus haute fréquence.

Les pertes thermiques et l'enthalpie moyenne suivent une tendance similaire à la tension, ce qui est cohérent puisque le courant moyen appliqué ne varie pas. L'enthalpie et les pertes moyennes dépendent donc de la variation de la tension moyenne.

BY-NC-ND

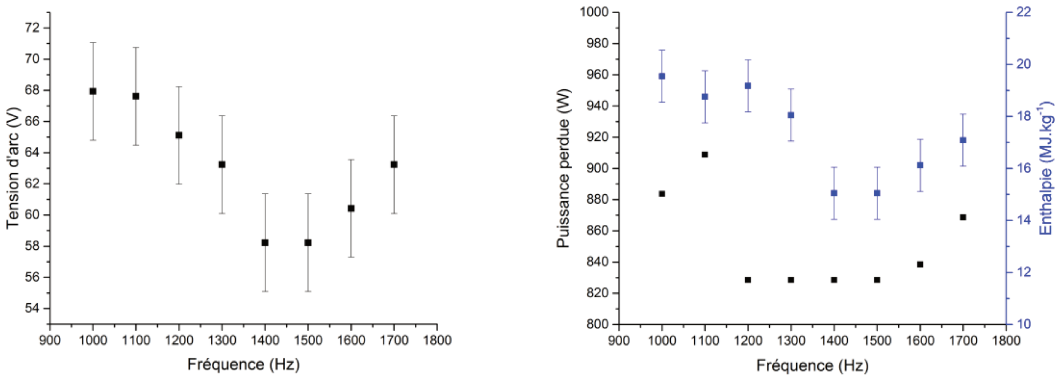


Figure 64 : Tension d'arc moyenne (à gauche) en fonction de la fréquence du courant. Pertes et enthalpie moyenne en fonction de la fréquence du courant (à droite).

Les pertes diminuent car la puissance électrique diminue à cause de la baisse de tension, comme présenté dans la Figure 65.

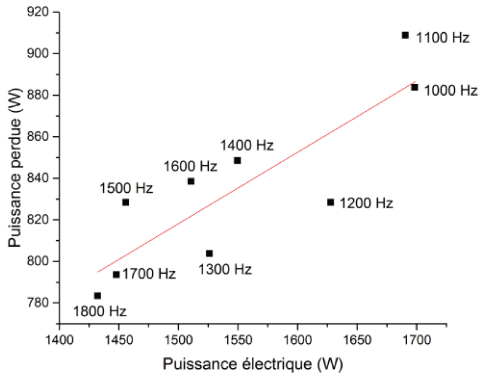


Figure 65 : Pertes thermiques en fonction de la puissance électrique.

Le rendement thermique mesuré en fonction de la fréquence de modulation du courant reste relativement constant autour de 0,45 (voir Figure 66).

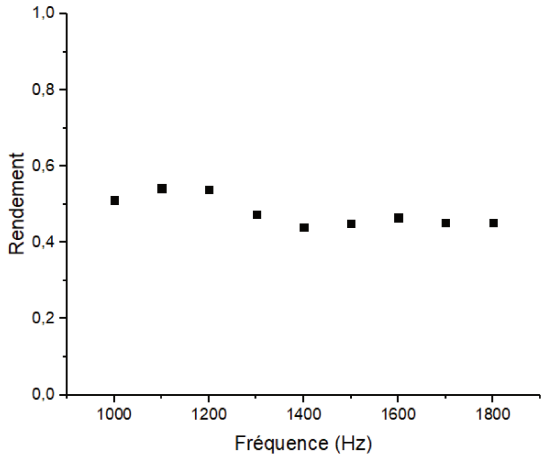


Figure 66 : Rendement thermique en fonction de la fréquence de modulation du courant.

BY-NC-ND

Les minima et les maxima (voir Figure 67) de tension diminuent légèrement autour de 1500 Hz tandis que l'amplitude moyenne reste constante. Il s'agit de valeurs moyennes qui ne rendent pas compte de la distribution des valeurs.

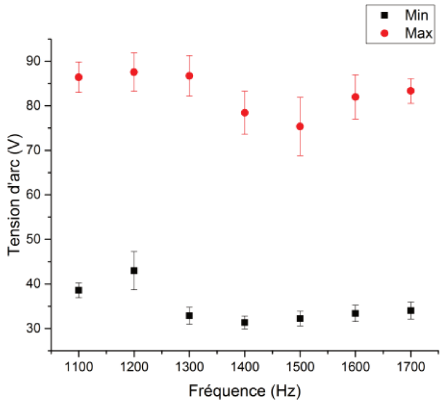


Figure 67 : Minima moyens et maxima moyens de tension d'arc en fonction de la fréquence du courant. Temps d'acquisition 2s (50 kHz).

Afin d'avoir la distribution des minima et des maxima, une représentation en histogramme est réalisée pour 3 fréquences de courant (1200, 1400 et 1600 Hz) dans la Figure 68. La distribution est parfois bimodale. À 1200 Hz, la distribution des maxima est très dispersée tandis qu'à 1400 Hz, elle se resserre autour d'une seule valeur. À 1600 Hz, elle retrouve une forme bimodale.

Le signal à 1400 Hz présente la distribution de la tension la plus resserrée avec des minima autour de 30 V et 58 V et un seul maximum vers 75 V.

BY-NC-ND

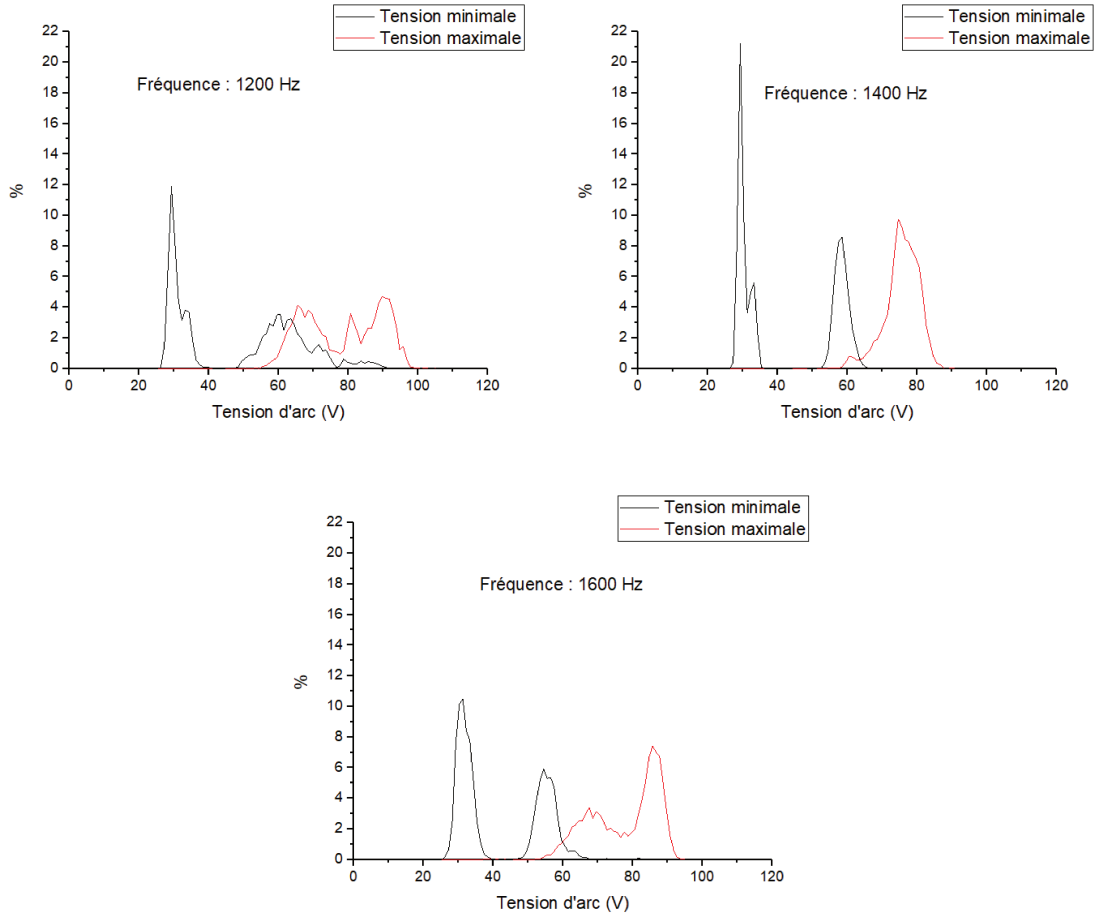


Figure 68 : Distribution de la tension minimale et maximale moyenne en fonction de la fréquence de modulation. Temps d'acquisition 2s (50 kHz).

Les spectres de puissance de la tension (voir Figure 69) présentent un renforcement croissant de la composante fondamentale de 1000 Hz à 1600 Hz. Un renforcement des composantes harmoniques est également observé jusqu'à 1400 Hz et diminue légèrement à 1600 Hz.

BY-NC-ND

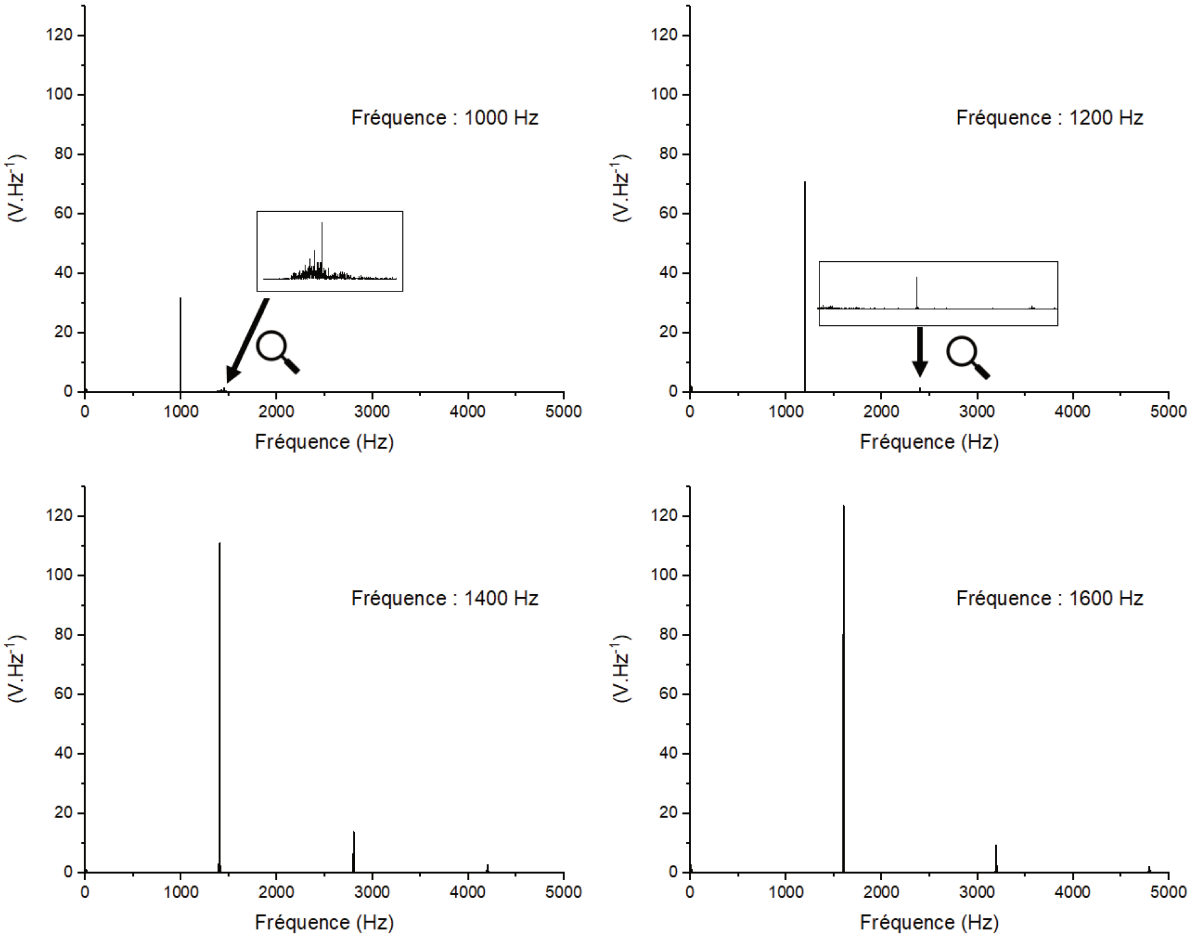


Figure 69 : Spectres de puissance de la tension d'arc pour différentes fréquences de modulation du courant entre 1000 et 1600 Hz. Temps d'acquisition 2s (50 kHz).

Afin de confirmer l'effet stabilisant de la modulation du courant, des analyses temps-fréquences sont réalisées (à 1200, 1400 et 1600 Hz) et présentées dans la Figure 70. À 1200 Hz, du bruit est observé alors que la composante fondamentale à 1200 Hz est relativement faible par rapport à la première composante harmonique à 2400 Hz. À 1400 Hz, une stabilisation importante est observable à la fois sur la composante fondamentale à 1400 Hz et sur les harmoniques à 2800 et 4200 Hz. À 1600 Hz, la tendance est similaire mais avec des composantes harmoniques plus faibles. L'augmentation de la fréquence augmente l'enveloppe basse fréquence observable près de l'origine de l'axe. Cette enveloppe est plus importante à 1600 Hz qu'à 1400 Hz.

BY-NC-ND

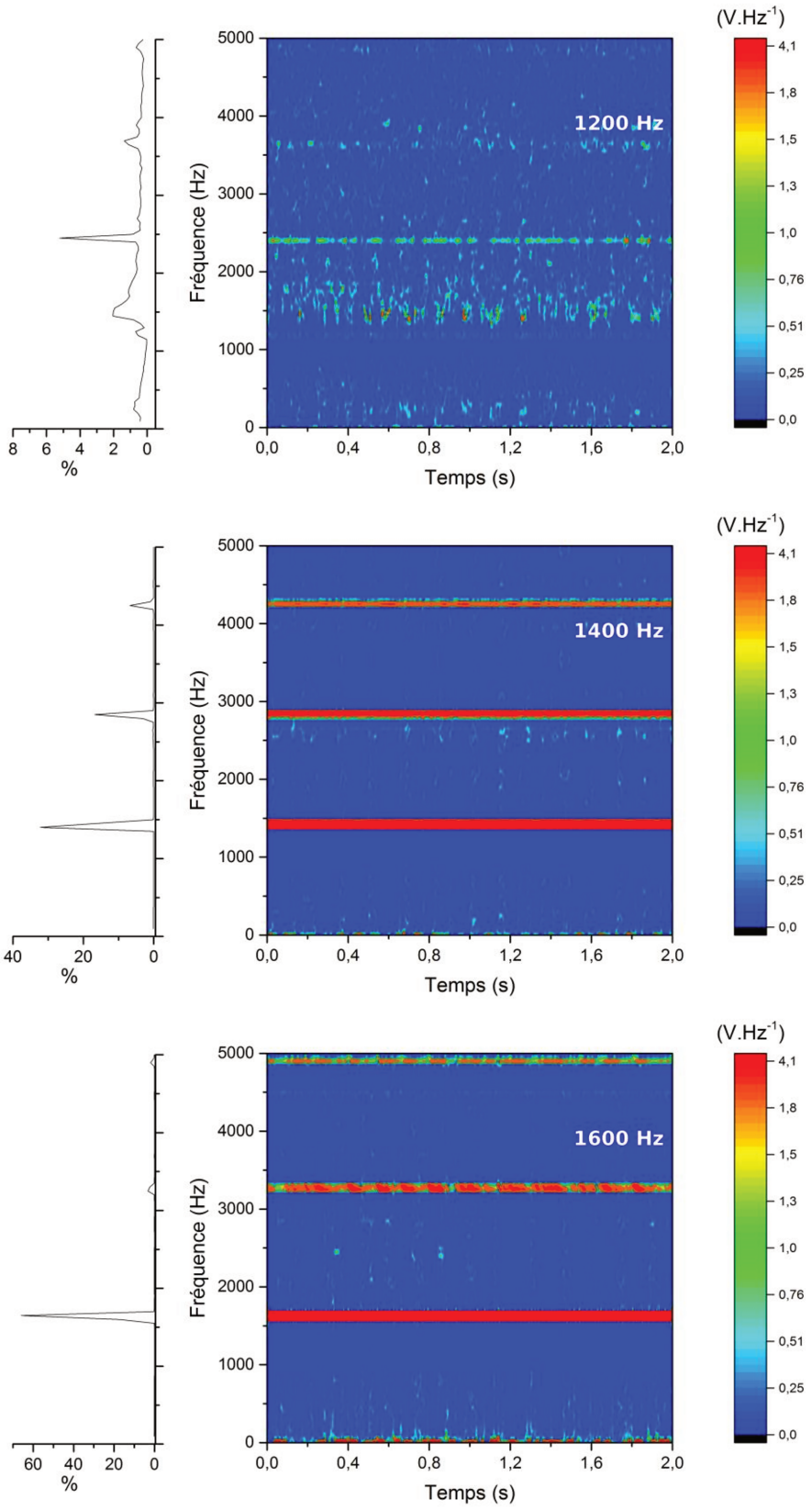


Figure 70 : Analyses temps-fréquence du spectre de puissance de la tension d'arc à différentes fréquences de modulation du courant (1200, 1400 et 1600 Hz). À gauche de la matrice, somme du signal normalisé. Temps d'acquisition 2s (50 kHz).

BY-NC-ND

Pour confirmer l'effet stabilisant de la modulation du courant, une analyse acoustique est réalisée.

III.2.1.2. Signal acoustique

Des enregistrements du signal acoustique sont réalisés. L'amplitude des ondes acoustiques a(t) est proportionnelle à la dérivée par rapport au temps de la puissance électrique $a(t) \propto dP_{elec}/dt$ [78].

Les spectres de puissance acoustiques, comme l'exemple de la Figure 71, présentent trois contributions :

- La composante fondamentale : elle possède la même fréquence que les oscillations de la puissance.
- Les harmoniques de la composante fondamentale à n fois la fréquence fondamentale.
- Le reste du signal assimilé à du bruit : il est constitué de pics mal définis et confondu avec le bruit de fond.

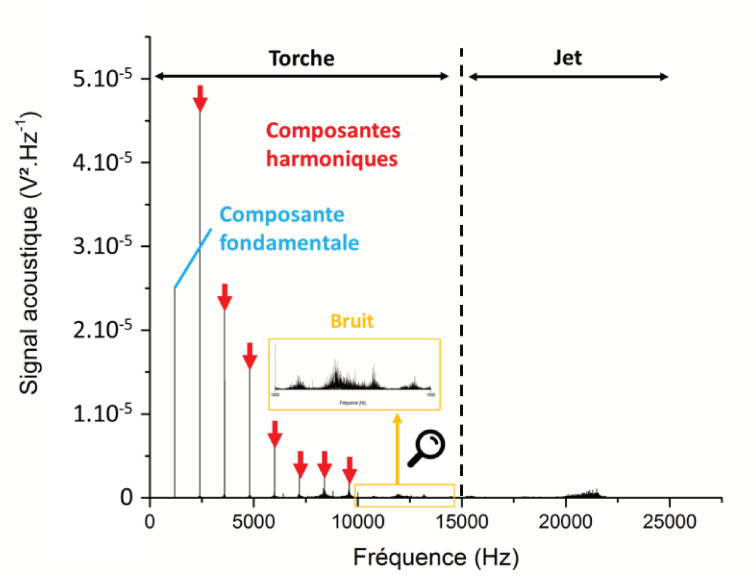


Figure 71 : Exemple de signal de puissance acoustique avec une fréquence de modulation du courant de 1200 Hz.

Au-delà de 15 kHz, les contributions peuvent être attribuées au jet de plasma et à son mélange avec l'air ambiant. En dessous de cette valeur, elles sont attribuées aux phénomènes à l'intérieur de la torche. Expérimentalement, il a été constaté que les composantes spectrales à haute fréquence sont peu affectées par la modulation du courant.

BY-NC-ND

Si P est la puissance numérique totale du signal alors elle peut se décomposer selon l'Équation 37 :

$$P = P_0 + P_H + P_{bruit} \qquad \text{(Équation 37)}$$

Avec P_0, P_H et P_{bruit} respectivement la puissance de la composante fondamentale, la puissance des composantes harmoniques et la puissance du bruit (< 15 kHz).

Afin de caractériser l'évolution de ces composantes en fonction de la fréquence du courant, l'approximation suivante est faite en négligeant la largeur des pics : soit P la somme du signal (< 15 kHz), P_0 la hauteur du pic fondamental mesurée sur le spectre, et P_H la somme de la hauteur des pics des harmoniques. Le bruit est déduit par soustraction : $P_{bruit} = P - P_0 - P_H$.

Les signaux ont été normalisés car l'amplitude acoustique augmente la fréquence de modulation du courant (Figure 72).

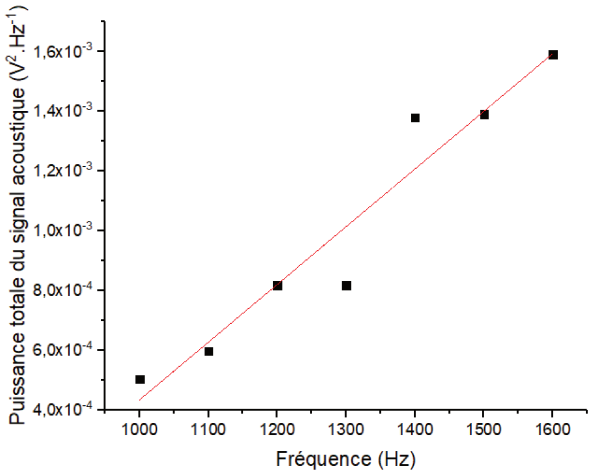


Figure 72 : Puissance totale du signal acoustique enregistré en fonction de la fréquence de modulation du courant.

Le tracé de P_0/P, P_H/P et P_{bruit}/P en fonction de la fréquence du courant est représenté dans la Figure 73. Si la composante fondamentale reste quasiment constante, le signal acoustique est enrichi de composantes harmoniques autour de 1400 Hz, entraînant donc une diminution du bruit.

L'amplitude acoustique étant proportionnelle à la variation de puissance électrique, la diminution du bruit signifie donc une variation de puissance électrique moins aléatoire et un signal plus reproductible. Les mesures acoustiques confirment donc un effet de stabilisation du mode pulsé avec une fréquence de modulation du courant de 1400 Hz.

BY-NC-ND

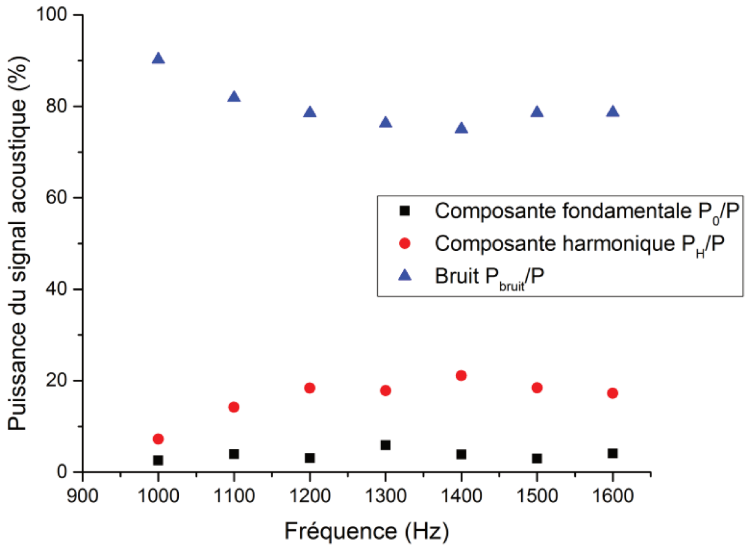
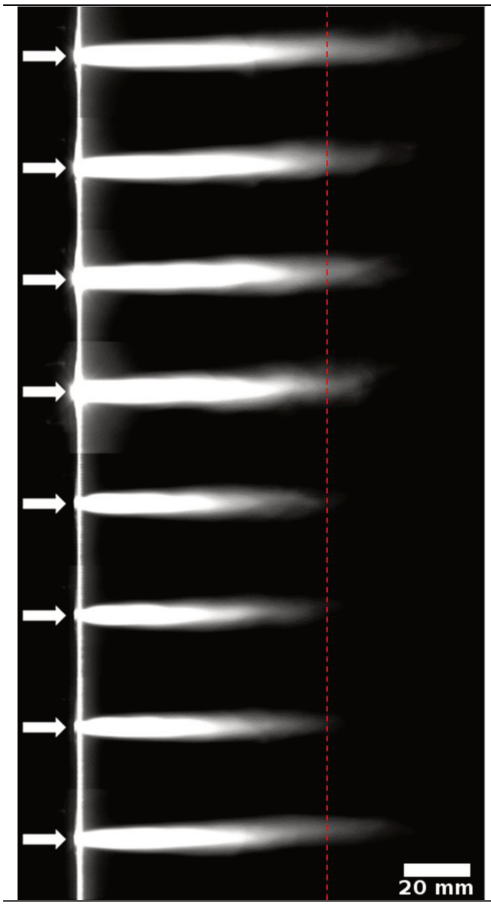


Figure 73 : Puissance du signal acoustique normalisée pour la composante fondamentale, la composante harmonique et le bruit (< 15 kHz) avec différentes fréquences de modulation du courant entre 1000 et 1600 Hz. Temps d'acquisition 2s (50 kHz).

III.2.1.3. Imagerie à obturation rapide

Une imagerie du jet de plasma pour différentes fréquences de modulation du courant permet d'observer la morphologie du jet de plasma en extinction. Les images sont présentées dans la Figure 74. La largeur du jet paraît constante tandis que la longueur décroit autour de 1400 Hz où elle atteint un minimum. Même si l'estimation de la longueur est rendue difficile par les effets de battement à l'extrémité du jet et par les conditions d'acquisition, une moyenne sur plusieurs images donne une estimation de 116 mm à une fréquence du courant de 900 Hz contre 80 mm à 1400 Hz. La stabilisation du jet à 1400 Hz pourrait favoriser la structuration en jet pulsé et donc le mélange avec l'air ambiant. Le jet à 1400 Hz serait ainsi mieux structuré mais se refroidirait plus rapidement. Il faut cependant observer que la longueur du jet reste supérieure à la distance torche-substrat pour la réalisation des dépôts.

BY-NC-ND



Fréquence de modulation du courant	Enthalpie moyenne
900 Hz	19±1 MJ.kg^{-1}
1000 Hz	19±1 MJ.kg^{-1}
1100 Hz	20±1 MJ.kg^{-1}
1200 Hz	22±1 MJ.kg^{-1}
1300 Hz	17±1 MJ.kg^{-1}
1400 Hz	19±1 MJ.kg^{-1}
1500 Hz	16±1 MJ.kg^{-1}
1600 Hz	17±1 MJ.kg^{-1}

Figure 74 : Imagerie du jet pour différentes fréquences de modulation du courant (900 à 1600 Hz). Temps d'obturation : 100 µs. Déclenchement synchronisé avec la torche. Image moyennée sur 30 photos.

III.2.1.4. Spectroscopie optique d'émission (OES)

Des mesures moyennées par spectroscopie optique d'émission ont été réalisées pour différentes fréquences de modulation du courant à 2 mm en sortie de tuyère. Des mesures des températures caractéristiques de rotation et de vibration sur le premier système négatif de l'ion N_2^+ sont effectuées. Les conditions de mesure sont récapitulées dans le Tableau 15.

Il s'agit d'une température moyennée sur la ligne de visée du spectromètre qui intègre des régions chaudes et froides du plasma mais celle-ci est proche de la température sur l'axe.

Réseau	Longueur d'onde centrale	Fente	Nombre d'accumulations	Temps d'acquisition
300 g/mm ; 300 nm	350 nm	75 µm	10	20 ms

Tableau 15 : Paramètres utilisés pour les mesures de températures par OES de la Figure 75.

Les résultats présentés dans la Figure 75 montrent que la température de vibration est légèrement supérieure à la température de rotation. L'écart entre les deux est faible. Des conditions proches de l'équilibre thermodynamique local (ETL) peuvent être considérées. La fréquence du courant fait peu varier cette température qui reste proche de 7500 K. Une légère augmentation linéaire est observée lorsque la fréquence augmente.

BY-NC-ND

En cohérence avec cette mesure, les maxima de puissance électrique en fonction de la fréquence, représentés dans la Figure 75 en pointillés, suivent la même tendance : une faible augmentation est observée avec un maximum de puissance qui passe de 2295 W à 5574 W entre une modulation de 1300 Hz et 1800 Hz.

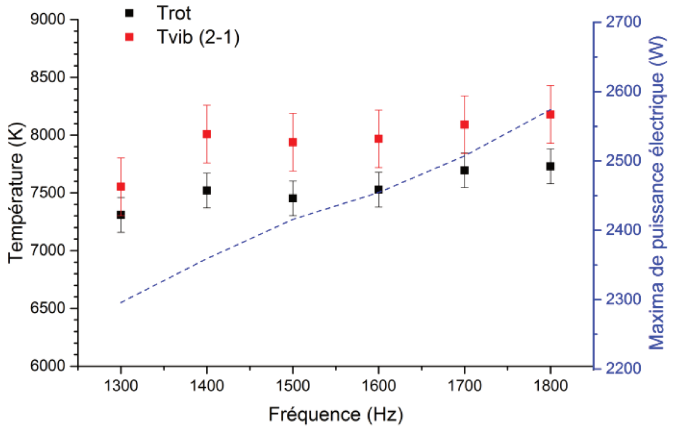


Figure 75 : Températures de vibration (rouge) et de rotation (noir) mesurées à z=2mm par calculs avec le logiciel Specair et maxima de puissance électrique (en pointillés) en fonction de la fréquence de modulation du courant (1300 à 1800 Hz).

III.2.1.5. Vitesse

Les mesures de vitesse sur l'axe ont été réalisées entre 2 et 10 mm. Au-delà, le signal s'avère trop faible. Trois fréquences (1200, 1400 et 1600 Hz) sont comparées dans la Figure 76. Les vitesses sont de l'ordre de 40-50 $m.s^{-1}$ à partir de 4 mm. Au-delà, il est difficile de dégager une tendance, le mélange du jet avec l'air pourrait favoriser l'atténuation de l'influence de la fréquence.

À 2 mm de la sortie de tuyère, un écart significatif est observé. Le jet avec un courant à 1600 Hz présente une vitesse plus importante (85 $m.s^{-1}$) qu'avec des fréquences de 1200 Hz (68 $m.s^{-1}$) et 1400 Hz (60 $m.s^{-1}$). Cela semble cohérent avec la longueur des jets observés dans la Figure 74 où à un jet court est associée une vitesse faible et inversement. Comme évoqué précédemment, une meilleure structuration du jet pulsé pourrait favoriser le refroidissement par l'engouffrement de l'air, ce qui expliquerait que le jet à 1400 Hz qui apparaît plus stable, présente une vitesse et une longueur plus faibles.

BY-NC-ND

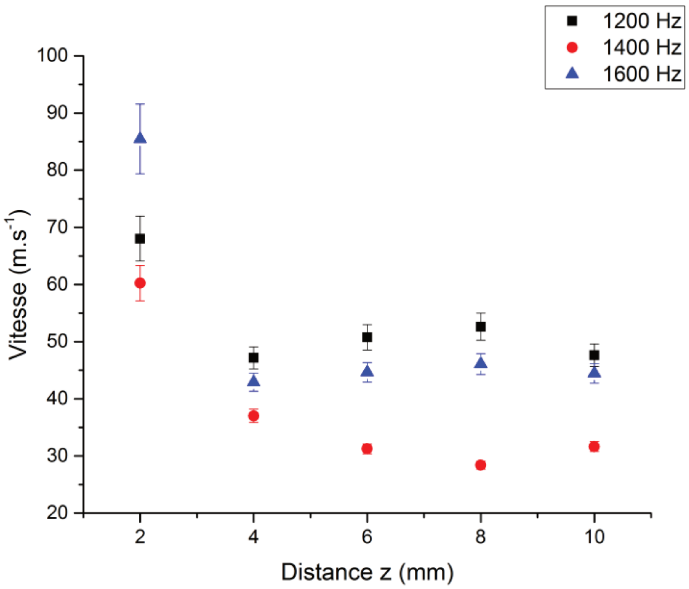


Figure 76 : Vitesse mesurée à différentes distances de la tuyère (2 à 10 mm) pour différentes fréquences de modulation du courant (1200, 1400 et 1600 Hz). Distance entre les fibres : 2 mm.

L'ordre de grandeur de ces vitesses mesurées par photodiodes est validé par imagerie. Sur certaines images, il a été observé des traînées lumineuses au cœur du jet attribuées à l'érosion du tungstène de la cathode. Pour un temps d'obturation connu, la longueur de ces traînées donne une estimation de la vitesse de 48,7 m.s^{-1} pour un jet avec un courant à 1400 Hz, en accord avec les mesures qui viennent d'être présentées.

Des mesures de flux thermique ont également été réalisées à 35 mm (ce qui correspond à la distance torche-substrat retenue par la suite). Une valeur moyenne φ_s =390 W.m^{-2} est mesurée. La modulation du courant influence peu le flux thermique mesuré.

L'étude de l'influence de la fréquence du courant a montré que la modulation a bien un impact sur l'obtention et la stabilité du mode pulsé. **Une fréquence de modulation du courant de 1,4 kHz est retenue. Elle montre la stabilisation du réamorçage la plus importante.**

III.2.2. Influence du gain de modulation du courant à fréquence fixée

Une étude de l'influence du gain permet de déterminer l'influence de l'amplitude de modulation pour stabiliser le mode de résonance. Les conditions expérimentales sont les mêmes que précédemment, avec une fréquence de modulation du courant fixée à 1,4 kHz.

III.2.2.1. Signaux de courant

L'amplitude de modulation est exprimée par un gain. La source utilisée permet de le faire varier entre 0 et 80. Pour illustrer son influence, la Figure 77 représente l'amplitude du courant sur la valeur moyenne $\frac{\Delta I}{I}$ pour différents gains. Celle-ci évolue linéairement.

BY-NC-ND

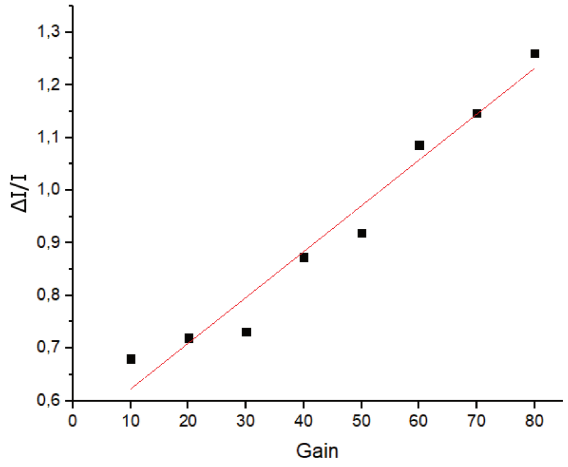


Figure 77 : Evolution du rapport de l'amplitude du courant sur le courant moyen $\frac{\Delta I}{I}$ en fonction du gain. Modulation du courant 1,4 kHz.

De manière analogue à l'étude de la fréquence, la Figure 78 représente respectivement la tension d'arc moyenne, les pertes et l'enthalpie spécifique moyenne, en fonction du gain. La tension moyenne chute avec l'augmentation du gain, passant de 62 V à 52 V entre gain 10 et gain 80. Les pertes et l'enthalpie suivent la même tendance, passant respectivement de 730 W à 670 W et de 20 à 15 MJ.kg^{-1} entre gain 10 et gain 80.

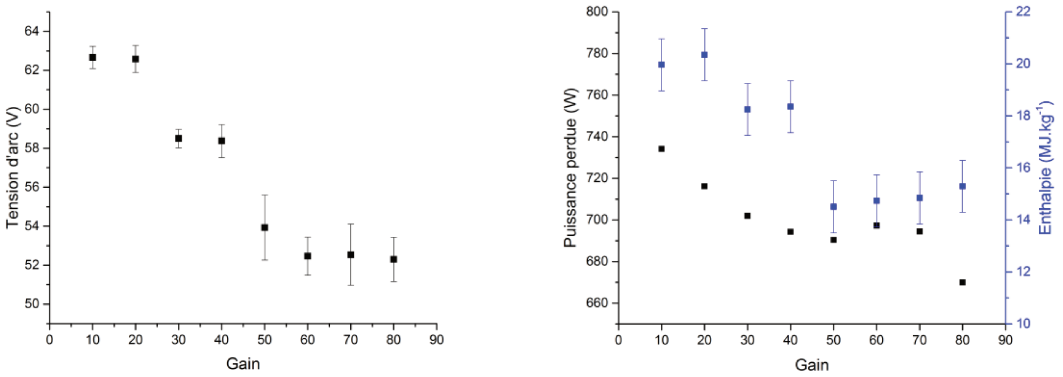


Figure 78 : Tension d'arc moyenne (à gauche) en fonction du gain. Pertes et enthalpie moyenne en fonction du gain (à droite). Modulation du courant 1,4 kHz.

Cela peut s'expliquer par l'augmentation de l'amplitude du courant qui favorise le réamorçage de plus en plus proche de la pointe de la cathode, faisant ainsi chuter les extrema de tension. Cela est confirmé par la Figure 79 qui représente l'évolution des minima et maxima moyens de tension. L'amplitude moyenne de tension augmente légèrement passant de 35 à 40 V tandis que les minima et maxima chutent, notamment les minima qui passent de 40 V à 25 V entre gain 10 et gain 80.

BY-NC-ND

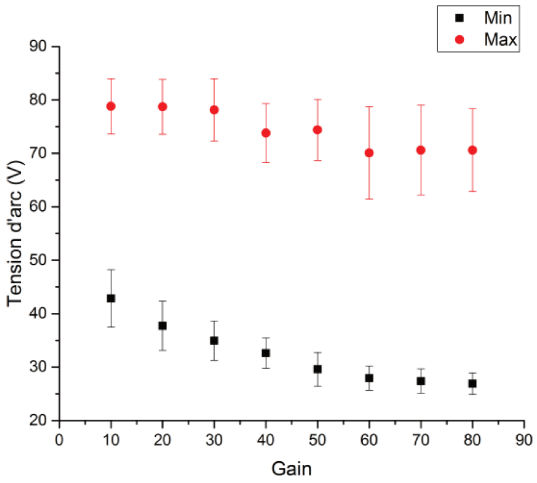


Figure 79 : Minima moyens et maxima moyens de tension d'arc en fonction du gain. Modulation du courant 1,4 kHz. Temps d'acquisition 2s (50 kHz).

Afin de comprendre plus en détail l'évolution des extrema de tension, la Figure 80 représente les histogrammes de distribution pour la tension et la puissance à différents gains. L'augmentation du gain resserre la distribution des minima, surtout à 40. Pour les maxima, il est prématuré de conclure même si le gain 60 semble plus dispersé.

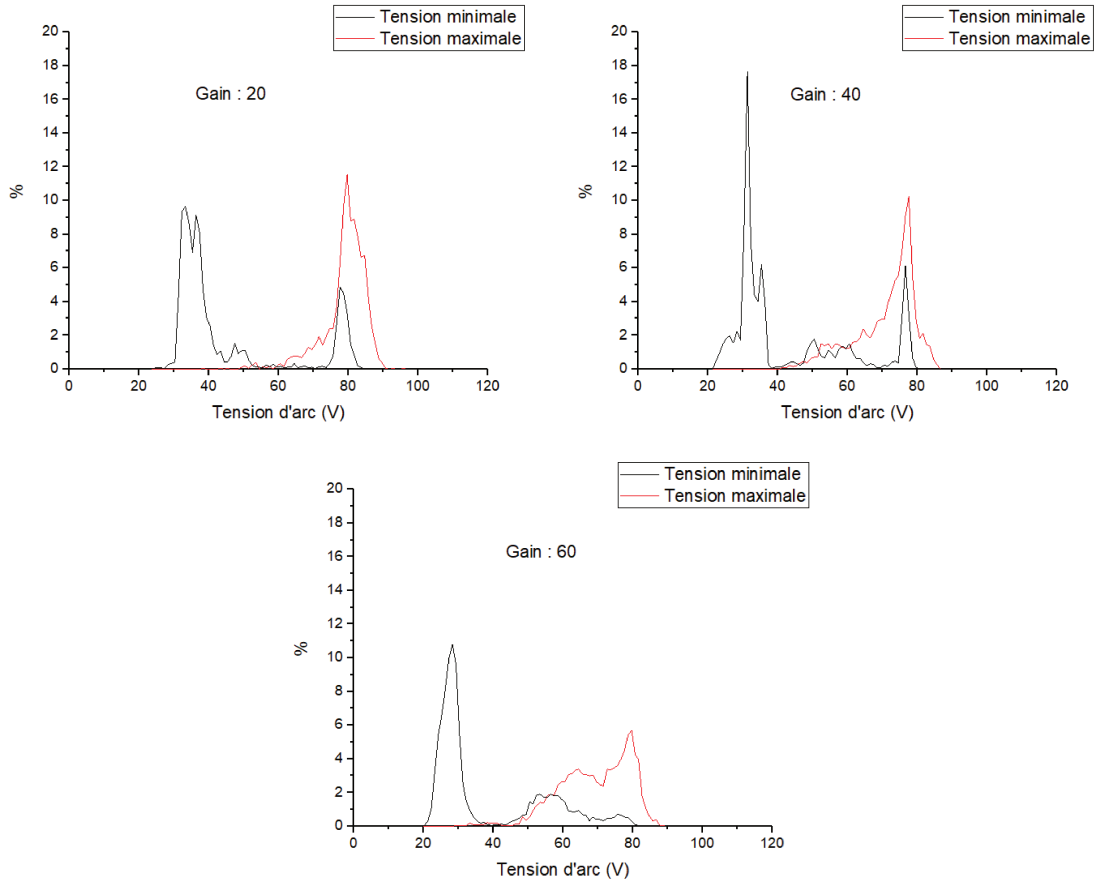


Figure 80 : Histogramme de distribution de la tension minimale et maximale moyenne en fonction du gain. Modulation du courant 1,4 kHz. Temps d'acquisition 2s (50 kHz).

BY-NC-ND

Les spectres de puissance de la tension présentés dans la Figure 81 montrent un pic fondamental plus important pour le gain 40 avec des harmoniques qui apparaissent également renforcés.

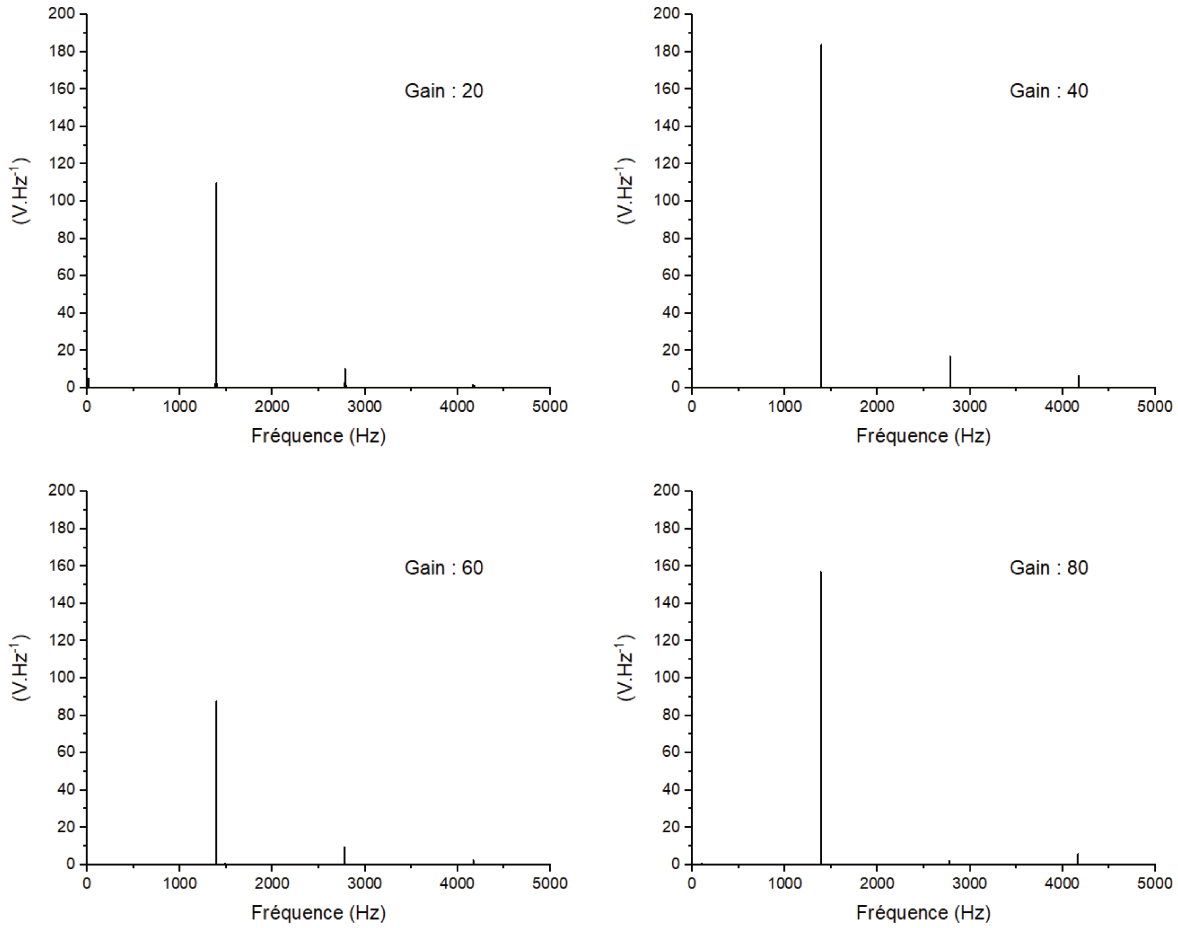


Figure 81 : Spectres de puissance de la tension d'arc pour différents gains entre 10 et 80. Modulation du courant 1,4 kHz. Temps d'acquisition 2s (50 kHz).

III.2.2.2. Signal acoustique

Comme pour la fréquence, une mesure du signal acoustique est réalisée. À partir des spectres de puissance, l'évolution des différentes composantes est représentée dans la Figure 82. La tendance montre une diminution significative du bruit à gain 40 avec une baisse d'environ 20% entre gain 10 et gain 40. La composante fondamentale reste quasiment constante, tandis que la composante harmonique augmente proportionnellement à la diminution du bruit. Cela traduit un réamorçage moins aléatoire avec un gain de 40.

BY-NC-ND

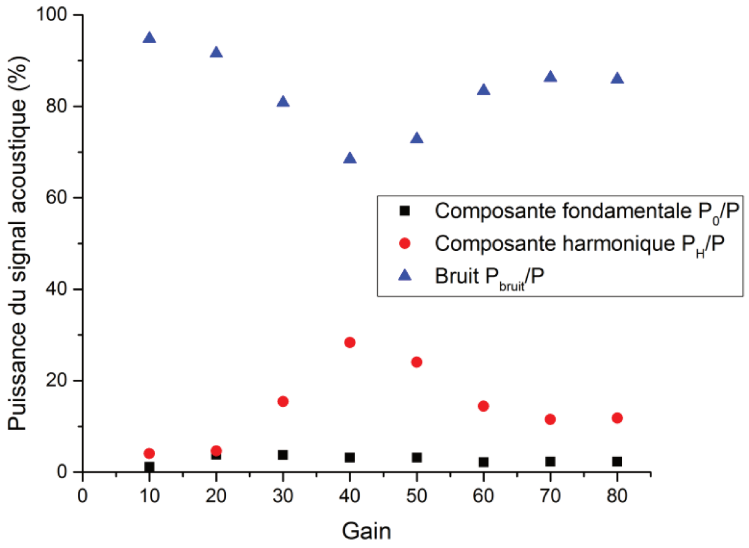
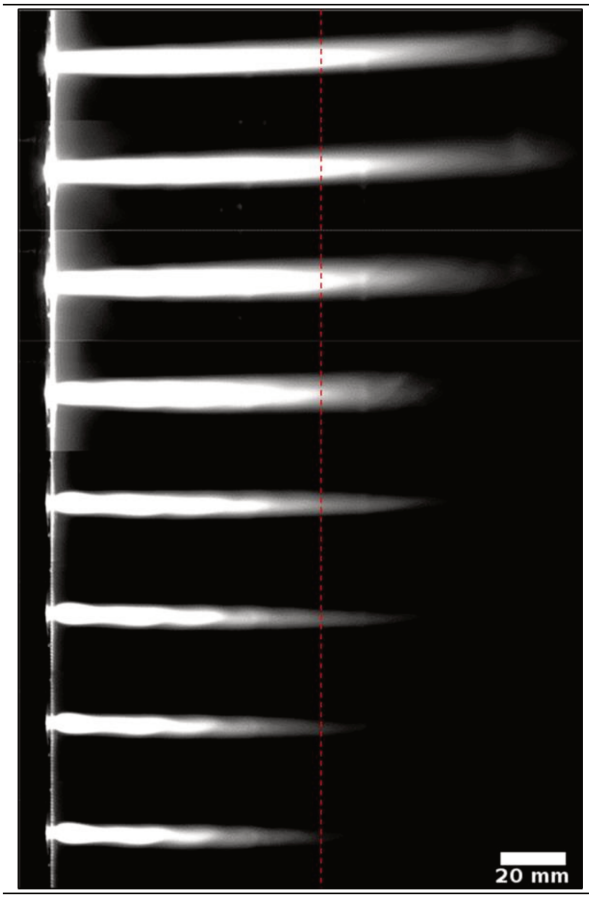


Figure 82 : Puissance du signal acoustique normalisé pour la composante fondamentale, l'harmonique et le bruit (< 15 kHz) pour différents gains entre 10 et 80. Modulation du courant 1,4 kHz. Temps d'acquisition 2s (50 kHz).

III.2.2.3. Imagerie à obturation rapide

La Figure 83 représente des images du jet à faible grossissement pour différents gains. Une tendance nette est observée : le jet décroit proportionnellement avec le gain. À gain 10 le jet visible mesure environ 147 mm contre 84 mm à gain 80. Cela est cohérent avec les observations précédentes : l'augmentation du gain diminue l'enthalpie et pourrait favoriser le mélange avec l'air ambiant par un jet mieux structuré. Il en résulte un jet plus froid qui se refroidit plus rapidement.

BY-NC-ND



Gain	Enthalpie moyenne
10	19±1 MJ.kg^{-1}
20	19±1 MJ.kg^{-1}
30	18±1 MJ.kg^{-1}
40	15±1 MJ.kg^{-1}
50	15±1 MJ.kg^{-1}
60	14±1 MJ.kg^{-1}
70	14±1 MJ.kg^{-1}
80	14±1 MJ.kg^{-1}

Figure 83 : Imagerie du jet pour différents gains (10 à 80). Modulation du courant 1,4 kHz. Temps d'obturation : 100 µs. Déclenchement synchronisé avec la torche. Image moyennée sur 30 photos.

III.2.2.4. Spectroscopie optique d'émission

Les mesures des températures vibrationnelles et rotationnelles présentées dans la Figure 84 confirment la tendance observée avec la fréquence. Un plasma proche de l'ETL avec une température quasiment constante autour de 7500 K est observé. Il n'est pas relevé d'influence significative du gain. Les conditions de mesure sont les mêmes que dans l'étude précédente (voir Tableau 15). La tendance des températures suit celle des maxima de la puissance électrique qui évoluent peu.

BY-NC-ND

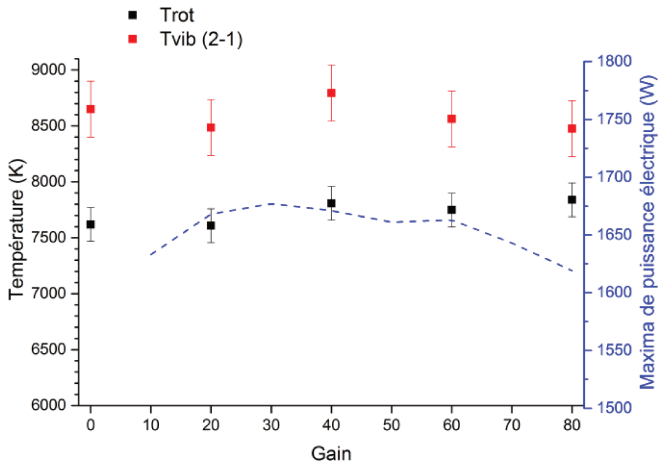


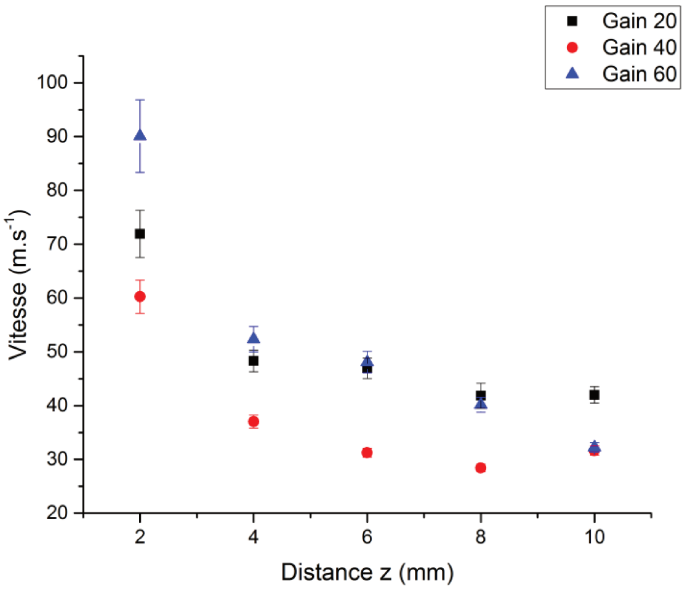
Figure 84 : Températures de vibration et de rotation mesurées à z=2mm par calculs avec le logiciel Specair en fonction du gain.

III.2.2.5. Vitesses

Les vitesses mesurées à différentes distances, pour différents gains (20, 40, 60) sont présentées dans la Figure 85.

En sortie de tuyère, l'évolution de la vitesse en fonction du gain ne semble pas suivre l'évolution de l'enthalpie ou de la tension moyenne puisqu'à forte modulation (60) la vitesse est plus importante (environ 90 $m.s^{-1}$) qu'à gain 20 ou 40 (respectivement 70 $m.s^{-1}$ et 60 $m.s^{-1}$). Généralement les bouffées de plasma ne sont pas centrées sur l'axe optique où est placée la fibre optique. La mesure de la vitesse à gain 60 pourrait être faussée par une dynamique de réamorçage différente (les maxima de tension de la Figure 80 sont plus dispersés) qui entraîne une distribution de la vitesse différente.

Au-delà de cette distance de 2 mm, les différences liées au gain s'atténuent.



BY-NC-ND

Figure 85 : Vitesse mesurée à différentes distances de la tuyère (2 à 10 mm) pour différents gains (20, 40 et 60). Distance entre les fibres : 2 mm.

Dans la prochaine partie, un diagnostic plus détaillé résolu en temps à partir des paramètres optimaux retenus, sera présenté. Il permettra de comprendre le fonctionnement du mode pulsé et comment la modulation du courant peut améliorer sa stabilité.

III.3. Caractérisation résolue en temps du mode pulsé

De façon à compléter la discussion, une étude résolue en temps du mode pulsé est proposée. L'originalité de ce mode réside dans la structuration du jet qui évolue au cours du temps.

III.3.1. Dynamique de l'arc

L'imagerie résolue en temps du déplacement de l'arc à l'intérieur de la tuyère est réalisée. Un montage, présenté dans la Figure 86, est mis en place afin d'observer l'arc électrique à l'aide d'un miroir plan sans endommager la caméra. Le miroir est refroidi à sa surface par une fente d'air comprimé. Un filtre gris est placé devant la caméra (qui possède un objectif de grandissement ×2) pour atténuer la lumière émise, notamment par la pointe de la cathode, afin de ne pas saturer le signal.

Le miroir et la caméra sont placés dans deux configurations différentes qui permettent d'obtenir comme illustré dans la Figure 87 :

- Des images de face de la tuyère dans l'axe z. Elles servent à évaluer la position d'accrochage de l'arc sur la paroi anodique.
- Des images légèrement décalées en vue de ¾ face. Cela permet d'avoir une perspective du déplacement de l'arc électrique dans la tuyère. En effet, même si le jet de plasma en extinction vient se superposer sur l'arc, le déplacement de l'arc sur la paroi est visible.

Le temps de réponse de la caméra, de l'ordre de 14 µs, a été pris en compte dans les délais de déclenchement présentés dans les résultats d'imagerie résolue en temps.

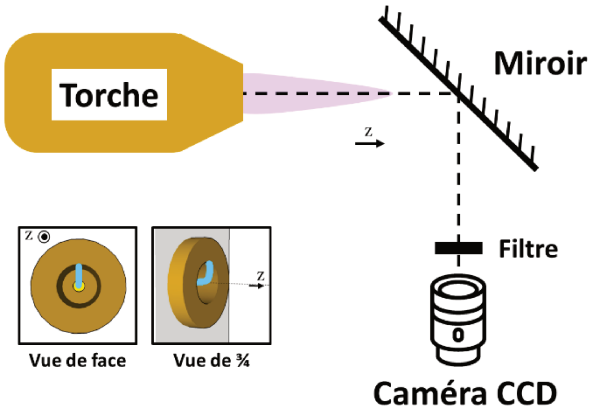


Figure 86 : Schéma de l'imagerie de l'arc résolue en temps.

BY-NC-ND

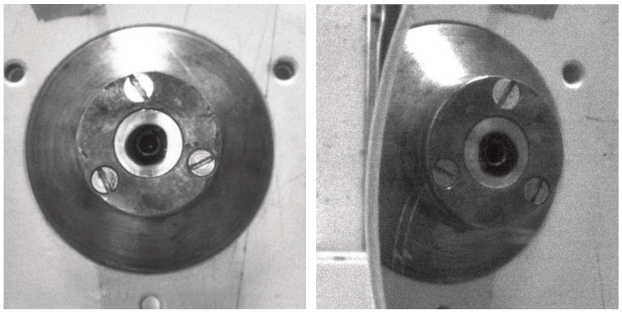


Figure 87 : Vue de face et vue de ¾ face.

Comme cela a été évoqué précédemment, il est parfois observé des signaux de tension avec un double réamorçage (un majeur et un mineur), sans que cela altère la périodicité du mode pulsé. L'origine de ce double réamorçage reste à déterminer. L'imagerie a ainsi été réalisée dans deux conditions :

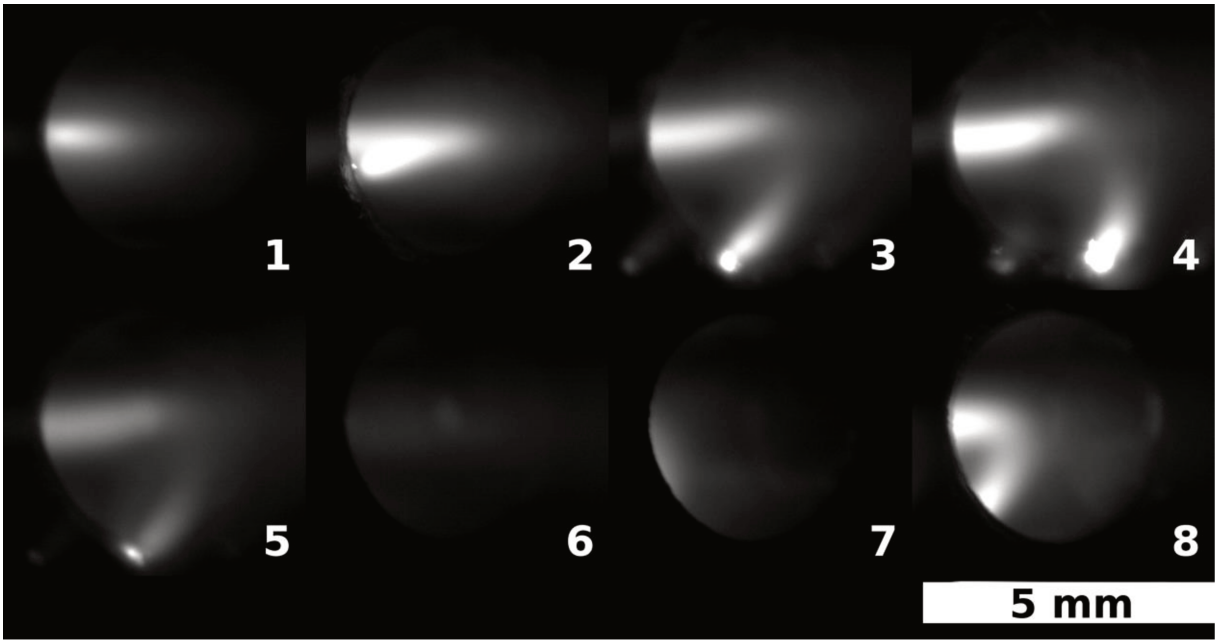
- Avec un signal de tension d'arc présentant une oscillation avec un seul réamorçage.
- Avec un signal de tension d'arc présentant un double réamorçage.

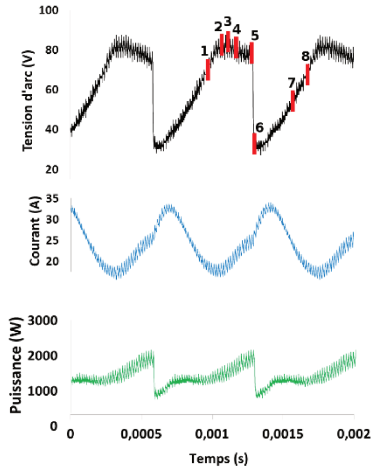
La Figure 88 montre les images résolues en temps obtenues avec un signal présentant uniquement un seul réamorçage par oscillation périodique. Ce signal présente un arc qui glisse jusqu'au bord de la tuyère avant de former une boucle (image 3 de la Figure 88). Lors du réamorçage, l'arc revient en amont et n'est plus visible sur les images. L'image 2 correspond au début de l'accrochage de l'arc en sortie de tuyère. Les images 2, 3, 4, 5, correspondent au plateau de tension lorsque l'arc est attaché en sortie de tuyère. L'arc réamorce en amont après l'image 5 lorsque le courant augmente.

En accord avec les signaux de tension, les séries d'images prises au même délai de déclenchement sont identiques, ce qui démontre la reproductibilité du mode pulsé : **l'arc électrique évolue de manière reproductible et régulière**. Il n'est pas relevé d'évolution du rayon d'arc. L'arc n'est observable qu'à faible courant quand il sort de la tuyère. Le courant est plus élevé (positions 6 à 7) lorsque l'arc est rentré dans la tuyère hors du champ de la caméra.

Même s'il est difficile de déterminer précisément la taille de l'arc, l'estimation faite dans la Partie III.1.2 d'un arc de 1 mm apparaît cohérente avec ces images.

BY-NC-ND





Référence	Délai
1	0 µs
2	100 µs
3	150 µs
4	250 µs
5	310 µs
6	320 µs
7	600 µs
8	700 µs

Figure 88 : Imagerie de l'arc en vue de ¾ pour un signal avec un seul réamorçage. Temps d'obturation : 50 µs. Les photos sont référencées par des nombres de 1 à 8. Les instants de déclenchement correspondant aux références sont indiqués sur le signal de tension d'arc (image du bas à gauche). Les délais de déclenchement de la caméra par rapport à l'image 1 sont reportés dans le tableau en bas à droite.

L'imagerie sur un plasma montrant une oscillation avec un signal à 2 réamorçages par oscillation périodique est présentée dans la Figure 89. Il fournit plus de détails en vue de ¾ face.

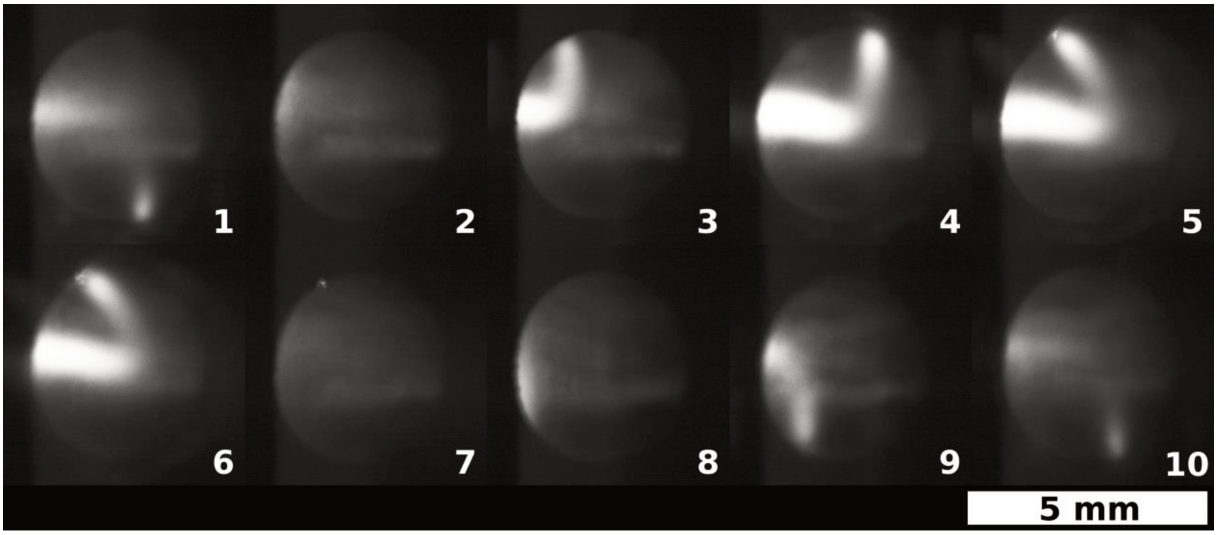
Entre les images 1 et 2, un premier réamorçage de faible amplitude est observé. Sur l'image 2, le bord gauche de la tuyère est éclairé laissant supposer la présence de l'arc près de la sortie. L'origine du réamorçage mineur reste en question. Il n'est pas lié au courant qui est faible mais probablement à la tension qui est forte. Il se produit à une distance plus importante de la cathode que le réamorçage principal.

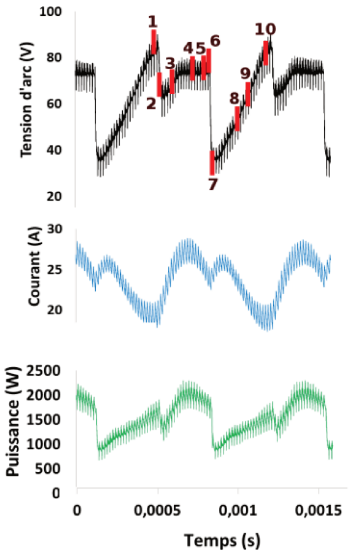
Sur les images 3 et 4 l'arc, après le premier réamorçage, revient vers le bord de la tuyère. Lorsque les lignes de courant se déforment dans le sens de l'écoulement et que l'arc n'est plus perpendiculaire à la paroi, sa boucle s'allonge, comme observé sur les positions 5 et 6.

BY-NC-ND

Après ce premier réamorçage, l'arc de faible courant ressort. **L'arc paraît plus petit confirmant que la modulation du courant entraîne une variation temporelle du rayon de l'arc,** comme cela a été déterminé dans la Partie III.1.2. Il semble que les positions d'accrochage des pieds d'arc pour les réamorçages mineurs/majeurs sont systématiquement opposées.

Avec les oscillations à double réamorçage, l'amplitude du courant semble moins élevée. Les signaux de courant montrent une discontinuité plus importante causée par le réamorçage principal.





Référence	Délai
1	0 µs
2	20 µs
3	100 µs
4	250 µs
5	320 µs
6	350 µs
7	360 µs
8	520 µs
9	600 µs
10	700 µs

Figure 89 : Imagerie de l'arc en vue de ¾ pour un signal avec un seul réamorçage. Temps d'obturation : 50 µs. Les photos sont référencées par des nombres de 1 à 10. Les instants de déclenchement correspondant aux références sont indiqués sur le signal de tension d'arc (image du bas à gauche). Les délais de déclenchement de la caméra par rapport à l'image 1 sont reportés dans le tableau en bas à droite.

Dans le cas du double réamorçage (voir Figure 89), les images 1 et 6 montrent que l'arc est accroché en sortie de tuyère juste avant le réamorçage. La longueur de l'arc sur l'image 6 doit être légèrement plus grande que celle de l'arc sur l'image 1, à cause de la déformation des lignes de courant en sortie de la tuyère. Cependant la tension correspondant à l'image 1 est plus élevée que celle correspondant à l'image 6. Par conséquent, $\overline{E_{l1}}>\overline{E_{l2}}$. Le courant d'arc

BY-NC-ND

est minimum pour l'image 1 alors qu'il est plus grand sur l'image 6. **C'est une preuve indirecte de la variation du champ électrique avec le courant d'arc**.

- Sur l'image 1, le courant est plus faible, ce qui pourrait être cohérent avec l'hypothèse $\overline{E_{\iota 1}}>\overline{E_{\iota 6}}$ car l'arc doit assurer le passage du courant quand son rayon diminue. La tension « élevée » déclenche le réamorçage (voir Équation 12), cela est dû à l'effet de la tension qui atteint un seuil.
- Sur l'image 6, l'arc reste sur un plateau de tension jusqu'à ce que le courant d'arc augmente et que l'épaisseur de la couche limite e_b soit suffisamment faible pour déclencher le réamorçage. C'est un effet de courant qui provoque un réamorçage proche de la pointe de la cathode.

Afin de compléter ces observations, des analyses sur plusieurs séries d'images en vue de face ont été faites pour déterminer la position du pied d'arc dans la tuyère (Figure 90). Pour réaliser la distribution statistique de la position du pied d'arc, les images de la tuyère sont découpées en 12 parties égales.

Des tuyères neuves ont été utilisées avant les mesures pour éviter des effets liés à l'usure.

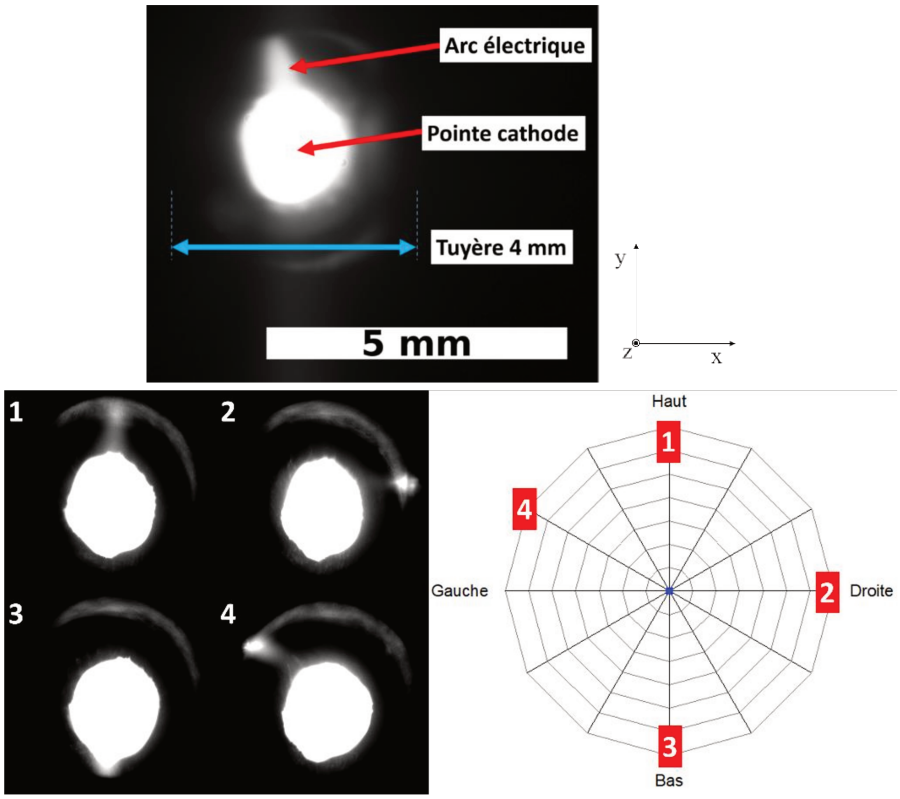


Figure 90 : Exemples d'images obtenues en vue de face et de traitement des images pour la réalisation des diagrammes de distribution. Temps d'obturation : 5 µs.

La Figure 91-A représente la distribution moyenne (c'est-à-dire avec une imagerie non synchronisée) pour un signal avec un réamorçage par période. L'accroche de l'arc est visible sur l'ensemble de la paroi mais statistiquement l'arc s'accroche préférentiellement dans la parte inférieure.

BY-NC-ND

Une distribution de la position résolue en temps (imagerie synchronisée) est réalisée juste avant le réamorçage comme illustré dans la Figure 91-B. Ce résultat confirme qu'avant réamorçage, lorsque l'arc est en sortie de tuyère, il s'accroche préférentiellement sur la face inférieure. Ce résultat indique aussi que l'arc se déplace dans la tuyère sans rotation autour de l'axe z.

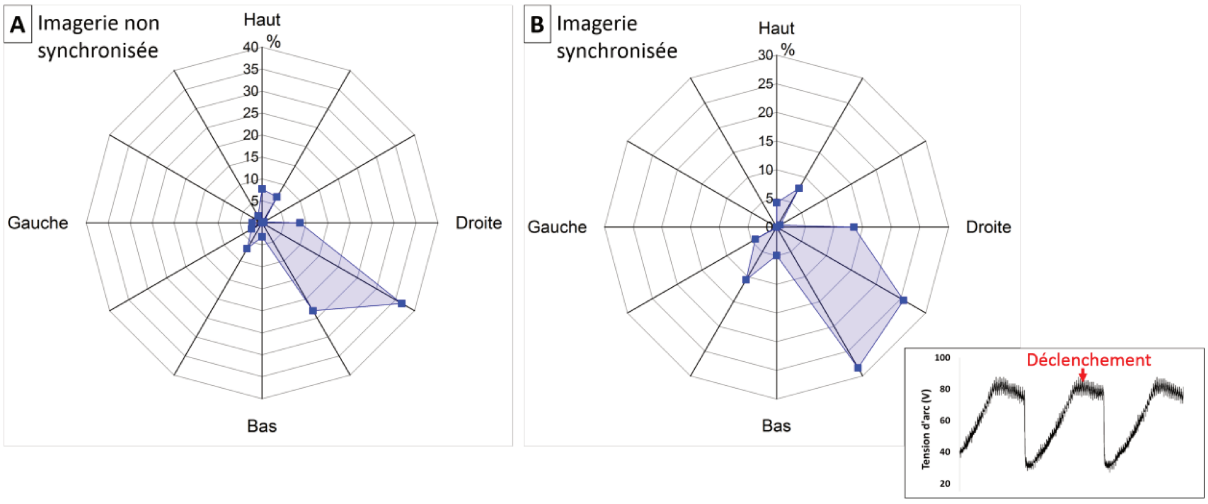


Figure 91 : Distribution normalisée du point d'accroche de l'arc électrique pour une oscillation de tension avec un seul réamorçage. Moyenne sur 1000 images au déclenchement non synchronisé (A). Moyenne sur 300 images au déclenchement synchronisé sur une tension haute illustrée avec la flèche rouge sur le signal de tension d'arc (B).

La même analyse moyenne a été réalisée pour un signal avec une oscillation à 2 réamorçages. Dans la Figure 92-A, la distribution montre que l'arc s'accroche préférentiellement sur les faces supérieure et inférieure de la tuyère.

Des histogrammes sur des images résolues en temps avant le premier réamorçage (Figure 92-B) et avant le deuxième (Figure 92-C) sont réalisés. Ils montrent que le premier réamorçage à faible courant intervient très préférentiellement en bas tandis que le second à fort courant en haut.

BY-NC-ND

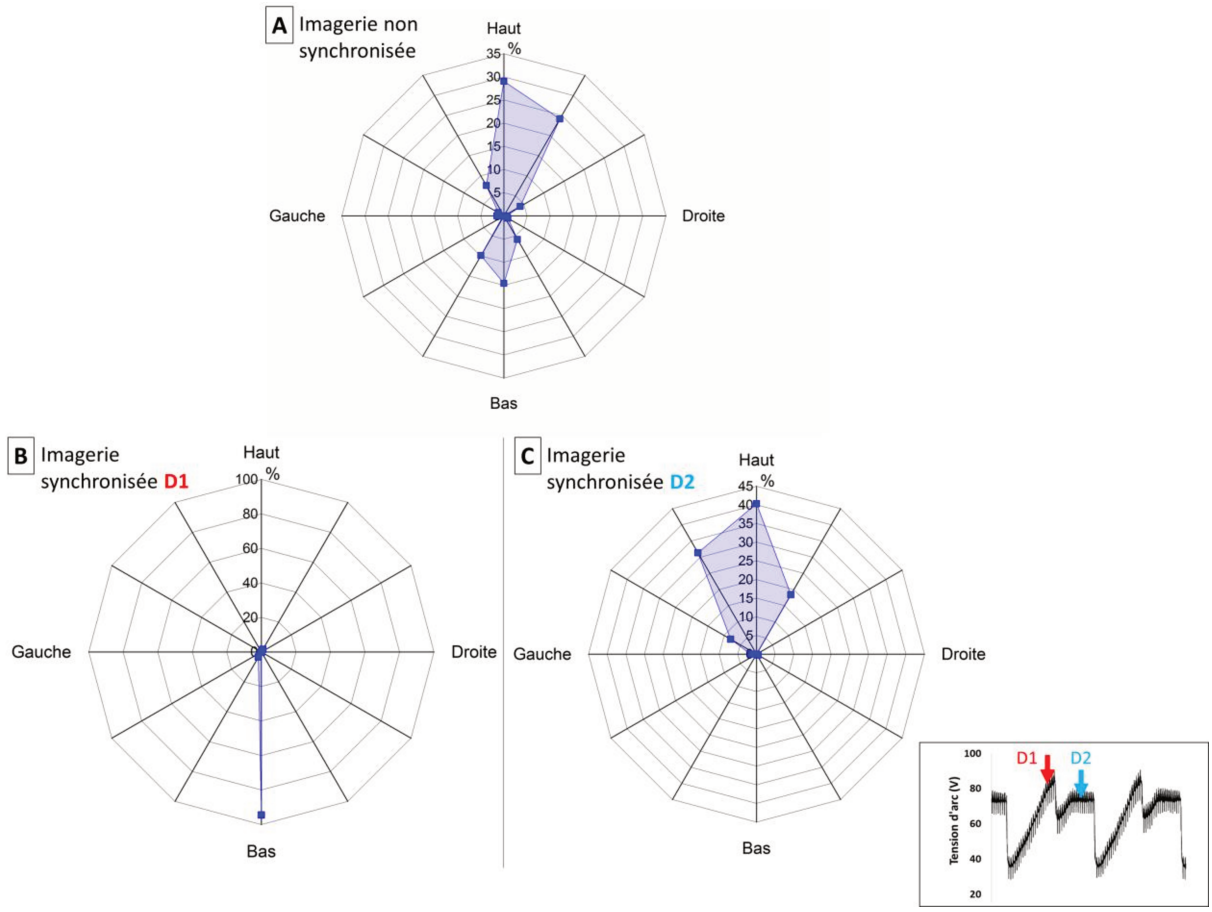


Figure 92 : Distribution normalisée du point d'accroche de l'arc électrique pour une oscillation de tension avec deux réamorçages. Moyenne sur 1000 images au déclenchement non synchronisé (A). Moyenne sur 300 images au déclenchement synchronisé, avant le premier réamorçage (B) et avant le second (C). Les positions synchronisées sont illustrées avec des flèches sur le signal de tension d'arc.

Si l'obtention d'un signal à simple ou double réamorçage n'est pas clairement élucidée à ce stade, dans les deux cas, **la position de l'arc se situe sur des positions d'accrochage particulières. Cela confirme une stabilisation des phénomènes de claquage-réamorçage**.

Les images résolues en temps, en vue de ¾ face, permettent aussi d'estimer un ordre de grandeur de la vitesse de glissement du pied anodique. Dans le cas d'un courant fort, la vitesse est estimée à 15 $m.s^{-1}$ et pour un arc à faible courant à 37 $m.s^{-1}$.

Cette observation est en accord avec la littérature [79] : le pied d'arc est soumis à une force hydrodynamique qui déplace l'arc vers l'aval et à une force magnétique opposée qui le freine. Cette force magnétique est d'autant plus importante que le courant est grand, ce qui réduit la vitesse de déplacement de l'arc.

Afin de compléter les observations de l'arc électrique, l'usure de l'anode est étudiée. Elle révèle des indices sur la dynamique de l'arc. L'érosion est illustrée dans la Figure 94 à faible grossissement et dans la Figure 95 à fort grossissement au MEB. Elle est visible sur l'ensemble de la sortie de tuyère, traduisant la sensibilité des bords aux phénomènes d'usure. Une érosion plus prononcée est cependant observée sur les positions d'accrochage vues dans la Figure 91 et la Figure 93, notamment sur la face inférieure.

BY-NC-ND

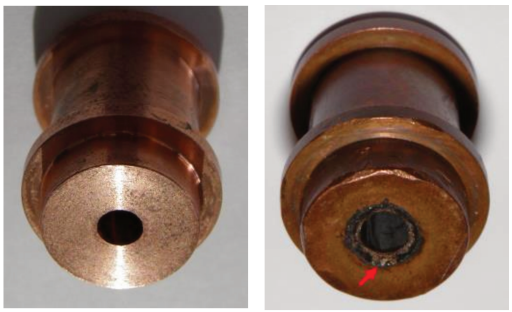


Figure 94 : Anode en cuivre neuve (à gauche) et usée (à droite). L'usure est plus prononcée sur la partie inférieure (flèche rouge).

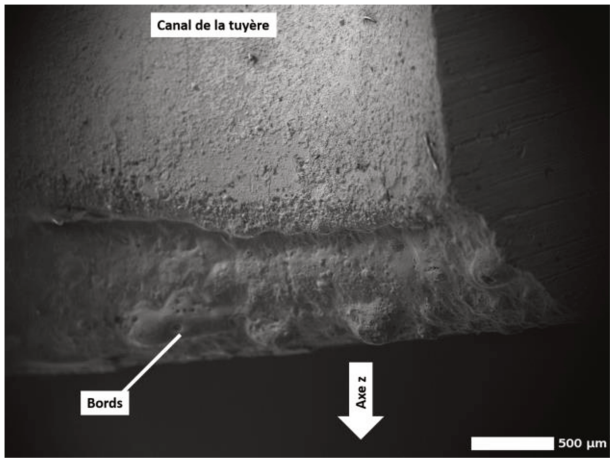


Figure 95 : Image MEB du bord de la tuyère usée ×35. Tranche horizontale, face inférieure.

A l'intérieur de la tuyère, une usure existe sur l'ensemble du canal. Elle est présentée dans la Figure 96. Des lignes d'usure parallèles au sens d'écoulement du jet sont observées sur certaines zones car l'arc glisse sur la paroi. Leurs positions sont superposables avec les zones préférentielles d'attache du pied anodique présentées juste avant, ce qui vient confirmer les mesures de distribution de la position de l'arc par imagerie. L'anode n'a pas subi de traitement chimique avant observation. Les zones noires sont attribuées au dépôt de tungstène provenant de la cathode.



Figure 96 : Intérieur du canal d'une tuyère usée. Tranche horizontale, face inférieure.

Des images à fort grossissement montrent sur la Figure 97 la présence de fissures superficielles perpendiculaires à l'écoulement. L'analyse élémentaire par EDS révèle la

BY-NC-ND

présence de tungstène et de thorium sur l'ensemble du canal de tuyère. Les lignes d'usure sont composées d'impacts micrométriques de quelques dizaines de microns.

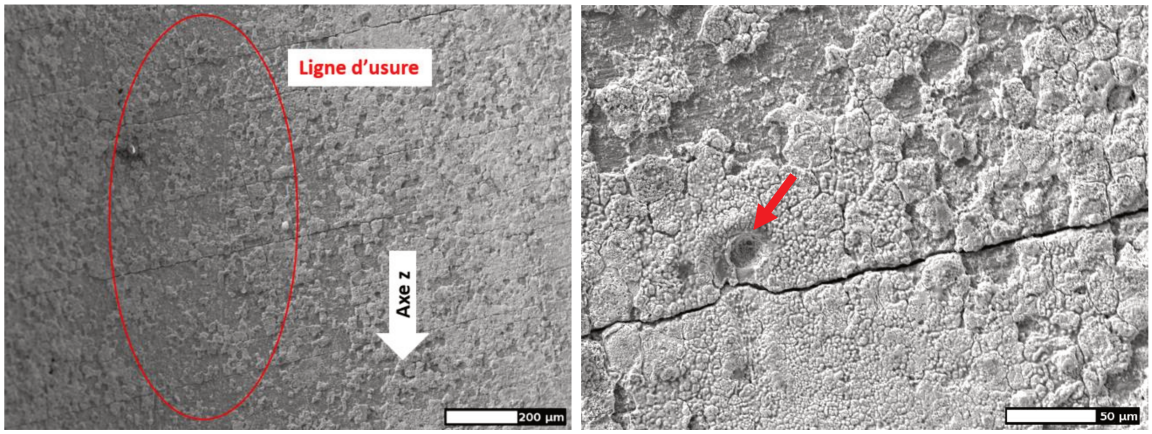


Figure 97 : Images MEB du canal d'une tuyère usée ×100 (à gauche) et ×400 (à droite).

Sur certaines images de l'arc des zones lumineuses au niveau du pied anodique sont observées et attribuées à la fusion du cuivre, comme illustré dans la Figure 98. Cela est confirmé par la spectroscopie où les raies atomiques de cuivre sont aussi présentes. Après dépouillement de plusieurs séries d'images résolues en temps, ces vapeurs métalliques sont uniquement visibles pendant un intervalle de 260 µs lorsque l'arc s'accroche en sortie de tuyère.

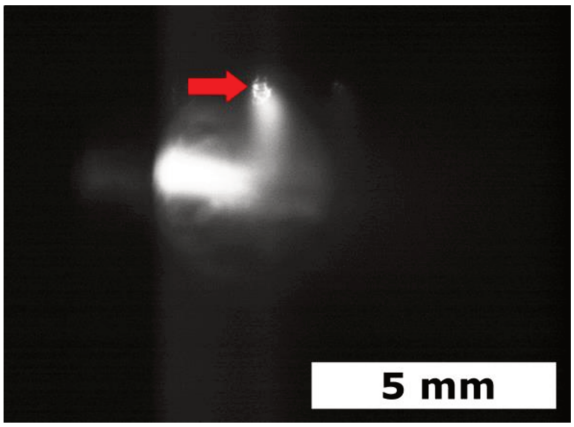


Figure 98 : Illustration de la fusion du cuivre observable sur le pied d'arc en sortie de tuyère. Vue de ¾ face. Temps d'obturation : 50 µs.

D. Rigot propose une estimation du temps de fusion du cuivre au point d'accroche de l'arc, à partir de l'Équation 38 [78] :

$$t_f = \frac{\eta^2.\pi.\delta T_f{}^2}{(V_{el}.I)^2}.A^2 \qquad \text{(Équation 38)}$$

Avec η l'effusivité du cuivre (en $kg^2.s^{-5}.K^{-2}$), δT_f l'écart entre la température de fusion du cuivre et la température initiale de l'anode (en K), V_{el} la tension équivalente (V), I le courant (A), A l'aire du pied d'arc (en m²). La tension équivalente $V_{el} = \frac{q}{j}$ est définie comme la

BY-NC-ND

puissance thermique par unité de surface, due à l'entrée des électrons dans l'anode (q) sur la densité de courant (j).

Dans une torche conventionnelle à 600 A, ce temps est estimé à environ 130 µs pour une aire de contact de 1 mm².

En considérant un courant modulé autour de 30 A lorsque l'arc se situe à cette position, un temps de 53 ms serait nécessaire à la fusion du cuivre pour une surface de contact de 1 mm, ce qui n'est pas une échelle de temps compatible avec les observations expérimentales de 260 µs. Cela montre la limite du modèle de D. Rigot.

En considérant un temps d'évaporation de 260 µs, la zone de contact est estimée à $4{,}9.10^{-3}$ mm². La surface de contact pourrait donc ne pas être ponctuelle mais multiple à l'interface entre l'arc et l'anode, avec la coexistence de plusieurs spots simultanément. Pour une surface en forme de disque, cela correspond à un rayon de 39 µm. Les observations de la tuyère usée seraient en accord avec cette estimation. Des zones d'usure de l'ordre de la dizaine de micromètres sont en effet observées.

Cette partie sur l'observation de la dynamique met en lumière plusieurs points. L'arc glisse parallèlement au sens de l'écoulement sur des zones préférentielles. La tuyère étant courte, le pied d'arc n'a pas la longueur suffisante pour se développer totalement. L'arc s'attache ainsi au bord de la tuyère où la boucle s'allonge, avant de se couper. Lorsque le courant augmente, le rayon de l'arc augmente favorisant ainsi la probabilité de réamorçage.

III.3.2. Imagerie du jet résolue en temps

Une imagerie du jet résolue en temps a été réalisée. Avec la modulation du courant à 25 A, le jet de plasma présente toujours une structuration spatiale et émet des bouffées de plasma à la même fréquence que les oscillations de la tension d'arc. La Figure 99 représente différentes images prises avec la caméra CCD, à différents instants de déclenchement. Le jet est structuré en ce qui peut être qualifié de bouffées de plasma bien définies. Les bouffées sont bien reproductibles. Leur aspect est conditionné par la dynamique de l'arc électrique stabilisé par le mode résonance et la modulation du courant. Leur taille en sortie de tuyère est estimée à 15 mm pour une longueur totale du jet de l'ordre de 60 à 80 mm, comme l'illustre la photo de la Figure 100.

BY-NC-ND

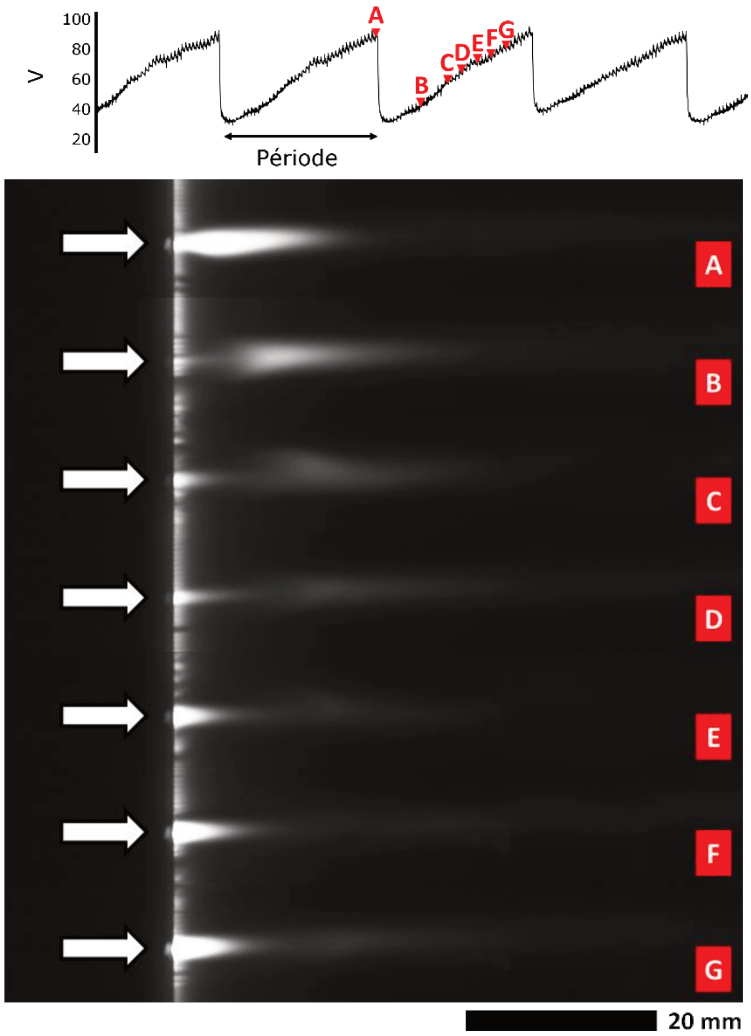


Figure 99 : Imagerie résolue en temps du jet de plasma d'arc pulsé et signal de tension associé. Les lettres correspondent à l'instant de déclenchement de la caméra. Temps d'obturation : 50 µs. 2 slm d'azote, courant 25 A modulé 1,4 kHz gain 40, enthalpie : 19±1 MJ.kg^{-1}.



Figure 100 : Photographie prise avec un appareil photographique reflex du jet de plasma en mode pulsé. Le déclenchement de l'appareil n'est pas synchronisé avec la torche. Temps d'exposition 125 µs, focale F/5, ISO-800, longueur focale : 100 mm.

Si le jet présente un aspect laminaire convergent, il est parfois observé une divergence à son extrémité attribuée au signal de tension. Lorsque les oscillations de la tension présentent

BY-NC-ND

deux réamorçages comme abordé dans la partie précédente, le jet paraît plus divergent qu'avec un seul réamorçage. La Figure 101 présente l'image d'un jet à un réamorçage (à gauche) et 2 réamorçages (à droite).

Cette différence peut s'expliquer par la dynamique de l'arc traitée dans le paragraphe précédent. Avec un seul réamorçage, le jet part légèrement vers le haut, ce qui pourrait s'expliquer par l'accroche de l'arc favorisée sur la partie inférieure. Avec deux réamorçages, la présence successive d'un arc en haut et en bas pourrait modifier la distribution de la température du jet en extinction. Ces différences sont observées à la pointe du jet. À des distances de 30 mm qui correspondent aux distances usuelles de dépôts, la différence entre un jet à un et deux réamorçages n'apparaît pas critique.

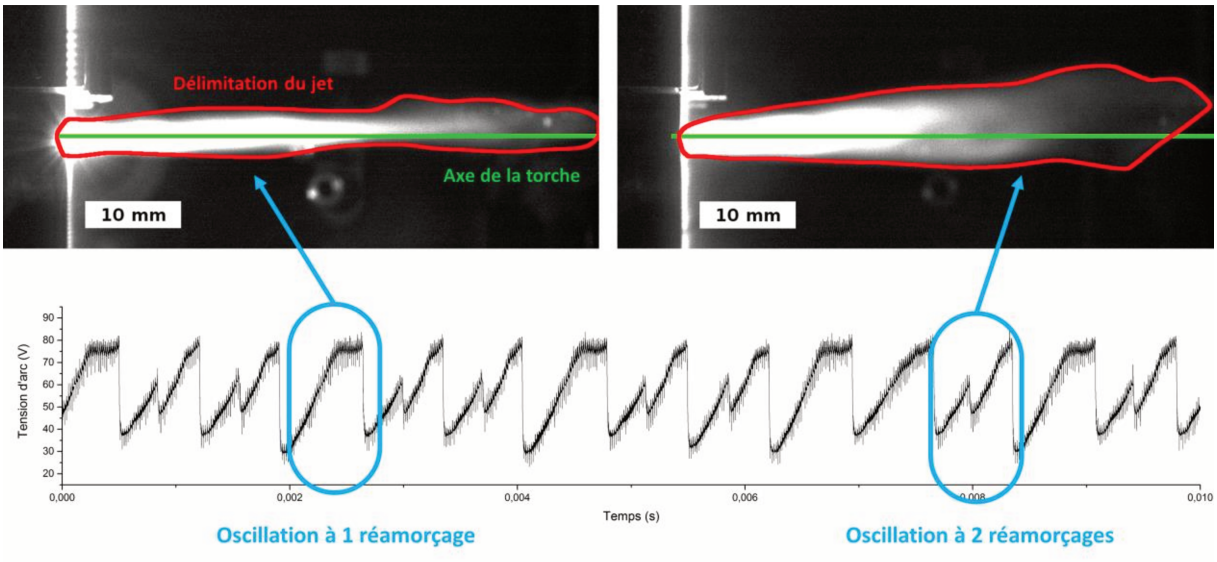


Figure 101 : Illustration de jets fonctionnant uniquement avec des oscillations avec un seul réamorçage (à gauche) et deux réamorçages (à droite). Exemple de signal présentant des oscillations à un et deux réamorçages (en bas). Temps d'obturation : 500 µs.

III.4. Propriétés du jet modulé et de l'arc

III.4.1. Le retard optique

Dans un fonctionnement en mode claquage - réamorçage, une quantité de plasma est associée à chaque claquage de la tension d'arc, comme illustré dans la Figure 102. Le retard optique correspond à l'intervalle entre l'instant du saut de tension et le minimum de luminosité du signal optique. Ce signal est lié au passage de la bouffée devant une fibre optique placée à 2 mm en sortie de tuyère.

Le retard optique est défini par M. P. Planche et al. [166] et permet de mesurer la vitesse du plasma en sortie de tuyère et le champ électrique moyen. La longueur L_i correspond à la longueur minimale de l'arc après réamorçage. La longueur d_i est la distance entre le pied d'arc à la longueur minimale et la fibre optique. Le retard traduit donc le temps mis pour « vider » la tuyère de la quantité de plasma contenue dans l'intervalle d_i.

BY-NC-ND

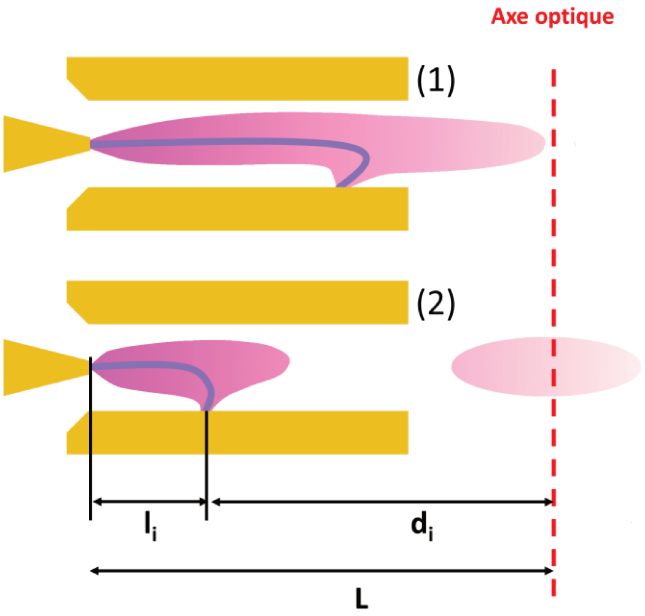


Figure 102 : Schéma du principe de la mesure du champ électrique.

Dans les travaux de M. P. Planche et al. le courant était constant ce qui n'est pas le cas dans notre étude. Le signal optique est lié à la puissance électrique $P(t) = V(t).I(t)$. Dans le cas général, lorsque le courant varie, une variation de luminosité ne correspond pas forcément à un réamorçage de l'arc, c'est-à-dire à une variation brutale de la tension. La mesure du retard de luminosité et de la tension n'est pas validée. Cependant, dans les conditions gain=40 et f=1,4 kHz, les variations brutales de puissance électrique correspondent à celles de tension, comme illustré dans la Figure 103. Il est donc possible de suivre le retard entre le signal optique et la puissance électrique (Figure 104).

BY-NC-ND

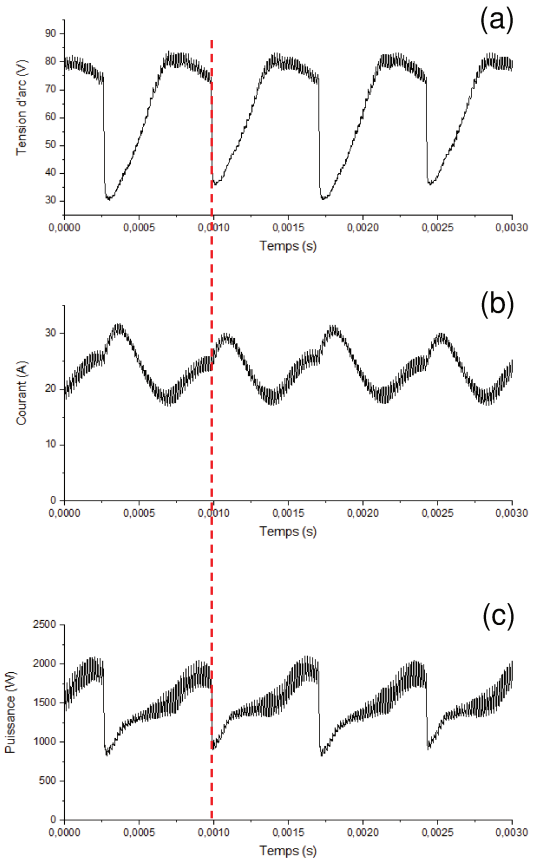


Figure 103 : Signaux de tension (a), de courant (b) et de puissance (c) instantanés du mode pulsé.

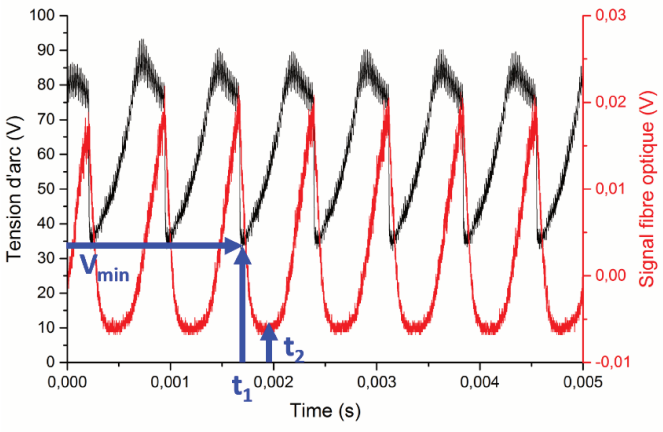


Figure 104 : Exemple de tension d'arc et du signal optique à 2 mm associé pris pour la mesure du retard optique. En bleu, temps associés aux minima de tension t_1 et de signal optique t_2.

III.4.2. Spectroscopie résolue en temps

Une mesure résolue en temps des températures caractéristiques de rotation et de vibration sont présentées dans la Figure 105. Les conditions d'acquisitions sont récapitulées dans le Tableau 16.

BY-NC-ND

La Figure 105-gauche montre la puissance électrique et l'intensité de la tête de bande à 391,4 nm du premier système négatif de N_2^+. Cette intensité suit les variations de la puissance électrique avec un léger décalage du minimum. Elle met aussi en évidence le retard optique.

Comme pour les mesures moyennes, les températures de rotation et de vibration sont très proches (Figure 105-droite), des écarts d'environ 500°C sont observés, ce qui permet de supposer que le plasma est quasiment à l'ETL. En accord avec le diagnostic par imagerie et le signal optique, une modulation temporelle de la température est observée. Cela traduit la structuration du jet en bouffées de plasma. La température suit la puissance électrique, avec le minimum de température qui apparaît décalé par rapport au minimum de puissance.

Réseau	Longueur d'onde centrale	Fente	Nombre d'accumulations	Temps d'acquisition
300 g/mm ; 300 nm	350 nm	75 µm	5	50 µs

Tableau 16 : Paramètres utilisés pour les mesures de températures par OES de la Figure 105.

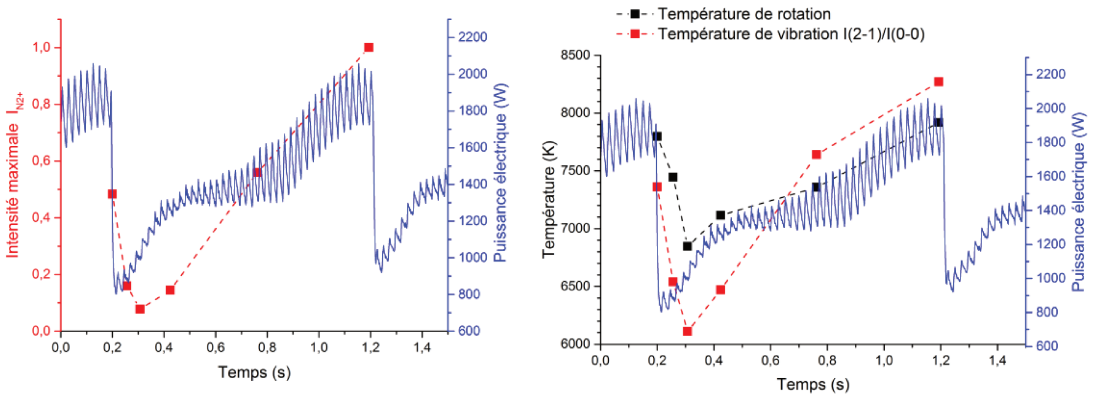


Figure 105 : Mesure de température par spectroscopie résolue en temps (à z=2 mm) à différents délais de déclenchement. Intensité maximale de la bande N^{2+} (I_{N2+max}) et signal de puissance électrique associé (à gauche). Températures rotationelles et vibrationnelles mesurées avec le logiciel Specair et signal de puissance électrique associé (à droite).

III.4.3. Modulation de l'enthalpie

Afin de compléter la caractérisation du mode pulsé, un modèle analytique simplifié a été développé [87]. Il est détaillé dans l'Annexe 3.

Les données d'entrée (tension, courant, puissance) proviennent d'une mesure du jet optimisé avec une fréquence de modulation du courant de 1,4 kHz et un gain de 40 (voir Figure 103).

La Figure 106 représente la puissance mesurée expérimentalement et l'enthalpie déterminée avec le modèle. **L'enthalpie fluctue périodiquement avec une modulation dans un rapport 2 entre 12 et 22 MJ.kg^{-1}. Elle suit la puissance électrique**, les deux courbes se recoupent parfaitement. Un décalage entre le minimum d'enthalpie et de puissance est observé avec la même tendance que les mesures de température par spectroscopie résolue en temps présentées précédemment et avec les signaux optiques. Ce retard tient compte du temps de résidence du plasma dans la tuyère et du temps caractéristique de

BY-NC-ND

transfert thermique entre l'arc et la tuyère. Ce transfert thermique est aussi à l'origine d'un effet de « lissage » observé sur les variations d'enthalpie par rapport au signal de puissance.

Les résultats de la Figure 106 montrent que la vitesse est modulée, entre 70 et 100 m.s^{-1}, soit une vitesse moyenne de 78 m.s^{-1}. Cela est cohérent avec les mesures expérimentales présentées dans la Figure 76 et la Figure 85 avec le montage des photodiodes. La tendance est quasiment identique à l'enthalpie, les variations suivent la puissance électrique avec un léger décalage des minima.

Ce modèle analytique complète les mesures expérimentales résolues en temps et montre une modulation de l'ensemble des propriétés du jet en sortie de tuyère à la même fréquence que les oscillations de la tension d'arc.

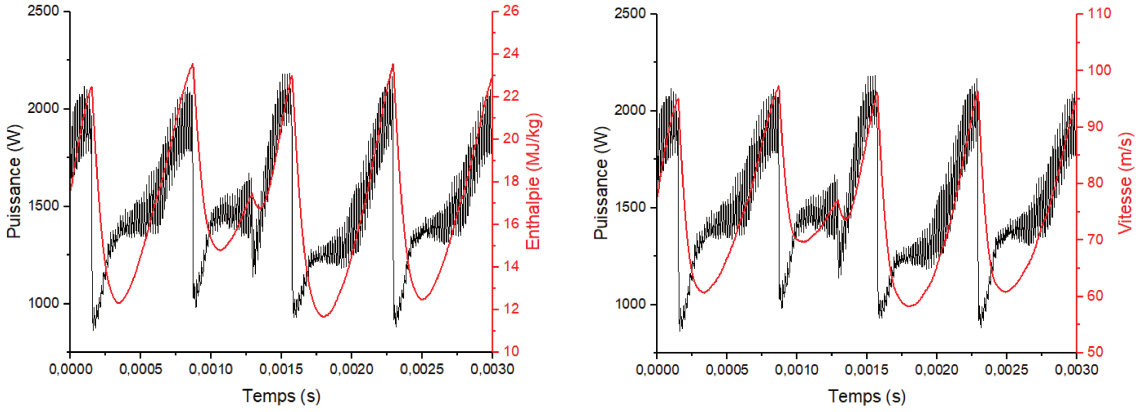


Figure 106 : Puissance électrique expérimentale, enthalpie disponible en sortie de tuyère du modèle analytique (à gauche) et vitesse en sortie de tuyère du modèle analytique (à droite).

III.4.4. Mesure du champ électrique moyen

En se basant sur les travaux de M. P. Planche et al. [166] une mesure du champ électrique a été réalisée avec le montage de fibre optique utilisé pour mesurer la vitesse du plasma.

Nous avons vu dans la Partie III.3.1 que la modulation de courant électrique entraîne probablement une modulation du champ électrique. La méthode de mesure proposée ici donne seulement une estimation moyennée de ce champ électrique.

Le retard optique définit dans la Partie III.4.1 s'exprime selon l'Équation 39 :

$$\theta_i = \frac{L}{v} - \frac{I_i}{v} \qquad \text{(Équation 39)}$$

Avec L la distance entre la pointe de cathode et la position de la fibre optique, I_i la position d'accroche minimale dans la tuyère de l'arc et v la vitesse de l'écoulement.

Le retard s'écrit alors :

$$\theta_i = \frac{L}{v} - \frac{(V_{min,i} - U_a - U_c)}{\overline{E}.v} \qquad \text{(Équation 40)}$$

BY-NC-ND

Avec $V_{min,i}$ le minimum de tension et $\overline{E}$ un champ électrique moyen de la colonne d'arc.

La valeur de chaque retard et celle du minimum de tension associé est mesurée expérimentalement. La courbe obtenue est présentée dans la Figure 107. La régularité du Mosquito donne des valeurs peu dispersées rendant difficile le tracé de la droite du retard en fonction du minimum de tension (un seul V_{min}). La mesure a été réalisée sur un signal présentant des oscillations périodiques à double réamorçage afin de minimiser l'erreur sur le tracé de la droite. Deux groupes de points sont observés : lors du réamorçage mineur (30-50 V) et lors du réamorçage majeur (55-70 V). Le champ électrique déterminé sera donc bien une estimation moyennée qui ne rend pas compte de sa valeur instantanée.

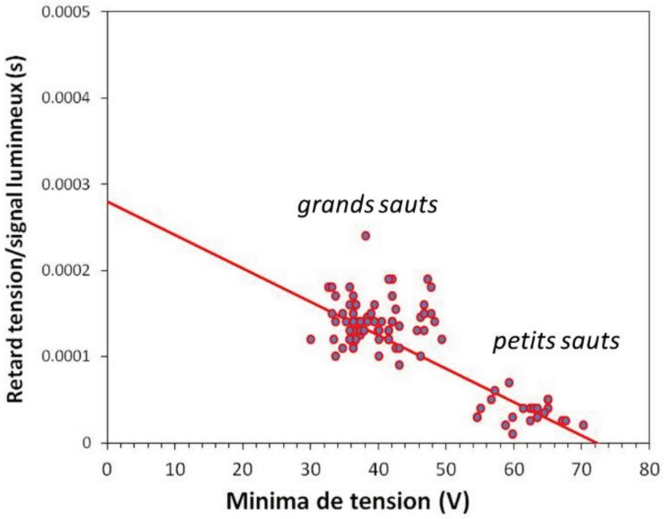


Figure 107 : Retard tension – signal optique en fonction des minima de tension. Mesure sur 100 périodes.

La droite obtenue coupe l'axe des ordonnées à la valeur L/v avec une pente $-1/\overline{E}.V$. **La vitesse moyenne estimée est de 57 m.s^{-1}**. Cela est cohérent avec les mesures présentées précédemment par corrélations des signaux lumineux avec les mesures par photodiodes. **La pente donne une valeur de champ électrique moyen E=4500 V.m^{-1}**.

Le champ électrique moyen peut aussi être estimé avec l'Équation 41 :

$$V_{max} = V_{elec} + \bar{E} L_{max} \qquad \text{(Équation 41)}$$

Avec V_{max} la tension d'arc maximale et V_{elec} les pertes aux électrodes.

Le champ électrique moyen mesuré est alors :

$$\bar{E} = \frac{V_{max} - V_{elec}}{L_{max}} \qquad \text{(Équation 42)}$$

Avec V_{max}=85 V et L_{max}=15 mm, la valeur obtenue est de 4286 V.m^{-1}. Elle est très proche de celle mesurée précédemment. À partir de cette valeur il est également possible de calculer la densité électronique et la longueur de l'arc. La densité de courant est donnée par l'Équation 43 :

BY-NC-ND

$$j = \sigma\overline{E} = \frac{n_e e^2}{m_e \sum_h \overline{\upsilon_{eh}}}\overline{E} \qquad \text{(Équation 43)}$$

Avec $\overline{\upsilon_{eh}}$ la fréquence moyenne de collision élastique des électrons avec les espèces lourdes et n_e la densité électronique.

III.4.5. Estimation de la densité électronique et longueur de l'arc

Les mesures par OES montrent que le plasma est proche de l'équilibre thermodynamique local et que la température à la sortie de la tuyère est d'environ 7500 K. Cette valeur mesurée intègre tout le plasma sur la ligne de visée du spectromètre. Une température du plasma supérieure dans la tuyère est attendue (inférieure à 10 000 K). La composition du plasma d'azote à l'équilibre thermodynamique local a été présentée dans la Figure 38. Elle montre que la densité électronique dans cette gamme de température est beaucoup plus faible que les espèces neutres.

Par conséquent $\sum_h \overline{\upsilon_{eh}} \approx \overline{\upsilon_{en}}$, $\overline{\upsilon_{en}}$ est la fréquence moyenne de collision élastique entre les électrons et les espèces neutres qui est estimée par l'Équation 44 :

$$\overline{\upsilon_{en}} \approx \frac{p}{kT_{rot}}\overline{V_e}\,\overline{Q_{en}} \qquad \text{(Équation 44)}$$

Avec p la pression atmosphérique, $\overline{V_e}$ la vitesse moyenne des électrons à l'ETL, $\overline{Q_{en}} \approx 10^{-19}\text{m}^2$ la section efficace des collisions élastiques des électrons avec les espèces neutres [167].

D'après l'Équation 43, en posant : $j = \bar{I}/\pi {r_{arc}}^2$ la densité électronique s'écrit selon l'Équation 45 :

$$n_e = \frac{\bar{I}}{\pi {r_{arc}}^2}\frac{m_e\overline{\upsilon_{eh}}}{e^2\overline{E}} \qquad \text{(Équation 45)}$$

Avec $\bar{I}$ le courant moyen fixé à 25 A et r_{arc} le rayon de l'arc fixé à 1 mm, **soit une densité électronique n_e=3×10^{21} m^{-3}**, ce qui est cohérent avec la Figure 38.

Il est possible d'estimer une longueur moyenne de l'arc à partir de l'Équation 40. Pour les tensions minimales autour de 40 V, en posant U_a+U_c=20 V, une distance d'accroche minimale moyenne du pied d'arc de 4,4 mm est obtenue (réamorçage principal). **La longueur moyenne de la colonne de l'arc est donc égale à L_{arc}=10,6 mm.**

Pour les minima autour de 65 V, en supposant le champ électrique à peu près constant, la distance est estimée à 12,2 mm (réamorçage mineur). Cette approximation est cohérente avec l'imagerie de l'arc de la Figure 89.

III.5. Vue d'ensemble et schématisation

Un récapitulatif des valeurs mesurées et estimées dans ce chapitre est présenté dans le Tableau 17. L'ensemble de ces données permet de compléter les caractéristiques de ce mode de fonctionnement original.

BY-NC-ND

La température mesurée par OES est d'environ 7500 K pour des vitesses inférieures à 100 $m.s^{-1}$.

La longueur du jet (80 mm) est légèrement supérieure aux longueurs habituellement relevées en APS (< 70 mm). Cela peut s'expliquer par le comportement laminaire du jet.

L'enthalpie disponible moyenne (15-20 $MJ.kg^{-1}$) est dans l'ordre de grandeur des torches conventionnelles. L'utilisation d'azote pure comme gaz plasmagène permet d'obtenir une enthalpie élevée dans la gamme de température de fonctionnement.

Le montage utilisé est véritablement une alternative aux systèmes conventionnels utilisés en APS : la puissance moyenne est de 1,5 kW, soit 30 à 100 fois inférieure aux torches conventionnelles.

Le dispositif « Mosquitorch » peut être qualifié de **torche de projection à plasma d'arc contrôlé, à l'ETL, de faible puissance**.

Bilan torche	
Puissance moyenne	1,5 kW
$\frac{\Delta P}{P}$	0,77
Tension moyenne	60 V
$\frac{\Delta V}{V}$	0,83
Courant moyen	25 A
$\frac{\Delta I}{I}$	0,80
Tension thermique	27,93 V
Fréquence du réamorçage	1,4 kHz
Enthalpie disponible moyenne	15-20 $MJ.kg^{-1}$
Pertes	700 W
Rendement thermique	45 %
Arc	
Champ électrique moyen	E=4500 V/m
Densité électronique	entre 10^{21} et 10^{22} m^{-3}
Longueur minimale de l'arc.	4,4 mm (réamorçage à 40 V) et 12,2 mm (réamorçage à 65 V)
Taille colonne d'arc	10,6 mm
Rayon de l'arc	de l'ordre de 0,5 - 1 mm
Air de contact pied d'arc	$4{,}9.10^{-3}$ mm^2
Vitesse de glissement du pied d'arc	15 $m.s^{-1}$ (courant fort) et 37 $m.s^{-1}$ (courant faible)
Jet en extinction	
Taille bouffée en sortie de tuyère	environ 15 mm
Longueur du jet	60 à 80 mm
Température	7500 K
Vitesse	entre 70 et 110 $m.s^{-1}$ à z=0mm (modèle). Mesurée à 60 $m.s^{-1}$ à z=2 mm.
Flux thermique	390 $W.m^{-2}$ à z=35 mm

Tableau 17 : Synthèse des propriétés du mode pulsé Mosquito dans les conditions optimisées. Fréquence de modulation du courant 1,4 kHz, gain 40 (amplitude 20 A), gaz plasmagène : azote, débit 2 slm. Tuyère 4 mm de diamètre.

La plus-value du procédé réside dans la possibilité d'avoir un jet de plasma aux propriétés contrôlées. Ce procédé de maîtrise du mode de claquage-réamorçage est schématisé pour les deux cas rencontrés dans cette étude : celui d'un seul réamorçage (Figure 108) et celui d'un double réamorçage (Figure 109) qui reprennent l'ensemble les discussions abordées dans ce chapitre. Les deux types d'oscillations conduisent à la formation du jet pulsé aux propriétés modulées périodiquement.

BY-NC-ND

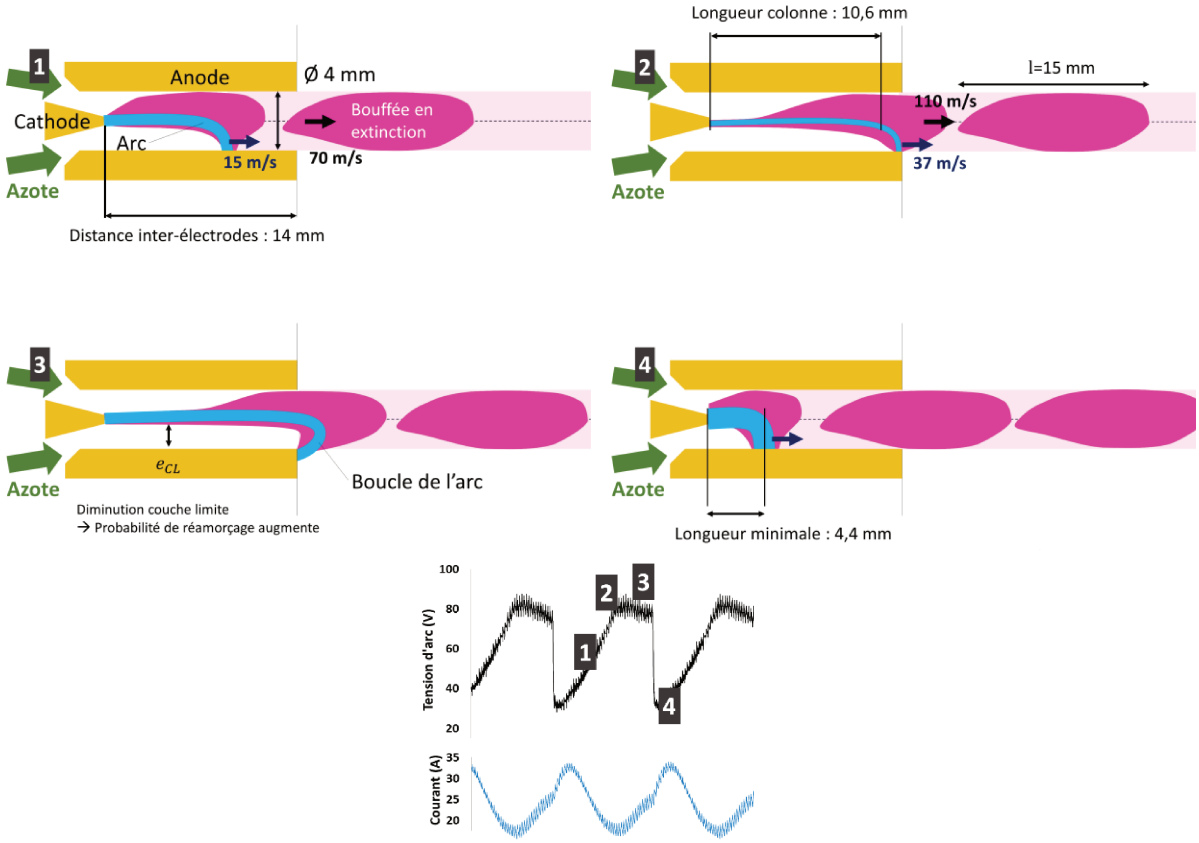


Figure 108 : Schématisation du claquage-réamorçage contrôlé du mode pulsé Mosquito pour un signal avec un seul réamorçage par période.

BY-NC-ND

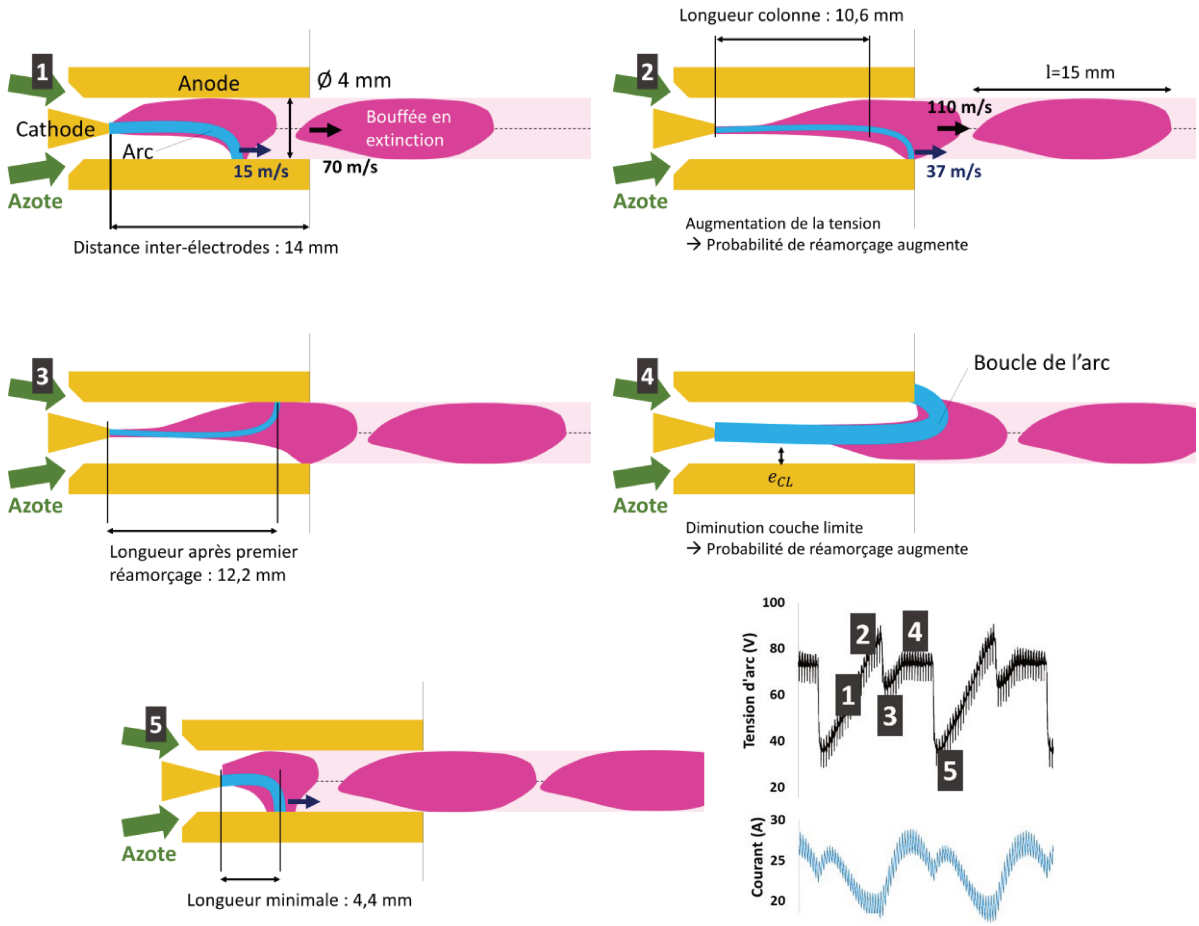


Figure 109 : Schématisation du claquage-réamorçage contrôlé du mode pulsé Mosquito, pour un signal avec deux réamorçages par période.

III.6. Conclusion

Dans ce chapitre, une étude du jet de plasma en mode pulsé a été approfondie. L'objectif était de définir et de caractériser la meilleure condition de formation de ce plasma.

Dans la perspective de moduler le courant, une étude de l'influence de ce dernier a été réalisée. L'augmentation du courant diminue la tension d'arc en accord avec ce qui est observé dans les torches conventionnelles. Une modulation temporelle doit modifier à certains instants la probabilité de réamorçage. Les temps de transfert thermique mis en jeu sont d'un ordre de grandeur au-dessus de la période du mode Mosquito. Une modulation du courant proche de la fréquence du mode Mosquito est donc compatible avec le procédé.

La deuxième partie a présenté les résultats de l'influence de la modulation du courant en fonction de deux paramètres : la fréquence et le gain qui correspond à l'amplitude de modulation. Une fréquence de modulation de 1,4 kHz avec un gain de 40 (amplitude d'environ 20 A) ont été retenus comme conditions optimales de stabilité du mode pulsé. La cavité de la torche expérimentale utilisée a été dimensionnée afin d'avoir une fréquence de Helmholtz autour de 1,4 kHz. **En fixant la modulation du courant à 1,4 kHz, cela correspond à une concomitance entre le mode de Helmholtz et l'évolution du courant, d'où une stabilité accrue des oscillations périodiques.**

BY-NC-ND

Un diagnostic résolu en temps a ensuite permis de caractériser plus en détail le processus de modulation du jet. Deux types de signaux sont observés : ceux avec une oscillation comportant une seule chute de tension et ceux avec deux chutes correspondant à deux réamorçages, un mineur et un majeur.

Dans les deux cas, cela conduit à un glissement d'arc jusqu'à la sortie de la tuyère où une élongation de la boucle est alors constatée. Les observations des tuyères usées confirment ce glissement qui s'effectue sur des zones préférentielles. Le diamètre de l'arc évolue également en fonction de la valeur du courant.

Par rapport aux torches conventionnelles où il est admis un caractère stochastique du mode claquage - réamorçage, le mode pulsé entraîne un contrôle de ce phénomène qui structure le jet en bouffées.

Ces bouffées de plasma sont générées de manière régulière comme le confirment les mesures d'enthalpie et du signal lumineux. Le mode pulsé est donc une modulation à la fois temporelle et spatiale du jet.

Un modèle analytique a été réalisé afin de représenter l'évolution de l'enthalpie. Il montre un décalage avec la tension d'arc en accord avec l'ensemble des observations effectuées.

En déclenchant l'injection jet d'encre sur la tension d'arc, un contrôle du traitement thermique et dynamique des systèmes injectés est attendu. Le prochain chapitre abordera les problématiques liées à la formulation des encres et à leur injection dans le plasma pulsé.

BY-NC-ND

Chapitre IV. Formulation des encres et optimisation de l'éjection

L'objectif de ce chapitre est de déterminer les points clés suivants : (i) comment formuler les encres et (ii) comment les injecter dans le plasma en vue de réaliser les dépôts.

Afin de trouver les paramètres adéquats, ce chapitre se divise en quatre parties :

- **L'ajustement de la formulation** des encres pour répondre aux spécifications imposées par le procédé jet d'encre.
- **L'éjection des encres sans plasma** pour étudier l'influence de la forme du pulse sur la vitesse de la gouttelette éjectée et la reproductibilité de l'éjection.
- **L'intérêt de la synchronisation du plasma et de l'éjection de la gouttelette**. Une estimation de l'erreur et du retard entre la sollicitation de l'éjection et l'injection dans le plasma seront discutées.
- **L'injection du liquide dans le plasma** afin de montrer l'influence de la vitesse d'éjection de la gouttelette et du délai de déclenchement utilisé.

IV.1. Formulation des encres

IV.1.1. Choix du solvant

Comme il a déjà été mentionné dans la Partie I.2.1, l'eau et l'éthanol sont les deux solvants les plus utilisés. Chacun possède des propriétés propres (voir Tableau 1), notamment une chaleur latente de vaporisation et un point d'ébullition plus faibles pour l'éthanol comparativement à l'eau. L'eau a été sélectionnée comme solvant en tenant compte des critères suivants :

- Les travaux antérieurs menés au laboratoire ont montré que l'éthanol produit une vaporisation trop rapide. Le liquide vaporise en périphérie avant d'arriver sur l'axe de la torche où la température est la plus élevée. La tension de surface beaucoup plus faible de l'éthanol favorise aussi une fragmentation mécanique rapide de la gouttelette.
- La solubilité de la majorité des sels est meilleure dans l'eau que dans un solvant organique.
- Pour des raisons de sécurité, l'éthanol est inflammable et les torches des sources potentielles de chaleur.
- Pour des raisons environnementales, l'eau est préférable aux solvants organiques.

IV.1.2. Calcul de l'énergie thermique nécessaire pour traiter une gouttelette

L'eau étant retenue comme solvant, il convient de définir la faisabilité du procédé. D'un point de vue thermique, il est déterminant de savoir si une seule bouffée de plasma possède suffisamment d'énergie pour traiter une gouttelette de liquide. Une approche simple est proposée en se basant sur celle de Jordan et al [39]. Un calcul des ordres de grandeur est effectué pour déterminer l'énergie nécessaire pour traiter une gouttelette. Des gouttelettes de 50 et 80 µm de diamètre sont prises en référence.

L'énergie nécessaire pour traiter thermiquement une seule gouttelette est estimée à partir des données des tables thermodynamiques [76]. La suspension commerciale d'anatase 20% massique, ainsi qu'une solution de nitrate d'aluminium détaillée ultérieurement sont

BY-NC-ND

prises comme références. Les systèmes injectés sont majoritairement constitués d'eau, de glycérol et du matériau qui va contribuer à l'élaboration du dépôt. Il faut leur fournir l'énergie nécessaire pour vaporiser l'eau, le glycérol et amener le matériau à l'état fondu. Les résultats sont présentés en détail dans le Tableau 18 comme illustré dans le schéma de la Figure 110.

L'énergie d'une bouffée de plasma est calculée de la manière suivante :

- La masse d'une bouffée de plasma :

$$\Delta m = \frac{\dot{m}}{f} = \frac{4{,}16667.10^{-5}}{1400} = 3.10^{-8}\ kg \qquad \text{(Équation 46)}$$

Avec $\dot{m}$ le débit massique moyen d'azote et f la fréquence du mode Mosquito.

- L'enthalpie d'une bouffée de plasma est alors :

$$\delta H = \bar{h} \times \Delta m = 446{,}43.10^{-3}\ \text{J} \qquad \text{(Équation 47)}$$

Avec $\bar{h}$ l'enthalpie massique moyenne mesurée expérimentalement. Elle est généralement de l'ordre de 15 MJ.kg^{-1}.

L'énergie totale nécessaire pour traiter une gouttelette est comprise entre 1,19.10^{-4} et 8,15.10^{-4} J. Elle est très inférieure à celle contenue dans une bouffée de plasma (446.10^{-3} J). **Une bouffée possède théoriquement suffisamment d'énergie pour traiter plusieurs centaines de gouttelettes générées avec les dispositifs jet d'encre.**

Le dispositif apparaît donc viable. Il pourrait même être envisagé d'injecter plusieurs gouttelettes dans le plasma pour augmenter le rendement de dépôt ou faire de la co-projection. **L'évaporation de l'eau est un paramètre non négligeable car elle représente la majorité de l'énergie nécessaire au traitement de la gouttelette.** Là encore d'un point de vue thermique, le désavantage de la projection liquide est de devoir fournir de l'énergie pour évaporer le solvant dont les éléments ne vont pas contribuer directement à la construction du dépôt.

Le choix de développer une torche à faible puissance est bien compatible avec le traitement de gouttelettes de 50 et 80 µm de diamètre.

BY-NC-ND

	Diamètre de la gouttelette (µm)	Chauffage de l'eau jusqu'au point de vaporisation (J)	Vaporisation de l'eau (J)	Chauffage du glycérol jusqu'au point de vaporisation (J)	Vaporisation du glycérol (J)	Chauffage du matériau jusqu'au point de fusion (J)	Fusion du matériau (J)	Total (J)
Suspension commerciale anatase	50	$2,06.10^{-5}$	$1,39.10^{-4}$	-	-	$2,60.10^{-5}$	$1,35.10^{-5}$	$1,99.10^{-4}$
	80	$8,43.10^{-5}$	$5,69.10^{-4}$	-	-	$1,07.10^{-4}$	$5,51.10^{-5}$	$8,15.10^{-4}$
Solution optimisée de nitrate d'aluminium	50	$1,33.10^{-5}$	$8,99.10^{-4}$	$8,12.10^{-6}$	$2,51.10^{-6}$	$1,05.10^{-6}$	$4,35.10^{-6}$	$1,19.10^{-4}$
	80	$5,45.10^{-5}$	$3,68.10^{-4}$	$3,33.10^{-5}$	$1,03.10^{-5}$	$4,31.10^{-6}$	$1,78.10^{-5}$	$4,88.10^{-4}$

Tableau 18 : Énergie nécessaire pour traiter une gouttelette de fluide (suspension d'anatase ou solution de nitrate d'aluminium).

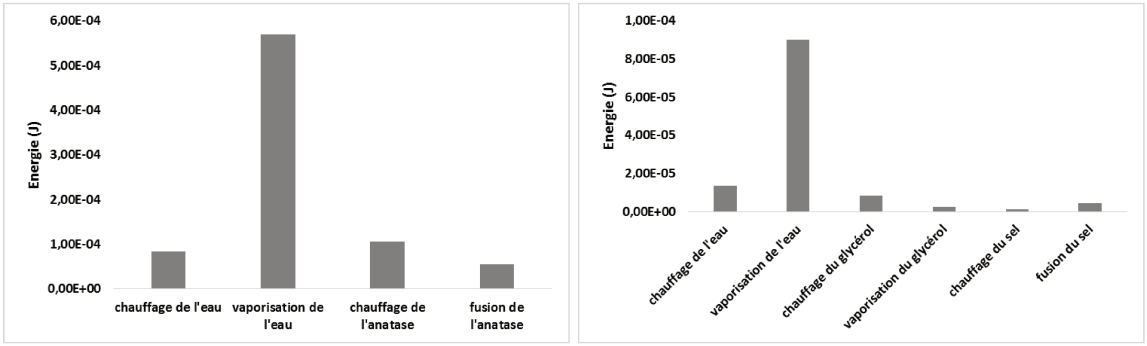


Figure 110 : Energie nécessaire pour former une particule fondue pour une gouttelette de 80 µm à partir d'une suspension d'anatase (à gauche), à partir d'une solution de nitrate d'aluminium (à droite).

IV.1.3. Ajustement des formulations

Comme mentionné dans la Partie II.3.2, différentes recommandations sont données par les fabricants.

IV.1.3.1. Ajustement de la viscosité

Les recommandations de viscosité pour les systèmes d'éjection retenus sont respectivement de 8 à 20 mPa.s pour la multibuse, inférieures à 20 MPa.s pour la monobuse et recommandées entre 4 et 8 mPa.s dans la documentation complémentaire du fabricant.

L'eau possède une viscosité de 1 mPa.s ce qui correspond à un liquide peu visqueux. Par conséquent, la viscosité totale du véhicule organique doit donc être augmentée avec un additif visqueux. Le glycérol (de formule brute : $C_3H_8O_3$) a été retenu car il présente plusieurs avantages :

- Aucune trace de sodium n'est observée contrairement à d'autres additifs comme le polyéthylène glycol 300 (PEG300). Des tests de projection plasma ont été faits avec

BY-NC-ND

des solutions étalons eau + additif visqueux. Contrairement au glycérol, le PEG300 montre un jet de couleur jaune vif attribué au sodium, dont la présence a été confirmé par des mesures par spectroscopie en vol et des spectroanalyses ICP. Cela peut s'expliquer par la méthode de synthèse du PEG qui utilise un intermédiaire NaOH. Le PEG300 a ainsi été écarté au profit du glycérol afin de limiter le risque de pollution des dépôts.

- La viscosité brute du glycérol, mesurée expérimentalement, est de l'ordre de 1300 mPa.s. Aussi, une proportion faible de glycérol suffira pour augmenter la viscosité de l'encre. Dans la perspective d'un meilleur rendement de dépôt, le choix du glycérol est donc préférable afin d'avoir le moins d'additif possible.
- Il est chimiquement inerte. Il est compatible avec l'eau et les sels dissous utilisés. Il est par ailleurs peu toxique (il est utilisé comme additif alimentaire).

Afin de déterminer les pourcentages de glycérol à ajouter, des solutions respectivement d'eau pure, saturée de nitrate d'aluminium (65 g pour 100 mL) et saturée de nitrate de magnésium (72 g pour 100 mL d'eau) ont été mélangées avec différentes proportions de glycérol (Figure 111). Pour l'eau pure, des quantités supérieures à 40%m de glycérol sont nécessaires pour atteindre les spécifications. **Pour les solutions, les quantités nécéssaires sont comprises entre 20 et 50%m**. Une meilleure dissolution des sels est obtenue avant l'ajout du glycérol. L'eau est chauffée (environ 80°C) et mise en agitation pour favoriser la dissolution des sels avant d'ajouter le glycérol en le mesurant avec une balance de précision et une pipette.

Après une dissolution totale et un retour à la température ambiante, aucune précipitation de sels dans le mélange eau et glycérol n'est observée.

La suspension commerciale d'oxyde de titane a été optimisée à 41% m de glycérol pour une viscosité de 5,2 mPa.s.

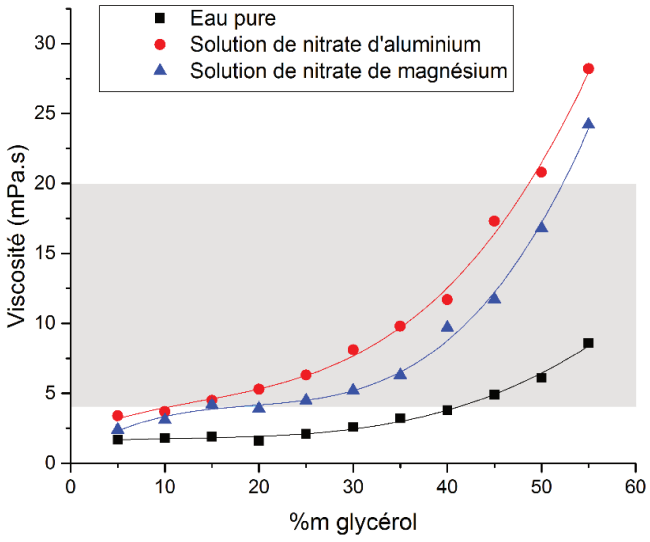


Figure 111 : Viscosité en fonction du pourcentage massique de glycérol ajouté à de l'eau pure, à une solution concentrée de nitrate d'aluminium (65 g pour 100 mL) et à une solution de nitrate de magnésium (72 g pour 100 mL d'eau). En gris, l'intervalle visé.

BY-NC-ND

IV.1.3.2. Ajustement de la tension de surface

Les recommandations pour la tension de surface sont de 30-35 mN.m^{-1} pour la multibuse, entre 20-70 mN.m^{-1} pour la monobuse et 30-35 mN.m^{-1} dans la documentation complémentaire du fabricant.

Les tensions de surface des mélanges réalisés dans la Partie IV.1.3.1 sont présentées dans la Figure 112. L'ajout du glycérol ne fait décroitre que très légèrement la tension de surface. En effet, celle de l'eau pure à 20 °C est de 73 mPa.s^{-1} et de 63 mPa.s^{-1} pour le glycérol. Le nitrate de magnésium la fait décroitre d'environ 20 mN.m^{-1} mais elle augmente avec l'ajout du glycérol.

Pour les gammes de viscosités ciblées définies précédemment entre 25 et 50%m de glycérol, les solutions ont une tension de surface qui reste très proche de l'eau. Par conséquent, il est nécessaire d'introduire des additifs pour atteindre les spécifications de tension de surface requises pour l'éjection.

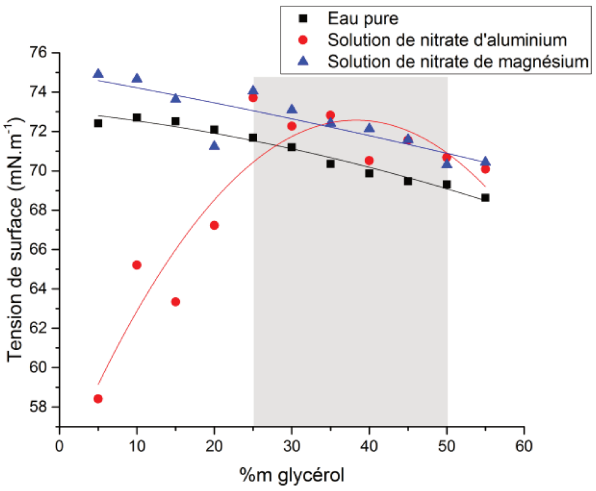


Figure 112 : Tension de surface en fonction du pourcentage massique de glycérol ajouté à de l'eau pure, à une solution concentrée de nitrate d'aluminium et à une solution concentrée de nitrate de magnésium. En gris, l'intervalle de teneur de glycérol où la viscosité rentre dans les recommandations.

Un agent tensio-actif a donc été introduit pour faire diminuer significativement la tension de surface. Le BRIJ58 a été retenu (formule brute : $HO(CH_2CH_2O)_{20}C_{16}H_{33}$). C'est un surfactant non-ionique qui présente l'avantage de ne pas modifier le pH des solutions.

La Figure 113 montre l'évolution de la tension de surface en fonction de la teneur massique de tensio-actif introduite pour une solution d'eau pure et d'une solution de nitrate d'aluminium avec 30% massique de glycérol. Une chute très rapide est observée. La chute se stabilise à une valeur seuil d'environ 38 mN.m^{-1} pour l'eau pure ainsi qu'avec la solution de sel. L'ajout du tensio-actif permet pour la monobuse d'être dans la gamme de fonctionnement, proche de l'intervalle optimal de 30-35 mPa.s^{-1}. Au vu du conditionnement du tensio-actif (pastille de 35 mg ± 2 mg), une quantité de **0,03% massique sera utilisée pour la formulation des solutions**.

BY-NC-ND

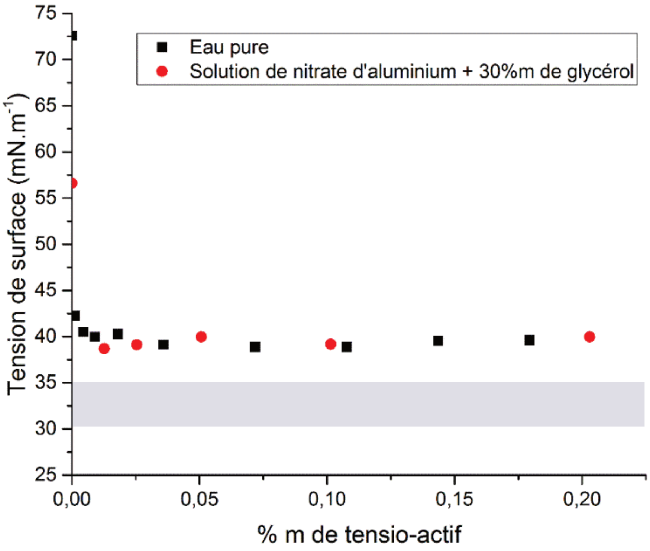


Figure 113 : Tension de surface en fonction du pourcentage massique de tensio-actif introduit dans de l'eau pure et dans une solution de nitrate d'aluminium avec 30%m de glycérol (en gris, l'intervalle où la tension de surface rentre dans les recommandations).

IV.1.3.3. Ajustement du pH

La gamme de pH des encres recommandée par rapport aux buses utilisées est entre 2 et 12. La suspension d'anatase possède un pH de 2,18, par conséquent compatible avec les têtes. Le pH brut des solutions concentrées de sels est inférieur à la valeur minimale recommandée soit 2.

Différents tests ont été réalisés afin d'augmenter la valeur du pH. Les premiers essais avec l'ajout d'hydroxyde de sodium NaOH qui est une base forte n'ont pas été concluants. En effet, les dépôts réalisés présentent des traces de sodium non négligeables.

L'ajout d'une solution concentrée d'ammoniaque 5 mol.L^{-1} (NH_4OH) (Fluka, USA) a ensuite été testé. Outre le fait d'éliminer le sodium, l'ammoniaque présente comme avantage d'apporter des atomes d'azote dans la perspective de favoriser une nitruration du composé.

La Figure 114 présente les résultats obtenus pour différentes quantités d'ammoniaque ajoutées. La solution de nitrate de magnésium montre une augmentation très rapide du pH pour une faible quantité (<1%m). À partir de 2%m, la solution devient opalescente, ce qui correspond à la formation d'un précipité. La réaction supposée conduirait à la formation d'un précipité d'hydroxyde l'aluminium :

$$3NH_4OH + Al(NO_3)_3 \rightarrow 3NH_4NO_3 + Al(OH)_4{}^- + OH^- \qquad \text{(Équation 48)}$$

Pour la solution de nitrate d'aluminium, une quantité plus importante d'ammoniaque (>2,5% massique) est nécessaire pour remonter le pH au-dessus de 2. Au-delà de 3,5 % massique, une formation importante de précipité est observée. La réaction supposée conduirait à la formation d'un précipité d'hydroxyde de magnésium, peu soluble dans l'eau :

$$4NH_4OH + 2Mg(NO_3)_2 \rightarrow 4NH_4NO_3 + 2Mg(OH)_2 \qquad \text{(Équation 49)}$$

BY-NC-ND

Une faible quantité d'ammoniaque sera ajoutée aux solutions optimisées pour se placer à la limite recommandée de 2 afin d'être dans la gamme d'utilisation sans induire la formation de précipités. L'ajout d'ammoniaque ne modifie pas de manière significative les valeurs de viscosité et de tension de surface précédemment mesurées.

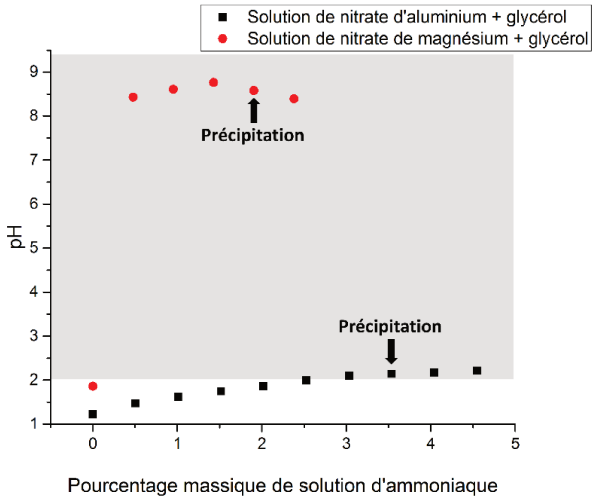


Figure 114 : Évolution du pH en fonction de la quantité d'ammoniaque ajouté à une solution de nitrate de magnésium + 30%m de glycérol et à une solution de nitrate d'aluminium + 30%m de glycérol (en gris, l'intervalle où le pH rentre dans les recommandations).

IV.1.4. Influence de la température sur le rapport d'éjection

Généralement, en fonctionnement prolongé, une augmentation de la température à l'intérieur des têtes d'impression peut être observée [140]. Cet échauffement est dû à la déformation des cristaux piézoélectriques qui vont générer des pertes diélectriques sous forme d'énergie thermique. Expérimentalement, des augmentations pouvant atteindre une dizaine de degrés par rapport à la température ambiante ont été observées dans des têtes jet d'encre. La présence du plasma à proximité de la buse pourrait aussi occasionner une élévation de température par rayonnement thermique. Les têtes d'impression utilisées dans le cadre de ces travaux ne sont pas équipées de thermocouples. Aussi l'évolution de la viscosité et de la tension de surface des encres en fonction de la température a été estimée.

L'évolution de la viscosité en fonction de la température a été directement mesurée avec un rhéomètre équipé d'un support chauffant. Les résultats sont présentés dans la Figure 115 avec une solution de nitrate d'aluminium optimisée, pour une gamme de température de 20 à 80°C. En accord avec la littérature, la viscosité diminue avec la température et plus notablement entre 35 et 50°C. **Elle ne respecte plus les recommandations au-delà de 50°C**.

BY-NC-ND

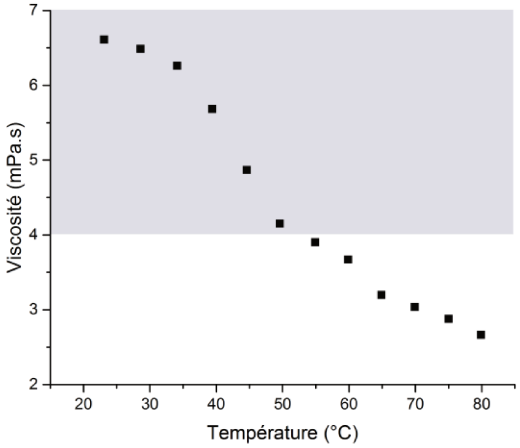


Figure 115 : Évolution de la viscosité en fonction de la température d'une solution optimisée pour la monobuse de nitrate d'aluminium + 30%m glycérol (en gris, l'intervalle où la viscosité rentre dans les recommandations).

De la même manière, **l'évolution de la tension de surface en fonction de la température** est reportée dans la Figure 116. Le tensiomètre utilisé ne permettant pas directement de réaliser des mesures en température, la solution est chauffée préalablement sur une plaque et contrôlée avec un thermomètre avant de procéder à la mesure qui prend environ 10 secondes. L'erreur ainsi commise sur la température est estimée à ± 5°C. En accord avec la littérature, une diminution de la tension de surface est observée, de l'ordre de 10 $mN.m^{-1}$ jusqu'à 80°C. Par ailleurs, **elle respecte les recommandations malgré une élévation de température**.

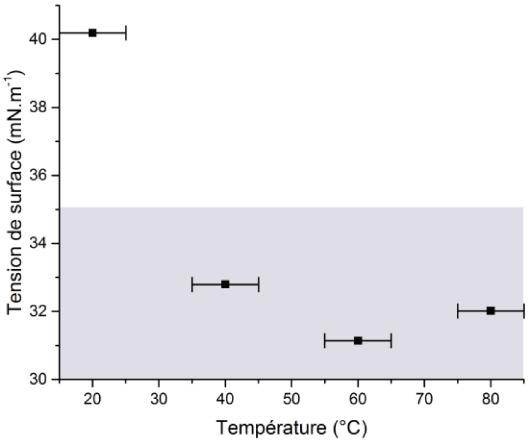


Figure 116 : Évolution de la tension de surface en fonction de la température d'une solution optimisée pour la monobuse de nitrate d'aluminium + 30%m glycérol (en gris, l'intervalle où la tension de surface rentre dans les recommandations).

Une estimation de la variation de la masse volumique en fonction de la température a été faite à partir de la littérature [168] pour un mélange eau-glycérol 45% volumique présenté dans le Tableau 19. Une diminution très modérée est attendue <3%.

BY-NC-ND

Température (°C)	Masse volumique (kg.m^{-3})
20°C	1133
40°C	1124
60°C	1112
80°C	1100

Tableau 19 : Masse volumique d'une solution contenant 45 % volumique de glycérol en fonction de la température [168].

À partir de ces résultats, l'influence de la température sur le rapport d'éjection a été calculée pour une éjection avec la monobuse et est présentée dans la Figure 117. La masse volumique est considérée constante. **Au-delà d'une élévation de 40°C par rapport à la température ambiante, le rapport d'éjection Z est supérieur à 10** (il doit être compris entre 1 et 10). **Pour des faibles variations de l'ordre de 20°C, il reste relativement proche de la valeur initiale**.

L'impact de la température sur la qualité de l'éjection reste faible. Une élévation de température importante serait nécessaire pour ne plus être dans les spécifications du rapport d'éjection. En considérant une élévation uniquement due à l'échauffement interne de la tête, cela correspondrait à un temps de fonctionnement supposé très long, même si aucune donnée n'est disponible pour le dispositif monobuse.

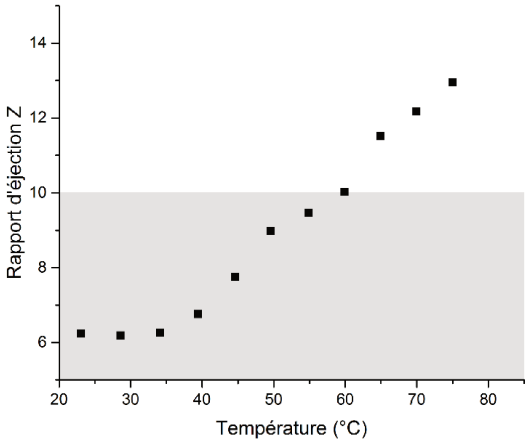


Figure 117 : Évolution du rapport d'éjection en fonction de la température pour une solution optimisée pour la monobuse de nitrate d'aluminium + 30%m de glycérol (en gris, l'intervalle où le rapport d'éjection rentre dans les recommandations).

Il reste à déterminer l'élévation potentielle de température liée à la présence du plasma. Lors de la conception de la torche, un dispositif qui sert à la fois de support et de protection de la tête jet d'encre a ainsi été élaboré. Il est composé de cuivre et il est relié à un circuit d'eau froide afin de prévenir d'une éventuelle élévation de température. La Figure 118 montre l'évolution de la température (avec ou sans système de refroidissement) sur un temps significatif de 20 min mesuré à l'aide d'un thermocouple mis à la place de la monobuse. Seule une faible variation de température par rayonnement est observée, de l'ordre de 4-5°C, ce qui n'est pas suffisant pour faire varier le rapport d'éjection de manière significative. Avec un système de refroidissement, une diminution de 2°C est observée et la température avoisine 24°C.

BY-NC-ND

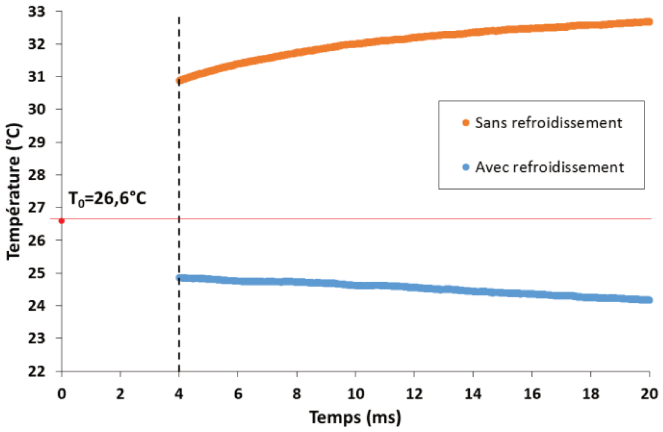


Figure 118 : Évolution de la température de la pièce protectrice de l'injecteur jet d'encre avec et sans utilisation de circuit d'eau de refroidissement. La mesure ne peut se faire qu'à partir de 4 min, les dispositifs étant débranchés lors de l'allumage de la torche pour les protéger de la surtension.

IV.1.5. Formulations retenues

Les différentes formulations optimisées sont résumées dans la Tableau 20. Celles-ci répondent aux spécifications exigées pour l'impression jet d'encre.

BY-NC-ND

Nomenclature	Composition	pH	Masse volumique ($kg.m^{-3}$)	Viscosité (mPa.s)	Tension de surface ($mN.m^{-1}$)	Rapport d'éjection
Spécifications	Multibuse	2-11	-	8-20	30-35	1-10
	Monobuse	2-11	-	<20 4-8	20-70 30-35	1-10
Solution Al monobuse	Nitrate d'aluminium 26,8%m Eau 41,2%m Glycérol 30%m Solution d'ammoniaque 2,1%m BRIJ58 <1%m	2,0	$1,19.10^3$	7,0	41,4	6,3
Solution mixte Al Mg monobuse	Nitrate d'aluminium 13,9%m Nitrate de Magnésium 6,9%m Eau 48,1%m Glycérol 30%m Solution d'ammoniaque 1,1%m BRIJ58 <1%m	2,3	$1,20.10^3$	5,4	40,7	8,2
Solution Al multibuse	Nitrate d'aluminium 21,5%m Eau 33,1%m Glycérol 45%m Solution d'ammoniaque 0,3%m BRIJ58 <1%m	2,1	$1,19.10^3$	16,8	40,3	2,1
Solution ½ Al monobuse	Nitrate d'aluminium 15,4%m Eau 47,5%m Glycérol 36%m Solution d'ammoniaque 1,1%m BRIJ58 <1%m	2,8	$1,19.10^3$	5,2	39,7	8,4
Solution ½ mixte Al Mg monobuse	Nitrate d'aluminium 8,3%m Nitrate de magnésium 4,2%m Eau 38,4%m Glycérol 48,5%m Solution d'ammoniaque 0,6%m BRIJ58 <1%m	2,8	$1,16.10^3$	7,0	39,6	6,1
Suspension anatase TiO_2 monobuse	Suspension commerciale anatase 58%m Glycérol 41%m BRIJ58 <1%m	2,1	$1,19.10^3$	5,2	39,5	8,3

Tableau 20 : Récapitulatif des encres formulées et optimisées

Un mélange avec une stœchiométrie 2-1 est effectué entre une solution de nitrate d'aluminium $Al(NO_3)_3$ et de nitrate de magnésium $Mg(NO_3)_2$, afin d'étudier la possibilité par ce procédé de former un spinelle $MgAl_2O_4$.

Les solutions sont préparées séparément dans l'eau, par mise en solution des sels à leurs concentrations de saturation en présence de tensio-actif. De l'ammoniaque est ajouté uniquement pour le nitrate d'aluminium. Le mélange des deux solutions est effectué avant d'ajouter le glycérol. La Figure 119 présente les différentes étapes pour obtenir la solution mixte de sels.

BY-NC-ND

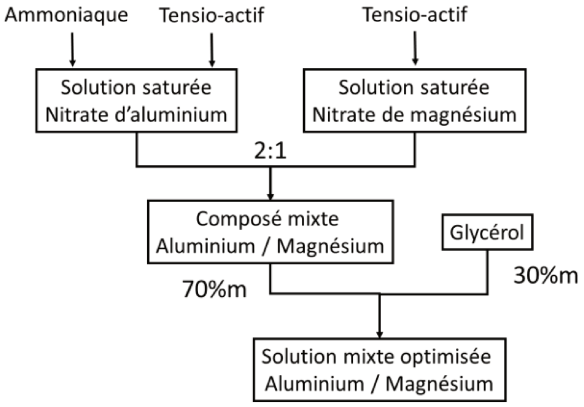


Figure 119 : Schéma récapitulatif de la formulation de la solution mixte de sels aluminium et magnésium.

Afin d'observer l'influence de la concentration de sel, des solutions moins concentrées sont utilisées. Un ajustement de la quantité de glycérol a été nécessaire afin de rester dans les mêmes gammes de viscosité et de rapport d'éjection.

La suspension commerciale d'anatase est optimisée en terme de viscosité en ajoutant la quantité de glycérol adéquate (41% m) et le tensio-actif (BRIJ58) pour faire décroitre la tension de surface qui est égale à celle de l'eau. Une mesure du potentiel zêta et de la taille des particules après optimisation montre un potentiel zêta positif (cationique) ζ=+30 mV. Cela signifie que la surface des particules se trouve chargée positivement. Cette valeur est relativement élevée, ce qui traduit une stabilisation électrostatique de la suspension [169]. La distribution en taille est en moyenne de 5,7 nm, ce qui est conforme à la taille annoncée par le fournisseur (6±2 nm), aucune agglomération n'est observée (Figure 120). Des tests de sédimentation confirment que la suspension ne sédimente pas après formulation (Figure 121).

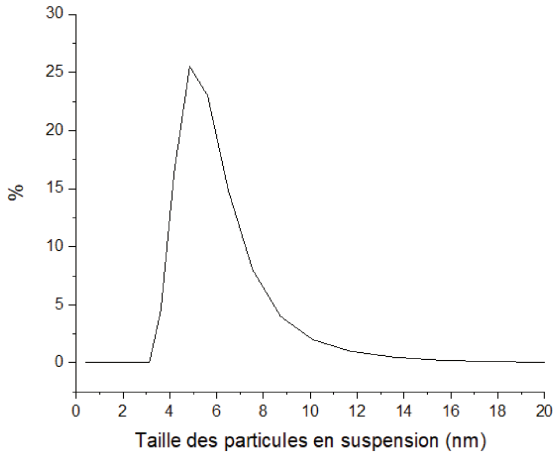


Figure 120 : Distribution de la taille des particules dans la suspension optimisée d'anatase mesurée avec un zêtamètre (Zetasizer Nano ZS, Malvern Instruments, UK).

BY-NC-ND

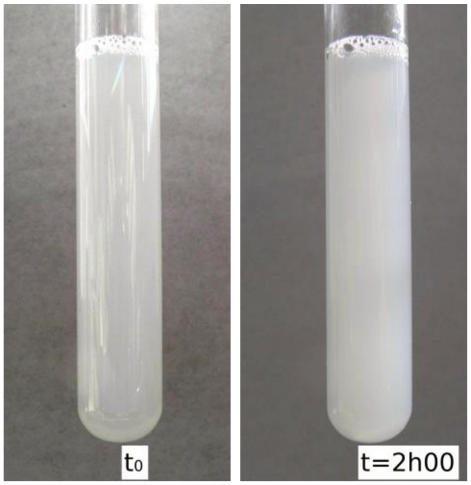


Figure 121 : Tests de sédimentation de la suspension optimisée d'anatase, à l'instant initial (à gauche), après 2 heures (à droite).

IV.2. Tests d'éjection des encres sans plasma

Des tests d'éjection sont effectués afin de déterminer le pulse optimal de sollicitation des buses. Dans un premier temps, l'éjection est réalisée sans plasma. Une fréquence de sollicitation de 1,4 kHz a été retenue pour éjecter à la même fréquence que le mode pulsé Mosquito.

Le dispositif d'imagerie utilisé pour l'observation de l'éjection des gouttelettes est synchronisé avec la sollicitation de l'actionneur piézoélectrique. Le temps d'obturation est fixé à 50 µs. Un exemple d'image obtenue lors de l'éjection de gouttelettes est présenté Figure 122.

L'objectif est de trouver les conditions d'un pulse stable et de **contrôler la vitesse d'émission des gouttelettes afin de caractériser l'influence de ce paramètre sur l'injection ultérieure dans le plasma.**

La vitesse de chute est alors calculée en prenant la distance entre 2 gouttelettes :

$$V = d \times f \qquad \text{(Équation 50)}$$

Avec V la vitesse d'éjection, d la distance entre deux gouttelettes successives et f la fréquence de sollicitation du jet d'encre fixée à 1,4 kHz.

Une fois éjectée, la vitesse de la gouttelette diminue légèrement. Les vitesses sont mesurées à 2 mm au-dessus de la tuyère, ce qui correspond à la frontière avec la zone de tir où la gouttelette peut rencontrer le plasma. Pour une éjection stable, chaque valeur de vitesse est calculée en moyennant les mesures effectuées sur 10 images.

BY-NC-ND

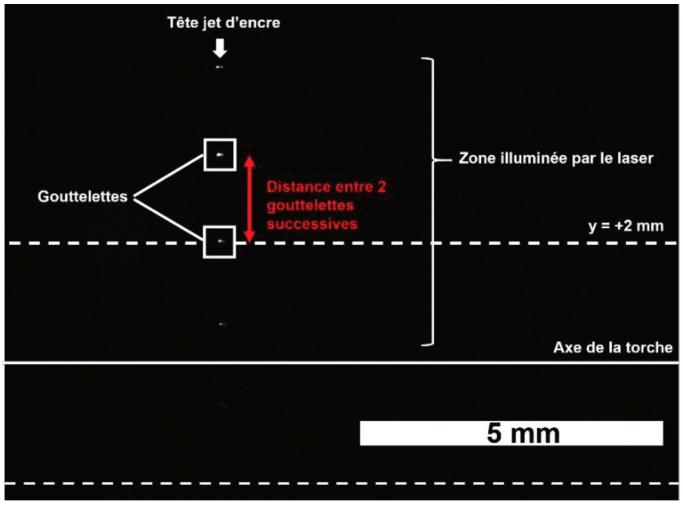


Figure 122 : Exemple d'image obtenue avec la caméra CCD synchronisée avec l'éjection pour la mesure de la vitesse d'éjection sans plasma. Solution de nitrate d'aluminium optimisée avec la monobuse. Fréquence d'éjection : 1,4 kHz. Temps d'obturation : 50 µs.

Une éjection stable est définie par les conditions suivantes :

- La vitesse d'éjection reste constante d'une gouttelette à l'autre.
- La trajectoire du jet reste constante dans le temps.
- Il n'y a pas de séparation en vol de la gouttelette (Figure 123-gauche).
- Il n'y a pas d'émission de gouttelettes satellites (Figure 123-droite).

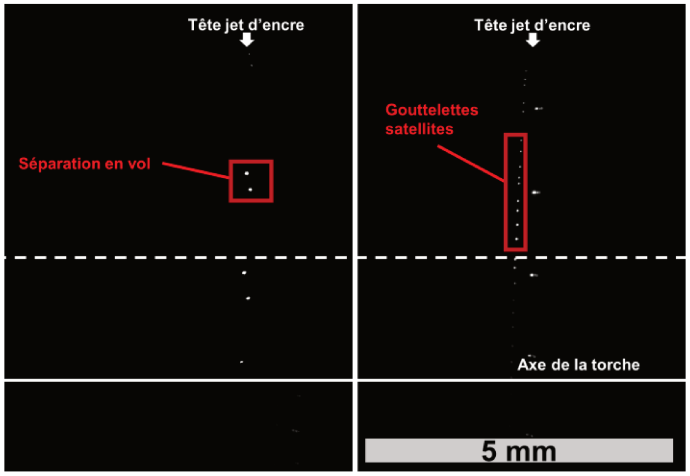


Figure 123 : Exemple d'image obtenue avec la caméra CCD synchronisée avec séparation de la gouttelette (à gauche) et formation de gouttelettes satellites (à droite). Solution de nitrate d'aluminium optimisée avec la monobuse. Fréquence d'éjection : 1,4 kHz. Temps d'obturation : 50 µs.

L'imagerie synchronisée permet de vérifier ces critères. Une éjection qui remplit ces différentes conditions montre des images superposables. Un exemple de superposition sur 30 images est présenté dans la Figure 124 avec à gauche une éjection instable où la position des gouttelettes a évolué, et à droite une éjection stable où la position des gouttelettes reste la même sur chaque cliché. Afin d'obtenir une éjection stable, la forme du pulse de sollicitation sera ajustée, comme cela sera présenté dans la suite de ce chapitre.

BY-NC-ND

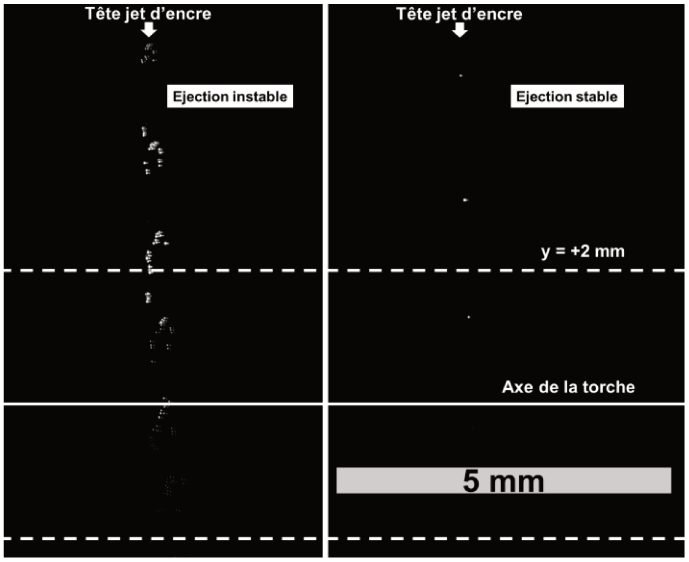


Figure 124 : Exemple d'image obtenue avec la caméra CCD synchronisée avec une éjection de la monobuse instable (à gauche) et stable (à droite). 30 images superposées. Solution de nitrate d'aluminium optimisée avec la monobuse. Fréquence d'éjection : 1,4 kHz. Temps d'obturation : 50 µs.

IV.2.1. Compatibilité de la monobuse avec la fréquence de travail du mode pulsé

L'une des contraintes du dispositif est d'utiliser une fréquence de travail proche de 1,4 kHz. Afin de vérifier la compatibilité entre cette fréquence et le dispositif monobuse, une estimation du temps mis par le fluide pour être éjecté à partir de la sollicitation du cristal piézoélectrique est proposée. Une compression est créée par l'activation de l'élément piézoélectrique à l'intérieur de la monobuse. Cette compression se déplace le long du tube en verre sous la forme d'une onde acoustique jusqu'à l'extrémité du capillaire.

Pour estimer ce temps, la vitesse de propagation de l'onde acoustique a dans le tube est calculée à partir de l'Équation 51 donnée par les travaux de C. Ainsley et al. [170] :

$$a = \frac{c}{\sqrt{1+\frac{KdC1}{Eh}}} \qquad \text{(Équation 51)}$$

Avec a la vitesse de l'onde acoustique dans le capillaire (en m.s^{-1}), c la vitesse du son dans la solution (m.s^{-1}), $K=c^2\rho$ (GPa), C_1 un facteur correctif, d le diamètre du tube (µm), h l'épaisseur de la paroi (µm) et E le coefficient de Poisson du verre.

La vitesse du son dans le fluide a été mesurée par ultrasons à l'aide d'un transducteur à immersion. Elle est estimée à 1580 m.s^{-1} pour une solution de nitrate d'aluminium optimisée pour la monobuse et varie peu selon la formulation (1500 m.s^{-1} pour l'eau en théorie).

En effectuant le calcul avec les paramètres du capillaire, soit d=600 µm, h=70 µm, E=69 GPa, C_1=1,14 et K=2,85 GPa, la valeur de la vitesse de l'onde acoustique dans le tube est de 1335 m.s^{-1}.

Cette vitesse a permet d'obtenir une estimation du temps mis par le fluide pour arriver jusqu'à l'orifice. Elle est de l'ordre de 18 µs. Cette valeur est négligeable par rapport à l'intervalle de temps entre deux pulses (et donc deux gouttelettes) de 700 µs. **Le temps entre deux pulses est suffisamment long pour que la gouttelette éjectée ne soit pas perturbée par la suivante**.

BY-NC-ND

La conception de la multibuse étant différente et plus complexe, en l'absence de données, un calcul analogue n'a pu être effectué.

IV.2.2. Ajustement des conditions d'éjection avec la multibuse

Une optimisation de l'éjection de la solution de nitrate d'aluminium pour la multibuse est réalisée. Le pulse de la multibuse est caractérisé par un temps de palier T_p, un temps de montée T_m, un temps de descente Td et une amplitude de tension appliquée V.

L'influence du temps de palier sur la vitesse a été étudiée. Trois tensions ont été fixées 60, 70, 80 V. T_m et T_d sont fixés à 2 µs (valeur courante recommandée par Ceradrop, fournisseur du dispositif d'impression). Les résultats présentés dans la Figure 125 montrent que dans tous les cas, la vitesse passe par un maximum autour de 7 µs. Les valeurs à 80 V pour des paliers de 7 µs et 8 µs n'ont pas été relevées car une nébulisation est observée. La dispersion des valeurs augmente avec la vitesse. **Des vitesses autour de 2 m.s^{-1} semblent être le meilleur compromis entre la vitesse et la stabilité d'éjection.** La vitesse peut varier d'environ 0,5 à 2 m.s^{-1} à 60 V, 0,5 à 3 m.s^{-1} à 70 V et 1 à 4 m.s^{-1} à 80 V. La gamme de palier retenue est [3-7 µs] (il est conseillé d'utiliser un temps de palier le plus court possible). **Des tests de reproductibilité de ces résultats ont montré une meilleure stabilité pour le palier à 4 µs.**

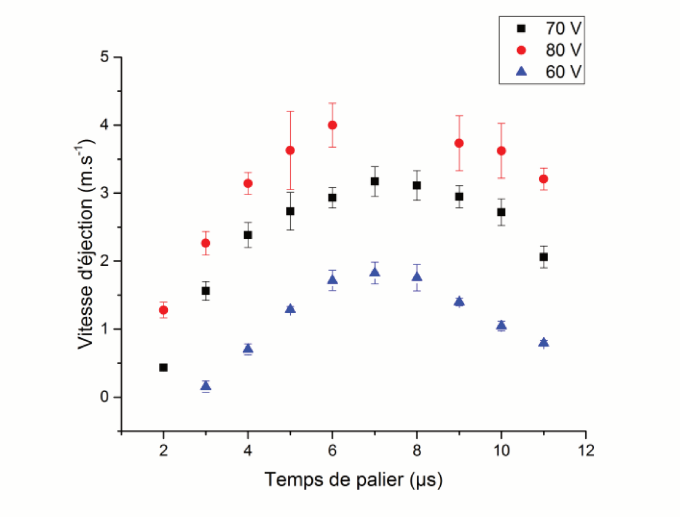


Figure 125 : Évolution de la vitesse des gouttelettes éjectées (prise à y=2 mm) avec la multibuse d'une solution optimisée de nitrate d'aluminium en fonction du temps de palier, pour différentes tensions appliquées. Tm et Td=2 µs.

L'influence de la tension appliquée sur la vitesse a ensuite été étudiée pour un palier fixé à 4 µs (Figure 126). Une évolution linéaire est observée. Des vitesses comprises entre 0,5 et 5 m.s^{-1} sont ainsi obtenues. La variation de la tension présente l'avantage de pouvoir modifier la vitesse dans une gamme importante mais cela augmente également la dispersion des valeurs de vitesse.

BY-NC-ND

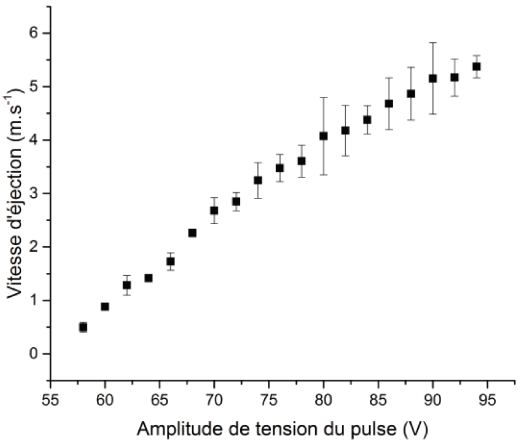


Figure 126 : Évolution de la vitesse d'éjection (prise à y=2 mm) des gouttelettes éjectées avec la multibuse d'une solution optimisée de nitrate d'aluminium en fonction de la tension appliquée. Tm et Td=2 µs.

L'influence des temps de montée et de descente a été étudiée. Afin de simplifier l'approche, les temps de déformation sont fixés tels que Tm=Td. Les résultats présentés dans la Figure 127 montrent l'existence d'un maximum de vitesse qui dépend du temps de palier. Pour un temps de palier de 4 µs, la vitesse peut être ajustée entre 1,8 et 3,3 $m.s^{-1}$.

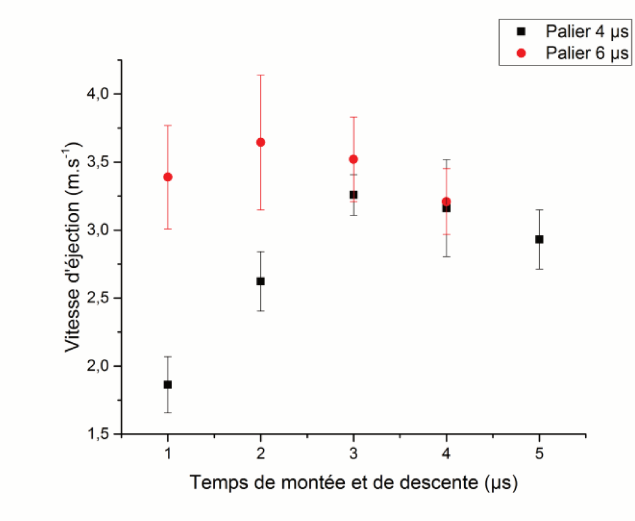


Figure 127 : Évolution de la vitesse des gouttelettes éjectées (prise à y=2 mm) avec la multibuse d'une solution optimisée de nitrate d'aluminium en fonction du temps de montée et de descente, Tm=Td. La tension appliquée est de 70 V pour des paliers de 4 et 6 µs.

Afin de vérifier la stabilité de l'émission des gouttelettes, des mesures ont été faites sur des temps significativement longs de 15 min, du même ordre de grandeur que l'élaboration d'un dépôt. Les résultats sont présentés dans la Figure 128 pour trois amplitudes de tension (90 V, 70 V et 60 V) qui permettent de comparer trois vitesses différentes. Le pulse à 90 V est plus instable du fait des fortes tensions appliquées qui doivent favoriser la fragmentation en vol, diminuant parfois les vitesses. Les pulses à 60 V et 70 V sont quant à eux stables avec une vitesse d'éjection conservée sur l'ensemble du temps mesuré. **La tension de sollicitation de 70 V s'avère être un bon compromis entre la vitesse et la stabilité.**

BY-NC-ND

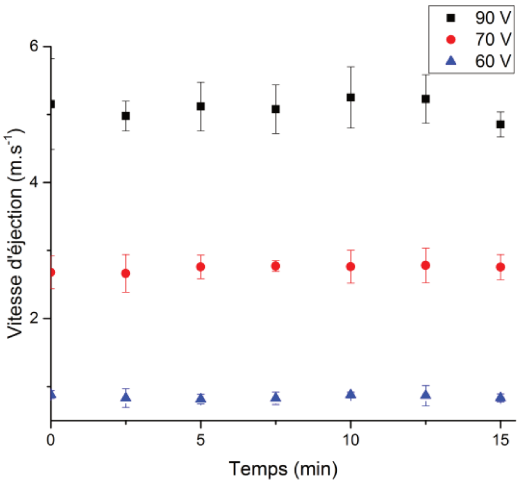


Figure 128 : Évolution temporelle de la vitesse des gouttelettes éjectées (prise à y=2 mm) avec la multibuse d'une solution optimisée de nitrate d'aluminium. Tp=4µs, Tm et Td=2 µs.

La tension est le paramètre qui permet un bon compromis entre la stabilité d'éjection et l'amplitude de variation de la vitesse. Un pulse de référence a été choisi (Tableau 21). La tension de sollicitation de ce pulse sera par la suite modifiée en vue de changer la vitesse lors de l'étude de l'injection dans le plasma.

Temps de montée	Temps de palier	Temps de descente	Amplitude de tension
2 µs	4 µs	2 µs	70 V

Tableau 21 : Pulse de référence optimisé pour la multibuse pour l'éjection d'une solution optimisée de nitrate d'aluminium.

IV.2.3. Éjection avec la monobuse

La même démarche d'optimisation a été faite pour le dispositif monobuse. Le pulse de la monobuse fonctionne sur le même principe avec la possibilité d'ajouter une phase écho négative pour éliminer les gouttelettes satellites. L'optimisation du pulse est réalisée avec la solution de nitrate d'aluminium. Un pulse sans écho est d'abord étudié. En accord avec les recommandations du fabriquant [141], les temps de montée et de descente sont fixés pour être les plus courts possibles (entre 5 et 8 µs). Un temps de palier de l'ordre de 10 µs est également recommandé.

L'influence de la tension appliquée est étudiée pour des paliers de 5, 10 et 15 µs (Figure 129). La plage de vitesse est plus réduite qu'avec la multibuse. Des vitesses entre 0,5 et 2,1 $m.s^{-1}$ sont obtenues en faisant varier la tension. L'apparition de gouttelettes satellites se produit rapidement en augmentant la tension pour un temps de palier donné. Elle se traduit également par l'augmentation de la barre d'erreur comme à 125 V avec un palier de 5 µs.

Pour remédier à cela un pulse écho est appliqué. Le temps de palier du pulse écho est fixé pour être le double du pulse de base. La tension écho est l'inverse du pulse principal (e.g. 60 V et -60 V). L'ajout de cette phase augmente la vitesse d'éjection. À 15 µs le pulse est instable. Un pulse à 10 µs est alors utilisé comme représenté en vert dans la Figure 129. L'ajout de cette phase écho permet de faire varier la vitesse d'éjection de la monobuse sur une amplitude un peu plus importante de 1 à 3,2 $m.s^{-1}$.

BY-NC-ND

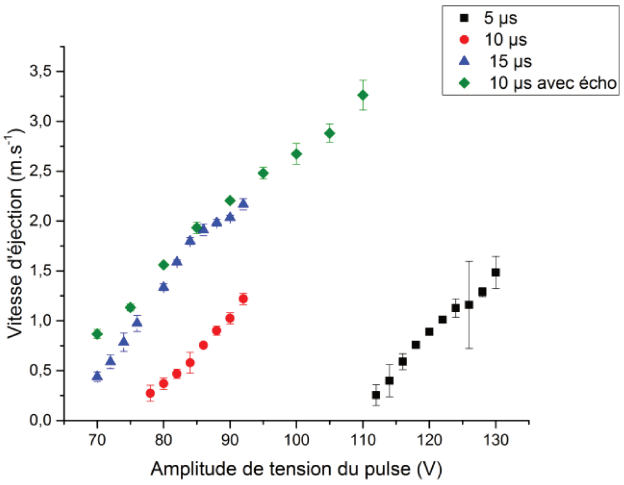


Figure 129 : Évolution de la vitesse des gouttelettes éjectées (prise à y=2 mm) avec la monobuse d'une solution optimisée de nitrate d'aluminium en fonction de l'amplitude du pulse pour différents temps de palier sans pulse écho et avec un pulse écho (en vert).

Le pulse présenté dans le Tableau 22 est pris comme pulse de référence pour la monobuse.

Palier du pulse principal	Palier du pulse écho	Tension du pulse principal	Tension du pulse écho	Rampe de montée du pulse principal	Rampe de descente vers le pulse écho	Rampe de montée du pulse écho
10 µs	20 µs	90 V	-90 V	5 µs	6 µs	5 µs

Tableau 22 : Pulse de référence pour la monobuse pour l'éjection d'une solution optimisée de nitrate d'aluminium.

Une étude de la stabilité de ce pulse sur un temps significativement long est réalisée pour deux tensions différentes (Figure 130). Le pulse s'avère stable, seul un écart est observé entre la valeur initiale au lancement de la tête et le reste des valeurs ce qui n'a pas été observé pour la multibuse. Cet écart est attribué au fonctionnement de la monobuse. Pour limiter ce problème dans l'élaboration des dépôts, la monobuse sera laissée en fonctionnement environ 1 minute avant de déclencher le tir sur le substrat.

BY-NC-ND

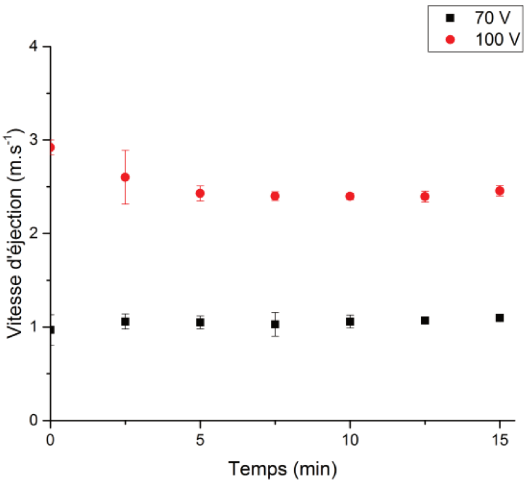


Figure 130 : Évolution temporelle de la vitesse des gouttelettes éjectées (prise à y=2 mm) avec la monobuse d'une solution optimisée de nitrate d'aluminium pour 2 tensions appliquées.

Tous les systèmes éjectés avec la monobuse ont été testés dans les mêmes conditions. Les résultats des autres encres sont semblables à ceux du nitrate d'aluminium, ce qui peut s'expliquer par les propriétés très proches des encres. Seule la suspension de dioxyde de titane montre une plage de stabilité plus faible que les solutions.

Il arrive que la reproductibilité des résultats ne soit pas parfaite d'une campagne de tir à l'autre. En pratique, des ajustements de quelques volts et microsecondes de la forme du pulse sont généralement suffisants pour retrouver une éjection stable à la vitesse souhaitée. Chaque encre et chaque série de tir nécessitera donc un affinement du pulse de référence avant projection.

Cette partie a présenté l'optimisation du pulse de sollicitation. **L'amplitude de tension du pulse s'avère être un bon paramètre pour faire varier la vitesse**. L'influence de la vitesse sur l'injection dans le plasma pourra être étudiée.

IV.3. Synchronisation et retard sollicitation-injection

IV.3.1. Intérêt de la synchronisation

L'intérêt de synchroniser l'éjection est caractérisé par une comparaison avec et sans synchronisation. Des histogrammes de la tension d'arc au moment où l'éjection se déclenche sont réalisés pour deux conditions :

- Avec un déclenchement à une fréquence imposée de 1,4 kHz non synchronisé avec la torche (Figure 131).
- Avec un déclenchement synchronisé sur un niveau de la tension d'arc, noté $V_{trigger}$, de 50 V (Figure 132).

Le déclenchement non synchronisé montre que la tension d'arc au moment de l'éjection n'est pas stable, avec une répartition très dispersée des valeurs sur toute l'amplitude de la tension (entre 30 et 80 V). Le déclenchement synchronisé montre au contraire une distribution resserrée autour de $V_{trigger}$. L'écart-type sans synchronisation est estimé à 15 V contre 5 V pour le signal synchronisé.

BY-NC-ND

La périodicité du mode pulsé n'est pas parfaite, ce qui entraîne des dérives temporelles sur des temps de projection longs. La fréquence interne du dispositif jet d'encre possède elle aussi une dérive temporelle (vérifiée à l'oscilloscope). **Une fréquence d'émission des gouttelettes indépendante de la torche ne permet pas de les injecter dans des conditions opératoires identiques.** La synchronisation permet de s'affranchir de ce problème. Par une boucle de rétroaction, le délai de déclenchement est ajusté pour émettre les gouttelettes au même instant par rapport aux fluctuations du plasma. Les écarts observés sont attribués à l'électronique et aux bruits résiduels.

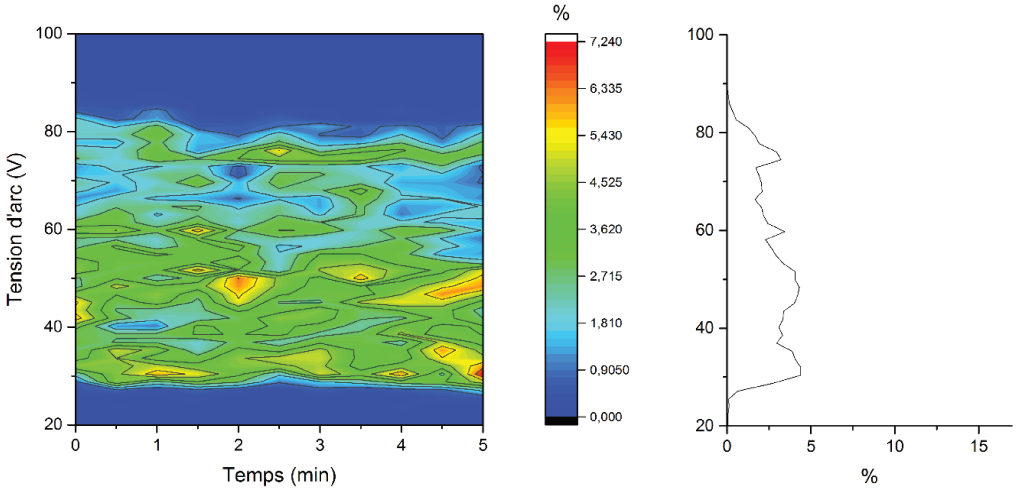


Figure 131 : Évolution de la tension associée au pulse de sollicitation de la buse pour une sollicitation de 1,4 kHz non synchronisée (à gauche). Acquisition de 200ms toutes les 20 secondes. Somme du signal (à droite). La torche fonctionne en mode pulsé.

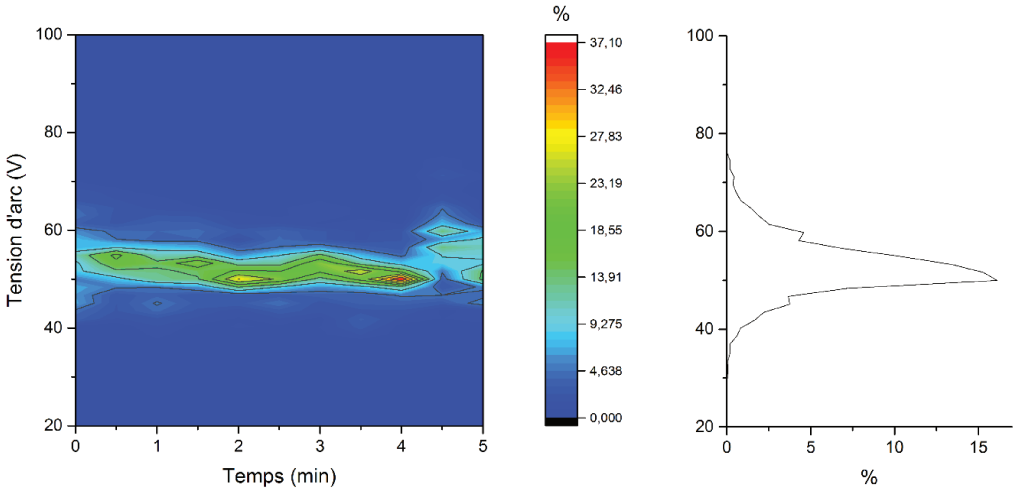


Figure 132 : Évolution de la tension associée au pulse de sollicitation de la buse pour une sollicitation synchronisée avec la tension d'arc en fonctionnement Mosquito (à gauche), $V_{trigger}$=50 V. Acquisition de 200ms toutes les 20 secondes. Somme du signal (à droite). La torche fonctionne en mode pulsé.

Comme l'illustre la Figure 133, il est possible d'ajuster le déclenchement de la synchronisation à différentes valeurs de la tension d'arc. Par convention, la tension d'arc de déclenchement de la synchronisation sera noté $V_{trigger}$ dans la suite de l'étude. Parfois des épaulements ou des distributions bimodales sont observés (déclenchement 2 et 3 - Figure 133). Grâce au diagnostic en temps réel de la synchronisation, un ajustement du délai

BY-NC-ND

est fait pour limiter ces phénomènes. Les sollicitations associées à des tensions $V_{trigger}$ basses et moyennes (déclenchement 1 - Figure 133) ont tendance à être moins dispersées que celles associées à des tensions élevées (déclenchement 4 - Figure 133). Cela peut s'expliquer par le signal de tension d'arc mieux défini sur la pente ascendante que sur le sommet des tensions plus bruitées qui favorisent un double déclenchement.

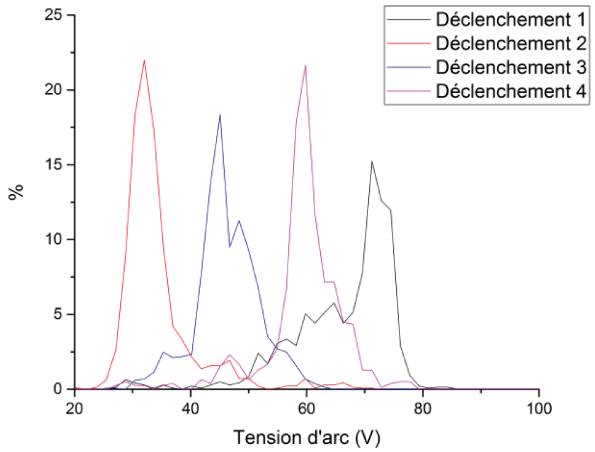


Figure 133 : Exemples de différents délais de déclenchement de la buse d'éjection synchronisés avec la tension d'arc ($V_{trigger}$). Plasma en mode pulsé.

IV.3.2. Estimation du retard d'injection

La tension du délai de déclenchement $V_{trigger}$ n'a pas de signification physique. Elle traduit un instant de déclenchement par rapport aux fluctuations du mode pulsé et au dispositif de synchronisation. La gouttelette va arriver dans le plasma à un instant qui correspond à une tension « réelle » V_{inj}, a priori différente de $V_{trigger}$.

La vitesse d'éjection des gouttelettes (1-5 $m.s^{-1}$) étant d'un ordre de grandeur inférieur à celle du plasma (40-100 $m.s^{-1}$), cela implique que la gouttelette déclenchée à t_0 par une oscillation de tension d'arc ne pourra arriver dans une bouffée de plasma qu'à un l'instant t_g (voir Figure 134). En effet, dans cette configuration, le temps de vol de la gouttelette avant la rentrée dans le jet est de l'ordre de 3 ms, pour une période d'émission des bouffées de plasma de 0,7 ms. Le temps mis pour générer la gouttelette à l'intérieur de la tête jet d'encre, précédemment calculé à 18 µs, est négligé.

Le retard correspond donc au temps de vol de la gouttelette avant qu'elle ne rencontre le plasma : $t_v = t_g - t_0$ va dépendre de la distance et de la hauteur injecteur-tuyère fixées respectivement à 5 mm et 10 mm, mais également de la vitesse des gouttelettes et du plasma.

BY-NC-ND

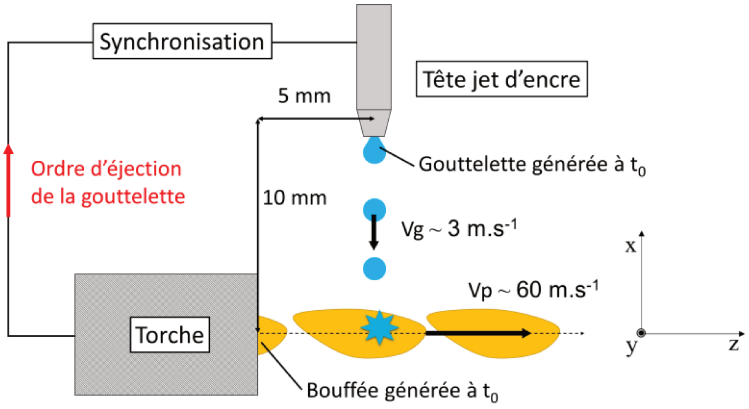


Figure 134 : Schéma du décalage émission-injection des gouttelettes dans le jet de plasma pulsé.

Soit une gouttelette de masse m_g, éjectée à une vitesse initiale v_0 et à une position initiale y_0. En négligeant les forces de frottement dans l'air et d'aspiration du jet de plasma, l'expression de la vitesse de la gouttelette v_g s'exprime alors selon l'Équation 52 :

$$m_g \frac{dv_g}{dt} = m_g g \rightarrow y_g(t) = \frac{1}{2} g t^2 + v_0 t + y_0 \qquad \text{(Équation 52)}$$

Avec y_g l'ordonnée de la gouttelette et g l'accélération de l'apesanteur.

Au bout d'un temps de vol t_v, la gouttelette a parcouru la hauteur h_0. À partir de cette position, elle est finalement interceptée par le jet de plasma. L'expression devient alors :

$$h_0 = y_g(t_v) - y_0 = \frac{1}{2} g {t_v}^2 + v_0 t_v \qquad \text{(Équation 53)}$$

La résolution de l'Équation 53 donne :

$$t_v = -\frac{v_0}{g} + \frac{v_0}{g}\left(1 + \frac{2gh_0}{{v_0}^2}\right)^{\frac{1}{2}} \qquad \text{(Équation 54)}$$

L'expression se réduit à $t_v \sim \frac{h_0}{v_0}$ avec la condition $2gh_0 \ll {v_0}^2$. Le poids de la gouttelette peut donc être négligé.

La gouttelette déclenchée à un instant t parcourt une distance qui évolue linéairement $h(t) = v_0.t$ jusqu'à $h_0 \in$ [8-10 mm]. Ce raisonnement est illustré dans le schéma de la Figure 135. Le déclenchement pour une tension $V_{trigger}$ à un temps t_1 génère la gouttelette g_1 qui parcourt la distance $h_1(t)$ jusqu'à ce qu'elle rencontre le plasma à la distance h_0 au temps t_{g1}, soit un temps de vol $t_{v1} = t_{g1} - t_1$. À la période suivante, la gouttelette g_2 est générée à t_2 et rencontre le plasma à t_{g2} etc.

BY-NC-ND

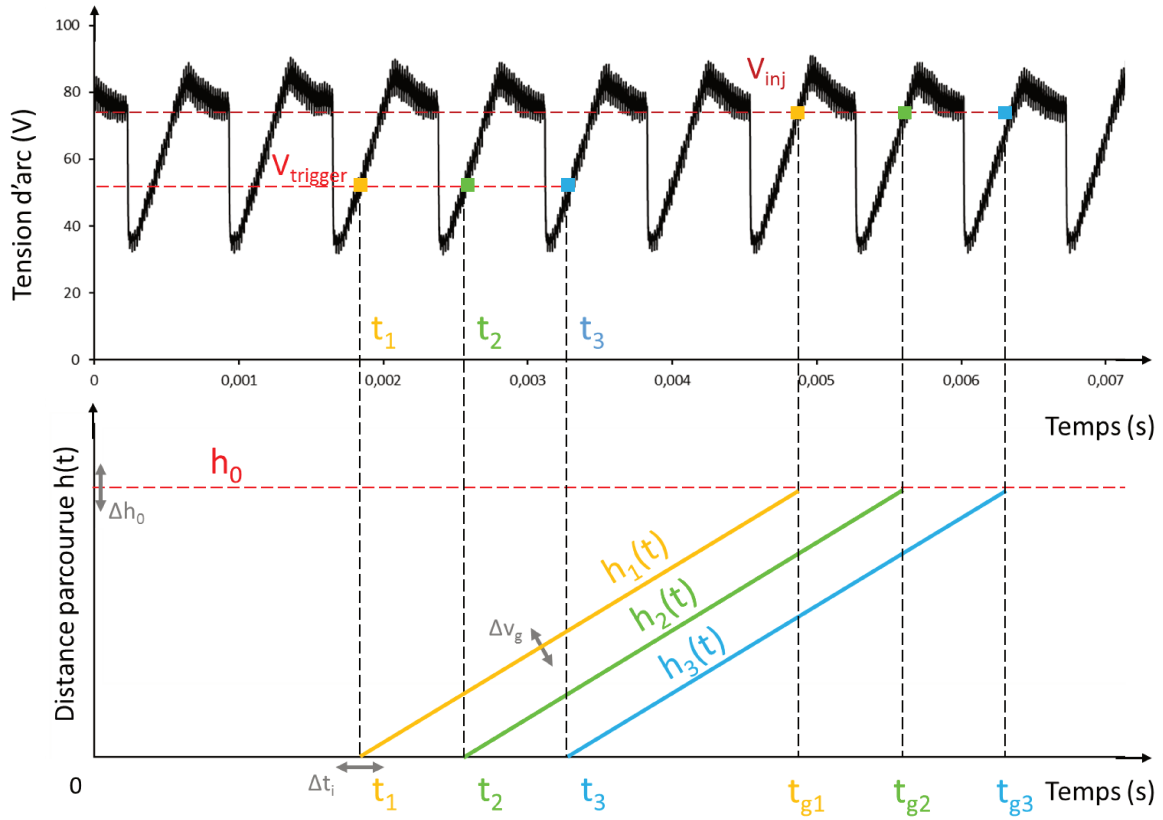


Figure 135 : Schématisation du retard d'injection de la gouttelette dans le plasma pour l'émission synchronisée de 3 gouttelettes successives. En haut, un signal de tension d'arc avec les délais de déclenchement. En bas la distance parcourue par la gouttelette jusqu'à la rencontre avec le plasma (en négligeant les frottements de l'air).

Le nombre de bouffées de plasma émises entre le déclenchement et l'interception de la gouttelette est égal au retard (temps de vol de la gouttelette) multiplié par la fréquence du mode pulsé : $n = t_v \times f$. Ainsi, une estimation du nombre de bouffées pour différentes vitesses d'éjection est présentée dans la Figure 136. La gouttelette éjectée peut théoriquement être interceptée par la deuxième jusqu'à la cinquième bouffée générée après t_n. Cet ordre de grandeur implique que la fréquence d'émission des bouffées soit stable sur au moins 5 périodes pour espérer un intérêt lié à la synchronisation.

BY-NC-ND

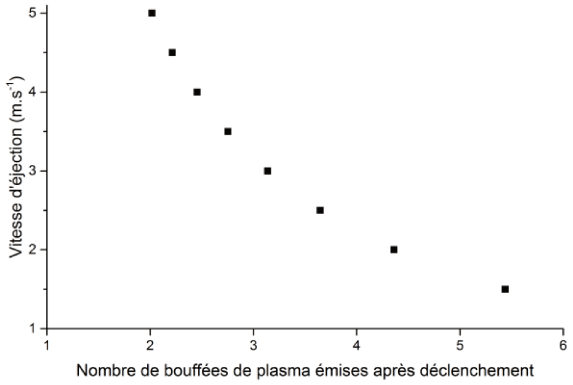


Figure 136 : Estimation du nombre de bouffées de plasma émises après déclenchement de l'éjection synchronisée pour que la gouttelette arrive dans la trajectoire du plasma (y=+2 mm) pour différentes vitesses d'éjection à y=2 mm, avec et sans prise en compte des forces de frottements.

Les analyses temps-fréquence de la Partie III.2.1.1 ont validé la stabilité de la fréquence du mode pulsé à 1,4 kHz. Sur les signaux de tension, les oscillations du mode pulsé sont régulières sur un nombre de périodes supérieur au retard d'injection. **Un des avantages importants du mode pulsé pour la synchronisation de l'éjection est d'avoir un comportement périodique. Ceci implique que même s'il existe un retard gouttelette-plasma, il n'est pas critique puisqu'indépendamment de ce retard, chaque gouttelette injectée arrivera finalement dans le même état que la gouttelette précédente, pour une condition expérimentale donnée**.

IV.3.3. Estimation de l'erreur instrumentale sur le moment d'injection

Pour définir la précision du dispositif, une estimation d'une variation de la tension de déclenchement V_{inj} sur l'enthalpie h_o que verra la gouttelette est donnée.

L'expression de l'erreur relative de l'enthalpie au moment de l'injection peut s'écrire :

$$\frac{\Delta h_o}{h_o} \propto \frac{\Delta P}{P} = \frac{\Delta V_{inj}}{V_{inj}} + \frac{\Delta I}{I} \ (avec\ \Delta I = 0) \qquad \text{(Équation 55)}$$

Si V_{inj} varie alors l'enthalpie h_o varie aussi. La Figure 135 montre qu'il peut y avoir plusieurs sources d'erreur instrumentales :

- L'instant de déclenchement Δt_i lié au boîtier de synchronisation.
- La vitesse d'éjection de la gouttelette v_g.
- La hauteur d'interception, erreur qui est négligée.

La variation de la tension d'arc étant quasiment linéaire entre 2 réamorçages, les erreurs commises sur t_i et v_g vont donc entraîner une variation de l'enthalpie du plasma au moment d'injection de la gouttelette qui peut s'écrire :

$$\frac{\Delta h_o}{h_o} = \frac{\Delta t_i}{t_i} + \frac{\Delta v_g}{v_g} \qquad \text{(Équation 56)}$$

BY-NC-ND

L'erreur est estimée à $\frac{\Delta h_o}{h_o}$ =19%. Il reste à déterminer dans quelle mesure la précision du délai d'injection est critique sur la qualité du traitement du matériau dans le plasma.

IV.4. Injection dans le plasma

La dernière partie de ce chapitre montre l'injection dans un jet de plasma en mode pulsé. Le critère utilisé pour juger de la qualité d'injection est la hauteur y par rapport à l'axe de la torche à laquelle la gouttelette réagit avec le plasma. **L'objectif est de sélectionner les paramètres qui permettent d'amener les systèmes injectés au cœur du jet afin d'avoir un traitement thermique et dynamique le plus efficace possible.** Les processus d'interaction liquide / plasma seront eux décrits dans le Chapitre V.

Les paramètres de référence pour le mode pulsé ont été utilisés : un courant de 25 A modulé à 1,4 kHz avec un gain de 40. Le gaz plasmagène est l'azote avec un débit de 2 slm et une tuyère de 4 mm de diamètre.

IV.4.1. Imagerie au point d'injection

L'imagerie résolue en temps est réalisée avec la caméra CCD synchronisée positionnée au point d'injection afin de déterminer comment les gouttelettes pénètrent dans le jet. La position du point d'interception entre les gouttelettes et le plasma est repérable grâce au halo lumineux et aux traînées qui résultent de la fragmentation de la gouttelette, comme illustré sur la Figure 137. La hauteur d'interception est relevée pour déterminer où intervient la réaction entre les systèmes injectés et le plasma par rapport à l'axe de la torche.

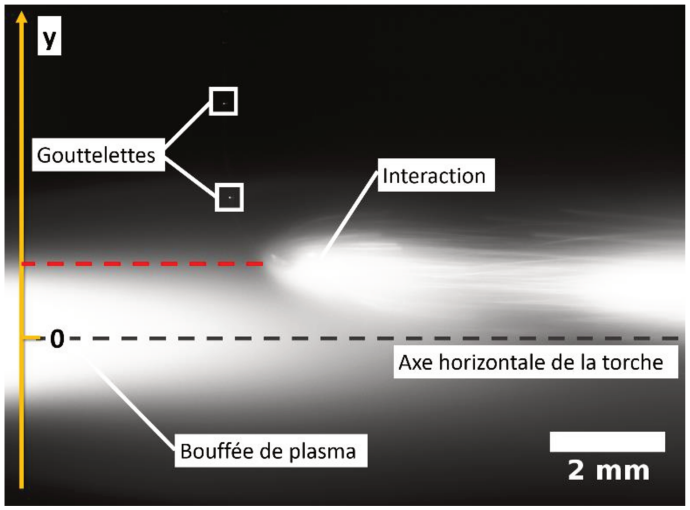


Figure 137 : Exemple d'acquisition par imagerie synchronisée prise au point d'injection pour illustrer la hauteur d'interception. Temps d'obturation : 200 µs.

Dans un premier temps, il est possible d'illustrer la différence entre une injection non-synchronisée et synchronisée. Les histogrammes de la Figure 138 présentent la distribution de la hauteur d'interaction pour une injection non synchronisée (à gauche) et synchronisée (à droite) sur 120 acquisitions d'images. Sans synchronisation, la distribution des valeurs est large, elle peut intervenir sur l'ensemble de la largeur du jet, soit 100% de dispersion. Avec synchronisation, les valeurs sont resserrées autour de [1-1,5 mm] avec une hauteur moyenne de 1,1 mm. Cet intervalle de distribution de 0,5 mm peut s'expliquer par la précision du délai

BY-NC-ND

de déclenchement évoqué précédemment de 19%. **La synchronisation permet ainsi d'avoir un contrôle spatial du point d'injection.**

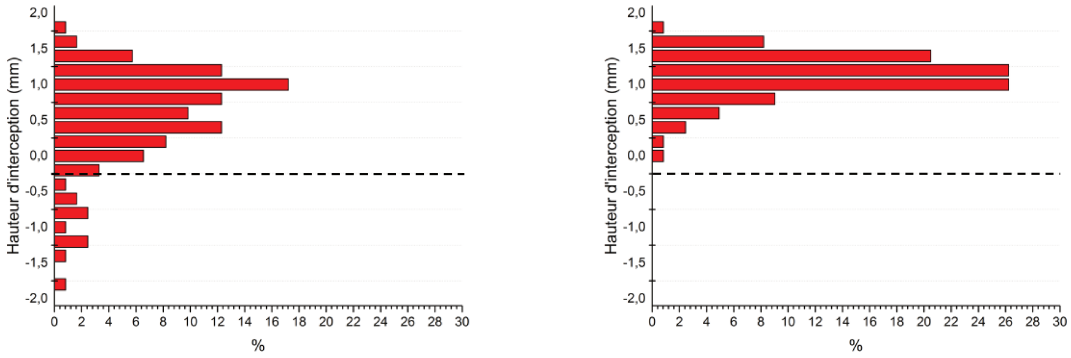


Figure 138 : Histogramme de distribution de la hauteur d'interception pour une injection non synchronisée (à gauche) et synchronisée sur une tension de $V_{trigger}$=60 V (à droite). Moyenne sur 120 images. Cas d'une solution de nitrate d'aluminium pour une vitesse d'éjection de 3,6 $m.s^{-1}$.

Ce résultat ne prend en compte que les interactions observables dans le champ de la caméra. Avec un objectif plus petit, il est possible d'observer dans le cas d'une injection non synchronisée, des particules qui passent en périphérie sur la couche supérieure du jet de plasma (Figure 139-haut) ou inférieure (Figure 139-bas). Ce dernier cas suggère qu'il existe un instant où la trajectoire de la gouttelette peut traverser la ligne de mire du plasma sans être happée dans le jet. Ces particules en périphérie subiront donc un traitement thermique incomplet.

Ces histogrammes sont à mettre en relation avec le gradient de température observé dans le jet [171]. En resserrant au mieux la distribution des interactions près de l'axe de la torche, un traitement thermique homogène est attendu. Pour atteindre cet objectif, deux paramètres seront ici étudiés : le délai de déclenchement et la vitesse d'éjection de la gouttelette.

BY-NC-ND

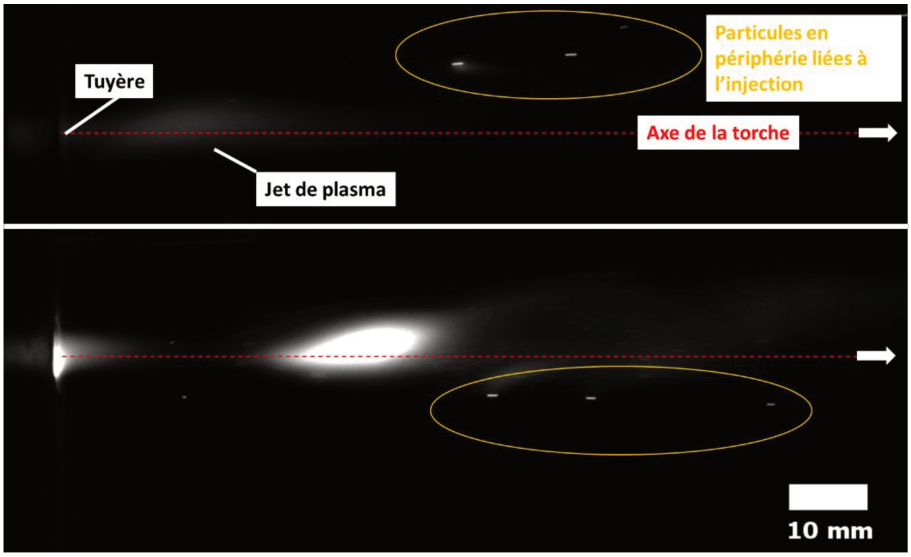


Figure 139 : Images obtenues avec la caméra CCD d'une injection non synchronisée avec un objectif à faible grossissement. Solution de nitrate d'aluminium. Temps d'obturation : 50 µs.

Les hauteurs d'interception pour la multibuse (voir Figure 140) et la monobuse (voir Figure 141) sont présentées en fonction de la vitesse d'éjection et du délai. La vitesse a un impact important. **Des vitesses élevées (5 m.s^{-1} pour la multibuse et 3,2 m.s^{-1} pour la monobuse) favorisent le transport de la gouttelette au plus près de l'axe de la torche tandis que des vitesses de l'ordre de 1 m.s^{-1} montrent une interaction qui a lieu en périphérie**, ce qui n'est pas souhaitable.

La tendance pour les délais de déclenchement est moins marquée pour la multibuse où tout de même une tension $V_{trigger}$=50 V semble favoriser la pénétration de la gouttelette dans le jet. Pour la monobuse, un déclenchement $V_{trigger}$=54 V ou $V_{trigger}$=72 V montrent la même tendance.

A ce stade, il est difficile de conclure sur le délai le plus adapté. Un déclenchement $V_{trigger}$=50 V présente aussi l'avantage de se trouver au milieu de la rampe ascendante ce qui favorise un déclenchement adéquat avec le dispositif de synchronisation.

Les délais $V_{trigger}$ correspondent à différentes tensions réelles V_{inj} (cf. Partie IV.3.2) et donc à des puissances électriques différentes (Figure 88). Ils ont donc une réelle incidence sur la puissance que voit la gouttelette au moment de son entrée dans le jet de plasma.

BY-NC-ND

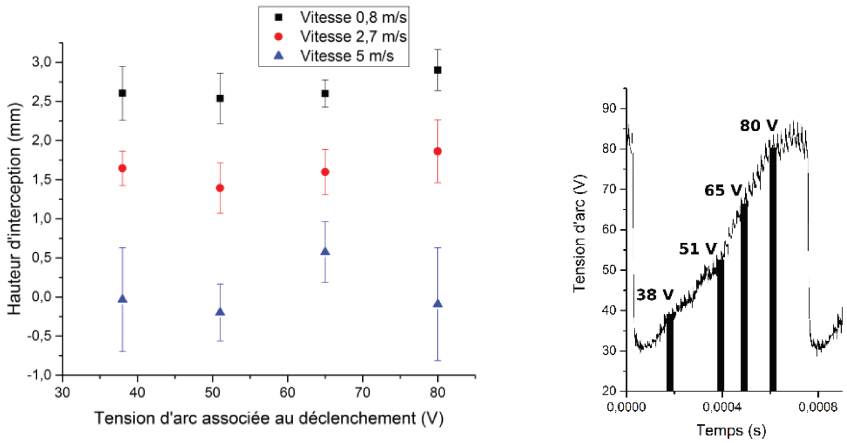


Figure 140 : Évolution de la hauteur d'interception en fonction du délai de déclenchement et de la vitesse d'éjection avec une solution de nitrate d'aluminium pour la multibuse (à gauche). Moyenne sur 10 images prises avec un temps d'obturation de 50 µs. Signal de tension d'arc et délais de déclenchement $V_{trigger}$ (à droite).

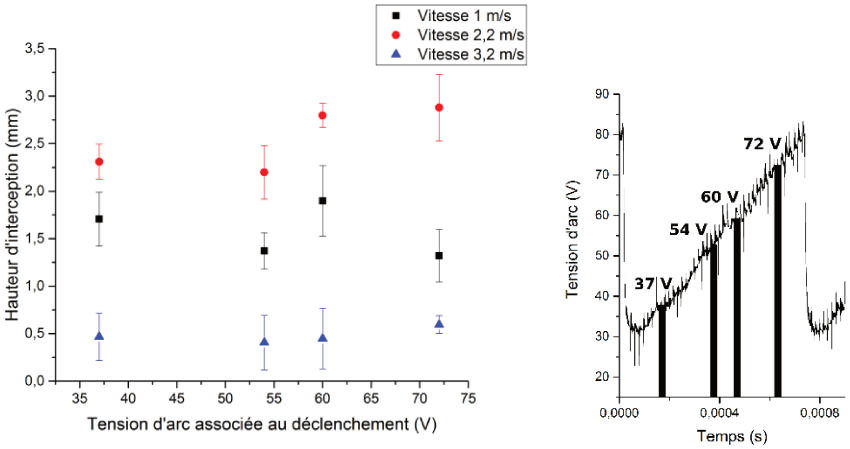


Figure 141 : Évolution de la hauteur d'interception en fonction du délai de déclenchement et de la vitesse d'éjection avec une solution de nitrate d'aluminium pour la monobuse (à gauche). Moyenne sur 10 images prises avec un temps d'obturation de 50 µs. Signal de tension d'arc et délais de déclenchement $V_{trigger}$ (à droite).

IV.4.2. Spectroscopie optique d'émission

L'influence de la vitesse d'éjection et du délai de déclenchement sur l'injection des gouttelettes sont caractérisées par des mesures par spectroscopie optique d'émission (OES). Elles sont réalisées à 30 mm de la sortie de la torche avec la solution de nitrate d'aluminium. Cette distance correspond à l'ordre de grandeur des distances torche-substrat utilisées en projection par voie liquide. Des premiers tests de projection de la solution de nitrate d'aluminium ont supposé l'existence d'au moins un mécanisme réactionnel en phase vapeur [172]. La spectroscopie, qui permet d'observer les espèces excitées liées à l'injection, sera utilisée pour suivre les raies de l'aluminium à 309 nm [173]. Le niveau d'émission de l'aluminium amené uniquement par l'injection, apparaît comme un paramètre pertinent pour juger de la qualité de celle-ci.

Les paramètres utilisés sont récapitulés dans le Tableau 23.

BY-NC-ND

Réseau	Longueur d'onde centrale	Fente	Nombre d'accumulations	Temps d'acquisition
300g/mm ; 300 nm	460nm	75 µm	500	300 µs

Tableau 23 : Paramètres d'acquisition OES pour les mesures de la Partie IV.4.2.

La Figure 142 présente une cartographie spectrale pour les raies de l'aluminium (raie Al à 309,27 nm et 309,28 ; Al^+ à 396,15 nm). L'abscisse représente la longueur d'onde et l'ordonnée la hauteur d'émission par rapport à l'axe de la torche. Deux vitesses ont été testées pour un même déclenchement $V_{trigger}$=58 V. En accord avec les résultats précédents, une vitesse élevée (5 $m.s^{-1}$) favorise une émission d'aluminium plus près de l'axe de la torche, qu'une une vitesse plus faible (0,8 $m.s^{-1}$). L'influence de la vitesse d'injection est encore présente, d'où l'intérêt d'optimiser ce paramètre en vue de la réalisation de dépôts.

La structuration du jet montre que ce dernier a tendance à partir légèrement en ligne oblique ascendante. Ceci expliquerait que l'émission maximale à 30 mm ait tendance à être légèrement décalée entre 0 et 0,5 mm au-dessus de l'axe de la torche.

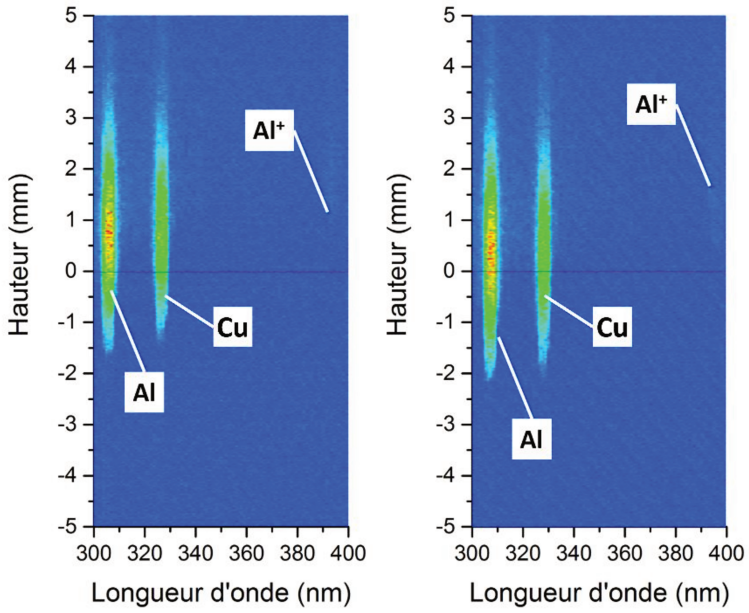


Figure 142 : Cartographie spectrale à z=30 mm centrée sur l'axe de la torche, à gauche pour une vitesse d'éjection de 0,8 $m.s^{-1}$ et à droite pour une vitesse d'éjection de 5 $m.s^{-1}$. Solution de nitrate d'aluminium éjectée avec la multibuse. Délai de déclenchement $V_{trigger}$=58 V. Raie d'aluminium visible à 309,27 nm et 309,28 nm ; raie d'Al^+ à 396,15 nm [173].

Le maximum d'émission de la raie d'aluminium a été mesuré pour différentes conditions de délais de déclenchement et de vitesse. La Figure 143 montre l'émission maximale pour une injection avec la multibuse et la Figure 144 avec la monobuse.

En accord avec les résultats par imagerie, la vitesse d'éjection a une influence directe sur l'émission de l'aluminium. **Des vitesses faibles contribuent à une réaction en périphérie et montrent une émission moindre qu'avec des vitesses élevées qui favorisent le traitement au cœur du jet**. Seule la mesure à 1$m.s^{-1}$ avec la monobuse montre une tendance différente à $V_{trigger}$=65 V et $V_{trigger}$=85 V.

La gamme des vitesses explorées avec la monobuse est moins grande, ce qui peut expliquer la tendance moins marquée qu'avec la multibuse. Le délai à $V_{trigger}$=40 V correspond

BY-NC-ND

peut-être à un instant d'injection plus critique (en tête de bouffée) et donc plus sensible à de faibles variations de vitesse.

Le changement de délai de déclenchement montre une décroissance de l'émission sur des tensions $V_{trigger}$ plus hautes avec la multibuse comme avec la monobuse. Par exemple avec la monobuse à 3,2 $m.s^{-1}$, l'émission passe de $18,9.10^5$ coups avec $V_{trigger}$=40 V à $11,3.10^5$ avec $V_{trigger}$=85 V, soit une diminution de 40%. **Le délai a donc bien une influence non négligeable sur la qualité de traitement.**

Une singularité est observable avec la multibuse pour le point du déclenchement $V_{trigger}$=80 V pour une vitesse de 5 $m.s^{-1}$ qui montre une émission élevée. Il illustre la question du retard sollicitation-injection. La vitesse est doublée par rapport à la vitesse précédente de 2,7 $m.s^{-1}$. D'après l'estimation de la Figure 136, la gouttelette à 5.$m.s^{-1}$ peut arriver dans la deuxième bouffée de plasma après sollicitation alors que pour une vitesse de 2,7 $m.s^{-1}$, elle arrive dans la troisième bouffée.

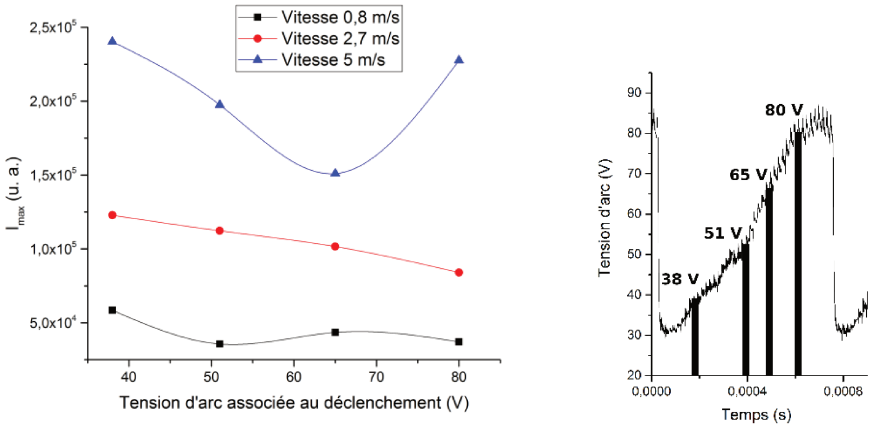


Figure 143 : Évolution de l'intensité de la raie atomique d'aluminium à z=30 mm pour une éjection de nitrate d'aluminium avec la multibuse en fonction du délai et de la vitesse d'éjection (à gauche). Signal de tension d'arc et délais de déclenchement $V_{trigger}$ (à droite).

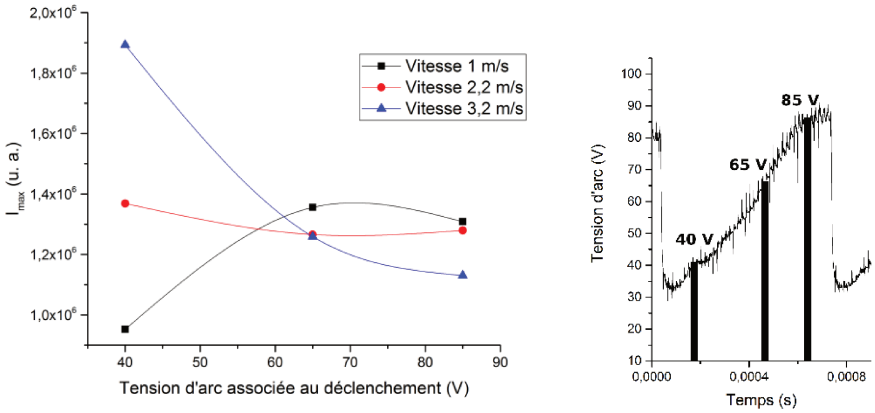


Figure 144 : Évolution de l'intensité de la raie atomique d'aluminium à z=30 mm pour une éjection de nitrate d'aluminium avec la monobuse en fonction du délai et de la vitesse d'éjection (à gauche). Signal de tension d'arc et délais de déclenchement $V_{trigger}$ (à droite).

BY-NC-ND

Des profils d'intensité qui résultent de la somme du signal de chaque ligne de la cartographie spectrale, sont présentés pour la multibuse (voir Figure 145-gauche) et la monobuse (voir Figure 145-droite).

Les décalages sont faibles mais cohérents avec les observations par imagerie. L'intensité maximale est obtenue à $V_{trigger}$=80 V pour une vitesse de 5.m.s^{-1} avec la multibuse et à $V_{trigger}$=40 V pour une vitesse de 2,2.m.s^{-1} avec la monobuse. Globalement, lorsque la vitesse augmente, l'intensité augmente, excepté pour la valeur maximale de la monobuse.

Des intervalles de hauteurs d'émission maximale très proches pour les deux têtes sont relevés : [0,30-1,51 mm] pour la multibuse et [0,34-1,49 mm] pour la monobuse.

Cette hauteur diminue en fonction de la vitesse pour la multibuse passant de 1,48 mm avec une vitesse de 1 m.s^{-1} à 0,36 mm avec une vitesse de 5 m.s^{-1}. Pour la monobuse, la hauteur diminue légèrement pour une vitesse de 2,2 m.s^{-1} mais reste à peu près constante.

La hauteur évolue peu avec le délai de synchronisation pour la multibuse, tandis qu'elle diminue lorsque $V_{trigger}$ augmente pour la monobuse : elle passe de 1,2 mm pour $V_{trigger}$=45 V à 0,5 mm pour $V_{trigger}$=85 V.

Le délai et la vitesse d'éjection ont donc bien une influence sur la cinétique de traitement des systèmes injectés dans le plasma. Si des tendances se dégagent, la difficulté provient de la vitesse d'éjection. Elle modifie à la fois la distance de pénétration dans le jet mais également le temps de trajet et donc le moment où la gouttelette arrive dans le jet.

BY-NC-ND

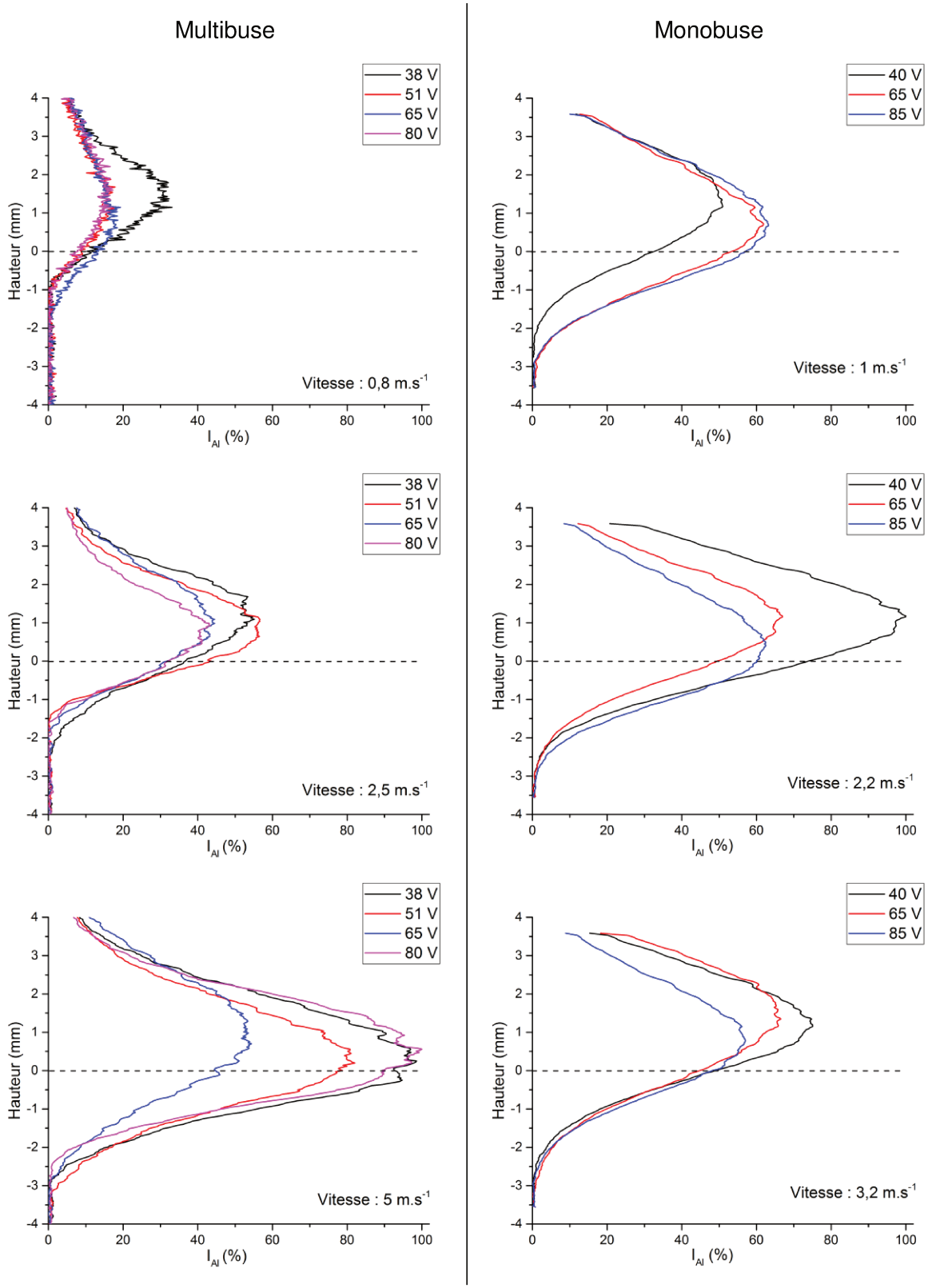


Figure 145 : Profils d'émission normalisés en fonction de la hauteur y par rapport à l'axe de la torche pour la raie atomique d'aluminium à différentes vitesses et différents délais de déclenchement $V_{trigger}$ pour la multibuse (à gauche) et la monobuse (à droite). Distance z=30 mm.

Le choix d'une vitesse d'éjection élevée, au moins supérieure à 2 m.s^{-1}, sera retenu afin de favoriser la pénétration au cœur du jet de la gouttelette.

BY-NC-ND

Concernant le choix du délai, des déclenchements sur des niveaux de tension faible ($V_{trigger}$=35 V) et moyen ($V_{trigger}$=50 V) semblent favoriser une hauteur d'interception faible c'est-à-dire près de l'axe de la torche. Les résultats en spectroscopie confirment en partie ces observations. Il reste à déterminer si le choix du délai peut influencer la morphologie et la nature des dépôts.

Les mesures réalisées ont montré que le délai de déclenchement a une réelle influence sur la qualité d'injection en modifiant la distance de pénétration de la gouttelette dans le jet de plasma. Les mesures par spectroscopie se sont focalisées sur l'aluminium dont la présence était supposée. Une description plus détaillée sera faite dans le prochain chapitre en suivant les espèces en vol susceptibles de se former, afin d'essayer de comprendre les mécanismes mis en jeu.

IV.5. Conclusions

L'objectif de ce chapitre était de déterminer les points clés du contrôle de l'injection des gouttelettes d'encre dans le plasma pulsé. Les différentes étapes de formulation, d''éjection et d'injection de la gouttelette dans le plasma ont été détaillées.

Concernant la formulation des encres modèles, le glycérol a été retenu pour augmenter la viscosité. L'ajout de 30% à 35% massique de glycérol est nécessaire pour respecter les spécifications imposées par les fournisseurs des buses, ce qui est une quantité non négligeable. Le glycérol ne contribue pas à la construction du dépôt, d'où une baisse de rendement de dépôt imposée par les spécifications du dispositif. **D'autres additifs sont utilisés pour diminuer la tension de surface (tensio-actif) et ajuster le pH (ammoniaque) dans des quantités plus faibles de l'ordre de 1%.**

L'éjection des encres une fois formulées, a ensuite été testée. Le type de pulse appliqué à la buse influe directement sur la qualité d'éjection et la vitesse. Pour chaque encre, un pulse de sollicitation a été déterminé afin d'être éjectable sans instabilité ou gouttelettes parasites. En termes de reproductibilité de l'éjection, il est parfois nécessaire de réajuster la forme du pulse pour retrouver des caractéristiques d'éjection comparables. Des vitesses d'éjection sans fragmentation en vol comprises entre 1 et 5 $m.s^{-1}$ ont été obtenues pour la multibuse et jusqu'à 3,5 $m.s^{-1}$ pour la monobuse. L'amplitude de la tension du pulse de sollicitation s'avère être la variable la plus adéquate pour modifier cette vitesse.

La synchronisation à la demande présente un intérêt évident, qui est de déclencher la génération de chaque gouttelette à un instant où le plasma possède les mêmes propriétés. Une sollicitation à 1,4 kHz sans synchronisation ne permet pas de conserver des conditions expérimentales identiques. Malgré la stabilité du mode Mosquito, des dérives temporelles existent, certaines oscillations du pied d'arc étant parfois différentes du fait de la complexité des phénomènes mis en jeu.

Il existe un retard entre le moment où la gouttelette est générée et le moment où elle arrive dans le plasma. Ce retard est estimé à plusieurs périodes. La périodicité du mode pulsé, sur un temps supérieur à ce retard, s'avère alors capitale car elle permet de s'affranchir de ce problème. Une synchronisation avec une torche plasma conventionnelle au signal pseudopériodique ne garantirait pas des conditions opératoires reproductibles pour chaque gouttelette. L'erreur commise sur le moment où la gouttelette arrive dans le jet de plasma, imposé par la précision du dispositif, est estimée à 100 µs. Cette valeur est inférieure à la période du mode pulsé.

BY-NC-ND

L'injection dans le plasma a été étudiée en testant l'influence de la vitesse et du délai de déclenchement. L'objectif est d'arriver à injecter la gouttelette au cœur du jet de plasma avec les contraintes techniques imposées. **L'imagerie résolue en temps au point d'injection, couplée avec la spectroscopie, ont montré que la vitesse et le délai de déclenchement avaient une influence sur la distance de pénétration de la gouttelette dans le plasma.**

La vitesse joue directement sur la distance parcourue par la gouttelette dans la mire de la torche avant de réagir avec le plasma. **Plus la vitesse est élevée, plus un traitement de la gouttelette près de l'axe de la torche (où la température est la plus élevée) est favorisé.** Cette vitesse, limitée par le dispositif, sera donc choisie la plus élevée possible et au moins supérieure à 2 $m.s^{-1}$.

Concernant le délai de déclenchement $V_{trigger}$, son interprétation est plus nuancée. Au vu de la structuration du jet, les systèmes injectés sont supposés arriver plus facilement sur l'axe de la torche entre deux bouffées de plasma. Dans la configuration du dispositif qui conditionne le retard sollicitation-injection, les délais déclenchés à faible tension ($V_{trigger}$=40 V) semblent correspondre à cette condition. Un diagnostic par spectroscopie, plus détaillé, sera ainsi réalisé pour comprendre la dynamique en vol.

Dans ce chapitre, différentes étapes ont été décrites pour permettre de valider les forces et les faiblesses du système d'injection original utilisé. Parmi les désavantages :

- Les spécifications des encres imposent des quantités d'additifs importantes, diminuant le rendement de dépôt final de la technique.
- Les pulses de sollicitation nécessitent un contrôle de l'opérateur via des outils de diagnostic adaptés et un ajustement.
- Les vitesses d'éjection des dispositifs actuels limitent l'arrivée au cœur du plasma même si des vitesses de 3,2 $m.s^{-1}$ donnent des hauteurs d'interception de 0,5 mm, ce qui est relativement proche du cœur du jet.

Ce mode d'injection original a également différents points positifs :

- Il est possible de réaliser une injection contrôlée avec une précision de l'ordre de 100 µs ce qui montre un intérêt à la fois en termes de diagnostic et de traitement thermique.
- Les trajectoires présentent une précision importante qui contraste avec l'aspect chaotique de l'injection continue [121]. Il est possible d'amener les systèmes injectés au plus près du cœur du jet.
- Théoriquement, toutes les gouttelettes injectées rencontrent le plasma et contribuent à la formation du dépôt sans perte en périphérie.

BY-NC-ND

Chapitre V. Réalisation des dépôts céramiques par le procédé d'injection synchronisée

Après avoir optimisé le jet de plasma, la formulation et l'injection des encres, ce dernier chapitre présente le processus d'élaboration des dépôts. Il permet de montrer l'intérêt de la modulation des propriétés du plasma et de l'injection synchronisée sur les caractéristiques des dépôts obtenus.

Les objectifs de ce chapitre sont : (i) de proposer une description des phénomènes en vol et (ii) de caractériser le procédé et son potentiel en termes de dépôts obtenus.

Il se compose de quatre parties :

Une première partie s'intéresse à l'analyse des phénomènes en vol, suivis notamment par spectroscopie et imagerie.

Une deuxième partie porte sur la caractérisation des dépôts. Les morphologies et les propriétés obtenues seront présentées afin de montrer les possibilités du procédé.

Une troisième partie étudie l'influence de différents paramètres de tir disponibles sur les dépôts obtenus.

Une quatrième partie propose un schéma descriptif de la formation des dépôts à partir de l'ensemble des résultats obtenus.

V.1. Étude des mécanismes en vol

Afin d'avoir une meilleure compréhension des mécanismes en vol, plusieurs caractérisations ont été menées, à savoir : une analyse ATG/ATD des encres, une estimation des temps caractéristiques, une étude par imagerie et enfin une étude par spectroscopie optique d'émission.

Le temps de projection est fixé à 10 minutes. Ce temps est imposé par la quantité maximale d'encre dans le réservoir à laquelle il faut soustraire la quantité d'encre perdue lors de l'amorçage de l'éjection.

La vitesse d'éjection des gouttelettes avec la monobuse est fixée à 3,2 $m.s^{-1}$. Le déclenchement du délai est synchronisé sur $V_{trigger}$ =60 V.

V.1.1. Caractérisation des solutions par analyses thermiques (ATG/ATD)

Les analyses thermiques de type ATG/ATD permettent de mettre en évidence des réactions exothermiques pouvant participer à la décomposition du précurseur.

G. Sivakumar et E. Jordan ont chacun montré l'intérêt de réaliser ces analyses sur la compréhension des mécanismes SPPS [63, 39]. Cependant, les cinétiques mises en jeu ne sont pas à la même échelle de temps que dans le jet de plasma.

Les conditions de mesure sont les suivantes : un chauffage est réalisé jusqu'à 1000°C avec une vitesse de 10°C.min^{-1} sous azote afin de se rapprocher des conditions expérimentales.

L'analyse de la suspension ne révèle que le départ du solvant. Le matériau étant sous forme solide, la fusion puis la vaporisation de l'anatase interviennent à des températures plus élevées (point de fusion 1843°C) qu'il n'est pas possible d'atteindre avec l'équipement d'analyse thermogravimétrique.

BY-NC-ND

Il apparaît que les courbes obtenues avec la solution de nitrate d'aluminium et la solution mixte de sels sont identiques. Cela peut s'expliquer par leur composition très proche. Seule la courbe du nitrate d'aluminium est présentée dans la Figure 146.

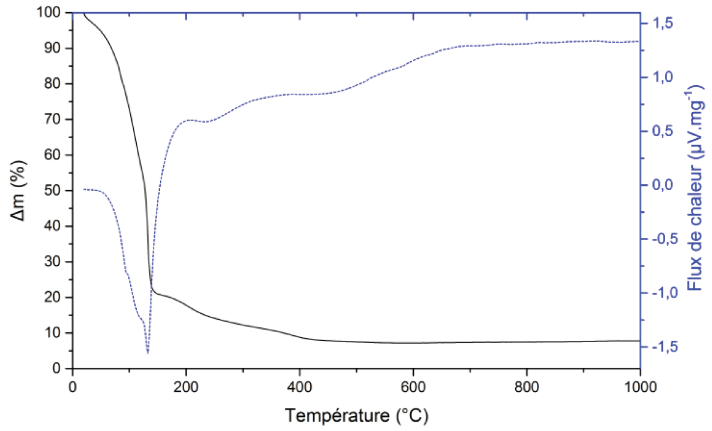


Figure 146 : Courbes ATG (en noir) et ATD (en bleu et pointillés) de la solution optimisée de nitrate d'aluminium.

La courbe ATG traduit les différentes pertes de masses et l'ATD les variations du flux de chaleur, ces données sont présentées dans le Tableau 24. Les réactions sont toutes endothermiques. Le pic le plus fort est observé à 132°C, deux épaulements sont observés à 95°C et 124°C. Deux faibles variations sont ensuite visibles à 236°C et 446°C.

Au vu de la composition de l'encre (Tableau 20)**, le départ majoritaire de 48%m vers 100°C est attribué à l'eau**. D'après les tables, le glycérol commence à se décomposer à 182°C puis s'évapore à 290°C [76]. **La perte de 31% à partir de 126°C serait concordante avec le départ de ce composé**.

D'après les données du fournisseur, les sels de nitrate d'aluminium et de magnésium se décomposent en plusieurs étapes à partir de 135°C, jusqu'à dégager les gaz NO_2 et O_2. Les lentes pertes de masse et le pic ATD à 132°C sont donc attribués à la décomposition progressive du sel.

Le départ de l'ammoniaque n'est pas observé (point d'ébullition : 38°C). Les quantités utilisées (2%m) sont relativement faibles, ce qui laisse supposer que les réactions relatives à ce composé ne sont pas visibles sur l'analyse.

Une masse de 7,7% de l'encre initiale est mesurée après l'évaporation du solvant au-delà de 500°C. Cette valeur est cohérente avec la quantité de nitrate d'aluminium présente dans la solution égale à 5,4%m.

BY-NC-ND

ATG		ATD		Réaction correspondante
Intervalle de température (°C)	**Δm (%)**	**Température (°C)**	**Nature du flux thermique**	
60-126	48	95	endothermique	Départ de l'eau
126-145	31	124	endothermique	Départ du glycérol
145-226	8	132	endothermique	Décomposition du nitrate d'aluminium
226-411	6	236	endothermique	
		446	endothermique	

Tableau 24 : Récapitulatif des différents phénomènes observés en ATG et ATD pour l'analyse de la solution optimisée de nitrate d'aluminium.

La décomposition des sels de nitrate est donc une réaction uniquement endothermique. Cette transformation ne fournit pas d'énergie supplémentaire sous forme d'énergie de combustion qui pourrait augmenter l'énergie du plasma et donc améliorer le traitement thermique des systèmes injectés.

V.1.2. Estimation des temps caractéristiques en vol

Des estimations des temps caractéristiques sont réalisées afin de mieux appréhender la chronologie du traitement, notamment le temps d'accélération caractéristique de la gouttelette et de vaporisation du solvant [172].

Les évaluations ont été faites pour une valeur moyenne d'enthalpie spécifique de 17 MJ.kg^{-1}. Pour N_2 cela correspond à une température de 6500 K. En réalité, l'enthalpie spécifique, calculée sur la section transversale sur le débit à la sortie de buse, est modulée dans le temps à 1,4 kHz, soit environ 700 µs de période, avec une amplitude déterminée à partir du modèle 12 <h_p<22 MJ.kg^{-1}.

V.1.2.1. Fragmentation mécanique

La fragmentation mécanique est liée au nombre de Weber calculé à partir de l'Équation 4 en prenant les données suivantes : masse volumique du plasma ρ_p=2,3.10^{-2} kg.m^{-3}, vitesse du plasma v_p ≅70 m.s^{-1}, vitesse de la gouttelette v_g=3,2 m.s^{-1}, diamètre de la gouttelette d_g=80 µm et 50 µm pour la multibuse, tension de surface de l'encre σ_l=39 mN.m^{-1}.

Comme évoqué dans la Partie I.2.1, la fragmentation mécanique intervient quand We > 12-14**. Le nombre de Weber estimé est inférieur à 1 pour les deux diamètres de gouttelettes**. **La faible vitesse du plasma empêche donc une fragmentation mécanique.** Cette dernière n'est pas souhaitable car elle conduit à la division en périphérie de la gouttelette principale en plus petites gouttelettes aux trajectoires non maîtrisées.

V.1.2.2. Accélération de la gouttelette

Le nombre de Reynolds Re qui caractérise le transfert de moment plasma-gouttelette est estimé de l'ordre de 1 pour un diamètre de 80 µm, de sorte que le coefficient de traînée C_D soit déterminé en utilisant l'analyse de Stokes : $C_D = 24/Re$.

Le temps d'accélération caractéristique requis pour une gouttelette, pour atteindre 63% de la vitesse du plasma, peut s'écrire :

$$\tau_{acc} = \frac{\rho_l . {d_g}^2}{18\eta} \qquad \text{(Équation 57)}$$

BY-NC-ND

Avec η=1,8×10^{-4} kg.m^{-1}.s^{-1} (la viscosité du plasma à 6500 K) [73].

Dans ces conditions, le temps d'accélération est estimé à τ_{acc}= 0,8 ms pour des gouttelettes de 50 µm et τ_{acc}= 2,3 ms pour des gouttelettes de 80 µm.

Si la gouttelette n'était pas vaporisée, il faudrait un temps supérieur à la milliseconde, soit plusieurs bouffées, pour atteindre la vitesse du plasma. Cela correspond à une distance parcourue de plusieurs mètres qui n'est pas cohérente avec l'ordre de grandeur de la distance torche substrat.

V.1.2.3. Vaporisation du solvant

Afin d'estimer le temps de vaporisation du solvant, une approche simplifiée est proposée ici, comme illustré dans la Figure 147. Le solvant est constitué du mélange eau et glycérol. Lorsque la gouttelette d'encre subit le flux thermique du plasma, son rayon se réduit jusqu'à atteindre un rayon minimal qui correspond à une sphère constituée uniquement de la phase solide de diamètre d_s.

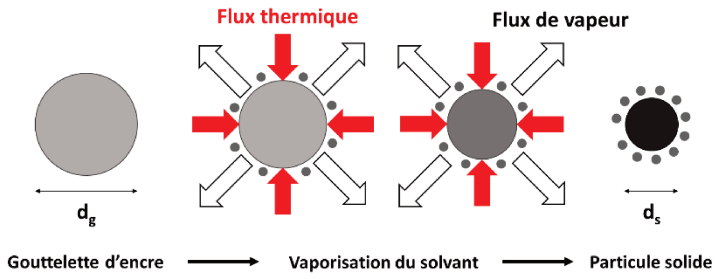


Figure 147 : Représentation schématique de la vaporisation du solvant considéré dans cette estimation.

La quantité de chaleur fournie par unité de temps par le plasma à une goutte sphérique de rayon r est donnée par :

$$Q° = 4\pi r^2 . h_{ex} . (T_p - T_g) \qquad \text{(Équation 58)}$$

Avec h_{ex} le coefficient d'échange de chaleur, T_p et T_g sont respectivement les températures du plasma et de la gouttelette. h_{ex} est exprimé en fonction du nombre de Nusselt Nu et de la valeur moyenne de la conductivité thermique du plasma, de sorte que :

$$h_{ex} = Nu \frac{\bar{K}}{2r} \text{ avec } \bar{K} = \frac{1}{T_p - T_d} \int_{T_g}^{T_p} K(T) . dT \qquad \text{(Équation 59)}$$

L'enthalpie spécifique du plasma h_p, est liée à la chaleur spécifique $c_p(T)$, avec :

$$(h_p - h_g) = \int_{T_g}^{T_p} c_p(T) . dT \qquad \text{(Équation 60)}$$

Avec h_p et h_g respectivement les enthalpies spécifiques du gaz plasma et de la gouttelette.

BY-NC-ND

h_g est négligeable par rapport à h_p, ce dernier fait environ 17 MJ.kg^{-1}. $K(T)$ et $c_p(T)$ présentent des variations très fortes à mesure que la température augmente mais le rapport des deux intégrales (Équation 59 et Équation 60) est presque constant dans la gamme d'enthalpie considérée. Ce rapport noté a_φ est évalué à partir des tables des propriétés thermodynamiques et de transport [175]. Cela donne une estimation a_φ = 2,8.10^{-4} kg.m^{-1}.s^{-1}.

La corrélation de Ranz-Marshall qui décrit le transfert thermique entre une particule sphérique et le plasma permet d'exprimer le nombre de Nusselt selon Équation 61 (en considérant une température de 6500 K) [176] :

$$Nu = 2 + 0{,}6Re^{0{,}5}Pr^{0{,}33} \qquad \text{(Équation 61)}$$

Le nombre de Prandtl Pr est d'environ 0,6. En raison de la petite taille des gouttelettes, le nombre de Reynolds Re qui caractérise l'écoulement de plasma autour des gouttelettes, est de l'ordre de l'unité. Le nombre de Nusselt est d'environ 2,7 pour les diamètres de gouttelettes entre 50 et 80 µm. La puissance fournie à la gouttelette est alors donnée par :

$$Q° = 2\pi r.Nu.a_\varphi.h_p \qquad \text{(Équation 62)}$$

En négligeant la quantité de chaleur nécessaire pour porter la gouttelette à ébullition, si $Q°$ est appliquée pendant un temps δt, une enveloppe sphérique de liquide δr s'évapore avec une quantité d'énergie :

$$\delta Q_{ev} = 4\pi r^2.\rho_l.L_v.\delta r \qquad \text{(Équation 63)}$$

Avec L_v=8,2. 10^{5}J.kg^{-1} la chaleur latente de vaporisation [177] et ρ_l la masse volumique du liquide.

En posant $Q°\delta t = -\delta Q_{ev}$ et en intégrant la partie gauche par rapport au temps et la partie droite par rapport au rayon, le temps de vaporisation peut s'exprimer selon l'Équation 64 :

$$\tau_{vap} = \frac{\rho_l.L_v}{4Nu.a_\varphi}\left(\frac{{d_g}^2}{h_p}\right)\left[1-\left(\frac{d_s}{d_g}\right)^2\right] \qquad \text{(Équation 64)}$$

Avec τ_{vap} le temps de vaporisation et d_s le diamètre final de la phase solide après évaporation.

Le diamètre final des particules d_s est évalué à partir de la concentration de la suspension ou des solutions des systèmes injectés. Le Tableau 25 représente les estimations réalisées pour les différentes encres.

À la suite de cette analyse, **le temps nécessaire pour vaporiser une gouttelette est de l'ordre de 110 µs pour des gouttelettes 80 µm de diamètre et de 46 µs pour des gouttelettes de 50 µm.**

BY-NC-ND

Encre	Suspension d'anatase	Solution de nitrate d'aluminium	Solution mixte aluminium magnésium	Solution de nitrate d'aluminium
Diamètre gouttelette (µm)	80	80	80	50
Estimation diamètre phase solide d_s (µm)	2,82	22,91	20,34	13,37
Temps de vaporisation τ_{vap} (µs)	108	111	117	46

Tableau 25 : Estimation du diamètre de la phase solide et du temps de vaporisation pour les différentes encres.

V.1.2.4. Expansion de la vapeur et fragmentation thermique

À la fin du processus de vaporisation qui dure environ 100 µs, un nuage de vapeur remplace la quantité de solvant à masse constante avec un rapport d'expansion pour le volume :

$$\frac{V_{vap}}{V_{liq}} = \frac{\rho_{liq}}{\rho_{vap}} \qquad \text{(Équation 65)}$$

Ce rapport est supérieur à 2000. La vitesse radiale d'expansion de la sphère qui contient la vapeur u_{vap} peut être estimée en utilisant les caractéristiques définies précédemment, de sorte que :

$$u_{vap} = \frac{1}{2}\frac{d_g}{\tau_{vap}}\left(\frac{\rho_{liq}}{\rho_{vap}}\right)^{1/3} \qquad \text{(Équation 66)}$$

u_{vap} est de l'ordre de 5 m.s^{-1}. Cette valeur indique la possibilité du processus de fragmentation thermique centrifuge où des fragments solides contenus dans la vapeur se déplacent à contre-courant avant d'être piégés par le flux de plasma. Ces fragments participent à l'ensemencement des bouffées de plasma avec des matériaux solides.

V.1.2.5. Temps de vol des systèmes injectés

Le temps de vol correspond au temps où le matériau réside dans le jet de plasma. Il dépend de la distance de tir et de la vitesse du plasma. La vitesse moyenne est prise à partir des mesures et du modèle. À la sortie de tuyère v_p=78 m.s^{-1} et décroit avec le refroidissement dû à la pénétration dans l'air jusqu'à atteindre 30 m.s^{-1}. Le temps de vol estimé est de l'ordre d'une milliseconde pour la distance retenue de 35 mm (Tableau 26). D'autres distances de tir seront explorées dans la Partie V.3.5, elles correspondent à des temps de séjour entre 0,6 et 1,6 ms.

Sur des images d'injection non synchronisée, des variations de trajectoires en z de l'ordre de 5 mm sont parfois observées par rapport à l'injection synchronisée. Cela entraîne des modifications du temps de séjour de 14%, ne garantissant donc pas un traitement thermique de même durée pour chaque gouttelette.

BY-NC-ND

Distance torche-substrat (mm)	Temps de séjour (ms)
25	0,6
35	1
45	1,3
55	1,6

Tableau 26 : Estimation du temps de séjour d'une gouttelette dans le plasma.

V.1.2.6. Conclusion sur les temps caractéristiques

Les processus d'accélération et de vaporisation peuvent être comparés en faisant le rapport :

$$\frac{\tau_{vap}}{\tau_{acc}} = \frac{4{,}5}{Nu}\left(\frac{\eta}{a_{\varphi}}\right)\left(\frac{L_v}{h_p}\right) \qquad \text{(Équation 67)}$$

Le rapport (η / aφ) est le nombre de Prandtl Pr dont la valeur est de 0,6. Avec les paramètres mentionnés ci-dessus, le rapport est approximativement de 0,2 indiquant que la vaporisation a lieu plus rapidement que l'accélération.

Le temps de vaporisation τ_{vap} étant plus petit que la période de la modulation de l'enthalpie, cela signifie que **les processus de vaporisation et de fragmentation thermique sont sensibles à l'instant où la gouttelette pénètre dans le plasma.**

V.1.3. Imagerie de l'injection

Les images au point d'interception entre la gouttelette et le plasma renseignent sur la cinétique du traitement thermique, dans les premiers instants de l'injection. Des images avec un appareil photographique reflex du jet donnent également un aperçu des réactions chimiques mises en jeu.

V.1.3.1. Suspension d'anatase

Une photographie du jet de plasma pendant l'injection de la suspension d'anatase est présentée dans la Figure 148. Un peu après le point d'injection (7 mm), un changement de couleur dû à l'émission des systèmes projetés est observé. Le jet est orange puis devient bleu et enfin orange sur les bords ainsi qu'au-delà d'une distance d'environ 30 mm.

La photographie laisse également deviner la structuration en bouffées avec un aspect ondulé du jet.

Dans des études préliminaires, des solutions étalons composées d'eau, de glycérol et de tensio-actif avaient été injectées. Les observations du jet avaient révélé qu'il était peu émissif. Des couleurs orangées, avaient été observées en périphérie. **La couleur orange au point d'injection est donc attribuée au départ du solvant**.

BY-NC-ND

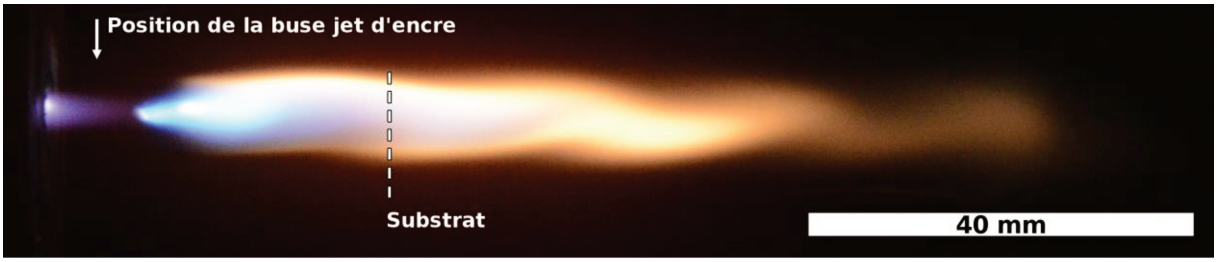


Figure 148 : Injection synchronisée de la suspension d'anatase dans le plasma pulsé. Le déclenchement de l'appareil n'est pas synchronisé avec la torche. Appareil photographique reflex (D7100, Nikon), temps d'ouverture : 125 µs, focale F/36, ISO-2500, longueur focale : 60 mm. En pointillés, la position d'interception du substrat à 35 mm.

Des images avec la caméra à obturation rapide ont ensuite été réalisées (voir Figure 149). Après différents essais, le temps d'obturation de la caméra a été fixé à 50 µs. Ce temps, inférieur aux temps caractéristiques estimés précédemment, est le meilleur compromis entre le signal et le bruit du capteur CCD.

Les observations montrent une explosion de la gouttelette, avec la présence de quelques traînées lumineuses qui témoignent de particules solides.

Généralement, des zones sombres sont observées autour de la gouttelette en expansion. Cela traduit un refroidissement local du jet qui cède sa chaleur à la gouttelette pour vaporiser le solvant.

Un halo lumineux correspondant au traitement du titane en vol est ensuite observé. Cette zone émissive se répartit progressivement dans l'ensemble de la bouffée de plasma, ce qui correspond à la vapeur de titane.

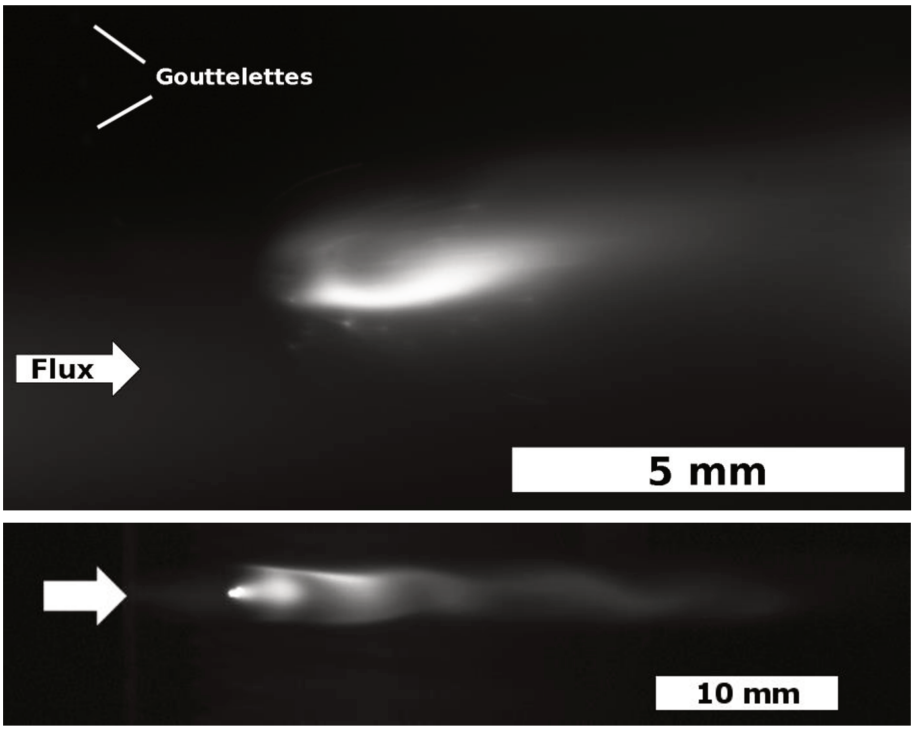


Figure 149 : Imagerie de l'injection synchronisée de la suspension d'anatase (à deux grandissements différents). Le laser pulsé illumine les gouttelettes au point d'injection dans le plasma. Temps d'obturation : 50 µs.

BY-NC-ND

V.1.3.2. Solution de nitrate d'aluminium

Une photographie de la projection de la solution de nitrate d'aluminium est présentée dans la Figure 150. Une couleur orange est d'abord observée au point d'injection. Le jet devient ensuite bleu-cyan (les zones blanches sur la photo correspondent à une saturation de l'image). Une légère teinte orangée est également perceptible sur les bords du jet. Des traînées incandescentes sont également observables.

La projection de la solution mixte de sels (non illustrée ici) ne présente aucune différence avec la solution d'aluminium. L'émission de l'aluminium semble masquer, par son intensité, celle du magnésium.

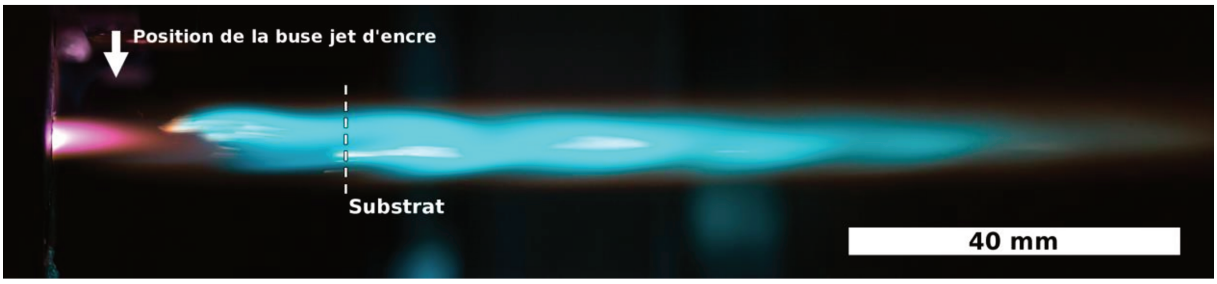


Figure 150 : Injection synchronisée de la solution de nitrate d'aluminium dans le plasma pulsé. Le déclenchement de l'appareil n'est pas synchronisé avec la torche. Appareil photographique reflex (EOS 5D Mark III, Canon), temps d'ouverture : 200 µs, focale F/5, ISO-800, longueur focale : 100 mm. En pointillés, la position d'interception du substrat à 35 mm.

Des images résolues en temps sont présentées dans la Figure 151 à différents grandissements. Il est à noter que l'éjection réalisée avec la multibuse n'a pas montré de différence avec celle par la monobuse présentée ici.

La solution présente beaucoup plus de traînées lumineuses que la suspension. Ces traînées se retrouvent dans le jet, sur toute la distance, comme l'illustre la photographie à faible grandissement (Figure 151-bas).

Ces observations valident les estimations faites précédemment : une phase d'expansion de la gouttelette est suivie d'une évaporation. Ces deux étapes interviennent avant que la gouttelette n'ait eu le temps d'accélérer. Les systèmes injectés viennent ensuite ensemencer la bouffée de plasma. **Une différence de mécanisme est observée avec la méthode SPPS qui produit beaucoup plus de traînées lumineuses que la suspension, témoignant de la présence d'une plus grande quantité de particules en vol.**

BY-NC-ND

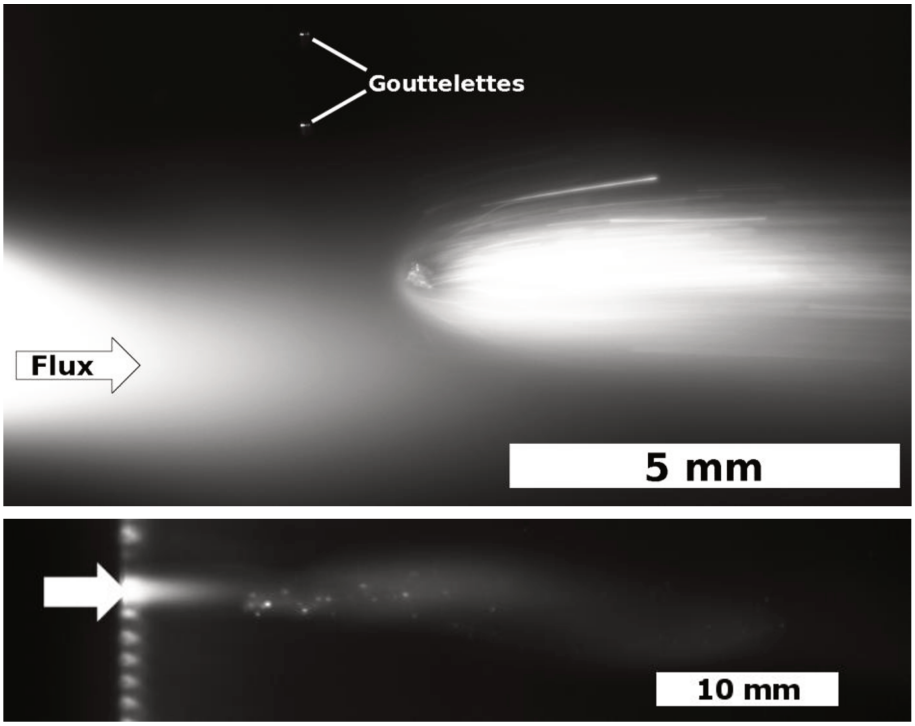


Figure 151 : Imagerie de l'injection synchronisée de la solution de nitrate d'aluminium (à deux grandissements différents). Le laser pulsé illumine les gouttelettes au point d'injection dans le plasma. Temps d'obturation : 50 µs.

La Figure 152 montre plusieurs images obtenues pour la solution de nitrate d'aluminium en positionnant la caméra à z=0, 15 et 35 mm. La gouttelette initiale explose après son entrée dans le plasma avec une phase d'expansion dans toutes les directions de l'espace, confirmant qu'il s'agit d'une fragmentation thermique. Des particules qui vont se disperser dans le jet sont alors observables.

Une collecte est réalisée pour valider la présence de ces particules, illustrée dans la Figure 153. Le passage d'une pastille de carbone adhésive à z=35mm permet de piéger des particules sphériques composées d'aluminium et d'oxygène avec une distribution en taille de l'ordre du micromètre.

À 15 mm, les traînées lumineuses se répartissent dans le cœur de la bouffée de manière homogène, parallèles au sens de l'écoulement. Les particules solides sont entraînées par le jet de plasma et arrivent sur le dépôt à 35 mm. Des déviations de leurs trajectoires sont alors observées.

Ce problème de déviation déjà évoqué dans l'étude bibliographique peut être caractérisé par le nombre de Stokes de l'Équation 6. **En supposant que ces traînées proviennent de particules d'aluminium fondues d'environ 1 µm de diamètre et avec une couche limite de 1 mm, le nombre de Stokes est estimé à 0,7**. Cette estimation inférieure à 1 signifie que les particules suivent le courant de l'écoulement qui devient parallèle au substrat et ne vont donc pas impacter. **Cela devrait influer sur le rendement massique du dépôt car ces particules ne semblent pas toutes contribuer à la construction du dépôt.**

BY-NC-ND

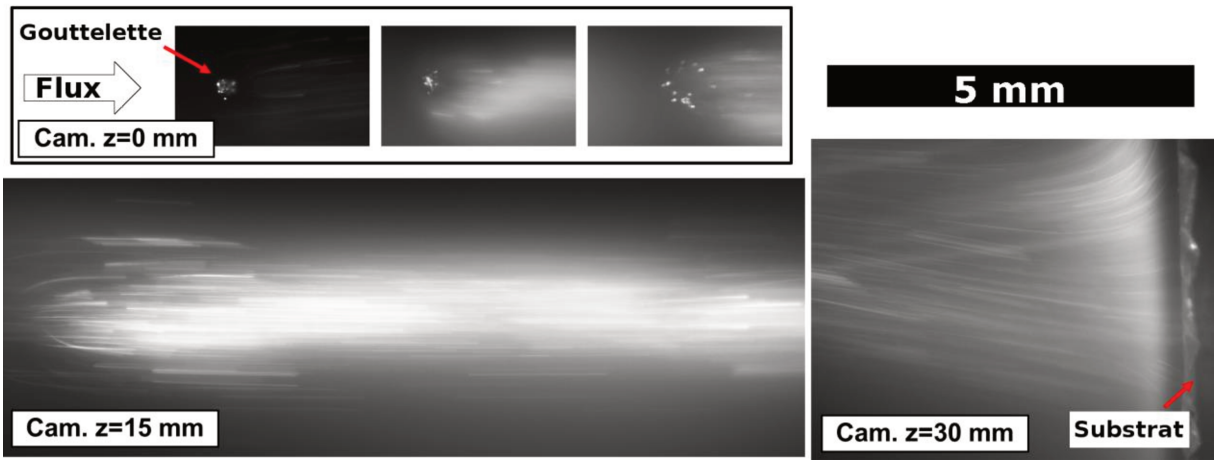


Figure 152 : Imagerie de la fragmentation de gouttelettes de solution de nitrate d'aluminium et traînées émises. Caméra à obturation rapide positionnée à z=0 mm, 15 mm et 30 mm. Temps d'obturation : 50 µs.

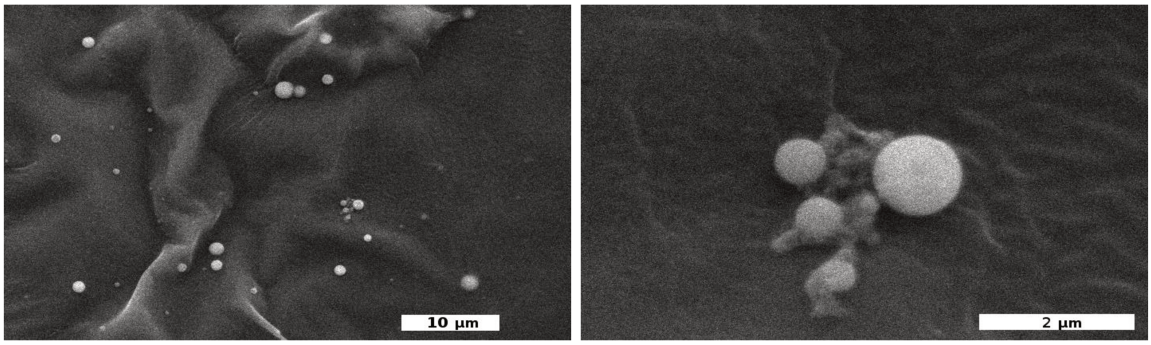


Figure 153 : Images MEB d'une collecte de particules en vol à partir de la projection de la solution d'aluminium, réalisée avec un passage à 700 mm.s^{-1} d'une pastille adhésive de carbone à 35 mm. Grandissement × 2000 (à gauche) et × 16000 (à droite).

La vitesse de ces particules en vol peut également être estimée à partir de la mesure de la longueur des traînées. Une moyenne sur 100 valeurs a été réalisée. **Juste après le point d'injection, les traînées parallèles au jet ont une vitesse estimée entre 30 et 55 m.s^{-1}.**

La Figure 154 montre des mesures réalisées à différentes hauteurs y. La vitesse est maximale sur l'axe de la torche et décroît sur les bords du jet. Cela illustre la distribution radiale de la vitesse du jet de plasma (Figure 21). Ces vitesses mesurées sont cohérentes avec les mesures de vitesse du plasma réalisées avec les photodiodes. Les vitesses des traînées sont également mesurées à environ 35 mm, ce qui correspond à la zone du dépôt. La distribution de vitesse est la même qu'après le point d'injection avec une vitesse moyenne de 44,6 m.s^{-1}. Les particules ne semblent donc pas ralentir malgré le refroidissement du plasma.

En supposant que ces traînées lumineuses soient liées à des particules sphériques de l'ordre du micromètre, une estimation de leur temps d'accélération peut être donnée. À partir de l'Équation 57**,** un ordre de grandeur de la nanoseconde est obtenu. Ces particules atteignent donc instantanément la vitesse du plasma. Cela est en accord avec les vitesses des traînées mesurées qui n'augmentent pas avec la distance z.

BY-NC-ND

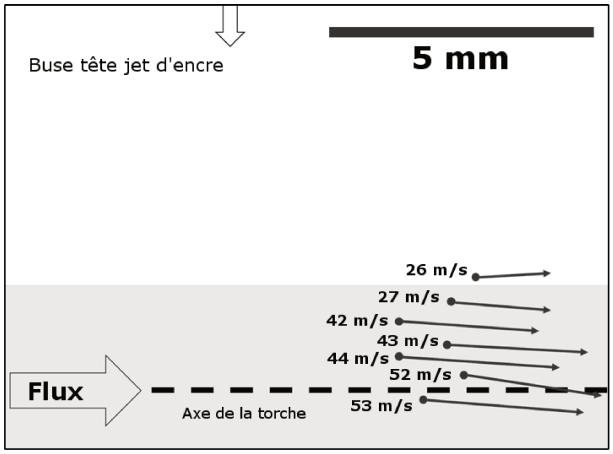


Figure 154 : Schéma de la mesure de vitesse des traînées émises par l'injection de la solution de nitrate d'aluminium, à partir de l'imagerie (temps d'obturation 50 µs).

V.1.4. Mesures par spectroscopie optique d'émission

L'ensemble des paramètres opératoires utilisés dans ce paragraphe sont récapitulés dans le Tableau 27.

	Réseau	Longueur d'onde centrale	Fente	Nombre d'accumulations	Temps d'acquisition
Suspension anatase	300 g/mm ; 300 nm	736 nm	75 µm	5	700 µs
Solution nitrate d'aluminium		736 nm		50	1,4 ms
Solution mixte de sels		490 nm		80	
O	1200 g/mm ; 500 nm	777 nm		200	
OH		308 nm		300	

Tableau 27 : Paramètres utilisés pour les mesures OES.

V.1.4.1. Suspension d'anatase

L'émission liée à l'injection de la suspension de dioxyde de titane est importante. Une signature spectrale sur une large gamme est ainsi observée comme l'illustre la Figure 155. D'après la littérature, les systèmes émissifs de TiO sont :

- Le bleu-vert $\alpha\ C^3\Delta - X^3\Delta$ (621-446 nm).
- Le orange-rouge $\gamma', B^3\prod - X^3\Delta$ (656-556 nm).
- Le rouge $\gamma, A^3\phi - X^3\Delta$ (795-621 nm).

Seuls les systèmes orange-rouge sont identifiables sur le spectre, le système bleu-vert est probablement masqué par l'émission du titane [179].

Le titane émet dans le bleu tandis que la molécule TiO émet dans le rouge. Cela est en accord avec les photographies : il y a d'abord l'évaporation du solvant (orange clair), suivi du titane (bleu). Sur les bords, le titane se mélange avec l'air pour former TiO (orange vif). L'air s'engouffre finalement dans l'ensemble du jet et au-delà d'une certaine limite, seul TiO est visible.

BY-NC-ND

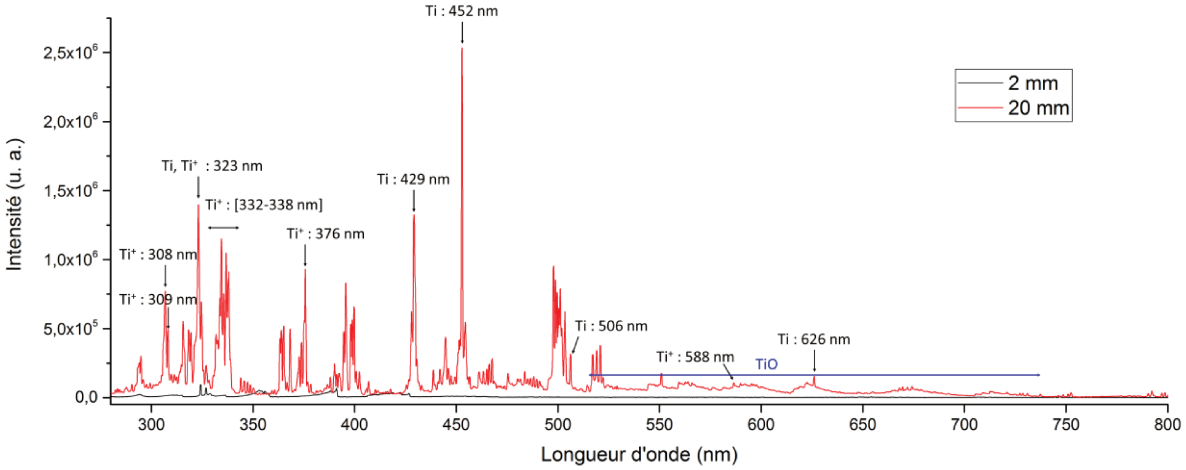


Figure 155 : Spectre OES injection de la suspension d'anatase. Avant le point d'injection à z=2 mm (en bleu) et après le point d'injection à z=20 mm (en rouge).

L'évolution de l'intensité lumineuse totale est étudiée pour trois délais de déclenchement à différentes distances z. Le résultat est présenté dans la Figure 156 où sont intégrées toutes les contributions des espèces émissives.

Avant le point d'injection, il y a peu d'émission. À partir de 10 mm, l'émission augmente jusqu'à 20 mm puis diminue à 30 mm. L'augmentation est causée par la réaction du titane avec l'oxygène qui se mélange dans le jet favorisant l'observation de TiO. La diminution peut s'expliquer par le refroidissement du jet ou la recondensation de TiO_2 à l'état solide.

Le délai d'injection a une influence visible sur l'émission. Le délai $V_{trigger}$ =60 V montre l'émission la plus importante tandis que le délai de $V_{trigger}$ =75 V correspond à l'émission la plus faible. Le maximum d'émission en fonction du délai varie fortement. Pour le délai $V_{trigger}$ =75 V il se situe à 10 mm contre 20 mm pour $V_{trigger}$ =40 V et 60 V. Cette différence illustre un rapport entre la qualité de l'injection et le délai utilisé. En effet, **plus les gouttelettes pénètrent dans le jet, plus la quantité de titane qui va émettre sera importante**. Une influence sur la qualité du traitement thermique est également attendue. L'impact sur la qualité des dépôts obtenus sera étudié dans la Partie V.3.1.

BY-NC-ND

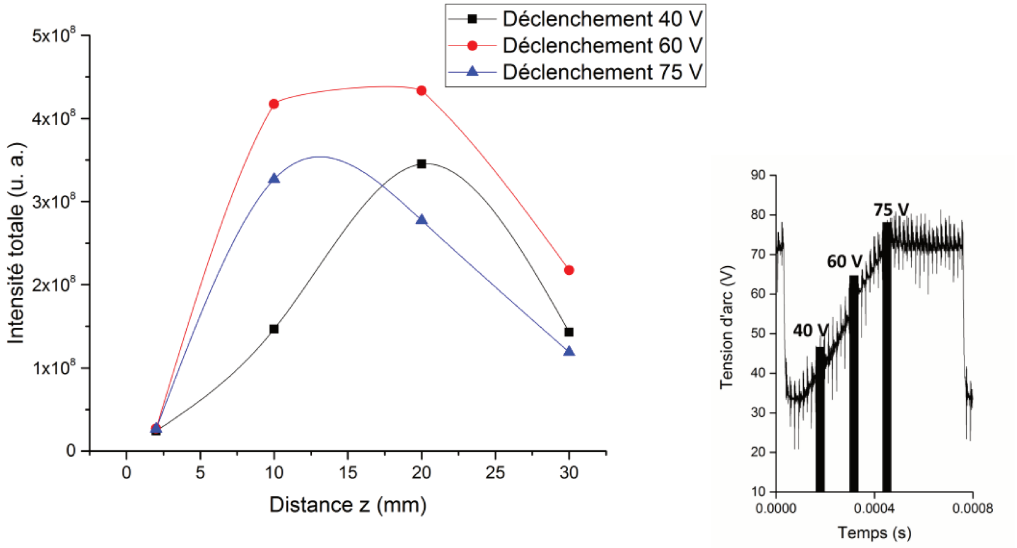


Figure 156 : Injection de la suspension d'anatase. À gauche, la somme du signal OES en fonction du délai de déclenchement $V_{trigger}$ et de la distance z. Les délais de déclenchement par rapport à la tension d'arc sont représentés à droite.

V.1.4.2. Solution de nitrate d'aluminium et solution mixte de sels (nitrate d'aluminium / nitrate de magnésium)

Le suivi de l'aluminium a déjà été utilisé dans la Partie IV.4.2 pour diagnostiquer la qualité d'injection. Un spectre large est présenté dans la Figure 157. Une raie atomique d'aluminium est visible à 309 nm et la tête de bande de la molécule AlO à 464,8 nm (système vert $B^2\sum^+ - X^2\sum^+$). Aucune présence de AlN n'est observée.

Ces résultats sont en accord avec les photographies. La couleur bleu cyan est bien caractéristique de AlO.

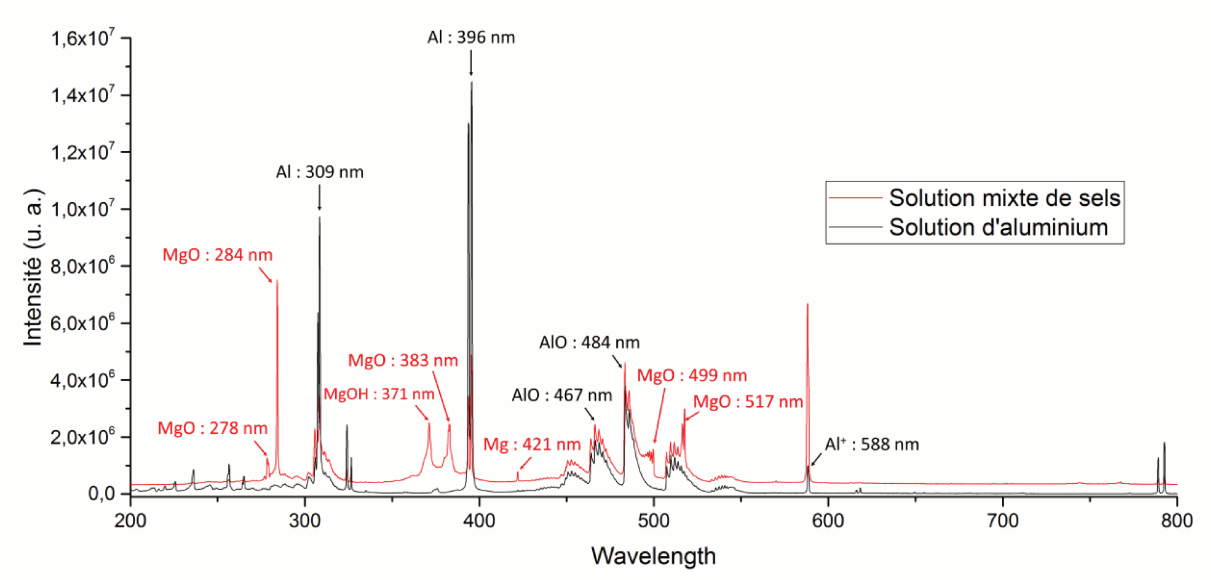


Figure 157 : Comparaison du spectre OES de l'injection de la solution de nitrate d'aluminium (en noir) et mixte (en rouge). Distance z=15 mm.

BY-NC-ND

L'intensité maximale de la tête de bande de AlO en fonction du délai de déclenchement et de la distance z est représentée dans la Figure 158. L'émission augmente de manière constante avec la distance, ce qui illustre la réaction d'oxydation de l'aluminium. Le délai de déclenchement $V_{trigger}$ =66 V présente également l'émission la plus importante. Comme pour le titane, cela illustre que le contrôle de ce paramètre a bien une influence sur la qualité du traitement et qu'un délai pris sur le milieu de la rampe de la tension d'arc est pertinent.

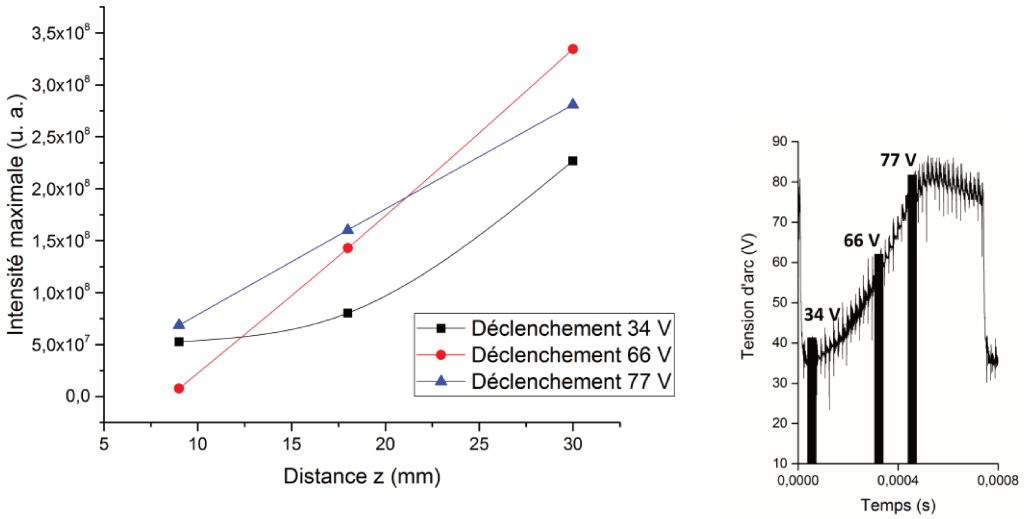


Figure 158 : Injection de la solution de nitrate d'aluminium. À gauche, intensité maximale de la tête de bande de AlO à 464,8 nm sur les spectres OES en fonction du délai de déclenchement $V_{trigger}$ et de la distance z. Les délais de déclenchement par rapport à la tension d'arc sont représentés à droite.

Un profil d'émission selon y est réalisé pour la raie atomique d'aluminium et la bande de AlO (Figure 159). L'aluminium émet au-dessus de l'axe de la torche à 9 mm (car l'injection de la gouttelette se fait au-dessus du jet). L'émission augmente à 18 mm puis décroit de manière significative à 30 mm. Dans le même temps, l'émission maximale se rapproche de l'axe de la gouttelette, ce qui traduit la diffusion de la vapeur d'aluminium dans l'ensemble de la bouffée de plasma.

Le profil de AlO présente une allure différente. L'émission est faible à 9 mm puis augmente à 18 mm et à 30 mm. La distribution apparaît bimodale avec une quantité plus importante au-dessus de l'axe de la torche. Cela illustre le mélange aux bords du jet avec l'air ambiant qui fournit l'oxygène. Ce dernier va réagir avec l'aluminium.

BY-NC-ND

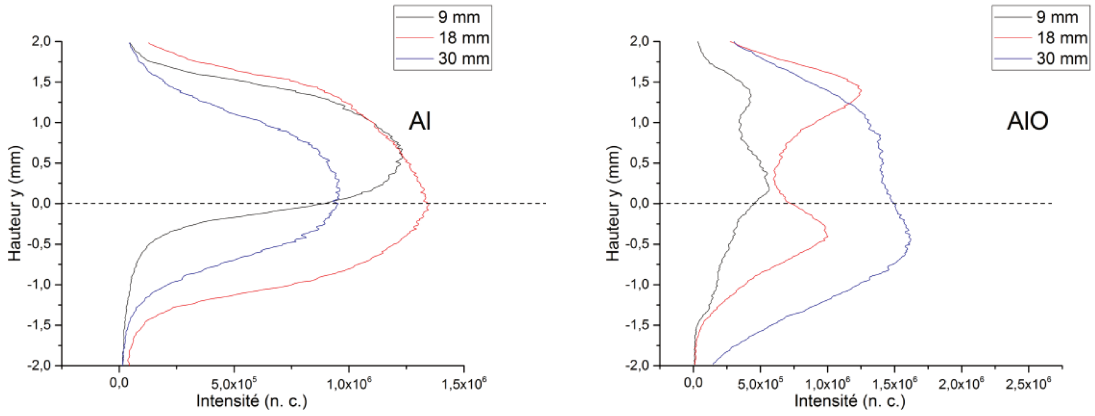


Figure 159 : Injection de la solution de nitrate d'aluminium. Profils d'émission (en y) à différentes distances z. Émission de la raie atomique d'aluminium à 309 nm (à gauche) et tête de bande de AlO à 464,8 nm (à droite).

Le spectre OES obtenu avec la solution mixte de sels est présenté dans la Figure 157 en rouge. Par rapport à la solution d'aluminium, des pics supplémentaires sont observés qui sont donc attribuables à la présence du magnésium.

Il est possible d'indexer certaines bandes d'émission du spectre [179] :

- Le pic à 382,78 correspond au système violet $D^1\Delta - A^1\prod$ de MgO.
- Les pics à 499,6 et 517,7 nm correspondent au système vert $B^1\sum - X^1\sum$ de MgO.
- Le pic à 371,15 nm est concordant avec l'émission la plus intense de MgOH.

La Figure 160 représente l'intensité maximale de la bande à 499,6 nm en fonction de la distance z. Une augmentation linéaire est observable, ce qui traduit le mélange entre la vapeur de magnésium et l'air qui forme MgO.

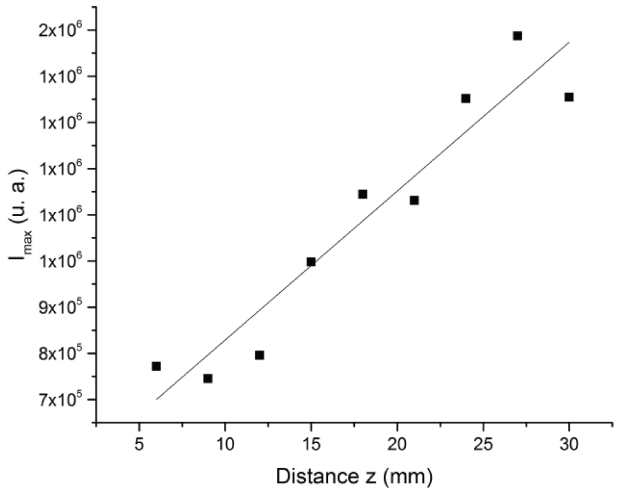


Figure 160 : Injection de la solution mixte de sels. Intensité maximale de la bande de MgO à 499,6 nm en fonction de la distance z.

BY-NC-ND

V.1.4.3. Suivi de OH et O

Pendant la projection de la solution de nitrate d'aluminium, un suivi de l'oxygène est fait afin de déterminer son origine. Il peut provenir de l'air ambiant ou du solvant.

Le dispositif de synchronisation permet de réduire la fréquence d'émission des gouttelettes à une gouttelette toute les quatre périodes. Des mesures sont réalisées sans injection, avec une gouttelette injectée sur quatre périodes et avec une gouttelette par période. Pour un même temps d'acquisition, la masse de solution injectée est réduite. Les valeurs de l'intensité relevées sont intégrées sur toute la hauteur de visée y.

Les résultats sont présentés dans la Figure 161. Les bandes de référence sont prises à partir de la littérature avec le maximum de la raie atomique d'oxygène à 777,5 nm et le maximum de la tête de bande à 306,4 nm pour le système moléculaire OH [180].

Pour l'oxygène, peu d'émission est observée à 21 et 30 mm. Avec et sans injection, l'émission décroit en fonction de z à cause du refroidissement du jet. L'émission augmente entre ¼ de gouttelette injectée et 1 gouttelette par période. Le solvant apporte bien de l'oxygène dans le jet.

La diminution entre les valeurs sans injection et avec injection de ¼ de gouttelette peut s'expliquer par les réactions d'oxydation en vol. Une partie de l'oxygène est consommée en réagissant avec le précurseur injecté pour la formation de AlO.

L'émission de la bande OH sans injection est peu intense. Elle ne varie pas en fonction de la distance z. Avec injection, une faible émission est observée à 7 mm juste après le point d'injection, puis l'émission augmente dans des valeurs proches à 14, 21 et 30 mm. L'émission d'une gouttelette par période est plus importante que ¼ de gouttelette mais n'est pas multiplié par 4. Ce résultat traduit que la présence du OH observé provient essentiellement du solvant.

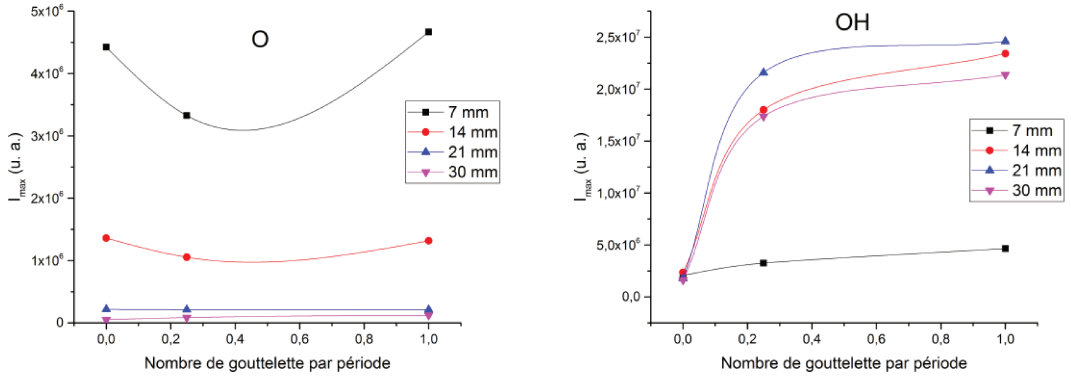


Figure 161 : Intensité maximale en fonction de l'injection, de l'émission d'oxygène (à gauche) et d'OH (à droite). O : 777,5 nm ; OH : 306,4 nm.

Dans les cas présentés dans cette étude, seules des oxydations sont observables. L'oxygène est présent dans le jet dès l'introduction du matériau et réagit avec l'espèce en phase vapeur (Ti, Al ou Mg) à partir des bords du jet. La caractérisation des dépôts va permettre de confirmer ces résultats.

BY-NC-ND

V.2. Caractérisation des dépôts

Des dépôts ont été réalisés par injection synchronisée pour les différentes encres, avec les mêmes paramètres que dans la partie précédente.

La distance de projection est fixée à 35 mm. Des tests préliminaires ont confirmé que cette distance correspondait à une distance optimale pour la morphologie des dépôts. Les substrats utilisés sont en inox poli miroir. Le porte-substrat est préchauffé à 400°C.

V.2.1. Dépôt réalisé à partir de la suspension d'anatase

V.2.1.1. Morphologie de la surface

La microstructure de la surface est observée par microscopie électronique à balayage (MEB). Les dépôts présentent des entités réparties de manière homogène de l'ordre de quelques micromètres (Figure 162-A). Sur certaines zones, des particules fondues d'une dizaine de micromètres sont observées (Figure 162-B). Elles sont déformées mais ne se présentent pas sous forme de lamelles telles qu'on peut les voir en projection conventionnelle.

A plus fort grossissement, les structures en chou-fleur apparaissent relativement homogènes en taille (Figure 162-C et D). Deux niveaux de porosité sont ainsi qualitativement observés, à savoir :

- **Une nanoporosité, au sein de la structure en forme chou-fleur** avec des grains de l'ordre du nanomètre.
- **Une microporosité, entre les structures en forme chou-fleur**, chacune se différenciant de ses voisines.

BY-NC-ND

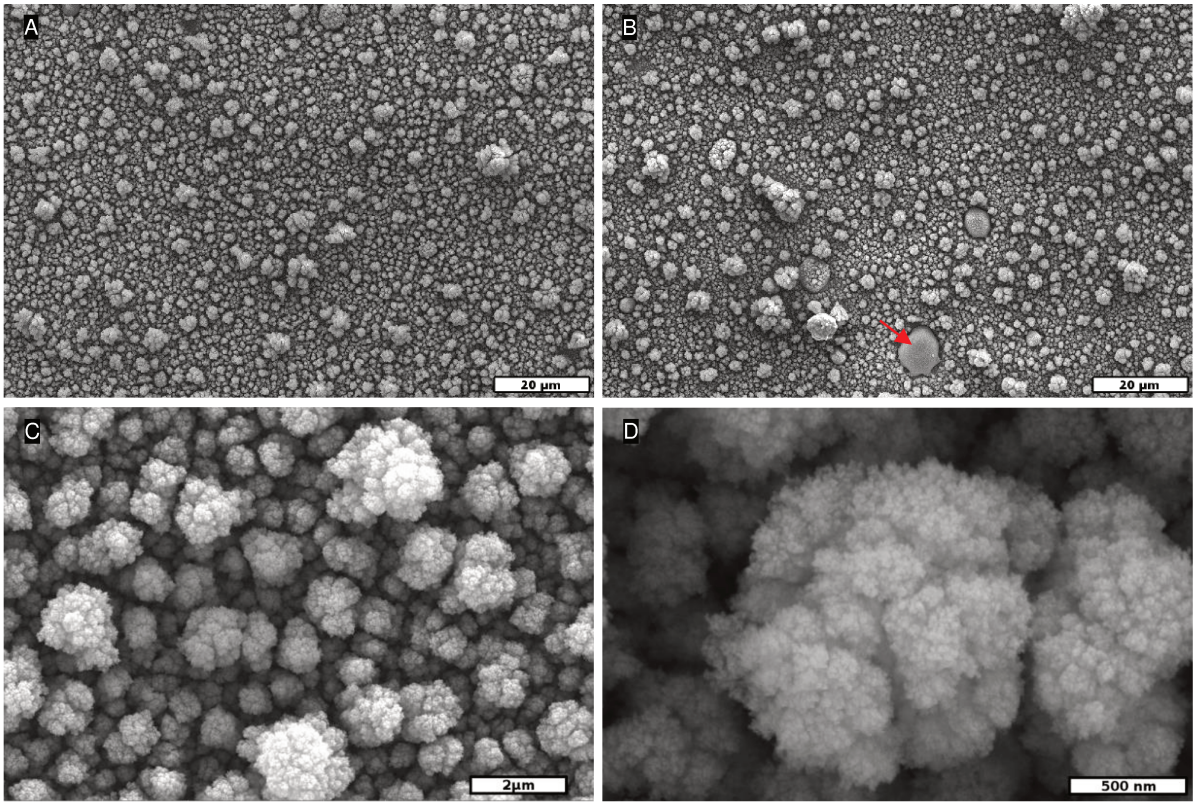


Figure 162 : Images MEB de surface. Dépôt réalisé à partir de la suspension d'anatase. Zone homogène (A) et zone avec particules fondues (B). Délai de déclenchement synchronisé $V_{trigger}$=56 V. Grandissement ×1 000 (A et B), ×10 000 (C) et ×50 000 (D).

Cette porosité élevée qualitativement observée, laisse présager une surface spécifique importante. La surface spécifique représente la surface développée totale du dépôt accessible aux atomes et aux molécules.

Cette dernière est mesurée en prélevant quelques milligrammes sur plusieurs séries de dépôts identiques. Les dépôts prélevés se présentent sous la forme de « pellicules » cohérentes qui prouvent que, malgré l'absence d'adhésion sur le substrat poli miroir, **il s'agit d'un dépôt et non d'une poudre**.

En accord avec la morphologie de surface, **une surface spécifique importante de 74,9 $m^2.g^{-1}$ est mesurée. Cela représente un ratio surface / volume de 3.10^8**.

La valeur obtenue pour la surface spécifique est très prometteuse pour certaines applications. En effet, la surface spécifique du dépôt caractérise sa surface d'échange. Dans le cas de dépôts de TiO_2, **une surface spécifique élevée des dépôts permet d'envisager leur utilisation dans le domaine de la photocatalyse**, car la forte surface spécifique permet d'augmenter l'activité chimique du dépôt en jouant sur le nombre de sites d'adsorption disponibles pour les particules polluantes [184].

V.2.1.2. Coupe transversale

Afin de caractériser la structure interne du dépôt, des projections sur un wafer de silicium ont été analysées. La technique d'observation classique (mise en résine, tronçonnage et polissage) endommage le dépôt. Par conséquent, après avoir fracturé les wafers, leur tranche est directement observée.

BY-NC-ND

La Figure 163 représente la coupe du dépôt réalisé à partir de la suspension d'anatase. Les microstructures montrent une forme conique à la base. Certaines structures grossissent latéralement masquant les autres. Comme le montrent Bernard et al., en SPS, la formation des structures en colonnes peut se décomposer en trois domaines [54] :

- Une zone d'initiation (sites de nucléation).
- Une zone colonnes en cônes, elle peut être ici estimée à ~1 µm.
- Une zone de surface avec les têtes, qui donne l'aspect de choux-fleurs.

La croissance est contrôlée par la vitesse de passage du substrat et la concentration de la suspension. Il serait pertinent d'étudier ultérieurement l'influence de ces deux paramètres sur la morphologie des colonnes.

Un modèle de développement des colonnes a également été décrit par K. van Every et al. qui définissent une vitesse de croissance latérale et normale [183]. Dans notre cas, la vitesse latérale devient supérieure à la vitesse normale et entraîne les têtes de chou-fleur.

L'épaisseur moyenne du dépôt mesurée par microscope interférométrique est de 8 µm. L'interférométrie donne une valeur moyenne sur une surface de 645,05 µm par 482,11 µm. Le calcul de la hauteur intègre les particules fondues d'une dizaine de microns présentes en surface. Cela peut expliquer une valeur très supérieure à celle des images des coupes transversales. En intégrant uniquement un profil sans microparticules, des épaisseurs de l'ordre de 2,5 µm sont relevées.

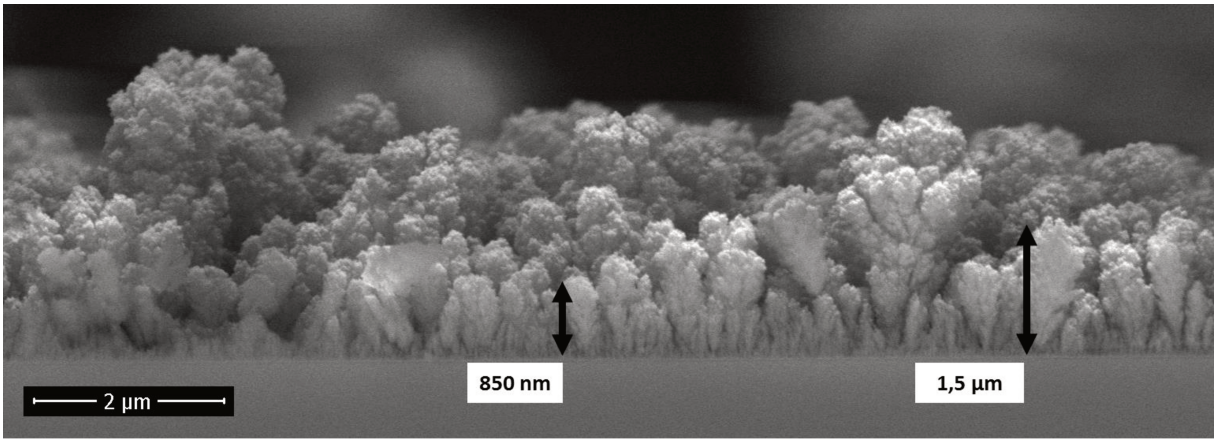


Figure 163 : Coupe transversale du dépôt réalisé à partir de la suspension d'anatase sur un wafer de silicium. Grandissement × 10 000.

V.2.1.3. Composition chimique et cristallographique

La composition élémentaire est déterminée par EDS. Du titane et de l'oxygène sont observés de manière homogène. Le ratio titane / oxygène est de $\frac{1}{2}$. Aucune trace d'azote n'est visible, il n'y a donc pas de nitruration du titane. Des traces de cuivre et de tungstène provenant des électrodes sont également détectées (le tungstène est aussi présent parfois sous forme de lamelles fondues sur le dépôt).

Les phases cristallographiques qui composent les dépôts sont caractérisées par diffraction des rayons X (DRX). Le diffractogramme est présenté dans la Figure 164. L'indexation des pics de diffraction révèle la présence d'anatase (Fiche JCPDS : 00-001-0562)

BY-NC-ND

et de rutile (Fiche JCPDS : 00-002-0494). Seul du rutile avait été synthétisé dans les travaux antérieurs de notre équipe [172].

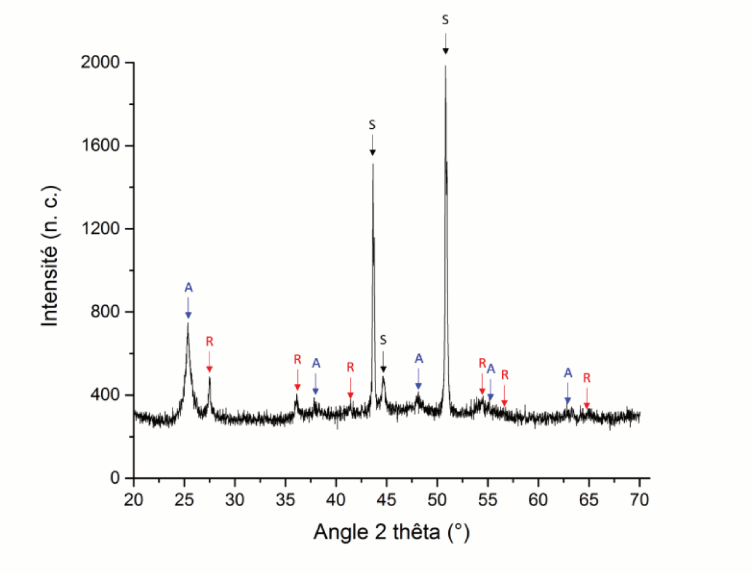


Figure 164 : Diffractogramme du dépôt réalisé à partir de la suspension d'anatase. Délai de déclenchement synchronisé $V_{trigger}$=56 V. Indexation : S=substrat, A=anatase et R=rutile.

D'après les données, le pic le plus important d'anatase (101) se situe à 25,280° et celui de rutile (110) à 27,440°. Le rapport de l'intensité de ces deux pics permet de réaliser une estimation du pourcentage massique d'anatase et de rutile [174]. Ce ratio est alors estimé à $\frac{I_{rutile}}{I_{anatase}} \approx 0{,}63$. Cela correspond à un pourcentage massique d'anatase (qui est la phase recherchée) de 56%.

La taille des cristallites est mesurée par microscopie électronique à transmission (MET). Le dépôt est prélevé, mis en suspension et plongé dans un bain à ultrasons pour observer les structures colonnaires.

Un cliché haute résolution des cristallites est d'abord réalisé (voir Figure 165 et Figure 166). **Les cristallites qui composent les structures en chou-fleur sont bien cristallisées sans phase amorphe**.

Une distribution bimodale est observée. Des grains de quelques dizaines de nanomètres et des grains < 10 nm sont équitablement répartis dans les structures analysées. Dans des études antérieures, des résultats similaires avaient été obtenus. Nous avions attribué la distribution bimodale des grains à la double distribution de la suspension de rutile submicronique utilisée [182]. **Cette suspension avec une distribution initiale homogène de 6 nm tend à montrer que ce caractère bimodal des cristallites présentes dans le dépôt provient du mécanisme de construction de ce dernier**.

BY-NC-ND

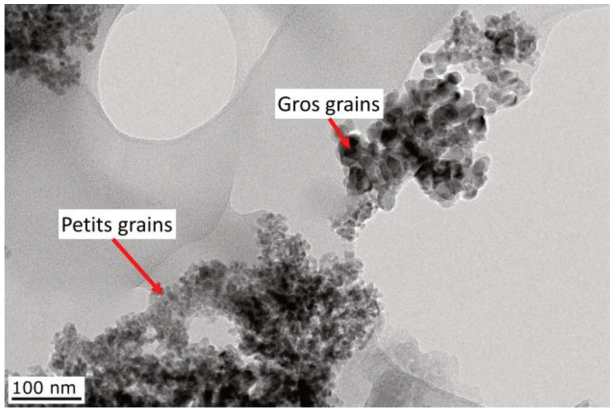


Figure 165 : Microscopie MET à haute résolution d'un dépôt réalisé à partir de la suspension d'anatase, grandissement ×30 000.

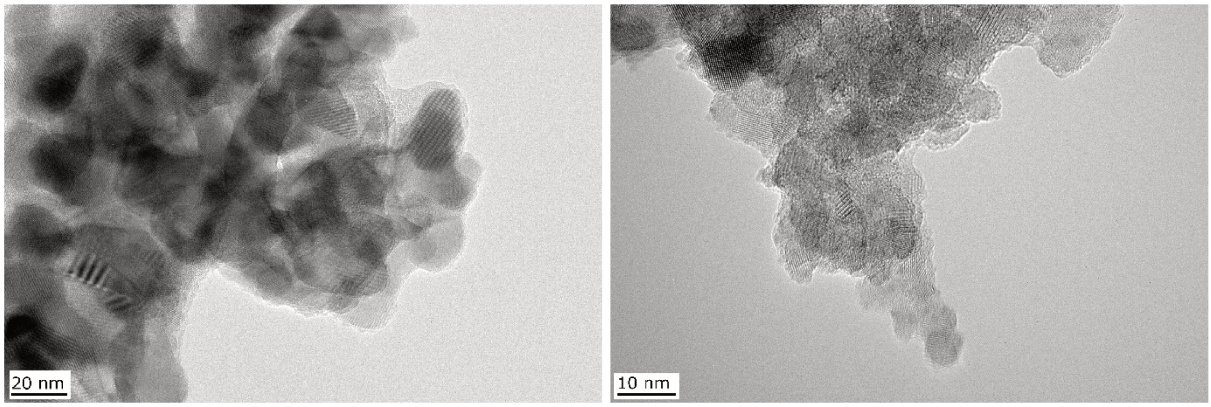


Figure 166 : Microscopie MET à haute résolution d'un dépôt réalisé à partir de la suspension d'anatase, grandissement ×120 000 (à gauche) et ×250 000 (à droite).

Les clichés de diffraction sont identiques pour les deux familles de cristallites. L'indexation réalisée à partir du cliché de la Figure 167 montre que les grains sont composés seulement d'anatase. Le rutile pourrait donc se trouver uniquement dans les particules fondues observées en surface.

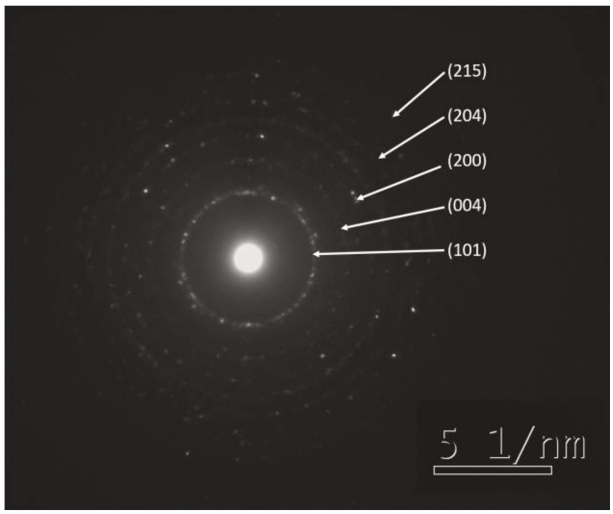


Figure 167 : Cliché de diffraction d'une cristallite du dépôt réalisé par suspension d'anatase. Indexation de l'anatase (plan cristallographique h, k, l).

BY-NC-ND

V.2.2. Dépôt réalisé à partir de la solution de nitrate d'aluminium

V.2.2.1. Morphologie de la surface

Le dépôt présente une surface homogène avec des structures de l'ordre du micron. Des formes sphériques sont également visibles (Figure 168).

L'aspect des structures en forme chou-fleur est très similaire au cas précédent comme le montre la 181-C. Elles semblent cependant un peu moins évasées au niveau de leur tête. **La microporosité inter-structures paraît aussi plus importante**.

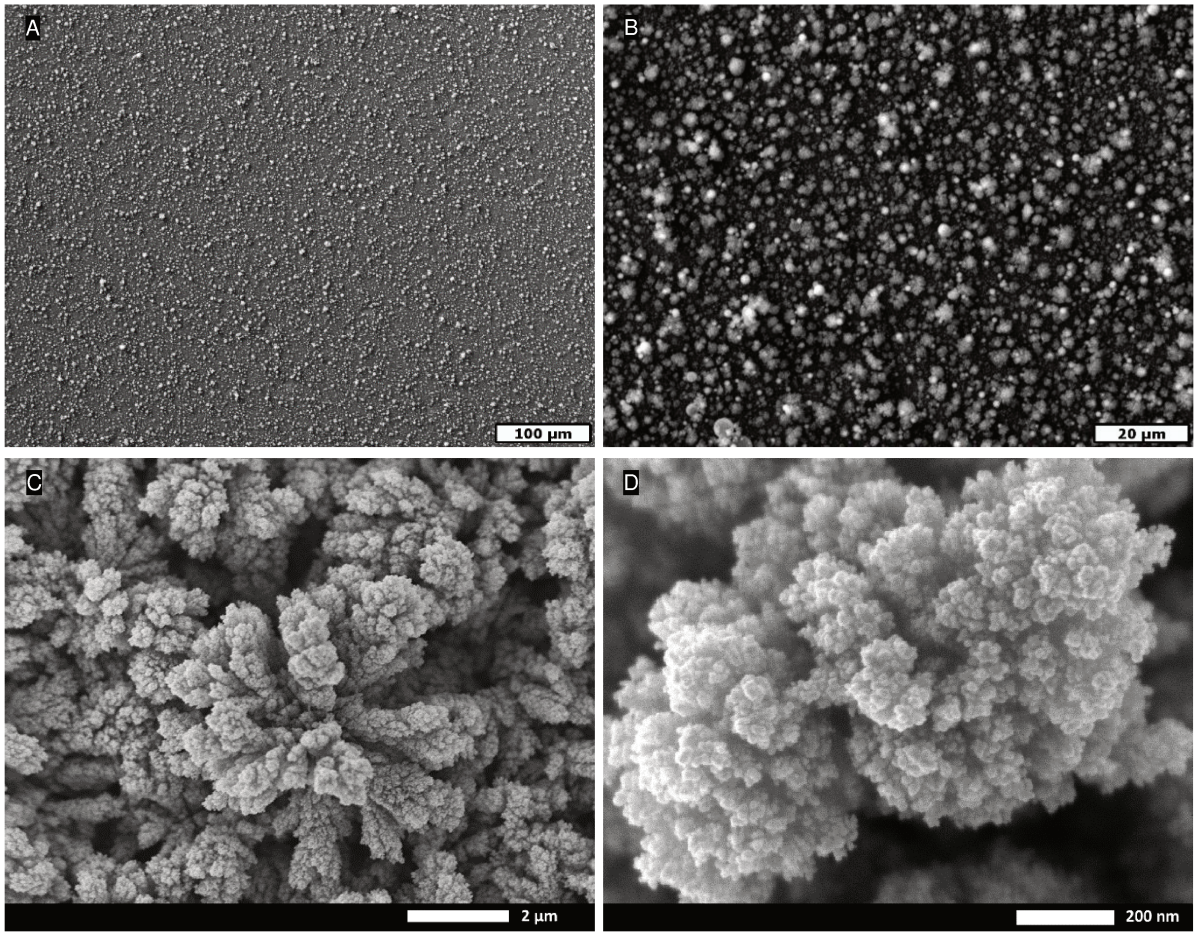


Figure 168 : Images MEB de surface. Dépôt réalisé à partir de la solution de nitrate d'aluminium. Délai de déclenchement synchronisé $V_{trigger}$=56 V. Grandissement ×200 (A), ×1000 (B), ×10 000 (C) et ×50 000 (D).

La surface spécifique mesurée est de 125,2 $m^2.g^{-1}$, soit un ratio surface / volume de 5.10^8. Elle est deux fois supérieure au dépôt de la suspension. Cela peut s'expliquer par la taille plus petite des grains.

V.2.2.2. Coupe transversale

La coupe transversale du dépôt est présentée dans la Figure 169. Les particules sphériques sont piégées dans les colonnes en chou-fleur. L'épaisseur moyenne du dépôt est estimée à 5 µm par interférométrie.

BY-NC-ND

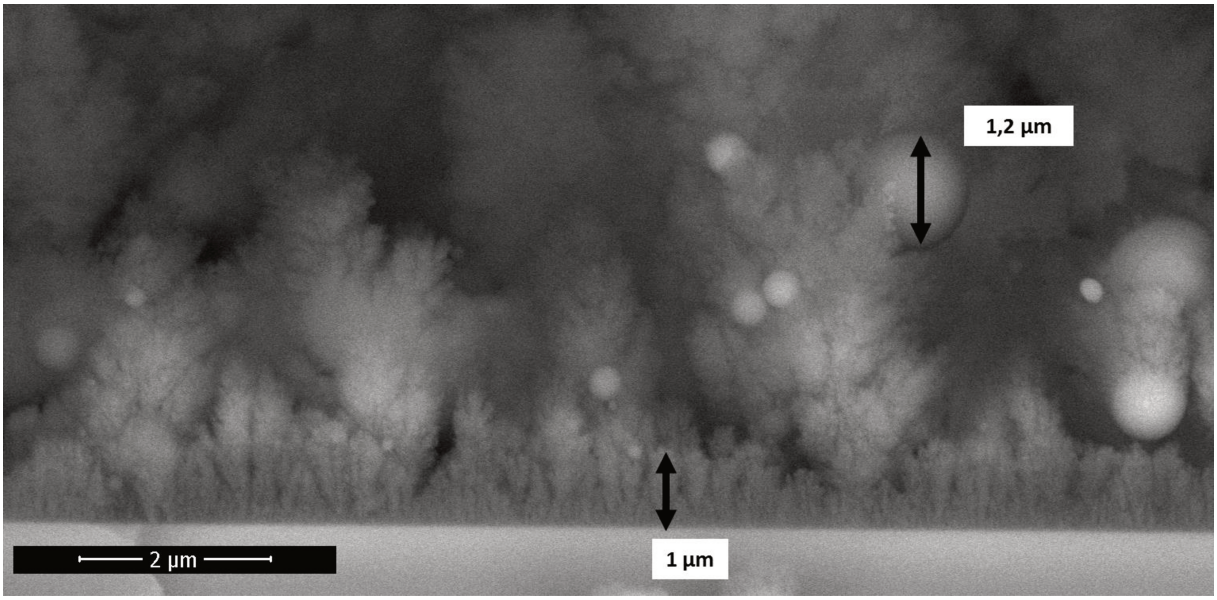


Figure 169 : Coupe transversale du dépôt réalisé à partir de la solution de nitrate d'aluminium sur un wafer de silicium. Grandissement × 10 000.

V.2.2.3. Composition chimique et cristallographique

L'analyse élémentaire montre la présence uniquement d'aluminium et d'oxygène (avec des traces de cuivre et de tungstène), avec un ratio aluminium / oxygène constant sur l'ensemble des surfaces égal à $\frac{2}{3}$. L'azote n'est pas détecté ce qui démontre comme pour le titane une absence de nitruration de l'aluminium.

L'identification des phases cristallines par DRX, présentée dans la Figure 170, révèle **la présence d'alumine γ** (fiche JCPDS : 01-074-2206).

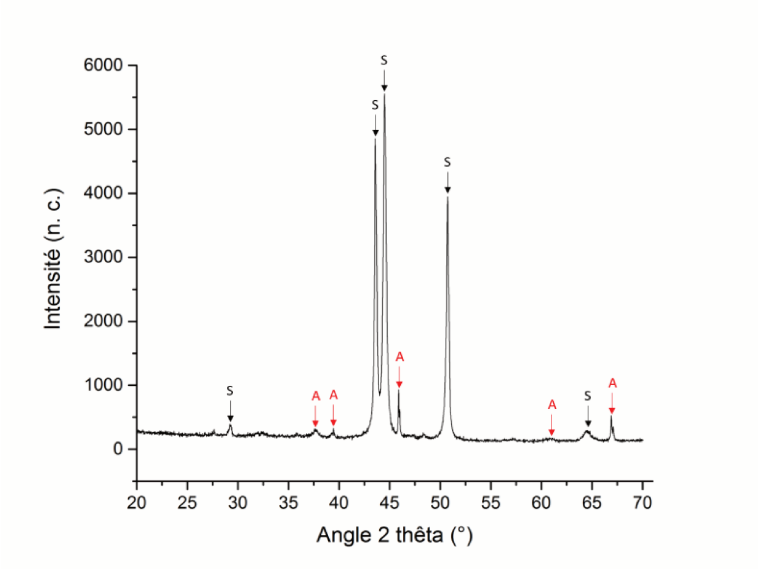


Figure 170 : Diffractogramme du dépôt réalisé à partir de la solution de nitrate d'aluminium. Délai de déclenchement synchronisé $V_{trigger}$=56 V. Indexation : S=substrat, A=alumine.

Les images de l'analyse MET sont présentées dans la Figure 171 et la Figure 172. Les structures en forme de chou-fleur sont composées de grains d'environ 10 nm. Les clichés de

BY-NC-ND

diffraction montrent des anneaux diffus et larges caractéristiques des matériaux amorphes. Les inclusions de particules sphériques paraissent parfaitement cristallisées (visibles sur les bords). Il est difficile de déterminer s'il s'agit d'un monocristal ou de plusieurs cristaux. La trop forte épaisseur de ces formes sphériques n'a pas permis de réaliser des clichés de diffractions exploitables pour l'indexation de la structure cristalline.

La DRX révèle uniquement la présence d'une seule phase cristalline. Le reste du dépôt étant amorphe, ces particules sphériques correspondent donc à des cristallites d'alumine γ.

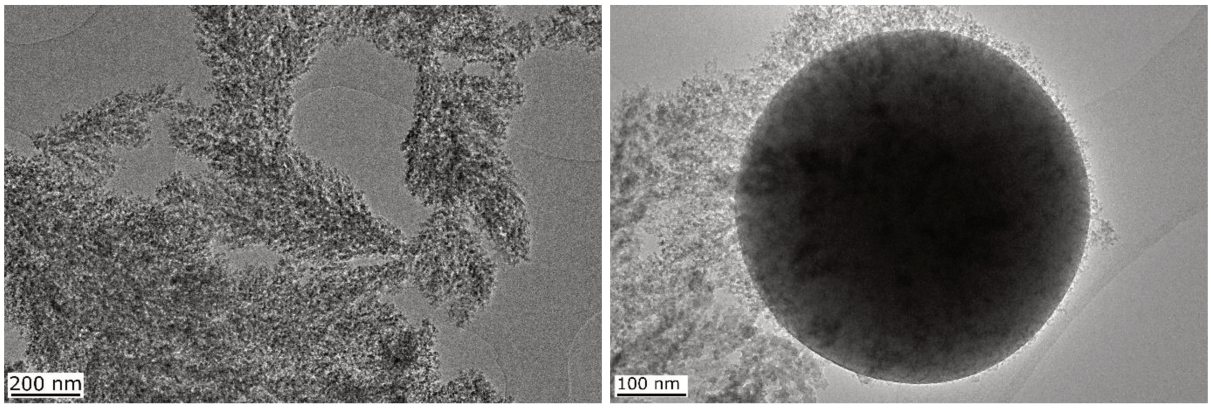


Figure 171 : Microscopie MET à haute résolution d'un dépôt réalisé à partir de la solution d'aluminium, grandissement ×15 000 (à gauche) et ×30 000 (à droite).

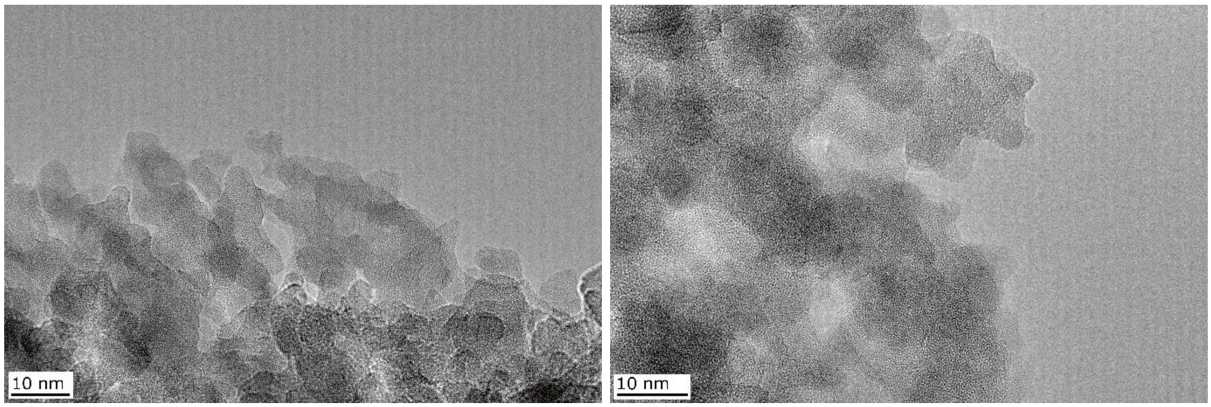


Figure 172 : Microscopie MET à haute résolution d'un dépôt réalisé à partir de la solution d'aluminium, grandissement ×250 000 (à gauche) et ×300 000 (à droite).

V.2.3. Dépôt réalisé à partir de la solution mixte de sels (nitrate d'aluminium / nitrate de magnésium)

V.2.3.1. Morphologie de la surface

Une morphologie proche du dépôt avec la solution de nitrate d'aluminium est observée, excepté la présence des particules sphériques moins importante (voir Figure 173).

À fort grandissement (Figure 173-C et D) la surface apparaît plus hétérogène au niveau de la répartition et de la hauteur des structures chou-fleur. **La tête du chou-fleur parait plus dense que dans les cas précédents mais avec une microporosité inter-cristallite plus importante.**

BY-NC-ND

La surface spécifique mesurée est de 62,7 $m^2.g^{-1}$, soit un ratio surface / volume de 2.10^8. Cette valeur est moins élevée que les autres dépôts mais reste importante avec le même ordre de grandeur.

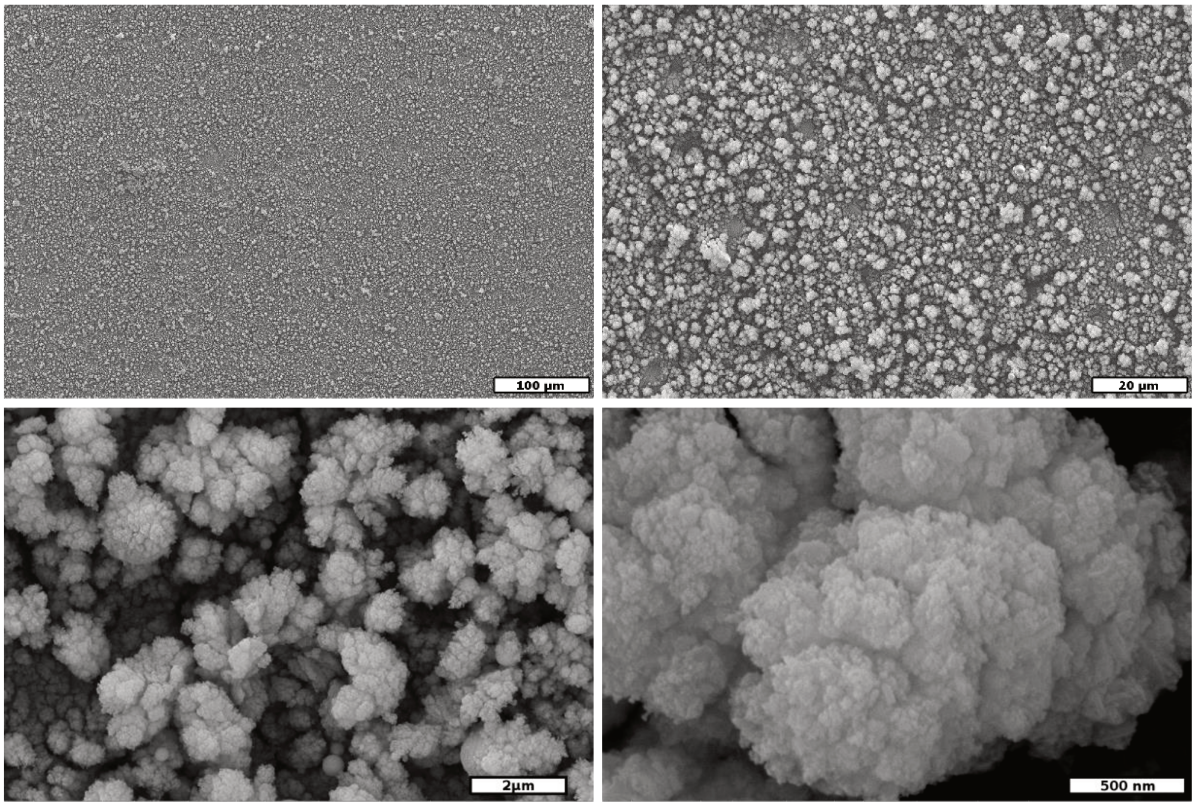


Figure 173 : Images MEB de surface. Dépôt réalisé à partir de la solution mixte de sels. Délai de déclenchement synchronisé $V_{trigger}$=56 V. Grandissement ×200 (A), ×1000 (B), ×10 000 (C) et ×50 000 (D).

Des images ont également été réalisées en extrême périphérie du dépôt (voir Figure 174). Des particules sphériques plus ou moins fondues sont observées. Des formes aciculaires de 5 µm de long sont également visibles. Ces aiguilles semblent être constituées d'une matrice légère car un faisceau d'électrons puissant arrive à les transpercer. Pour cette raison, il n'a pas été possible de réaliser une analyse EDS spécifique à ces structures pour voir leur composition élémentaire.

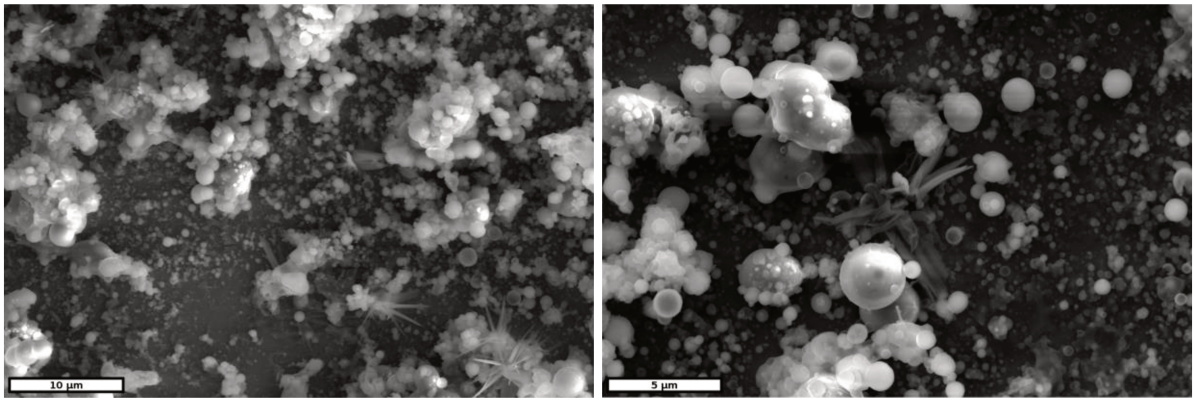


Figure 174 : Images MEB-FEG en périphérie d'un dépôt obtenu avec la solution mixte de sels. Grandissement ×8 000 (à gauche) et ×16 000 (à droite).

BY-NC-ND

V.2.3.2. Coupe transversale

Les observations de la coupe transverse du dépôt (voir Figure 175) présentent des inclusions de particules sphériques ainsi que des formes aciculaires incluses dans les structures chou-fleur. Les colonnes paraissent moins évasées que pour la solution d'aluminium seule. Le ratio des vitesses normale et latérale doit être différent, favorisant une nucléation perpendiculaire au substrat.

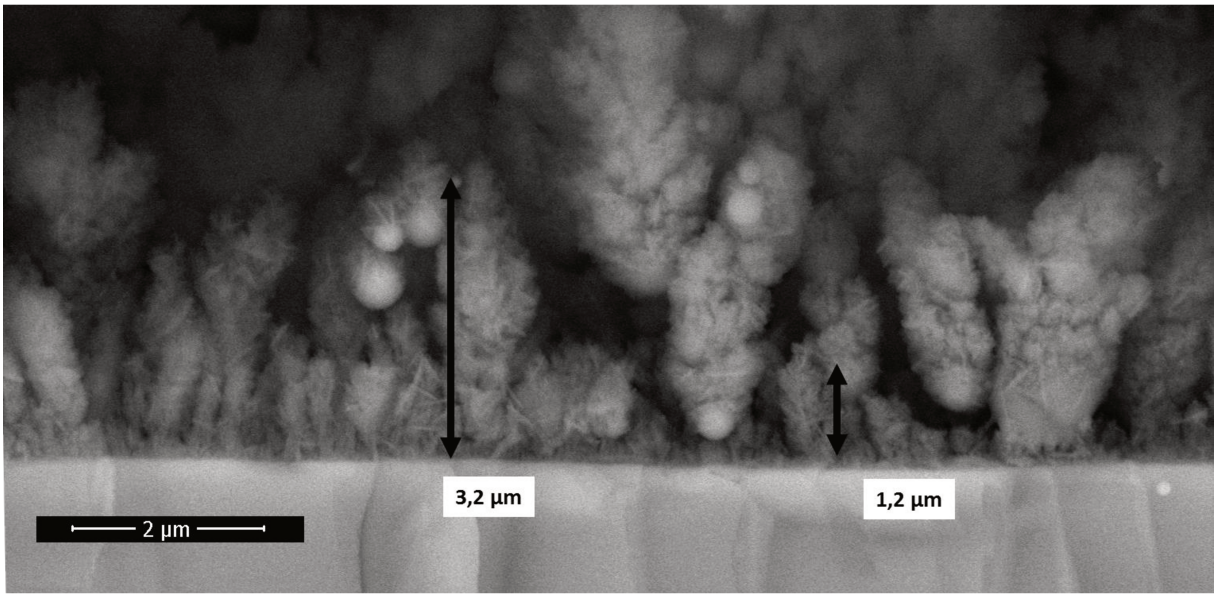


Figure 175 : Coupe transversale du dépôt réalisé à partir de la solution mixte de sels sur un wafer de silicium. Grandissement × 10 000.

V.2.3.3. Composition chimique et cristallographique

L'analyse élémentaire relève la présence homogène de magnésium, d'aluminium et d'oxygène, avec un ratio aluminium / magnésium de $\frac{2}{3}$. Ce ratio indique un déficit en aluminium par rapport à la stœchiométrie de départ.

Seule l'alumine γ est détectée en DRX, aucune raie de MgO ou de spinelle n'est visible comme indiqué sur la Figure 176.

BY-NC-ND

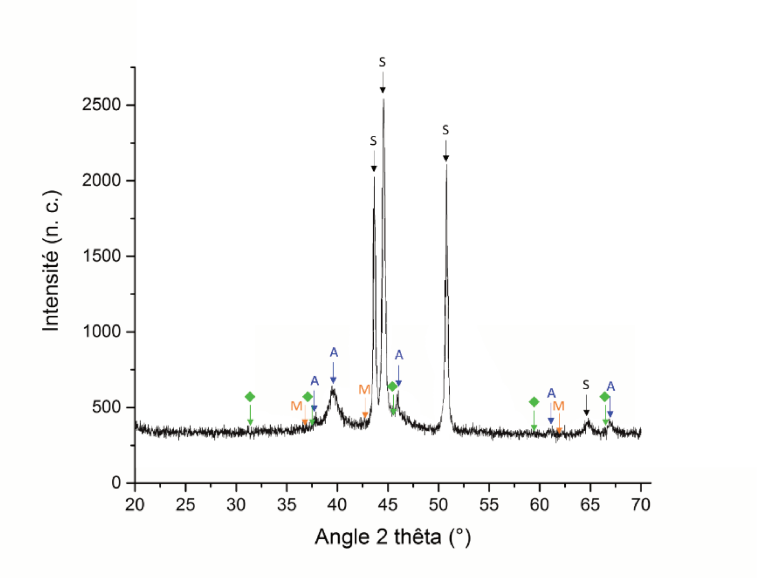


Figure 176 : Diffractogramme du dépôt réalisé à partir de la solution mixte de sels avec une éjection synchronisée pour un délai de déclenchement synchronisé $V_{trigger}$=56 V. Indexation : S=substrat, A=alumine, ◆=spinelle, M=MgO.

Les images MET sont présentées dans la Figure 177. Les particules sphériques sont composées uniquement d'aluminium et d'oxygène, avec un ratio de $\frac{2}{3}$. Cela expliquerait le déficit en aluminium : des particules sphériques d'alumine vont se former et ne vont pas toutes adhérer au dépôt. Comme pour la projection de nitrate d'aluminium, **les grains des structures chou-fleur font 10 nm et sont amorphes. Ces grains sont composés d'aluminium, de magnésium et d'oxygène**.

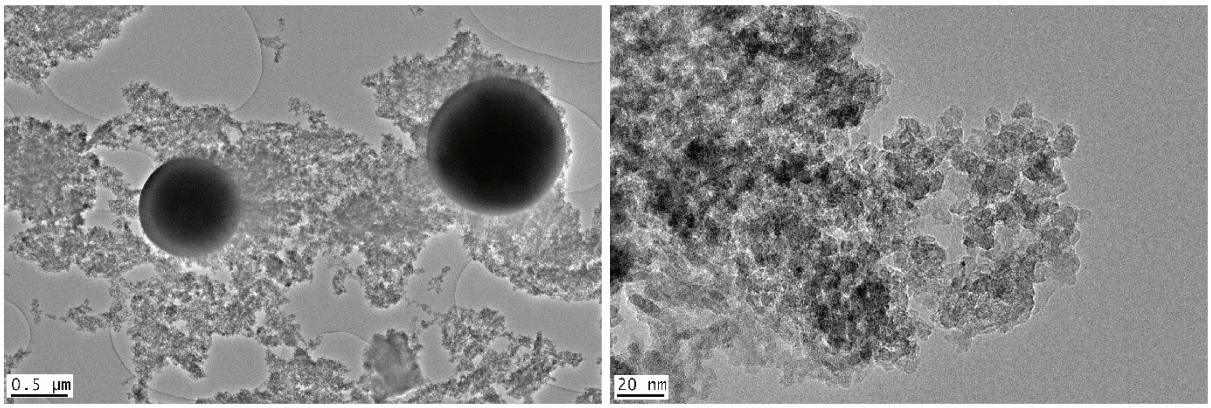


Figure 177 : Microscopie MET à haute résolution d'un dépôt réalisé à partir de la solution mixte de sels, grandissement ×5 000 (à gauche) et ×100 000 (à droite).

Afin de caractériser plus en détail le composé formé, une analyse par spectrométrie photoélectronique X (XPS) est réalisée. Elle permet de caractériser la nature des liaisons chimiques et les pourcentages atomiques. L'analyse porte sur une surface de 300×700 µm² et une profondeur de quelques nanomètres.

Un spectre large est d'abord employé (voir Figure 178). La présence d'oxygène, d'aluminium et de magnésium est détectée. Des traces de cuivre (provenant de l'anode), d'argon et de carbone (pollution en surface) sont également relevées. Les proportions (en

BY-NC-ND

pourcentage atomique %at) de magnésium et d'aluminium sont à peu près les mêmes pour une quantité d'oxygène 4 fois plus importante.

Un excédent de magnésium est relevé malgré un mélange stœchiométrique de la solution de départ. Cela peut s'expliquer par les particules sphériques qui sont uniquement constituées d'aluminium.

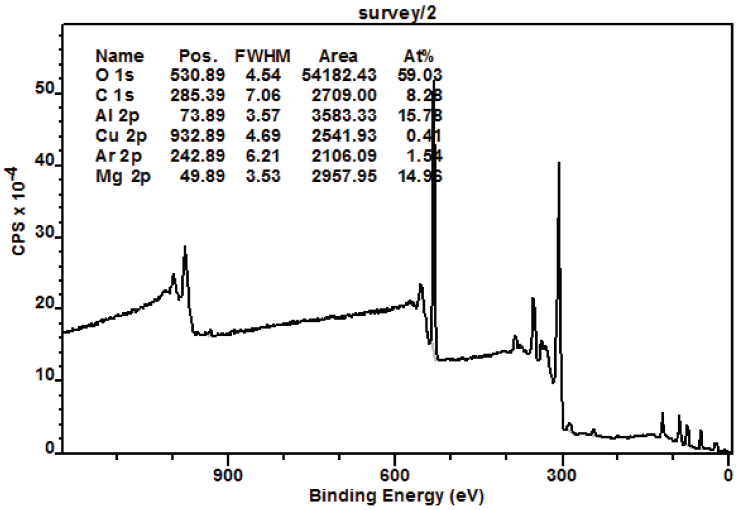


Figure 178 : Spectre large XPS du dépôt réalisé avec la solution mixte de sels et pourcentages atomiques après indexation.

Des spectres haute-résolution sont ensuite réalisés sur les pics O 1s, Al 2p et Mg 2p (voir Figure 179). Les proportions sont alors de 30 %at de magnésium, 20 %at d'aluminium et 50 %at d'oxygène. Cela ne correspond pas au spinelle et confirme le déficit en aluminium. Les positions des pics correspondent cependant assez bien à celles connues dans les spinelles [181]. Cependant, au vu des résultats précédents, il s'agirait plutôt d'un composé amorphe d'oxyde d'aluminium et de magnésium.

BY-NC-ND

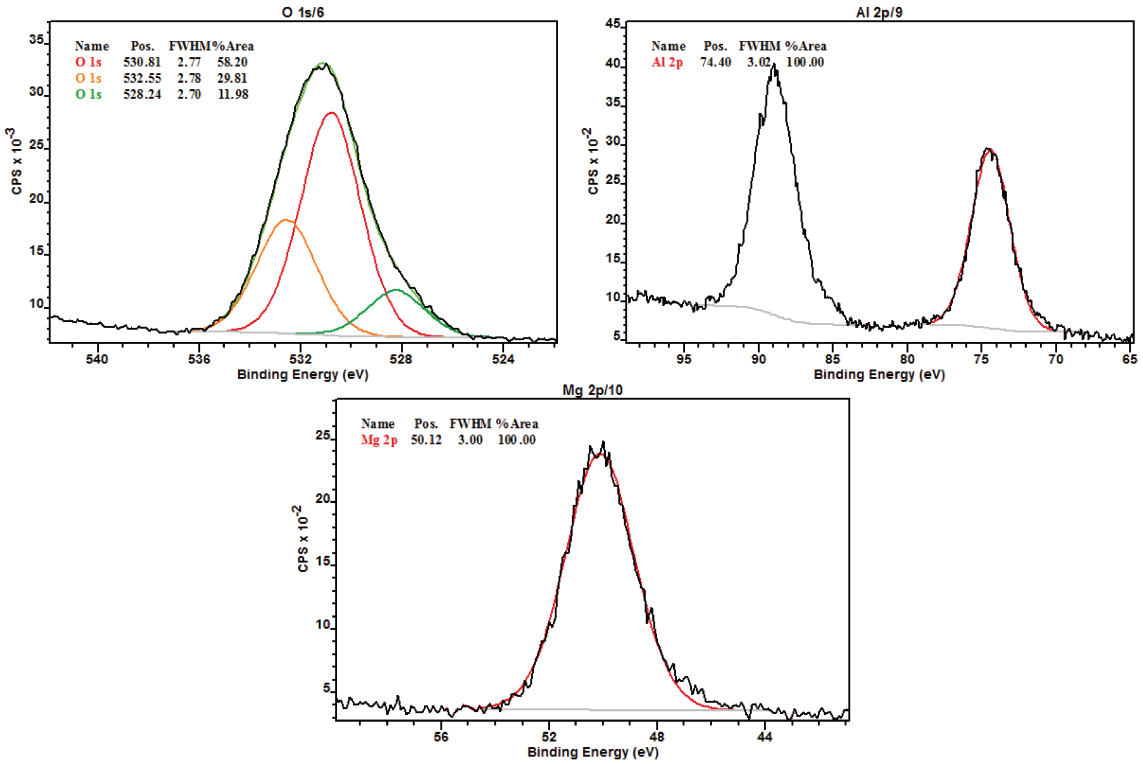


Figure 179 : Spectres XPS haute résolution des pics O 1s, Al 2p et Mg 2p du dépôt réalisé avec la solution mixte de sels et pourcentages atomiques après indexation.

V.3. Étude paramétrique des conditions de tir

Comme tout procédé de projection thermique, **il est indispensable d'analyser l'incidence des paramètres de dépôt des matériaux**. Une démarche analogue à la littérature SPS/SPPS a été réalisée.

Les paramètres étudiés sont liés :

- À l'injection : **le délai de déclenchement, la concentration des solutions et la taille des gouttelettes.**
- Au dépôt : **le temps de dépôt, la distance de tir et la nature du substrat.**

V.3.1. Influence du délai de déclenchement de l'éjection

Des dépôts sont élaborés à différents délais de déclenchement (tensions de déclenchement $V_{trigger}$). Des dépôts sans synchronisation sont également réalisés avec une fréquence de sollicitation de la tête jet d'encre de 1400 Hz.

V.3.1.1. Morphologies des surfaces

Les surfaces des dépôts de TiO_2 présentent la même morphologie en fonction du délai. En revanche, le dépôt sans synchronisation montre des singularités. La Figure 180 compare la surface à faible grossissement avec et sans synchronisation. Sans synchronisation, des impacts d'agglomérats d'environ 80 µm de diamètre sont observés. Cette taille correspond au diamètre d'une gouttelette, ils pourraient donc provenir d'un mauvais traitement thermique de celle-ci.

BY-NC-ND

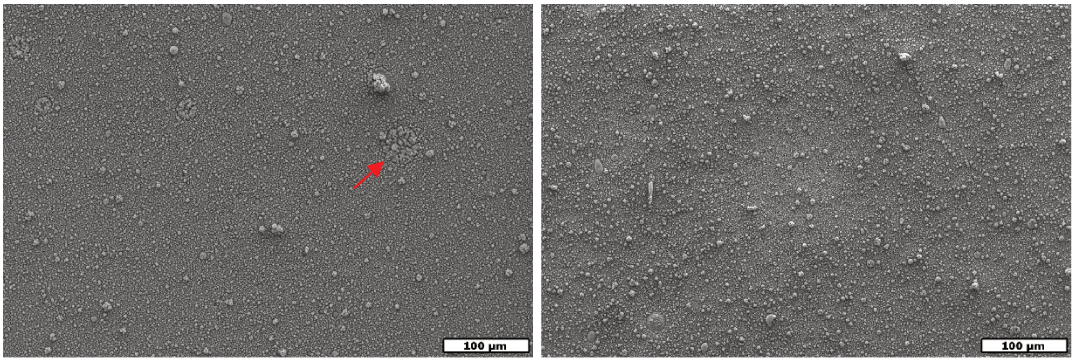


Figure 180 : Images MEB de surface. Dépôts réalisés à partir de la suspension d'anatase. Sans synchronisation (à gauche) avec synchronisation (à droite). Délai de déclenchement synchronisé $V_{trigger}$=56 V. Grandissement ×200.

Les dépôts réalisés à partir de la solution d'aluminium sont identiques pour l'ensemble des délais, seule l'injection non synchronisée présente une morphologie différente (Figure 181). En effet, sans synchronisation, des agglomérats de plus grande taille (~50 µm), de longs filaments ainsi que des sphères creuses de 20 µm sont observés.

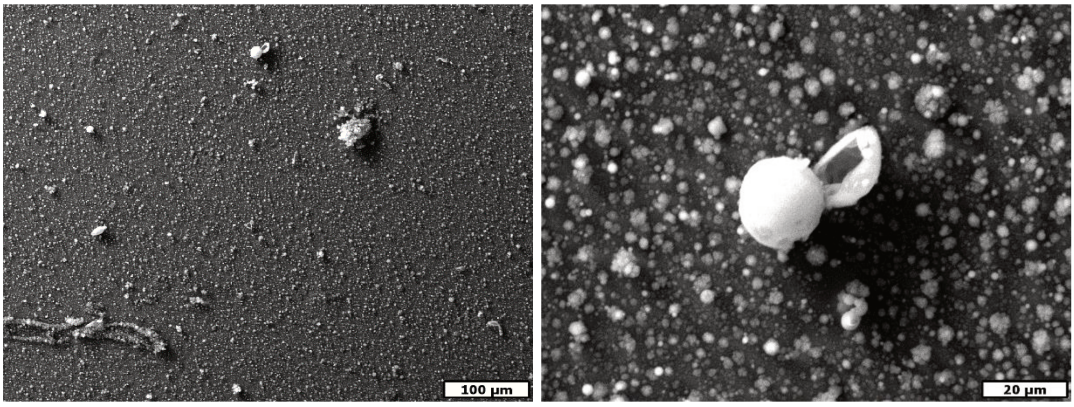


Figure 181 : Images MEB de surface. Dépôts réalisés à partir de la solution de nitrate d'aluminium sans synchronisation de l'éjection. Grandissement ×200 (à gauche) ×1000 (à droite).

La synchronisation de l'éjection apporte un contrôle de la morphologie, avec des dépôts plus homogènes. Le contrôle du moment d'injection permet donc bien de réduire les hétérogénéités causées par les fluctuations des propriétés du jet.

V.3.1.2. Composition chimique et cristallographique

Les analyses élémentaires par EDS ne montrent aucune différence liée au délai de synchronisation.

L'identification des phases cristallographiques par DRX ne montre également pas de différence pour les dépôts par suspension et solution simple. Pour la solution mixte de sel, le dépôt non synchronisé montre une quasi-absence des pics de diffraction de l'alumine γ comme l'illustre la Figure 182. Cela témoigne d'une plus faible cristallinité du dépôt.

BY-NC-ND

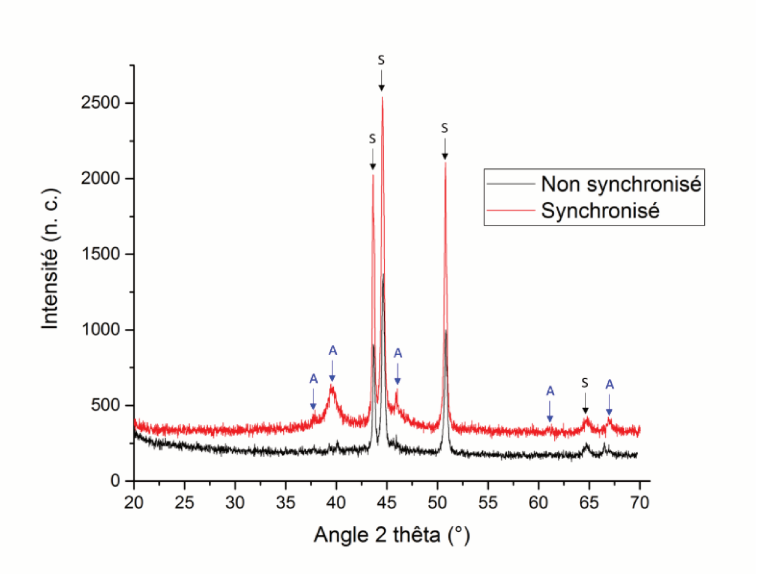


Figure 182 : Diffractogrammes du dépôt réalisé à partir de la solution mixte de sels. En noir : avec une éjection non synchronisée. En rouge : avec une éjection synchronisée pour un délai de déclenchement synchronisé $V_{trigger}$=56 V. Indexation : S=substrat, A=alumine.

Le choix du délai de déclenchement de l'émission des gouttelettes n'apporte aucune différence significative en termes de morphologie et de composition. Les matériaux projetés ne sont peut-être pas suffisamment sensibles aux conditions de traitement thermique pour caractériser ce paramètre. Cela peut aussi signifier qu'une fois dans le jet de plasma les différences liées au moment d'injection sont atténuées lors de la vaporisation de la gouttelette dans la bouffée de plasma.

V.3.1.3. Epaisseur des dépôts

Les épaisseurs moyennes des dépôts sont présentées dans la Figure 183. Les dépôts par suspension sont plus épais (8 µm) que ceux obtenus à partir des solutions (5 µm). **Le délai de déclenchement de l'éjection influence peu l'épaisseur**, excepté pour le délai « bas » ($V_{trigger}$=35 V) de la suspension.

Les dépôts par injection non synchronisée présentent des épaisseurs plus faibles sauf pour la solution d'aluminium. Cette incohérence peut s'expliquer par la méthode de mesure, réalisée par interférométrie, qui intègre aussi des microparticules polluant la surface des dépôts.

BY-NC-ND

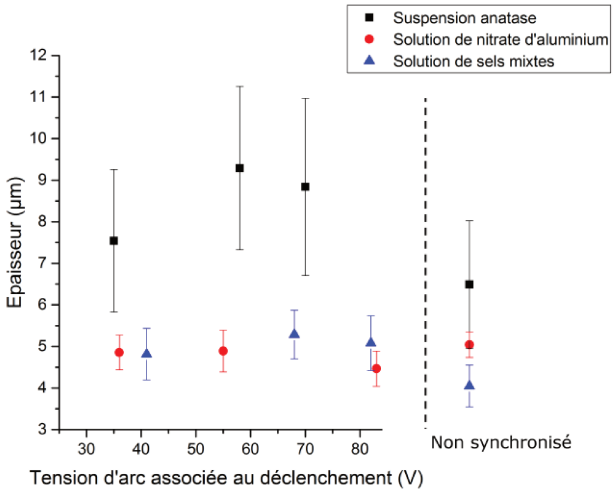


Figure 183 : Épaisseur des dépôts en fonction du délai de déclenchement de la synchronisation $V_{trigger}$.

V.3.1.4. Rendement de dépôt massique

En plus de caractériser les dépôts à l'aide des techniques précédemment utilisées, un calcul du rendement de dépôt massique est effectué. Il s'agit du rapport $\frac{masse_{déposée}}{masse_{théorique}}$. Le temps de dépôt effectif étant relativement faible, les masses mises en jeu sont difficiles à mesurer. Pour pallier ce problème, un substrat de grande taille a été usiné. Il s'agit d'une plaque en inox de 45×175 mm capable de collecter une plus grande quantité de dépôt. Une longueur de course de 170 mm est utilisée, le substrat est refroidi par l'arrière au moyen d'air comprimé délivré par une fente.

Les masses théoriques sont calculées en prenant comme matériau final TiO_2 pour la suspension et l'alumine pour la solution. Concernant la solution mixte de sels, en l'absence de preuve de la formation du spinelle, un mélange alumine et MgO est pris comme référence. Les résultats sont présentés dans la Figure 184.

En accord avec les mesures des épaisseurs, **pour toutes les encres l'éjection non synchronisée montre un rendement de dépôt inférieur d'environ 15%. Ceci démontre que le contrôle du moment d'injection permet de mieux introduire la gouttelette dans le jet de plasma.**

Le délai de synchronisation influence le rendement de dépôt avec des variations de l'ordre de 10%, voir plus, pour la solution d'aluminium. Le délai optimal dépend de l'encre injectée. Dans l'ensemble, **des rendements de l'ordre de 60% sont obtenus pour le TiO_2 et de 70% pour les solutions**. Il y aurait donc des instants de déclenchement qui favorisent la pénétration des gouttelettes dans le jet et/ou qui réduisent la formation des particules non adhérentes.

BY-NC-ND

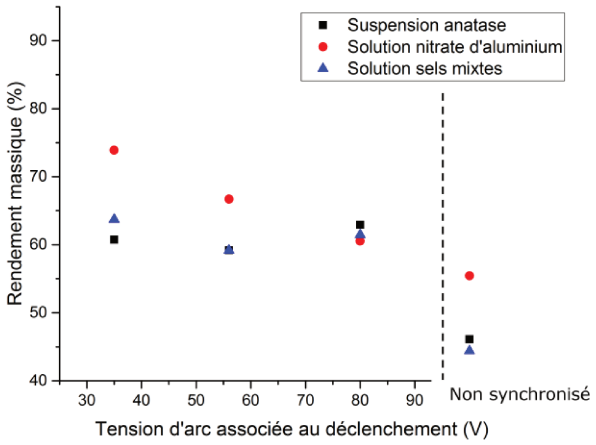


Figure 184 : Rendement de dépôt massique de la projection des encres en fonction du délai de déclenchement de la synchronisation $V_{trigger}$.

V.3.2. Influence de la concentration des solutions

Les solutions ont été formulées afin d'avoir la quantité maximale de sel dissoute pour avoir le rendement par gouttelette le plus élevé possible. La concentration des systèmes injectés influence la cinétique en vol, avec notamment des nucléations qui peuvent intervenir à des concentrations trop élevées. Une série de tirs a donc été réalisée avec des solutions moins concentrées, arbitrairement moitié moins que la solution de référence. L'objectif est de voir si cela influence significativement la formation des dépôts.

Les dépôts réalisés avec les solutions moins concentrées ont été caractérisés par EDS et DRX et ne présentent aucune différence avec les résultats précédents en termes de composition élémentaire et de phases cristallographiques.

La mesure de l'épaisseur par interférométrie montre que le dépôt avec la solution d'aluminium est de 4,39 ± 0,39 µm à concentration réduite contre 4,89 ± 0,5 µm à concentration normale. Pour la solution mixte elle est de 3,93 ± 0,16 µm à concentration réduite contre 5,29 ± 0,58 µm à concentration normale. Les différences d'épaisseurs par rapport aux solutions concentrées n'atteignent pas un rapport de 2. Une différence de morphologie de surface est donc attendue.

L'observation des surfaces MEB des dépôts à partir des solutions moins concentrées est présentée dans la Figure 185. Le dépôt à partir de la solution d'aluminium est très proche des résultats précédents. Des structures en choux-fleurs sont observables mais la topographie de surface parait plus hétérogène.

Le dépôt à partir de la solution mixte de sels montre une surface significativement différente des résultats précédents (voir Figure 168 et Figure 173). La répartition des structures observables est hétérogène, avec par endroit des amas de quelques micromètres. Des particules sphériques sont observables ainsi qu'une structuration submicronique. La différence majeure est la formation d'îlots de quelques microns séparés par des fissures superficielles.

La concentration des sels explorée influence donc la cinétique en vol et le mécanisme de construction du dépôt. **Ce résultat illustre l'importance d'un débit de matière contrôlé :**

BY-NC-ND

le dispositif synchronisé amène la même quantité de matière dans chaque bouffée de plasma.

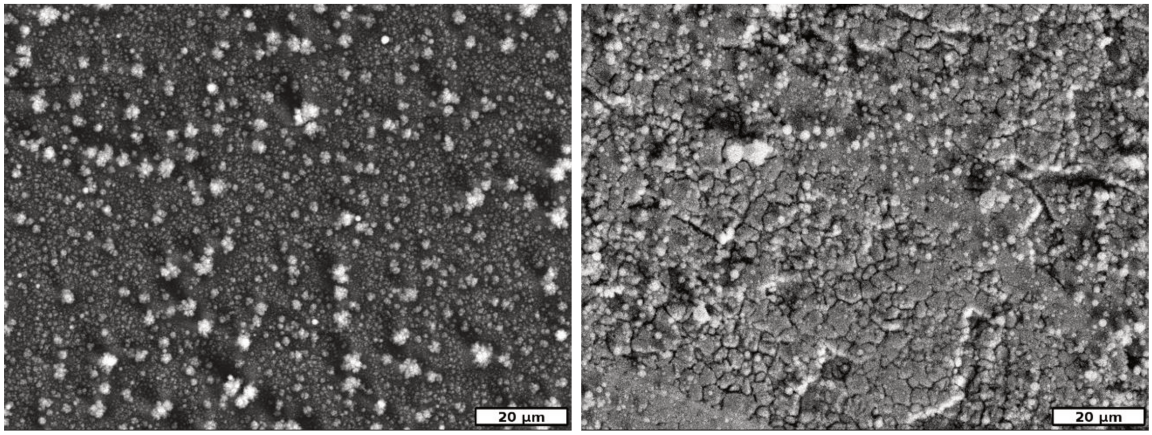


Figure 185 : Images MEB de surface. Dépôts réalisés à partir de la solution ½ concentrée de solution de nitrate d'aluminium (à gauche) et ½ concentrée de solution mixte de sels (à droite). Grandissement ×1000.

V.3.3. Influence de la taille des gouttelettes

Disposant de deux têtes jet d'encre, il est possible d'éjecter des gouttelettes de 50 (multibuse) et 80 µm de diamètre (monobuse). Pour déterminer si la taille peut modifier la cinétique de traitement de la gouttelette, un tir est réalisé avec la multibuse et une solution de nitrate d'aluminium.

L'épaisseur du dépôt par multibuse est inférieure à celle par monobuse : 1,97 ± 0,08 µm contre 4,89 ± 1,97 µm pour la monobuse. Cela peut s'expliquer par le débit de matière qui est plus faible. En effet sur un tir de 10 minutes, $3{,}82\times10^{-4}$ mol d'aluminium sont projetés avec la monobuse contre $3{,}09\times10^{-5}$ mol pour la multibuse, soit un facteur 10 entre les deux alors que le rapport des épaisseurs est de 2,5. La relation volume – épaisseur n'est donc pas linéaire, ce qui montre un changement de mécanisme dans la construction des dépôts.

La caractérisation par DRX et EDS ne révèle pas de différence avec la monobuse. Des pics d'alumine γ sont observés.

Les observations illustrées dans la Figure 186 de la surface au MEB montrent une différence importante des dépôts obtenus avec la multibuse par rapport à la monobuse. Le résultat est une collecte de particules plus qu'un dépôt cohérent, avec des particules sphériques isolées observées sur l'ensemble du substrat. Leur taille est relativement homogène, de l'ordre du micromètre et peut atteindre 4 µm pour les plus grosses. Elle correspond à l'épaisseur mesurée par interférométrie.

Aucune adhésion n'est observée sur cette collecte. En l'absence de phase vapeur qui recondense sur le substrat, phénomène non élucidé, il n'est pas possible d'obtenir une nanotructuration du substrat.

L'utilisation de la multibuse modifie donc fortement le dépôt où une seule morphologie est observée. Cela pourrait s'expliquer par un temps de vaporisation du solvant (voir Tableau 25) et une quantité d'aluminium dans chaque bouffée de plasma plus faibles. **Ce résultat**

BY-NC-ND

illustre l'intérêt d'avoir une émission de gouttelettes de taille contrôlée, possible uniquement avec la technologie jet d'encre.

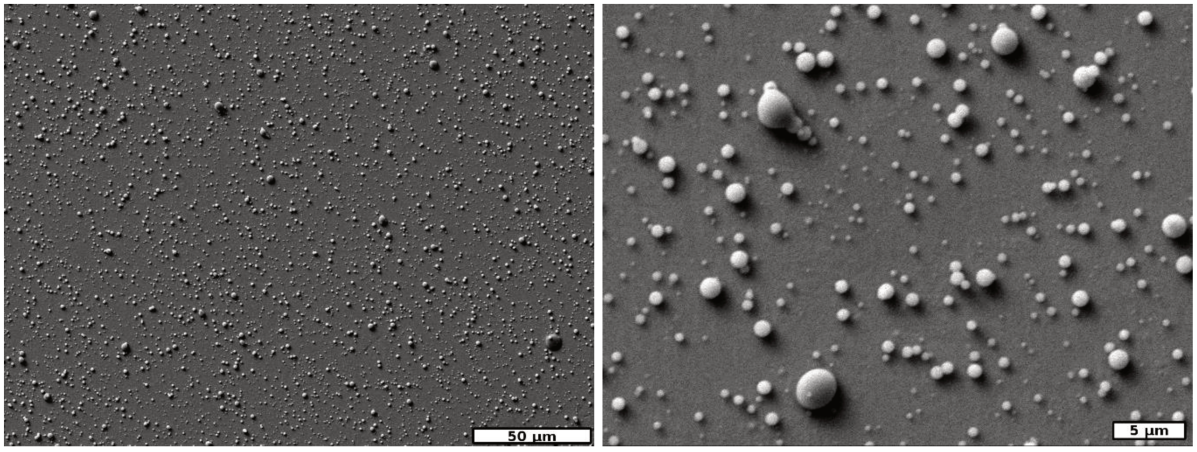


Figure 186 : Images MEB de surface d'une collecte réalisée avec la solution de nitrate d'aluminium. Grandissement ×500 (à gauche) et ×3000 (à droite).

V.3.4. Temps de dépôt

Afin d'établir la relation entre le temps de projection et l'épaisseur déposée, des dépôts ont été réalisés sur trois temps différents : t= 5, 10 et 15 min, soit respectivement des durées effectives t_{eff}=8, 16 et 24 s.

Les caractérisations de morphologie, d'analyse élémentaire et des phases cristallines (MEB, EDS et DRX) ne révèlent pas de différence en fonction du temps de dépôt.

L'épaisseur des dépôts est mesurée par microscope interférométrique. Les résultats sont présentés dans la Figure 187. Les couches obtenues à partir de solutions ont des épaisseurs très proches. La solution mixte donne des épaisseurs légèrement plus élevées (6,3 µm contre 5,4 µm pour 24 s).

Si à 8 s les épaisseurs sont proches, l'évolution de l'épaisseur pour la projection de la suspension est plus importante. Elle atteint 12,4 µm à 24 s.

La relation épaisseur / temps peut s'exprimer selon l'Équation 68 :

$$e_d = \frac{\eta.\phi_{inj}}{\rho.S} t \qquad \text{(Équation 68)}$$

Avec e_d l'épaisseur déposée, η le rendement de dépôt, ϕ_{inj} la masse injectée par unité de temps, ρ la masse volumique du dépôt, S la surface déposée, t le temps de dépôt.

La masse injectée ϕ_{inj} et la surface S étant constants, si le temps double, l'épaisseur e_d doit théoriquement doubler. Cela implique que le rendement de dépôt et/ou la masse volumique ρ ne soient pas constants.

La différence entre SPS et SPPS peut s'expliquer par la formation de particules sphériques avec la projection des solutions qui ne participent pas toutes à la construction du dépôt. La formation de ces formes sphériques entraîne des pertes et donc une cinétique de construction du dépôt plus lente. L'inclusion de ces particules sphériques qui semblent piégées

BY-NC-ND

dans les structures poreuses pourrait évoluer au cours du temps, ce qui explique la non-linéarité de l'Équation 68.

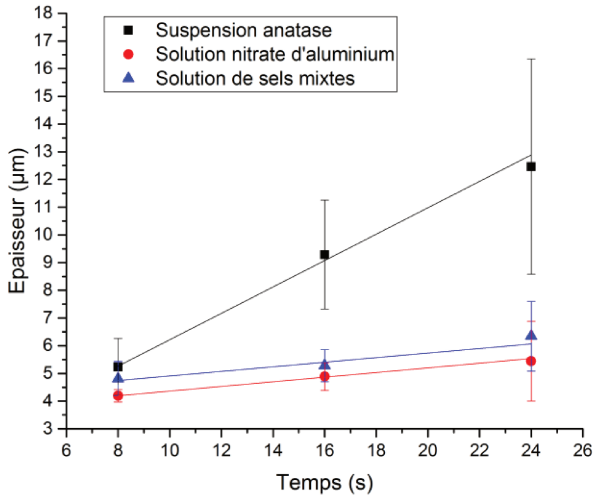


Figure 187 : Épaisseur des dépôts en fonction du temps effectif de projection des différentes encres de l'étude.

Le calcul des pentes de la Figure 187 permet d'estimer une épaisseur déposée à chaque passage du substrat devant la torche, de 12 nm pour la suspension contre 6 nm pour les solutions (Tableau 28). Ces valeurs peuvent aussi être exprimées par rapport au temps de projection, soit **la vitesse de croissance du dépôt, respectivement : 0,8 µm.min^{-1} contre 0,4 µm.min^{-1}.**

	Suspension anatase	Solution nitrate d'aluminium	Solution mixte de sels
Epaisseur déposée par passage	12,3 nm	6,9 nm	6,1 nm

Tableau 28 : Estimation de l'épaisseur déposée sur les dépôts par passage du porte-substrat pour les différentes encres projetées.

V.3.5. Influence de la distance de tir

Différentes distances de tir sont étudiées (25, 35, 45 et 55 mm).

Les épaisseurs des dépôts en fonction de la distance de tir sont reportées dans la Figure 188. **Elles sont décroissantes en fonction de la distance de tir avec une chute importante à 55 mm**.

L'épaisseur déposée à 25 mm pour la solution de nitrate d'aluminium est relativement faible par rapport aux autres encres. La formation de particules non adhérentes pourrait en être la cause.

L'épaisseur à 45 mm, pour la solution mixte, augmente par rapport à 35 mm. Cela pourrait s'expliquer par une nucléation en vol plus importante entre 35 et 45 mm qui conduit à des particules micrométriques intégrées dans le calcul de l'épaisseur par interférométrie. Pour confirmer ces résultats, des observations MEB sont réalisées.

BY-NC-ND

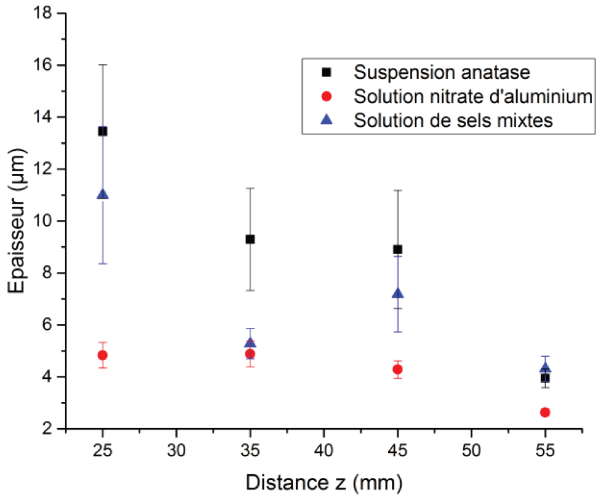


Figure 188 : Épaisseur des dépôts en fonction de la distance de tir.

Pour la projection de la suspension, seul le dépôt à 25 mm présente une morphologie différente (voir Figure 189). Une répartition moins homogène des structures est observée avec des amas sur certaines zones.

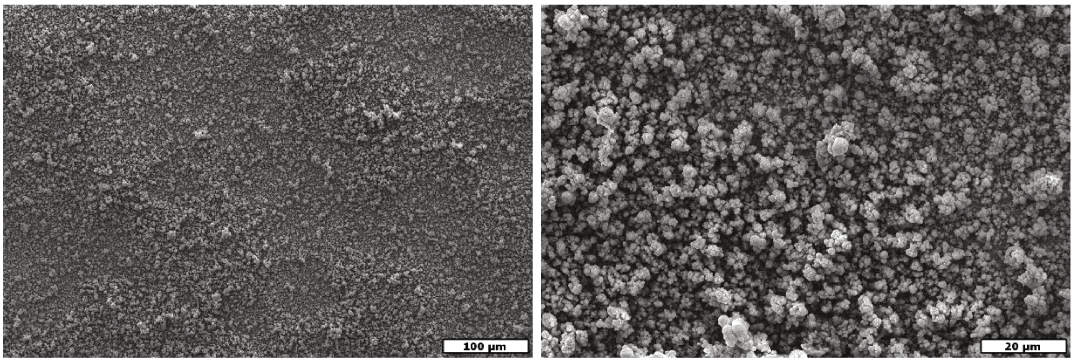


Figure 189 : Images MEB de surface. Dépôts réalisés à partir de la suspension d'anatase à une distance de tir de 25 mm. Grandissement ×200 (à gauche) ×1000 (à droite).

Pour les solutions d'aluminium et mixte, le dépôt à 25 mm présente en surface de gros agglomérats d'une dizaine de micromètres qui semblent peu solidaires avec le dépôt (Figure 190).

BY-NC-ND

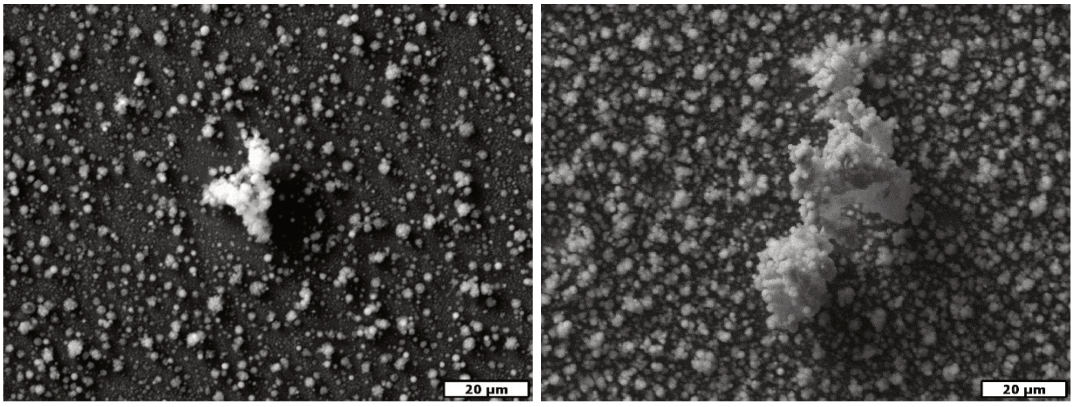


Figure 190 : Images MEB de surface. Dépôts réalisés à partir de la solution de nitrate d'aluminium (à gauche) et de la solution mixte de sels (à droite). Distance de tir de 25 mm. Grandissement ×1000.

Les dépôts de la solution de nitrate d'aluminium à 35 et 45 mm sont identiques. Seul le dépôt à 55 mm présente une morphologie de surface différente avec la présence d'agglomérats de quelques micromètres et d'impacts provenant de particules qui n'ont pas adhéré sur la surface (Figure 191).

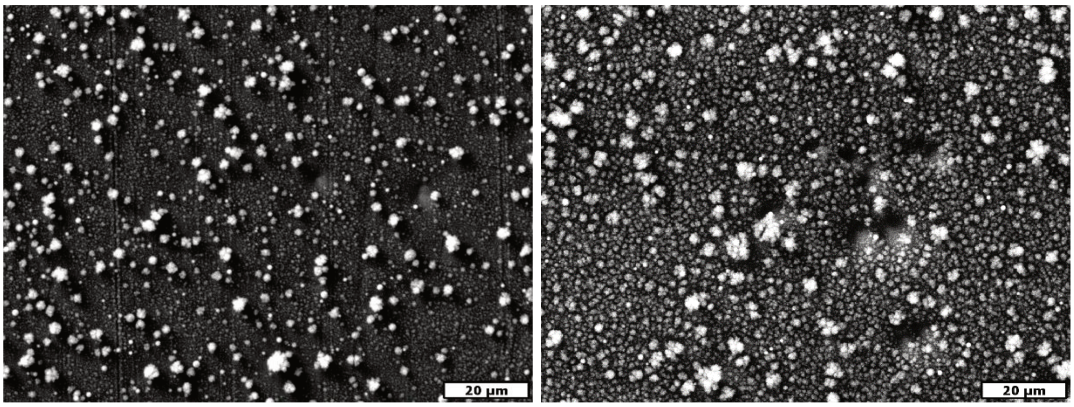


Figure 191 : Images MEB de surface. Dépôts réalisés à partir de la solution de nitrate d'aluminium (à gauche) et de la solution mixte de sels (à droite). Distance de tir de 55 mm. Grandissement ×1000.

Pour la solution mixte de sels, à 45 mm, de grosses particules de plusieurs dizaines de micromètres sont observées (Figure 192). Cette observation valide la mesure de l'épaisseur de la Figure 187. À 55 mm, seuls des impacts sont observés provenant de particules n'ayant pas adhéré sur la surface.

Les distances supérieures à 35 mm favorisent donc les nucléations en vol formant des particules non adhérentes qui polluent la surface du dépôt et diminuent son rendement. **La distance de tir de 35 mm apparaît donc comme la distance la plus favorable pour l'obtention de surfaces nanostructurées homogènes**.

Ces différences morphologiques sont attribuées à la modification du temps de séjour des matériaux dans le jet de plasma (voir Tableau 26) qui doit modifier les mécanismes de formation mis en jeu.

BY-NC-ND

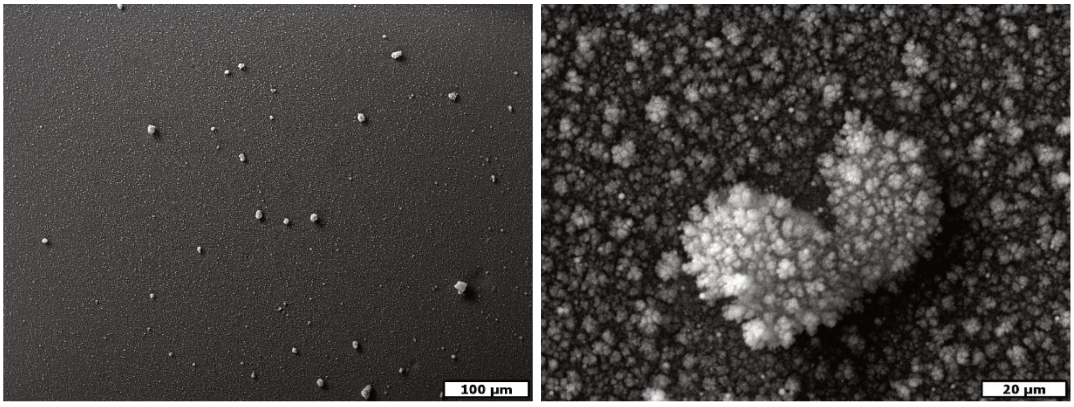


Figure 192 : Images MEB de surface. Dépôts réalisés à partir de la solution de nitrate d'aluminium à une distance de tir de 45 mm. Grandissement ×200 (à gauche) ×1000 (à droite).

Les analyses élémentaires ne montrent pas de différence avec les résultats précédents réalisés à 35 mm.

Les analyses des phases cristallographiques DRX pour les solutions d'aluminium et mixte donnent également les mêmes résultats que les dépôts à 35 mm. Concernant la suspension d'anatase, la quantité d'anatase est constante (56%m) sauf pour le dépôt à 25 mm où le diffractogramme est présenté dans la Figure 193. Le rapport d'intensité $\frac{I_{anatase}}{I_{rutile}} \approx 0{,}92$ représente un pourcentage massique d'anatase de 42%m. Le flux thermique étant décroissant par rapport à la distance z, le substrat à 25 mm subit un chauffage plus important qui doit favoriser la formation de la phase rutile, qui est la phase haute température.

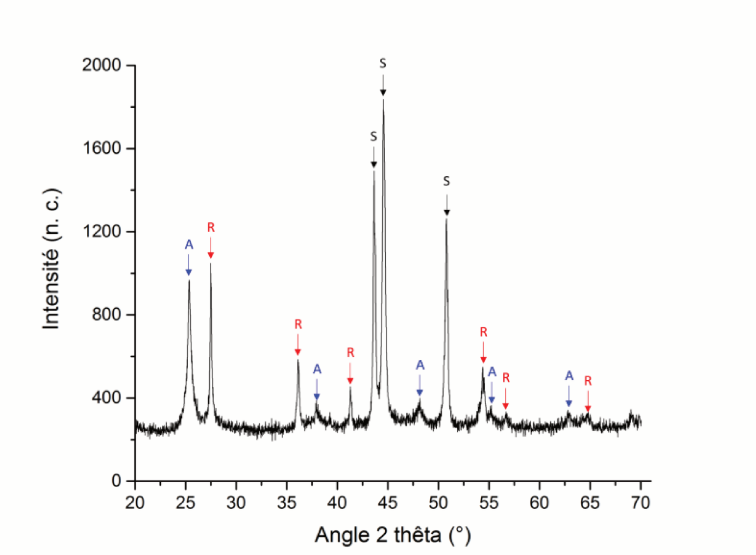


Figure 193 : Diffractogramme du dépôt réalisé à partir de la suspension d'anatase. Distance de tir 25 mm. Indexation : S=substrat, A=anatase et R=rutile.

V.3.6. Adhésion des dépôts et influence de la nature du substrat

Les dépôts réalisés jusqu'ici ne présentent pas d'adhérence sur de l'inox poli miroir. Ils ne sont pas pulvérulents et forment bien des pellicules cohésives. La présence d'agglomérats en surface en trop grande quantité, pourrait également provoquer une perte significative de l'adhérence du dépôt [184].

BY-NC-ND

Pour la projection conventionnelle de poudre, la littérature décrit une adhésion dite mécanique. Les particules à l'état liquide tombent sur les aspérités de la surface du substrat. Elles se déforment en lamelles et se rétractent sur ses aspérités en se solidifiant. Le terme d'ancrage mécanique est utilisé. Cet ancrage intervient à l'endroit où les lamelles sont en contact avec le substrat [17].

A l'interface des zones de contact, l'adhérence résulte de deux mécanismes d'interaction :

- Des interactions physiques.
- Des réactions chimiques avec une diffusion des espèces dans le substrat.

Dans notre cas, des particules sphériques sont observées uniquement avec la projection des solutions. Elles n'ont pas suffisamment de vitesse pour venir s'écraser sous forme de lamelles. L'ensemble des caractérisations a montré que les dépôts observés résultent essentiellement d'une phase vapeur qui vient croître sous forme de colonne sur le substrat. Le mécanisme d'adhérence est donc analogue à ceux rencontrés dans les techniques de films minces réalisés par phase vapeur. Une réaction chimique précède la germination des structures. Elle dépend fortement de la nature physico-chimique du substrat.

En l'absence d'ancrage mécanique pour les procédés de PECVD, SPS et SPPS, les dépôts d'oxydes sont réalisés sur l'aluminium [185], l'alumine [186] ou un wafer de silicium (c'est-à-dire une tranche de monocristal de silicium) [187]. Ce dernier est couramment utilisé dans les croissances de couches minces.

Afin d'observer l'évolution de l'adhésion, des tirs sont réalisés pour différents substrats :

- Un substrat en aluminium.
- Un substrat en alumine.
- Un wafer de silicium.
- Un wafer de silicium rugueux. Un polissage P1000 est appliqué afin de rendre la surface rugueuse (18 µm) pour voir son influence sur la nucléation.

Les résultats montrent des morphologies MEB de surface et des spectrogrammes DRX identiques aux dépôts sur inox poli miroir.

Afin de caractériser l'adhérence, un test simple est pratiqué : un pinceau en mousse est appliqué sur le dépôt afin d'observer la présence d'adhésion. Les résultats sont présentés dans le Tableau 29.

Aucun gain d'adhérence n'est observé par rapport à l'inox poli miroir, sauf pour l'anatase sur le wafer de silicium. Néanmoins, celle-ci reste relativement faible.

Des études supplémentaires sont nécessaires pour améliorer l'adhérence des dépôts. Le dépôt SPS présente des grains cristallisés, une densité des structures colonnaires légèrement plus élevée que les dépôts SPPS et ne possède pas de particules sphériques. Ces trois éléments influencent donc l'adhésion.

Les morphologies en choux-fleurs avec des inclusions de particules sphériques se caractérisent par des espaces inter-structures importants. Une faible cohésion ainsi qu'une surface de contact réduite avec le substrat pourraient favoriser le manque d'adhésion observé.

BY-NC-ND

Substrat	SPS anatase	SPPS Nitrate d'aluminium	SPPS mixte
Aluminium	Pas d'adhésion	Pas d'adhésion	Pas d'adhésion
Alumine	Pas d'adhésion	Pas d'adhésion	Pas d'adhésion
Wafer de silicium	Adhésion observée	Pas d'adhésion	Pas d'adhésion
Wafer de silicium rugueux	Adhésion observée	Pas d'adhésion	Pas d'adhésion

Tableau 29 : Résultats des tests d'adhésion des dépôts sur différents substrats.

V.3.7. Conclusion de l'étude paramétrique

Dans cette partie différents paramètres de tir ont été explorés. Une synthèse de ces résultats est présentée dans le Tableau 30.

Paramètre	Observations	Valeur retenue
Délai de déclenchement	Non synchronisés → rendements de dépôt plus faibles et pollutions surfaciques. Délai → peut jouer sur le rendement massique et l'épaisseur déposée.	$V_{trigger}$ au milieu de la rampe de tension d'arc.
Concentration des sels	Solution d'aluminium → pas d'impact Solution mixte → morphologie différente.	Concentration maximale → débit de matière élevé et morphologie nanostructurée homogène.
Taille des gouttelettes	Multibuse → uniquement collecte des particules sphériques.	Monobuse → structures nanostructurées cohérentes.
Temps de projection	Vitesse de construction du dépôt : SPS ~0,8 µm et SPPS ~0,4 µm par minute.	10 minutes.
Distance de tir	25 mm → dépôts moins homogènes. 55 mm → particules provenant de nucléations en vol peu adhérentes.	35 mm → morphologies homogènes.
Nature du substrat	Suspension → adhérence sur wafer de silicium.	Wafer de silicium → nucléation des structures (pas de lamelles observées).

Tableau 30 : Bilan de l'optimisation des paramètres de tir.

V.4. Discussion et schéma descriptif du procédé

V.4.1. Dépôts réalisés à partir de la suspension d'anatase

À partir de l'ensemble des résultats présentés dans ce chapitre, un schéma bilan est proposé dans la Figure 194. Des structures colonnaires micrométriques, avec des têtes en forme de chou-fleur, sont obtenues (voie 1). Elles sont formées par la vapeur de titane qui s'oxyde avec le mélange de l'air ambiant dans le jet pour reformer TiO_2. Des particules fondues peu étalées sont aussi visibles sur les dépôts (voie 2), elles proviennent probablement des particules observées dans le jet, en quantité plus faible que pour les solutions.

Les structures colonnaires sont parfaitement cristallisées sous forme d'anatase. Une distribution bimodale est observée avec des grains de 10 nm et de quelques nanomètres. La DRX révèle un mélange anatase/rutile avec 56%m d'anatase. D'après l'analyse MET**, le rutile n'est pas présent dans les structures colonnaires, il pourrait se trouver dans les particules fondues.**

La morphologie du dépôt lui confère une surface spécifique élevée, intéressante pour des applications d'activité photocatalytique, si le dépôt est suffisamment adhérent. Les dépôts sur des wafer de silicium présentent une adhésion relativement faible. Des études complémentaires doivent cibler l'adhérence de ces structures en vue de pouvoir caractériser leurs propriétés.

BY-NC-ND

L'anatase est la structure cristalline recherchée pour son activité photocatalytique. Elle est la phase basse température de TiO_2, le rutile, la phase haute température. Le changement de phase est irréversible, il se produit pour des températures entre 400 °C et 1200 °C en fonction de la taille des grains et des impuretés. L'anatase est stable pour des dimensions de nanocristaux de l'ordre de 15 nm grâce à une énergie de surface plus faible que le rutile [188]. La transition anatase/rutile est donc un marqueur du traitement thermique intéressant pour le procédé d'injection synchronisée.

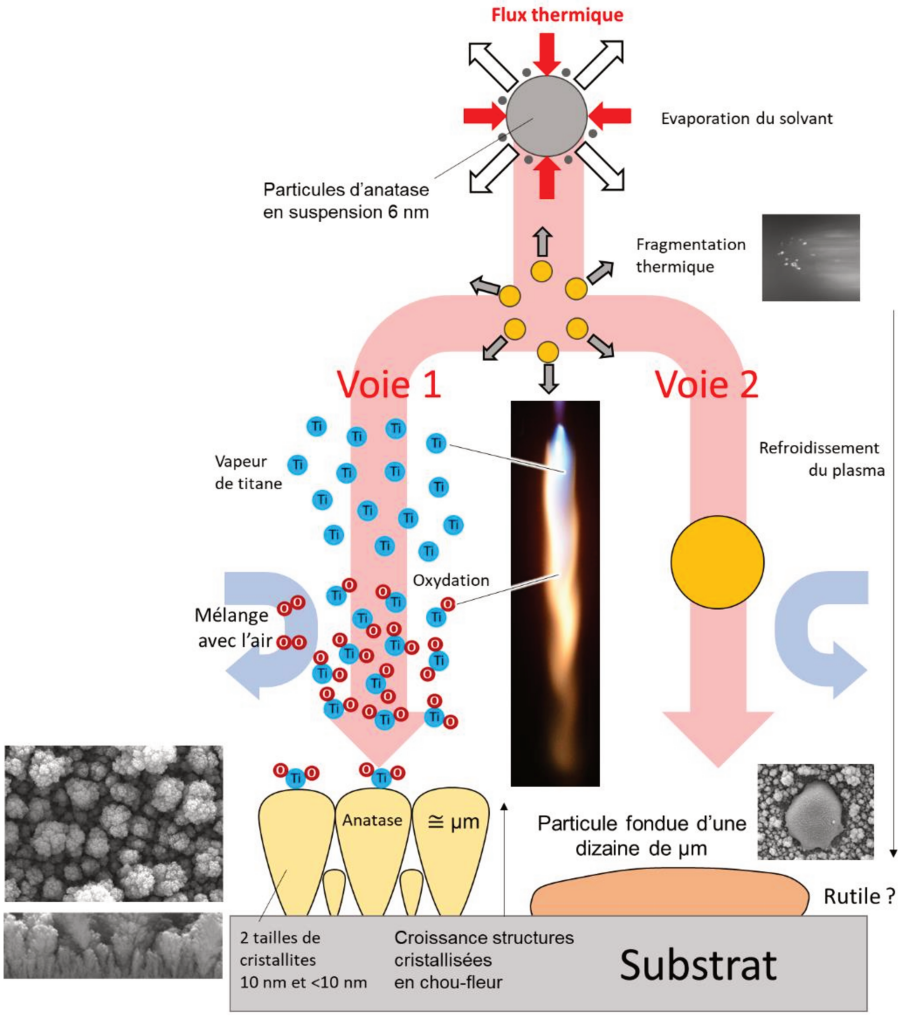


Figure 194 : Schématisation de la projection de la suspension d'anatase.

V.4.2. Dépôts réalisés à partir de la solution de nitrate d'aluminium

Comme pour le cas précédent, la synthèse des résultats permet de proposer un schéma descriptif, illustré dans la Figure 195. Une partie de l'aluminium se vaporise et par des réactions d'oxydation avec le mélange de l'air ambiant, il forme des structures colonnaires amorphes avec des têtes à l'apparence de choux-fleurs (voie 1). En parallèle, des particules sphériques micrométriques fondues provenant de la fragmentation des gouttelettes sont entraînées dans le jet (voie 2). Une partie est piégée dans les structures colonnaires et cristallise sous forme d'alumine γ, tandis qu'une partie est déviée du substrat car le nombre de Stokes est faible. Ces structures colonnaires confèrent au dépôt une surface spécifique élevée mais une faible adhésion est observée. Il reste à identifier l'origine de la phase amorphe (qui n'est pas présente en SPS) et des particules sphériques. Cette phase amorphe pourrait

BY-NC-ND

provenir de la température du substrat trop faible qui engendre des vitesses de refroidissement rapides.

Shivakumar et al. ont montré que la trajectoire des gouttelettes affecte fortement la qualité des dépôts dans l'élaboration d'alumine α, à partir de nitrate d'aluminium [63]. Dans leur étude, des dépôts composés de différents types de particules sont obtenus : des particules non-fondues, du gel, des lamelles, des particules fondues et des particules sphériques de 1 µm proches de celles observés.

Le procédé d'injection synchronisée permet de maîtriser l'obtention de seulement deux types de particules, les pollutions étant diminuées par le contrôle du moment d'injection. Même si la puissance de la torche est plus faible, la présente étude démontre que la formation de ces particules sphériques n'est pas due aux instabilités. Il s'agit d'un phénomène en compétition avec la nucléation de la vapeur d'aluminium sur le substrat.

Les dépôts d'alumine amorphe peuvent présenter des propriétés intéressantes par exemple pour les barrières anti-corrosion à température ambiante [188]. Il faudrait cependant arriver à réaliser des dépôts adhérents afin de caractériser leurs comportements électrochimique et mécanique.

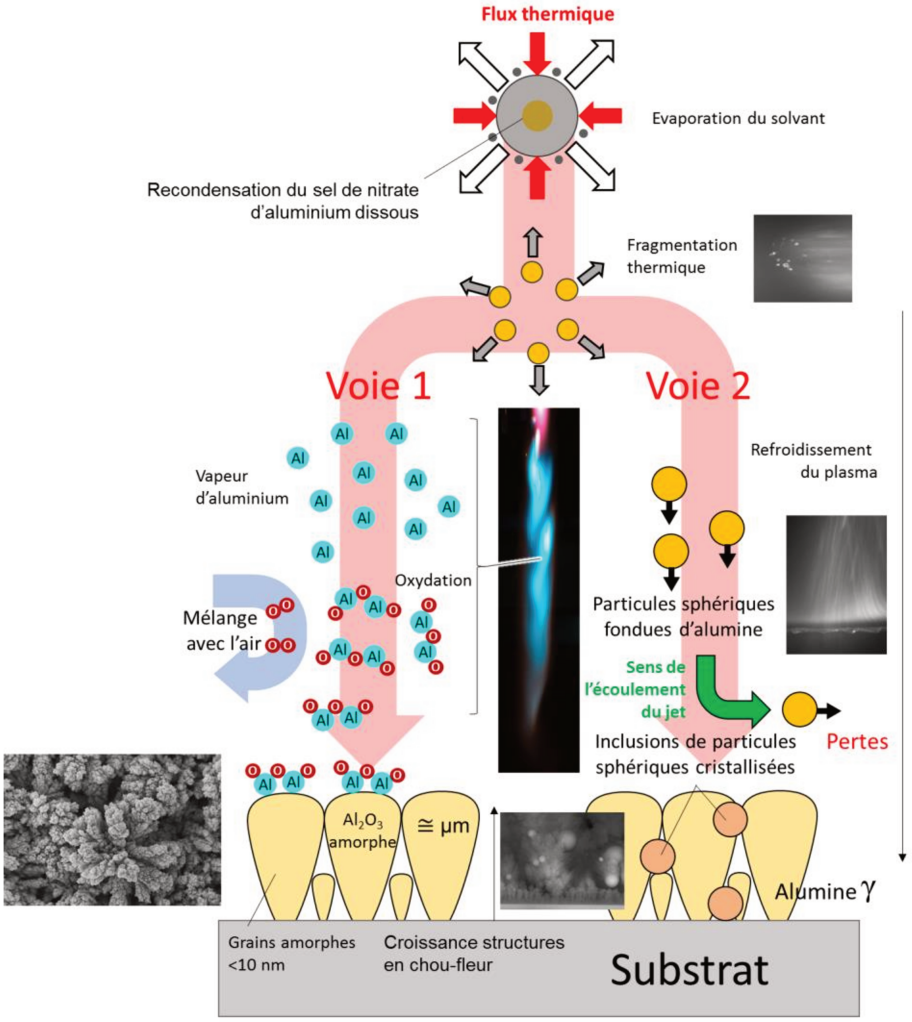


Figure 195 : Schématisation de la projection de la solution de nitrate d'aluminium.

BY-NC-ND

V.4.3. Dépôts réalisés à partir de la solution mixte de sels (nitrate d'aluminium / nitrate de magnésium)

La solution mixte de sels suit un schéma descriptif proche de la solution d'aluminium (Figure 195). **La différence est la présence d'aiguilles dans les structures colonnaires. Elles pourraient provenir de MgO formé à cause du déficit d'aluminium**. En effet, des particules sphériques constituées uniquement d'aluminium et d'oxygène se forment et sont en partie déviées. L'analyse TEM a confirmé que les grains amorphes étaient composés d'aluminium et de magnésium, ce qui montre bien que les deux éléments se mélangent de manière homogène. L'analyse XPS a montré une composition élémentaire et des énergies de liaisons compatibles avec le spinelle.

D'après les diagrammes de phase, le spinelle Al_2MgO_4 se forme au-dessus de 1600°C [136], la projection plasma devrait donc permettre l'obtention de ce composé qui n'a pas été détecté par DRX. **La projection conduit donc à la formation d'un composé amorphe d'oxyde mixte d'aluminium et de magnésium**. Cela pourrait être causé par le déficit en aluminium et une température du substrat pas assez élevée qui engendre un refroidissement trop rapide.

Des concentrations plus élevées en aluminium pourraient être envisagées pour compenser les pertes et conserver la stœchiométrie Al/Mg. L'utilisation de cette solution apparaît au final comme un marqueur intéressant pour le développement du procédé d'injection synchronisée par SPPS.

V.5. Conclusion

Dans ce chapitre, la réalisation des dépôts via le procédé d'injection synchronisée a été présentée. Les objectifs étaient de comprendre les phénomènes en vol qui vont de l'injection jusqu'au dépôt final et de caractériser les dépôts et les paramètres de tir.

L'étude des phénomènes en vol a montré une fragmentation thermique de la gouttelette. **Une partie du matériau injecté passe sous forme de vapeur, et l'autre partie sous forme de particules entraînées dans le jet.**

Du mélange avec l'air ambiant résultent des oxydes**. Les vapeurs condensent sur le substrat sous la forme de structures en choux-fleurs nanostructurées. Les particules solides forment des particules sphériques de petite taille qui n'adhèrent pas toutes sur le substrat, seule une partie est piégée dans les structures colonnaires.**

La suspension conduit à la formation de dépôts composés d'un mélange 56 %m anatase / 44 %m rutile. Les solutions permettent d'obtenir de l'alumine γ, de l'alumine amorphe (nitrate d'aluminium) et un mélange d'oxydes d'aluminium et de magnésium amorphe (solution mixte).

Les structures formées sont composées de cristallites nanométriques qui leur confèrent une surface spécifique très élevée, entre 62 et 125 $m^2.g^{-1}$. Le dépôt SPS est cristallisé tandis que les dépôts SPPS ont des structures amorphes avec des inclusions de particules sphériques cristallisées.

Des paramètres de tir classiques ont été étudiés : la distance de tir et la concentration des solutions, ainsi que des paramètres propres au procédé comme le délai d'éjection et la taille de la gouttelette. Ils permettent d'obtenir avec le jet d'encre des surfaces homogènes de microstructures en forme de chou-fleur.

BY-NC-ND

La présence d'azote n'a pas favorisé la nitruration. Des investigations supplémentaires doivent être menées pour solutionner l'absence d'adhérence des dépôts et de structures cristallisées avec les solutions de précurseurs. Les perspectives seront discutées dans la conclusion générale.

La plus-value du procédé pour la compréhension des mécanismes en vol comporte différents points :

- Pour les diagnostics résolus en temps (imagerie et OES), la régularité de l'injection des gouttelettes permet des comparaisons entre différentes conditions expérimentales pertinentes.
- L'observation d'une seule gouttelette par imagerie a également permis d'isoler le phénomène de fragmentation thermique.
- L'élimination des particules parasites provenant d'un mauvais contrôle de l'injection permet d'isoler les morphologies obtenues via la compétition de plusieurs phénomènes en vol.

La plus-value du procédé pour l'élaboration des dépôts comporte également plusieurs points :

- Un contrôle du moment de l'injection de chaque gouttelette améliore le rendement des dépôts par rapport à une injection non synchronisée.
- Une maîtrise des trajectoires et de la quantité de matière injectée permet un contrôle de la morphologie avec une diminution de la présence à la surface des dépôts de particules micrométriques.
- L'ensemble des résultats présentés est reproductible d'une campagne de tir à l'autre.

BY-NC-ND

Conclusion générale et perspectives

1. Conclusion générale de l'étude

La présente étude avait pour objectif d'approfondir les recherches sur le plasma d'arc pulsé et le dispositif d'injection synchronisée développé au sein du laboratoire SPCTS.

Le dispositif expérimental a été enrichi. Une nouvelle tête jet d'encre mieux adaptée à la projection plasma, a été mise en place. Elle est constituée d'une seule buse et permet d'éjecter des gouttelettes à la demande. Un système de positionnement et un porte-substrat avec une température régulée ont également été installés.

Une source capable d'appliquer un courant continu modulé a été utilisée. Un effet stabilisant de la modulation du courant est observé. Il est attribué à la variation du rayon d'arc $r(t)$ qui doit, à certains moments, favoriser le réamorçage. **Pour un courant moyen de 25 A, une modulation à 1,4 kHz pour une amplitude $\Delta I/I$=0,86 (gain de 40) a été retenue**.

Un diagnostic de l'arc électrique résolu en temps a amené à une compréhension accrue de la dynamique de l'arc. Ces mesures ont été couplées avec une analyse par spectroscopie optique d'émission résolues en temps et un modèle analytique de l'enthalpie et de la vitesse en sortie de tuyère. **Le mode pulsé résulte d'un contrôle du claquage - réamorçage**. Le réamorçage et le glissement de l'arc interviennent dans des conditions identiques et reproductibles. La modulation du courant d'arc permet d'associer efficacement la dynamique d'élongation des lignes de courant et celle des processus transitoires intervenant dans la couche limite au moment du réamorçage. **Le jet forme alors des bouffées régulières de plasma à 1,4 kHz avec une modulation de l'enthalpie**.

Des encres aqueuses éjectables ont été formulées, en ajustant la viscosité avec du glycérol, la tension de surface avec un agent tensio-actif et le pH avec de l'ammoniaque :

- Une **suspension d'anatase nanométrique**, afin de caractériser le ratio anatase / rutile obtenu.
- Une **solution de nitrate d'aluminium**, pour réaliser une céramique à partir d'un précurseur.
- Une **solution mixte de nitrate d'aluminium et de magnésium** afin d'explorer la possibilité de former un spinelle en conservant la stœchiométrie des systèmes injectés.

Leur éjection a été optimisée en ajustant la forme du pulse de sollicitation envoyé à la tête jet d'encre. Des gouttelettes de 80 µm de diamètre peuvent ainsi être générées dans des conditions opératoires identiques grâce au déclenchement du signal synchronisé sur la tension d'arc.

Le retard entre la sollicitation de la tête jet d'encre et l'arrivée de la gouttelette dans le plasma est estimé à plusieurs périodes, ce qui est compatible avec la stabilité du mode pulsé sur cette échelle de temps. L'erreur instrumentale commise sur l'enthalpie est estimée à $\Delta h_0/h_0$=19%. L'injection à différentes vitesses a ensuite montré qu'une vitesse élevée permettait de favoriser la pénétration de la gouttelette au cœur du jet. Le délai a également une influence sur cette pénétration dans le plasma.

Les encres ont ainsi été injectées dans le plasma afin de réaliser des dépôts. **Une fragmentation thermique de la gouttelette intervient avant qu'elle n'accélère**. La gouttelette ensemence la bouffée de plasma de vapeur et de particules solides. Ces particules

BY-NC-ND

sont plus nombreuses pour les solutions que pour la suspension. **Deux mécanismes sont alors observés : la recondensation de la vapeur sur le substrat par nucléation et la formation de particules sphériques solides micrométriques.** Dans le cas des solutions, ces dernières sont en partie déviées du substrat car leur nombre de Stokes est trop faible. Des dépôts d'oxydes sont ainsi obtenus. **Ils s'avèrent cristallisés pour la suspension avec un mélange anatase / rutile 56%m et en partie amorphes pour les solutions, avec de l'alumine-γ, de l'alumine amorphe et un mélange d'oxyde aluminium – magnésium amorphe.** Pour la solution mixte un déficit d'aluminium ne permet pas de conserver la stœchiométrie du spinelle. L'utilisation de nitrates et d'un plasma d'azote n'a également pas favorisé la nitruration.

La synchronisation amène une morphologie plus homogène avec moins de particules micrométriques sur la surface et un meilleur rendement massique. **Des épaisseurs de dépôt de quelques microns avec une forte surface spécifique sont obtenues et comprises entre 62 et 125 $m^2.g^{-1}$**. Ces dépôts ne présentent pas d'adhésion malgré l'utilisation de wafer de silicium et le préchauffage des substrats. Une étude paramétrique a montré une influence des paramètres de tir classique tel que la distance de tir ajustée à 35 mm ou la taille des gouttelettes, qui souligne l'intérêt d'avoir une injection de gouttelettes de taille contrôlée.

Le choix de développer une torche à faible puissance est bien compatible avec le traitement de gouttelettes de 80 µm de diamètre. L'avantage est de consommer moins d'énergie et d'utiliser des précurseurs liquides moins coûteux et plus faciles à stocker que des précurseurs gazeux. La différence la plus importante avec les torches standard reste la vitesse du plasma. Pour la formation de micro-lamelles en SPS, cela peut limiter l'étalement et la déformation des particules fondues. La plus-value du procédé réside dans **la maîtrise des propriétés du plasma synchronisé au système d'injection. Cela apporte un contrôle en terme de vitesse, de taille, de trajectoire et du moment d'injection des gouttelettes de façon à avoir un traitement thermique et dynamique homogène.**

Le dispositif peut être qualifié de **torche de projection à plasma d'arc contrôlé, à l'ETL, de faible puissance** dont l'application est la **projection jet d'encre de suspensions et de solutions**. La place du procédé dans la famille de la projection plasma est **intermédiaire entre la projection liquide continue et les techniques PECVD à l'air ambiant**, puisqu'elle met en jeu des processus de déposition par phase vapeur.

Les technologies jet d'encre à la demande actuelles ne sont pas particulièrement adaptées à ce genre d'applications, à cause de leur faible débit. Le fonctionnement général nécessite des opérations de contrôle de l'opérateur pour vérifier la bonne éjection des gouttelettes, notamment avec de l'imagerie résolue en temps. Il reste à déterminer si le fonctionnement des têtes jet d'encre est possible en position verticale ou en enceinte contrôlée.

D'un point de vue industriel, des besoins existent dans le domaine de la projection thermique pour concevoir de nouveaux modèles de torches d'arc soufflé adaptés à la demande et explorer de nouveaux champs d'applications. Notre contribution s'inscrit dans cette perspective [189]. Des exemples récents montrent en effet un regain d'intérêt dans le développement de nouveaux modèles de torches originales. C. Wang et al. proposent un système multi-cathodes pour générer un jet homogène [190]. X. Cao et al. développent une torche à anode segmentée pour avoir un jet laminaire [191].

BY-NC-ND

2. Perspectives de l'étude

Des **ajustements des paramètres expérimentaux** de la torche sont envisageables afin notamment d'identifier le passage du mode pulsé à simple ou double réamorçage. Une étude de la géométrie de la cathode et de la distance inter-électrodes peut être menée pour déterminer leur influence sur le mode pulsé.

Le volume de la cavité de la cathode peut être modifié pour voir l'influence du mode de Helmholtz sur le procédé à courant modulé. Travailler avec une fréquence de Helmholtz plus élevée présenterait l'avantage d'augmenter le débit d'injection puisque la fréquence d'émission des gouttelettes dépend de la fréquence du mode de résonance.

Une **meilleure compréhension du procédé** peut être amenée par la modélisation. L'une des difficultés majeures est de définir dans un modèle l'ensemble des phénomènes internes et externes à la torche. Une modélisation permettrait d'identifier les points-clés du réamorçage, la structuration en bouffées, la distribution de température dans une bouffée et son évolution dans le temps.

Différentes **optimisations du montage** peuvent également être envisagées en vue d'améliorer le procédé et d'élargir le champ d'investigation. Par exemple, l'obtention du mode pulsé avec des gaz plasmagènes autres que l'azote pourrait être étudiée.

Afin de rendre compte des espèces dégagées par le procédé et d'identifier les conditions de nitruration de l'aluminium, des travaux plus poussés pourraient être menés sur la décomposition des précurseurs. Des calculs de la composition chimique d'un plasma d'azote contenant une gouttelette de solution peuvent être envisagés. La spectrométrie de masse pourrait également être mise en œuvre mais elle nécessite une enceinte fermée. Un dispositif de sonde enthalpique pourrait alors être utilisé pour prélever les espèces gazeuses autour du jet afin de déterminer comment le solvant et les additifs se vaporisent.

Une barrière d'azote (shrouded plasma spraying) pourrait diminuer l'apport d'oxygène de l'air ambiant pour favoriser la formation du nitrure d'aluminium au lieu de l'alumine. Le jet pourrait aussi être isolé dans une enceinte contrôlée sous azote à basse pression de façon à augmenter la longueur du jet. Il reste à déterminer si cela serait compatible avec la technologie jet d'encre.

Le montage permet le fonctionnement simultané de deux têtes jet d'encre pour augmenter le rendement. Afin de réaliser des dépôts multimatériaux, une co-projection est également envisageable : entre deux encres incompatibles, à deux instants différents ou à différentes zones du substrat.

Des solutions doivent être envisagées pour **améliorer les dépôts et caractériser leurs propriétés**. Des structures colonnaires plus compactes et plus adhérentes pourraient être obtenues en approfondissant les mécanismes de croissance du dépôt sur le substrat. Des post-traitements thermiques permettraient de cristalliser les dépôts amorphes et d'homogénéiser la nature structurale du dépôt [184].

Un protocole et un banc de mesure peuvent être mis en place pour caractériser les propriétés photocatalytiques des dépôts de TiO_2 [184]. La mouillabilité des dépôts peut également être caractérisée par un protocole de mesures. Dans la littérature, des dépôts céramiques super-hydrophobes produits par SPS et SPPS ont été caractérisés, notamment de TiO_2. La structure à double échelle submicronique et nanométrique donne un angle de contact des liquides déposés très élevé (supérieur à 150°) [192].

BY-NC-ND

Deux voies de développement du procédé pourraient alors être envisagées :

- **Le développement de la torche à faible puissance** en cherchant à réduire le dimensionnement de la torche (tuyère < 4 mm). Cela permettrait de réaliser des motifs (patterning) ou de déposer avec une précision au moins millimétrique via un système de masque, afin de réaliser des dispositifs intégrés pour l'électronique. L'injecteur et la puissance sont adaptés à ce type de système. Il faut cependant envisager un dispositif de déplacement multidirectionnel.
- **La mise à l'échelle de l'idée de base**, c'est-à-dire appliquer un courant modulé aux torches standard. L'injection pourrait être déclenchée sur un signal pseudopériodique si le courant permet de stabiliser les oscillations du jet à forte puissance. Dès lors, certains points bloquants devront être levés : l'injecteur et le retard de sollicitation entre autres.

Ces travaux ont été réalisés avec le soutien financier de l'Agence Nationale de la Recherche (projet Plasmat) et de l'Association Arc Électrique.

BY-NC-ND

Annexe 1 : Techniques de caractérisation des encres et des dépôts

1. Techniques de caractérisation des encres

1.1. Rhéomètre à contrainte imposée

La viscosité représente le rapport entre la contrainte de cisaillement appliquée et le gradient de vitesse résultant dans un fluide en écoulement. Sa mesure est réalisée avec un rhéomètre rotatif cône/plan à (AR 1500 EX, TA Instruments).

L'encre est placée entre un plateau et un cône de révolution dont l'axe est perpendiculaire au plan du plateau. Un mouvement laminaire de cisaillement est obtenu en appliquant au cône un couple résultant en une rotation de vitesse Ω, le plateau reste fixe (voir schéma Figure 196). Au sein du fluide étudié, le profil de vitesse se décompose en couches de 0 (pour la couche en contact avec le plateau) à r Ω (pour la couche en contact avec le cône solide). Le gradient de vitesse et la contrainte de cisaillement sont uniformes dans tout l'entrefer.

La viscosité est déterminée par l'Équation 69 par l'ajustement d'une loi de type newtonien à la variation de taux de cisaillement en fonction de la contrainte appliquée [193].

$$\sigma = \eta . \dot{\varepsilon} \qquad \text{(Équation 69)}$$

Avec η la viscosité (en Pa.s), σ la contrainte de cisaillement (en Pa), $\dot{\varepsilon}$ le taux de cisaillement (s^{-1}).

Un cône de 60 mm avec un angle de 2° a été utilisé pour les mesures de cette étude. La température est régulée à 20°C. La procédure employée est un balayage en contrainte de de 0,01 à 1 Pa avec équilibrage pour chaque valeur.

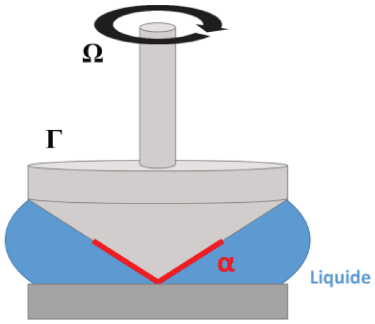


Figure 196 : Schéma d'un rhéomètre cône/plan.

Le choix de la géométrie se fait en fonction de la viscosité de l'échantillon, moins il est visqueux, plus le diamètre du cône est grand. Un cône de 60 mm avec un angle de 2° a été utilisé pour les mesures de cette étude. La température est régulée à 20°C. Les mesures sont réalisées pour des contraintes de cisaillement entre 0,01 et 1 Pa, avec 5 points par mesures.

1.2. Tensiomètre à lame

La tension de surface des encres est mesurée à l'aide d'un tensiomètre à lame (DCAT11, DataPhysics Instruments). La technique consiste à plonger une plaque en platine

BY-NC-ND

dans le liquide. Cette dernière est alors tirée hors du liquide. L'appareil mesure la force exercée juste avant que le ménisque de liquide sur la lame ne se détache (voir Figure 197).

La tension superficielle est donnée par la mesure de la force exercée par le ménisque sur la plaque, estimée par la relation de l'Équation 70. La ligne de contact entre le liquide et la lame est assimilée à 2 fois la longueur de la lame (l'épaisseur est négligée).

$$F = \frac{F}{2L.cos\theta} \qquad \text{(Équation 70)}$$

Avec F la force exercée par l'appareil, L la longueur de la lame, θ l'angle de mouillage ($\theta = 0°$).

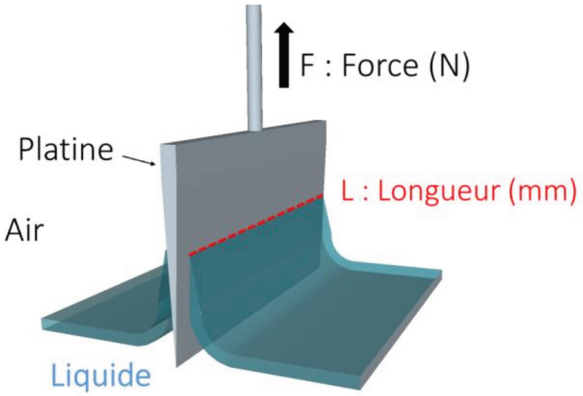


Figure 197 : Schéma de la mesure de tension de surface par tensiomètre à lame.

1.3. Analyse thermo-gravimétrique/ thermo-différentielle (ATG/ATD)

L'analyse de thermogravimétrie permet de suivre la variation de masse de l'encre en fonction de la température, dans une atmosphère contrôlée. Cela permet de détecter les transformations liées à la température qui engendrent une variation de masse, telles l'évaporation, la sublimation ou l'oxydation.

Les appareils de mesure sont généralement complétés par avec une analyse thermo-différentielle qui permet de suivre l'évolution du flux de chaleur en fonction de la température (voir Figure 198), pouvant ainsi caractériser des transformations avec ou sans variations de la masse. Cette analyse renseigne également sur la nature des réactions qui peuvent intervenir : exothermique si le flux est positif, endothermique si le flux est négatif [194].

L'échantillon de quelques milligrammes est placé dans un creuset, lui-même logé sur une microbalance dans un four à atmosphère et température contrôlées. Un cycle de température est programmé avec une vitesse de montée en température adaptée à la mesure.

BY-NC-ND

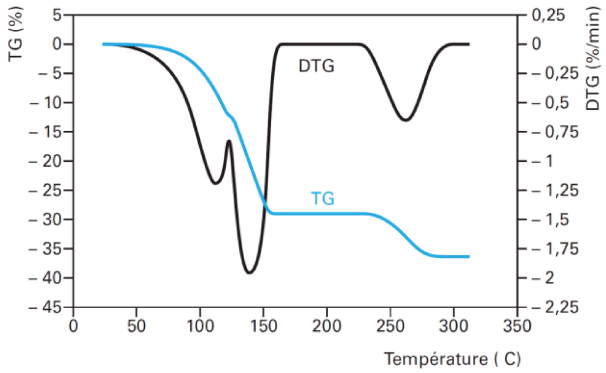


Figure 198 : Exemple de courbe expérimentale d'une analyse ATG/ATD [194].

2. Techniques de caractérisation des dépôts

2.1. Microscopie électronique à balayage (MEB) et analyse EDS

La microscopie électronique à balayage (MEB) permet d'obtenir des images topographiques d'échantillons à fort grossissement. Ces images sont formées à l'aide des émissions électroniques de la surface bombardée par un faisceau d'électrons. Le fonctionnement se fait sous vide pour ne pas perturber l'interaction électrons / échantillon. Le microscope MEB est constitué de différentes parties :

- Une colonne qui crée le faisceau d'électrons. Les électrons sont d'abord générés à partir d'un filament de tungstène et de deux anodes, la première extractrice (diaphragme de Wehnet), et la seconde accélératrice. Un ensemble de lentilles électromagnétiques focalisent ensuite le faisceau.
- Une bobine qui assure la déflection du faisceau pour balayer l'ensemble de l'aire observée afin de reconstituer l'image de la surface.
- Une chambre sous vide où est placé l'échantillon.
- Un détecteur d'électrons secondaires qui permet de collecter les électrons générés par l'interaction en surface du faisceau (environ 1 µm de profondeur de pénétration) avec la matière.

En plus de fonctionner à très fort grossissement, le MEB possède une très grande profondeur de champ (100 à 1 000 fois plus grande que le microscope optique), ce qui permet l'observation de surface présentant un relief important.

Le contraste topographique des images obtenues résulte de trois origines distinctes comme schématisé dans la Figure 199 [195] :

- Un contraste d'inclinaison : l'émission des électrons secondaires dépend de l'angle d'incidence. Dans le cas d'un fort relief, le détecteur capte moins de signal, ce qui forme un contraste sur l'image.
- Un contraste d'ombrage : certaines zones sont mal exposées au faisceau d'électrons. Des électrons secondaires peuvent également être réabsorbés par les microreliefs environnants avant d'atteindre le détecteur. Il en résulte des zones sombres sur l'image.

BY-NC-ND

- Un contraste d'arrête ou de pointe : l'émission des électrons secondaires est accrue sur les arêtes, lorsque les rayons de courbure deviennent très faibles. Les arêtes paraissent alors extrêmement brillantes sur les images.

Les matériaux isolants nécessitent une étape de préparation spécifique afin d'éviter un effet de charge qui sature l'image. Une métallisation par PVD avec l'application d'un film de platine de quelques nanomètres est réalisée afin de rendre les dépôts conducteurs. Cela présente l'inconvénient de polluer le dépôt pour une analyse chimique. Une métallisation excessive peut également empêcher une observation à très fort grossissement.

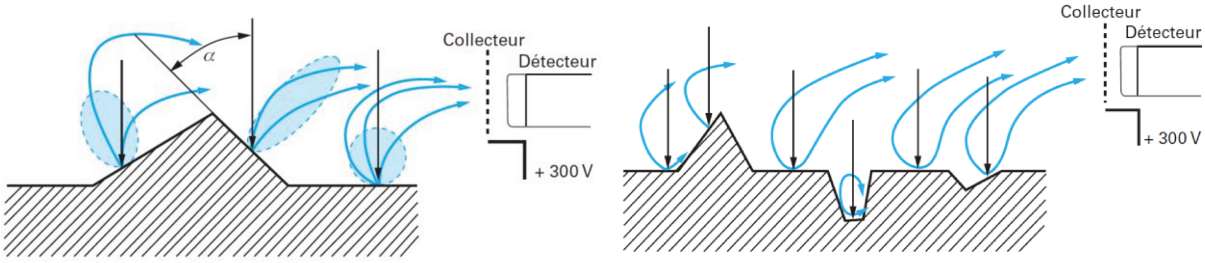


Figure 199 : Schéma de l'interaction électrons / surface et collecte des électrons secondaires. Origine du contraste d'inclinaison, les zones bleues représentent les lobes d'émissions électroniques (à gauche). Origine du contraste d'ombrage (à droite) [195].

Les différents MEB utilisés dans cette étude sont équipés de détecteurs EDS qui captent les rayonnements X. Il est alors possible de réaliser une analyse élémentaire de l'échantillon. Le couplage avec l'imagerie permet de réaliser des cartographies et des pointages sur des zones précises, afin de comparer la composition des éléments au sein d'un même dépôt.

2.2. Microscope interférométrique

Le microscope interférométrique permet de caractériser la surface des dépôts et la hauteur des structures avec une précision submicronique qui varie selon les conditions d'acquisition. Le déplacement de l'objectif est assuré par des éléments piézoélectriques permettant une grande précision de mesure.

L'image optique de l'échantillon est convertie en image topographique par interférogramme. La hauteur de chaque pixel est déterminée avec précision sur un seul balayage. La Figure 200 représente de manière schématique le fonctionnement du microscope :

- Une source de lumière monochromatique rouge est utilisée (notée S_0 sur la Figure).
- Un prisme (S_p) divise le faisceau de lumière en deux (1) et (2).
- L'un des faisceaux est réfléchi sur un miroir de référence (M), l'autre sur la surface de l'échantillon (P).
- Le prisme (S_p) combine les deux faisceaux et envoie l'image résultante à travers une lentille (L).
- L'intensité du signal optique est alors enregistrée sur une matrice CCD (notée C). Cette intensité varie en fonction de la différence de trajet optique entre les faisceaux 1 et 2.

BY-NC-ND

❖ Après traitement du signal de la caméra CCD, une image optique et une image topographique sont ainsi obtenues.

La zone d'acquisition est de 645,05 µm par 482,11 µm. Après un réglage manuel du focus, une hauteur Z minimale et maximale sont définies. La mesure est alors réalisée de Z_{min} à Z_{max} avec un pas fixé par l'appareillage inférieur au micromètre afin de d'observer avec précision le relief (Figure 200-droite) [196].

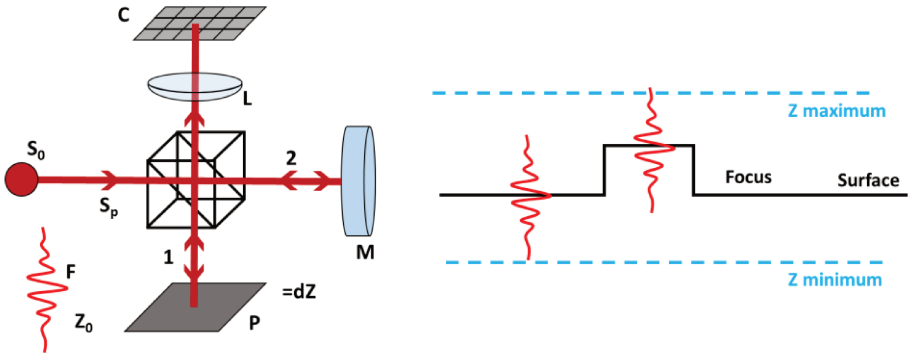


Figure 200 : Schéma du fonctionnement du microscope interférométrique.

Dans notre étude, le microscope interférométrique est utilisé pour mesurer les épaisseurs de dépôts. Pour cela le dépôt et le substrat doivent se trouver sur la même image afin de calculer l'épaisseur déposée par soustraction des minima et des maxima de hauteur. La mesure sur les bords où le système de fixation cache le substrat n'est pas fiable car un effet d'accumulation du dépôt est observé comme l'illustre la représentation tridimensionnelle de la Figure 201.

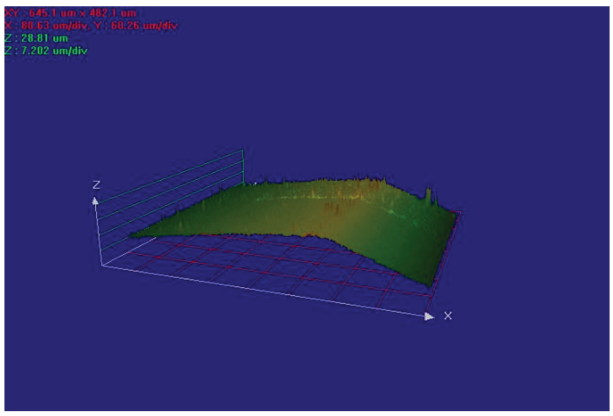


Figure 201 : Exemple de représentation 3D du bord d'un dépôt par microscopie interférométrique.

Afin de pouvoir mesurer avec précision l'épaisseur, une partie du dépôt est enlevée délicatement avec un scalpel sans appliquer une trop forte pression pour ne pas rayer le substrat. Un soufflage d'air comprimé est utilisé pour nettoyer la partie arrachée. Une acquisition est lancée sur le bord de la rayure comme illustré dans la Figure 202. Une correction de l'image est réalisée pour rectifier l'orientation de la surface afin qu'elle soit alignée dans le plan x, y. Une fonction du logiciel permet de calculer directement la différence de hauteur, c'est-à-dire l'épaisseur du dépôt, sur l'ensemble de la zone d'acquisition.

BY-NC-ND

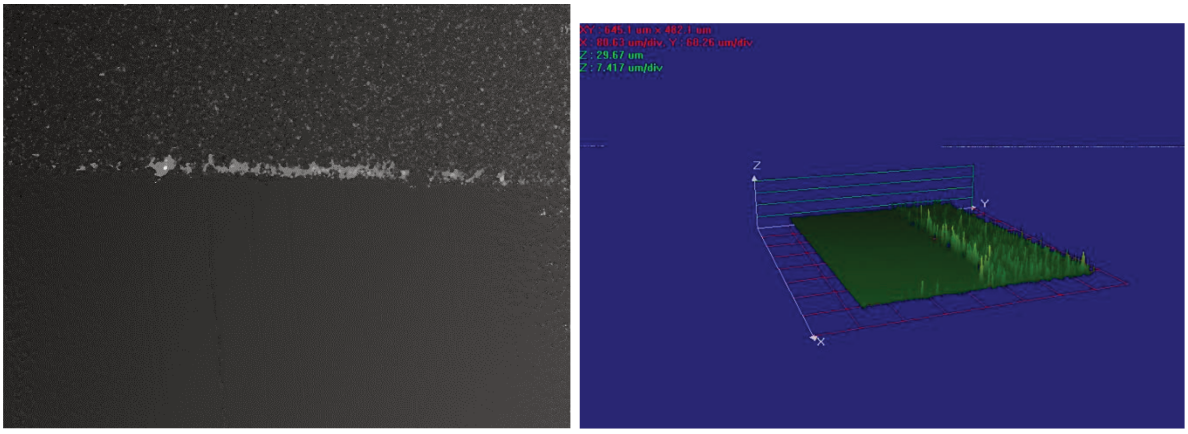


Figure 202 : Exemple d'image par microscopie interférométrique d'un dépôt rayé (à gauche) et représentation 3D (à droite).

2.3. Diffraction des rayons X (DRX)

Le principe du diffractomètre est d'exploiter les phénomènes de diffraction des rayons x dans les cristaux afin d'identifier ces derniers à partir de bases de données ou de la littérature. Lors de l'interaction d'un faisceau incident de rayons X avec l'échantillon, si la condition de Bragg définie dans l'Équation 71 est respectée, le faisceau est alors diffracté majoritairement dans une direction donnée par chacune des familles des plans réticulaires [197]. L'appareil utilisé, D8 Advance (BRUKER, Allemagne), possède une configuration dite « θ-2θ », c'est-à-dire que le tube à rayons X (source de rayonnement Cu Kα) est fixe, seuls bougent le détecteur et l'échantillon.

$$n\lambda = 2.d_{hkl}.sin\theta \qquad \text{(Équation 71)}$$

Avec n un nombre entier, généralement 1, λ la longueur d'onde des rayons X, d_{hkl} la distance interréticulaire d'une famille de plan (h, k, l).

Le diffractogramme obtenu est représenté avec le nombre de coups en fonction de 2θ. Des pics de diffraction sont observés à certains angles caractéristiques qui correspondent à la signature des phases cristallisées.

Les dépôts sont directement observés sans préparation particulière. La faible épaisseur de ces derniers, du même ordre de grandeur que la profondeur d'analyse, conduit à la présence sur le spectre de la signature du substrat. Le programme utilisé est une large plage d'angle 2θ comprise entre 20-70°C (avec un pas de 0,01943170°) afin d'identifier la signature du dépôt.

2.4. Microscopie électronique à transmission (MET)

La microscopie électronique en transmission (MET), permet de caractériser la structure cristalline des matériaux. L'avantage ici est de pouvoir relier cette analyse localisée avec l'image microscopique. Il est possible en effet de réaliser de la microscopie électronique à balayage en transmission (STEM) qui donne des images de haute précision pouvant aller à l'échelle du nanomètre.

BY-NC-ND

Une partie du dépôt est prélevée, mise en suspension, puis passée dans un bain à ultrasons afin de casser les agglomérats. Après préparation de l'échantillon, ce dernier est inséré sous vide dans le microscope.

Le faisceau incident parallèle illumine une zone de l'échantillon délimitée par un diaphragme de sélection d'aire. L'échantillon suffisamment mince est alors irradié par les électrons qui possèdent une énergie de l'ordre de la centaine de keV. Un phénomène de diffraction lié au comportement ondulatoire des électrons est alors observable. Les faisceaux diffractés dans le plan focal du microscope forment une image appelée cliché de diffraction comme illustré dans la Figure 203 [198].

La disposition des taches sur les clichés dépend de la microstructure de l'échantillon :

- Les monocristaux et les grains individuels donnent lieu à un cliché composé uniquement de points.
- Les polycristaux sont composés de grains fins aléatoirement orientés. Leurs clichés présentent des d'anneaux concentriques plus ou moins continus selon la taille des grains.
- Les objets amorphes sont constitués d'anneaux diffus et larges.

L'indexation de ces images permet de déterminer la nature de l'espèce cristalline observée.

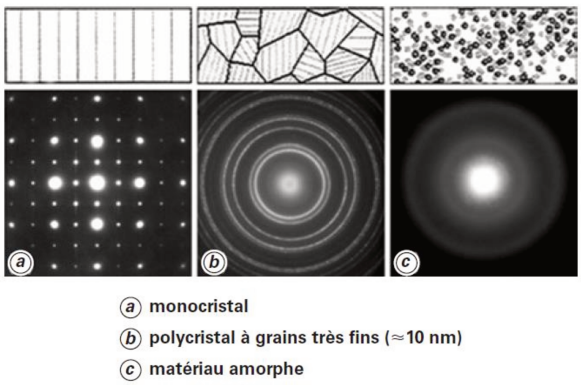


Figure 203 : Exemples de clichés de diffraction en aire sélectionnée d'un monocristal [198].

2.5. La spectrométrie photoélectronique X (XPS)

La spectrométrie photoélectronique X (XPS) est un moyen d'investigation pour les surfaces solides. Elle permet d'avoir accès à la composition chimique de ces surfaces. Le principe est basé sur la détection de l'énergie cinétique émise par les photoélectrons à l'aide d'un spectromètre. Ces photoélectrons sont des électrons de cœur éjectés par des photons après excitation (voir Figure 204) [199].

BY-NC-ND

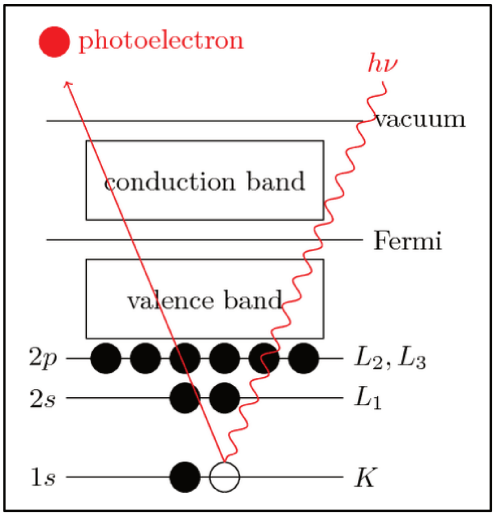


Figure 204 : Diagramme schématique du procédé XPS, montrant la photo-ionisation d'un atome par éjection d'un électron 1s [199].

Les résultats se présentent sous forme de graphique d'intensité (usuellement exprimée en « counts ») en fonction de l'énergie des électrons. Les pics sur la courbe permettent de déterminer l'énergie de la liaison correspondante par la relation d'Einstein (voir Équation 72) :

$$E_l = h\upsilon - E_c \qquad \text{(Équation 72)}$$

Avec E_l l'énergie de liaison (en eV), h la constante de Planck (en $m^2.kg.s^{-1}$), υ la fréquence de l'onde électromagnétique associée au photon considéré (en Hz), E_c l'énergie cinétique du photon (en eV).

Il est possible de réaliser une analyse quantitative liée à la concentration atomique via l'intensité des raies de l'élément considéré.

Les analyses ont été réalisées avec un spectromètre Axis Ultra® (KRATOS, Manchester, UK), en utilisant une source Al Kα monochromatique (1486,6 eV) obtenue avec une tension d'accélération de 15 kV et un courant de 15 mA à une pression de 10^{-7} Pa. Des spectres de « survol » sont réalisés (énergie de liaison entre 0 et 1200 eV) ainsi que des spectres haute-résolution avec une énergie de passage de 20 eV. L'analyse porte sur une surface de 300×700 µm² et une profondeur de quelques nanomètres.

2.6. Mesure de la surface spécifique par la théorie BET

La surface spécifique et la porosité sont parmi les paramètres physiques les plus importants dans la caractérisation des matériaux. La surface spécifique représente la surface totale de masse du produit accessible aux atomes et aux molécules, c'est-à-dire la surface de chaque particule avec la porosité ouverte. Le principe physique utilisé pour caractériser ce paramètre est l'adsorption de gaz à basse température. Cela permet de ne pas modifier la texture géométrique de l'échantillon et d'avoir accès à des pores ouverts difficiles d'accès.

L'appareil de mesure utilisé (ASAP2020, Micromeritics, France) est basé sur la théorie Brunauer, Emmett et Teller (BET). Quelques milligrammes de dépôts sont prélevés sous forme de pellicules. Afin d'éliminer l'humidité de l'échantillon, une étape de dégazage est

BY-NC-ND

nécessaire : un premier palier de 90°C pendant 30 min puis un second à 350°C pendant 5 heures sous balayage d'azote. La vitesse de montée est de 10°C par minute.

La méthode consiste à mesurer, à une température donnée et dans un certain domaine de pression relative $^{p}/_{p_0}$ (avec p_0 la pression de vapeur saturante et p la pression d'équilibre du gaz), la quantité de gaz adsorbé sur la surface de l'échantillon. La courbe obtenue est appelée isotherme d'adsorption. Un traitement analytique de cette isotherme déterminée expérimentalement, est alors réalisé [200].

La méthode de Brunauer, Emmett et Teller prend en compte les domaines de la courbe où la pression relative est comprise entre 0,05 et 0,35, ce qui correspond à la première couche d'adsorption et à la formation plus ou moins partielle des couches suivantes. L'équation BET que les auteurs démontrent, peut s'écrire sous une forme linéaire transformée (voir Équation 73) :

$$\frac{^{p}/_{p_0}}{(1-{}^{p}/_{p_0})}.\frac{1}{q_{ads}} = \frac{(c-1)}{q_m.c}.{}^{p}/_{p_0} + \frac{1}{q_m.c} \qquad \text{(Équation 73)}$$

Avec q_m la quantité adsorbée à la pression relative monomoléculaire $(^{p}/_{p_0})_m$, c une constante qui dépend du gaz utilisé et de la température.

Cette équation a deux inconnues (c et q_m). La pente additionnée à l'ordonnée à l'origine est équivalente à l'inverse de la quantité monomoléculaire adsorbée q_m (Figure 205). À partir de cette valeur expérimentale, un coefficient est utilisé pour relier la quantité adsorbée à la surface spécifique.

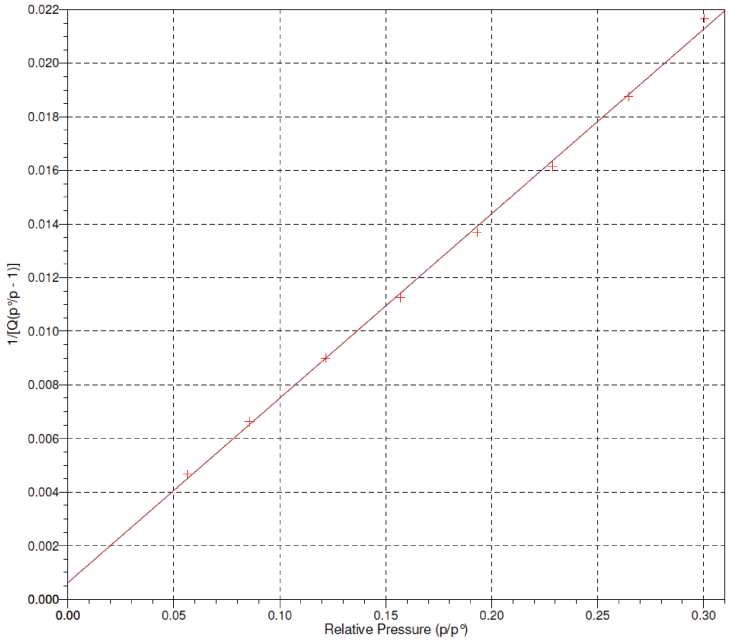


Figure 205 : Exemple de transformée de BET (dépôt à partir d'une solution mixte).

BY-NC-ND

Annexe 2 : Spectroscopie optique d'émission

1. Bases théoriques

La spectroscopie optique d'émission analyse la lumière générée par le plasma. L'émission correspond à un électron lié qui subit une transition d'un niveau supérieur p d'énergie $E(p)$ à un niveau inférieur q. À chaque transition un photon est ainsi émis. Un coefficient d'émission ε de la ligne de visée peut être défini selon l'Équation 74.

$$\varepsilon_{p\to q} = \frac{hc}{4\pi\lambda_0} n(p)\, A_{p\to q} \quad \text{(Équation 74)}$$

Avec $A_{p\to q}$ le coefficient d'émission spontanée d'Enstein, $n(p)$ la densité de population à l'état excité du niveau p.

En négligeant l'absorption, la quantité d'émission enregistrée par le spectromètre correspond à la lumière émise sur toute la ligne de visée de l'appareil. L'intensité absolue (en $m^{-3}.s^{-1}$) de la ligne de visée s'exprime selon l'Équation 75 :

$$I^{(y)}{}_{p\to q} = \int_{ligne\ de\ visée} \varepsilon_{p\to q}(x,y).dx \quad \text{(Équation 75)}$$

Avec y la hauteur de la ligne de visée au-dessus de l'axe de la torche.

Les spectres moléculaires ont une structure complexe, les états fondamentaux et excités, notés X, sont divisés en niveaux vibratoires, eux-mêmes divisés en niveaux de rotations. Le diagramme des niveaux d'énergie des états de N_2, N_2^+ et N_2^- en fonction de leur distance internucléaire est représenté dans la Figure 206.

BY-NC-ND

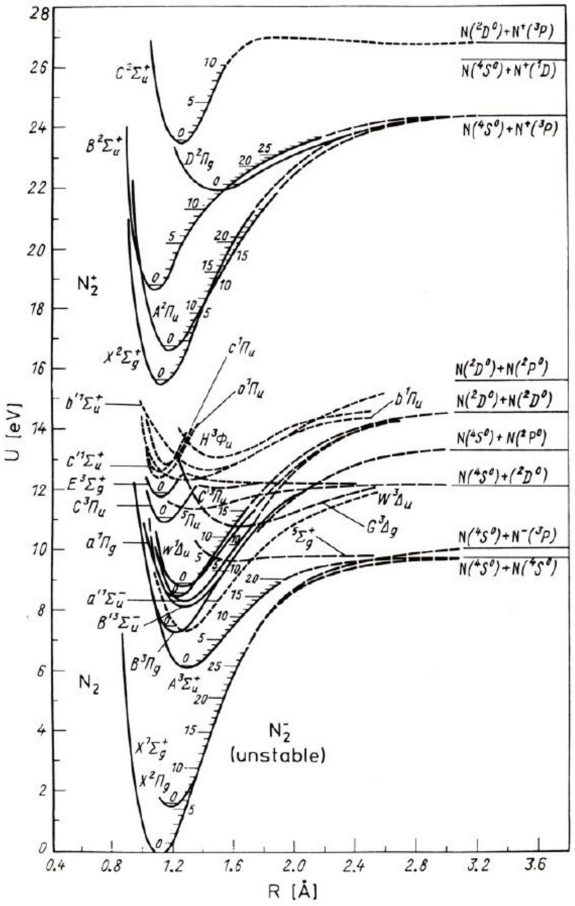


Figure 206 : Diagramme des courbes d'énergie potentielle de l'état moléculaire N_2 en fonction de leur distance internucléaire [201].

Les niveaux électroniques moléculaires définis par des notations spectroscopiques ($X^2\sum_g^+$, $B^3\prod_g$, $X^2\sum_u^+$) sont divisés en niveaux de vibration et de rotation. Chaque niveau est spécifié par son état électronique (e), vibrationnel (v) et le nombre quantique rotatif (J). L'énergie interne d'une molécule dans un niveau rovibronique (e, v, J) est donnée par [203] :

$$T_{evJ} = T_e + G_v + F_J \quad \text{(Équation 76)}$$

Compte tenu de la transition du niveau rovibronique supérieur (e', v', J') au niveau inférieur (e'', v'', J''), le coefficient d'émission spectrale peut être déterminé suivant l'Équation 77 :

$$\varepsilon(v) = n_{e'v'J'} \frac{A_{e'v'J'-e''-v''-J''}}{4\pi} (T_{e'v'J'} - T_{e''v''J''}) \Phi(\mathrm{v} - \mathrm{v}_0) \quad \text{(Équation 77)}$$

Avec $n_{e'v'J'}$ la population du niveau supérieur, $A_{e'v'J'-e''-v''-J''}$ le coefficient d'Einstein pour l'émission spontanée, $T_{e'v'J'} - T_{e''v''J''} \cong h\upsilon$ les niveaux d'énergies respectivement supérieurs et inférieurs, $\Phi(\mathrm{v} - \mathrm{v}_0)$ un profil de raie.

La population n_{e0v0J0} de l'état supérieur est considérée comme une distribution de Boltzmann :

BY-NC-ND

$$n_{e\prime v\prime J\prime} = n_{total} \frac{g_{e\prime}(2J'+1)\exp\left[-\frac{T_{e\prime}}{k.T_{el}} - \frac{G(v')}{k.T_{vib}} - \frac{F(J')}{k.T_{rot}}\right]}{\sigma \sum_{e,v,J} g_e(2J+1) exp\left[-\frac{T_{e\prime}}{k.T_{el}} - \frac{G(v')}{k.T_{vib}} - \frac{F(J')}{k.T_{rot}}\right]} L(J', P'_{ef}, P'_{gu}) \quad \text{(Équation 78)}$$

Cela suppose que les niveaux internes suivent la distribution de Boltzmann à T_{el}, T_{vib} et T_{rot}. n_{total} définit la population totale de la molécule, $L(J', P'_{ef}, P'_{gu})$ un facteur d'alternance de ligne dû au spin. σ est un facteur égal à 2 pour les molécules homonucléaires (mêmes atomes) et 1 pour les molécules hétéronuclaires (atomes différents), g_{e0} est la dégénérescence du niveau électronique définie par :

$$g_{e0} = \left(2 - \delta_{0,\Lambda 0}\right)(2S+1) \quad \text{(Équation 79)}$$

2. Identification des espèces émissives du jet de plasma

Les études spectroscopiques se sont focalisées sur l'azote et les émissions moléculaires de N_2 qui est le gaz plasmagène utilisé. Le diagramme présenté dans la Figure 206 permet de déterminer les transitions dans le plasma d'azote :

- Le deuxième système positif de l'azote $N_2(C^3\Pi_u - B^3\Pi_g)$. Les bandes de vibration varient entre 280 et 500 nm.
- Le premier système négatif de l'azote ${N_2}^+(B^2\sum_u^+ - X^2\sum_g^+)$. Il est souvent observé dans les plasmas ionisants contenant de l'air et de l'azote à basse température. La tête de bande (0,0) à 391,4 nm est généralement la bande la plus forte. Ce système est souvent utilisé pour déterminer les températures de rotation et de vibration du plasma [202, 203].

Les spectres mesurés ont été dépouillés avec le logiciel Specair. Il s'agit d'un logiciel commercial développé pour simuler les transitions radiatives, moléculaires et atomiques dans le plasma d'air, y compris N_2 (deuxième système positif), N_2^+ (premier système négatif). Specair suppose que les états excités suivent une distribution de Boltzmann.

Pour déterminer la température de rotation, les spectres théoriques sont simulés par Specair et comparés aux mesures expérimentales [92]. Le meilleur ajustement fournit la température de rotation. Un exemple de comparaison est présenté dans la Figure 207.

BY-NC-ND

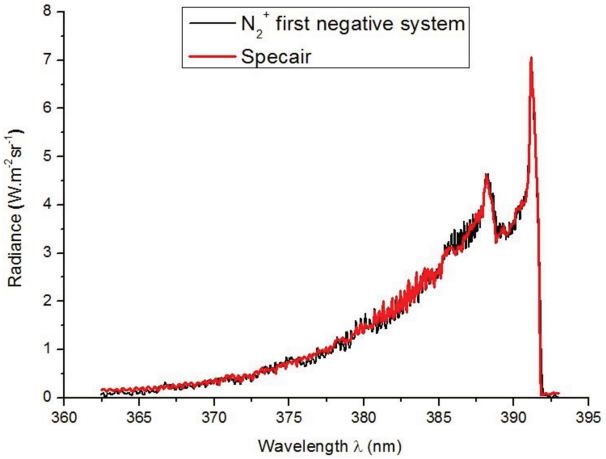


Figure 207 : Comparaison du spectre mesuré (en noir) et simulé (en rouge) avec le logiciel Specair du premier système négatif N_2^+ (séquence $\Delta v=0$) [92].

La température de vibration (qui décrit la population des niveaux de vibration dans les espèces moléculaires) est mesurée à partir du rapport entre la hauteur des pics des bandes (2-1) et (0-0). Ce rapport dépend peu de la température de rotation, comme le montre la Figure 208 [152], cela permet donc de l'utiliser pour la mesure de la température de vibration.

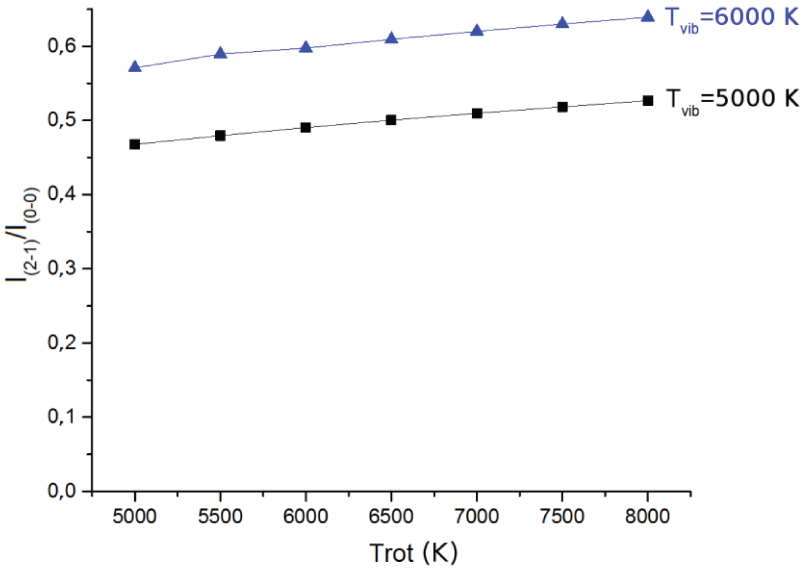


Figure 208 : Rapport théorique à l'équilibre thermodynamique local I_{21}/I_{00} du système $N_2^+(-1)$ en fonction de la température de rotation pour différentes températures de vibration.

BY-NC-ND

Annexe 3 : Modèle de modulation de l'enthalpie

1. Hypothèses de départ

L'objectif du modèle n'est pas d'obtenir une représentation précise du flux de plasma, mais plutôt de mettre en évidence les liens temporels entre les différents paramètres qui régissent les spécificités du plasma pulsé afin de comprendre sa dynamique.

La schématisation de la torche plasma est rappelée dans la Figure 209. La tension d'arc est considérée comme un paramètre d'entrée. Elle entraîne des variations temporelles de l'enthalpie spécifique, du débit massique, de la pression dans la partie « froide » de la torche (cavité cathodique) et de la vitesse du flux.

Chaque variable comprend une valeur moyenne (notée avec une barre) et une composante temporelle. À l'intérieur de la tuyère, le débit massique du gaz est considéré indépendant de l'axe z de la torche car la vitesse du plasma est beaucoup plus petite que la vitesse du son (milieu incompressible). Cela implique qu'aucune onde de pression acoustique permanente ne se produit au sein du plasma. Les ondes de pression sont également négligées dans la cavité de la cathode, car :

$$\frac{c_g}{f_{mos}} \gg L_c \qquad \text{(Équation 80)}$$

Avec c_g la vitesse du son du gaz froid, f_{mos} la fréquence du mode pulsé Mosquito, L_c la longueur de la cavité de la cathode.

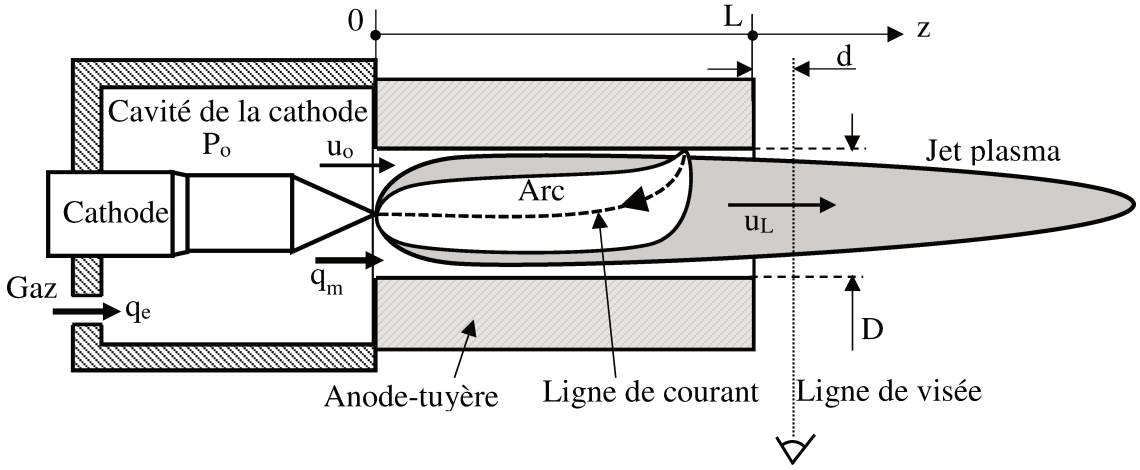


Figure 209 : Schématisation de la torche plasma

2. Équation de l'énergie

Dans un modèle linéaire, le jet d'arc réel à la sortie de la buse est considéré comme la superposition d'un plasma fictif produit sans pertes de chaleur avant d'entrer dans le canal de la tuyère et d'un plasma déjà formé qui échange sa chaleur avec la paroi anodique. Soit l'enthalpie spécifique produite sans pertes radiatives et conductrices :

$$q_m . h_0 = P_i - V_{elec} . I \qquad \text{(Équation 81)}$$

BY-NC-ND

Avec P_i la puissance électrique d'entrée ($P_i = V_{arc}.I$) et $V_{elec}.I$ la puissance perdue aux électrodes. La chute de tension aux électrodes V_{elec} dépend des matériaux qui les composent [205]. Le courant d'arc varie au cours du temps mais V_{elec} est considéré comme constant.

L'intégration de l'équation d'énergie qui dépend du temps dans un modèle 1-D sur z de 0 à L, donne [106] :

$$m_p \frac{dh_L}{dt} + q_m(h_L - h_0) = -\alpha_{cr}.L.h_L \qquad \text{(Équation 82)}$$

Avec $m_p = \bar{\rho}.S.L$ la masse moyenne de plasma contenue dans le canal de la tuyère avec la quantité de masse moyenne $\bar{\rho}$, $S = \frac{\pi.D^2}{4}$ l'aire de la section transverse du canal de la tuyère, α_{cr} un coefficient de convection-rayonnement évalué à partir des bilans énergétiques de la torche.

Les pertes thermiques prennent en compte le rayonnement et la convection comme fonction linéaire de l'enthalpie spécifique en utilisant le coefficient α_{cr} de sorte que :

$$Q_{pertes} = V_{elec}.I + \alpha_{cr}\overline{h_L}.L \qquad \text{(Équation 83)}$$

En modifiant le courant d'arc I et la longueur de la buse L, des expérimentations ont déterminé que V_{elec}=20±4 V et α_{cr}=1,0±0,3.10^{-3} kg.m^{-1}.s^{-1} [88].

Dans l'Équation 82, q_m est considéré comme dépendant du temps.

La conservation de la quantité de mouvement dans le canal de la tuyère et du bilan massique dans la cavité cathodique prennent en compte la dépendance temporelle de la vitesse du plasma, du débit massique du gaz et de la pression dans la cavité cathodique.

3. Équation de la quantité de mouvement

Le gaz froid entre dans la buse à z = 0 avec une vitesse u_0. Par expansion thermique, il sort de la tuyère à la distance z=L avec une vitesse u_L beaucoup plus grande que u_0. L'intégration de l'équation de la quantité de mouvement sur z avec un modèle 1-D, de la même manière que pour l'équation de l'énergie, peut s'écrire :

$$L\frac{dq_m}{dt} + (u_L - u_0).q_m = -S(P_L - P_0) - \frac{L.q_m}{\tau_f} \qquad \text{(Équation 84)}$$

Avec $q_m = \rho.S.u$, P_0 la pression dans la cavité de la cathode, P_L la pression à la sortie de la tuyère ($P_L = P_{atm}$), τ_f un temps caractéristique qui prend en compte les forces de frottement dues à la viscosité. Le débit massique q_m fluctue au cours du temps. Il est cependant indépendant de z et peut s'écrire comme paramètre de sortie :

$$q_m = \rho_L.S.u_L \qquad \text{(Équation 85)}$$

BY-NC-ND

4. Bilan massique dans la cavité de la cathode

La torche est alimentée par un débit de gaz constant. Ce dernier entre dans la cavité de la cathode qui agit comme un réservoir de volume V_{cav} à l'intérieur duquel la pression P_0 fluctue sous l'influence des instabilités de l'arc. Ces variations de pression ont été mises en évidence dans des études antérieures [83]. Qualitativement, l'augmentation de pression dans l'arc empêche le gaz de quitter la cavité. Si par la suite la pression diminue, la cavité libère le gaz précédemment stocké.

Même si le débit d'entrée est constant, l'arc est alimenté avec un débit fluctuant. Le bilan massique du gaz dans la cavité cathodique s'écrit :

$$q_e - q_m = V_{cav}\left(\frac{\partial \rho}{\partial P}\right)_{cav}\frac{dP_0}{dt} \qquad \text{(Équation 86)}$$

Dans un milieu homogène $\left(\frac{\partial \rho}{\partial P}\right) = c^{-2}$ avec c la vitesse du son.

Cependant, la transition entre le gaz froid et l'arc n'est en réalité pas aussi marquée que le schéma de la Figure 209. D'après les travaux antérieurs de l'équipe, la dérivée partielle dépend d'un mélange entre le plasma et le gaz froid. Le gaz froid dans la cavité peut être assimilé à un système masse-ressort avec des oscillations de Helmholtz. La compressibilité du gaz est assimilable à la rigidité du ressort et le plasma dans la buse à la masse. Ainsi, le mode de Helmholtz sera pris en compte dans l'Équation 86 en y ajoutant un terme périodique : $\omega_0 = 2\pi . f_{mos}$.

4.1. Formes linéarisées des équations de conservation

Chaque variable ($q_m, u_L, P_0, \rho_L, h_L, P_i$ et I) comprend une valeur moyenne $\bar{x}$ et une composante fluctuante x' telle que $x = \bar{x} + x'$. Chacune des équations précédemment présentées peut se diviser en deux : une équation des composantes stationnaires et une équation des composantes qui dépendent du temps. Les produits de deux composantes fluctuantes sont négligés, ce qui mène à la résolution d'un schéma linéaire.

4.2. Composantes stationnaires

Les paramètres d'entrée sont la puissance électrique, le débit massique et le courant d'arc, respectivement $\bar{P}_i$, $\bar{q}_m = q_e$ et $\bar{I}$. Les paramètres de sorties sont l'enthalpie spécifique, la masse volumique, la vitesse en sortie de tuyère et la pression dans la cavité cathodique, respectivement $\bar{h}_L$, $\bar{\rho}_L$, $\bar{u}_L$ et $\bar{P}_0$. L'expression des composantes stationnaires est alors :

$$\bar{h}_L = \frac{\bar{P}_i - V_{elec}.\bar{I}}{\bar{q}_m + \alpha_{cr}.L} \qquad \text{(Équation 87)}$$

$$\bar{u}_L = \frac{\bar{q}_m}{S.\bar{\rho}_L} \qquad \text{(Équation 88)}$$

$$\bar{P}_0 = P_{atm} + \frac{\bar{q}_m}{S}\left(\bar{u}_L + \frac{L}{\tau_f}\right) \qquad \text{(Équation 89)}$$

BY-NC-ND

4.3. Composantes dépendant du temps

Les composantes fluctuantes non-dimensionnelles utilisées sont la puissance électrique, le courant d'arc, l'enthalpie spécifique, le débit, la vitesse, la masse volumique et la pression, respectivement p_i, i, h, q, u, ρ et p. Leurs expressions s'écrivent alors :

$$p_i = \frac{P'_i}{\bar{P}_i - V_{elec}.\bar{I}} \quad \text{(Équation 90)} \qquad i = \frac{I'}{\bar{I}} \quad \text{(Équation 91)}$$

$$h = \frac{h'_L}{\bar{h}_L} \quad \text{(Équation 92)} \qquad q = \frac{q'_m}{\bar{q}_m} \quad \text{(Équation 93)}$$

$$u = \frac{u'_L}{\bar{u}_L} \quad \text{(Équation 94)} \qquad \rho = \frac{\rho'_L}{\bar{\rho}_L} \quad \text{(Équation 95)}$$

$$p = \frac{P'_0}{\bar{P}_0 - P_{atm}} \quad \text{(Équation 96)}$$

En combinant les paramètres constants des équations des paragraphes précédents, il est possible de déterminer des temps caractéristiques :

$$\tau_{res} = \frac{L}{\bar{u}_L} = \frac{m_p}{\bar{q}_m} \quad \text{(Équation 97)} \qquad \tau_{tr} = \frac{\bar{m}_p}{\alpha_{cr}.L} \quad \text{(Équation 98)}$$

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{res}} + \frac{1}{\tau_{tr}} \quad \text{(Équation 99)} \qquad \frac{1}{\tau_{cav}} = \frac{1}{\tau_{res}} + \frac{1}{\tau_f} \quad \text{(Équation 100)}$$

Avec τ_{res} le temps de séjour du plasma à l'intérieur de la tuyère, τ_{tr} caractérise le transfert de chaleur à la paroi et prend en compte la viscosité du plasma.

La masse volumique et l'enthalpie spécifique sont liées suivant la relation thermodynamique :

$$\bar{h}_L = \frac{\Upsilon_L}{(\Upsilon_L - 1)} \frac{P_{at}}{\bar{\rho}_L} \quad \text{(Équation 101)}$$

Avec Υ_L le coefficient isentropique du plasma.

En tenant compte des paramètres de l'Équation 90 à l'Équation 100, les approximations suivantes peuvent être faites :

$$h = -\rho \; ; u = q - \rho = q + h \; ; \dot{p} = -\omega_0^2.\tau.q \quad \text{(Équation 102)}$$

Avec "." qui représente la dérivée temporelle.

BY-NC-ND

Après avoir remplacé u, p et ρ dans l'Équation 81 et l'Équation 82, leurs expressions deviennent :

$$\dot{h} + \frac{h}{\tau} = \frac{p_i}{\tau} - \delta\frac{i}{\tau} - \frac{q}{\tau_{res}} \quad \text{(Équation 103)} \qquad \ddot{q} + \frac{\dot{q}}{\tau_{cav}} + \omega_0^2 . q = -\frac{\dot{h}}{\tau_{res}} \quad \text{(Équation 104)}$$

Avec $\delta = \frac{V_{elec}\bar{I}}{(\bar{P}_i - V_{elec}.\bar{I})}$.

Les quantités pi et i sont les excitations de conduite, h et q les réponses couplées. L'Équation 102 est celle d'un oscillateur avec une fréquence angulaire de résonance ω_0 et un facteur de qualité $Q_0 = \omega_0 . \tau_{cav}$. L'Équation 102, l'Équation 103 et l'Équation 104 sont transformées en un ensemble différentiel du premier ordre qui est résolu, en utilisant une méthode de schéma prédicteur-correcteur.

BY-NC-ND

Annexe 4 : Production scientifique

Références des productions scientifiques liées à cette thèse :

- Vincent RAT, Fabrice MAVIER, Marguerite BIENIA, Martine LEJEUNE, Jean-François COUDERT. Pulsed Plasma Spraying of Liquid Feedstock For Coating Elaboration. Plasma Physics and Technology, volume 2 (3), p. 251-260, (2015).
- Louise LEMESRE, Vincent RAT (dir.), Marguerite BIENIA (dir.), Martine LEJEUNE (dir.), Fabrice MAVIER (dir.). Injection jet d'encre synchronisée dans un plasma d'arc pulsé : optimisation de la formulation des encres. 27 p. Rapport de stage, projet de recherche et d'innovation. École Nationale Supérieure de Céramique Industrielle, (2016).
- Fabrice MAVIER, Vincent RAT, Marguerite BIENIA, Martine LEJEUNE, Jean-François COUDERT, Suspension and precursor plasma spraying by means of synchronous injection in a pulsed arc plasma. Surface & Coatings Technology, volume 318, pp. 18-27, (2017).
- Fabrice MAVIER, Vincent RAT, Jean-François COUDERT, Influence of Time-Modulation of Applied Current on Arc Stability in DC Pulsed Plasma Spray Torch. IEEE Transactions on Plasma Science, volume 45 (4), (2017).
- Fabrice MAVIER, Louise LEMESRE, Vincent RAT, Marguerite BIENIA, Martine LEJEUNE, Jean-François COUDERT, Pulsed arc plasma jet synchronized with drop-on-demand dispenser, Journal of Physics Conference Series, volume 825, (2017).

BY-NC-ND

Références bibliographiques

1 : S. SIEGMAN, C. ABERT, 100 years of thermal spray: about the inventor Max Ulrich Schoop, Surfaces & Coatings Technologies, volume 220, pp. 3-13, (2013).

2 : C. ABERT, Thermisches Spritzen 100 Jahre M.U. Schoop, Association suisse pour la technique du soudage SVSXASS, (2009).

3 : M.U. SCHOOP, Verfahren zum Herstellen dichter, metallischer Überzüge, Patent-Nr. 258505, DE, (1909).

4 : M.U. SCHOOP, Verfahren zur Herstellung von dichten metallischen Schichten, Patent-Nr. 49278, CH, (1909).

5 : G. GIANNINI, A DUCATI, Plasma stream apparatus and method, US Patent 2 922 869, (1960).

6 : R.M. GAGE, O.H. NESTOR, D.M. YENNI, Collimated Electric Arc Powder Deposition Process, U.S. Patent 3 016 477, (1962).

7 : J.G. SKIFSTAD, Summary of Published Literature Concerned with Electric Arc Phenomena Pertinent to Plasma Jet Devices, Jet Propulsion Center, Purdue University, (1962).

8 : A. RAVA, High Temperature Torch, US Patent 2 011 873, (1935).

9 : H. GERDIEN, A. LOTZ, Wiss. Veroffentlichungen Siemenswerk 2, 489, (1922).

10 : R.R. JOHN, W.L. BADE, Journal of the American Rocket Society, J4 31, (1961).

11 : E. BOUYER, F. GITZHOFER, M.I. BOULOS, Suspension plasma spraying of hydroxyapatite, Proceeding of the 12th International Symposium on Plasma Chemistry, University of Minnesota, Minneapolis, volume 2, pp. 865-870, (1995).

12 : J. BOER, W. BURCKHARDT, Nanosize powders prepared by flame pyrolysis, Key Engineering Materials, Trans Tech Publications, Switzerland, volume 132-136, pp.153-156, (1997).

13 : J. KARTHIKEYAN, C.C. BERNDT, J. TIKKANEN, J.Y. WANG, A.H. KING, H. HERMAN, Nanomaterial Powders and Deposits Prepared by Flame Spray Processing of Liquid Precursors, Nanostructured Materials, volume 8 (1), pp. 61-74, 1997.

14 : M. R. DORFMAN, A. SHARMA, Challenges and Strategies for Growth of Thermal Spray Markets : The Six-Pillar Plan, Journal of Thermal Spray Technology, volume 22 (5), pp. 559-563, (2013).

15 : G. MATER, B. SAVARY, Projection thermique : état des lieux en 2012, Hygiène et sécurité du travail, n° 236, NT 18, pp. 54-58, (2014).

16 : A. PRONER, Revêtements par projection thermique, Techniques de l'Ingénieur, M1645 version 2, (1999).

17 : L. PAWLOWSKI, Dépôts physiques, Techniques, microstructures et propriétés, PPUR presses polytechniques, 305 pages, (2003).

18 : R. B. HEIMANN, Plasma Spray Coating Principles and Applications, 2e édition, Wiley-VCH, 354 pages, (2008).

BY-NC-ND

19 : A. LOHIA, G. SHIVAKUMAR, M. RAMAKRISHNA, S.V. SOSHI, Deposition of Nanocomposite Coatings Employing a Hybrid APS+SPPS Technique, Journal of Thermal Spray Technology, volume 23 (7), pp. 1054-1064 , (2014).

20 : A. RAVAUX, Étude de dépôts composites multi-échelle élaborés par projection plasma pour applications tribologiques à hautes températures, Thèse de doctorat, Université de Limoges, (2014).

21 : P. FAUCHAIS, Dépôts céramiques par PVD ou CVD assistées ou par projection plasma, Techniques de l'ingénieur, N4801, (2013).

22 : P. FAUCHAIS, G. MONTAVON, R. S. LIMA, B. R. MARPLE, Engineering a new class of thermal spray nano-based microstructures from agglomerated nanostructured particles, suspensions and solutions: an invited review, Journal of Physics D: Applied Physics, volume 44, (2011).

23 : Compagnie Oerlikon, Atmospheric Plasma Spray Solutions, Issue 5, (2014).

24 : S. SAMPATH, Thermal Spray Applications in Electronics and Sensors: Past, Present, and Future, Journal of Thermal Spray Technology, volume 19 (5), (2015).

25 : P. PAUCHAIS, Current status and future directions of thermal spray coatings and techniques, In Future Development of Thermal Spray Coatings, 1ere édition, N. Espallargas, Woodhead Publishing, Chapitre 2, (2015).

26 : S. SAMPATH, H. HERMAN, R. GREENLAW, Method and apparatus for fine feature spray deposition, US pattern 6 576 861 B2, (2003).

27 : M. GINDRAT, H. M. HOHLE, K. NIESSEN, P. GUITTIENNE, D. GRANGE, C. HOLLENSTEIN, Plasma Spray-CVD: A New Thermal Spray Process to Produce Thin Films from Liquid or Gaseous Precursors, Journal of Thermal Spray Technology, volume 20 (4), pp. 882-887, (2011).

28 : R. S. LIMA, B. R. MARPLE, Thermal spray coatings engineered from nanostructured ceramic agglomerated powders for structural, thermal barrier and biomedical applications: a review, Thermal Spray Technologies, volume 16 (1), pp. 40-63, (2007).

29 : L. AJDELSZTAJN, A. ZUNIGA, B. JODOIN, E. J.. LAVERNIA, Cold-spray processing of a nanocrystalline Al–Cu–Mg–Fe–Ni alloy with Sc, Thermal Spray Technologies, volume 15 (2), pp. 184-190, (2006).

30 : ELSEVIER, Document search [en ligne], Scopus. Disponible sur : www.scopus.com, (consulté le 26.10.2016).

31 : R. ETCHART-SALAS, V. RAT, J.F. COUDERT, P. FAUCHAIS, N. CARON, K. WITTMAN, S. ALEXANDRE, Influence of Plasma Instabilities in Ceramic Suspension Plasma Spraying, Journal of Thermal Spray Technology, volume 16 (5), pp. 857-865, (2007).

32 : R. ETCHART-SALAS, Projection par plasma d'arc de particules submicroniques en suspension. Approche expérimentale et analytique des phénomènes impliqués dans la reproductibilité et la qualité des dépôts, Thèse de doctorat, Université de Limoges, pages 44 à 48, (2007).

33 : C.S. LEE, R.D. REITZ, Effect of liquid properties on the breakup mechanisms of high speed liquid drops, Atomization and Sprays, volume 11, pp. 1-19, (2001).

BY-NC-ND

34 : Y. P. CHYOU, E. PFENDER, Behavior of particles in thermal plasma flow, Plasma Chemistry and Plasma Processing, volume 9 (1), pp. 45–71, (1989).

35 : K. WITTMAN, Étude de l'élaboration de couches minces par projection plasma. Thèse de Doctorat d'Université, Limoges, Thèse de doctorat, Université de Limoges, (2001).

36 : E. MEILLOT, S. VINCENT, C. CARUYER, D DAMIANI, J. P. CALTAGIRONE, Modelling the interactions between a thermal plasma flow and a continuous liquid jet in a suspension spraying process, Journal of Physics D: Applied Physics, volume 46 (22), (2013).

37 : R. LAUCOURNET, C. PAGNOUX, T. CHARTIER, J. BAUMART, Coagulation method of aqueous concentrated alumina suspensions by thermal decomposition of hydroxyaluminum diacetate, Journal of the American Ceramic Society, volume 83 (11), pp. 2661-2667, (2000).

38 : E. BROUSS-PEREIRA, Elaboration par projection thermique d'éléments finement structurés d'un électrolyseur à haute température pour la production d'hydrogène : procédés, structures et caractéristiques, Thèse de doctorat, Université de Limoges, (2010).

39 : E. JORDAN, C. JIANG, M. GELL, The Solution Precursor Plasma Spray (SPPS) Process: A Review with Energy Considerations, Journal of Thermal Spray Technology, volume 24 (7), pp. 1153–1165, (2015).

40 : P. FAUCHAIS, M. VARDELLE, A. VARDELLE, and S. GOUTIER, What Do We Know, What are the Current Limitations of Suspension Plasma Spraying?, Journal of Thermal Spray Technology, volume 24 (7), pp. 1120-1129, (2015).

41 : J. FAZILLEAU, C. DELBOS, V. RAT, J.F. COUDERT, P. FAUCHAIS, B. PATEYRON, Phenomena involved in suspension plasma spraying part 1: Suspension injection and behavior, Plasma Chemistry and Plasma Processing, volume 26 (4), pp. 371-391, (2006).

42 : C. DELBOS, Contribution à la compréhension de l'injection par voie liquide de céramiques (Y.S.Z., Pérovskite,…) ou métaux (Ni,…) dans un plasma d'arc soufflé afin d'élaborer des dépôts finement structurés pour S.O.F.Cs, Thèse de doctorat, Université de Limoges, (2004).

43 : P. FAUCHAIS, A. JOULIA, S. GOUTIER, C. CHAZELAS, M. VARDELLE, A. VARDELLE, S. ROSIGNOL, Suspension and solution plasma spraying, Journal of Physics D: Applied Physics, volume 46 (22), (2013).

44 : F. GIRARD, E. MEILLOT, S. VINCENT, J. P. CALTAGIRONE, L. BIANCHI, Contributions to heat and mass transfer between a plasma jet and droplets in suspension plasma spraying, Surface and Coatings Technology, volume 268, pp. 278-283, 2015.

45 : B. PATEYRON, N. CALVE, L. PAWLOWSKI, Influence of water and ethanol on transport properties of the jets used in suspension plasma spraying, Surface and Coatings Technology, volume 220, pp. 257-260, (2013).

46 : N. SHARIFI, M. PUGH, C. MOREAU, A. DOLATABADI, Developing hydrophobic and superhydrophobic TiO_2 coatings by plasma spraying, Surface and Coatings Technology, volume 289, pp. 29-36, (2016).

47 : F. TARASI, M. MEDRAJ, A. DOLATABADI, J. OBERSTE-BERGHAUS, C. MOREAU, Amorphous and crystalline phase formation during suspension plasma spraying of the alumina-zirconia composite, Journal of the European Ceramic Society, volume 31 (15), pp. 2903-2913, (2011).

BY-NC-ND

48 : G. MAUER, Plasma spraying of efficient photoactive TiO_2 Coatings, Surface and Coatings Technology, volume 220, pp. 40-43, (2013).

49 : A. JOULIA, W. DUARTE, S. GOUTIER, M. VARDELLE, Tailoring the spray conditions for suspension plasma spraying, Journal of Thermal Spray Technology, volume 24 (1), pp. 24-29, (2015).

50 : B. W. ROBINSON, C. J. TIGHE, R. I. GRUAR, A. MILLS, I. P. PARKIN, A. K. TABECKI, H. L. DE VILLIERS LOVELOCK, J. A. DARR, Suspension plasma sprayed coatings using dilute hydrothermally produced titanium feedstocks for photocatalytic applications, Journal of Materials Chemistry A, volume 3, pp. 12680-12689, (2015).

51 : P. CARPIO, E. BANNIER, M. DOLORES, A. BORRELL, R. MORENO, E. SANCHEZ, Effect of particle size distribution of suspension feedstock on the microstructure and mechanical properties of suspension plasma spraying YSZ coatings, Surface and Coatings Technology, volume 268, pp. 293-297, (2015).

52 : P. SOKOLOWSKI, L. PAWLOWSKI, D. DIETRICH, T. LAMPKE, D. JECH, Advanced Microscopic Study of Suspension Plasma-Sprayed Zirconia Coatings with Different Microstructures, Journal of Thermal Spray Technology, volume 25 (1), pp. 94-104, (2016).

53 : L. PAWLOWSKI, Suspension and solution thermal spray coatings, Surface and Coatings Technology, volume 203, pp. 2807-2829, (2009).

54 : B. BERNARD, L. BIANCHI, A. MALIE, A. JOULIA, B. REMY, Columnar suspension plasma sprayed coating microstructural control for thermal barrier coating application, Journal of the European Ceramic Society, volume 36 (4), pp. 1081-1089, (2016).

55 : ALFA AESAR [en ligne], Alfa Aesar. Disponible sur : www. alfa.com, (consulté le 01.12.2016).

56 : S. BASU, B. M. CETEGEN, Modeling of thermo-physical processes in liquid ceramic precursor droplets injected into a plasma jet, International Journal of Heat and Mass Transfer, volume 50 (17-18), pp. 3278–3290, (2007).

57 : R. TUMMALA, R. K. GUDURU, P. S. MOHANTY, Solution precursor plasma deposition of nanostructured ZnO coatings, Materials Research Bulletin, volume 46 (8), (2011).

58 : R. TUMMALA, R. K. GUDURU, P. S. MOHANTY, Solution precursor plasma deposition of nanostructured CdS thin films, Materials Research Bulletin, volume 47 (3), pp. 700-707, (2012).

59 : R. DOM, G. SIVAKUMAR, N. Y. HEBALKAR, S. V. JOSHI, P. H. BORSE, Deposition of Nanostructured Photocatalytic Zinc Ferrite Films Using Solution Precursor Plasma Spraying, Materials Research Bulletin, volume 47 (3), pp. 562-570, (2012).

60 : G. BERTOLISSI, C. CHAZELAS, G. BOLELLI, L. LUSVARGHI, M. VARDELLE, A. VARDELLE, Engineering the Microstructure of Solution Precursor Plasma-Sprayed Coatings, Journal of Thermal Spray Technology, volume 21 (6), (2012).

61 : C. LI, S. LIU, Y. ZHANG, C. LI, Characterization of the Microstructure and Electrochemical Behavior of $Sm_{0.7}Sr_{0.3}Co_{3-\delta}$ Cathode Deposited by Solution Precursor Plasma Spraying, International Journal of Hydrogen Energy, volume 37 (17), pp. 13097-13102, (2012).

BY-NC-ND

62 : R. CANDIDATO, P. SOKOLOWSKI, L. PAWLOWSKI, A. DENOIRJEAN, Preliminary study of hydroxyapatite coatings synthesis using solution precursor plasma spraying, Surface and Coatings Technology, volume 277 (15), pp. 242-250, (2015).

63 : G. SHIVAKUMAR, M. RAMAKRISHNA, R. O. DUSANE, S. V. JOSHI, Effect of SPPS Process Parameters on In-Flight Particle Generation and Splat Formation to Achieve Pure α-Al_2O_3 Coatings, Journal of Thermal Spray Technology, volume 24 (7), pp. 1221-1234, (2015).

64 : Y. CAI, T. W. COYLE, G. AZIMI, J. MOSTAGHIMI, Superhydrophobic Ceramic Coatings by Solution Precursor Plasma Spray, Scientific Reports, volume 6, référence 24670, (2016).

65 : T. BHATIA, A. OZTURK, L. XIE, E. H. JORDAN, B. M. CETEGEN, M. GELL, X. MA, N. PADTURE, Mechanisms of ceramic coating deposition in solution-precursor plasma spray, Journal of Materials Research, volume 17 (9), pp. 2363-2372, (2002).

66 : D. CHEN, E. H. JORDAN, M. GELL, The Solution Precursor Plasma Spray Coatings: Influence of Solvent Type, Plasma Chemistry and Plasma Processing, volume 30 (1), pp. 111-119, (2010).

67 : C. K. MUOTO, E. H. JORDAN, M. GELL, M. AINDOW, Identification of Desirable Precursor Properties for Solution Precursor Plasma Spray, Journal of Thermal Spray Technology, volume 20 (4), pp. 802-816, (2011).

68 : X. Q. MA, T. D. XIAO, J. ROTH, L. D. XIE, E. H. JORDAN, N. P. PADTURE, M. GELL, Thick Thermal Barrier Coatings with Controlled Microstructures Using Solution Precursor Plasma Spray Process, , Thermal Spray : Advances in Technology and Applications (ASM International), pp. 1103-1109 (7), (2004).

69 : D. CHEN, M. GELL, E. H. JORDAN, E. CAO, X. MA, Thermal Stability of Air Plasma Spray and Solution Precursor Plasma Spray Thermal Barrier Coatings, Journal of the American Ceramic Society, volume 90 (10), pp. 3160-3166, (2007).

70 : P. MICHAUX, G. MONTAVON, A. GRIMAUD, A. DENOIRJEAN, P. FAUCHAIS, Elaboration of Porous NiO/8YSZ Layers by Several SPS and SPPS Routes, Journal of Thermal Spray Technology, volume 19 (1), pp. 317-327, (2010).

71 : A. JOULIA, G. BOLELLI, E. GUALTIERI, L. LUSVARGHI, S. VALERI, M. VARDELLE, S. ROSSIGNOL, A. VARDELLE, Comparing the deposition mechanisms in suspension plasma spray (SPS) and solution precursor plasma spray (SPPS) deposition of yttria-stabilised zirconia (YSZ), Journal of the European Ceramic Society, volume 34 (15), pp. 3925-3940, (2014).

72 : L. DU, T. W. COYLE, K. CHIEN, L. PERSHIN, T. LI, M. GOLOZAR, Titanium Dioxide Coating Prepared by Use of a Suspension-Solution Plasma-Spray Process, Journal of Thermal Spray Technology, volume 24 (6), pp. 915-924, (2015).

73 : M. I. BOULOS, P. FAUCHAIS, E. PFENDER, Thermal Plasmas: Fundamentals and Applications, volume 1, Plenum Publishing Co, 452 pages , (1994).

74 : S. VACQUIE, *L'arc électrique*, 1ere edition, éditions Eyrolles, 312 pages, (2000).

75 : I. LANGMUIR, Oscillations in ionized gases, Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, volume 14 (18), (1928).

76 : CRC Handbook of Chemistry and Physics, 92e édition, (2012).

BY-NC-ND

77 : E. PFENDER, Electric arcs and arc gas heaters, In Gaseous electronics, volume 1, Editions New York: Academic Press, Chapitre 5, pp. 291-398, (1978).

78 : D. RIGOT, Contribution à l'étude de l'érosion des électrodes de torches à plasma d'arc pour la projection par suivi en ligne des signaux de tension et de son, Thèse de doctorat, Université de Limoges (2003).

79 : V.RAT, F. MAVIER, J. F. COUDERT, Electric Arc Fluctuations in DC Plasma Spray Torch, Plasma Chemistry and Plasma Processing, volume 37 (3), pp. 549–580, (2017).

80 : Z. DUAN, J. HEBERLEIN, Arc instabilities in a plasma spray torch, Journal of Thermal Spray Technology, volume 11 (1), pp. 44-51, (2002).

81 : J. F. COUDERT, V. RAT, D. RIGOT, Influence of Helmholtz oscillations on arc voltage fluctuations in a dc plasma spraying torch, Journal of Physics D: Applied Physics, volume 40 (23), pp. 7357-7366, (2007).

82 : J. F. COUDERT, V. RAT, Influence of configuration and operating conditions on the electric arc instabilities of a plasma spray torch : role of acoustic resonance, Journal of Physics D: Applied Physics, volume 41 (20), pp. 205208, (2008).

83 : V. RAT, J. F. COUDERT, Pressure and arc voltage coupling in dc plasma torches: Identification and extraction of oscillation modes, Journal of Applied Physics, volume 108 (4), pp. 043304, (2010).

84 : J. KROWKA, V. RAT, J. F. COUDERT, Resonant mode for a dc plasma spray torch by means of pressure–voltage coupling: application to synchronized liquid injection, Journal of Physics D: Applied Physics, volume 46 (22), pp. 224018, (2013).

85 : J. KROWKA, V. RAT, J. F. COUDERT, Investigation and control of dc arc jet instabilities to obtain a self-sustained pulsed laminar arc jet, Journal of Physics D: Applied Physics, volume 46 (50), pp. 505206, (2013).

86 : J. KROWKA, V. RAT, S. GOUTIER, J. F. COUDERT, Suspension phased injection in pulsed arc jet for coating elaboration, Journal of Thermal Spray Technology, volume 23, pp. 786-794, (2014).

87 : V. RAT, J. KROWKA, J. F. COUDERT, Enthalpy modulation of a laminar pulsed nitrogen arc jet: time-resolved diagnostics and model, Plasma Sources Science and Technology, volume 24 (4), (2015).

88 : V. RAT, J. F. COUDERT, Theoretical and experimental investigations of the coupling of time-dependent parameters in a blown arc plasma torch, Journal of Physics D: Applied Physics, volume 49 (6), pp. 065203, (2016).

89 : V. RAT, J. F. COUDERT, Analytical interpretation of arc instabilities in a DC plasma spray torch: the role of pressure, Journal of Physics D: Applied Physics, volume 49 (23), (2016).

90 : S. GHORUI, M. VYSOHLID, J. V. R. HEBERLEIN, E. PFENDER, Probing instabilities in arc plasma devices using binary gas mixtures, Physical Review E, volume 76 (1), (2007).

91 : J. F. COUDERT, M. P. PLANCHE, P. FAUCHAIS, Characterization of d.c. plasma torch voltage fluctuations, Plasma Chemistry and Plasma Processing, volume 16 (1), pp. S211–S227, (1995).

BY-NC-ND

92 : J. KROWKA, Étude des modes de résonance d'une torche à plasma d'arc associée à une injection synchrone pour la réalisation de dépôts par voie liquide, Thèse de Doctorat, Université de Limoges, (2014).

93 : C. MOREAU, Advanced particle diagnostics for controlling plasma spray process, in Sensors and Control, Proceeding ASM International, Materials Park, (2004).

94 : E. H. JORDAN, C. JIANG, J. ROTH, M. GELL, Low Thermal Conductivity Yttria-Stabilized Zirconia Thermal Barrier Coatings Using the Solution Precursor Plasma Spray Process, Journal of Thermal Spray Technology, volume 23 (5), pp. 849-859, (2014).

95 : A. KILLINGER, R. GADOW, G. MAUER, A. GUIGNARD, R. VAßEN, D. STOVER, Review of New Developments in Suspension and Solution Precursor, Thermal Spray Processes, Journal of Thermal Spray Technology, volume (20), (2011).

96 : E. PFENDER, J. FINCKE, R. SPORES, Entrainment of cold gas into thermal plasma jets, Plasma Chemistry and Plasma Processing, volume 11 (4), pp. 529-543, (1991).

97 : H. NISHIYAMA, Magnetic control of homogeneous and dust-laden plasma jets, Pure and Applied Chemistry, volume 71, pp. 1899-1907, (2009).

98 : V. RAT, J. F. COUDERT, Acoustic stabilization of electric arc instabilities in non-transferred plasma torches, Applied Physics Letters, volume 96, pp. 101503, (2010).

99 : V RAT J. F. COUDERT, Plasma torch and method for stabilizing a plasma torch, US Patent 20120298631, (2009).

100 : K. LANDES, Plasma spray apparatus for spraying powdery or gaseous material, US Patent 5 225 652, (1993).

101 : D. A. ROSS, Plasma torch with axial reactant feed, US Patent 5 008 511, (1991).

102 : OERLIKON, Solutions Flash, Produce excellent quality PWA 257 high-energy plasma sprayed carbide coatings with TriplexPro-210, SF-0006.2 – October 2014 [en ligne], Oerlikon metcon, www.oerlikon.com, (consulté le 01.12.16).

103 : METTECH, Fiche technique Axial III Spray System - Advanced Coating Solutions [en ligne], Mettech. Disponible sur : www.mettech.com, (consulté le 01.12.16).

104 : J. KROWKA, V. RAT, J. F. COUDERT, Resonant mode for a dc plasma spray torch by means of pressure–voltage coupling: application to synchronized liquid injection, Journal of Physics D: Applied Physics, volume 46 (22), (2013).

105 : J. KROWKA, V. RAT, J. F. COUDERT, Investigation and control of dc arc jet instabilities to obtain a self-sustained pulsed laminar arc jet, Journal of Physics D: Applied Physics, volume 46 (50), (2013).

106 : V. RAT, J. KROWKA, J. F. COUDERT, Enthalpy modulation of a laminar pulsed nitrogen arc jet: time-resolved diagnostics and model, Plasma Sources Science and Technology, volume 24 (4), (2015).

107 : A. F. KANTA, G. MONTAVON, M. P. PLANCHE, C. CODDET, Plasma spray process on-line control by artificial intelligence methodology, Advanced Engineering Materials, volume 9, pp.105-113, (2007).

BY-NC-ND

108 : T. LIU, M. P. PLANCHE, A. F. KANTA, S. DENG, G. MONTAVON, K. DENG, Z. M. REN, Plasma Spray Process Operating Parameters Optimization Based on Artificial Intelligence, Plasma Chemistry and Plasma Processing, volume 33 (5), pp. 1025-1041, (2013).

109 : J. KARTHIKEYAN, C. C. BERNDT, J. TIKKANEN, J. Y. WANG, A. H. KING, H. HERMAN, Nanomaterial powders and deposits prepared by flame spray processing of liquid precursors, Nanostructured Materials 8, pp. 61-74, (1997).

110 : L. XIE, A. OZTURK, E. H. JORDAN, N. P. PADTURE, B. M. CETEGEN, D. T. XIAO, M. GELL, Processing parameter effects on solution precursor plasma spray process spray patterns, Surface and Coatings Technology, volume 183 (1), pp. 51-61, (2004).

111 : S. A. ESFARJANI, A. DOLATABADI, Simulation of two-phase flow in an effervescent atomizer for suspension plasma spray, Surface and Coatings Technology, volume 203, (2009).

112 : A. KILLINGER, M. KUHN, R. GADOW, High velocity suspension flame spraying (HVSFS), a new approach for spraying nanoparticles with hypersonic speed, Surface and Coatings Technology, volume 201, (2006).

113 : J. OBERSTE BERGHAUS, S. BOUARICHA, J. G. LEGOUX, C. MOREAU, Injection Conditions and In-Flight Particle States in Suspension Plasma Spraying of Alumina and Zirconia Nano-Ceramics, ITSC, (2005).

114 : P. BLAZDELL, S. KURODA, Plasma spraying of submicron ceramic suspensions using a continuous ink jet printer, Surface and Coatings Technology, volume 123 (2-3), pp. 239-246, (2000).

115 : O. MARCHAND, L. GIRADOT, M. P. PLANCHE, P. BERTRAND, Y. BAILLY, G. BERTRAND, An insight into suspension plasma spray: Injection of the suspension and its interaction with the plasma flow, Journal of Thermal Spray Technology, volume 20 (6), pp. 1310-1320, (2011).

116 : P. FAUCHAIS, V. RAT, J. F. COUDERT, R. ETCHART-SALAS, G. MONTAVON, Operating parameters for suspension and solution plasma-spray coatings, Surface and Coatings Technology, volume 202, pp. 4309-4317, (2008).

117 : P. FAUCHAIS, G. MONTAVON, : Latest Developments in Suspension and Liquid Precursor Thermal Spraying, Journal of Thermal Spray Technology, volume 19 (1-2), pp. 226–239, (2010).

118 : N. ASHGRIZ, Handbook of Atomization and Sprays, Theory and Applications, Springer, 951 pages, (2011).

119 : A. VARDELLE, P. FAUCHAIS, B. DUSSOUBS, N. J. THEMELIS, Heat generation and particle injection in a thermal plasma torch, Plasma Chemistry and Plasma Processing, volume 18 (4), pp. 551–574, (1998).

120 : F. LADRU, H. REYMANN, M. MENSING, S. ZIMMERMANN, J. FISCHER, Tailoring of YSZ powders to meet fixed process windows, parameters and properties for land based turbine applications, Proceedings of International Thermal Spray Conference, Seattle, USA, 15-18 May 2006, (Ed.) B. R. Marple, M. M. Hyland et al, (Pub.) ASM International, Ohio, USA, (2006).

121 : M. JADIDI, S. MOGHTADERNEJAD, A. DOLATABADI, Penetration and breakup of liquid jet in transverse free air jet with application in suspension-solution thermal sprays, Materials and Design, volume 110, pp. 425-435, (2016).

BY-NC-ND

122 : D. B. BOGY, F. E. TALKE, Experimental and Theoretical Study of Wave Propagation Phenomena in Drop-on-Demand Ink Jet Devices, IBM Journal of Research and Development, volume 28 (3), pp. 314, (1984).

123 : J. KROWKA, V. RAT, S. GOUTIER, J. F. COUDERT, Synchronization of Suspension Plasma Spray Injection with the Arc Fluctuations, Journal of Thermal Spray Technology, volume 23 (5), pp. 786-794, (2014).

124 : K. NAKATA, A FUJISHIMA, TiO_2 photocatalysis: Design and applications, Journal of Photochemistry and Photobiology C Photochemistry Reviews, volume 13 (3), pp. 169-189, (2012).

125 : L. PAWLOWSKI, The Relationship Between Structure and Dielectric Properties in Plasma-Sprayed Alumina Coatings, Surface and Coatings Technology, volume 35, pp. 285-298, (1988).

126 : C. J. LI, G. J. YANG, A. OHMORI, Relationship Between Particle Erosion and Lamellar Microstructure for Plasma- Sprayed Alumina Coatings, Wear, volume 260 (2), pp. 1166-1172, (2006).

127 : C. C. STAHR, S. SAARO, L. M. BERGER, J. DUBSKY, K. NEUFUSS, M. HERRMANN, Dependence of the Stabilization of α-Alumina on the Spray Process, Journal of Thermal Spray Technology, volume 16 (5-6), pp. 822-830, (2007).

128 : A. W. WEMER, Carbide, Nitride and Boride Materials Synthesis and Processing, Chapman & Hall, UK, 671 pages, (1997).

129 : H. O. PIERSON, Handbook of Refractory Carbides and Nitrides, Noyes Publications, USA, pp. 237-239, (1996).

130 : S. NAKAMURA, The Roles of Structural Imperfections in InGaN-Based Blue Light-Emitting Diodes and Laser Diodes, Science, volume 281 (5379), pp. 956-961, (1998).

131 : S. L. CHUNG, W. L. YU, C. N. LIN, A self-propagating high-temperature synthesis method for synthesis of AlN powder, Journal of Materials Research, volume 14, pp. 1928-1933, (1999).

132 : T. SHIRAKAMI, K. URABE, H. NAKANO, T. MEGURO, K. KOMEYA, N. H. KIM, Microstructural Evolution during Sintering of Aluminum Nitride Ceramics Doped with Alumina and Yttria, Journal of the American Ceramic Society, volume 84 (3), pp. 631-635, (2001).

133 : S. WINSZTAL, B. WNUK, H. MAJEWSKA-MINOR, T. NIEMYSKI, Aluminium nitride thin films and their properties, Thin Solid Films, volume 32 (2), pp. 251-254, (1976).

134 : V. MORTET, A. VASIN, P. Y. JOUAN, O. ELMAZRIA, M. A. DJOUADI, Aluminium nitride films deposition by reactive triode sputtering for surface acoustic wave device applications, Surface and Coatings Technology, volume 176 (1), pp. 88-92, (2003).

135 : T. BHATIA, K. CHATTOPADYAY, V. JAYARAM, Effect of liquid precursor pyrolysis on phase selection in the MgO-$MgAl_2O_4$ system, Material Science and Engineering pp. 930-937, (1997).

136 : R. K. PATI, P. PRAMANIK, Low-Temperature Chemical Synthesis of Nanocrystalline $MgAl_2O_4$ Spinel Powder, Journal of the American Ceramic Society, volume 83 (7), pp. 1822-1824, (2000).

BY-NC-ND

137 : J. A. SILLERO, D. ORTEGA, E. MUNOZ-SERRANO, E. CASADO, An expérimental study of thoriated tungsten cathodes operating at different current intensities in an atmospheric-pressure plasma torche, Journal of Physics D: Applied Physics, IOP Publishing, volume 43 (18), (2010).

138 : Dimatix Technical Support SL-128 AA, PDS00008 Rev. 08. Disponible sur : www.fujifilmusa.com, (2015).

139 : Microfab Technologies, Ink-Jet Microdispensing Basic-Setup. Disponible sur : www.microfab.com, (2012).

140 : H. WIJSHOFF, Structure- and fluid-dynamics in piezo inkjet printheads, Thèse de Doctorat, University of Twente, (2008).

141 : Microfab Technologies, Satellites ocurence and approaches to eliminiate them. Disponible sur : www.microfab.com, (2007).

142 : Microfab Technologies, Fluid Properties Effects on Onk-Jet Device Performance, Technote 99-02. Disponible sur : www.microfab.com, (1999).

143 : J. E. FROMM, Numerical calculation of the fluid dynamics of drop-on-demand jets, IBM Journal of Research and Development, volume 28 (3), pp. 322-333, (1984).

144 : N. REIS, B. DERBY, Materials Research Society Symposium Proceedings, volume 625, pp. 117-122, (2000).

145 : K. A. M. SEERDEN, N. REIS, J. R. G. EVANS, P. S. GRANT, J. W. HALLORAN, B. DERBY, Ink-Jet Printing of Wax-Based Alumina Suspensions, Journal of the American Ceramic Society, volume 84 (11), pp. 2514-2520, (2001).

146 : J. F. DIJKSMAN, Hydrodynamics of Small Tubular Pumps, Journal of Fluid Mechanics, volume 139, pp. 173-191, (1984).

147 : D. B. WALLACE, A Method of Characteristics Model of a Drop-On-Demand Ink-Jet Device Using an Integral Method Drop Formation Model, ASME publication, SPIE Conference on Micromachining and Microfabrication, (1989).

148 : Microfab Technologies, Drive Waveform Effects on Ink-Jet Device Performance, Technote 99-03. Disponible sur : www.microfab.com, (1999).

149 : V. RAT, J. F. COUDERT, Improvement of Plasma Spray Torch Stability by Controlling Pressure and Voltage Dynamic Coupling, Journal of Thermal Spray Technology, volume 20 (1), pp. 28–38 (2010).

150 : A. KAMINSKA, M. DUDECK, Fluctuations de l'arc et du jet de plasma liées au mouvement du pied d'arc dans des plasmatrons, Journal de Physique III France, volume 5 (12), pp. 2043-2057, (1995).

151 : R. PAUVIT, C. DE IZARRA, O. VALLEE, Réfraction des ondes sonores émises par une torche à plasma, Journal de Physique III France, volume 5 (7), pp. 1561-1570, (1997).

152 : F. ZOUBIAN, F. MAVIER, V. RAT, Influence de la modulation du courant sur la stabilité d'une torche de projection plasma fonctionnant en mode pulsé, XIIIème Colloque sur les Arcs Electriques, Nancy, (2017).

BY-NC-ND

153 : J. F. COUDERT, M. P. PLANCHE, P. FAUCHAIS, Velocity Measurement of dc Plasma Jets Based on Arc Root Fluctuations, Plasma Chemistry and Plasma Processing, volume 15 (1), (1995).

154 : M. P. PLANCHE, J. F. COUDERT, P. FAUCHAIS, Velocity Measurements for Arc Jets Produced by a DC Plasma Spray Torch, Plasma Chemistry and Plasma Processing, volume 18 (2), (1998).

155 : J. MAX, Méthodes et techniques de traitement du signal et applications aux mesures physiques, tome 1, éditions Masson & Cie, (1972).

156 : P. SOKOLOWSKI, L. ŁATKA, L. PAWLOWSKI, B. NAIT-ALI, Characterization of microstructure and thermal properties of YCSZ coatings obtained by suspension plasma spraying. Surface & Coatings Technology, volume 268, pp. 147-152, (2015).

157 : S. V. JOSHI, G. SHIVUKAMAR, T. RAGHUVEER, O. DUSANE, Hybrid Plasma-Sprayed Thermal Barrier Coatings Using Powder and Solution Precursor Feedstock, Journal of Thermal Spray Technology, volume 23 (4), pp. 616-624, (2014).

158 : G. SHIVAKUMAR, R. O. DUSANE, S. V. JOSHI, A novel approach to process phase pure α-Al_2O_3 coatings by solution precursor plasma spraying, Journal of the European Ceramic Society, volume 33 (13-14), pp. 2823-2829, (2013).

159 : W. KERN, D. A. PUOTINEN, Cleaning solutions based on hydrogen peroxide for use in silicon semiconductor technology, RCA review, volume 31, pp. 187-206, (1970).

160 : F. ZOUBIAN, Couches minces d'oxynitrure de tantale déposé par pulvérisation réactive. Étude du système Ta-Ar-O_2-N_2 et caractérisation des films, Thèse de doctorat, Université Blaise Pascal – Clermont-Ferrand II, (2013).

161 : O. P. SOLONENKO, Thermal plasma torches and technologies, volume 1, éditions Cambridge International Science, 365 pages, (2003).

162 : S. KIRNER, J. SCHEIN, G. FORSTER, Investigation of a pulsed current wire arc spray process, Proceeding ITSC (2013).

163 : M. F. ZHUKOV, I. M. ZASYPKIN, Thermal Plasma Torches: Design, Characteristics, Applications, éditions Cambridge International Science, 596 pages, (2007).

164 : O.TINGAUD, Elaboration de dépôts à gradients de propriétés par projection plasma de suspension de particules submicroniques, Thèse de doctorat, Université de Limoges, (2008).

165 : H. S. CARSLAW, J. C. JAEGER, Conduction of Heat in Solids, éditions Oxford Science, 2e edition, 520 pages, (1959).

166 : M. P. PLANCHE, Contribution à l'étude des fluctuations dans une torche à plasma. Application à la dynamique de l'arc et aux mesures de vitesse d'écoulement, Thèse de doctorat, Université de Limoges, (1995).

167 : C. O. LAUX, C. H. Kruger, Arrays of radiative transition probabilities for the N2 first and second positive, no beta and gamma, N^{+2} first negative, and O_2 Schumann-Runge band systems, Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, volume 48 (1), pp. 9-24, (1992).

168 : ELSEVIER, Calculate density and viscosity of glycerol/water mixtures [en ligne], University of Reading. Disponible sur : www.met.reading.ac.uk/~sws04cdw/viscosity_calc.html, (consulté le 04.04.2016).

BY-NC-ND

169 : J. FAZILLEAU, Contribution à la compréhension des phénomènes impliqués dans la réalisation de dépôts finement structurés d'oxydes par projection de suspensions par plasma, Thèse de Doctorat, Université de Limoges, (2003).

170 : C. AINSLEY, N. REIS, B. DERBY, Freeform fabrication by controlled droplet deposition of powder filled melts, Journal of materials science, volume 37, pp. 3155-3161, (2002).

171 : F. MAVIER, V. RAT, J. F. COUDERT, Influence of Time-Modulation of Applied Current on Arc Stability in DC Pulsed Plasma Spray Torch, IEEE Transactions on Plasma Science, volume 45 (4), (2017).

172 : F. MAVIER, V. RAT, M. BIENIA, M. LEJEUNE, J. F. COUDERT, Suspension and precursor plasma spraying by means of synchronous injection in a pulsed arc plasma, Surface & Coatings Technology, volume 318, pp. 18-27, (2017).

173 : G. HERZBERG, Molecular Spectra and Molecular Structure I. Spectra of Diatomic Molecules, éditions Van Nostrand Reinhold New York, 520 pages, (1950).

174 : R. A. SPURR, H. MYERS, Quantitative Analysis of Anatase-Rutile Mixtures with an X-Ray Diffractometer, Analytical Chemistry, volume 29 (5), pp. 760-762, (1957).

175 : B. PATEYRON, G. DELLUC, N. CALVE, T&TWinner la chimie et les propriétés de transports en ligne dans l'intervalle de 300 K à 20 000 K, Mécanique & Industries, volume 6, pp. 651-654, (2005).

176 : W. E. RANZ, W. R. MARSHALL, Evaporation from Drops, Chemical Engineering Progress, volume 48, pp. 141-146, (1952).

177 : A. R. CARR, R. E. TOWNSEND, L. BADGER, Vapor Pressures of Glycerol-Water and Glycerol-Water-Sodium Chloride Systems, Industrial & Engineering Chemistry Research, volume 17 (6), pp. 643-646, (1925).

178 : NIST Atomic Spectra Database Lines Form [en ligne]. Disponible sur : https://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html, (consulté en août 2017).

179 : R. W. B. PEARSE, A. G. GAYDON, The identification of molecular spectra, 4e éditions, éditions SPRINGER US, 416 pages, (1950).

180 : K. SHIMIZU, The identification of molecular spectro, chapitre : Indoor Air Control by Microplasma, [en ligne]. Disponible sur : http://www.intechopen.com/books/advanced-air-pollution.

181 : B. R. Strohmeier, Magnesium Aluminate ($MgAl_2O_4$) by XPS, Surface Science Spectra, volume 3, (1994).

182 : F. MAVIER, L. LEMESRE, V. RAT, M. BIENIA, M. LEJEUNE, J. F. COUDERT, Pulsed arc plasma jet synchronized with drop-on-demand dispenser, Journal of Physics Conference Series, volume 825, (2017).

183 : K. VanEvery, M. J. M. KRANE, R. W. TRICE, H. WANG, W. PORTER, M. BESSER, D. SORDELET, J. ILAVSKY, J. ALMER, Column Formation in Suspension Plasma-Sprayed Coatings and Resultant Thermal Properties, Journal of Thermal Spray Technology, volume 20 (4), pp. 817-828, (2011).

BY-NC-ND

184 : Y. GAZAL, Étude de la croissance de couches minces de TiO_2 et TiO_2 / SiO_2 par torche plasma micro-ondes à la pression atmosphérique, Thèse de doctorat, Université de Limoges, (2015).

185 : N. PENTYLA, R. K. GUDURU, E. M. SHNERPUNAS, P. S. MOHANTY, Synthesis of ultrafine single crystals and nanostructured coatings of indium oxide from solution precursor, Applied Surface Science, volume 257, pp. 6850-6857, (2011).

186 : L. XIE, D. CHEN, E. H. JORDAN, A. OZTURK, F. WU, X. MA, B. M. CETEGEN, M. GELL, Formation of Vertical Cracks in Solution-Precursor Plasma-Sprayed Thermal Barrier Coatings, Surface and Coatings Technology, volume 201 (3-4), pp. 1058-1064, (2006).

187 : Z. BOUCHKOUR, P. TRISTANT, E. THUNE, C. DUBLANCHE-TIXIER, C. JAOUL, R. GUINEBRETIERE, Aluminum nitride nano-dots prepared by plasma enhanced chemical vapor deposition on Si(111), Surface and Coatings Technology, volume 205 (2), pp. 586-591, (2011).

188 : D. SAMÉLOR, Amorphous Alumina Coatings: Processing, Structure and Remarkable Barrier Properties, Journal of Nanoscience and Nanotechnology, volume 11, pp. 1-5, (2011).

189 : Armelle VARDELLE et al., The 2016 Thermal Spray Roadmap, Journal of Thermal Spray Technology, volume 25 (8), pp. 1376-1440, (2016).

190 : C. WANG, H. C. CUI, W. W. Li, M. R. Liao, W. L. XIA, W. D. XIA, Production of a large area diffuse arc plasma with multiple cathode, Chinese Physics B, volume 26 (2), 2017.

191 : C. XIUQUAN, Y. DEPING, X. YONG, Y. JIN, M. JIANGUO, Influence of the Laminar Plasma Torch Construction on the Jet Characteristics, Plasma Science and Technology, volume 18 (7), (2016).

192 : N. SHARIFI, M. PUGH, C. MOREAU, A. DOLATABADI, Developing hydrophobic and superhydrophobic TiO_2 coatings by plasma spraying, Surface and Coatings Technology, volume 289, pp. 29-36, (2016).

193 : G. COUARRAZE, J. L. GROSSIORD, Initiation à la rhéologie, éditions TEC & DOC, 300 pages, (2008).

194 : E. WIRTH, F. GUITTENY, Thermogravimétrie, Techniques de l'Ingénieur, P1260 version 3, (2014).

195 : J. RUSTE, Microscopie électronique à balayage- Images, applications et développements, Techniques de l'Ingénieur, P866 version 2, (2014).

196 : Fogale Nanotech, Optical profilers general user's, manuel d'utilisation version 1.5.

197 : S. VALETTE, Techniques de caractérisation des céramiques, Techniques de l'Ingénieur, N4806 version 1, (2015).

198 : M. KARLÍK, B. JOUFFREY, Étude des métaux par microscopie électronique en transmission (MET) - Microscope, échantillons et diffraction, Techniques de l'Ingénieur, M4134 version 1, (2008).

199 : J. F. WATTS, J. WOLSTENHOLME, An introduction to surface analysis by XPS and AES, éditions WILEY, 226 pages, (2003).

200 : J. CHARPIN, B. RASNEUR, Mesure des surfaces spécifiques, Techniques de l'Ingénieur, P1045 version 1, (1982).

BY-NC-ND

201 : F. R. GILMORE, R. R. LAHER, P. J. ESPY, Franck-Condon Factors, r-Centroids, Electronic Transition Moments, and Einstein Coefficients for Many Nitrogen and Oxygen Band Systems, Journal of Physical and Chemical Reference Data, volume 21 (5), (1992).

202 : C. PARRIGER, D. H. PLEMMONS, J. O. HORNKOHL, J. W. L. LEWIS, Temperature measurements from first-negative N^{2+} spectra produced by laser-induced multiphoton ionization and optical breakdown of nitrogen, Applied Optics, volume 34 (18), (1995).

203 : C. O. LAUX, R. J. GESSMAN, C. H. KRUGER, F. ROUX, F. MICHAUD, and S. P. DAVIS, Rotational temperature measurements in air and nitrogen plasmas using the first negative system of N^{2+}, Journal of Physics D: Applied Physics, volume 43, 2010.

204 : P. J. BRUUGGEMAN, N. SADEGHI, D. C. SCHRAM, V. LINSS, Gas temperature determination from rotational lines in non-equilibrium plasmas: a review, Plasma Sources Science and Technology, volume 23, (2014).

205 : N. A. SANDERS, E. Pfender, Measurement of anode falls and anode heat transfer in atmospheric pressure high intensity arcs, Journal of Applied Physics, volume 55 (3), pp. 714-722, (1984).

BY-NC-ND

Procédé de projection plasma en mode pulsé associé à une injection jet d'encre synchronisée : Mise au point, étude des mécanismes en vol et élaboration de dépôts céramiques

Dans le domaine des dépôts réalisés par projection thermique, les dernières recherches ont permis de développer des dépôts nanostructures par projection de suspensions (SPS) ou de solutions de précurseurs (SPPS). L'injection de liquide est une technique prometteuse qui a le potentiel pour devenir industriellement viable. Cependant, un meilleur contrôle des interactions plasma/matériaux est nécessaire. En effet, les torches à courant continu mono-cathodes génèrent un plasma fortement fluctuant qui modifie les transferts thermiques et dynamiques vers les gouttelettes injectées, entraînant un traitement non-homogène de ces dernières. Cela influence directement les microstructures des dépôts obtenus et leurs propriétés. Des travaux antérieurs ont montrés les origines de ces instabilités. Une alternative à l'atténuation de ces instabilités est proposée : le renforcement et la modulation. L'ajustement des paramètres opératoires a permis d'obtenir un plasma pulsé laminaire avec modulation de ces propriétés. Une torche à courant continu modulé de faible puissance est utilisée avec de l'azote pur comme gaz plasmagène. Ce dispositif est synchronisé avec un système d'injection jet d'encre Drop-On-Demand pour reproduire les mêmes conditions d'interactions plasma / matériau pour chaque gouttelette injectée. Des solutions et des suspensions sont injectées pour réaliser des dépôts homogènes avec une microstructure contrôlée. Les objectifs de ces travaux sont d'abord de caractériser et de comprendre les transferts thermiques et dynamiques plasma / gouttelettes. Deuxièmement, de mettre en évidence l'influence de la synchronisation et des paramètres opératoires sur les dépôts obtenus.

Mots-clés : projection plasma de suspensions (SPS), projection plasma de solutions(SPPS), plasma d'arc pulsé, instabilités du plasma, injection jet d'encre.

Pulsed plasma spraying synchronized with an inkjet printhead: Development, in-flight process and elaboration of ceramic coatings

In the field of thermal spray coating processes, research has led to the development of nanostructured coatings by suspension plasma spraying (SPS) and precursor solution plasma spraying (SPPS). Liquid injection are promising techniques with the potential to become industrially viable. However, a better control of plasma/material interactions is necessary. Mono-electrode DC torches indeed generate strongly fluctuating plasma that modifies the thermal and dynamic transfers to the injected droplet, resulting in an inhomogeneous treatment of the latter. This directly influences the texture and microstructure of deposits and subsequently their properties. Previous works have shown the origins of these instabilities. As an alternative to instabilities attenuations, a new approach is proposed: the reinforcement and modulation of the instabilities. The adjustment of process parameters has allowed obtaining a pulsed laminar plasma with a modulation of its properties. A low powered home-made modulated DC torch is used and operates with pure nitrogen as plasma forming gas. This device is synchronized with a Drop-On-Demand injection system to reproduce the same conditions of plasma/material interactions for each injected droplet. Solutions and suspensions are injected to make homogeneous coatings with controlled microstructure. The objectives of this work are firstly to characterize and understand plasma / droplet heat and dynamics transfers. Secondly, to highlight the influence of the synchronization and operating parameters on the coatings obtained.

Keywords: suspension plasma spraying (SPS), solution precursor plasma spraying (SPPS), pulsed arc plasma, plasma instabilities, inkjet injection.

