

CCOgen 20101601

50376
1994
71

N° d'ordre : 1265

50376
1994
71

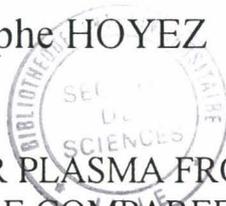
THESE

présentée à
L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE
UFR de Chimie

pour obtenir le grade de
DOCTEUR EN SCIENCES
spécialités : spectrochimie; molécules; solides; réactivités

par

Christophe HOYEZ



TRAITEMENT DE SURFACE PAR PLASMA FROID DIFFERE D'AZOTE:
CONTRIBUTION A L'ETUDE COMPAREE DE L'ADHESION
ET DES TAUX DE GREFFAGE,
REALISATION DE REACTEURS POUR L'INDUSTRIE AUTOMOBILE.

date de soutenance : 8 Février 1994

Directeur de thèse : O. DESSAUX

Membres du jury : Président : P. GOUDMAND
Rapporteurs : J. AMOUROUX
J. TERRISSE

Examineurs : G. LEGEAY
O. DESSAUX
J. GRIMBLOT
F. WALLART
B. MUTEL
D. BOURGOIS
J. LIENARD

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Physico-Chimie de l'Energétique et des Plasmas (LPCEP), dirigé par Madame le Professeur O. DESSAUX et au Laboratoire d'Essais et de Faisabilité sur l'Energie des rayonnements Micro-Ondes (LEFEMO), dirigé par Monsieur le Professeur P. GOUDMAND.

Je tiens à exprimer ma plus sincère reconnaissance à Madame le Professeur O. DESSAUX qui a dirigé ce travail et à Monsieur le Professeur P. GOUDMAND, qui m'ont apporté leurs précieux conseils et leur aide permanente depuis l'origine de cette étude.

Je prie la société REYDEL et tout particulièrement Monsieur J. LIENARD de bien vouloir accepter mes plus sincères remerciements pour la confiance et l'aide apportées.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à Monsieur J. AMOUROUX, Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris et à Monsieur J. TERRISSE, Professeur à l'Ecole d'Application des Hauts Polymères de Strasbourg, d'avoir accepté d'être rapporteurs du jury de thèse.

Je suis très reconnaissant à Monsieur le Professeur G. LEGEAY, à Monsieur le Professeur J. GRIMBLOT, à Monsieur le Professeur F. WALLART, à Mademoiselle B. MUTÉL et à Monsieur D. BOURGOIS, et d'avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse.

Je tiens également à exprimer ma reconnaissance à Mademoiselle B. MUTÉL, à Monsieur le Professeur J. GRIMBLOT, à Monsieur L. GENGEMBRE, à Monsieur C. DUPRET et à Monsieur P. SUPIOT, pour l'aide apportée durant ces travaux.

Mes remerciements vont également à tous mes collègues du Laboratoire et de REYDEL ainsi qu'à l'ANVAR, EDF et son réseau NOVELECT, à l'ADEME et à la Région Nord/Pas-de-Calais pour leur soutien financier.

*TRAITEMENT DE SURFACE
PAR PLASMA FROID DIFFERE D'AZOTE :
CONTRIBUTION A L'ETUDE COMPAREE DE
L'ADHESION ET DES TAUX DE GREFFAGE,
REALISATION DE REACTEURS POUR L'INDUSTRIE
AUTOMOBILE.*

TABLE DES MATIÈRES

TABLE DES MATIERES

	page
INTRODUCTION GENERALE	1
Chapitre I. DONNEES BIBLIOGRAPHIQUES	4
A. Traitement de surface en vue d'augmenter l'adhésion	4
B. Le plasma d'azote	7
C. Traitement du PE et PP par plasma froid différé d'azote (PFDA) ou d'azote et d'oxygène (PFDAO)	8
1) les paramètres du plasma	9
2) les paramètres liés au traitement du substrat par le plasma	9
D. Mécanismes de l'adhésion. Incidence sur l'adhésion d'un traitement de surface de polymère par plasma	10
1) la théorie mécanique	11
2) la théorie thermodynamique	11
3) la théorie de la diffusion	12
4) la théorie électrostatique	12
5) la théorie de l'adsorption	12
6) la théorie chimique	13
7) la théorie des couches de faibles cohésions	13
E. Réacteur de grands volumes	14
1) réacteur de 160 litres pour le traitement par PFDA	15
2) étude comparative et critique des réacteurs industriels	15
Chapitre II. INFLUENCE DE DIFFERENTS PARAMETRES DU PROCEDE PLASMA SUR LA FONCTIONNALISATION ET L'APTITUDE A L'ADHESION DU PP	17
A. Caractérisation spectroscopique des zones de traitement	17
B. Etude de la reproductibilité des forces de délaminage et des mesures XPS	20
1) délaminage	20
2) mesure XPS	23
C. Etude comparée du taux de greffage et de l'adhésion en zone ZI et PDL en fonction du temps de traitement et de la puissance incidente	26
1) étude du taux de greffage	26
2) étude de la force de délaminage	30
3) variations comparées de la force de délaminage et des taux de greffage en fonction du temps de traitement	34
4) variations comparées de la force de délaminage et du taux d'azote greffé en fonction de l'énergie	38
a) en position ZI	38

b) en position PDL	39
D. Influence de l'addition d'oxygène à puissance constante sur les valeurs maximales des forces de délaminage et sur les taux de greffage	44
1) étude de l'adhésion	44
2) étude du taux de greffage et de l'évolution de la nature des fonctions greffées	45
a) spectre de O_{1s}	46
b) spectre de C_{1s}	46
c) spectre de N_{1s}	46
d) conclusion	50
E. Influence du vieillissement	56
1) étude de l'adhésion	56
2) étude du taux de greffage	57
F. Etude comparée de la morphologie de surface de PP traité en PDL et en ZI par plasma d'azote	58
1) en position PDL	58
2) en position ZI	58
G. Conclusion	61

Chapitre III. REACTEURS DE GRANDS VOLUMES PERMETTANT UN TRAITEMENT DE SURFACE HOMOGENE 63

A. Réacteurs de grands volumes	63
1) réalisation de deux réacteurs	63
a) l'enceinte de traitement	63
α) réacteur expérimental	63
β) réacteur industriel	64
b) le groupe de pompage	66
c) générateur micro-onde	66
d) régulation de gaz et de débit de pompage	66
e) système d'échantéité de la porte	66
f) la cavité micro-onde	66
g) la gestion du système	67
h) le contrôle du process de traitement	67
2) régime d'écoulement du flux plasmagène dans l'enceinte de traitement	68
a) réacteur vide	68
b) réacteur plein	68
3) Etude spatiale de l'homogénéité du plasma d'azote dans le réacteur expérimental vide	69
a) homogénéité spatiale du taux de greffage	69
b) homogénéité spatiale de concentration en atomes d'azote	72
4) vérification de l'égalité de traitement entre les extrémités de l'enceinte	74

5) étude de cas attestant de la performance du traitement par PFDA dans le réacteur expérimental	76
6) étude de l'homogénéité spatiale de la force de délaminage dans le réacteur industriel vide	81
a) étude de l'homogénéité spatiale	81
b) détermination du temps de traitement plasma minimal pour que la force de délaminage soit maximale	82
c) comparaison des paramètres du traitement en fonction du temps de traitement	83
B. Optimisation des traitements dans les réacteurs de grands volumes	84
1) pré-traitement des surfaces	84
2) durée du cycle	86
3) étude économique	86
CONCLUSION GENERALE	89
Bibliographie	92
Plan des annexes	96

LISTE DES ABREVIATIONS/SIGLES

PFDA	: Plasma Froid Différé d'Azote
PP	: Polypropylène
Te	: température de translation des électrons
Tg	: température du gaz
IS	: Ionisation secondaire
ZI	: Zone intermédiaire
PDL	: Post-Décharge Lointaine
1 ⁺	: premier système positif de l'azote
1 ⁻	: premier système négatif de N ₂ ⁺
2 ⁺	: second système positif de l'azote
I ₁₊	: intensité du 1 ⁺
I ₁₋	: intensité du 1 ⁻
α	: $\frac{I_{1+}}{I_{1-}}$
β	: $\frac{I_{1+} (A)}{I_{1-} (B)}$
[N]	: concentration en atome d'azotes
t	: temps de traitement plasma (s)
Q _{N2}	: débit d'azote (Nl/mn)
P	: pression de travail (hPa)
P ₀	: pression limite (hPa)
P _i	: puissance micro-onde incidente (kW)
P _r	: puissance micro-onde réfléchie (kW)
P _t	: puissance micro-onde transmise (kW)
F	: force de délaminage (N/cm)
F _{max} ^{Pi}	: force de délaminage maximale à P _i donnée
N/C, O/C	: rapport des stoechiométries atomiques
x _O	: taux de greffage en oxygène
x _N	: taux de greffage en azote
x, x _i	: taux de greffage
x _{seuil} ^{Pi}	: taux de greffage correspondant à F _{max} ^{Pi}
P _d	: profondeur de diffusion
t _{max}	: temps de traitement correspondant à F _{max} ^{Pi}
t _{ind}	: temps de traitement industriel
t _{pi}	: temps de traitement correspondant à F _{max} ^{Pi}

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Ce travail a été mené dans le cadre d'une convention CIFRE résultant d'un partenariat entre une entreprise de la région Nord/Pas-de-Calais: J. REYDEL S.A. et le laboratoire de Physico-chimie de l'énergétique et des plasmas (LPCEP) de l'Université des Sciences et Technologies de LILLE qui s'étaient contractuellement associés. L'objectif commun était de concevoir et de réaliser un réacteur de plasma en post-décharge lointaine d'azote de volume de 2 m³ avec l'ambition de créer un outil industriel performant pour obvier à un inconvénient présenté par plusieurs matériaux polymériques: leur faible énergie de surface et leur inaptitude corrélative à l'adhésion.

Un procédé mettant en jeu un plasma froid différé d'azote avait émergé en 1986/1987 des travaux à finalité industrielle sur l'adhérence polypropylène/résine menés au LPCEP et le brevet correspondant a été acquis en 1989 par J. REYDEL S.A..

L'utilisation du polypropylène dans l'industrie des équipements automobiles est en croissance permanente. Ce matériau, sans cesse amélioré, bouscule les habitudes de ce secteur d'activité et de nombreux acquis en Recherche - Développement pourraient être transférés en phase industrielle afin d'accroître encore son utilisation pour la fabrication de pièces tant à l'intérieur qu'à l'extérieur des véhicules.

Outre les améliorations de la matière, quatre raisons sont à l'origine de cette importance croissante du polypropylène dans l'industrie automobile:

- l'augmentation des exigences thermiques pour les équipements intérieurs: continuer à utiliser des polymères plus sophistiqués, en particulier plus riches en polycarbonate augmente le prix des équipements. Le polypropylène a une bonne tenue thermique pour un prix raisonnable.

- L'augmentation des exigences phoniques des consommateurs par conséquent des constructeurs entraîne l'utilisation d'une matière de sonorité plus mâle.

- La recyclabilité potentielle du polypropylène, supérieure à celle des autres matières.

- La mise au point de peintures et procédés qui élargissent le champ d'application du polypropylène.

Cependant, le polypropylène à l'état brut, requiert une modification de sa surface avant application de tout revêtement. Pour résoudre ce problème, certains procédés sont déjà utilisés dans l'industrie:

- le traitement à la flamme
- la décharge Corona
- l'irradiation aux rayons U.V.

- les primaires d'adhérence
- les traitements chimiques

Tous ces procédés ont depuis longtemps prouvé leur efficacité mais également leurs limites, soit par les contraintes environnantes, soit par la complexité des formes à traiter, soit encore par les performances atteintes.

Parmi ces procédés de traitement de surface, les plasmas froids sont les techniques les plus récentes. Deux grandes familles de procédés ont vu le jour:

- les plasmas d'oxygène en décharge ou en post-décharge dont l'inconvénient majeur est l'inhomogénéité rencontrée pour des enceintes de grand volume.

- les plasmas d'azote en post-décharge dont les enceintes de plus grand volume connu au début de ce travail, sont de 160 litres.

L'objectif de la présente étude est la conception et la réalisation d'une enceinte industrielle de traitement par Plasma Froid différé d'azote d'un volume d'au moins 2 m³ et dans laquelle le traitement en vue d'augmenter les propriétés d'adhésion sur pièces en polypropylène sera performant et homogène dans tout le volume du réacteur. Pour atteindre cet objectif, la maîtrise des paramètres influant sur l'adhérence est nécessaire.

Après une synthèse bibliographique des mécanismes d'adhésion et des traitements de surface, nous nous attachons, dans une deuxième partie, à définir la position de traitement la plus favorable entre une zone dépourvue d'espèces ioniques et une zone ionisée.

D'autre part, nous tentons de définir s'il convient de rechercher un taux de greffage maximum, de l'ordre de 10% en azote comme l'affirme certains auteurs, pour obtenir une force d'adhérence maximale. En d'autres termes nous nous attachons à rechercher le lien entre force d'adhérence mesurée à partir des forces de délaminage et taux de greffage. A cet effet, nous étudions donc l'influence des paramètres temps de traitement plasma (t), puissance incidente micro-onde (Pi) et énergie (E=Pi×t) sur la force d'adhérence et le taux de greffage. Enfin l'influence de l'adjonction d'oxygène au gaz plasmagène ainsi que le vieillissement à l'air ambiant sont abordés.

La troisième partie, est consacrée à l'étude et à la réalisation de deux réacteurs de grands volumes, l'un expérimental de 2 m³, l'autre industriel de 3 m³, utilisant le Plasma Froid Différé d'Azote (PFDA).

Dans l'enceinte expérimentale, la cartographie de la répartition spatiale des taux de greffage en surface des fonctions azotées et oxygénées est dressée. Dans des conditions de remplissage simulant le fonctionnement industriel, l'homogénéité de traitement entre les extrémités amont et aval est établie, enfin les résultats d'adhérence sont évalués sur cinq cas industriels d'applications au traitement de pièces automobiles.

La performance de ce procédé est ensuite validée sur le réacteur industriel.

Cette troisième partie est complétée par des considérations sur le pré-traitement nécessaire des surfaces et par une étude économique comparée du procédé.

CHAPITRE I

CHAPITRE I

DONNEES BIBLIOGRAPHIQUES

A. traitement de surface en vue d'augmenter l'adhérence

Avec un taux de croissance de l'ordre de 10% par an entre 1978 et 1988, et une progression annuelle évaluée à 6,5% d'ici l'an 2000, le polypropylène (PP) est considéré comme le matériau thermoplastique de l'avenir. Plusieurs raisons justifient ce choix : un prix de monomère très bas, une constante évolution de la polymérisation catalytique, une grande facilité de transformation et de formulation qui lui ouvrent de larges champs d'applications [1].

A l'état brut, de part son toucher, sa rayabilité et son aspect, le PP reste réservé, dans l'industrie automobile, à des pièces bas de gamme. Dans la majorité des cas, les pièces en PP sont donc revêtues d'une couche de peinture, d'un habillage en PVC etc. Une modification de la surface du PP est donc nécessaire avant l'application de tout revêtement. Ceci est dû, comme le montre l'histogramme (fig.1), à la non-mouillabilité du polypropylène.

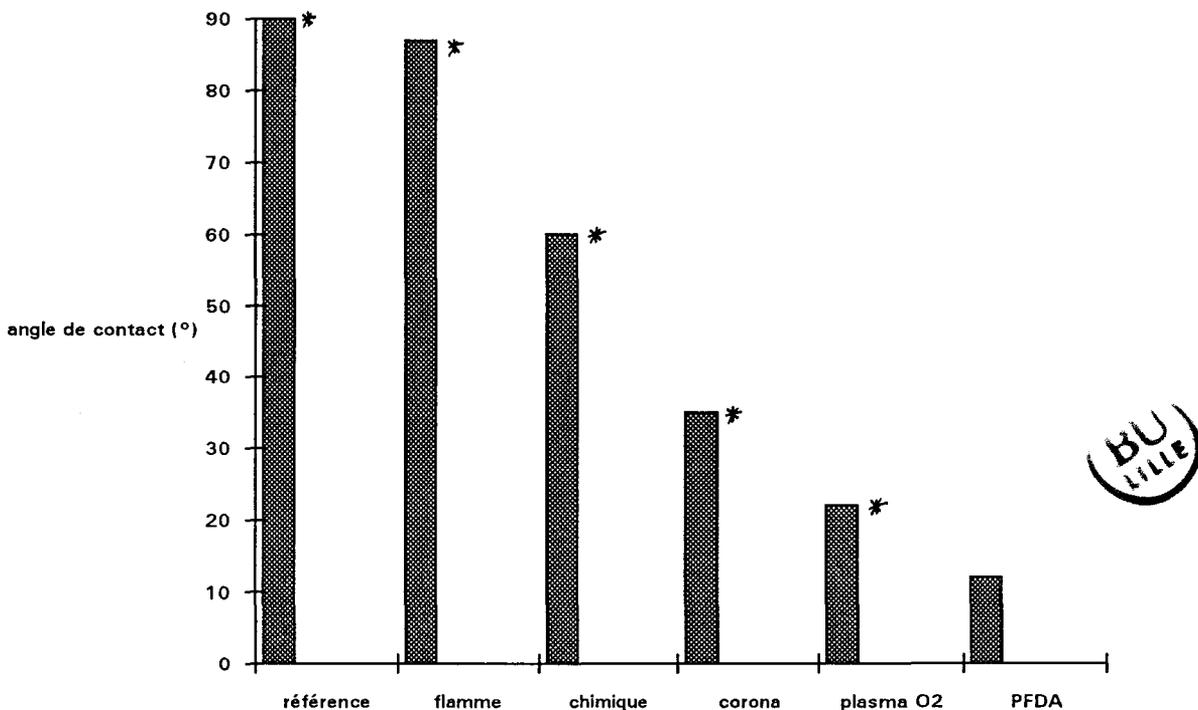


fig.1, * d'après [2, p.286], angle de mouillabilité sur PP en fonction de différents traitements de surface

Pour résoudre les problèmes d'adhérence [3], lié à :

-la fonctionnalisation, c'est-à-dire l'action de fonctions chimiques en surface responsables de liaisons chimique ou électrostatique avec l'adhésif

- l'état de surface
- l'énergie de surface ou mouillabilité

des procédés de traitement de surface sont déjà utilisés dans l'industrie. Ces procédés sont essentiellement:

- les traitements à la flamme qui par l'action de l'énergie calorifique permettent de greffer de l'oxygène à la surface du PP [4,5].

- la décharge Corona qui par l'action de l'énergie développée par une décharge électrique haute tension, à pression atmosphérique, permet de greffer de l'oxygène à la surface [6,7,8,9]

- l'irradiation par les rayons U.V. qui permettent l'accrochage chimique de primaire [10,11]

- les primaires d'adhérence

- les traitements chimiques visant à restructurer les chaînes moléculaires de surface [12,13,14].

Chacun de ces procédés répond à une utilisation particulière du PP et tous présentent des limites contraignantes.

Une famille de techniques permet de pallier à la spécificité de chacun des précédents procédés: les procédés faisant intervenir les plasmas froids.

Un plasma est un état ionisé, appelé ainsi depuis 1923 par les physiciens américains Irving LANGMUIR et Levi TONKS. Ce terme désigne, dans les tubes à décharges, certaines régions équipotentielles contenant un gaz ionisé électriquement neutre. Par la suite, ce mot a été utilisé, surtout en astrophysique, pour désigner un état dilué de la matière, analogue à un gaz, mais constitué de particules chargées, électrons et ions positifs, en proportions telles que le milieu soit globalement neutre. Ainsi définis, les plasmas se confondent donc avec des gaz complètement ionisés. Par abus de langage on donne également souvent aux gaz partiellement ionisés le nom de plasma, dans la mesure où ils sont électriquement neutres.

Plus de 99% de l'univers est constitué par la matière à l'état de plasma. L'origine de ce nom tient au fait que ce milieu peut-être le support d'oscillations de charge d'espace que l'on appelle "oscillations de plasma" car elles ressemblent à des vibrations d'un milieu gélatineux. En fait, on désigne maintenant sous le nom de plasma, n'importe quel gaz ionisé, qu'il s'agisse de gaz fortement ionisés, tels l'intérieur des étoiles ou des naines blanches, la couche F de l'ionosphère à 250 km de la Terre ou la couronne solaire, ou faiblement ionisés, tel l'ionosphère (couche D, 70 km)

L'éclair de foudre ou l'aurore polaire sont aussi des phénomènes naturels de plasma.

Lorsqu'un gaz polyatomique absorbe une quantité suffisante d'énergie, il se produit une ionisation et une dissociation. Les espèces résultantes sont des atomes ou des molécules pouvant être énergétiquement excités, des ions et des électrons; cet ensemble étant électriquement neutre. En pratique, le plasma est

obtenu en soumettant un gaz ou un mélange gazeux à une injection d'énergie extérieure qui, d'une manière quasi générale, est l'énergie électrique.

Du fait de leurs propriétés physiques (masse, charge électrique), les particules formant le plasma ont des comportements très différents en présence d'un champ électromagnétique. Les électrons sont beaucoup plus accélérés que les ions et les atomes ne le sont pas du tout.

Si le nombre de collisions entre électrons et autres particules n'est pas élevé, la vitesse et par conséquent l'énergie cinétique de ces électrons sont beaucoup plus importantes que pour les autres particules.

La seule température de translation (directement liée à la vitesse) permet donc la classification des plasmas de décharge. La figure 2 donne l'évolution, en fonction de la pression, des températures de translation des électrons T_e et des particules lourdes T_g pour des plasmas à enthalpie molaire injectée constante. On peut distinguer trois domaines:

- les plasmas froids basse pression

Leur pression est inférieure à 2 hPa, la température de translation des électrons T_e (de l'ordre de 15000 à 20000 K) est très élevée devant celle des autres particules T_g (de l'ordre de 300 à 1000 K).

Compte tenu des transitions radiatives électroniques, le plasma froid basse pression est une source d'électrons rapides et de photons énergétiques.

Ces plasmas froids basse pression sont utilisés pour l'activation de surface qui font l'objet de développements industriels (Chap.I.E) [15,16,17]

- les plasmas thermiques

Dans un gaz à pression élevée (>500 hPa), la densité de particules est grande. On arrive ainsi à un certain équilibre énergétique et donc à une température uniforme des diverses particules ($T_e = T_g$). Ce type de plasma est en équilibre thermodynamique, et constitue essentiellement une source enthalpique, chimiquement active.

- les plasmas intermédiaires

Situés, sur la figure 2, entre les deux catégories précédentes, pour des pressions comprises entre 5 et 100 hPa, leur non équilibre thermodynamique reste important. Ces plasmas sont des sources très riches d'espèces chimiques réactives et de molécules excitées, vecteurs d'énergie. Ils se présentent comme des précurseurs de choix pour les plasmas en post-décharge et en écoulement.

La totalité des gaz ou mélanges gazeux peuvent être utilisés pour créer des plasmas. Cependant les plus répandus sont, suivant les applications, les gaz rares (He, Ne, Ar,...), l'oxygène et dérivés (CO₂, H₂O), les halogènes et dérivés (CF₄, HCl...), l'hydrogène, les alcanes, l'azote et ses dérivés (NH₃).

Le présent travail porte sur les plasmas d'azote post-décharge en écoulement ayant comme précurseur un plasma "intermédiaire" suivant les dénominations décrites ci-dessus.

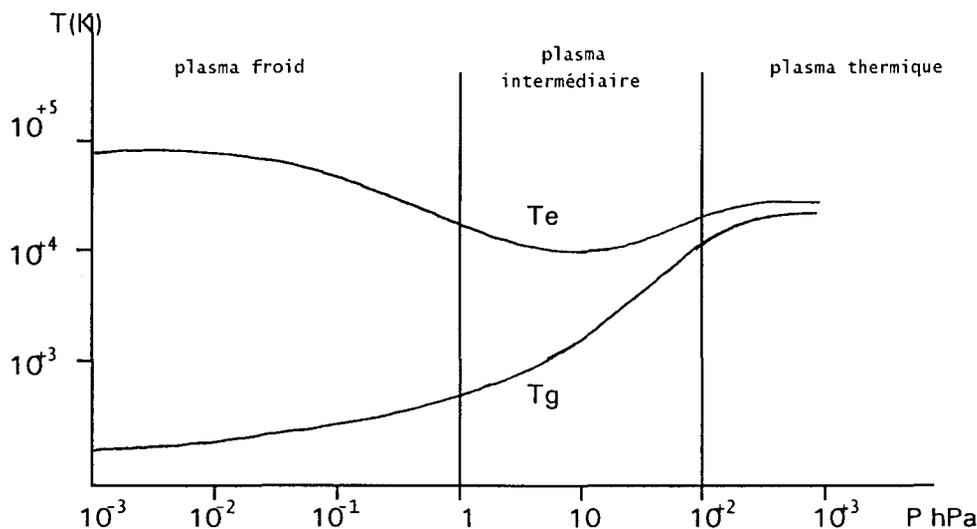


fig.2

température de translation dans un plasma froid
 Te: température d'électrons
 Tg: température d'ions et particules neutres

B. le plasma d'azote

Depuis peu, quelques équipes de recherche à la suite du laboratoire de physico-chimie de l'énergétique et des plasmas (LPCEP de l'Université des Sciences et Technologies de Lille) s'intéressent à l'augmentation des propriétés d'adhérence après traitement par Plasma Froid d'Azote.

La position de la surface à traiter doit être choisie avec discernement. En effet, les caractéristiques physico-chimiques des plasmas dans l'azote en écoulement sont fortement non homogènes et doivent être précisées localement.

Les différentes zones mises en évidence, notamment dans un plasma d'azote obtenu à une fréquence de 433 MHz, avec une puissance micro-onde de 300W (soit une densité de puissance de 2W/cm^3) [18,19] peuvent être décrites comme suit:

la zone d'action du champ électrique micro-onde est le plasma de décharge, noté **D**, fortement peuplé en ions et électrons. Les émissions présentes sont :

$\text{N}_2 (B^3 \Pi_g - A^3 \Sigma_u^+)$ transition du premier système positif de N_2 : 1^+

$\text{N}_2 (C^3 \Pi_u - B^3 \Pi_g)$ transition de deuxième système positif de N_2 : 2^+

$\text{N}_2^+ (B^2 \Sigma_u^+ - X^2 \Sigma_g^+)$ transition du premier système négatif de N_2^+ : 1^-

On notera respectivement leur intensité: I_1^+ , I_2^+ , I_1^- . Les mécanismes d'excitation, notamment du 1^+ , sont régis principalement par les collisions électroniques. Maximales au niveau du gap [20], ces intensités décroissent exponentiellement depuis la zone terminale de **D**, de façon plus ou moins

marquée. Les temps de résidence du gaz, rapportés à $T_g \approx 300K$, sont de l'ordre de 20-30ms.

La zone avale de **D** peut être scindée en 3 régions:

i) une zone présentant des particules chargées en quantités significatives, caractéristique d'une ionisation secondaire (**IS**). Plusieurs maxima d'intensité des 3 émissions, observées en **D** sont visibles dans l'**IS**. Leur comportement global y est sensiblement identique et suggère que les rapports:

$$\Gamma_1 = \frac{I_1^+}{I_1^-} \quad \text{et} \quad \Gamma_2 = \frac{I_1^+}{I_2^+}$$

sont pratiquement constants. La distribution vibrationnelle du 1^+ est par ailleurs proche de celle de Boltzmann. La durée totale d'écoulement correspondante aux zones **D** et **IS**, qui constituent un plasma de transition à fort gradient de concentration (**PTGC**) des différentes espèces, est de l'ordre de 100 ms (300K). Le **PTGC** est souvent dénommé de manière impropre dans la littérature anglo-saxonne: "Decaying Plasma", "Remote Plasma", ou "Near Afterglow Region".

Les émissions du 1^+ dans l'**IS** sont attribuées principalement [18,19] à la réaction entre la molécule $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ et les molécules d'azote dans l'état électronique fondamental $N_2(X^1\Sigma_g^+)$.

ii) une zone intermédiaire (**ZI**) entre **IS** et la post décharge lointaine (**PDL**) décrite ci-dessous.

La **ZI** est caractérisée par une augmentation de Γ_1 et Γ_2 . La distribution vibrationnelle du premier système positif de l'azote y est très proche de celle de la **PDL**.

iii) la **PDL** exempte de particules chargées, est constituée d'atomes d'azote et d'espèces moléculaires électroniquement et/ou vibrationnellement excités. Les transitions du 1^+ sont les seules émissions présentes et sont caractérisées par un fort surpeuplement des niveaux $v=10,11,12$ dû à l'influence de la recombinaison atomique (luminescence jaune dite de Lewis-Rayleigh). Le début de la **PDL** peut être appréciée par le critère suivant [18,19]:

$$\frac{[N_2(B^3\Pi_g)_{v=11}]}{[N_2^+(B^2\Sigma_u^+)_{v=0}]} \geq 10^3,$$

le temps correspondant est de l'ordre de 170ms (300K).

C. Traitement du polyéthylène et du polypropylène par plasma froid différencié d'azote (PFDA) ou d'azote et d'oxygène (PFDAO).

Nous limiterons l'étude bibliographique à deux types de matériaux (le polyéthylène (PE) et le polypropylène), aux plasmas différenciés, et à deux gaz plasmagènes: l' azote, l' oxygène et au mélange azote/oxygène. Dans la très

grande majorité des travaux, les substrats sont positionnés dans le **PTGC** et le plus souvent en **D**, quoique les auteurs dénomment la zone de traitement "remote plasma", "near afterglow region" ou "glow discharge plasma" [2,21,22,23,24]. Seuls les travaux de B. Mutel et coll.[25,26,27] concernent des échantillons de PP placés en **ZI** ou **PDL**. Les études portent essentiellement sur la détermination par XPS des taux d'azote x_N et d'oxygène x_O greffés. Peu de résultats [2,28] concernent les modifications des propriétés d'adhésivité des matériaux. A notre connaissance il n'existe aucune évaluation quantitative de l'adhérence et à fortiori d'études d'évolutions comparées de l'adhérence et des taux de greffage d'azote et d'oxygène en fonction des paramètres de traitement plasma. Ces derniers peuvent être divisés en deux catégories:

- 1) les paramètres du plasma
- 2) les paramètres liés au traitement du substrat par le plasma.

1) les paramètres du plasma

- nature et degré de pureté des gaz plasmagènes
- temps de résidence τ du gaz dans la décharge
- densité de puissance ρ
- pression de "base" P_0 dans le réacteur avant admission du gaz plasmagène (état de désorption des parois)
- nature et état de propreté des parois
- température des parois du tube de décharge (degré de refroidissement)
- pression P et débit de gaz Q

2) les paramètres liés au traitement du substrat par le plasma

- positionnement du substrat: distance d substrat/décharge
- nettoyage préalable du substrat et état de désorption des solvants
- temps de traitement plasma t
- atmosphère ambiante de vieillissement du substrat après traitement plasma
- durée de vieillissement δ

R. Foerch et coll. [24], observent par XPS et SSIMS les modifications de surface de PE et PP par traitement plasma micro-onde d'azote ou d'oxygène. Pour une puissance micro-onde de 10 watts, $\rho=1$ watt/cm³, $\tau<1$ ms,

$1,3 \cdot 10^{-5} \leq P_0(\text{hPa}) \leq 1,3 \cdot 10^{-2}$, $Q=1000$ sccm, $P=4$ hPa,

ces auteurs étudient essentiellement l'influence de P_0 , t , d , δ et de la nature du gaz sur x_N , x_O et la nature des fonctions greffées. Il est à noter que la valeur maximale de d est égale à 20 cm, correspond à un temps d'écoulement du gaz par rapport à la décharge de 4 ms, il s'agit donc du **PTGC**. Les principaux résultats concernant l'action d'un plasma d'azote sur le PE sont:

- x_N augmente quand P_0 diminue [21,29,30]

- x_N est une fonction linéaire croissante de Q_{N_2} [21,29]
- x_N croît avec t , puis n'évolue plus [21,22,23,24,29,30].
- x_N passe par un maximum quand d augmente ($d_{max} \approx 5\text{cm}$) [21]
- x_N décroît quand δ augmente puis se stabilise [21]
- x_O croît quand d passe de 0 à 12cm
- x_N décroît au cours d'un vieillissement à l'air ambiant alors que x_O croît. Suivant les conditions du traitement, on observe la substitution d'un atome d'azote par un [29], ou deux atomes d'oxygène [21]. L'évolution des taux de greffage est rapide les trois premiers jours, puis lente au-delà.

Après le traitement, outre cette augmentation du taux d'azote greffé, R. Foerch enregistre une modification des groupements fonctionnels liés au carbone C_{1s} après des périodes d'exposition t supérieures au temps correspondant au seuil maximum du taux de greffage. Ces modifications ont pour origine l'évolution de la nature des liaisons carbone-azote. Initialement, un pourcentage élevé d'amines primaires est formé. Il diminue quand t augmente au profit des imines, nitriles et amides. L'oxygène pourrait jouer un rôle important dans le greffage de l'azote.

G. Kill et coll.[31], identifient deux espèces de l'oxygène, comme responsables de la fonctionnalisation du PE. Ces résultats ont été obtenus dans un plasma micro-onde d'air dans les conditions suivantes:

$$P_i = 10/80\text{W}$$

$$0,06 \leq P(\text{hPa}) \leq 4,9$$

$$t = 3 \text{ s}$$

$$d = 65 \text{ cm}$$

Ces espèces de l'oxygène seraient: $O(^3P)$ pour $Q > 300 \text{ sccm}$, $O(^5S)$ pour $Q < 300 \text{ sccm}$.

D. Mécanismes de l'adhésion. Incidence sur l'adhérence d'un traitement de surface de polymère par plasma.

D'après les très nombreux travaux tentant d'expliquer les différents mécanismes de l'adhésion [32,33,34,35,36], nous pouvons retenir essentiellement les théories suivantes:

- la théorie mécanique
- la théorie thermodynamique
- la théorie de la diffusion
- la théorie électrostatique
- la théorie de l'adsorption
- la théorie chimique
- la théorie des couches de faibles cohésions

Toutes ces théories mettent en jeu des types de liaisons différentes. Les observations ainsi que les résultats obtenus sont souvent contradictoires et ne permettent donc pas d'élaborer une théorie générale de l'adhésion. Cependant, certains auteurs [32] tentent de formuler une théorie unifiée de l'adhésion.

1) la théorie mécanique

L'aspect développé par cette théorie est que l'adhésion consiste en un ancrage mécanique ou un accrochage dans les pores et les rugosités du substrat [36]. On observe alors une augmentation de la résistance mécanique du système [33] ainsi que de sa cohésion.

2) la théorie thermodynamique

Cette théorie est particulièrement intéressante et souvent retenue pour caractériser la faculté d'adhésion d'une surface par un adhésif. La condition thermodynamique nécessaire vérifie la relation: $\gamma_{LV} \leq \gamma_{SV}$ où γ_{LV} et γ_{SV} sont les tensions superficielles des phases liquide/vapeur et solide/vapeur.

* la mouillabilité (annexe 13)

Pour qu'un joint se forme, il faut qu'il y ait un contact intime entre le matériau adhésif et le substrat. En d'autres termes, il faut que l'adhésif mouille convenablement la surface au contact de laquelle il se trouve au moment de l'application. L'importance avec laquelle un liquide mouille un solide est mesurée par l'angle de contact θ .

Quand θ est important, le liquide tend à diminuer sa surface de contact et donc d'interaction avec le solide. Cela indique une préférence des molécules du liquide à interagir entre-elles plutôt qu'avec le solide.

A l'opposé, quand θ est très faible, le liquide recouvre facilement le solide. Il en est ainsi quand l'attraction entre les molécules du liquide et du solide sont plus importantes qu'entre les molécules du liquide. Il y a alors la possibilité d'une plus grande interaction solide-liquide. On perçoit donc l'importance des tensions superficielles, qui est confirmée par l'équation de Young:

$$\gamma_{SV} - \gamma_S = \gamma_{LV} \times \cos\theta, \quad \text{où } \gamma_S \text{ est la tension superficielle des phases solide/liquide}$$

Ces tensions de surface sont en réalité la somme de deux composantes, l'une dispersive γ^d , l'autre polaire γ^p .

Nous devons cependant noter que *cette mouillabilité est une condition nécessaire mais non suffisante pour obtenir une bonne adhésion.*

* paramètres de solubilité

Quand un substrat organique est peu polaire, le paramètre de solubilité peut être utile pour sélectionner un adhésif.

Hildebrand utilise le paramètre de solubilité, δ pour montrer que certaines substances se mélangent mieux que d'autres. En effet, lorsque les liaisons solides se créent entre l'adhésif et le substrat, il y a diminution de l'énergie libre F .

Cette variation s'écrit: $\Delta F = \Delta H - T\Delta S$, $\Delta F < 0$
 ΔH : enthalpie de mélange
 ΔS : variation d'entropie

Lors du mélange, l'entropie augmente donc $\Delta S > 0$. Si ΔH est faible, alors ΔF est négatif et les matériaux peuvent se mélanger.

3) théorie de la diffusion

L'adhésion s'explique ici par interdiffusion des molécules ou segments moléculaires d'un matériau vers l'autre. Cette théorie s'applique principalement aux polymères et peut conduire à des phénomènes d'auto-adhésion (caoutchouc) [36].

4) théorie électrostatique

Fondée sur l'existence de charges en surface des matériaux à faire adhérer, cette théorie met en jeu des transferts électroniques d'une surface vers l'autre. Il se constitue alors un véritable condensateur plan [36].

5) théorie de l'adsorption

Selon cette théorie, ce sont des forces intermoléculaires qui n'agissent qu'à très faibles distances ($\approx 1\mu\text{m}$) qui sont responsables de l'adhésion. Ces forces intermoléculaires sont connues sous le nom de forces de Van Der Waals que l'on décompose comme suit:

- forces de dispersion: interaction des mouvements désordonnés des électrons
- forces d'induction: interactions dipôle/dipôle
- liaisons hydrogènes: mise en commun d'un doublet d'électrons entre un atome d'hydrogène (électropositif) et un atome électronégatif.

Ce dernier type de liaison est également connu sous le nom de théorie acido-basique (théorie de Bronsted) qui met en jeu le polymère et les oxydes de surface en présence d'humidité.

6) théorie chimique

Nous pouvons considérer ici la création de véritables liaisons chimiques entre le substrat et l'adhésif [36]. Il y a réellement réaction chimique à l'interface. Ces liaisons sont donc très résistantes. Ce couplage chimique varie avec :

- le nombre de liaisons interfaciales
- la longueur des chaînes assurant le couplage.

7) théorie de couches de faibles cohésion

Cette théorie explique principalement les modes de rupture d'un assemblage [34]. L'interface substrat/adhésif peut être décomposée en quatre zones [34]:

- la couche superficielle du substrat
- la couche créée par le traitement de surface
- la couche de contamination (air, pollution externe et interne...)
- la couche superficielle de l'adhésif.

Cette décomposition géométrique nous permet de comprendre intuitivement que, certes le traitement de surface est très important, mais un travail approprié doit conduire à minimiser les effets de la couche de contamination.

Nous nous apercevons donc que ces théories sont très nombreuses et parfois complexes. Aucune d'entre-elles n'explique, à elle seule, les mécanismes d'adhésion. Ces mécanismes sont dépendants de l'adhésif, du substrat et également du type de traitement de surface subi par le support.

F.H. Chung [32] tente de présenter une théorie unifiée de l'adhésion. Cette nouvelle approche permet de rassembler toutes les théories décrites ci-dessus en un concept plus global.

Cette théorie est basée sur le potentiel de Lennard-Jones, à partir duquel les énergies et les longueurs des liaisons permettent de calculer la force d'attraction maximale entre deux chaînes moléculaires (force d'adhésion). De cette théorie, sont issus deux critères qui permettent de définir une adhésion importante. Le premier concerne la distance intermoléculaire qui ne doit pas

dépasser 9 Å (condition nécessaire). Le second indique que la condition suffisante de l'adhésion est une force d'attraction maximale pour une énergie potentielle minimale.

Cette théorie générale permet de rassembler sous ces deux critères, les sept théories de l'adhésion décrites précédemment.

D'une manière générale, l'augmentation de l'adhérence, résultant d'un traitement de surface par plasma, est attribuée aux greffages de liaisons chimiques [2,34]:

- groupement polaires qui favorisent l'augmentation de la mouillabilité et l'attraction interfaciale.
- réticulation qui renforcent les couches de faibles cohésions
- création de nouvelles liaisons chimiques dues à la scission de chaînes moléculaires par les effets du plasma (la faible viscosité des produits de scission facilitant le flux interfacial et l'inter-diffusion [34]), aux effets électrostatiques et à la diffusion.

E. Réacteurs de grands volumes

L'utilisation à l'échelle industrielle de plasma pour le traitement de surface en vue d'augmenter l'adhérence, a été mise en oeuvre au Japon, par les sociétés Toyota et Toshiba [37,38,39] avec des plasmas post-décharge d'oxygène.

Ces deux systèmes sont très proches, le schéma de principe figure en annexe 1. Ils se composent comme suit:

- 3 sources plasmagènes de 1,5 Kw chacune, et réparties suivant le diamètre de l'enceinte.
- 1 enceinte cylindrique d'environ 8 m³ dans laquelle sont placés 6 pare-chocs
- 1 système de pompage très important permettant de vider l'enceinte à 0,4 hPa en 3 minutes.
- temps de cycle total de 6 minutes

Le traitement dure de 60 à 90 secondes. Son homogénéité est obtenue grâce à un système de distribution des constituants du plasma très complexe (entrées multiples).

Pour augmenter la performance de ce système, Toyota a créé une enceinte parallélépipédique (27 m³) dans laquelle les pièces à traiter (6 boucliers) sont également en rotation afin d'améliorer l'homogénéité du traitement; le système de pompage a été redimensionné pour atteindre des pressions inférieures à 10⁻¹ hPa.

D'autres sociétés et laboratoires, en Europe, ont également menés des études sur le traitement à l'oxygène, mais en utilisant les plasmas de décharge principalement excités par hautes fréquences (13,56 ou 27,12 MHz). Nous pouvons citer quelques exemples: Plasma Electronic, Plasma Sciences, Balzers (annexe 1).

Ces réacteurs fonctionnent tous sur le même principe: excitation in-situ d'oxygène ou d'air (Balzers).

Les électrodes excitatrices sont généralement au nombre de quatre, de forme cylindrique. Nous pouvons toutefois noter que, pour le réacteur de la société Plasma Sciences, il s'agit de deux électrodes planes.

Ces réacteurs ont des volumes limités à 2 m³ et fonctionnent à des puissances de 2 à 3 Kw.

Un constructeur (Technics Plasma) présente un réacteur en plasma de décharge micro-onde (2450 MHz) créé par des antennes multiples.

tableau 1

sociétés	volume (m ³)	fréquence (MHz)	électrodes	puissance (Kw)	gaz	niveau de vide (hPa)	type d'excitation
Plasma Sciences	1.3	13.56	2. planes	2.5	O ₂	0.5- 1	in-situ
Balzers	1.7	13.56	4. cylindriques	2.5	air	10 ⁻²	in-situ
Plasma electronic	2	13.56	4. cylindriques	2à 3	O ₂	10 ⁻² - 10 ⁻¹	in-situ
Technic Plasma	2	2450	(antennes)	2à 3	O ₂	0.5- 2	in-situ

1) réacteur de 160 litres pour le traitement par PFDA

Au début de notre travail le plus grand réacteur pour le traitement par PFDA possédait un volume de 160 litres [26] et présentait une concentration en atomes d'azote homogène dans la totalité du volume.

Ce réacteur était utilisé pour le traitement de boîtiers de condensateurs dans le but d'augmenter les propriétés d'adhérence du PP.

2) étude comparative et critique des réacteurs plasma froid industriels

Les tableaux présentés en annexe 2, décrivent les différents systèmes de traitement de surfaces par plasma, commercialisés.

Les deux systèmes fonctionnant à l'oxygène ou à l'air, doivent utiliser des pressions de travail de l'ordre de 10⁻¹ à 10⁻² hPa. La durée de vie peu importante de l'oxygène à l'état excité, entraînerait une inhomogénéité de traitement si les constructeurs ne remédiaient pas à ces inconvénients majeurs par:

- un calcul et un positionnement des électrodes adéquat pour le système à décharge d'oxygène
- une multitude de sources plasmagènes et d'entrées de plasma, ainsi qu'une double rotation des pièces à l'intérieur de l'enceinte pour le système à post-décharge d'oxygène.
- une multitude de petites chambres de traitement (Plasma Sciences) car l'homogénéité n'est jamais parfaite.

Ces contraintes rendent ces systèmes, soit complexes et donc très coûteux, soit spécifiques à un type de pièces.

CHAPITRE II

CHAPITRE II

INFLUENCE DE DIFFERENTS PARAMETRES DU PROCEDE PLASMA SUR LA FONCTIONNALISATION ET L'APTITUDE A L'ADHESION DU POLYPROPYLENE.

Comme nous avons pu le voir au chapitre précédent, un grand nombre de paramètres ont une influence importante sur le résultat du traitement.

Afin d'étudier certains de ces paramètres, nous disposons d'une enceinte de traitement par Plasma Froid Différé d'Azote d'un volume de 160 litres.

La description de cette enceinte, ainsi que la fiche technique se trouvent en annexe 3.

Deux positions de traitement des éprouvettes ont été utilisées: la première, position 1, à 35,8cm de la décharge micro-onde, la seconde, position 2, dans la porte du réacteur, c'est à dire à 253 cm de la décharge.

La puissance micro-onde incidente lors de cette étude est 200 W.

A. Caractérisation spectroscopique des zones de traitement

Il convient d'effectuer un diagnostic spectroscopique des deux zones de traitement afin de préciser les espèces réactives présentes dans les zones de positionnement du substrat. A cet effet, nous avons enregistré un spectre d'émission dans ces positions 1 et 2 à l'aide d'un monochromateur (annexe 3).

Au niveau de ces zones, l'intensité lumineuse enregistrée pour une longueur d'onde donnée λ , peut être définie par: $I(\lambda) = K(\lambda).T(\lambda).RQ(\lambda).A(\lambda).n$

où T est le facteur de transmission du spectromètre
RQ le rendement quantique du détecteur (donnée constructeur)
A la probabilité de transition de l'état émetteur [40]
n la densité volumique de l'émetteur
K facteur correctif rendant compte de la dispersion du réseau

Dans l'hypothèse où cette population n est régie par la loi de distribution de Boltzmann, nous pouvons écrire la densité n_v de chaque niveau vibrationnel:

$$n_v = \frac{N}{Z_v} \cdot \exp \frac{-E_v}{kT_v}$$

où N est :le nombre total de molécules de l'état
 n_v :la population du niveau v

- Z_V : la fonction de partition de l'énergie de vibration
- E_V : l'énergie de vibration
- T_V : la température de vibration
- k : la constante de Boltzmann

Nous pouvons ainsi relier T_V à l'intensité lumineuse émise.

Le spectromètre nous permet d'enregistrer les intensités relatives du $1^+(B^3\Pi_g-A^3\Sigma_u^+$ de N_2) pour les séquences $\Delta v = -4$ et -3 , en position 1 et 2. Comme n_v est proportionnel à $\frac{I(\lambda)}{RQ(\lambda).A(\lambda)}$, nous pouvons donc tracer la courbe

$\log n_v = f(E_V)$ (fig.3). La pente de cette droite nous donne, d'après la loi de Boltzmann, $\frac{1}{kT_V}$.

En position 1, la température calculée est $T_V = 7032$ K, en position 2, $T_V = 6950$ K.

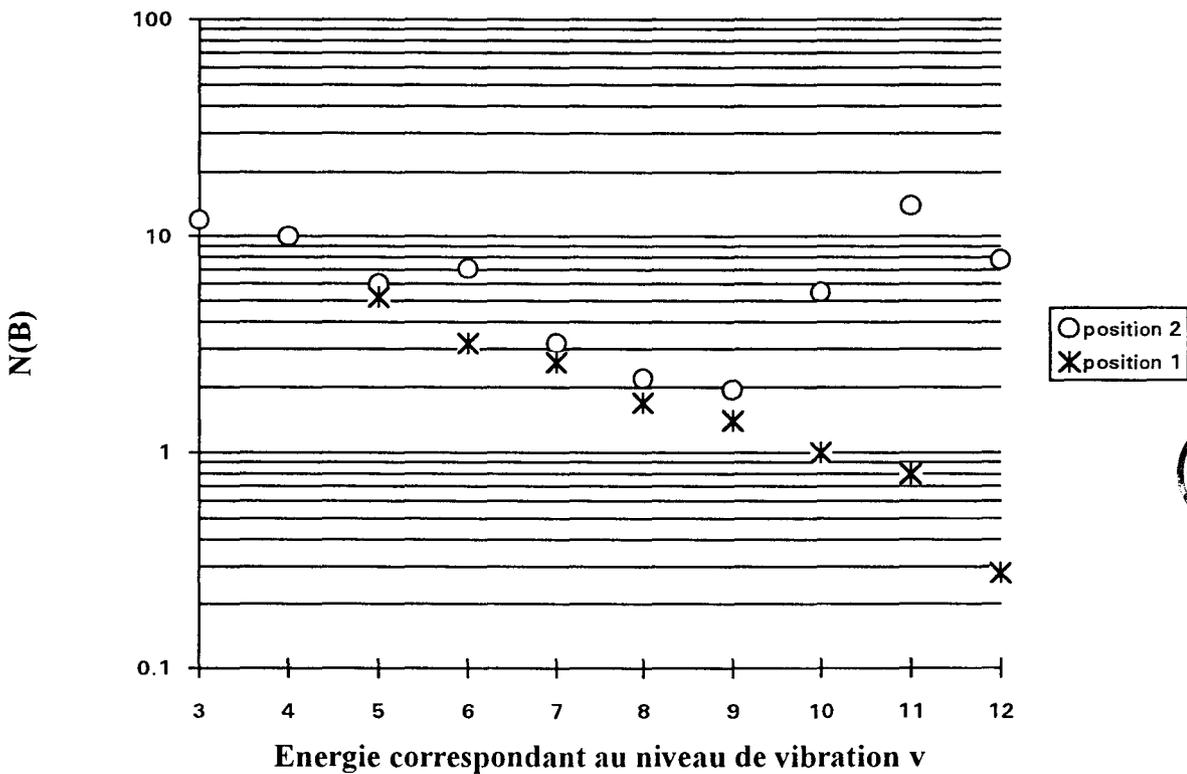


fig.3 :Distribution des populations des niveaux de vibration de $N_2(B^3\Pi_g)$

En position 1: la distribution vibrationnelle est proche de l'équilibre sauf pour le niveau $v=12$ qui est sous peuplé.

En position 2: la distribution vibrationnelle est proche de l'équilibre pour les niveaux inférieurs à $v=10$ et fortement surpeuplée pour les niveaux $v=10,11,12$.

D'autre part, et comme nous l'avons vu au chapitre I-B, le rapport Γ_1 , peut également nous renseigner sur la caractérisation des zones de traitement.

En effet, les intensités des émissions peuvent s'écrire:

pour le premier système positif: $\lambda_1=580.3 \text{ nm}$, $\Delta v= -4$ ($v'=11$, $v''=7$)

$$I_1 = K_1 \cdot T_1 \cdot RQ_1 \cdot A_1 \cdot [N_2(B)_{v=11}]$$

pour le premier système négatif: $\lambda_2=391.4 \text{ nm}$, $\Delta v= 0$ ($v'=0$, $v''=0$)

$$I_2 = K_2 \cdot T_2 \cdot RQ_2 \cdot A_2 \cdot [N_2^+(B)_{v=0}]$$

Nous pouvons conclure:

en position 1:

i) Le système 1^+ de N_2 est observé avec $T_v \approx 7030K$ pour les niveaux $v=3$ à 11 . La distribution vibrationnelle observée, proche d'une distribution de Boltzmann est caractéristique des zones **D** et **IS**, c'est-à-dire d'un milieu ionisé.

ii) L'écriture du rapport des intensités du système 1^+ et du système 1^- , c'est-à-dire le calcul de Γ_1 , permet de déduire le rapport:

$$\Gamma_1 = \frac{[N_2(B)_{v=11}]}{[N_2^+(B)_{v=0}]} = 413$$

cette valeur est inférieure à celle définie par le critère mentionné précédemment (I.B.iii), en conséquence le milieu présente des particules chargées en quantité non négligeable.

en position 2:

i) la température de vibration T_v reste élevée.

ii) le premier système négatif de l'azote n'est pas enregistrable

iii) la distribution vibrationnelle observée mettant en évidence un fort surpeuplement des niveaux $v=10, 11$ et 12 , est caractéristique de la **PDL**.

iv) cette distribution vibrationnelle témoigne de la contribution de la recombinaison des atomes d'azote au mécanisme d'excitation de $N_2(B^3\Pi_g)_{v=10,11,12}$ [19]

En conclusion à cette étude spectroscopique, la position 1 est caractéristique de la zone non exempte de particules chargées **ZI**, alors que la position 2 peut être considérée comme située dans la zone exempte de particules chargée (**PDL**).

La description de ces zones étant effectuée, nous avons tout d'abord étudié la reproductibilité des mesures des forces de délaminage et des taux de greffage d'azote et d'oxygène par XPS. Cette étude est primordiale pour la compréhension

des phénomènes liés à l'influence de la puissance micro-onde et du temps de traitement dans les zones précitées. Nous nous attacherons ensuite à étudier l'influence de la remise à la pression atmosphérique (PA) et de la teneur en oxygène du gaz plasmagène, sur l'adhérence, le taux de greffage et la nature des fonctions greffées. Nous terminerons ce chapitre par une analyse physique comparée de la morphologie de surfaces du PP en fonction des zones de traitement.

B. Etude de la reproductibilité des forces de délaminage et des mesures XPS

Dans toutes les expériences de ce chapitre, les conditions opératoires sont généralement identiques et précisées en annexe 3. Dans le cas contraire, les paramètres figureront dans le texte.

D'autre part, tous les essais de délaminage et de mesures XPS de ce travail ont été effectués après une remise à l'air d'une durée constante d'une heure.

1) Délaminage

Pour quantifier l'adhérence sur PP, nous avons utilisé un test très fréquent dans l'industrie automobile: le délaminage.

Après thermogainage d'une feuille de PVC (voir annexe 5: thermogainage) et 24 heures d'attente pour réticulation de la colle, nous pratiquons un arrachement du revêtement et mesurons la force d'adhérence (voir annexe 6: essais de traction).

Afin d'évaluer la reproductibilité des résultats de délaminage, nous avons effectué le traitement de lots d'éprouvettes, dans les deux zones de plasma précitées (voir annexe 3), puis thermogainé ces éprouvettes (tableau 2).

En annexe 6, figure un exemple type de courbe d'enregistrement de délaminage. La valeur maximale obtenue est notée: Max., la valeur minimale: Min. La moyenne est obtenue directement par le logiciel gérant la machine de traction.

Comme il est exposé en annexe 5, le mode opératoire du thermogainage est très complexe.

Outre les paramètres liés au traitement plasma, de nombreux paramètres influent sur les valeurs d'adhérence (annexe 5):

- 1- la qualité du dégraissage
- 2- les conditions de désolvatation

- 3- le grammage de la colle
- 4- le temps d'évaporation des solvants de la colle
- 5- la tension de surface du revêtement PVC
- 6- la cohésion de la mousse PVC
- 7- les effets de bords

Ces essais ont été réalisés en milieu industriel sur les machines de production. Les moyennes et les écarts-types sont très différents dans les zones **ZI** et **PDL** (tableau 2). Nous n'étudierons pas dans ce chapitre l'influence de la position; cependant, il est à noter qu'aux valeurs d'adhérence les plus élevées correspondent les écarts-types les plus importants (zone **PDL**). Ce phénomène est étroitement lié aux paramètres entrant en jeu.

En effet, du fait de la complexité du multicouche ainsi constitué, le délaminage peut survenir à différents endroits:

- interface colle / PP, faciès 1
- décohésion de la colle, faciès 2
- interface colle / mousse, faciès 3
- décohésion de la mousse, faciès 4
- interface mousse / PVC, faciès 5

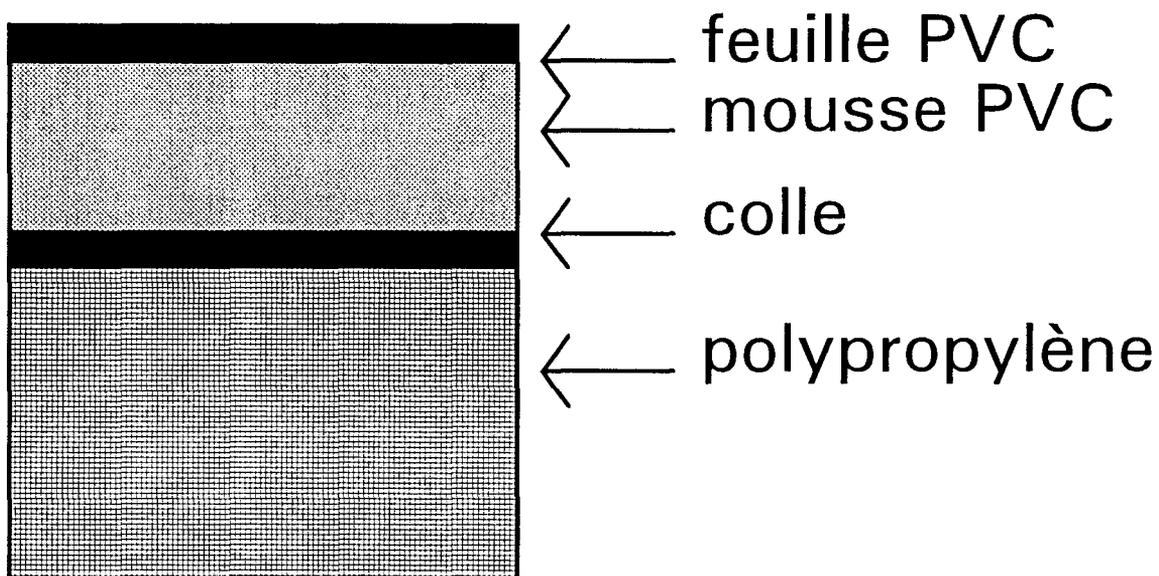


fig.4: vue en coupe d'une pièce thermogainée

tableau 2: reproductibilité des mesures des forces de délaminage

Conditions du traitement

puissance incidente: 200W

temps de traitement: 20 sec.

lot	FORCE DE DELAMI NAGE							
	zone ZI				zone PDL			
	Max (N/cm)	Min (N/cm)	Moy (N/cm)	faciès de rupture*	Max (N/cm)	Min (N/cm)	Moy (N/cm)	faciès de rupture*
1	6	1.8	4.7	1	14.5	4.4	8.0	3
	8.3	5.7	6.7	1	15	6.3	11.0	4
	9.7	4.2	6.5	3	18	5	11.3	4
	6	0.9	3.5	1	12.8	2.8	6.3	3
					9.2	3.1	6.5	3
					19.8	3.5	12.7	4
moy (N/cm)	7.5	3.1	5.4		14.9	4.2	9.3	
écart-type: σ	1.58	1.91	1.32		3.43	1.21	2.48	
%(σ /moy)	21%	61%	25%		23%	29%	27%	
2	6.3	2.3	4.3	1	8.3	2.7	4.8	3
	8.1	1.9	4.9	1	7.8	2.4	5	3
	9.5	3.3	6.2	3	30.9	6.6	22	5
	8.5	3.3	4.2	1	7.2	3.2	4.56	1
					12.4	5.2	8.8	4
moy (N/cm)	8.1	2.7	4.9		13.3	4.0	9.0	
écart-type: σ	1.16	0.62	0.80		8.98	1.62	6.67	
%(σ /moy)	14%	22%	16%		67%	40%	73%	
3	9.2	1.7	4.2	1	13.8	5.8	9.11	3
	8.8	1.7	5	1	12.7	6.0	9.3	3
	8.9	3.0	6.3	3	15.3	4.3	11.0	4
					12.7	5.2	8.8	3
	moy (N/cm)	8.97	2.1	5.2		13.6	5.3	9.6
écart-type: σ	0.17	0.61	0.87		1.08	0.68	0.87	
%(σ /moy)	2%	29%	17%		8%	13%	9%	
4					17.1	6.1	12.7	4
					9.6	5.3	7.1	3
					11.3	5.3	9.8	4
					14.4	4.2	9.5	4
	moy (N/cm)				13.1	5.2	9.8	
écart-type: σ				2.88	0.67	1.99		
%(σ /moy)				22%	13%	20%		
MOY.(N/cm)	8.1	2.7	5.1		13.8	4.6	9.4	
écart type: σ	1.32	1.31	1.05		5.24	1.30	3.84	
%(σ /moy)	16%	49%	20%		38%	28%	41%	
	MOY.(N/cm) hors lot 2				14.02	4.81	9.51	
	écart type: σ				2.89	1.09	2.01	
	%(σ /moy)				21%	23%	21%	

* voir page précédente

Lorsque la rupture intervient majoritairement à l'interface colle/PP (cas zone **ZI**), les résultats sont peu influencés par les facteurs cohésifs des matériaux. Nous enregistrons alors des pourcentages de (σ/moy) de 16 à 25 %.

Dans la zone **PDL**, la rupture intervient très minoritairement à cette interface.

Pour un système donné (on entend par système: colle, mousse PVC, PP, tension de surface des matériaux, process), nous pouvons donc définir une force maximale moyenne \bar{F}_{max} pour laquelle la rupture se situe soit au niveau de l'interface colle/mousse, soit par décohésion de la colle ou de la mousse, voire à l'interface mousse/PVC.

L'adhérence à l'interface colle/PP est donc dans ce dernier cas (zone **PDL**) supérieure à celle des autres interfaces ainsi qu'à la cohésion des matériaux de revêtement. La valeur F_{max} ne peut être dépassée. Elle peut être estimée à $10 \text{ N/cm} \pm 2$, pour ce système.

En conclusion, et après ces remarques, nous pouvons définir le nombre minimum d'éprouvettes d'essai permettant de définir une valeur moyenne d'adhérence, comme étant égal à 4; toute série dont le pourcentage de (σ/moy) serait supérieur à 27% sera écartée (lot 2 en **PDL**). D'autre part et pour permettre une étude des résultats d'adhérence pour la suite des travaux, nous ne comparerons que des essais de délaminage pour des éprouvettes thermogainées en même temps, pour s'affranchir des paramètres perturbateurs que sont :

- la cohésion des matériaux
- la tension de surface de la mousse
- le vieillissement de la colle.

En tenant compte rigoureusement de ces remarques, l'erreur enregistrée sur les mesures de délaminage ne devrait pas être supérieure à **5%**.

2) Mesure XPS

Afin de mesurer le taux de greffage après traitement par plasma, nous disposons d'un spectromètre à photoélectrons induits par rayonnement X (analyse XPS), appareillage de type LEYBOLD LHS10 (voir annexe 4).

Dans cette étude de reproductibilité des mesures XPS, nous n'avons pas pratiqué de manière similaire à l'étude de l'adhérence. En effet, pour des raisons techniques, il n'a pas été possible de multiplier ces mesures XPS.

L'erreur de mesure sur les rapports des stoechiométries des espèces atomiques greffées, liée à l'appareillage XPS et à ses conditions d'exploitation est, par expérience, de l'ordre de 10%. Mais compte tenu de nos conditions

opérateurs et des résultats expérimentaux obtenus (tableau 3), nous avons pris en compte les valeurs des rapports des stoechiométries atomiques s'écartant de moins de 20% de la moyenne calculée. Pour certaines conditions opératoires, une seule mesure XPS a été effectuée, la valeur correspondante est donc susceptible d'être entachée d'une erreur plus importante.

Dans le tableau 3 figurent les paramètres suivants:

- la position 1 ou 2, c'est-à-dire **PDL** ou **ZI** (chap.II,A)
- la puissance incidente corrigée P_i (annexe 3)
- le temps de traitement plasma : t (s)
- l'énergie micro-onde, $E = P_i \times t$
- les rapports des stoechiométries atomiques N/C et O/C déterminés à partir des mesures XPS ainsi que les valeurs moyennes

($\text{moy}(N/C)$, $\text{moy}(O/C)$)

- l'écart maximal de ces mesures par rapport à la valeur moyenne
- les pourcentages atomiques des espèces C, N, O (notés respectivement x_C , x_N , x_O), calculés à partir des rapports des stoechiométries atomiques et tels que : $x_N + x_O + x_C = 100$.
- les valeurs moyennes de ces pourcentages: \bar{x}_N , \bar{x}_O .

Les résultats de ces essais montrent que les écarts à la valeur moyenne calculés sont différents suivant la position (**PDL** et **ZI**) et l'espèce atomique étudiée (N ou O).

cas de l'azote

-En position **PDL**

Pour les conditions de traitement $P_i=200\text{W}$; $t= 5$ s., la valeur la plus élevée de l'écart maximum à la valeur moyenne atteint 22%. Cette valeur élevée peut s'expliquer par le faible temps de traitement, en effet l'instauration d'un régime stable du flux de plasma nécessite un temps d'environ 10 secondes. Les valeurs des rapports des stoechiométries atomiques correspondants sont donc écartées.

-En position **ZI**

Pour toutes les valeurs expérimentales, l'écart maximal à la valeur moyenne est de 15,7%.

cas de l'oxygène

-En position **PDL**

Seuls les taux d'oxygène greffés, mesurés à $P_i=200\text{W}$ et $t = 5\text{s}$, sont affectés d'un écart à la valeur moyenne trop important, donc écartés. Une justification possible de cet écart a été donnée dans le cas de l'azote.

- En position **ZI**

Les valeurs enregistrées sont globalement entachées d'une erreur importante. Ceci est probablement lié à une dégradation de surface du matériau

traité en position **ZI** (voir chap.II.F). Il y a oxydation importante du matériau par dégradation thermique, avec le temps de traitement.

Une valeur moyenne est donc écartée pour $P_i = 200W$ et $t = 20s$.

D'une façon plus générale, les causes de non-reproductibilité constatées peuvent être liées aux variations d'une éprouvettes à l'autre des conditions d'injection:

- état de surface, rugosité qui peut favoriser une augmentation ou une diminution du taux de greffage.
- l'oxydation du matériau dépend du taux et de l'homogénéité des agents antioxydants ainsi que des conditions d'injection (température, pression)

tableau 3 : taux de greffage en fonction des conditions de traitement

position	puissance incidente corrigée (W)	temps de traitement (s)	E (kJ)	N/C 10^{+2}	O/C 10^{+2}	moy(N/C) 10^{+2} écart max	moy(O/C) 10^{+2} écart max	X _C	X _O	X _N	\bar{X}_N	\bar{X}_O
PDL	75	20	1.5	1.9	10	1.74	8.69	89.4	8.9	1.7	1.55	7.85
	75	20	1.5	1.57	7.38	9.5%	15.1%	91.8	6.8	1.4		
	100	10	1	1	4.38			94.9	4.2	0.9		
	100	45	4.5	3	12.7			86.4	11.0	2.6		
	200	5	1	0.98	4.56	1.26	6.04	94.8	4.3	0.9	1.15	5.6
	200	5	1	1.54	7.52	22%	24.5%	91.7	6.9	1.4		
	200	20	4	2.5	10.27	2.58	11.45	88.7	9.1	2.2	2.2	10
	200	20	4	2.7	12	4.8%	10.3%	87.2	10.5	2.3		
	200	20	4	2.53	12.07			87.3	10.5	2.2		
	200	45	9	2.5	13.44	3.03	13.69	86.3	11.6	2.1	2.6	11.7
	200	45	9	3.2	15.1	17.4%	10.3%	84.5	12.8	2.7		
	200	45	9	3.38	12.53			86.3	10.8	2.9		
	200	80	16	4.1	17.7			82.1	14.5	3.4		
	200	90	18	3.29	11.75			86.9	10.2	2.9		
ZI	75	20	1.5	4.4	9.6	4.4	11.75	87.7	8.4	3.9	3.8	10.1
	75	20	1.5	4.41	13.9	0.1%	18.3%	84.5	11.8	3.7		
	100	10	1	3.55	7.16			90.3	6.5	3.2		
	100	45	4.5	4.9	13.3			84.6	11.2	4.2		
	200	3	0.6	3.1	8.73			89.4	7.8	2.8		
	200	5	1	3.35	10	3.3	9.35	88.2	8.8	3.0	2.95	8.3
	200	5	1	3.25	8.7	1.5%	6.9%	89.3	7.8	2.9		
	200	20	4	6.59	16.48	5.7	12.2	81.3	13.4	5.3	4.8	10.2
	200	20	4	4.8	7.9	15.7%	35.2%	88.7	7	4.3		
référence				0	0.72			99.3	0.7	0		

en grisé, les valeurs écartées

En tenant compte de ces remarques, le tableau 3bis reprend les résultats dont nous nous servirons pour la suite de l'étude.

tableau 3bis (* valeur moyenne) : taux de greffage en fonction des conditions de traitement

position	puissance incidente (W)	temps (s)	E (kJ)	N/C 10^{+2}	O/C 10^{+2}
PDL	75	20	1,5	1.7 *	8.7 *
	100	10	1	1.0	4.4
	100	45	4,5	3.0	12.7
	200	20	4	2.6 *	11.5 *
	200	45	9	3.0 *	13.7 *
	200	80	16	4.1	17.7
	200	90	18	3.3	11.8
ZI	75	20	1,5	4.4 *	11.8 *
	100	10	1	3.6	7.2
	100	45	4,5	4.9	13.3
	200	3	0.6	3.1	8.7
	200	5	1	3.3 *	9.4 *
	200	20	4	5.7 *	
référence				0	0.7

C. Etude comparée du taux de greffage et de l'adhérence en **ZI** et **PDL** en fonction du temps de traitement et de la puissance incidente

Dans l'installation présentée en annexe 3, nous avons effectué des séries de traitement d'éprouvettes d'analyse afin de déterminer l'influence de la puissance incidente d'excitation, du temps de traitement plasma, de l'énergie micro-onde ($E=P_i \times t$), sur le taux de greffage d'espèces chimiques (N, O), et sur l'adhérence.

1) étude des taux de greffage

Les taux de greffage de l'azote et de l'oxygène sont mesurés en fonction des conditions du traitement (P_i et t) (tableau 3bis).

Comme précisé en annexe 3, les valeurs de 75 et 100 watts peuvent être admises comme relativement proches. De plus, nous disposons de peu de points expérimentaux relatifs à chacune de ces puissances. Aussi, en ce qui concerne les taux de greffage, nous assimilerons ces deux valeurs de puissance, ce qui revient à considérer une puissance intermédiaire entre ces dernières et donc à sous-estimer les valeurs des taux de greffage à 75W et surestimer ces valeurs à 100W.

A partir des résultats du tableau 3bis, nous pouvons donc tracer:

pour $P_i \approx 75-100$ Watts, $t \leq 45$ s et $P_i = 200$ Watts, $t \leq 90$ s, la courbe des taux d'azote et d'oxygène greffés en fonction du temps de traitement t en **ZI** et en **PDL** (fig.5 et 6)

pour deux valeurs de puissance (75-100 et 200 Watts) et $t \leq 45$ s, la courbe des taux d'azote et d'oxygène greffés en fonction de l'énergie micro-onde incidente E en **ZI** et en **PDL** (fig.7 et 8)

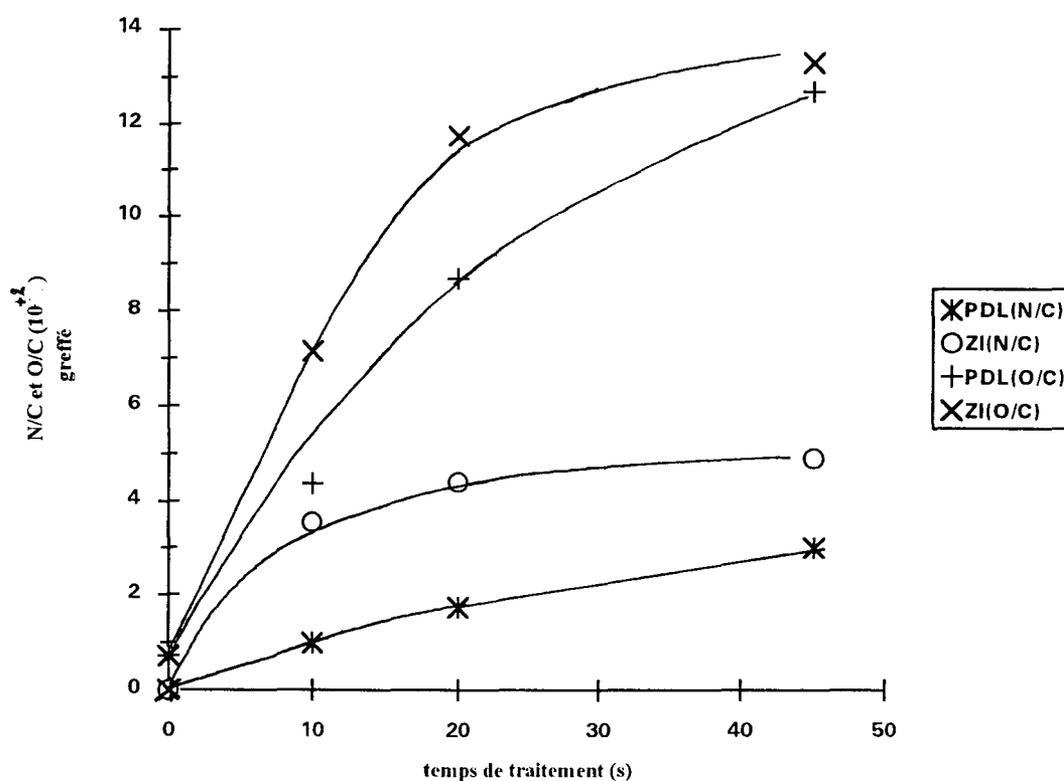


fig.5: rapports des stoechiométries atomiques à 75/100 Watts en fonction du temps de traitement

Globalement, quelles que soient la puissance et la position, les évolutions de N/C et O/C en fonction du temps ont même allure, on observe une croissance des taux avec le temps de traitement. Cependant, les taux de greffage et les vitesses de croissance des taux de greffage sont plus élevés pour O/C que pour N/C.

A P_i et t donnés, les taux de greffage de N/C et O/C sont plus élevés en **ZI** qu'en **PDL**: la valeur de N/C atteinte en **PDL** pour $t=45$ s, est obtenue en **ZI** pour: $t \approx 7$ s ($P_i=75/100$ W) et pour $t \approx 3$ s ($P_i=200$ W).

A puissance donnée, et égale à 75/100 Watts, les taux de greffage de l'azote et de l'oxygène croissent avec le temps de traitement, le premier étant inférieur au second à t donné, et ce quelque soit la position. En zone **PDL** le taux de croissance d'azote greffé semble quasi-linéaire entre 0 et 45 secondes. En position **ZI**, après la forte augmentation entre 0 et 10 secondes, le taux d'azote greffé évolue peu.

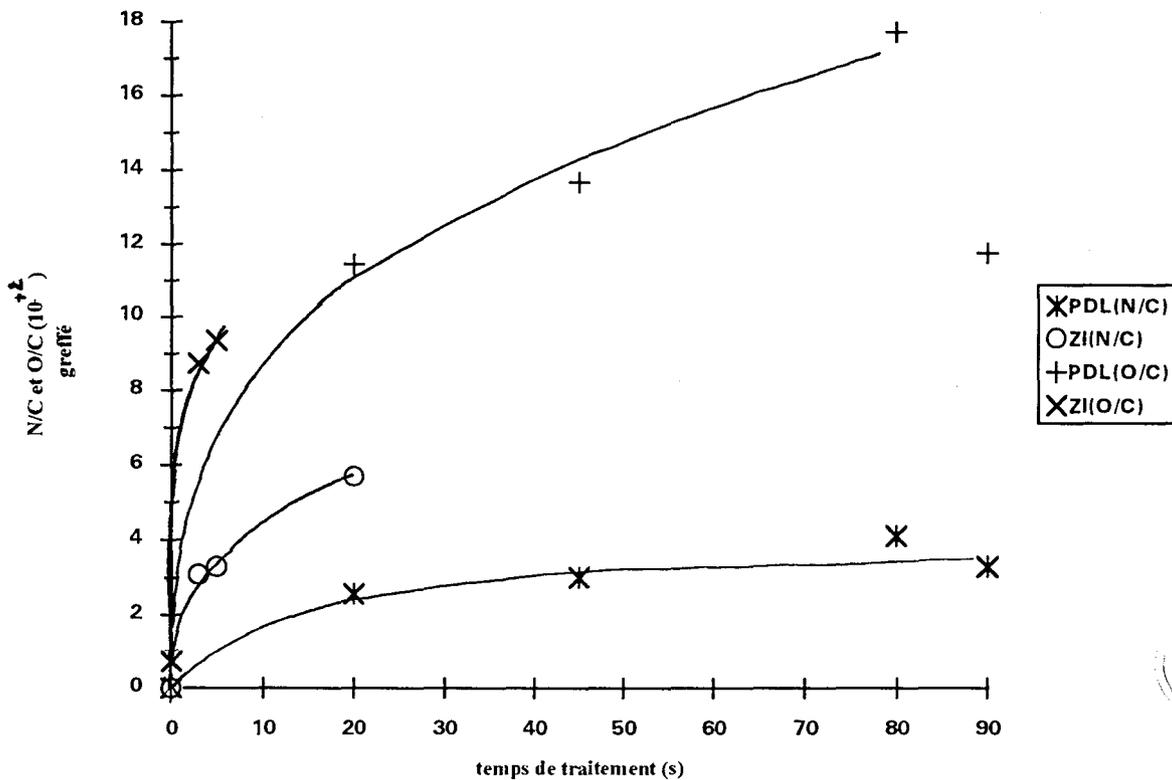


fig.6: rapports des stoechiométries atomiques à 200 Watts en fonction du temps de traitement

A puissance égale à 200 Watts, quelle que soit la position, nous observons une forte augmentation entre 0 et 20 secondes, au delà, en **PDL**, N/C et O/C évoluent plus lentement. Ils atteignent leurs valeurs maximales à 80 s.

Les valeurs de N/C pour $t=45s$ à 100W et 200W, sont sensiblement les mêmes ($N/C=3,0 \cdot 10^{-2}$) (position **PDL**)

La figure 7 représente la variation du taux d'azote greffé en **ZI** et en **PDL**, en fonction de l'énergie micro-onde définie par la relation $E = P_i \times t$.

Cette courbe n'a de véritable signification que pour $E < 5kJ$, car au delà, tous les points seraient obtenus pour $P_i = 200W$ et des valeurs croissantes de t .

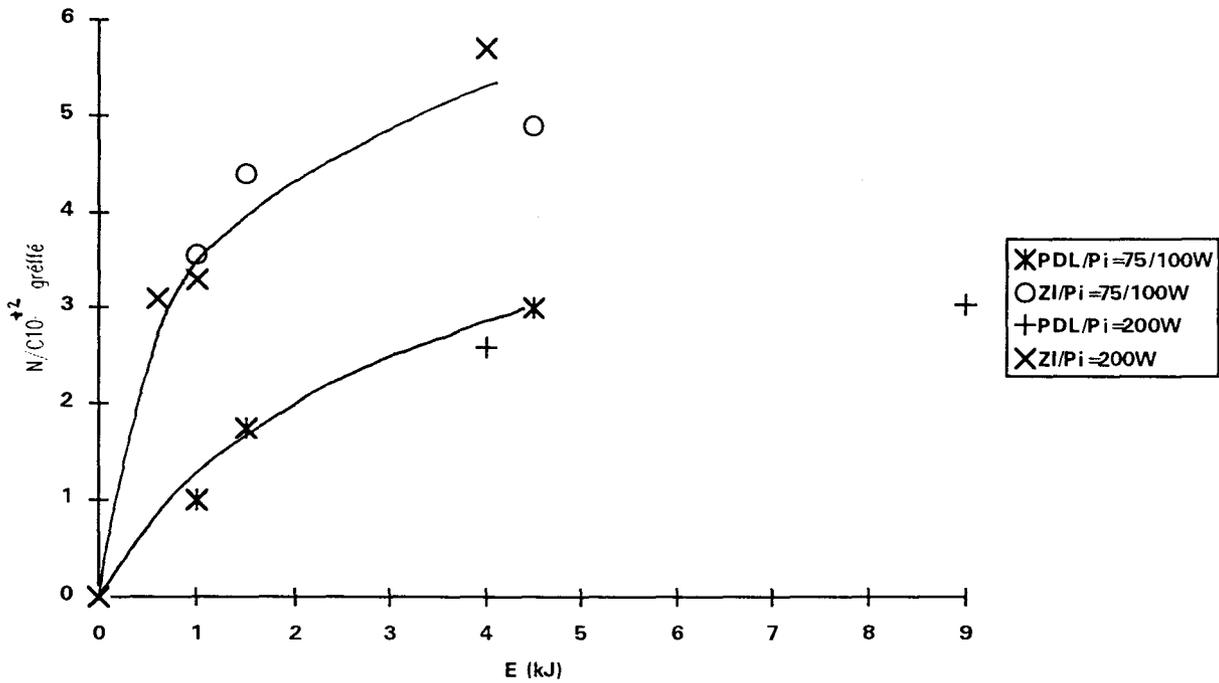


fig.7: taux d'azote greffé en fonction de l'énergie

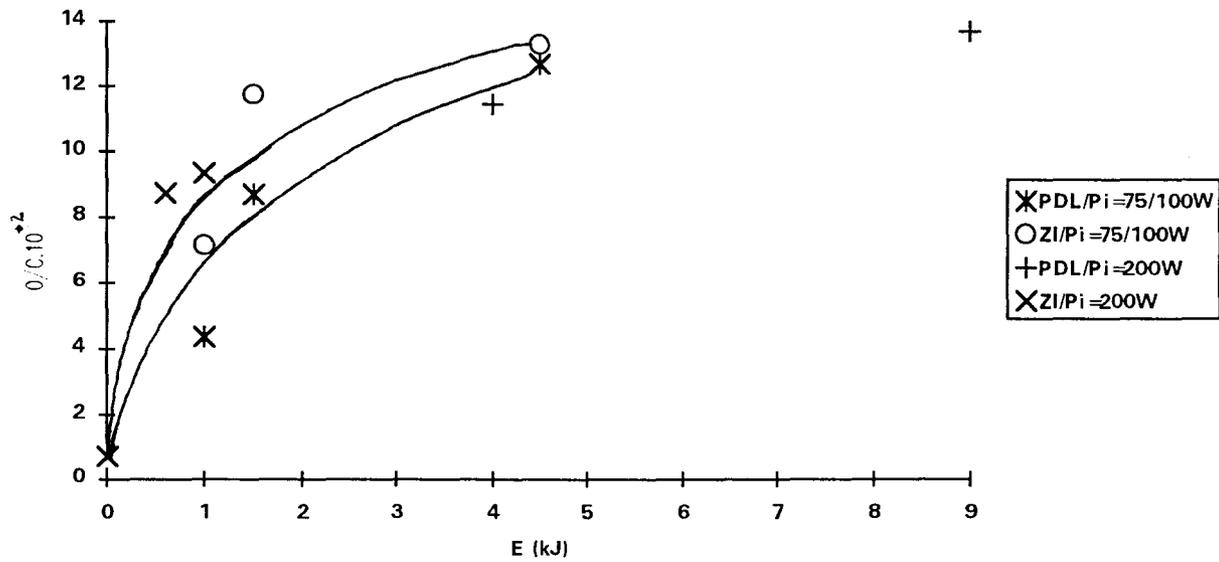


fig.8: taux d'oxygène greffé en fonction de l'énergie

Dans le domaine $E < 5 \text{ kJ}$, N/C ne dépend que de l'énergie, et ce, quelque soit la position; mais en **PDL**, un nombre de points expérimentaux plus élevés serait nécessaire pour confirmer ce résultat. On retrouve ainsi un résultat déjà

mis en évidence, au laboratoire, dans le traitement du polyéthylène terephthalate en **PDL** [41].

En **PDL**, la croissance de N/C avec E est importante jusque 4,5 kJ. En position **ZI**, N/C ne croît que très faiblement avec E pour des valeurs supérieures à 1,5 kJ.

Ces remarques sont identiques pour O/C (fig.8).

2) Etude de la force de délaminage

Dans les mêmes conditions expérimentales que précédemment, nous avons mesuré les forces délaminage en fonction du temps de traitement plasma, de la puissance micro-onde incidente et de l'énergie micro-onde, cette étude ayant pour but de déterminer les conditions optimales du traitement en fonction de la position de l'échantillon par rapport à la décharge. Le tableau 4, les figures 9, 10 et 11 résument les résultats obtenus.

tableau 4: résultats des forces de délaminage en fonction des conditions de traitement

POSITION	PUISSANCE (W)	TEMPS (s)	E (kJ)	F=délaminage (N/cm)	σ =écart-type	%(σ /F)
ZI	75	10	0.75	13.5	2.56	19
		20	1.5	10.6	0.28	3
		45	3.4	8.8	1.28	14
	100	10	1	14.5	2.31	16
		20	2	11.3	1.5	13
		45	4.5	9.4	1.62	17
	200	3	0.6	21.9	1.57	7
		5	1	25.5	2.71	11
		20	4	17.3	0.51	3
PDL	75	10	0.75	12.8	3.15	25
		20	1.5	17.3	2.47	14
		45	3.4	16.2	2.98	18
	100	10	1	15.8	4.42	28
		20	2	18.9	3.48	18
		45	4.5	18.1	0.22	1
	200	5	1	16.8	1.76	10
		15	3	20.6	3.56	17
		20	4	22.8	2.94	13
		45	9	25.6	3.23	13
		60	12	22.3	5.19	23

On remarque que, bien que les valeurs des puissances corrigées 75 et 100 Watts soient entachées d'imprécision (annexe 3), les valeurs de délaminage à 75W sont inférieures à celles obtenues à 100W en **PDL** et en **ZI**.

FORCES DE DELAMINAGE (N/cm) EN FONCTION DU TEMPS

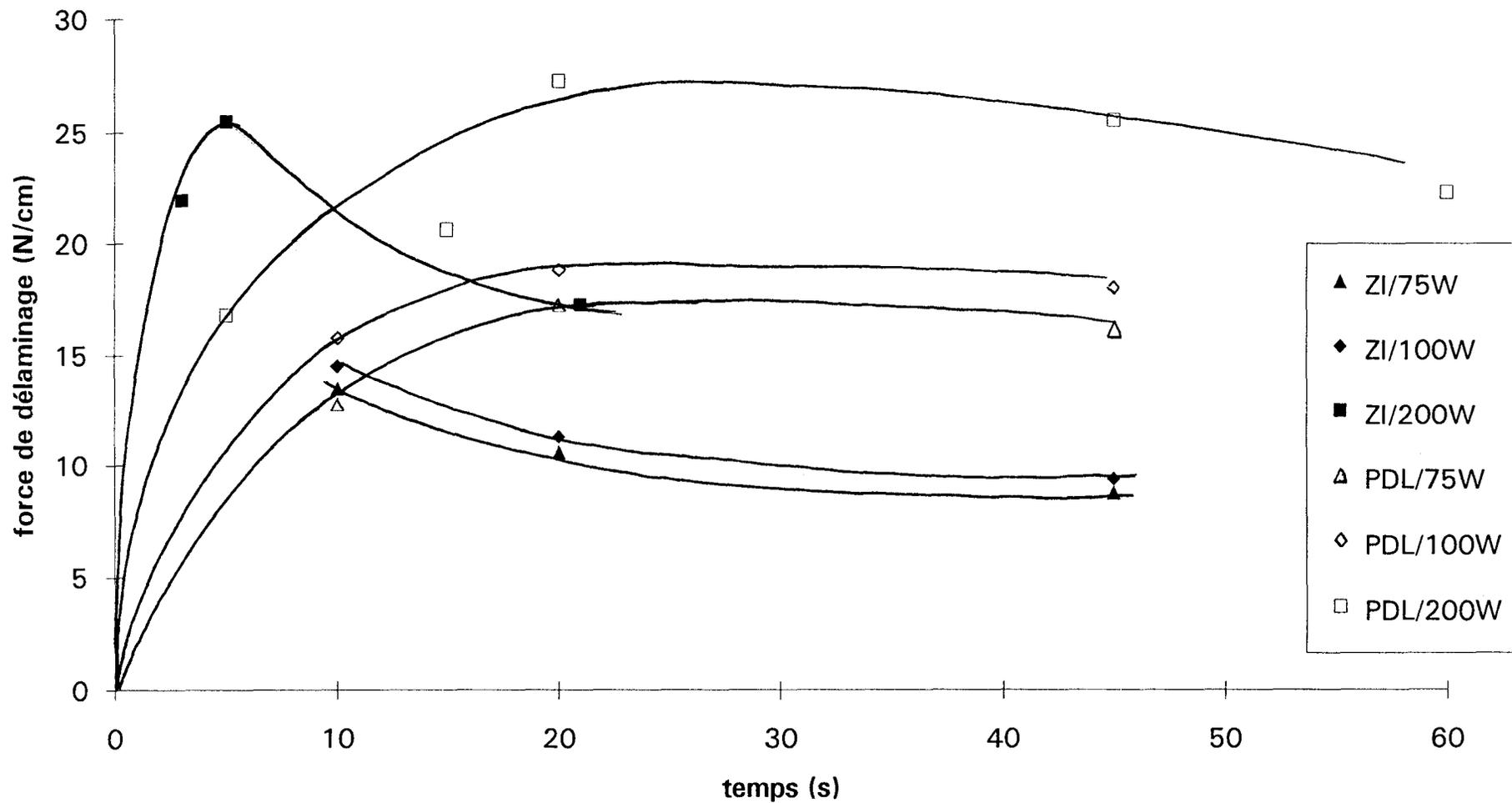


fig.9



en position ZI:

* nous pouvons observer une décroissance de la force de délaminage pour des temps supérieurs à 10 secondes, quelle que soit la puissance incidente.

* la force de délaminage croît avec la puissance pour un temps de traitement donné.

* à 200 W, la force de délaminage passe par un maximum pour $t = 5$ sec., puis décroît rapidement: l'augmentation de t de 5 à 20 s. entraîne une diminution de la force de délaminage de 30%. Cet effet est à rapprocher des analyses au microscope électronique; il est probable qu'il y ait détérioration de la surface par bombardement électronique (chap.II.F.2)

Nous ne pouvons pas nous prononcer à 75/100 Watts car aucune mesure de force de délaminage n'a été effectuée pour des temps inférieurs à 10 secondes pour lesquels la valeur maximale de la force devrait être observée.

en position PDL:

* la force de délaminage croît rapidement entre 0 et 20 secondes

* à 200 W, cette augmentation se poursuit au delà avec un taux de croissance moindre, jusqu'à $t \approx 45$ secondes.

* la force de délaminage croît également avec la puissance, pour un temps de traitement donné.

* à 200W si l'augmentation du temps de traitement conduit également à une diminution de la force d'adhérence, celle-ci est nettement moins marquée qu'en **ZI**. A 75/100 Watts, l'augmentation du temps de traitement de 20 à 45 secondes n'entraîne pas de diminution sensible de la force, compte tenu de la précision des mesures.

En conclusion, la force d'adhérence est maximale pour des temps beaucoup plus faibles en **ZI** qu'en **PDL**.

En position **ZI**, la force de délaminage maximale est obtenue pour un temps court (environ 5 secondes), et une puissance maximale.

En position **PDL**, cette force est également obtenue pour une puissance maximale, mais pour un temps d'environ 45 secondes.

Dans ces deux positions, cette valeur maximale de la force de délaminage est la même, c'est-à-dire environ 25,5 Newtons/ cm dans cette série de mesures.

Quelque soit le temps de traitement et la position de l'échantillon, pour $P_i = 200$ Watts, la force d'adhérence est élevée dès 5 secondes.

*Une augmentation du temps de traitement au-delà de la valeur correspondant à la force de délaminage maximale, entraîne toujours une diminution importante de la force de délaminage en **ZI**, alors qu'en **PDL**, cette diminution est beaucoup moins marquée (200W), voire négligeable (75/100W).*

Les évolutions de la force d'adhérence en fonction de l'énergie sont représentées figure 10 (PDL) et figure 11 (ZI).

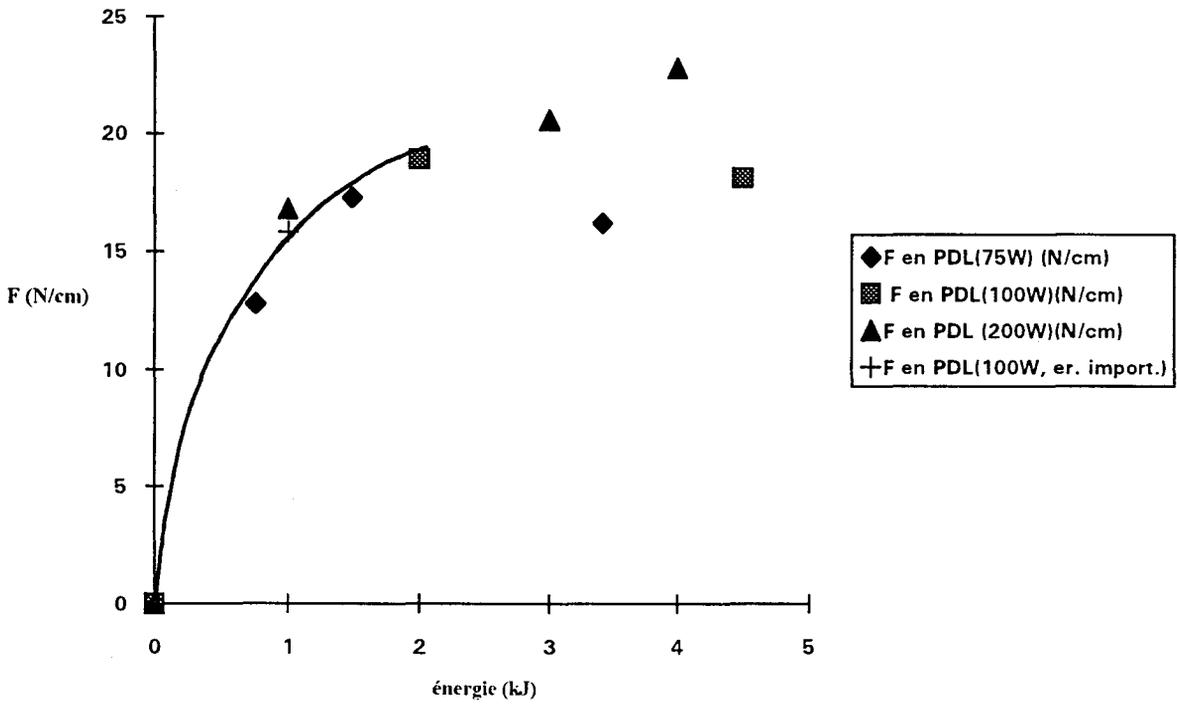


fig.10: force d'adhérence en fonction de l'énergie (position PDL)

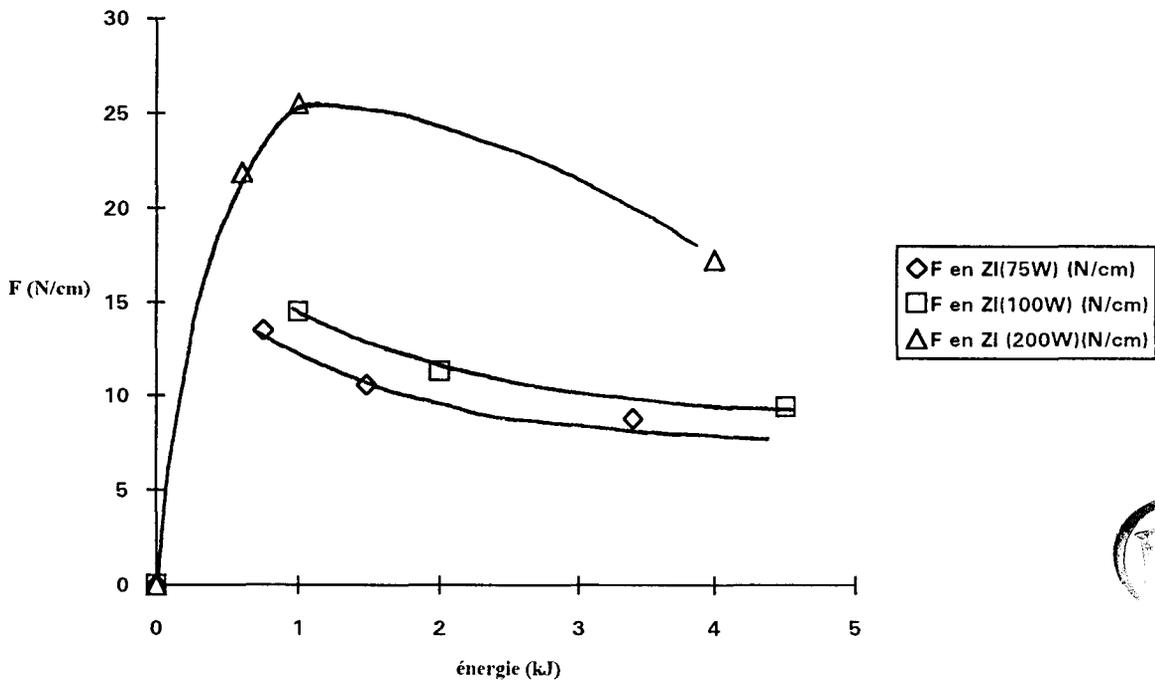


fig.11: force d'adhérence en fonction de l'énergie (position ZI)

En position ZI, la force de délaminage n'est pas une fonction univoque de l'énergie.

En position **PDL**, l'étude des forces de délaminage en fonction de l'énergie n'a été réalisée que pour un nombre de points expérimentaux peu élevé. Pour infirmer ou confirmer les conclusions suivantes, il serait nécessaire de disposer d'un plus grand nombre de points.

En PDL il semble donc que nous puissions distinguer deux zones aux comportements différents:

pour $E \leq 2 \text{kJ}$, F est une fonction univoque de E

pour $2 < E \text{ (kJ)} \leq 4.5$, F n'est pas une fonction univoque de E .

3) Variations comparées de la force de délaminage et des taux de greffage en fonction du temps de traitement

Le but de cette étude est de rechercher s'il existe une corrélation entre la force d'adhérence et les taux de greffage. A cet effet, nous avons successivement étudié les variations comparées de ces valeurs en fonction du temps de traitement plasma et de l'énergie micro-onde.

Nous prendrons les valeurs moyennes des forces d'adhérence obtenues à 75/100W, pour les comparer aux taux de greffage moyennés pour ces mêmes puissances.

D'autre part, dans ce qui suit, nous noterons:

- $F_{\max}^{P_i}$: la valeur maximale de la force de délaminage à P_i donnée.
- t_{P_i} : le temps de traitement correspondant à cette force, à P_i donnée.
- $x_t^{P_i}$: le taux de greffage au temps de traitement t et à la puissance micro-onde P_i .
- $(N/C)_{\text{seuil}}^{P_i}$ et $(O/C)_{\text{seuil}}^{P_i}$: les rapports des stoechiométries atomiques (N/C, et O/C) correspondant à $F_{\max}^{P_i}$.

En position ZI,

- à 75/100W (fig.12)

Aucune mesure de F ayant été réalisée pour $t < 10\text{s}$, F_{\max}^{100} ne peut être déterminée.

pour $10 \leq t \text{ (s)} \leq 45$, F décroît très nettement alors que O/C croît et que N/C est sensiblement constant.

- à 200W (fig.13)

pour $0 < t \text{ (s)} \leq 5$, O/C, N/C et F croissent très rapidement.

pour $5 < t \text{ (s)} \leq 20$, N/C augmente, tandis que F décroît très rapidement.

$$t^{200} = 5\text{s} \quad (N/C)_{\text{seuil}}^{200} = 3,3 \cdot 10^{-2}$$

$$F_{\max}^{200} = 25,6 \text{ N/cm} \quad (O/C)_{\text{seuil}}^{200} = 9,4 \cdot 10^{-2}$$

force de délaminage et rapport des stoechiométries atomiques en fonction du temps de traitement (position ZI/75/100W)

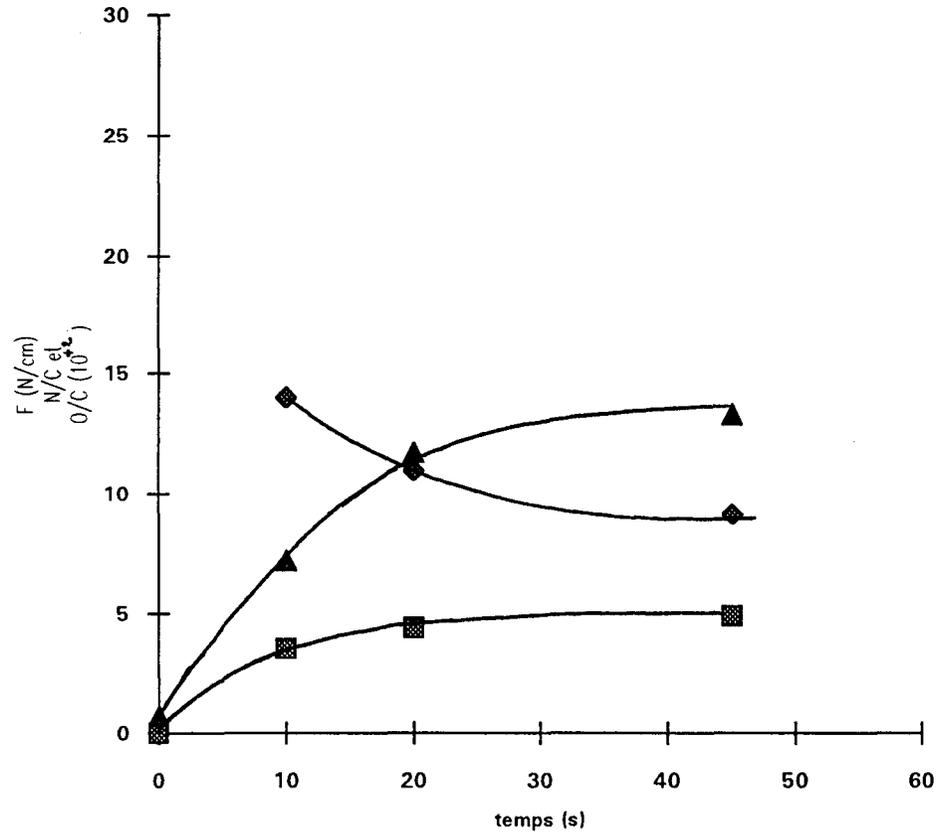


fig.12

force de délaminage et rapport des stoechiométries atomiques en fonction du temps de traitement (position ZI/200W)

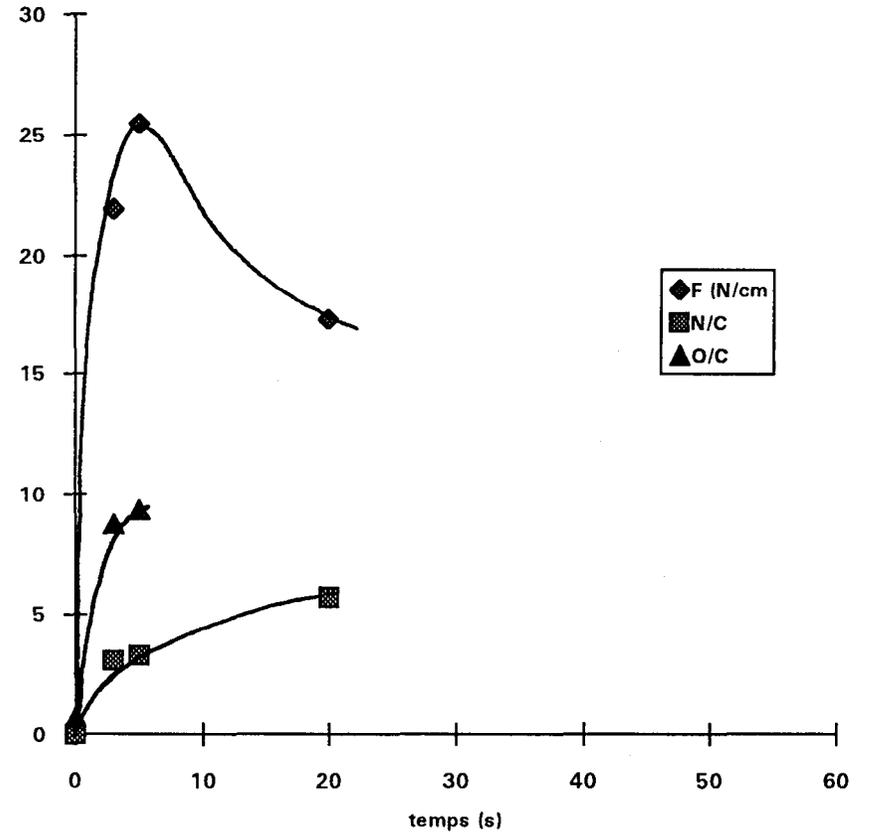


fig.13

force de délaminage et rapport des stoechiométries atomiques en fonction du temps de traitement (position PDL/75/100W)

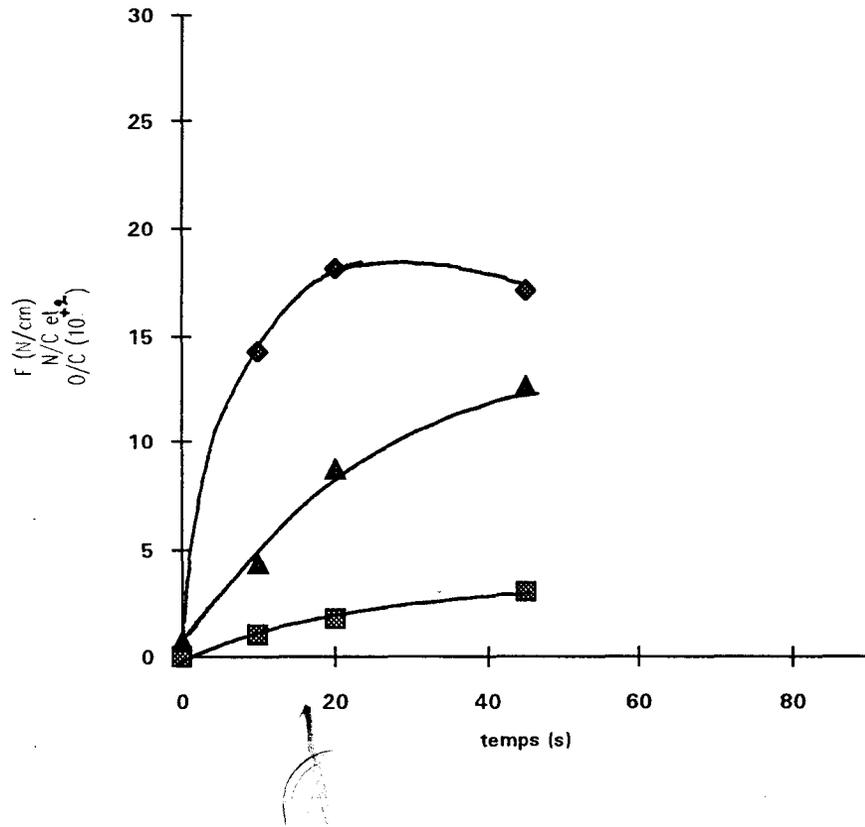


fig.14

force de délaminage et rapport des stoechiométries atomiques en fonction du temps de traitement (position PDL/200W)

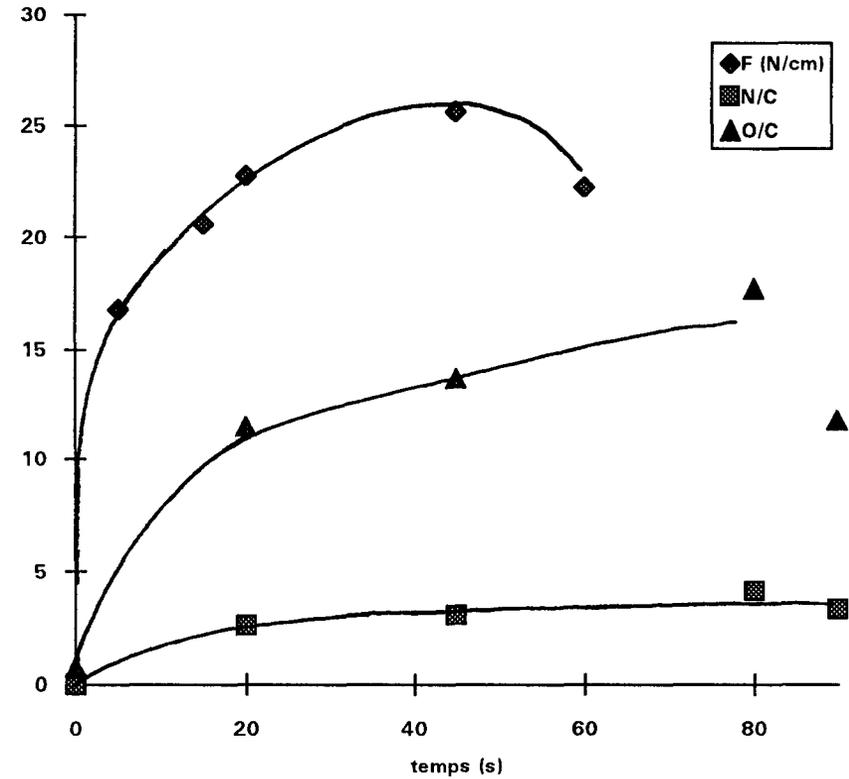


fig.15

En position PDL,

- à 75/100 W (fig.14)

pour $0 < t \text{ (s)} \leq 20$, O/C, N/C et F croissent avec t.

pour $20 < t \text{ (s)} \leq 45$, O/C et N/C continuent de croître et F est sensiblement constant.

$N/C = 1,7 \cdot 10^{-2}$ représente la valeur minimale de N/C pour que la valeur maximale de F, dans ces conditions, soit atteinte. Cette valeur maximale de F est 18,1 N/cm. Toute augmentation de N/C au delà de cette valeur "seuil" n'entraîne aucune augmentation de F. Cette valeur "seuil" est atteinte pour un temps de traitement de 20s

$$t^{100} = 20s$$

$$(N/C)_{\text{seuil}}^{100} = 1,7 \cdot 10^{-2} \quad F_{\text{max}}^{100} = 18,1N$$

$$(O/C)_{\text{seuil}}^{100} = 8,7 \cdot 10^{-2}$$

- à 200 W (fig.15)

pour $0 < t \text{ (s)} \leq 45$, O/C, N/C et F croissent avec t

pour $45 < t \text{ (s)} \leq 60$, O/C et N/C croissent faiblement et F décroît.

$$t^{200} = 45s$$

$$(N/C)_{\text{seuil}}^{200} = 3,0 \cdot 10^{-2} \quad F_{\text{max}}^{200} = 25,6N$$

$$(O/C)_{\text{seuil}}^{200} = 13,7 \cdot 10^{-2}$$

Conclusions:

Les valeurs de F_{max} qui, à une puissance donnée (200W), sont les mêmes en **ZI** et en **PDL**, correspondent à des valeurs de N/C voisines, mais les valeurs de t correspondantes sont plus faibles en **ZI** qu'en **PDL**.

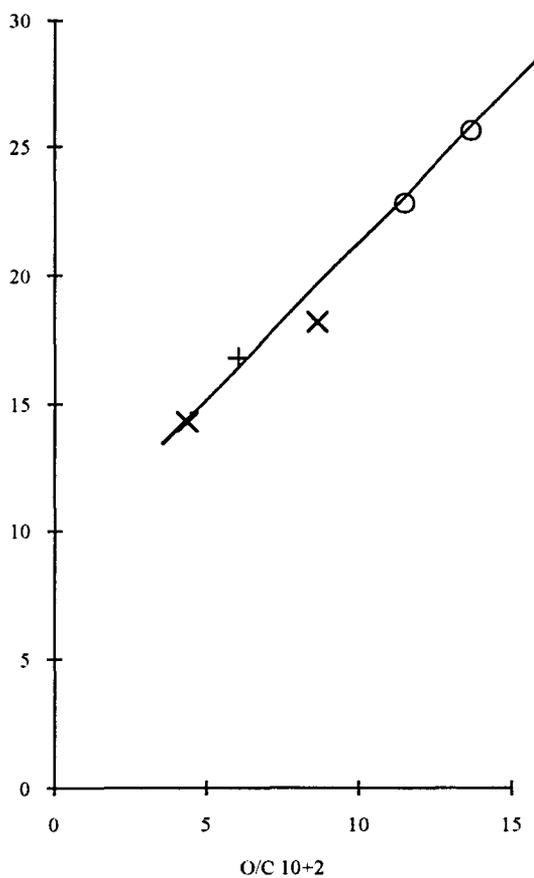
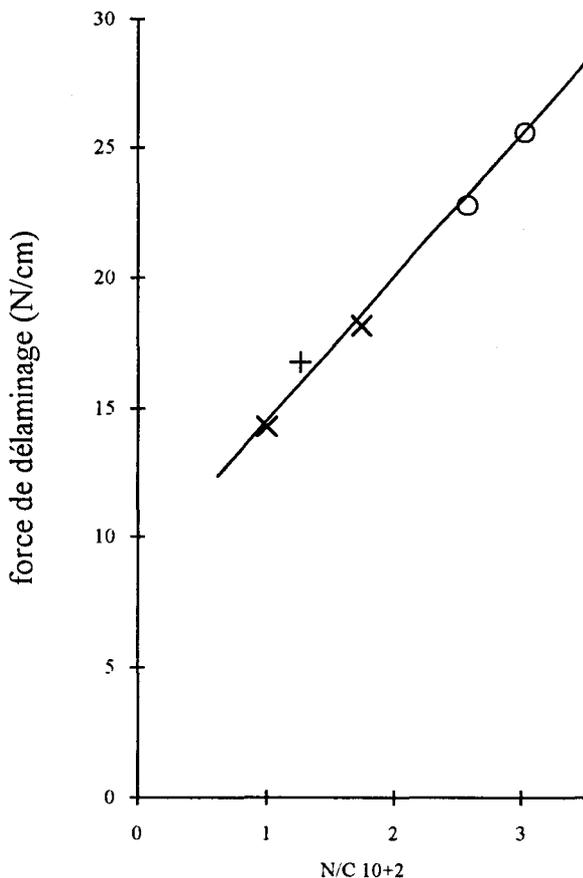
En **PDL**, les valeurs maximales de F augmentent avec la puissance, il en est de même des valeurs de $(N/C)_{\text{seuil}}$, $(O/C)_{\text{seuil}}$ et des temps de traitement correspondants.

Afin de préciser des éventuelles corrélations entre F et les taux de greffage, il nous a semblé intéressant d'étudier les variations de F en fonction des rapports des stoechiométries atomiques (N/C et O/C) respectivement pour $(N/C)^{\text{Pi}} \leq (N/C)_{\text{seuil}}^{\text{Pi}}$ et $(O/C)^{\text{Pi}} \leq (O/C)_{\text{seuil}}^{\text{Pi}}$, l'étude étant limitée à la **PDL** par suite d'insuffisance de points en **ZI**.

Pour $10^{-2} \leq (N/C)^{\text{Pi}} \leq (N/C)_{\text{seuil}}^{\text{Pi}}$, la force de délaminage apparaît être une fonction linéaire du taux d'azote greffé (fig.16). Pour $4,4 \cdot 10^{-2} \leq (O/C)^{\text{Pi}} \leq (O/C)_{\text{seuil}}^{\text{Pi}}$, l'étude identique conduite sur le taux d'oxygène greffé, mène aux mêmes conclusions (fig. 17).

Si les imprécisions cumulées sur F et sur les taux de greffage imposent d'interpréter ces précédents résultats avec prudence, nous pouvons néanmoins

conclure avec certitude que dans ces domaines, F est une fonction croissante du taux de greffage.



$\times P_i=100W$; $O P_i=200W$; $+ P_i=100W$ avec une erreur $>5\%$

fig. 16 : force de délaminage en fonction de N/C greffé (position PDL de 75 à 200W)

fig. 17 : force délaminage en fonction de O/C greffé (position PDL de 75 à 200W)



4) Variations comparées de la force de délaminage et du taux d'azote greffé en fonction de l'énergie

La comparaison de la force de délaminage et du taux d'azote greffé en fonction de l'énergie est effectuée successivement en **ZI** et en **PDL**.

a) en position **ZI**

Comme nous l'avons déjà vu (chap.II.C.2), la force d'adhérence n'est pas, à la différence du taux d'azote greffé, une fonction univoque de l'énergie donc de N/C.

A énergie micro-onde constante, donc à N/C constant, la force d'adhérence est d'autant plus élevée que la puissance micro-onde incidente est élevée (ou que le temps de traitement est faible) (fig.18).

Des conclusions qualitativement identiques peuvent être déduites de la comparaison de la force de délaminage avec le taux d'oxygène greffé.

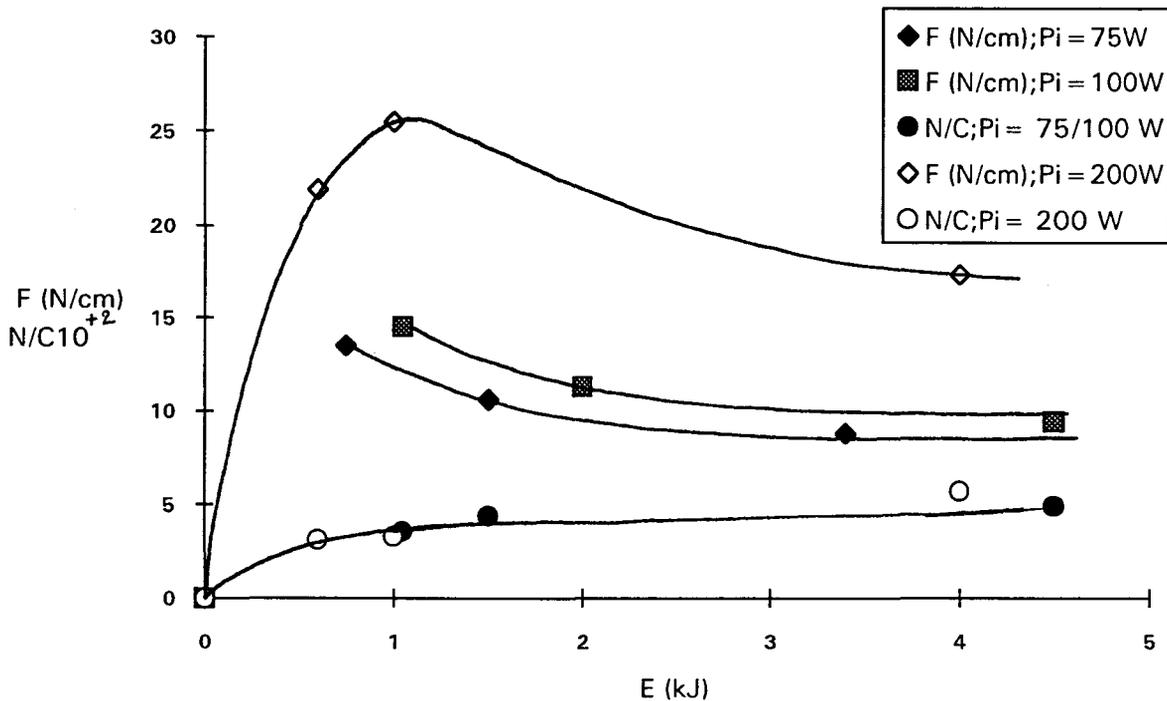


fig.18: force de délaminage et N/C greffé en fonction de l'énergie (position ZI)

b) en PDL



Dans les conditions expérimentales de cette étude et pour :

$75 \leq P_i(W) \leq 200$, $0 \leq t(s) \leq 45$, donc $0 \leq E(kJ) \leq 9$,

il convient de distinguer deux domaines d'énergie (fig.19 et 20):

- à énergie faible ($E \leq \sim 2kJ$) ($t \leq 20s$ à 100W et $t \leq 10s$ à 200W), quelle que soit la puissance (75 à 200W), F , N/C et O/C ne dépendent que de $E = P_i \times t$. Autrement dit, lorsque l'on multiplie la puissance par un facteur "a", une valeur donnée de F (et de N/C) est obtenue pour un temps de traitement t/a . Ainsi à 2kJ:

+pour $P_i = 75W$ $t = 20s$ $N/C = N/C_{seuil} = 1,7 \cdot 10^{-2}$ $F = F_{max}^{100} = 18,1N/cm$
 +pour $P_i = 200W$ $t = 10s$ $N/C \approx 1,7 \cdot 10^{-2}$ $F = 18,7N/cm$

- à énergie supérieure: $E > \sim 2kJ$ ($t > 20s$ à 100W et $t > 10s$ à 200W), une augmentation du temps de traitement n'entraîne une augmentation de F qu'à forte puissance micro-onde (200W), l'augmentation de puissance micro-onde ayant

pour effet une augmentation de concentration d'atomes d'azote en phase gazeuse (N).

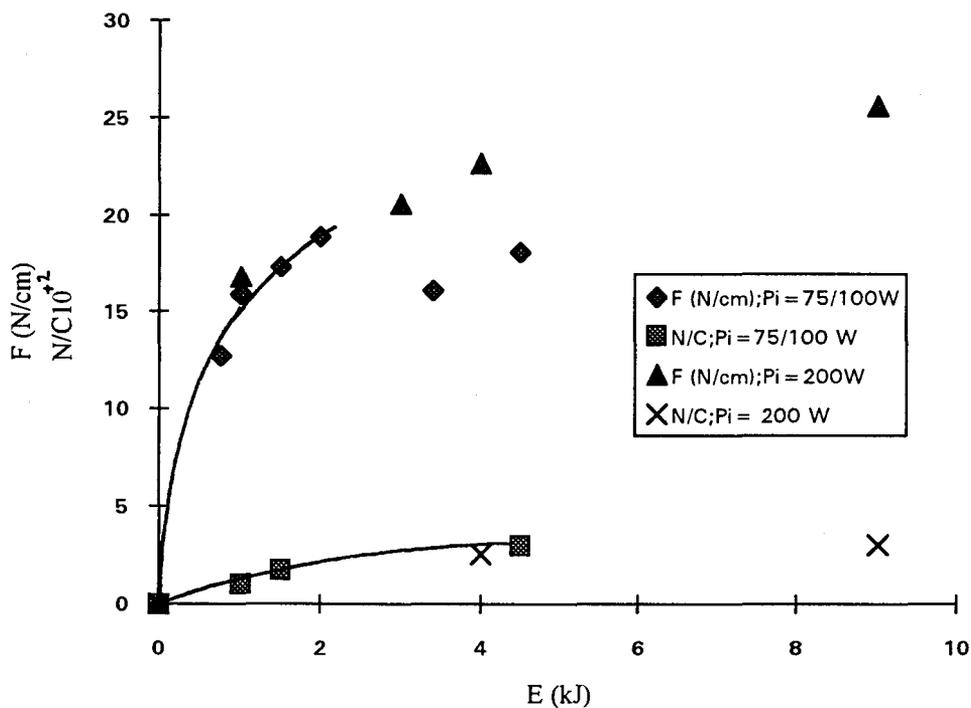


fig.19: force de délaminage et N/C greffé en fonction de l'énergie (position PDL)

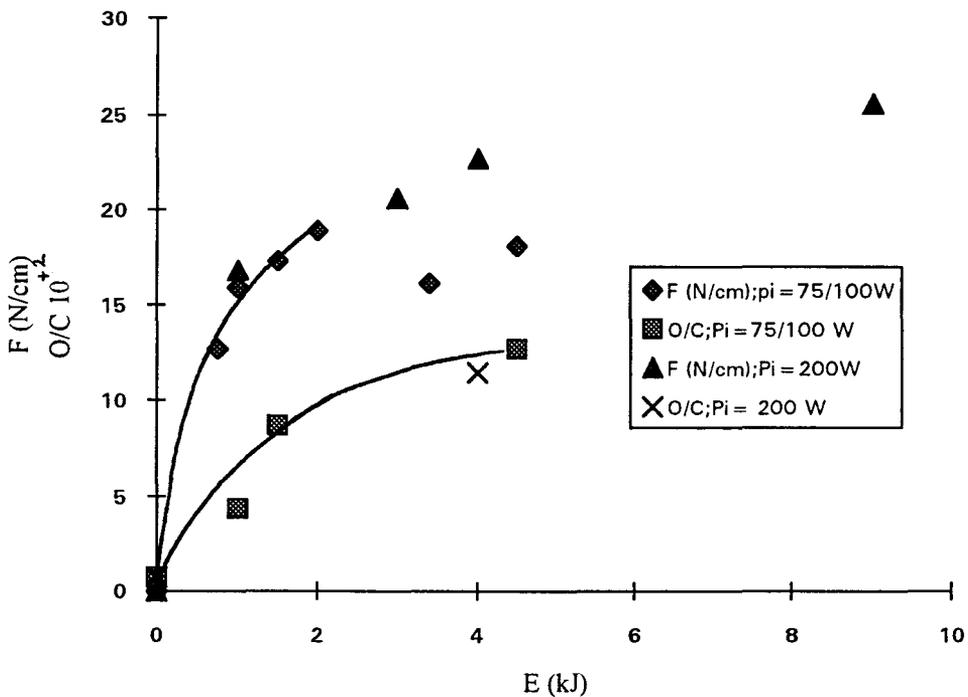


fig.20: force de délaminage et O/C greffé en fonction de l'énergie (position PDL)

Nous pouvons résumer les faits expérimentaux de la manière suivante, en nous limitant à la PDL et en désignant par x le taux de greffage d'azote ou d'oxygène.

❶ Lorsque la puissance micro-onde augmente de 75 à 200W, la valeur maximale de F augmente, il en est de même des taux de greffage et des temps correspondant à ces valeurs maximales de F .

❷ Quelle que soit la puissance incidente, les valeurs maximales de F sont atteintes pour des valeurs de x^{Pi} inférieures aux valeurs x_{max}^{Pi} .

à 200W pour $x^{200} > x_{seuil}^{200}$, F décroît

à 75/100W pour $x^{100} > x_{seuil}^{100}$, F est sensiblement constante.

F n'est une fonction linéaire de x que pour $x \leq x_{seuil}^{Pi}$.

Pour $x_{seuil}^{100} < x \leq x_{seuil}^{200}$ ($20 < t(s) \leq 45$), à x donné (à E donné), F augmente avec Pi , c'est-à-dire avec $[N]$ (fig.19 et 20).

❸ Pour $E \leq 2$ kJ ($t \leq t^{100} = 20s$ à 75/100W, $t \leq 10s$ à 200W), F et x sont des fonctions univoques de E .

❹ Pour $2 < E(kJ) \leq 4.5$, F n'est plus une fonction univoque de E , une augmentation de t , donc de x , n'entraîne une augmentation de F qu'à forte puissance micro-onde, c'est-à-dire à forte concentration d'atomes d'azote $[N]$.

❺ La vitesse de greffage augmente avec la puissance micro-onde c'est-à-dire avec $[N]$.

Nous pouvons interpréter ces faits expérimentaux de la manière suivante: en PDL, quelle que soit la valeur de Pi ($75 \leq Pi(W) \leq 200$), la force de délaminage F est une fonction linéaire croissante du taux de greffage x jusqu'à une valeur x_{seuil}^{Pi} au delà de laquelle toute augmentation de x n'entraîne aucune augmentation de F . La valeur maximale de F (F_{max}^{Pi}) et la valeur de x correspondante (x_{seuil}^{Pi}) augmente avec Pi .

Si la profondeur de greffage contribuant à l'adhérence est la même quelle que soit Pi , alors il faudrait admettre que, lorsque Pi augmente (lorsque $[N]$ augmente), une fraction plus importante de fonctionnalités greffées en surface contribue à l'adhérence; il pourrait s'agir d'une modification de la nature des fonctions greffées. C'est une hypothèse vraisemblable qu'on ne peut exclure a priori.

En outre, on peut également penser que la valeur maximale de F est liée à la profondeur de diffusion dépendant de Pi (donc de $[N]$) et est atteinte pour x_{seuil}^{Pi} imposant à F sa valeur maximale. Lorsque Pi augmente de 100 à 200W, l'augmentation de x au-delà de la valeur x_{seuil}^{100} entraîne une augmentation de la profondeur de diffusion au delà de la profondeur de diffusion correspondant à F_{max}^{100} . Cette augmentation de la profondeur de diffusion est à l'origine de

l'augmentation de F qui se poursuit jusqu'à ce que la profondeur de diffusion atteigne sa valeur maximale à 200W. La valeur maximale de F à 200 W est alors atteinte. La compétition entre les processus de greffage et de diffusion pourraient être à l'origine de la diminution du taux de greffage observée en PDL pour $t > 80s$.

Les différentes observations expérimentales s'expliqueraient alors de la façon suivante:

$$\left. \begin{array}{l} \textcircled{1} \text{ pour } x_{10}^{100} \leq x \leq x_{\text{seuil}}^{100} \\ 1 \leq E(\text{kJ}) \leq 2 \end{array} \right\} \begin{array}{l} F \text{ est une fonction linéaire croissante de } x \\ F \text{ est une fonction univoque de } E \end{array}$$

Pour les valeurs de $E > 2\text{kJ}$, il convient de distinguer le comportement à 100W et à 200W.

$$\left. \begin{array}{l} \textcircled{2} \text{ à } 100\text{W, pour } x_{\text{seuil}}^{100} < x \leq x_{45}^{100} \\ 20 < t(\text{s}) \leq 45 \\ 2 < E(\text{kJ}) \leq 4,5 \end{array} \right\} \begin{array}{l} F = F_{\text{max}}^{100} = c^{te} \\ F \text{ n'est pas une fonction univoque de } E \end{array}$$

La valeur maximale à 100W de la profondeur de diffusion est atteinte imposant ainsi à F^{100} sa valeur maximale: toute augmentation du taux de greffage est sans effet sur l'adhérence.

Il n'y a pas de dégradation de surface qui entraînerait une diminution de F.

$$\left. \begin{array}{l} \textcircled{3} \text{ à } 200\text{W, pour } \textcircled{1} \\ x_{\text{seuil}}^{100} < x \leq x_{\text{seuil}}^{200} \\ 10 < t(\text{s}) \leq 45 \\ 2 < E(\text{kJ}) \leq 9 \end{array} \right\} \begin{array}{l} F \text{ est la même fonction linéaire de } x \text{ que celle signalée en } \textcircled{1} \\ F \text{ n'est pas une fonction univoque de } E \end{array}$$

La profondeur de diffusion augmente avec t (avec x): en effet sa valeur maximale à 200W n'est atteinte que pour x_{seuil}^{200} pour laquelle F^{200} a sa valeur maximale.

$x_{\text{seuil}}^{200} < x \leq x_{60}^{200}$
 $45 < t(s) \leq 60$
 $9 < E(\text{kJ}) \leq 12$

quand t augmente, x augmente, F décroît
 par suite d'une dégradation de surface

Le schéma représenté figure 21 illustre l'évolution de F dans ces différents domaines.

L'étude de l'évolution de F en fonction de x pour une troisième valeur de la puissance micro-onde serait nécessaire pour infirmer ou confirmer l'interprétation précédente.

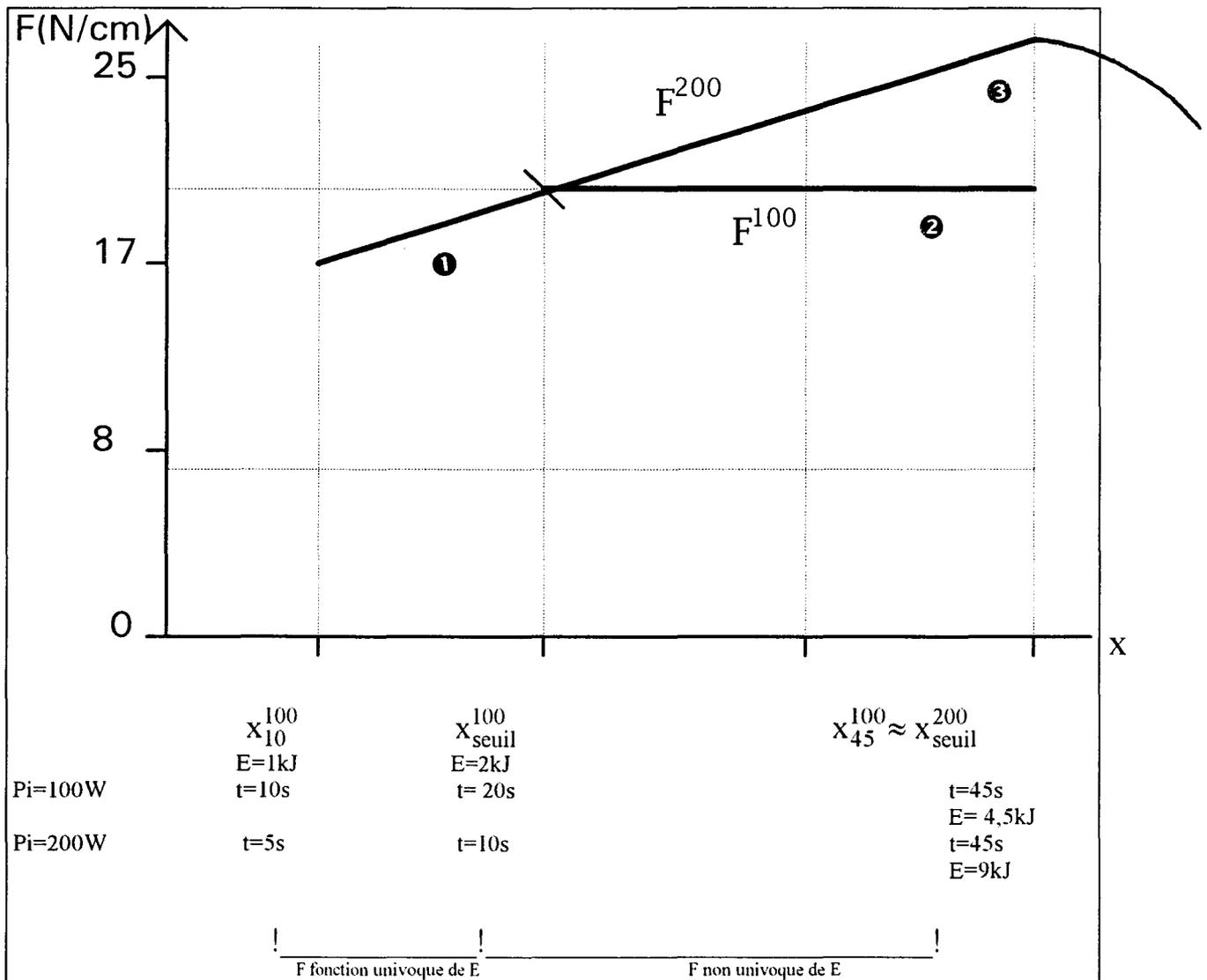


fig.21: évolution de la force de délaminage dans différents domaines d'étude

D. Influence de l'addition d'oxygène dans le gaz plasmagène.

Cette étude a été menée à puissance constante (200 watts), et pour des temps de traitement plasma correspondant aux valeurs maximales des forces de délaminage soit 5 sec. en **ZI** et 45 sec. en **PDL**.

1) étude de l'adhérence

Dans les conditions expérimentales précédentes, les valeurs des forces de délaminage mesurées par adjonction d'oxygène de 0 à 10% sont reportées tableau 5 et figure 22.

tableau 5: résultats des forces de délaminage dans différentes conditions de traitement

gaz	position	puissance (W)	temps (s)	F = délaminage (N/cm)	σ = écart-type	%(σ /F)
azote	ZI	200	5	14.7	2.18	14.8
azote	PDL	200	45	14.1	1.0	7.1
azote + 1%O2	ZI	200	5	16.98	4.38	25.8
azote + 1%O2	PDL	200	45	15.98	2.4	15.0
azote + 2%O2	PDL	200	45	14.02	1.49	10.6
azote + 5%O2	ZI	200	5	19.08	1.84	9.6
azote + 5%O2	PDL	200	45	13.48	1.94	14.4
azote + 10%O2	ZI	200	5	19.67	2.0	10.2
azote + 10%O2	PDL	200	45	12.83	0.87	6.8

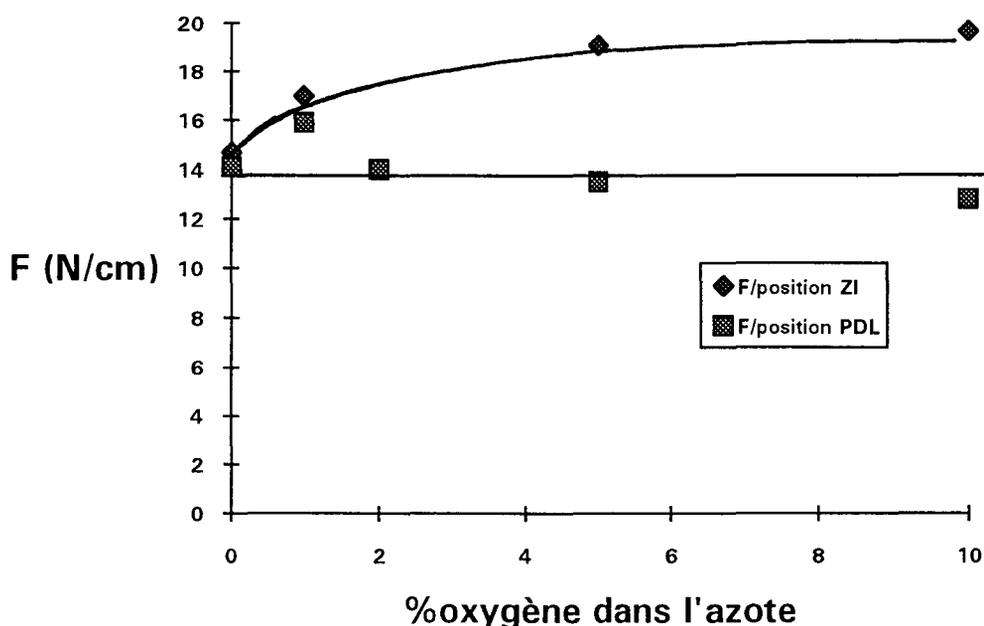


fig.22: force de délaminage en fonction de la teneur en oxygène dans l'azote

On remarque que les valeurs de F obtenues avec N₂ seul (14,7N en **ZI** et 14,1N en **PDL**) sont très nettement inférieures à celles obtenues chapitre II.C.2

(25,5N en **ZI** et 25,6N en **PDL**). Ceci confirme notre choix de ne comparer que des essais effectués simultanément pour s'affranchir des paramètres du thermogainage (cf II.1.b)

Il semble que la valeur de la force de délaminage en PDL pour 1% d'adjonction d'oxygène soit entachée d'une erreur importante. Si on l'excepte, nous pouvons conclure que l'addition d'oxygène n'entraîne pas de modification significative des valeurs de l'adhérence en PDL puisque les écarts observés sont de l'ordre de l'erreur admise.

En position **ZI**, il semble par contre que l'on observe une augmentation de cette force d'adhérence qui passe de 14,7 à 19,7 N, quand le taux d'oxygène varie de 0 à 10%.

2) étude du taux de greffage et de l'évolution de la nature des fonctions greffées.

Les valeurs des taux de greffage sont reportées tableau 6 et figure 23.

tableau 6: résultats des taux de greffage en fonctions de différentes teneurs en oxygène

teneur en oxygène	position	N/C 10 ⁺²	O/C 10 ⁺²	x _C	x _O	x _N	F (N/cm)
0%	ZI	3.3	9.4	88.7	8.3	3.0	14.7
	PDL	3.0	13.7	85.7	11.7	2.6	14.1
1%	ZI	1.0	14.7	86.3	12.7	0.9	17.0
	PDL	1.4	16.8	84.6	14.2	1.2	16
10%	ZI	0.9	18.2	83.9	15.3	0.8	19.7
	PDL	0.9	18.4	83.8	15.4	0.8	12.8

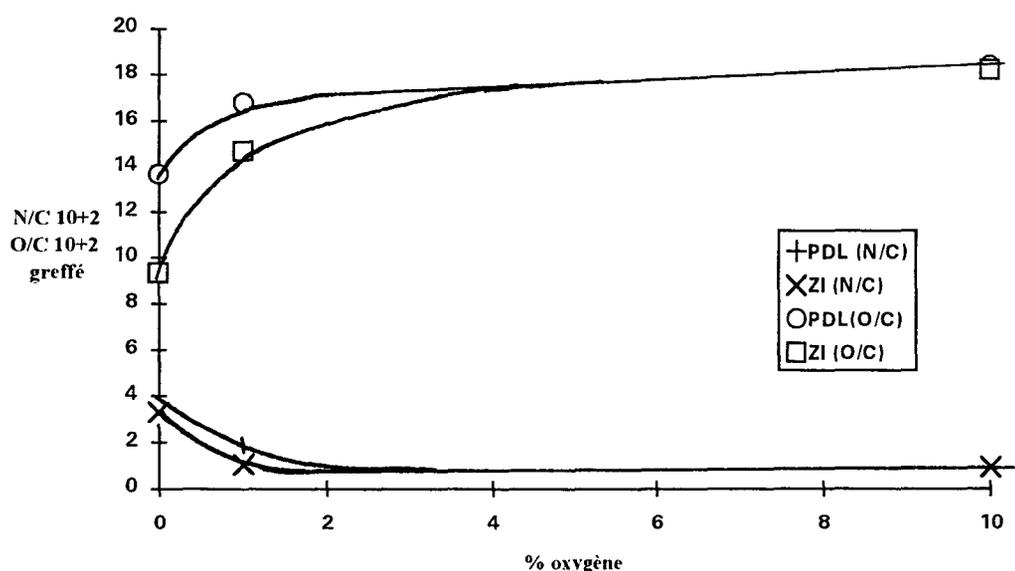


fig.23: taux de greffage en fonction de la teneur en oxygène

Dans les conditions de traitement correspondant aux valeurs maximales de forces de délaminage en ZI et en PDL, l'adjonction d'oxygène (teneur $\leq 10\%$) à l'azote favorise le greffage d'oxygène et diminue celui de l'azote. Cependant, nous constatons que ces variations sont sans effet sur la force de délaminage mesurée sur le substrat positionné en PDL, mais accroît la valeur de cette même force pour l'échantillon traité en ZI. Cette observation, à priori surprenante, nous a conduit à comparer les spectres C_{1s} , O_{1s} , N_{1s} obtenus en ZI ($t=5s.$) et en PDL ($t=45s.$) pour des teneurs en oxygène égales à 0%, 1% et 10%.

a) spectre de O_{1s} (cf fig.24)

Quelle que soit la zone de traitement, nous observons un déplacement du signal O_{1s} de 0,3 à 0,4 eV vers les valeurs croissantes de l'énergie de liaison lorsque nous passons de 0 à 10% d'oxygène. Par contre, nous constatons que pour une même teneur en oxygène, les spectres sont parfaitement superposables, quelle que soit la zone de traitement. L'adjonction d'oxygène au gaz plasmagène entraîne une modification de la répartition (en intensité et en nature) des fonctions oxygénées greffées en surface, la nature de ces dernières étant indépendante de la zone de traitement.

b) spectres de C_{1s} (cf fig.25)

Par rapport au spectre de référence du polypropylène non traité, le spectre des échantillons traités présente un épaulement vers les valeurs croissantes des énergies de liaisons, traduisant le greffage de fonctions azotées et/ou oxygénées. Les spectres C_{1s} des échantillons traités avec 10% d'oxygène sont superposables et présentent un épaulement plus marqué que les spectres des échantillons traités sans oxygène. Le spectre C_{1s} de l'échantillon traité sans oxygène en ZI présente un très léger épaulement par rapport à celui de l'échantillon traité sans oxygène en PDL, ce qui était prévisible, le taux d'oxygène greffé dans ce dernier cas étant plus important.

La soustraction du spectre C_{1s} de l'échantillon non traité au spectre C_{1s} des échantillons traités permet de mettre en évidence de nouvelles composantes dues aux fonctions greffées azotées ou oxygénées. Il semble que deux composantes apparaissent: l'une vers 286,6 eV, l'autre estimée vers 288,6 eV. Ces composantes peuvent être respectivement affectées aux liaisons de type C-O et O-C=O et/ou $C\equiv N$ [21,22,23,24,41,42]. Etant donné les faibles taux d'azote greffés, une décomposition plus fine des spectres C_{1s} des échantillons n'a pas pu être menée.

c) spectres de N_{1s} (cf fig.26,27)

Les spectres des échantillons traités sans oxygène sont très légèrement dissymétriques et présentent une largeur à mi-hauteur de 3 eV. Le spectre N_{1s} de

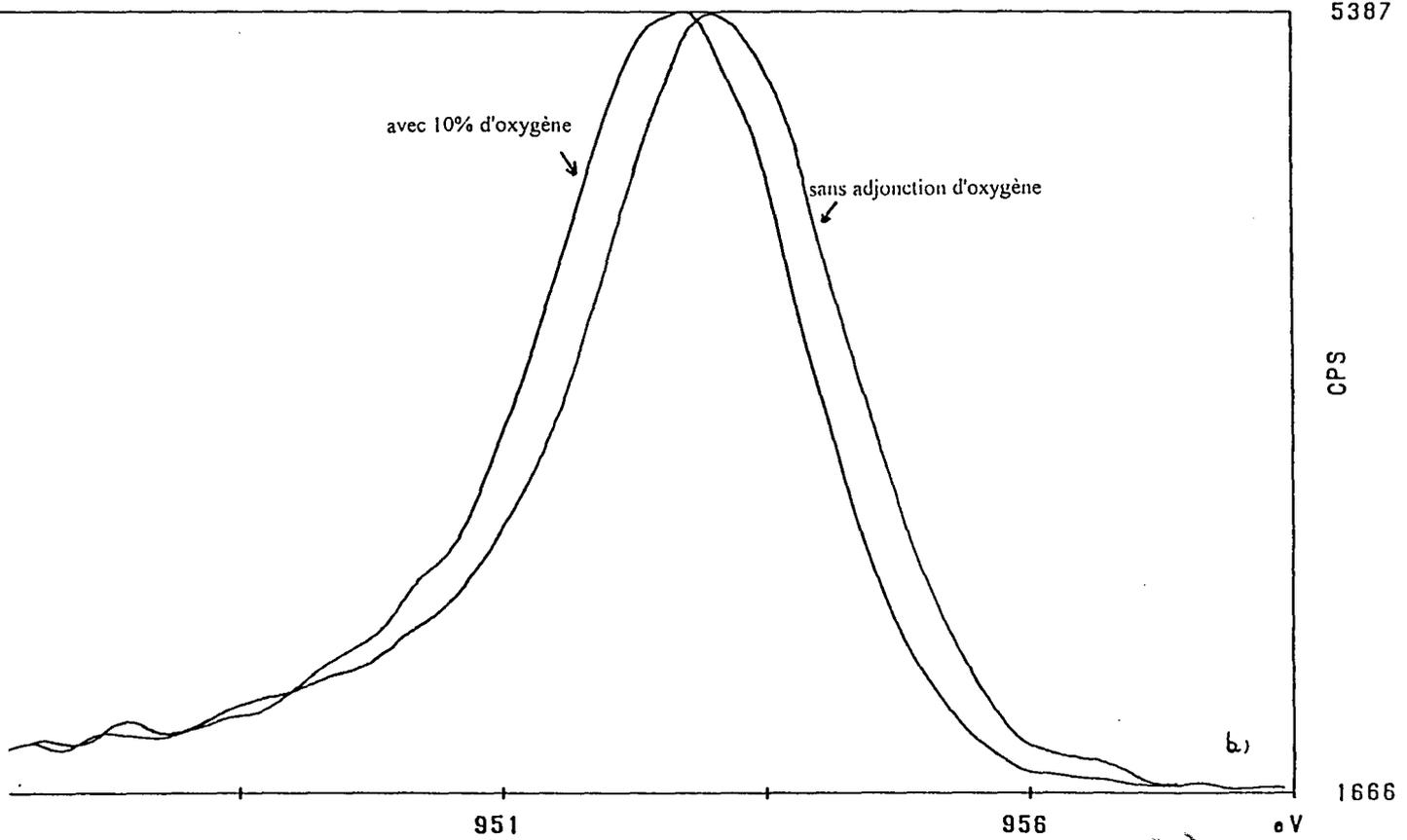
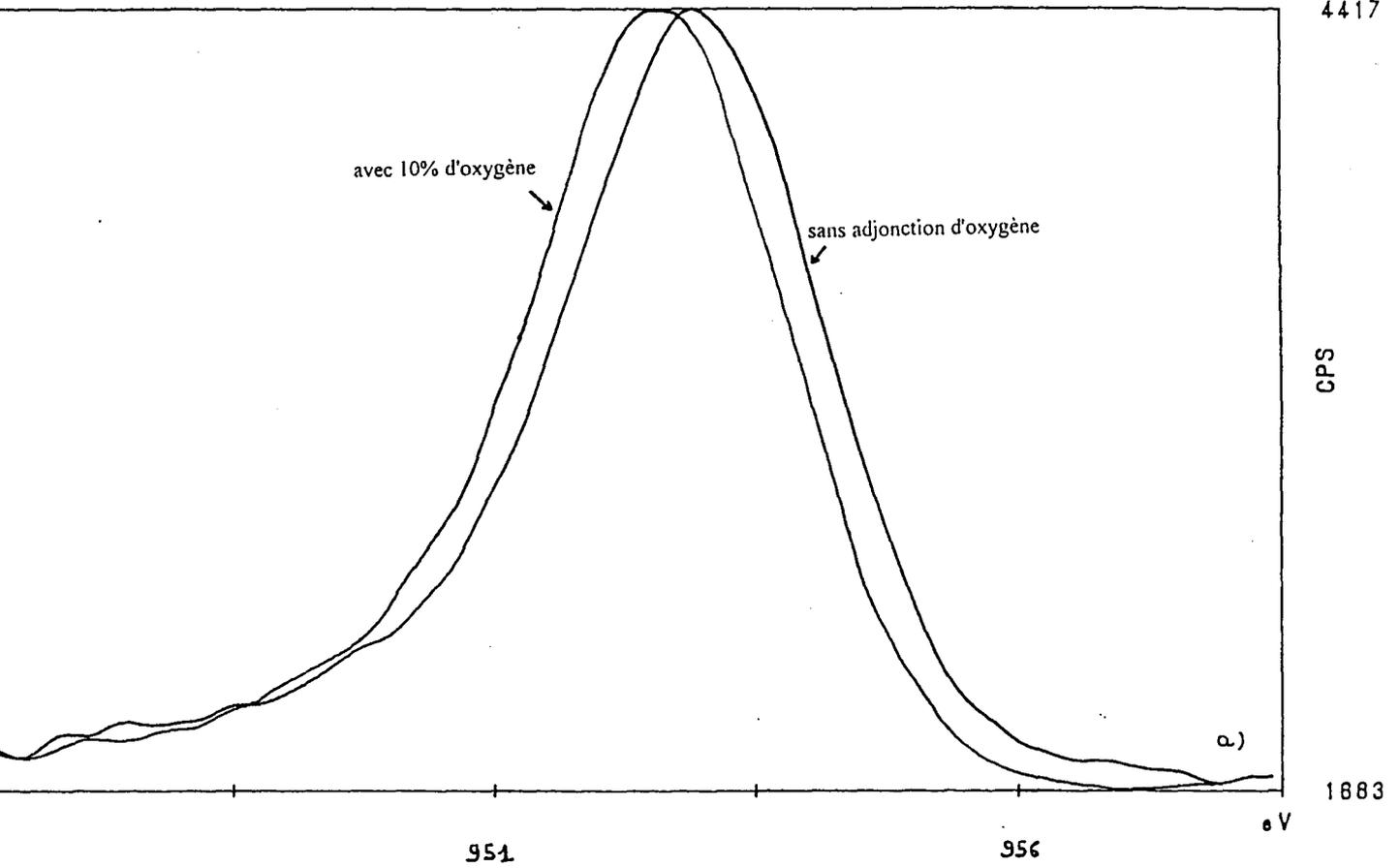
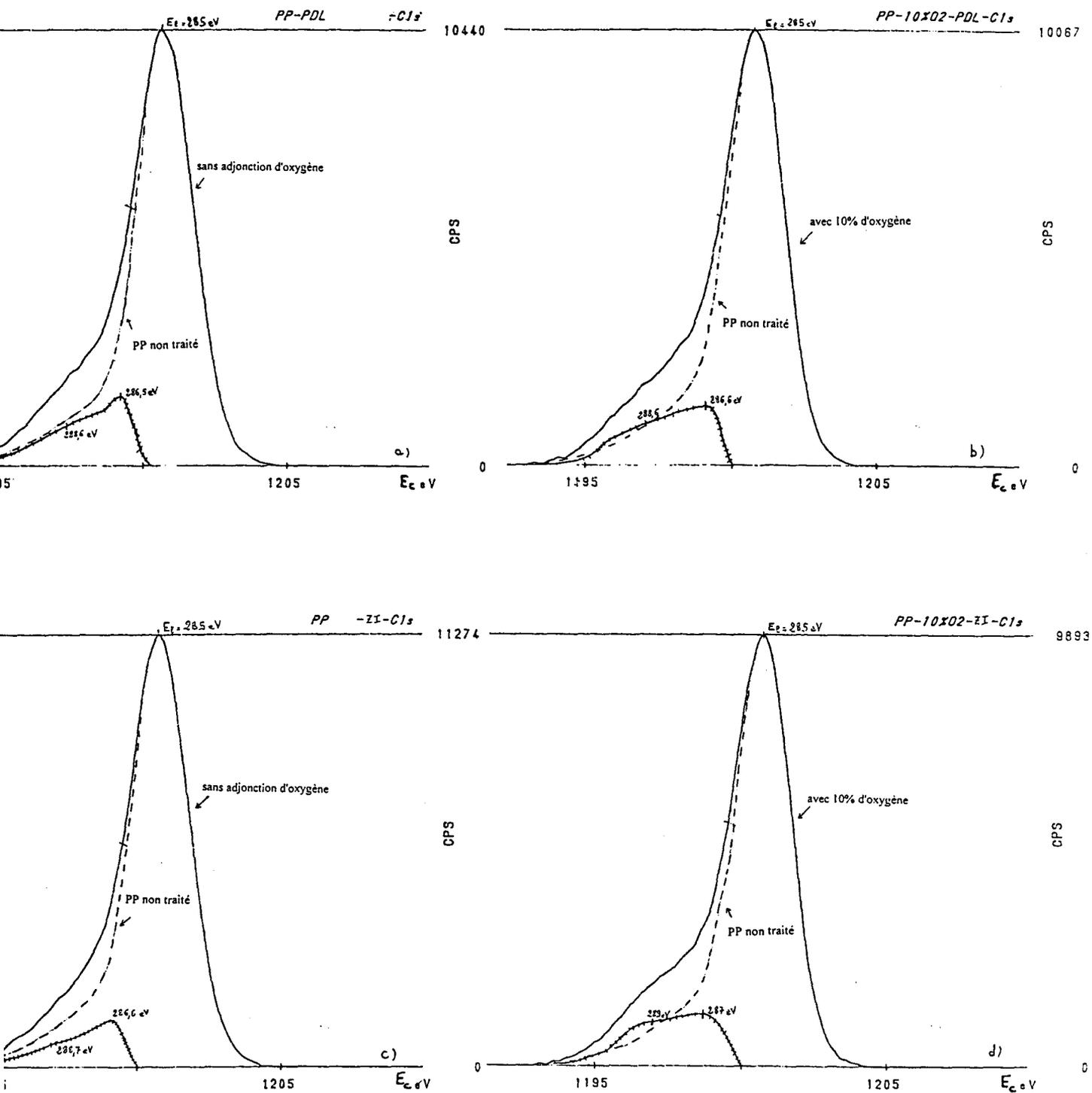


fig. 24 : spectres lissés O_{1s} des échantillons traités en PDL (a) et en ZI (b)



Les spectres avec des tirets, correspondent aux échantillons de PP non-traités
 Les spectres en trait plein correspondent aux échantillons de PP traités
 La soustraction des spectres des échantillons traités de ceux des échantillons non-traités est représentée en hachurée

fig. 25 : spectres C_{1s} des échantillons traités:

- a) en PDL 0% O_2
- b) en PDL 10% O_2
- c) en ZI 0% O_2
- d) en ZI 10% O_2



l'échantillon traité en PDL présente un déplacement moyen de 0,2 eV vers les grandes énergies de liaisons par rapport au spectre de l'échantillon traité en ZI (maximum à 400,1 eV). La zone de traitement a peu d'influence sur ces spectres.

Par contre, les spectres des échantillons traités avec 10% d'oxygène sont très différents: le spectre de l'échantillon traité en PDL est totalement dissymétrique et présente une largeur à mi-hauteur de 3,4 eV, alors que le spectre de l'échantillon traité en ZI est symétrique et présente une largeur à mi-hauteur de 2,5 eV.

Par ailleurs, ces spectres présentent un déplacement de l'ordre de 2 eV vers les valeurs croissantes de l'énergie de liaison par rapport à ceux obtenus pour les échantillons traités sans oxygène.

Il semble donc que les fonctions azotées greffées soient différentes selon les conditions expérimentales, cette différence étant surtout marquée lorsque l'on traite les échantillons en présence d'oxygène et dans différentes zones de traitement. Dans le but de mieux appréhender ces modifications, nous avons effectué une décomposition des différents spectres N_{1s} obtenus pour des échantillons traités en ZI ou en PDL et avec des teneurs en oxygène égales à 0%, 1% et 10%. Cette décomposition est effectuée en fixant la largeur à mi-hauteur des spectres à 2,5 eV, largeur que l'on attribue à un spectre à une seule composante ("critère de pureté" de l'espèce chimique), dans nos conditions d'analyse favorisant la sensibilité. Nous constatons que pour les échantillons traités sans oxygène en ZI et en PDL, ou avec 1% et 10% d'oxygène en PDL, les spectres N_{1s} peuvent être décomposés en deux composantes situées à 400 et 402 eV et présentant une largeur à mi-hauteur de 2,5 eV. La composante à 402 eV pourrait être attribuée aux groupements $R-N=O$, NR_4^+ , celle à 400 eV aux groupements $C\equiv N$ et NR_3 [43,44]. Par contre, le spectre N_{1s} de l'échantillon traité avec 10% d'oxygène en ZI est approximativement symétrique et ne présente qu'une seule composante de largeur à mi-hauteur de 2,5 eV.

Le spectre de l'échantillon traité en ZI avec 1% d'oxygène qui présente une largeur à mi-hauteur de 3,6 eV a été décomposé en 3 composantes de largeur à mi-hauteur de 2,5eV. Cette décomposition qui n'est pas en accord avec les précédentes, n'a malheureusement pas pu être confirmée, aussi n'en tiendrons nous pas compte dans notre discussion. Cependant, il convient de noter qu'elle ne sera pas en contradiction avec notre interprétation.

Les résultats sont présentés figure 28, 29, 30 et tableau 7.

zone de traitement	ZI						PDL				
	x_O	x_N	$x_N(E_l)$			F (N/cm)	x_O	x_N	$x_N(E_l)$		F (N/cm)
			402 eV	400 eV	398.3 eV				402 eV	400 eV	
0	8.8	3	0.7	2.3	0	14.7	11.7	2.8	0.6	2.2	14.1
1	12.7	0.9	0.2	0.5	0.2	17	14.2	1.2	0.7	0.5	16
10	15.3	0.8	0.8	0	0	19.7	15.4	0.8	0.6	0.2	12.8

tableau 7: énergies de liaison (E_l) correspondant aux spectres décomposés

Comparons les spectres N_{1s} obtenus pour un traitement de l'échantillon sans oxygène et dans les deux zones de traitement. Pour ces deux spectres, le taux global d'azote greffé est le même, ainsi que le pourcentage respectif de chacune des deux composantes azotées. Par contre, le taux d'oxygène greffé croît de 8,8% à 11,7%. La valeur constante de la force de délaminage témoigne d'une indépendance de la qualité de l'adhérence avec le taux d'oxygène greffé.

La qualité d'adhérence est la même pour des échantillons traités en PDL, avec 0%, 1% et 10% d'oxygène, alors que l'on constate que le taux d'oxygène croît et que celui d'azote décroît. L'indépendance de la force de délaminage avec le taux d'oxygène greffé a été observée précédemment. Par contre, bien que le taux global d'azote greffé diminue lorsque l'on ajoute 1% ou 10% d'oxygène en PDL, il est intéressant de remarquer que le pourcentage de la fonction azotée apparaissant à 402 eV est constant, alors que celui de la fonction azotée greffée à 400 eV diminue. Il semble donc que parmi les deux fonctions azotées greffées en surface, une seule soit responsable de la qualité d'adhérence : celle dont l'énergie de liaison est voisine de 402 eV.

Les valeurs croissantes de la force de délaminage obtenue en ZI pour teneurs croissantes en oxygène sont a priori surprenantes puisque les taux d'oxygène et d'azote greffés pour 10% d'oxygène sont identiques à ceux obtenus en PDL avec 10% d'oxygène. Nous pouvons également remarquer qu'en ZI, avec 10% d'oxygène, seule la composante azotée apparaissant à 402 eV est présente avec un taux de 0,8%. Cependant, ce taux est très voisin de celui obtenu en PDL (0,6%). Il semble donc qu'un autre facteur soit responsable de la valeur élevée de la force de délaminage.

Plusieurs hypothèses sont envisageables:

- La fonction azotée greffée caractérisée par une énergie de liaison voisine de 400 eV serait inhibitrice de l'adhérence dès de faibles teneurs ($\leq 0,2$); cet effet inhibiteur serait en outre indépendant de la concentration de cette espèce azotée pour des teneurs supérieures ou égales à 0,2 .

- Une modification de la morphologie de surface apparaît dès 5 secondes pour des surfaces traitées par plasma d'azote seul en ZI (cf chap.II F). Cette même étude n'a malheureusement pas été effectuée pour des traitements par plasma d'azote oxygéné. En présence d'oxygène et en ZI, la modification de la morphologie des surfaces traitées obtenues conjointement avec le greffage de fonctions azotées pourrait favoriser l'adhérence et être responsable des valeurs élevées des forces de délaminage.

d) conclusion

En conclusion, une bonne qualité d'adhérence n'est pas conditionnée par une valeur élevée du taux d'azote greffé, ce résultat a déjà été mis en évidence au chapitre II.3. Par contre cette qualité d'adhérence est fortement influencée par la nature des fonctions azotées greffées. La présence de micro-failles en surface

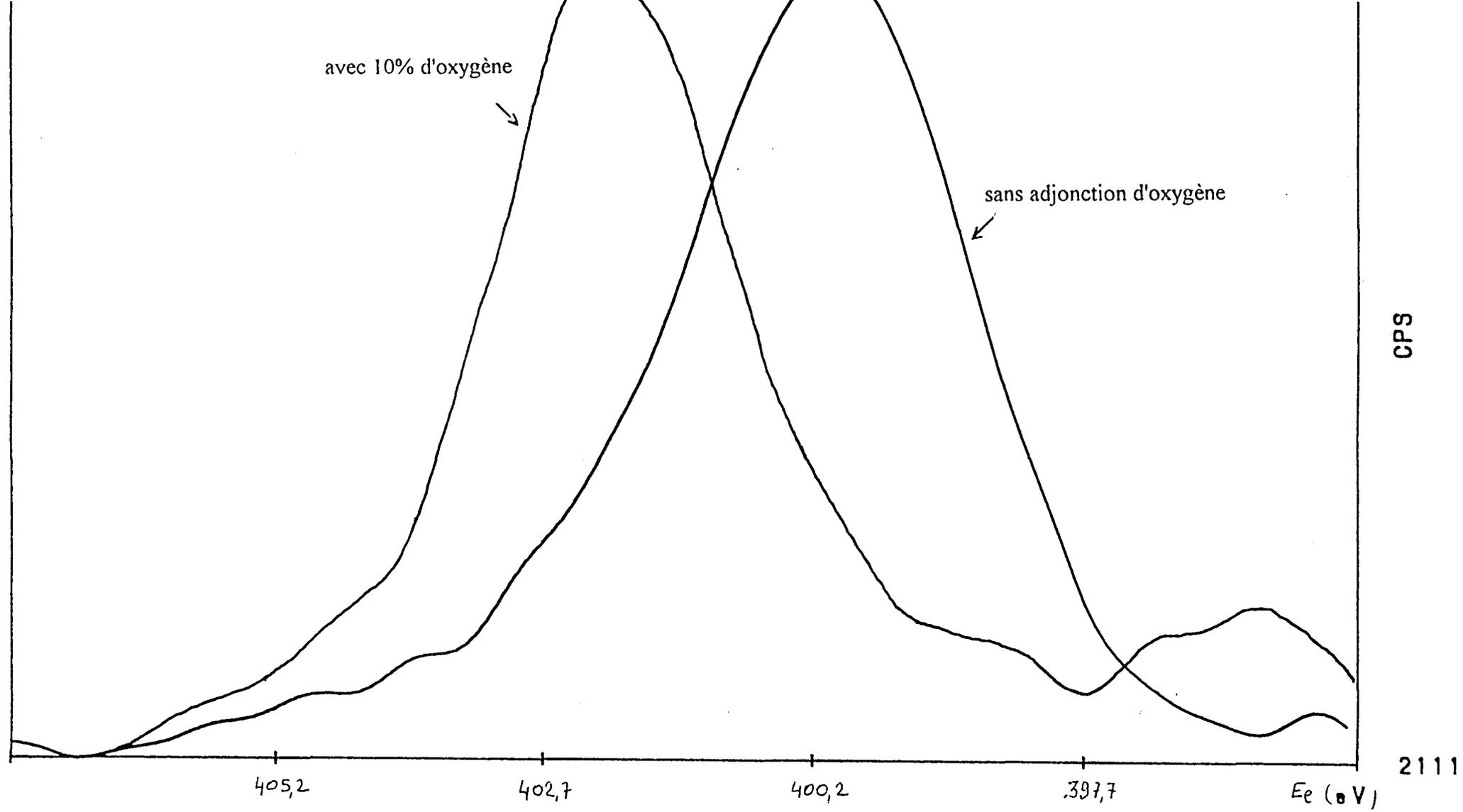


fig.26 : spectres lissés N_{1s} en position ZI

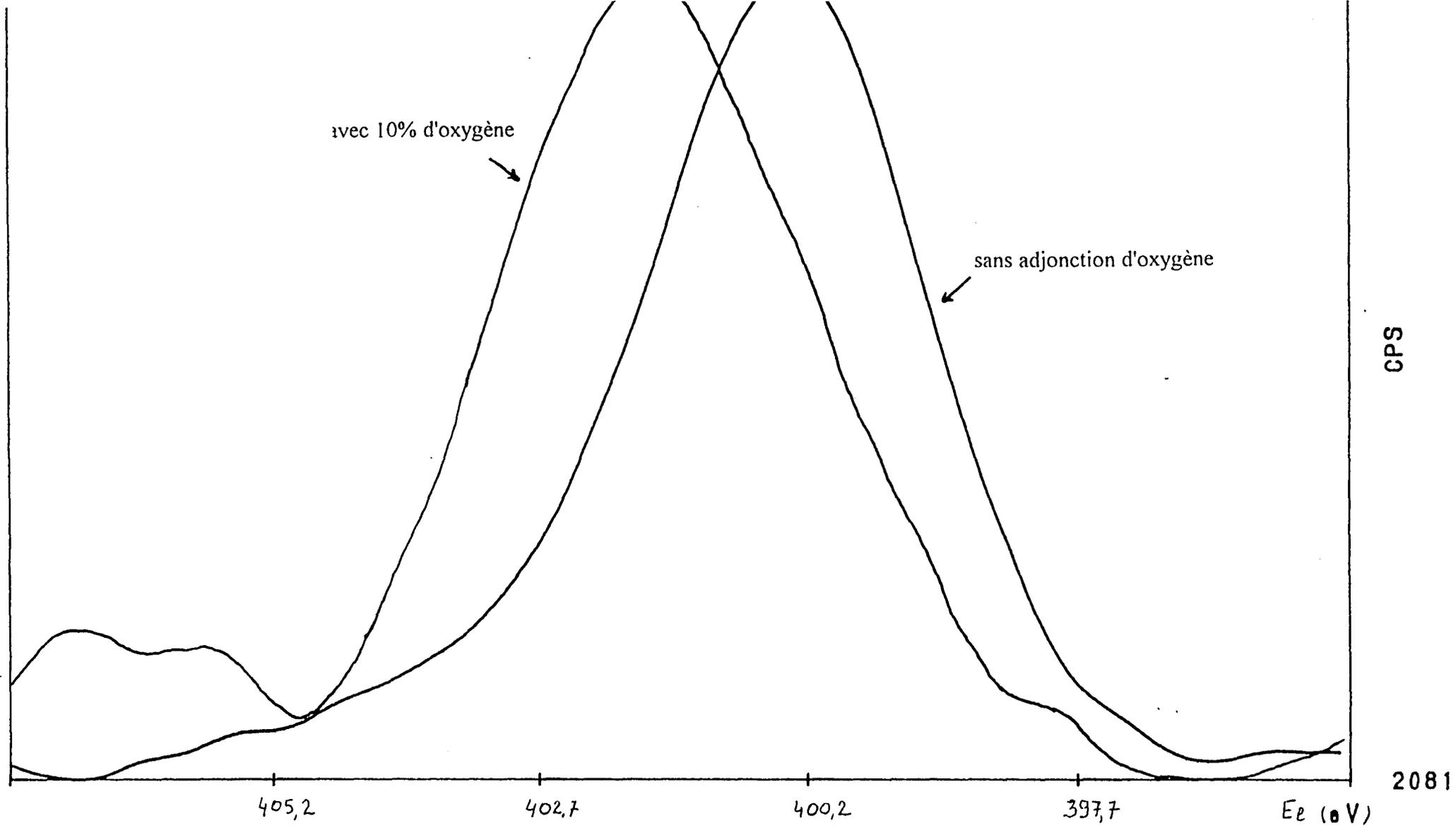


fig.27 : spectres lissée N1s en position PDL

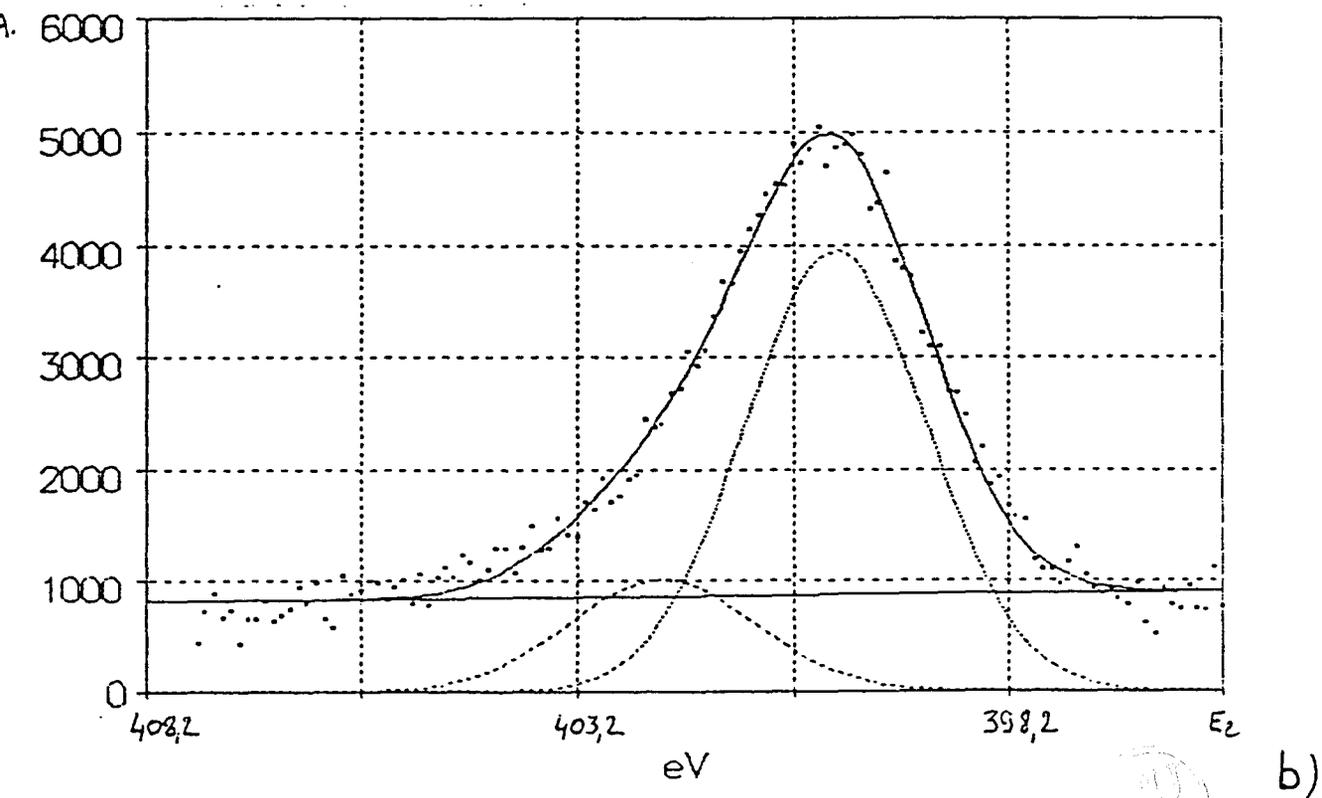
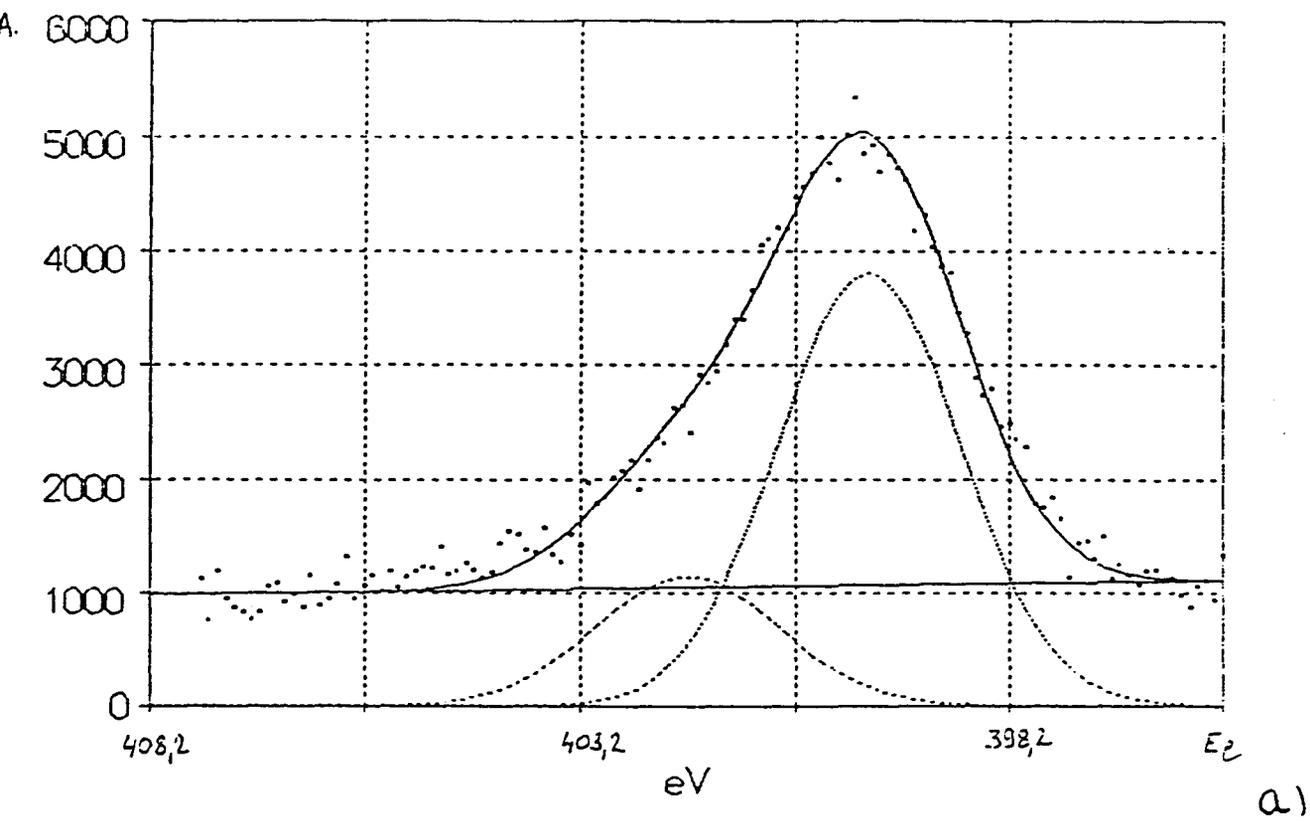
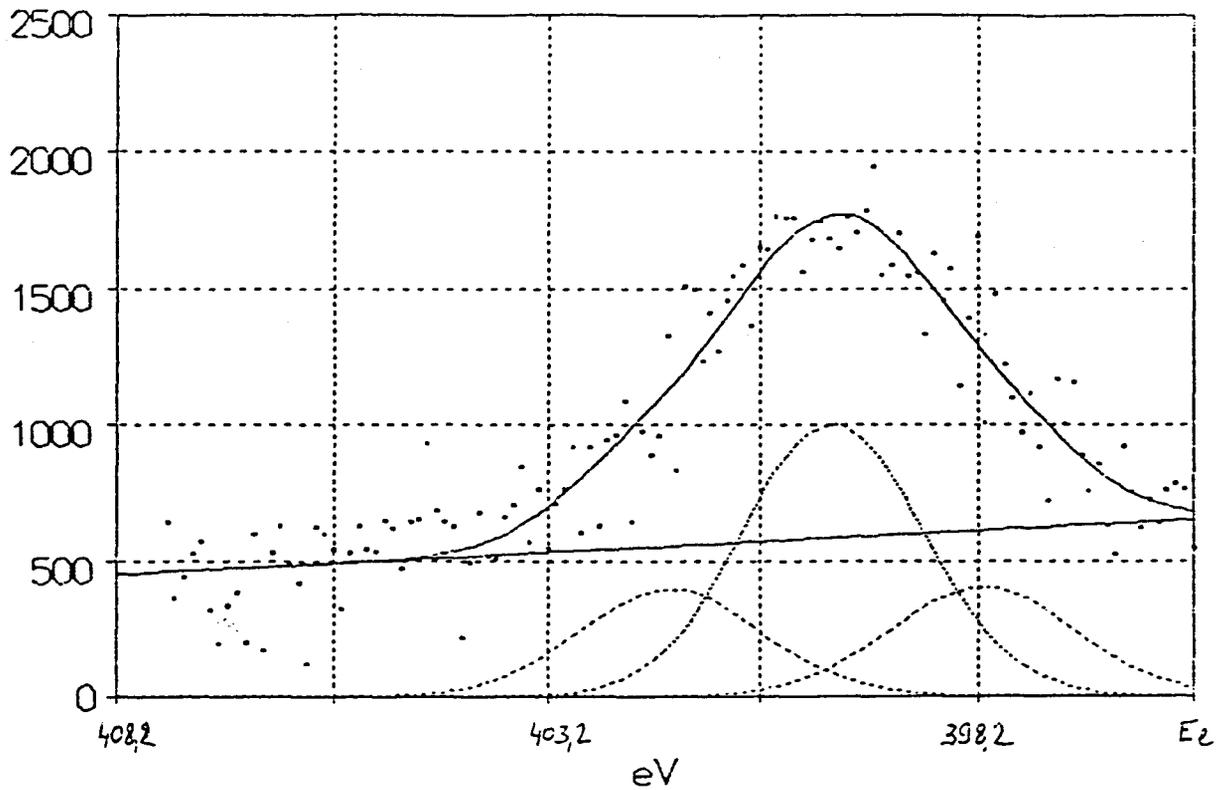
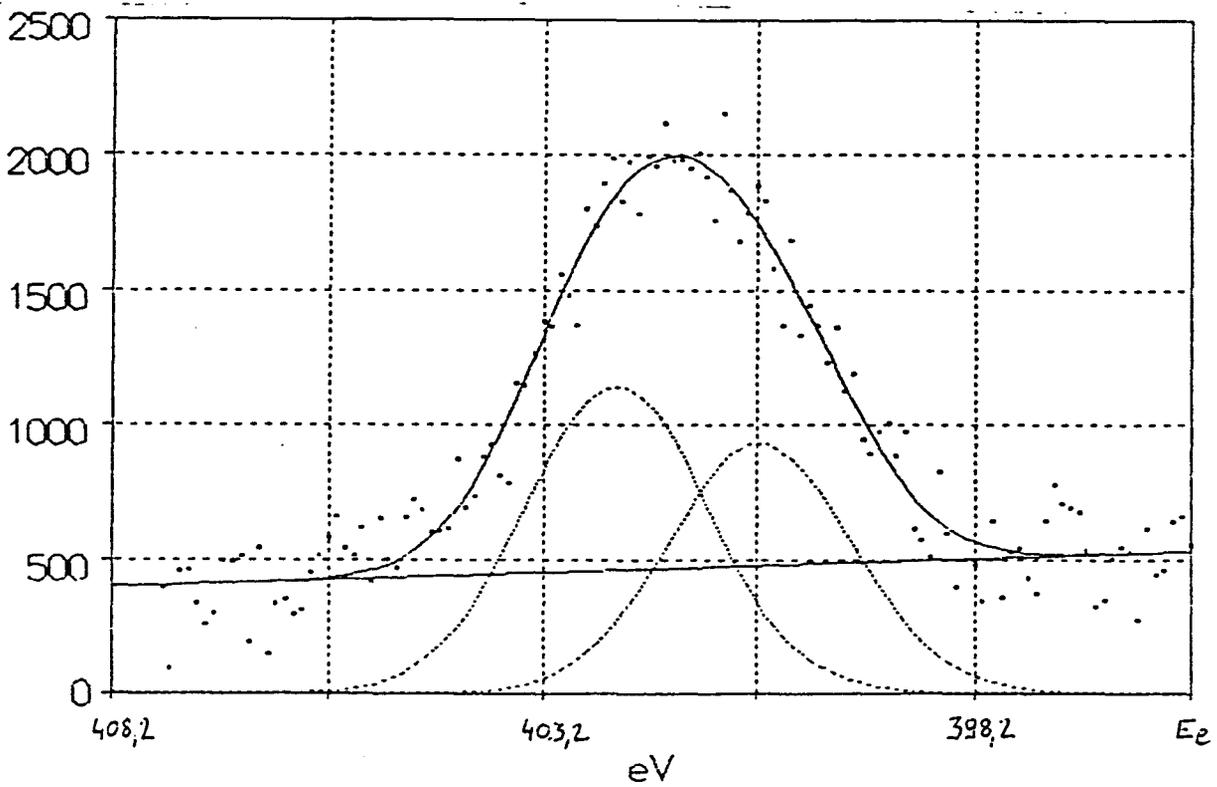


fig.28 : spectres N_{1s} des échantillons traités en ZI (a) et PDL (b) avec plasma d'azote seul



a)



b)

fig.29 : spectres N_{1s} des échantillons traités en ZI (a) et PDL (b) avec un plasma d'azote et d'oxygène (1%)

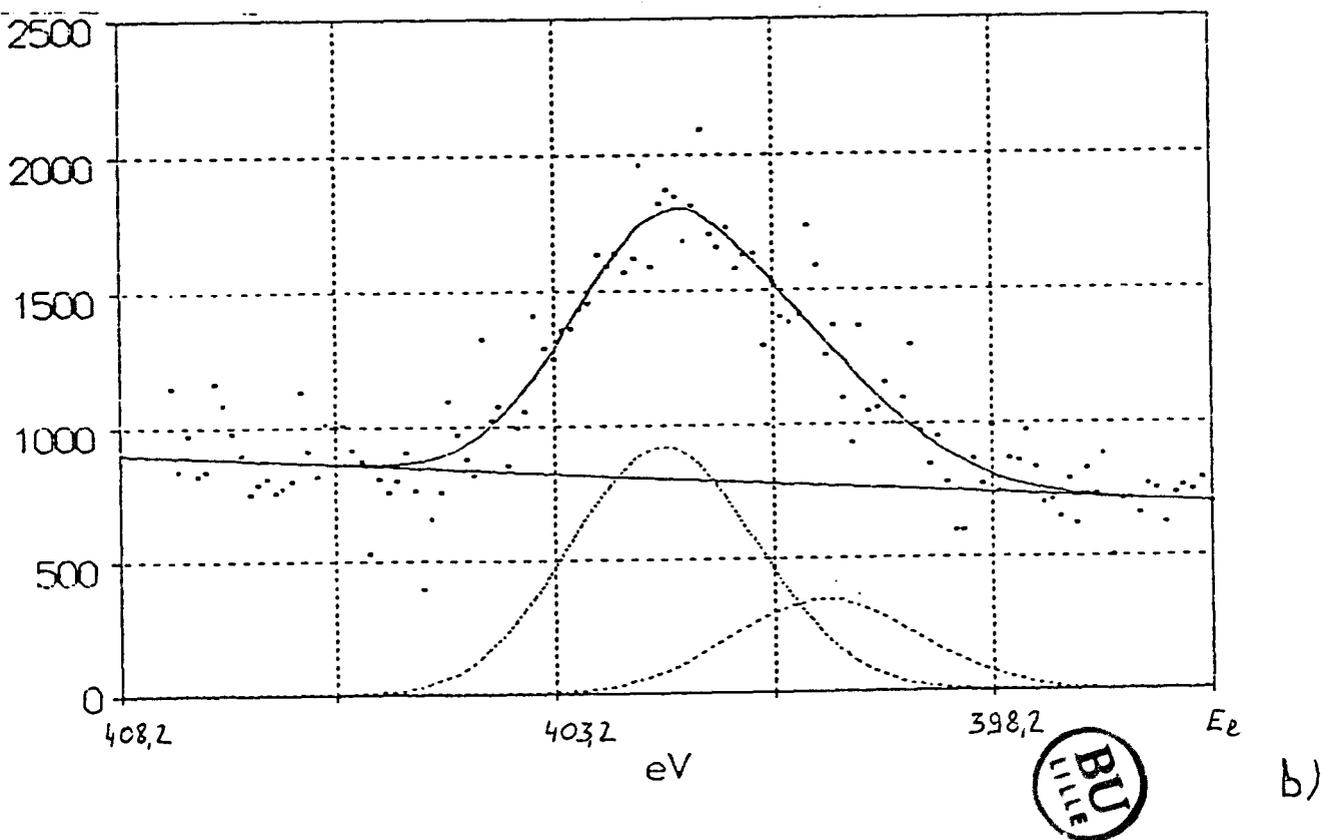
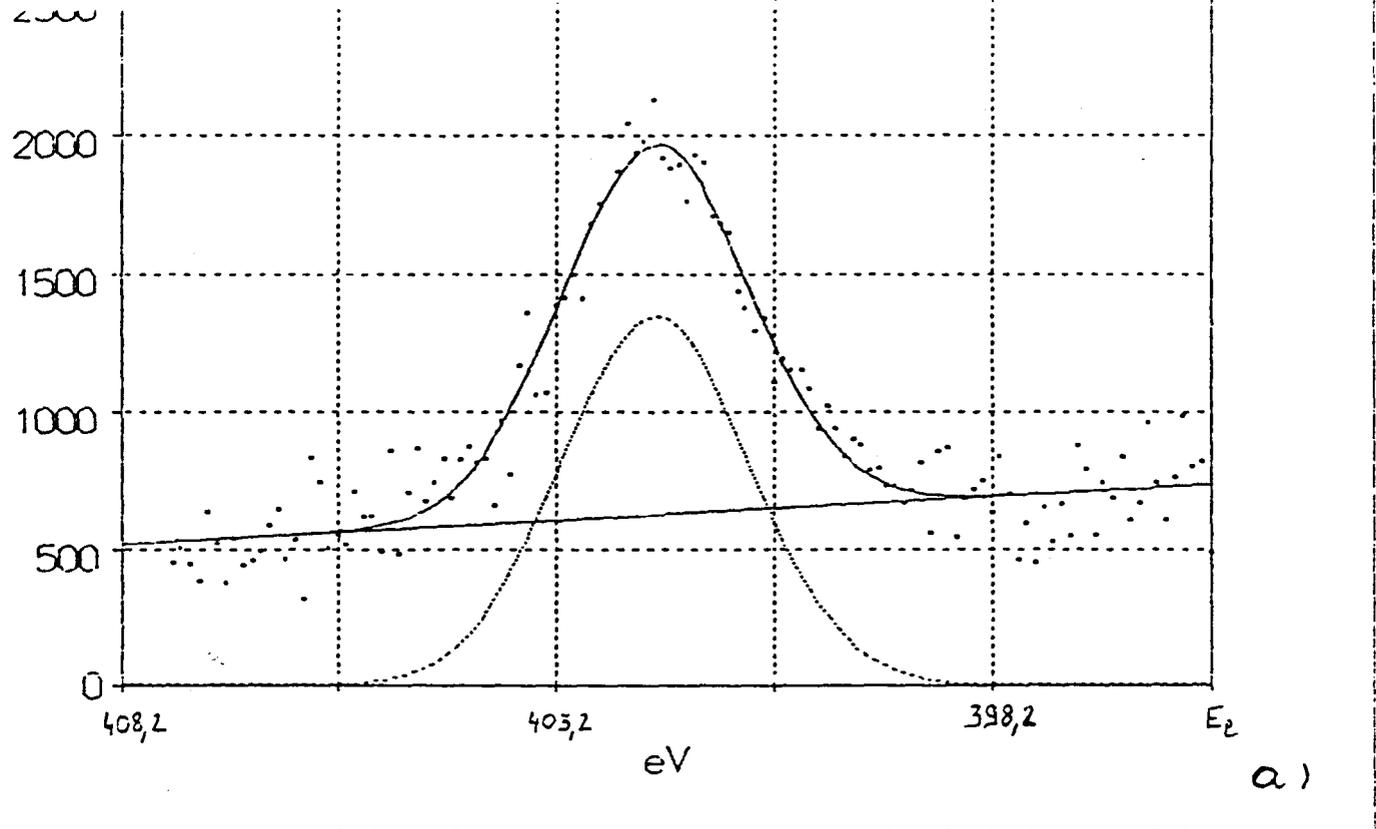


fig.30 : spectres N_{1s} des échantillons traités en ZI (a) et PDL (b) avec plasma d'azote et d'oxygène (10%)

pourrait également être un facteur favorable à une bonne qualité d'adhérence.

La décomposition des spectres C_{1s} aurait du apporter une contribution utile à l'amélioration de ces hypothèses; malheureusement, les faibles taux d'azote greffés ont rendu cette étude inexploitable. D'un point de vue fondamental, il serait intéressant d'étudier l'évolution des fonctions azotées en fonction de x_N . Cette étude est à envisager en PDL, pour de plus longs temps de traitement, et différentes teneurs en oxygène et en ZI pour différentes teneurs en oxygène.

E. Influence du vieillissement

Afin d'étudier le vieillissement dans le temps de l'adhérence et du taux de greffage, nous avons entrepris de laisser les éprouvettes à l'air ambiant mais protégées d'éventuelles pollutions. Les conditions du traitement sont les mêmes que celles du paragraphe D. Trois durées de vieillissement ont été envisagées: 1 heure, 3 jours, 15 jours.

1) étude de l'adhérence

Les éprouvettes ont été traitées soit par plasma d'azote soit par plasma d'azote dopé à 10% d'oxygène. Les résultats figurent tableau 8.

tableau 8: résultats des forces de délaminage en fonction de la teneur en oxygène et du vieillissement

durée du vieillissement		force de délaminage (N/cm)		
		1 h	3 j	15 j
N ₂	ZI	13.8	14.6	13.8
	PDL	14.6	14.1	13.8
N ₂ +10%O ₂	ZI	18.3	18.5	18.3
	PDL	14.4	14.3	14.8

Le vieillissement à l'air ambiant n'engendre pas de modification des forces d'adhérence qui restent constantes quelque soit la durée du vieillissement ($\delta \leq 15j$), que le traitement ait été effectué en ZI ou en PDL, par plasma d'azote ou plasma d'azote dopé à 10% d'oxygène.

2) étude du taux de greffage

L'influence du vieillissement sur le taux de greffage n'a été étudiée que pour des éprouvettes traitées par plasma d'azote. Les résultats figurent tableau 9 et figure 31.

tableau 9: taux de greffage en fonction de la durée du vieillissement

durée de vieillissement	position	N/C 10 ⁺²	O/C 10 ⁺²	x _C	x _O	x _N
1 heure	ZI	3.3	9.4	88.7	8.3	3.0
	PDL	3.0	13.7	85.7	11.7	2.6
3 jours	ZI	3.0	9.1	89.3	8.1	2.7
	PDL	2.6	12.2	87.1	10.6	2.3
15 jours	ZI	2.8	9.1	89.4	8.1	2.5
	PDL	2.5	11.7	87.6	10.2	2.2

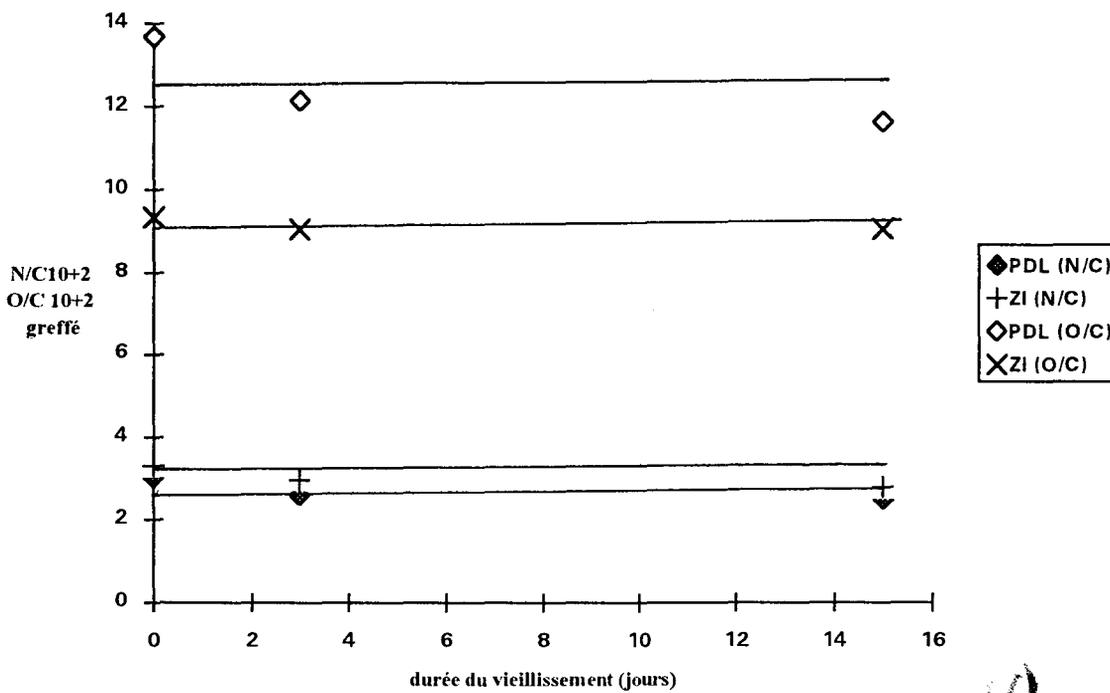


fig.31: N/C et O/C greffé en fonction du vieillissement

Tout comme pour la force de délaminage, il semble que le vieillissement à l'air ambiant, ne modifie pas les taux d'azote et d'oxygène greffés.

Ce résultat est conforme à ceux observés au chapitre III.2.a, pour les échantillons notés 4 et 4*.

F. Etude comparée de la morphologie de surface de polypropylène traité en **ZI** et en **PDL** par plasma d'azote.

Cette étude a été menée à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB) JEOL 5003. Les échantillons ont été préalablement métallisés au carbone. La tension d'analyse est de 3.0 kV, le grossissement de 1500. Nous avons analysé les surfaces dans le but de comparer les traitements en **ZI** et **PDL** et donc opéré dans les conditions suivantes:

Pi= 200W t=5 et 45 s en **ZI** et **PDL**

Les photos issues de cette analyse sont reportées figure 32 et 33.

1) en position **PDL**

Nous n'observons aucune modification de la morphologie de surface du PP traité entre 5 et 45 secondes. Il serait intéressant ultérieurement d'effectuer cette étude pour un temps de traitement supérieur à 45 secondes pour observer s'il y a dégradation de surface (cf II.4.b)

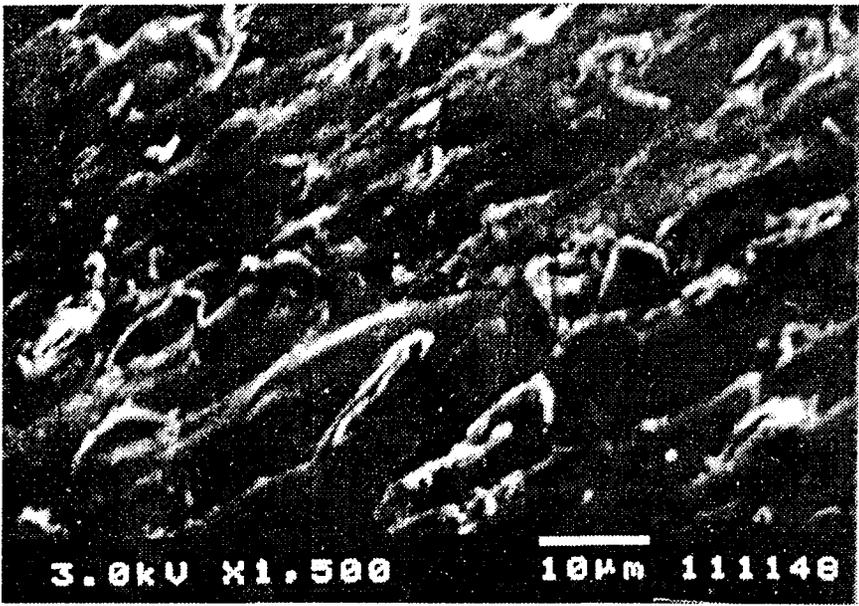
Il est toutefois à noter que sur l'échantillon non traité (noté référence) il apparaît, lors du démoulage, des cisaillements très visibles en surface; ces effets de cisaillement sont en grande partie éliminés sur les échantillons traités car dégraissés au Fréon, au préalable.

b) en position **ZI**

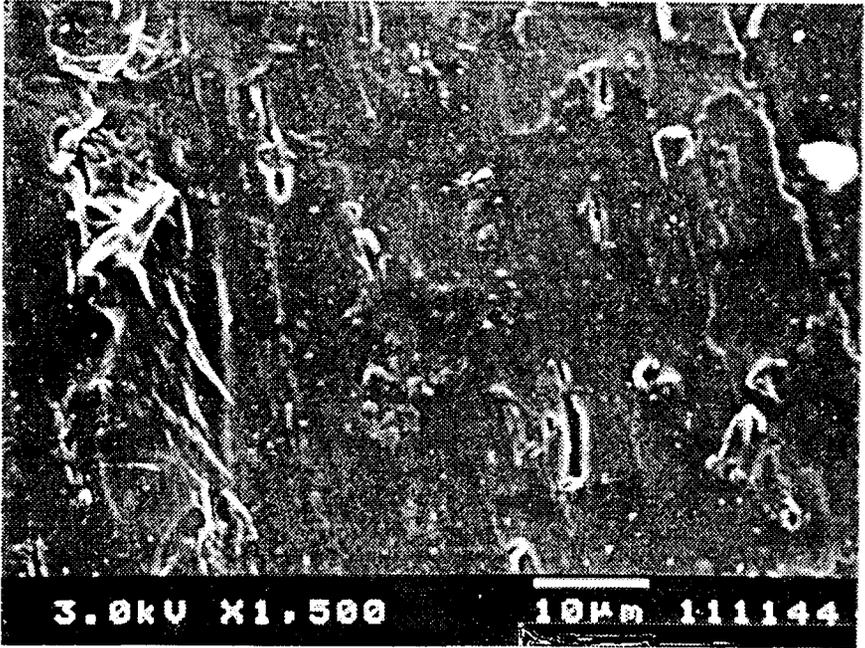
Un phénomène de fracture est créé en surface de l'éprouvette traitée 45 secondes. Des failles sont nettement visibles.[35]

Ce phénomène est observé également à 5 secondes, mais à un degré bien moindre; le reste de la surface étant identique à ce que nous pouvons observer en **PDL**.

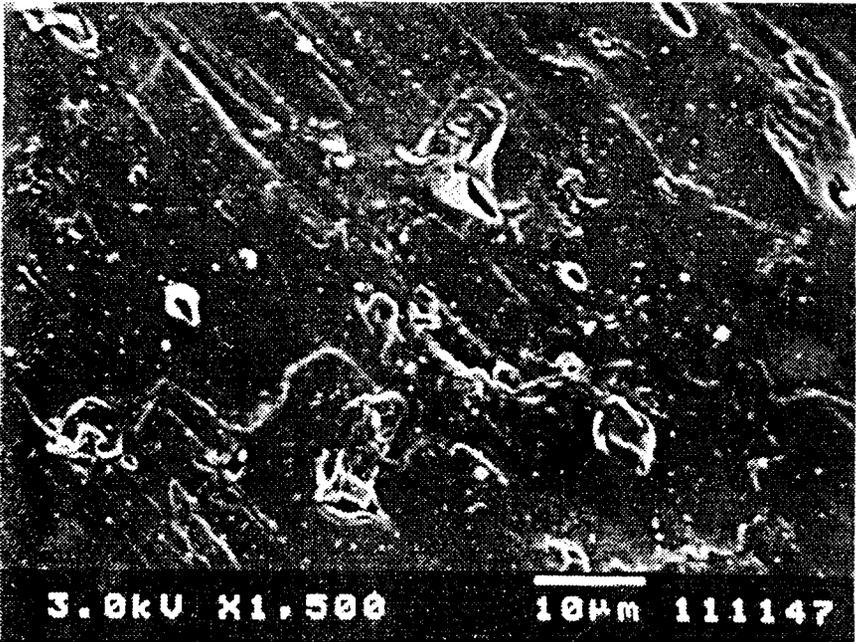
Ces failles sont très probablement à l'origine de la forte décroissance de la force d'adhérence en **ZI** pour des temps supérieurs à 5 secondes, une surface de faible cohésion serait à l'origine de la chute des forces d'adhérence.



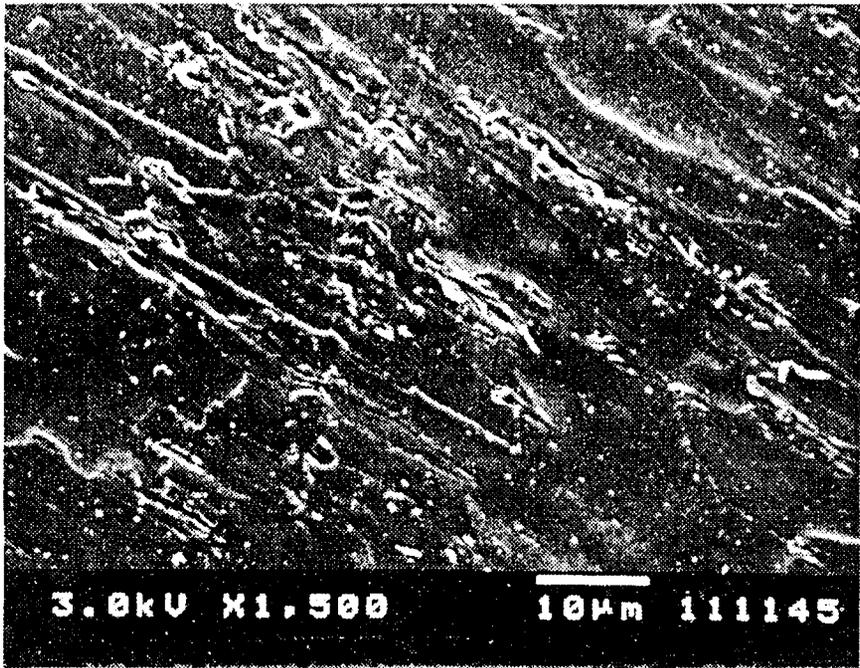
référence



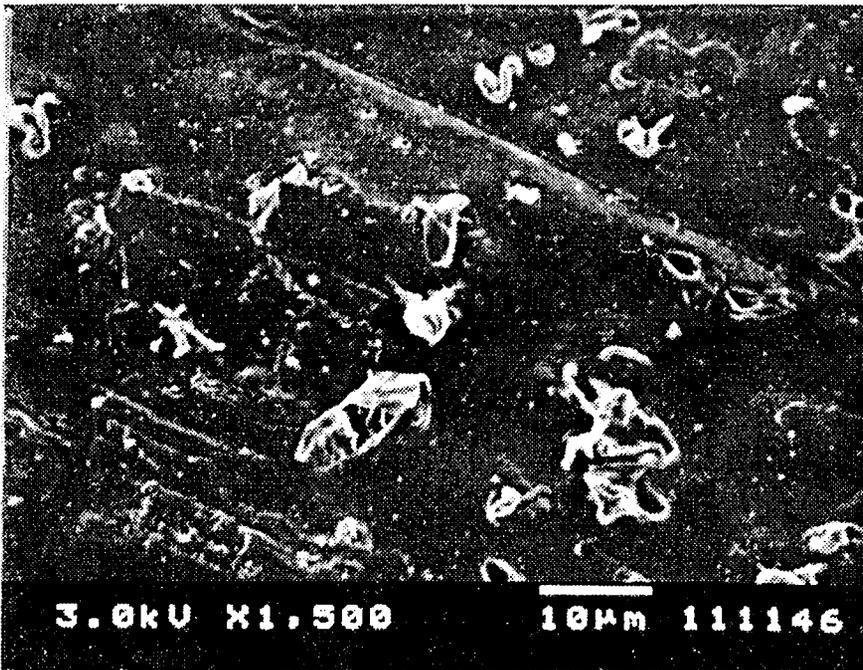
position ZI / 5 s.



position PDL / 5 s.



position ZI / 45 s.



position PDL / 45 s.



G. Conclusion

En conclusion, des éprouvettes en polypropylène sont traitées en deux zones d'un réacteur de 160 litres par un plasma froid différé d'azote en vue d'augmenter leur aptitude à l'adhérence.

La caractéristique spectroscopique de ces deux zones de traitement a permis de les identifier à un milieu, l'un ionisé (**ZI**), l'autre exempt d'espèces ioniques (**PDL**). L'étude des forces de délaminage F et des taux de greffage des fonctions oxygénées et azotées en fonction des temps de traitement plasma ($t \leq 90s$), de la puissance micro-onde incidente ($75 \leq P_i (W) \leq 200$), et de l'énergie micro-onde incidente E (produit de ces deux dernières variables) pour des substrats positionnés en **ZI** et **PDL** a permis de dégager les caractéristiques suivantes :

La valeur maximale de la force de délaminage augmente avec la puissance micro-onde en **ZI** et **PDL**, elle a même valeur dans ces deux zones et correspond à des taux de greffage d'azote voisins. La force de délaminage maximale est obtenue pour des temps de traitement plasma plus faibles en **ZI** qu'en **PDL**, mais une augmentation de temps de traitement au-delà de la valeur correspondant à la force de délaminage maximale entraîne en **ZI** une diminution importante de la force de délaminage alors qu'en **PDL** cette diminution est beaucoup moins marquée, voire négligeable. Cette observation est corrélée avec la mise en évidence par MEB de modification de morphologie de la surface du polypropylène traité en **ZI**, cette morphologie n'étant pas affectée lorsqu'un traitement de même durée a lieu en **PDL**.

Quelles que soient la valeur de la puissance micro-onde et la zone de traitement, les évolutions des taux de greffage des fonctions azotées et oxygénées sont qualitativement similaires.

Quelles que soient la valeur de la puissance micro-onde et la zone de traitement, à puissance micro-onde donnée, pour de faibles valeurs de temps de traitement plasma t , la force de délaminage F et les taux de greffage x augmentent avec t , mais x continue à croître pour un temps de traitement supérieur à celui correspondant à la valeur maximale de F (F_{max}^{Pi}) caractérisée par un taux de greffage dénommé x_{seuil}^{Pi} .

En **ZI** et **PDL** pour une énergie micro-onde $E \leq 4,5kJ$, les taux de greffage sont fonctions univoques de l'énergie: doubler la puissance micro-onde entraîne une multiplication par 2 de la vitesse de greffage.

En position **ZI**, la force de délaminage n'est pas une fonction univoque de l'énergie, il en est de même en **PDL** pour $2 < E(kJ) \leq 4.5$, mais F est fonction univoque de E en **PDL** pour $E \leq 2kJ$.

En **PDL**, quelle que soit la valeur de P_i , F est une fonction linéaire croissante de x jusqu'à la valeur x_{seuil}^{Pi} au-delà de laquelle toute augmentation de x n'entraîne aucune augmentation de F .

$x_{\text{seuil}}^{\text{Pi}}$, comme $F_{\text{max}}^{\text{Pi}}$, augmentent avec P_i .

La valeur maximale de F , fonction de P_i , c'est-à-dire de la concentration en atomes d'azote en phase gazeuse, serait liée à la profondeur de diffusion et/ou à la nature des fonctions greffées.

Dans les conditions de traitement correspondant aux valeurs maximales de force de délaminage en **ZI** et **PDL**, l'adjonction à l'azote de 0 à 10% d'oxygène, qui favorise le greffage d'oxygène et diminue celui de l'azote, est sans effet sur la force de délaminage mesurée sur le substrat positionné en **PDL** mais accroît cette valeur de F pour l'échantillon traité en **ZI**. Cette qualité d'adhérence est fortement influencée par la nature des fonctions azotées greffées.

Dans les mêmes conditions que précédemment et quelle que soit la zone de traitement, le vieillissement à l'air libre des éprouvettes durant un temps δ ($1 \leq \delta(\text{h}) \leq 360$) n'entraîne aucune modification de la force de délaminage ou des taux de greffage.

CHAPITRE III

CHAPITRE III

REACTEURS DE GRAND VOLUME PERMETTANT UN TRAITEMENT DE SURFACE HOMOGENE

A) Réacteurs de grands volumes

Dans le but de modifier l'énergie de surface de pièces de grandes tailles destinées à l'industrie automobile (planches de bord, panneaux de porte, consoles centrales...), nous nous sommes attachés à la conception et la réalisation de deux enceintes de traitement de volumes utiles de 2m^3 et 3m^3 .

Pour ce faire, et compte-tenu de l'expérience acquise par les laboratoires LPCEP et LEFEMO de l'Université des Sciences et Technologies de Lille sur un premier réacteur de 160 litres décrit en annexe 3, nous avons défini un cahier des charges machine dont les points principaux sont:

- * une seule entrée de gaz plasmagène
- * une seule source plasmagène
- * une pression de travail de l'ordre de 5 hPa
- * un traitement homogène des pièces.

Ces contraintes ont été fixées dans le but de minimiser l'investissement sur le groupe de pompage et les matériels nécessaires pour générer le plasma, ces postes pénalisant les autres techniques plasmas.

1) Réalisation de deux réacteurs

a) l'enceinte de traitement

α) réacteur expérimental (annexe 14)

Deux réacteurs ont donc vu le jour consécutivement. Le premier, en verre, pour minimiser le taux de recombinaison des atomes d'azote sur les parois, nous a permis de valider le procédé. Cette chambre est composée de 4 parties principales lui conférant une longueur de 3m et un volume légèrement supérieur à 2m^3 , le diamètre étant de 1m.

Elle possède 2 sections droites de 1m de longueur chacune et est fermée par 2 hémisphères dont l'un supporte la sortie de pompage des gaz et l'autre est utilisé comme porte de chargement des pièces.

La géométrie des entrées de plasma est déterminée à partir de l'expérience acquise sur le réacteur de 160 l, à savoir 4 piquages situés au tiers avant de

l'enceinte et orientés, conformément à la planche 2 de l'annexe 7, pour des impératifs de fabrication de la verrerie.

β) réacteur industriel (annexe 14)

Pour transférer ce procédé de traitement de surface en production, nous ne pouvions pas, pour des raisons de sécurité, utiliser la chambre en verre.

Nous nous sommes donc attachés à trouver un matériau de substitution ne présentant pas une recombinaison des atomes d'azote aux parois plus importante qu'avec le verre.

Le comportement des matériaux testés a été analysé sur une installation (fig.34) équipée d'un spectromètre.

Afin de comparer, à celui du verre, les coefficients de recombinaison aux parois des atomes d'azote pour différents matériaux, une chambre de traitement par plasma post-décharge en verre est remplacée par une chambre de dimension et géométrie équivalentes, dans le matériau à étudier. L'intensité des bandes ($v'-v''=10-6, 11-7, 12-8$) de la transition $B^3\Pi_g-A^3\Sigma_u^+$ de N_2 , qui est proportionnelle à $[N]^2$ [45], est enregistrée en amont et en aval de cette chambre et comparée à celle enregistrée avec la chambre en pyrex. En outre, une exploration dans le domaine spectral 300-800 nm, est effectuée dans le but de détecter les éventuelles émissions provenant de l'interaction des atomes d'azote avec le matériau étudié.

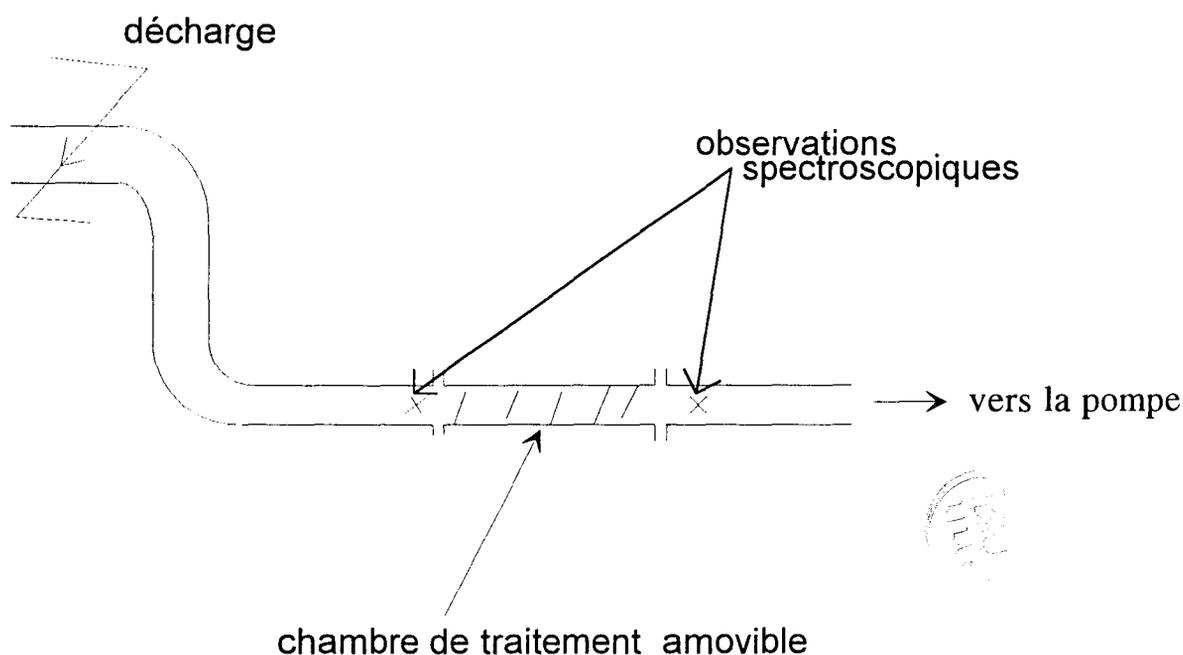


fig.34: installation d'essai pour la validation d'un matériau de construction de l'enceinte industrielle

Ces différentes comparaisons ont permis de déceler les interactions éventuelles parois/plasma et ainsi de qualifier les matériaux. Les résultats de ces essais sont repris dans le tableau 10.

tableau 10: résultats des essais de validations de différents matériaux

Matériaux	société	recombinaison aux parois des atomes d'azote	comparaison avec le verre	qualification
acier vitrifié	De Dietrich	pas de perte de signal	signaux identiques	oui
acier revêtu Halar	Sicore	perte très importante		non
acier revêtu: PTFE PFA Rilsan	Sicore	perte très importante		non
polyester armé fibre de verre	Beugin	pas de perte de signal	signaux identiques	oui
PVDF toilé+ résine stratifié	Sanel	légère perte du signal en sortie de tube		non

Halar : Ethylène chlorotrifluoroéthylène

PTFE : PolyTétraFluoroEthylène

PFA : PerFluoroAlkoxy

Rilsan : polyamide 6,6

PVDF : Polyfluorure de vinylidène

Sur les sept matériaux testés, deux seulement présentaient un coefficient de recombinaison aux parois proche de celui du verre.

L'étape suivante fut ainsi de mener en parallèle, avec les sociétés De Dietrich et Beugin Industries, l'étude de la réalisation d'une enceinte de traitement (voir plan annexe 8) d'un volume de 3,3 m³.

Après une visite de l'usine De Dietrich, de nombreux problèmes de réalisation furent mis à jour, dont le poids très important de la porte, et surtout, l'étanchéité au vide: la cuisson de l'émail à près de 1200°C peut entraîner une déformation des plans de joints (enceinte/porte) de deux centimètres sur chaque face.

La décision fut donc prise de réaliser cette enceinte industrielle en résine polyester armée verre avec la société Beugin.

Postérieurement à ce travail, après avoir mis en relief la capacité de l'aluminium (du fait de sa couche superficielle d'alumine) à minimiser les recombinaisons aux parois des atomes d'azote, ce matériau a été utilisé pour la

construction d'un réacteur de 4 m³ par la société ATEA (groupe Framatome), (annexe 14).

Tous les autres éléments figurant ci-après sont communs aux deux enceintes.

b) le groupe de pompage

Fourni par la société Leybold, il comprend une pompe primaire Sogevac SV280 (280m³/h) et un roots WAU501(500 m³/h).

c) générateur micro-onde

Ce générateur micro-onde fonctionnant à une fréquence de 2450 MHz, est un GMP 60 KTS de la société Sairem. Il peut délivrer une puissance incidente variable entre 0,5 et 6 Kw.

d) régulation de débit de pompage et de gaz

Cet ensemble comprend un débitmètre massique MKS 259B et son boîtier de contrôle, une servo-vanne papillon 253A pour la régulation de pompage et une vanne étanche pour isoler le groupe de pompage. Cet ensemble de régulation est relié à une jauge baratron 128A.

e) le système d'étanchéité de la porte

Le système d'étanchéité de la porte, mis au point sur le réacteur expérimental en verre, a ensuite été transposé au réacteur industriel en polyester armé. Le verre n'avait jamais été utilisé pour la réalisation de cuves travaillant sous vide pour des volumes aussi importants. Nous avons donc mené une étude mécanique pour réaliser une fermeture de porte assurant un parfait parallélisme de la partie ouvrante vis à vis de la cuve, pour éviter toute contrainte locale pouvant entraîner une rupture de la verrerie et assurer une parfaite étanchéité lors de la mise sous vide.

Cette tenue au vide ne nous fut d'ailleurs pas garantie par le constructeur.

f) la cavité micro-onde

Comme nous l'avons vu précédemment pour limiter la complexité de l'enceinte de traitement et de ses périphériques, le cahier des charges "machine" spécifiait l'emploi d'une seule et unique source plasmagène.

L'énergie micro-onde transmise, nécessaire à un fonctionnement correct d'une telle enceinte, a été évaluée comme devant être supérieure ou égale à 2Kw. Cette puissance est trop importante pour être transmise au gaz par les coupleurs couramment utilisés. C'est pourquoi nous avons été amenés à étudier d'autres systèmes de couplage présentés en annexe 9 [20].

Dans la configuration industrielle actuelle qui est celle correspondant à notre étude, le coupleur dénommé n°II -annexe 9- est utilisé.

g) gestion du système

Pour rendre accessible ce procédé à tout opérateur, la gestion du cycle et des sécurités est pilotée par un automate (annexe 10).

Ce système permet le contrôle de:

la présence d'eau de refroidissement du magnétron

la présence d'air de refroidissement de la cavité

la présence d'azote

l'ouverture/fermeture de la porte

l'ouverture/fermeture de la vanne d'isolation de la pompe

l'ouverture/fermeture de la vanne de la remise à la pression atmosphérique

la puissance micro-onde

le débit de gaz

la pression.

Tout défaut, enregistré par l'automate, déclenche une alarme et interdit le départ du cycle.

h) contrôle du process de traitement

Pour permettre le contrôle de la qualité du plasma (présence du plasma, concentration en atomes d'azote...), donc du traitement effectué, un monochromateur HI10 Jobin-Yvon relié à un enregistreur graphique, est couplé, par l'intermédiaire d'une fibre optique, à l'enceinte de traitement (annexe 11).

En effet l'intensité I_1^+ des bandes du premier système positif de l'azote ($B^3\Pi_g-A^3\Sigma_u^+$) est proportionnelle au carré de la concentration en atome d'azote [N] [45].

$$I = K[N]^2 \quad \frac{\Delta I}{I} = 2 \frac{\Delta [N]}{[N]}$$

Dans le PFDA, l'intensité de cette émission est maximale entre 570 et 590 nm (1^+ de l'azote pour $v'-v''=9-5, 10-6, 11-7, 12-8$, voir chap.II.B). Une chute de cette intensité, traduisant une diminution de [N], se produit soit, à cause d'une

fuite d'air (désactivation par l'oxygène), ou d'une réaction parasite dans le réacteur (réaction avec un corps étranger, solvant de dégraissage), ou encore d'une baisse de la puissance micro-onde, ou d'une modification de la pression ou du débit de gaz.

Nous pouvons donc effectuer le contrôle de la qualité du plasma par évaluation de l'intensité de l'émission dans le domaine 570-590 nm (intensité maximale: 580,4 nm; $v'-v''=11-7$). Un signal se déclenche dès que la diminution d'intensité est supérieure à 33%, c'est-à-dire dès une diminution de [N] de 17% (annexe 11). Cette diminution de [N] n'entraîne pas de diminution de la force d'adhérence, mais nous permet un contrôle de la qualité du vide, du gaz et du niveau de désorption des solvants de dégraissage. Cette diminution de la force de délaminage apparaît pour une baisse de [N] de l'ordre de 25%.

2) Régime d'écoulement du flux plasmagène dans l'enceinte de traitement

a) réacteur vide

L'enceinte industrielle fonctionne avec un débit d'azote de 27 NI/mn, à une pression de 5 hPa. Le diamètre intérieur de la cuve est de 1,2 mètre.

En première approche, nous pouvons évaluer la masse volumique (ρ) et la viscosité (ν) à 5 hPa et à la température ambiante:

$$\rho = 5,97.10^{-3} \text{ kg/m}^3$$

$$\nu = 17,5.10^{-6} \text{ Pa.s [46]}$$

La vitesse de débit (V_e) peut donc être calculée:

$$V_e = \frac{Q_{N_2}}{S} = 8,1.10^{-2} \text{ m/s};$$

S étant la section de l'enceinte. Ce calcul nous permet d'atteindre la valeur du nombre de Reynolds: $Re_1 = \frac{V_e.D.\rho}{\nu} \approx 33$, D étant le diamètre de l'enceinte.

Nous pouvons remarquer que ce calcul est effectué en ne tenant pas compte de la vitesse d'injection du flux plasmagène dans l'enceinte qui est de 1,3 m/s (tube de diamètre 30 cm). Un nouveau calcul du nombre de Reynolds à partir de cette nouvelle vitesse de débit, conduit à $Re_2 \approx 532$

Selon les critères généralement admis, ces valeurs du nombre de Reynolds sont caractéristiques d'un régime d'écoulement laminaire. Cependant, nous ne prenons pas en compte, dans cette interprétation, la détente du plasma à son entrée dans l'enceinte, phénomène perturbateur qui génère de légères turbulences qui, visuellement semblent se propager dans toute l'enceinte à vide.

b) réacteur plein

Aucun calcul prévisionnel n'est possible dans une telle configuration. Cependant, les sections d'écoulement deviennent faibles lorsque l'on introduit 18

planches de bord dans l'enceinte de traitement, ce qui implique un régime d'écoulement laminaire. D'autre part, la multiplicité et la complexité des formes de la planche imposent un brassage au contact des surfaces, ce brassage pouvant s'apparenter à un écoulement turbulent à la surface des pièces.

3) Etude spatiale de l'homogénéité du plasma d'azote dans le réacteur expérimental vide

On peut s'attendre à ce que, dans un certain domaine de concentration en atomes d'azote, le taux d'azote greffé soit fonction de la concentration en atomes d'azote dans la phase gazeuse. Aussi, afin de tester l'homogénéité spatiale du plasma d'azote dans le réacteur expérimental, nous avons successivement étudié:

- l'homogénéité spatiale du taux de greffage.
- l'homogénéité spatiale de concentration en atomes d'azote.

a) homogénéité spatiale du taux de greffage

Il s'agit d'étudier, dans l'enceinte de 2 m³ en verre, la répartition spatiale des taux de greffage de l'azote et de l'oxygène sur différentes éprouvettes traitées par PFDA, placées en positions axiales et radiales (respectivement 1 à 4 et a à l)

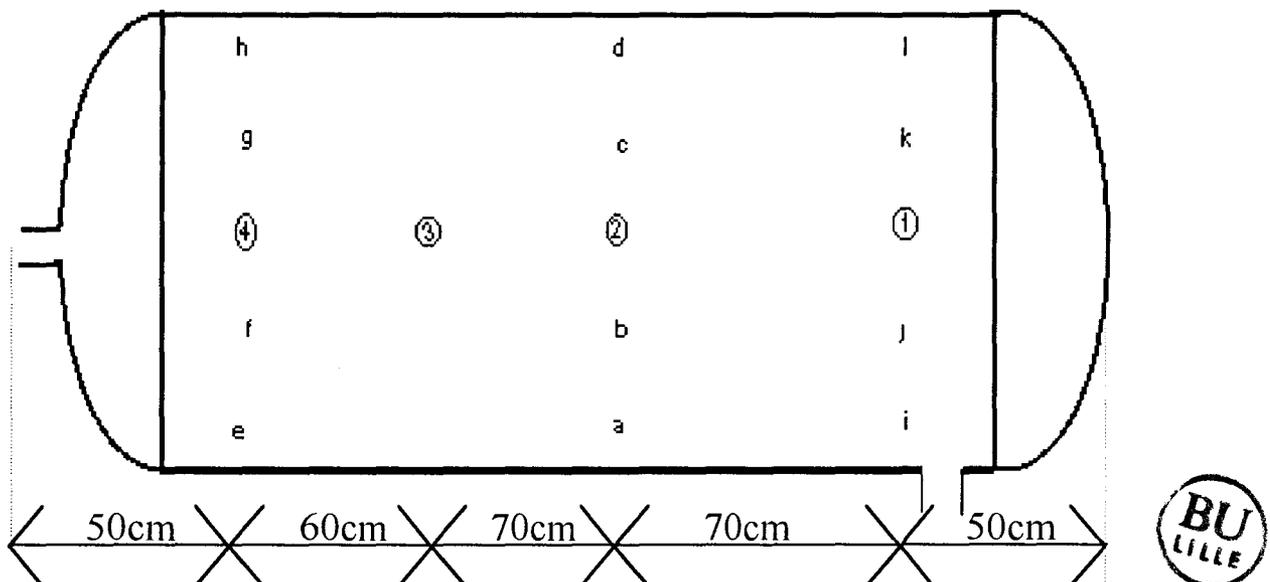


fig.35: positionnement des éprouvettes

Ce taux de greffage est déterminé, comme précédemment, par analyse XPS, suivant le dispositif décrit en annexe 4.

Nous noterons dans la suite de ces travaux ΔJ : l'écart de temps en jour entre le traitement et l'analyse XPS (temps de vieillissement), les échantillons étant, durant ce temps, exposés à l'atmosphère ambiante.

Deux séries de traitement plasma ont été effectuées:

* sur les échantillons en positions axiales 1 à 4, parallèles au flux.

En position 2, deux éprouvettes supplémentaires sont disposées face et dos au flux. $\Delta J=0$ pour ces 6 échantillons.

* sur les échantillons en positions radiales (a, b, ..., l)

En même temps que ces échantillons en positions radiales, est traité un échantillon en position axiale N° 4, il sera noté 4*. Pour les éprouvettes a à f, $\Delta J=0$; pour les éprouvettes g à l ainsi que 4*, $\Delta J=1$. Pour contrôler l'influence du vieillissement, une deuxième éprouvette en position "a" a également été analysée pour $\Delta J=1$. Elle sera notée "a(bis)".

Dans le tableau 11 sont reportés les taux greffés x_N et x_O .

* L'étude du vieillissement sur les échantillons "a" (a et a(bis)), montre qu'à $\Delta J=1$, et compte tenu de la reproductibilité des mesures (cf. chap.II B.1), nous n'observons pas de perte significative en azote et oxygène greffés (l'écart à la valeur moyenne étant de 11,7% pour x_N et 10,5% pour x_O). Ce résultat est conforme à celui observé sur le réacteur de 160 l (cf chap.II E 2).

* Les échantillons en position 4 (4 et 4*), communs aux deux séries de mesures, montrent un écart à la valeur moyenne (valeur moyenne de 5,8% soit un écart à la valeur moyenne de 19%) de l'ordre de la limite de précision des mesures (cf chap.II B 1).

Le report des taux d'azote greffés sur le schéma de l'enceinte (fig.36) permet de visualiser les zones de traitement plasma préférentielles: le greffage le plus important est observé dans le plan d'entrée 1 du réacteur, un gradient de croissance du bas vers le haut est observé dans le plan 2. Dans le plan 4, la plus forte teneur est observé au voisinage supérieur de la sortie. En tenant compte de la précision des mesures, ces variations, même si elles existent, sont à relativiser.

conditions de traitement:

$P_i= 500 \text{ W}$

$Q_{N_2}= 27 \text{ NI/mn}$

$P_0= 0.11 \text{ hPa}$

$P= 5 \text{ hPa}$

$t= 14 \text{ mn}$

polypropylène: moplen SP98 F94 de la société Himont (PP chargé 28%talc + anti- U.V.)

tableau 11: résultats des taux de greffage dans les différentes positions d'étude

série	N° échantillon	ΔJ	x_N	x_O
1	1	0	8.7	22.7
	2 parallèle	0	7.1	22.0
	2 dos au flux	0	7.2	22.0
	2 face au flux	0	7.2	17.3
	3	0	7.7	22.4
	4	0	6.9	20.9
2	a	0	3.8	14.7
	a(bis)	1	3.0	11.9
	b	0	4.2	15.3
	c	0	6.2	18.2
	d	0	6.8	18.6
	e	0	4.1	16.0
	f	0	3.3	20.6
	g	1	5.3	20.7
	h	1	3.6	15.4
	i	1	6.3	21.6
	j	1	6.5	19.9
	k	1	7.8	17.2
	l	1	8.3	18.9
	4*	1	4.7	16.5

Il est à noter que ce greffage préférentiel correspond au trajet préférentiel du flux de plasma observé visuellement.

D'autre part, dans le plan 2, les échantillons notés: 2 parallèle, 2 dos au flux et 2 face au flux, ont un taux de greffage identique, ce qui révèle l'isotropie du traitement en une zone donnée de l'enceinte de traitement. Il n'existe donc pas de "zones d'ombre" lors du traitement en position 2.

Les valeurs enregistrées de x_N varient donc de 3,3 à 8,7 soit d'un rapport de 1 à 2,6. Nous en concluons que le taux de greffage n'est pas homogène selon le positionnement.

Nous pouvons en effet distinguer deux zones. L'une (1,2,3,4,c,d,g,i,j,k,l), hachurée sur la figure 36, où le taux d'azote greffé élevé (5,3 à 8,7), traduit l'existence d'une zone de greffage préférentiel. Celle-ci correspond à la zone d'extraction la plus proche de la zone d'ionisation secondaire. L'autre (a,b,e,f,h) où la valeur de x_N est approximativement la moitié de celle de la première zone.

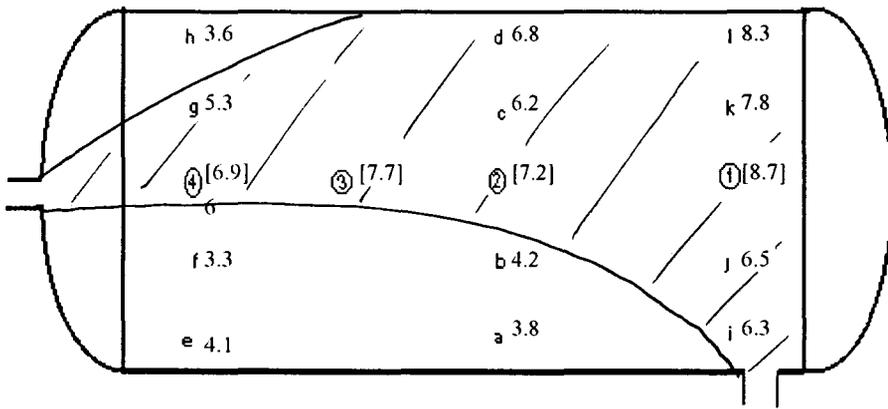
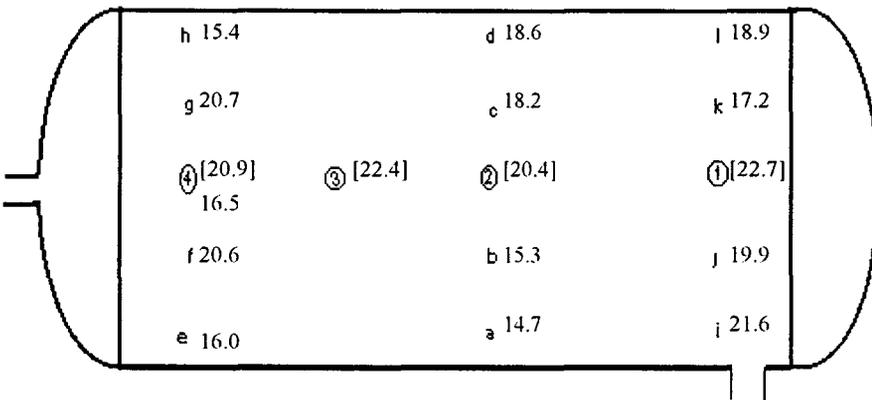


fig.36 : taux d'azote greffé suivant le positionnement

Le report des taux de greffage x_0 ne met pas en évidence de zone préférentielle de fixation d'oxygène.(fig.37)



[]: valeurs de la série 1

fig.37: taux d'oxygène greffé suivant le positionnement



b) homogénéité spatiale de concentration en atomes d'azote

Outre l'inhomogénéité du taux de greffage en azote, on constate visuellement une inhomogénéité de la coloration jaune du plasma d'azote (émission du premier système positif de l'azote).

Aussi, afin d' homogénéiser le flux de plasma, un dispositif coudé en verre a été placé à l'entrée dans l'enceinte et orienté vers la porte, comme le montre la figure 38.

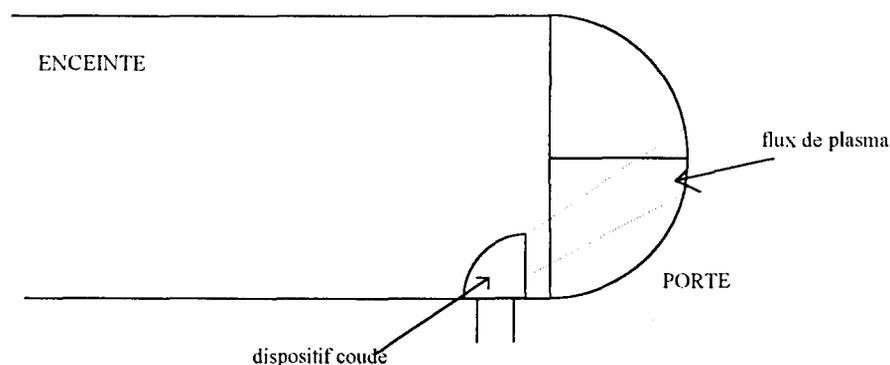


fig.38: schéma du dispositif coudé

Ce dispositif dévie le flux plasmagène vers le centre de la porte et permet ainsi de diffuser de façon homogène le plasma dans toute la section du réacteur.

Nous avons pu vérifier visuellement que ce déflecteur améliore considérablement l'homogénéité du flux de plasma au sein de l'enceinte.

Aucune mesure XPS du taux d'azote greffé n'a été effectuée en présence du déflecteur. Néanmoins l'amélioration, en présence du déflecteur, de l'homogénéité spatiale de concentration en atomes d'azote (qui conditionne celle du taux d'azote greffé) est constatée visuellement et attestée par une réaction colorimétrique du PFDA avec le réactif NO (mono-oxyde d'azote).

Pour réaliser cette réaction, et sur la base du dosage des atomes d'azote par NO [47], nous avons mesuré le débit de NO nécessaire pour obtenir la disparition de coloration correspondant à l'égalité des concentrations de [N] et de [NO], dans un cylindre de diamètre 15 cm et de longueur 40 cm, positionné en 1, 2, 3 (annexe 12).

Le tableau 12 représente le débit de NO nécessaire pour obtenir l'extinction dans la partie centrale du cylindre.

$$Q_{N_2} = 27 \text{ NI/mn}$$

$$P_i = 0.5 \text{ kW}$$

$$P_0 = 0,1 \text{ hPa}$$

$$P = 5.0 \text{ hPa}$$

tableau 12: résultats des débits de NO en fonction de la configuration et du positionnement

positions	Q_{NO} (cm^3/min)	
	sans déflecteur	avec déflecteur
1	0.93	0.68
2	0.68	0.68
3	0.68	0.68

Dans le réacteur, en absence de déflecteur, la valeur de Q_{NO} plus élevée en position 1 qu'en position 2 et 3, témoigne de la concentration en atomes d'azote plus élevée en 1 qu'en positions 2 et 3, illustrée par les valeurs de x_N dans ces trois positions.

Il apparaît ainsi très clairement que la présence de ce coude favorise l'uniformité de la concentration en atomes d'azote à l'intérieur de l'enceinte.

L'étude de la force de délaminage en fonction du taux de greffage et la détermination de x_{seuil}^{Pi} (voir chap.II.C.3) n'ont pu être menées ni sur le réacteur expérimental, ni sur le réacteur industriel. Ces réacteurs ont été utilisés à temps complet pour des validations et des traitements industriels. Cette étude nous aurait permis de déduire si une inhomogénéité du taux de greffage était susceptible d'entraîner une inhomogénéité de la force de délaminage (cf fig 21). En conséquence, pour attester de la validité industrielle du process, nous avons vérifié l'égalité de l'énergie de surface entre les extrémités du réacteur expérimental plein et étudié cinq cas attestant de la performance du traitement par PFDA dans le réacteur expérimental.

4) Vérification de l'égalité de traitement entre les extrémités de l'enceinte

Tous les essais précédents ont été réalisés "réacteur vide", c'est-à-dire sans présence de pièces dans la totalité du volume du réacteur. Or la configuration "réacteur plein" sera celle que nous trouverons en condition industrielle. Pour le contrat de réception définitive du réacteur dans les locaux de la société REYDEL, nous avons simulé ce type de traitement, en introduisant 18 planches de bord, positionnées au centre de l'enceinte et formant une barrière au flux de plasma, comme le présente la figure 39.

Le dispositif coudé n'est pas installé. Les pièces à l'intérieur de l'enceinte ne sont pas dégraissées.

Nous avons ainsi mesuré l'angle de mouillabilité sur les disques 1 et 2 pour différents temps de traitement. Cette technique de mesure de tension de surface est fréquemment utilisée, en industrie, car rapide et facile à mettre en oeuvre (annexe 13: mesure d'angle de contact). Les résultats sont reportés dans le tableau 13 et la figure 40.

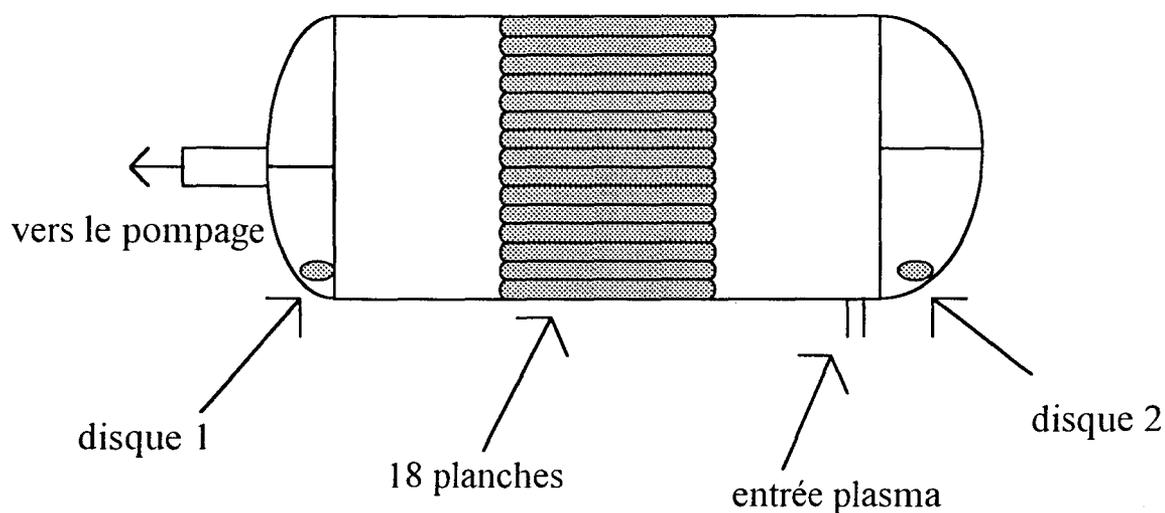


fig.39: configuration d'essai

conditions de traitement:

$P_i = 1500 \text{ W}$

$Q_{N_2} = 27 \text{ NI/mn}$

$P_0 = 0.11 \text{ hPa}$

$P = 5 \text{ hPa}$

polypropylène : Moplen SP98 F94 de Himont

tableau 13: résultats des mesures d'angle de goutte en fonction du temps de traitement

temps de traitement (s)	angle de goutte ($^\circ$) disque 1	angle de goutte ($^\circ$) disque 2
5	90	78
10	90	73
15	86	63
30	60	57
60	55	49
120	50	50
300	50	50
réf.	95	95

Compte tenu des valeurs d'angle sur le disque 2 à 30 et 120s, la valeur à 60s doit être supérieure à 49° ($50 < \theta_{60s} < 57$). Etant donnée l'erreur sur la mesure d'angle que nous pouvons évaluer à ± 2 degré, l'écart de traitement entre les disques 1 et 2 dès 30 secondes n'est pas significatif. Il y a donc homogénéité de traitement dès 30 secondes de traitement par PFDA. Après 120 secondes de traitement sur les deux disques, la valeur de l'angle de goutte est minimale.

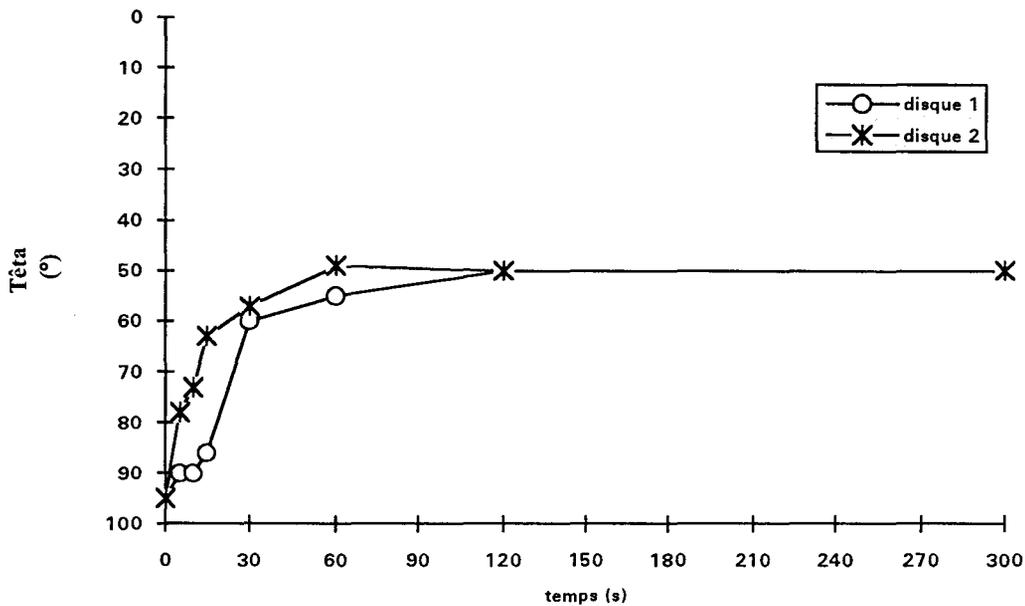


fig.40: angle de contact en fonction du temps de traitement plasma

5) Etude de cas attestant de la performance du traitement par PFDA dans le réacteur expérimental.

Cinq cas d'application concrète sur pièces automobiles ont été testés. Les résultats présentés ci-dessous, issus d'un rapport technique lié à la convention, attestent de la parfaite efficacité du traitement par Plasma Froid Différé d'Azote. Les conditions de traitement ci-dessous sont communes aux cinq cas étudiés:

dégraissage au T111 (trichloréthane 1,1,1) en phase vapeur

$Q_{N_2} = 27 \text{ NI/mn}$

$P_i = 1.5 \text{ kW}$

$P_0 = 0,1 \text{ hPa}$

$P = 5 \text{ hPa}$

absence du déflecteur

polypropylène : Moplen SP98 F94 de Himont

dégraissage en phase vapeur durant 30 s.

temps de désolvatation : 30 mn.

cas N°1: le thermogainage de planches de bord

Le thermogainage est le contre-collage à chaud d'une peau habituellement en polychlorure de vnyle (PVC) doublée d'une mousse également en PVC sur un insert, généralement en ABS/PC (acrylonitrile-butadiène- styrène/polycarbonate). Il y a encollage préalable de l'insert par une colle réactivable à chaud, puis placage de la peau par aspiration au travers du support. Dans le cadre de cette étude, le matériau de l'insert était en PP. L'objectif retenu, dans ce cas N°1 est, non seulement d'obtenir un niveau d'adhérence conforme aux cahiers des charges

"constructeur", mais également des valeurs d'adhérence au moins équivalentes à celles atteintes sur ABS/PC.

Les tests d'adhérence réalisés sont ceux décrits en annexe 6. Le vieillissement des éprouvettes est effectué en étuve à 100°C pendant 16 heures suivies de 3 heures à 115°C.

tableau 14: résultats des essais de délaminage en fonction du temps de traitement

N°essai	adhérence initiale (N/cm)	adhérence après vieillissement (N/cm)	durée du traitement (s)
1	24	12.4	30
2	23.6	9.6	30
3	24	8.8	30
4	24	8.8	30
5	24	8.0	30
6	24	7.6	30
7	23.6	11.2	60
8	22.8	11.2	60
9	23.6	10	60
référence (ABS/PC)	21.6	7.6	
cahier des charges	10	7.6	

Toutes les planches tests sont conformes au cahier des charges (CdC) avant vieillissement. Après ce vieillissement, il apparaît que seules les essais effectués pour un temps de traitement de 60 secondes sont conformes au CdC.

Il est à noter que les valeurs de délaminage obtenues sur planches traitées par PFDA sont supérieures à notre référence (ABS/PC).

influence de l'adjonction d'oxygène

Le but de ces essais n'était pas de vérifier la nécessité du dégraissage, mais d'essayer de substituer ce dégraissage par l'adjonction d'oxygène, en faible pourcentage, dans l'azote (1%).

Les résultats obtenus sont nettement insuffisants, même avant vieillissement.

conditions du traitement:
 temps de traitement : 30 sec.

tableau 15: résultats des forces de délaminage en fonction de la nature du gaz; influence du dégraissage

	adhérence initiale (N/cm)	adhérence après vieillessement (N/cm)	nature du gaz
N°essai			
planches dégraissées			
1	24.4	11.6	N2
2	26	11.6	N2
planches non dégraissées			
5	16	7.6	N2+5%O2
6	22	7.6	N2+5%O2
7	16.4	5.6	N2+10%O2
référence (ABS/PC)	24.4	13.2	
cahier des charges	10	7.6	

Cas N°2: peinture intérieure

Une autre technique d'habillage des planches de bord est la mise en peinture. Elle consiste à déposer un film de peinture de 10 µm (ici, acrylique avec durcisseur) sur l'insert en polypropylène préalablement traité.

La méthodologie d'essai d'adhérence de la peinture est le test de quadrillage (norme D25 1075). Elle consiste à inciser le feuil de peinture jusqu'au support au moyen d'un instrument tranchant et formant le quadrillage, puis apprécier l'adhérence des carrés ainsi découpés, à l'aide d'un ruban adhésif normalisé. On examine alors le feuil de peinture et le ruban adhésif pour coter la qualité de l'adhérence suivant l'importance des zones décollées.

cotation: A: aucun décollement
 B: décollement <5%

C: décollement entre 5 et 10%

D:...

Conditions de traitement:

peinture Soritec PR35296+ durcisseur C44

immersion des disques peints dans l'eau à 40°C durant 72 heures

tableau 16: résultats des essais de quadrillage en fonction du temps de traitement

	avant immersion	après immersion
durée du traitement (s)		
30	12A	8A et 4B
60	12A	12A
120	12A	12A

influence de la désolvatation

Dans l'hypothèse où la nécessité d'un temps de traitement de 1 minute, lorsqu'on effectue un dégraissage en phase vapeur au T111, est imputable au dégazage des solvants, nous avons à nouveau dégraissé les pièces, puis étuvé à 50°C durant 15 minutes. Toutes les éprouvettes sont classées A, pour un temps de traitement de 30 secondes. La nécessité d'augmenter le temps de traitement de 30 à 60 secondes pour obtenir des résultats conformes au CdC est donc bien liée à la désolvatation des solvants de dégraissage.

cas N°3: le moussage

La technique de moussage dans l'habillage intérieur de véhicule consiste à faire réagir une mousse polyuréthane entre l'insert rigide (en PP dans notre étude) et une feuille, généralement en PVC. Il faut donc qu'il y ait une parfaite adhérence entre la mousse et le PP.

Ne disposant pas de tests permettant de quantifier cette adhérence, nous ne pouvons pas présenter de résultats chiffrés. Cependant, les différents essais de vieillissement (conforme aux cahiers des charges), montre que l'adhérence de la mousse sur l'insert en PP est parfaite dès un temps de traitement de 30 secondes, et que la rupture, lorsque l'on effectue une traction manuelle sur la feuille, intervient de manière cohésive au sein de la mousse polyuréthane.

conditions du traitement:

polypropylène : Moplen SP98 F94 de Himont

dégraissage en phase vapeur durant 30 s.

temps de désolvatation : 30 mn.

cas N°4: le collage

Pour mesurer la résistance au collage, après traitement par PFDA, nous avons mesuré la résistance au cisaillement d'un joint collé.

Conditions de traitement:

temps de traitement: 1 minute

tableau 17: résultats des essais de traction en fonction de la nature du PP

	résistance (MPa)	type de rupture
matériaux traités		
PP chargé 27% talc	4.6	cohésive PP
PP chargé 20% fibres de verre	6.5	adhésive
matériaux non traités		
Bayblend T65	6.7	adhésive
ABS	5.5	adhésive

Nous pouvons constater que les résultats obtenus sur PP traité sont au moins aussi performants que sur des matériaux "collables" naturellement, surtout dans le cas du PP chargé talc, où il y a rupture cohésive en surface du PP.

cas N°5: la peinture extérieure:

De tous les cas concrets définis contractuellement, la mise en peinture de pièces extérieures est probablement le cas le plus difficile à résoudre. En effet, les cahiers des charges concernant ce type de pièces sont très sévères. Les pièces peintes doivent répondre aux exigences thermiques, climatiques et aux chocs.

La société REYDEL ne fabriquant pas de pièces destinées à l'extérieur automobile, nous avons étudié ce cinquième cas pour le compte d'un autre équipementier qui souhaitait valider le procédé. Les tests permettant de valider le traitement par plasma froid différé d'azote sur ces boucliers ont été effectués dans les laboratoires de ce confrère.

Conditions de traitement:

polypropylène: stamylan P83MF 94 de DSM

et APPRYL 7280

désolvation 20 mn à 60°C

temps de traitement: 1 minute

application d'une peinture métallisée (ou vernie) de PPG, deux heures après le traitement.

tableau 18: résultats des essais de quadrillage

adhérence à 23°C	aucun décollement
adhérence après Bac Ford (10j dans l'eau à 40°C)	aucun décollement
gravillonnage	aucun décollement

Les résultats de ces essais montrent la parfaite adhérence de la peinture après traitement par PFDA.

6) étude de l'homogénéité spatiale de la force de délaminage dans le réacteur industriel vide

a) étude de l'homogénéité spatiale

Pour un temps de traitement de 10s, nous avons comparé les valeurs des forces de délaminage pour des échantillons positionnés en "a", "e" et "l", les positions "a" et "l" étant celles pour lesquelles il existait le plus fort écart de valeurs de x_N dans le réacteur expérimental, les positions "a" et "e" admettant des valeurs voisines de x_N .

De plus, et toujours pour se placer dans les conditions de traitement les plus défavorables possibles, la puissance incidente a été fixée à 500 W, puissance minimale produite par le générateur micro-onde.

Conditions de traitement:

$t = 10s$

$P_0 = 0.11 \text{ hPa}$

$P = 5 \text{ hPa}$

$Q = 27 \text{ l/mn}$

$P_i = 500 \text{ W}$

présence du déflecteur

tableau 19: résultats des essais de délaminage en fonction de la position de traitement

position	force de délaminage (N/cm)	%(σ/F_{moy})
a	13.3	16.1
e	14.1	8.9
l	14.4	8.8

En admettant une précision de 5% sur la mesure de F (cf chap.II B 1), nous pouvons considérer que, dans ces conditions de traitement, il n'y a pas d'écart significatif des valeurs de l'adhérence pour les échantillons placés dans ces trois zones de traitement.

b) détermination du temps de traitement plasma minimal pour que la force de délaminage soit maximale

En position "a" et "e" où la valeur de la force de délaminage est la plus faible (bien que les variations ne soient pas significatives), nous avons recherché le temps de traitement minimal pour obtenir une adhérence maximale. Les conditions de traitement sont celles du paragraphe précédent.

tableau 20: résultats des essais de délaminage en fonction de la position et du temps de traitement

position a	temps de traitement (s)	1ère série de mesures		2ème série de mesures	
		force de délaminage (N/cm)	%(σ/F_{moy})	force de délaminage (N/cm)	%(σ/F_{moy})
	2	3.1	1.9		
	4	6.4	5.1		
	6	15.4	13.1		
	10	18.1	21.4	13.3	16.1
	20	14.7	9.9	13.5	11.5
	45	15.7	7.8		
	60	14.9	18.4		
	90	15.2	17.6		
position e	6	14.1	5.3		
	10	14.1	8.9		
	20	13.5	1.6		

Prenant en considération la deuxième série de mesures en position "a" et les mesures en position "e", il semble que la valeur de F pour t = 10s de la première série de mesures en position "a" soit erronée, bien que le pourcentage de (σ/F_{moy}) correspondant soit inférieur à 27%.

Aussi il apparaît que dès 6 secondes, dans ces conditions de traitement, la force d'adhérence est maximale et demeure constante jusque t = 90s. On retrouve un comportement qualitativement analogue à celui observé pour le traitement en PDL à faible puissance sur le réacteur de 160 l (cf fig.9).

On remarque que dans ces conditions opératoires, la valeur de F demeure constante durant un temps important (de t = 6s à t au moins égal à 90s). Cette observation présente un grand intérêt pour l'exploitation industrielle du process. Si ce dernier nécessite une valeur de temps de traitement supérieure à la valeur correspondant à F_{max} (6sec.), une augmentation de t, dans le domaine 6-90s, n'entraînera aucune diminution de F.

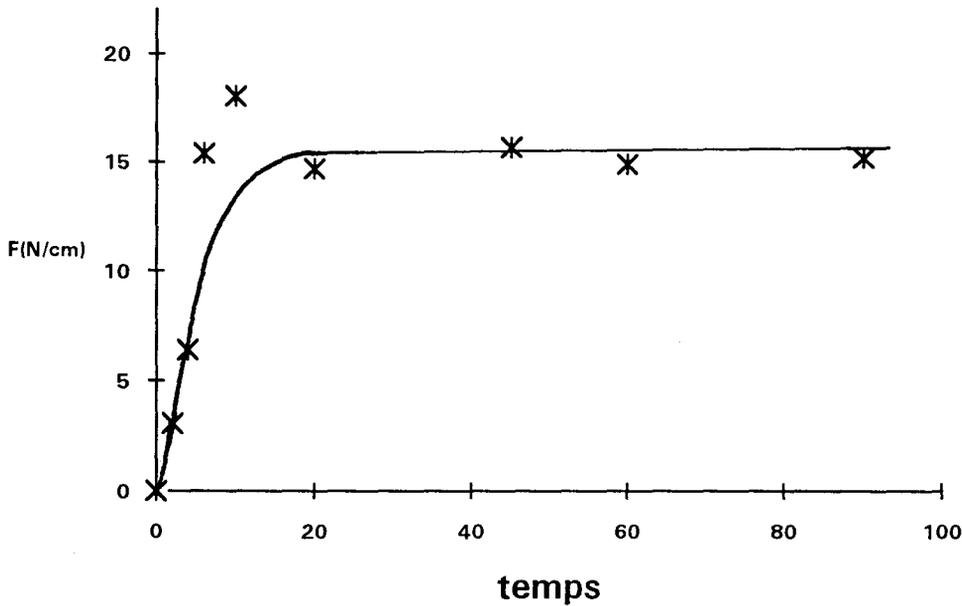


fig.41: force de délaminage en fonction du temps de traitement

c) comparaison des paramètres du traitement en fonction du temps de traitement

En fonctionnement industriel, l'enceinte de traitement de 3 m³ en résine contient 18 planches de bord dégraissées Renault Clio, positionnées de façon homogène dans toute la section du réacteur, et le temps de traitement est $t_{ind} = 90s$. La nécessité d'un tel temps de traitement, alors que la valeur maximale de la force de délaminage est atteinte dès 6s lorsque le réacteur est vide, est liée à la désolvatation des planches de bord (cf chap.III B 1).

D'autre part, il est à remarquer que la concentration en atomes d'azote, dont la valeur relative peut être déduite de celle de I_{LR} (cf chap.III.A.1.h) augmente constamment avec le temps de traitement pour $t \leq t_{ind}$ (temps de traitement industriel) (annexe 11). Aussi, nous avons comparé, pour les valeurs de temps de traitement: $t_{max} = 6s$, $t = 10s$ et $t_{ind} = 90s$, les concentrations maximales en atomes d'azote atteintes en fin de traitement et à titre indicatif les taux de greffage correspondants (dans le réacteur "vide").

tableau 21: intensité de Lewis-Rayleigh enregistrée et taux de greffage en fonction du temps de traitement

temps de traitement (s)	I_{LRmax}	x_N	x_O
6	0.047	0.2	1.5
10	0.073	0.8	9.6
90	0.689	2.3	10.5

$$\frac{[N]_{t=90s}}{[N]_{t=6s}} = \left[\frac{(I_{LRmax})_{t=90s}}{(I_{LRmax})_{t=6s}} \right]^{1/2} = 3,8$$

La concentration en atome d'azote maximale dans les conditions de traitement industriel est environ 4 fois plus élevée que celle nécessaire à l'obtention d'une force d'adhérence maximale, en l'absence de phénomène de désolvation.

Notons qu'il serait d'ailleurs plus correct de comparer pour deux temps de traitement t , la valeur de l'intégrale $\int_0^t (I_{LR})^{1/2} dt$, proportionnelle à la concentration en atomes d'azote à laquelle est soumise le substrat durant la durée du traitement (annexe 11).

B. Optimisation du traitement dans les réacteurs de grands volumes

1) pré-traitement des surfaces

Les traitements de surface, pour permettre une efficacité optimale, demandent une grande rigueur dans la préparation des surfaces à traiter. Nous ne rentrerons pas ici dans le détail des pré-traitements à effectuer, un dégraissage minutieux des pièces à traiter doit être effectué afin d'éliminer tout corps étranger (poussières, agents de démoulage, additifs migrants en surface...).

Parmi les types de dégraissage couramment utilisés dans l'industrie nous pouvons noter:

- Le dégraissage manuel: technique rudimentaire car ne faisant appel à aucun process clairement défini. Il s'effectue à l'aide d'un chiffon non peluchant et permet l'utilisation de tous types de solvant (chloré ou non).

avantages: ce procédé ne mettant pas en oeuvre de technologie particulière, a un coût d'investissement et d'exploitation faible.

inconvénients: il n'est utilisable que pour des pièces à géométrie simple, pose des problèmes de reproductibilité, d'homogénéité et de fiabilité. De plus, cette

technique manuelle implique l'utilisation de solvants non toxiques et non agressifs pour l'opérateur.

- dégraissage en bain liquide: ce procédé consiste en l'immersion des pièces dans un bain de solvant. Il est en général, combiné à une action mécanique (agitation, ultrasons)

avantages: coût d'installation et de fonctionnement peu élevé; permet de nettoyer des pièces de géométrie complexe

inconvénients: pollution rapide du bain; rétention de solvant dans les creux de la pièce; investissement élevé lorsque le procédé est couplé avec des ultrasons.

- dégraissage par pulvérisation de solvants: envoi sous pression de solvant.

avantages: permet l'utilisation de divers solvants dont des solvants non-toxiques; possibilité de travailler en circuit fermé.

inconvénients: recyclage des solvants utilisés; coût relativement élevé.

- dégraissage en phase vapeur: ce procédé consiste à plonger la pièce dans une nappe de vapeur, issue de la vaporisation d'un solvant. Il y a condensation sur la pièce froide et donc ruissellement.

avantages: efficacité très grande et très homogène surtout lorsque couplé à un trempé de la pièce dans le solvant (avec ou sans ultrasons); possibilité de nettoyer des pièces de forme très complexe ; cadence élevée.

inconvénients: coût élevé de l'installation; utilisation de solvants incriminés dans la destruction de la couche d'ozone; absorption importante de solvant par le matériau.

- dégraissage lessiviel par immersion ou aspersion: procédé utilisant des produits lessiviels pour nettoyer et dégraisser les pièces, puis un (voire deux) rinçage et un séchage.

avantages: grande efficacité; technique utilisable quelle que soit la nature du matériau

inconvénients: investissement très important par la longueur des tunnels nécessaires; recyclage des eaux usagées et rejets.

Nous pouvons ainsi constater qu'un large éventail de techniques de dégraissage est disponible. Cependant, ces procédés ont tous des avantages et inconvénients liés en grande partie à leurs effets sur l'être humain ou sur l'environnement.

D'autre part, et dans le cas d'un traitement par plasma, il faut s'assurer qu'il n'y ait plus de trace de produit de dégraissage sur la pièce, pour que celui-ci ne modifie pas les cinétiques mises en jeu lors du traitement.

2) durée du cycle

Comme nous l'avons vu dans les cas N°1 et 2, un temps de traitement de 30 secondes est suffisant pour apporter une parfaite adhérence. Cependant, ce temps de traitement est à définir en fonction:

- de la quantité de pièces introduites dans l'enceinte de traitement
- du type de dégraissage et de ses conditions
- du process de désolvatation.

A titre d'exemple, dans le cas du traitement industriel du haut de planche de bord de la Renault Clio, nous avons été amenés à porter la durée du traitement à 90 secondes. En effet le dégraissage de ces pièces est effectué manuellement avec un solvant peu volatil. Ne disposant pas d'étape de désolvatation, la présence de solvant sur, voire dans les pièces (par absorption), perturbait la qualité du traitement.

Le temps de cycle total de cette machine de production se décompose donc ainsi: - 7 minutes de descente en vide à 0,12 hPa (depuis ces travaux, une nouvelle pompe roots est en service sur l'installation industrielle; le temps de descente en vide est de 2 mn 15s)

- 1 minute et trente secondes de traitement
- 30 secondes de remontée à la pression atmosphérique.

Les autres paramètres du traitement sont:

$$Q_{N_2} = 27 \text{ NI/mn}$$

$$P_i = 1,5 \text{ Kw}$$

$$P_0 = 0,12 \text{ hPa}$$

$$P = 5,5 \text{ hPa}$$

présence du déflecteur

Les étapes de chargement et déchargement sont effectuées en temps masqué, puisque nous disposons d'un carrousel de 3 postes de travail. Le temps de cycle total du traitement est donc de 9 minutes, soit 30 secondes par pièce, ce qui correspond à la cadence du robot de mise en peinture.

Nous pouvons observer, par cette décomposition, que la durée de descente en vide dans cette configuration, occupe 78% du temps de cycle total. La substitution du groupe de pompage par un système plus performant, peut apporter un gain de temps pouvant aller jusqu'à 50%.

3) étude économique

L'exemple ci-dessous, réalisé en base 100, illustre parfaitement le gain économique envisageable, lors d'un traitement au PFDA, en comparaison à un

traitement de surface classique, tel que la dépose de primaire d'adhérence par un robot.

Cette comparaison a été réalisée dans le cas particulier d'une production de 1000 planches de bord par jour, en 2 postes.

tableau 22: calcul comparatif des coûts de traitement

descriptif des coût	plasma	primaire
main d'oeuvre	37.87	0
matière première	azote: 0.74	primaire: 100
frais de production	20.05	27.23
frais de structure	21.59	21.59
amortissement	59.16	33.42
coût global	139.41	182.24
coût (base 100)	100	130.72

Nous pouvons ainsi voir que le gain lié à la substitution de process est de l'ordre de 30%.

En conclusion, deux réacteurs ont successivement été conçus puis réalisés, l'un en verre de 2 m³, l'autre en résine polyester armée fibres de verre de 3 m³. La gestion automatisée du process a été mise au point pour permettre une utilisation facile et sans compétence particulière du procédé. Cette facilité d'emploi est garantie par le contrôle en continu du process au cours du traitement.

La présente étude a porté sur la mise en évidence d'une part de l'homogénéité du traitement dans tout le volume du réacteur, d'autre part de l'efficacité du traitement dans des études de cas industriels.

L'étude spatiale des taux de greffage, dans le réacteur expérimental vide, met en évidence l'existence d'une zone de greffage préférentielle, le greffage d'oxygène apparaissant plus homogène. Cette inhomogénéité spatiale correspond à celle, constatée visuellement, de l'émission du premier système positif de l'azote et donc de la concentration en atomes d'azote. L'utilisation d'un déflecteur contribue à améliorer la diffusion homogène du flux de plasma dans tout le volume du réacteur comme en attestent les réactions colorimétriques des atomes d'azote avec le réactif NO.

Des mesures de forces de délaminage effectuées dans le réacteur industriel "vide" en présence du déflecteur témoignent d'une homogénéité de traitement dans tout le volume du réacteur et d'une force de délaminage maximale dès 6 secondes et demeurant constante jusqu'à un temps au moins égal à 90 secondes. La condition nécessaire et suffisante pour que la force de délaminage soit

maximale et homogène dans tout le réacteur est que le taux de greffage soit supérieur à une valeur seuil. Toutes fluctuations de ces taux sont alors sans effet sur la valeur de la force de délaminage qui demeure maximale.

Dans les conditions de traitement industriel, le remplissage du réacteur modifie le régime d'écoulement du flux de plasma. Aussi dans cette situation, l'homogénéité de traitement entre les extrémités de l'enceinte a été attestée dès 30 secondes à partir de mesures d'angle de goutte (énergie de surface)

Le procédé plasma a été validé pour cinq cas d'application à l'industrie automobile: thermogainage de planches de bord, peintures intérieure et extérieure, moussage et collage. L'efficacité du traitement en vue d'augmenter les performances de l'adhérence sur le polypropylène a été prouvée dans tous les cas.

Les conditions optimales de traitement en fonctionnement industriel ont été précisées. La nécessité d'un nettoyage préalable des surfaces est dégagée. L'opération de dégazage des solvants impose de porter le temps de traitement plasma à 90 secondes.

Une étude économique atteste de la performance du procédé de traitement par plasma froid différé d'azote qui se révèle ainsi être une solution d'avenir pour résoudre les problèmes d'adhérence sur les matériaux polyoléfiniques.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Le présent travail porte sur l'augmentation des propriétés d'adhérence sur polypropylène par un procédé mettant en jeu un plasma froid différé d'azote. L'objectif de l'étude est la conception et la réalisation d'enceintes de volumes supérieures à 2 m³ destinées au traitement d'équipements automobiles ainsi que la validation et l'optimisation du process.

De nombreuses techniques de traitements de surface par plasma mettent en oeuvre des plasmas ionisés (plasma de décharge), aussi avons-nous tout d'abord envisagé l'incidence sur la performance du traitement de la présence d'ions et d'électrons dans la zone de positionnement du substrat.

L'étude a été menée sur un réacteur pilote de 160 litres, la force d'adhérence estimée à partir de la force de délaminage, et le substrat en polypropylène positionné à 35 cm (soit 20 ms) et à 253 cm (soit 2500 ms) de la décharge, c'est-à-dire respectivement en zone ionisée (zone intermédiaire) et en zone exempte d'espèces ioniques (post-décharge lointaine). Les paramètres de l'étude sont la puissance micro-onde incidente et le temps de traitement plasma. La valeur maximale de la force de délaminage qui augmente avec la puissance micro-onde est la même pour ces deux conditions de traitement mais elle est obtenue pour un temps de traitement plasma plus faible dans le premier cas (zone ionisée). Par contre dans ce dernier environnement, toute augmentation du temps de traitement au-delà de la valeur correspondant à la force maximale d'adhérence, entraîne une diminution importante de cette dernière attribuée à une dégradation de surface mise en évidence par microscopie électronique à balayage. Une telle augmentation du temps de traitement pour un substrat positionné dans la post-décharge lointaine d'azote n'entraîne qu'une diminution faible voire négligeable de la force d'adhérence, la microscopie électronique ne révélant alors aucune modification de surface du substrat dans ces conditions de traitement.

Un des facteurs responsables de l'augmentation des propriétés d'adhérence du polypropylène par traitement plasma à base de d'oxygène ou d'azote est le greffage en surface de fonctions oxygénées et (ou) azotées. L'étude en post-décharge lointaine des évolutions comparées de la force de délaminage et des taux de greffage des fonctions azotées et oxygénées a permis d'établir que la force de délaminage et les taux de greffage sont des fonctions univoques de l'énergie micro-onde incidente pour de faibles valeurs de l'énergie ($\leq 2\text{kJ}$)

Si la force d'adhérence est une fonction linéaire croissante des taux de greffage pour de faibles valeurs de ces derniers, il n'est plus de même à partir d'une certaine valeur seuil au-delà de laquelle toute augmentation du taux de greffage n'entraîne aucune augmentation de la capacité d'adhérence. Les valeurs de la force maximale d'adhérence et des taux de greffage seuils correspondants augmentent avec la puissance micro-onde. Une interprétation possible de ces résultats est que la valeur maximale de la force de délaminage soit liée à la nature

des fonctions greffées et/ou à la profondeur de diffusion des espèces chimiques greffées et que cette profondeur de diffusion soit elle-même dépendante de la puissance micro-onde c'est-à-dire de la concentration en atomes d'azote en phase gazeuse. Il y aurait superposition de deux processus: un greffage superficiel et une diffusion en profondeur, le second dépendant du premier. Ces résultats établis dans le cadre d'une étude industrielle devront être approfondis par une étude plus fondamentale où la mise en oeuvre de mesures XPS à angle d'incidence variable s'impose comme la technologie la plus appropriée.

Quelles que soient la valeur de la puissance micro-onde et la zone de traitement, les évolutions des taux de greffage des fonctions azotées et oxygénées sont qualitativement similaires. Des études complémentaires seraient nécessaires pour préciser le rôle respectif, dans les phénomènes d'augmentation de capacité d'adhérence, des fonctions azotées et oxygénées, ces dernières trouvant leur origine soit dans le traitement plasma proprement dit soit lors de la remise à l'air postérieure au traitement. Cependant une bonne qualité d'adhérence n'est pas conditionnée par une valeur élevée du taux de greffage d'azote, mais est fortement influencée par la nature des fonctions azotées greffées. Pour un substrat positionné en post-décharge lointaine, dans les conditions de traitement correspondant à la valeur maximale de la force de délaminage, l'adjonction à l'azote de 0 à 10% d'oxygène est sans effet sur la force de délaminage, il en est de même d'un vieillissement à l'air libre du substrat d'une durée de 1 à 360 heures.

Deux réacteurs ont successivement été conçus puis réalisés, l'un en verre de 2 m³, l'autre en résine polyester armée fibres de verre de 3 m³. L'utilisation d'un déflecteur contribue à améliorer la diffusion homogène du flux de plasma dans tout le volume du réacteur. La gestion automatisée du process a été mise au point.

Les résultats expérimentaux mentionnés précédemment, obtenus sur le réacteur de 160 litres ont été validés sur le réacteur industriel de 3 m³ vide, confirmant ainsi que la condition nécessaire et suffisante pour que l'efficacité du traitement soit maximale et homogène, est que le temps de traitement soit supérieur à une certaine valeur seuil, dépendante de la puissance micro-onde (10 secondes pour une puissance incidente de 500 Watts), les taux de greffage, égaux à leurs valeurs seuils (taux de greffage seuil de l'azote = $0,8 \cdot 10^{-2}$) étant alors inférieurs à leurs valeurs maximales. Toute augmentation du taux de greffage au delà de cette valeur seuil, attribuable soit à une inhomogénéité de la concentration en atomes d'azote dans le volume du réacteur soit une augmentation du temps de traitement plasma est alors sans effet sur la valeur de la force d'adhérence qui demeure maximale.

En fonctionnement industriel les pièces à traiter doivent subir un dégraissage préalable au traitement plasma. Dans ces conditions, la desolvatation impose un temps de traitement plasma supérieur au temps minimal nécessaire pour optimiser l'adhérence (temps de traitement industriel de 90 s). Les substrats étant positionnés en post-décharge lointaine une telle augmentation

du temps de traitement plasma n'entraîne pas de dégradation appréciable de surface préjudiciable à la qualité du résultat obtenu.

L'étude, menée sur le réacteur de 2 m³, de cinq cas de traitement par plasma froid différé d'azote (moussage, thermogainage, collage, peintures extérieure et intérieure) de pièces d'équipement automobile atteste de l'efficacité de ce type de procédé pour augmenter les propriétés d'adhérence.

Une étude économique comparative des coûts de ce traitement et de celui par dépôt de primaire met en évidence la performance du système plasma sur le plan économique.

Depuis le 1er septembre 1992, l'intégration du réacteur de 3 m³ dans la chaîne de production industrielle des planches de bord de la Renault Clio dans l'entreprise REYDEL atteste de la fiabilité de ce process.

Postérieurement à ce travail, un réacteur de 4 m³ en aluminium, de même conception que les deux précédents, construit par la société ATEA/Framatome(Carquefou 44) dans le cadre d'un partenariat LPCEP/LEFEMO/REYDEL/ATEA, a permis la validation du procédé pour le traitement de boucliers automobiles.

Performance technique, performance économique font du Plasma Froid Différé d'Azote, dans le contexte actuel, un procédé très compétitif pour le traitement de surfaces de pièces en polypropylène en vue d'augmenter leur capacité d'adhérence.

BIBLIOGRAPHIE

BIBLIOGRAPHIE

- [1] J. Liénard, C. Hoyez
Conférences S.I.A. des 4 et 5 Déc. 1991, Paris
- [2] H. V. Boenig
Technomic Publishing CO,Inc., 1988
- [3] O. Dessaux, P. Goudmand, J. Liénard, C. Hoyez
Congrès A.F.T.P.V. 23/10/90, Paris
- [4] F. Garbassi, E. Occhiello and F. Polato
J. Mater. Sci., 22, p.207, (1987)
- [5] F. Garbassi, E. Occhiello, F. Polato and A. Brown
J. Mater.Sci., 22, p.1450, (1987)
- [6] F. Arefi, V. Andre, P. Montazer-Rahmani and J. Amouroux
Pure and Appl. Chem., vol.64, n°5, p.715, (1992)
- [7] S.L. Kaplan, P.W. Rose, H.X. N'Guyen and H.W. Chang
Proceedings of the 33rd International SAMPE Symposium
Ed. by G. Carrillo, E.D. Newell, W.D. Brown and P. Phelan,
SAMPE Covina, p.551, (1988)
- [8] P. Spartacus, M. Goldman, J. Amouroux
brevet européen n°86/13919
- [9] F. Arefi, F. Tchoubineh, J. Amouroux, M. Goldman
brevet français d'EDF n°8803821
- [10] E.M. Liston
J. Adhesion, vol.30, p.199, (1989)
- [11] D.T. Clark and A. Dilks
J. Polym. Sci. Poly. Chem. Ed., vol.15, p.2321, (1977)
- [12] C.E. Morris
J. Appl. Polym. Sci., vol.14, p.2171, (1970)

- [13] W. Wake
Developments in Adhesive. Applied Science
London, 1977
- [14] M. Nardin and I.M. Ward
Mater. Sci. Technol., vol.3, p.814, (1987)
- [15] H. Yasuda, H.C. Marsh, S. Brandt and C.N. Reilley
J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., vol.15, p.991, (1977)
- [16] G. Legeay, JJ. Rousseau and J.C. Brosse
Eur. Polym. J., vol.21, p.1, (1985)
- [17] E. Ochiello, M. Morra, G. Morini, F. Garbassi and P. Humphrey
J. Appl. Polym. Sci., vol.42, p.551-559 et 2045-2052, (1991)
- [18] P. Supiot, O. Dessaux, P. Goudmand
11th ISPC, Loughborough, vol.IV, p.1522 (1993)
- [19] P. Supiot
Thèse, n°1200, 1993, Lille
- [20] C. Dupret
Diplôme Supérieur de Recherche N°130, Lille, (1993)
- [21] R. Foerch, J. Izawa, N.S. Mc Intyre and D.H. Hunter
J. Appl. Polym. Sci.: Appl. Polym. Symposium 46,415-437 (1990)
- [22] R. Foerch, G. Beamson and D. Briggs
ISPC 10, Bochum, Aug.1991
- [23] R. Foerch and H. Hunter
Journal of polymer Science: Part A: Polymer chemistry, vol.30,279-286 (1992)
- [24] R. Foerch, D. Johnson
Surface and interface analysis, vol.17, 847-854 (1991)
- [25] B. Mutel, O. Dessaux, P. Goudmand, J. Grimblot, A. Carpentier, S. Szarzynski
Revue phys. appl. 23, 1253, (1988).
- [26] B. Mutel, O. Dessaux, P. Goudmand, F. Luchier
Revue phys. Appl. 25, 1019-1023, (1990)

- [27] O. Dessaux, B. Mutel, S. Szarzynski
brevet européen, n° EP 0296002, 1988
- [28] E. Occhiello, M. Morra, G. Garbassi, G. Morini, D. Johnson
Journal of applied polymer science, vol.42, 551-559 and 2045-2052 (1991)
- [29] R. Foerch, N.S. Mc Intyre, RNS Sodhi
Journal of Applied Polymer Science, vol.40, 1903-1915 (1990)
- [30] R. Foerch
Le vide, les couches minces; suppl. N°246 Mars-Avril 98, p.213
R. Foerch and D. Johnson
Surface and interface analysis, Vol.17, 847-854 (1991)
- [31] G. Kill, D.H. Hunter, N.S. Mc Intyre, W.A. Morrow
11th ISPC, Loughborough, vol.III, p.1230 (1993)
- [32] F.H. Chung
Journal of Applied Polymer Science, vol.42, p.1319-1331 (1991)
- [33] A.A. Roche, M.J. Romand
Double liaison- Chimie des peintures- N°349, 503/47, Nov.1984
- [34] Polyper, interface and adhesion
Souheng Wu
Marcel Dekker, Inc. New-York and Basel, 1982
- [35] J.A. Petit
Matériaux et techniques, n°4-5, (1992)
- [36] J. Schultz
L'adhérence et l'adhésion, J.A.D.H.93, Obernai, 10 au 15 Octobre 1993.
- [37] Kaneko Takaoki, Fukude Kenji, Takahashi Yoshinobu
brevet n° J59226027, 1984
- [38] Kaneko Takaoki, Fukude Kenji, Takahashi Yoshinobu
brevet n° J59100143, 1984
- [39] Kaneko Takaoki, Fukude Kenji, Takahashi Yoshinobu
brevet n° J59086630, 1984

- [40] F.R. Gilmore, R.R. Laler, P.J. Epsy
Journal of phys. Chem. Ref.data, vol.21,N°5, p.1005, (1992)
- [41] B. Mutel, O. Dessaux, P. Goudmand, L. Gengembre and J. Grimblot
Surface and Interface Analysis, vol.20, p.283-289, (1993)
- [42] S. Nowak, H.-P. Haerri, L. Schlapbach and J. Vogt
Surface and interface analysis, vol.16, 418-423 (1990)
- [43] A. Swift, A.J. Paul and J.C. Vickerman
Surface and interface analysis, vol.20, 27-35, (1993)
- [44] C. Jones
Surface and interface analysis, vol.20, 357-367, (1993)
- [45] B. Mutel
Thèse d'état, n° 704, Lille, (1986)
- [46] Van Wazer, Lyons, Kim, Colwell
Interscience publishers, 1963, p31
- [47] A.N. Wright, C.A. Winkler
Ed. by E.M. Loebel (Academic Press, New York) 1968.
- [48] O. Dessaux, C. Dupret, P. Goudmand, C. Hoyez
brevet européen n°EP0468886, 1991
- [49] brevet français, N° 9302609, 1993
C. Dupret, O. Dessaux, P. Goudmand, C. Hoyez
- [50] W.A. Zisman
Ad. in Chem. Series, n°43, Am. Chem. Soc., Washington,D.C., 1, (1964)
- [51] R.J. Good
Ad. in Chem. Series, n°43, Am. Chem. Soc., Washington,D.C., 74, (1964)
- [52] J. Schultz, A. Carré et H. Simon
Double liaison, chimie des peintures, n°322, (1982)
- [53] P. Montazer-Rahmani, F. Arefi, R. Borrin, A. Delacroix et J. Amouroux
Bulletin de la société chimique de France, n°5, p.811-816, (1988)
- [54] M. Mora, E. Occhiello and F. Garbassi
Adv. in Colloid and Inter. Sci., vol.32, p.79-116, (1990)

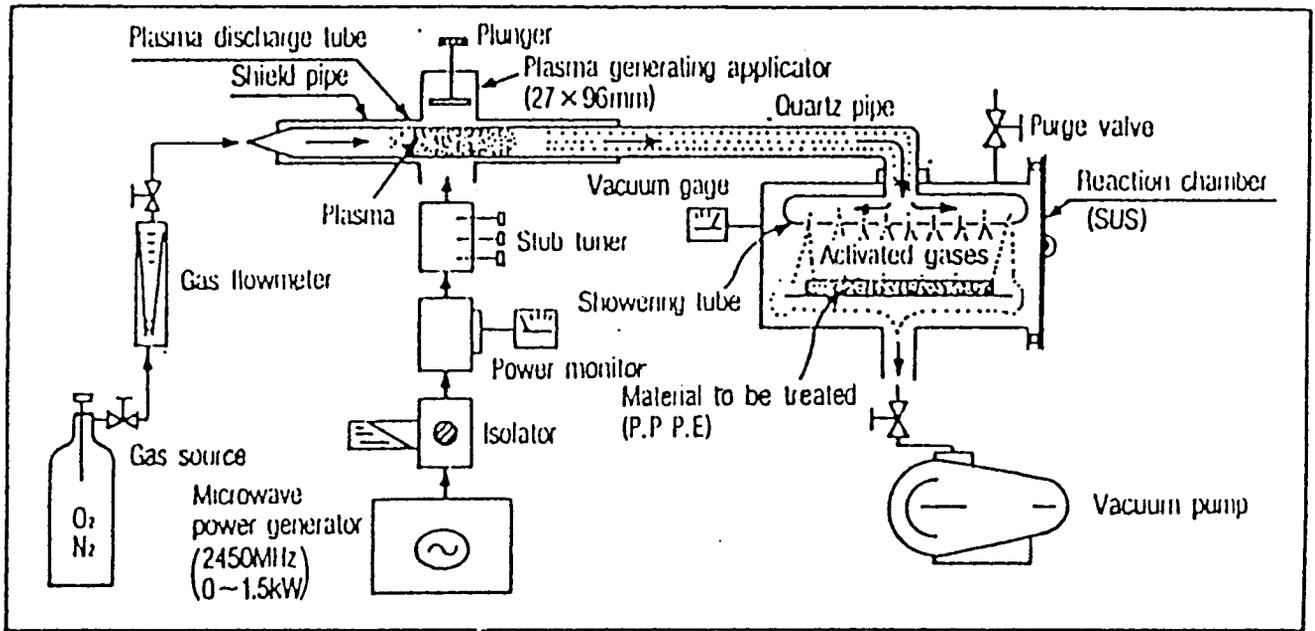
ANNEXES

PLAN DES ANNEXES

ANNEXES	TITRES	PAGES
1	quelques exemples d'installation de plasma	97
2	comparatifs des 3 principes de traitement de surface par plasma	103
3	installation avec le réacteur de 160 litres	105
4	spectromètre XPS	110
5	thermogainage	112
6	essai de traction	116
7	plan du réacteur expérimental en verre	119
8	plan du réacteur industriel en résine	122
9	coupleurs micro-ondes	126
10	schéma général de l'installation industrielle	131
11	contrôle du process en continu	138
12	réaction avec NO	141
13	angle de mouillabilité	143
14	les réacteurs issus du procédé	146

ANNEXE 1

QUELQUES EXEMPLES D'INSTALLATION DE PLASMA



Schematic of Microwave Plasma Equipment

TOSHIBA

Schéma de principe du système Toyota/ Toshiba

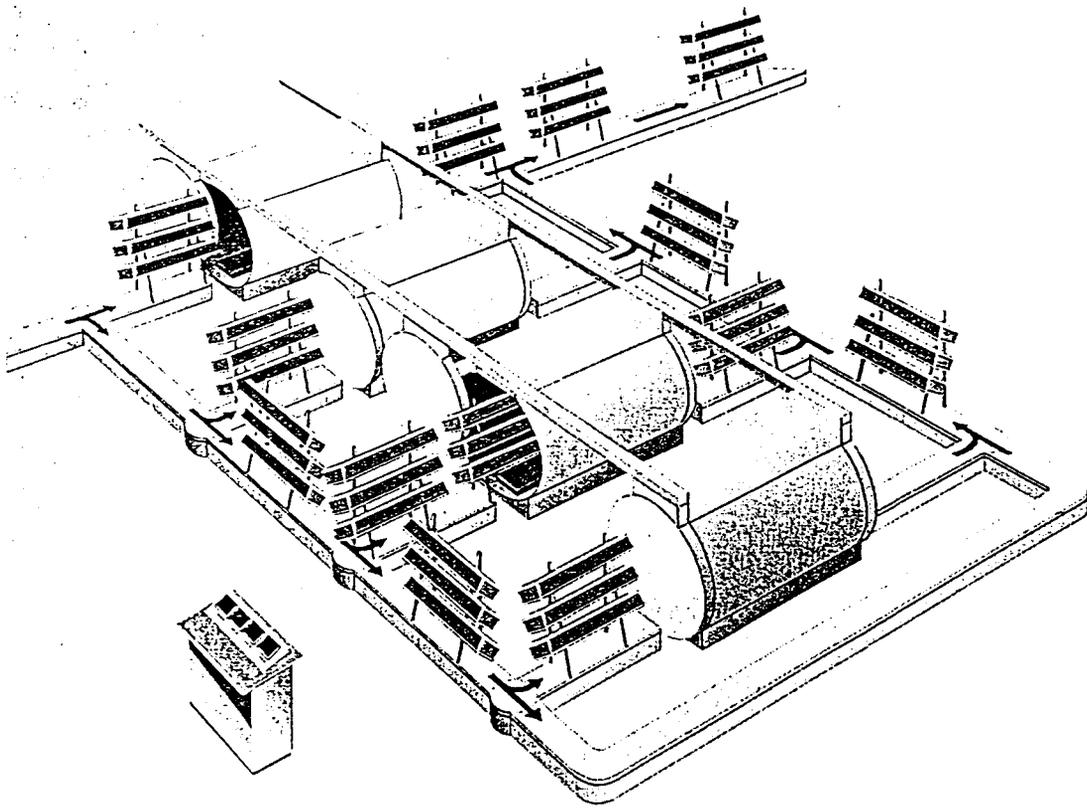
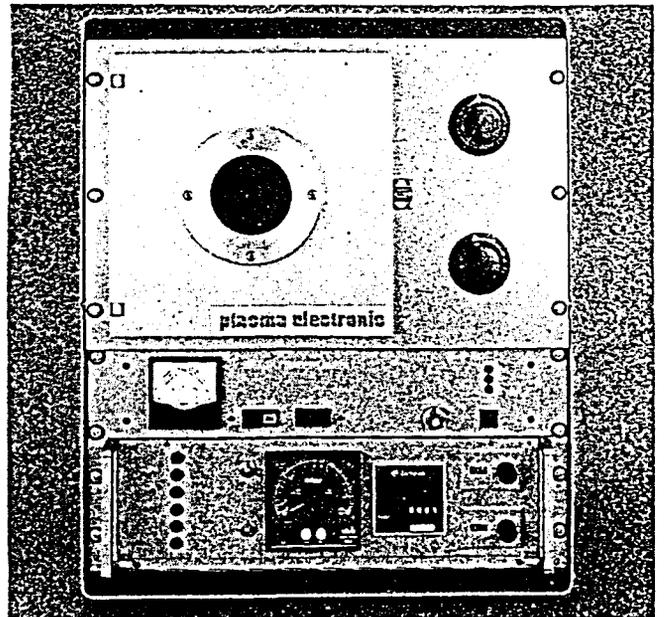
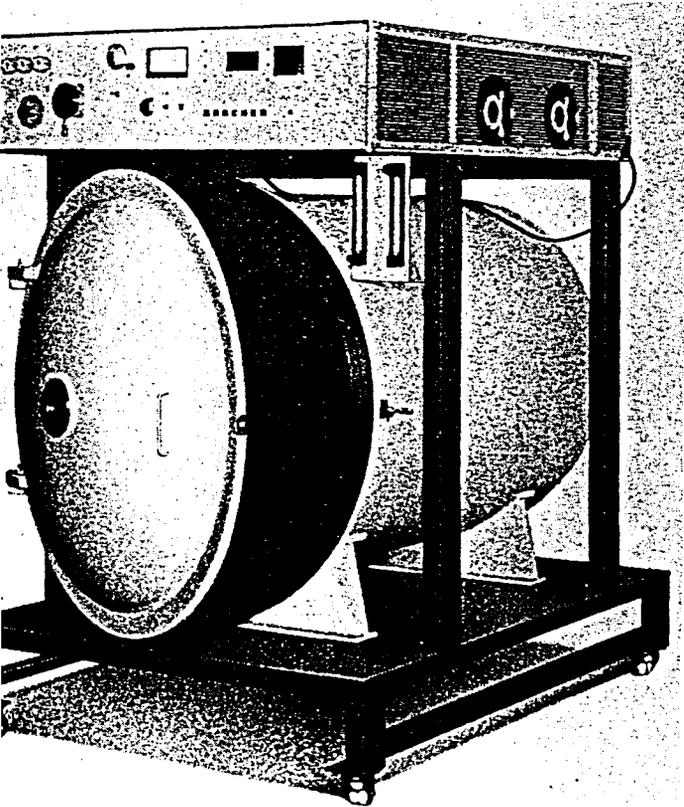


Schéma de principe d'une installation Plasma Electronic



Systèmes commercialisées par Plasma Electronic

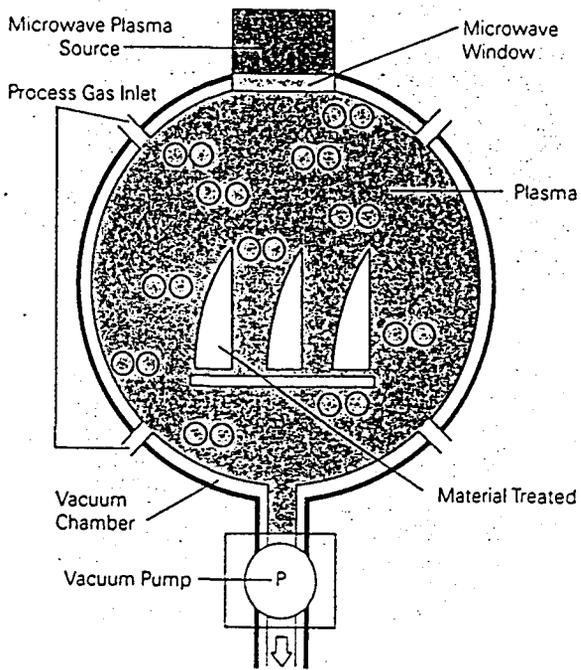
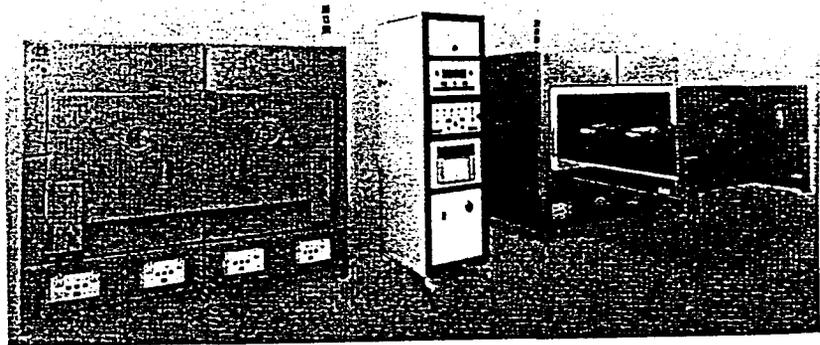


Schéma du principe utilisé par Technics Plasma



Installation commercialisée par Technics Plasma



1) Numéro de la demande int.: PCT/US88/03184
 2) Date de dépôt int.: 14 septembre 1988 (14.09.88)

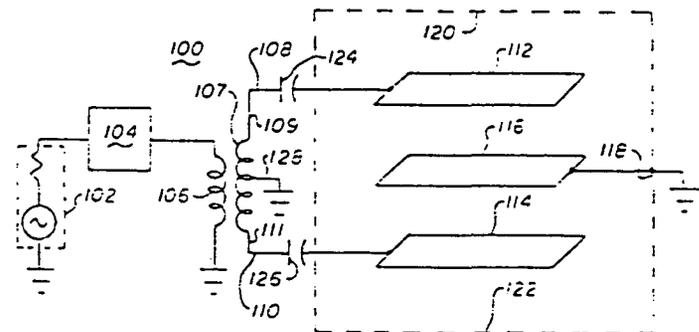
(51) Classification internationale des brevets⁴:
H05B 31/28

(11) Numéro de publication int.: **WO 89/02695**
 (43) Date de publication int.: 23 mars 1989 (23.03.89)

1) Numéro de la demande prioritaire: 097.592
 2) Date de priorité: 15 septembre 1987 (15.09.87)
 3) Pays de priorité: US

(54) Titre: **SYSTEME DE DISTRIBUTION D'ENERGIE ELECTRIQUE POUR REACTEUR DE PLASMA GAZEUX A ELECTRODE MULTIPLE**

1) Déposant: PLASMA SCIENCE, INC. (US; US)
 272 Harbor Boulevard, Belmont, CA 94002 (US)
 2) Inventeurs: ROSE, Peter, W. : 1000 Almaden Avenue, Menlo Park, CA 94025 (US); ROUGH, J., Kirkwood, H. : 262 South 14th Street, San Jose, CA 95112 (US).



4) Mandataire: GUILLOT, Robert, O.: Suite 201, 3211 Scott Blvd., Santa Clara, CA 95051 (US)

(57) Abrégé

Un réacteur de plasma gazeux à électrode multiple est pourvu d'un circuit électrique qui permet une meilleure distribution de l'alimentation en énergie électrique et une meilleure uniformité du plasma sans avoir recours à des alimentations de puissance électrique parfaitement symétriques. L'énergie électrique haute fréquence RF provenant du générateur (102) est introduite dans un réseau d'assortiment (104) d'une manière normale mais, lors de l'excitation du réseau d'assortiment (104), l'énergie électrique est amenée par l'intermédiaire d'un transformateur d'attaque à différentiel (106). L'énergie provenant de la bobine de sortie (107) du transformateur est ensuite divisée et amenée par l'intermédiaire de circuits d'alimentation séparés (108 et 110) respectivement vers chacune des électrodes (112 et 114) respectivement disposées dans la chambre mise à la terre (115). Pour assurer une uniformité, les électrodes sont formées de préférence comme des organes plans et l'espace entre les électrodes excitées (112 et 114) et les surfaces mises à la terre (116, 120 et 122) est partout égal. Le circuit du transformateur d'attaque à différentiel applique le même courant RF à chaque électrode excitée créant ainsi un plasma uniforme entre les deux électrodes excitées et les surfaces mises à la terre.

1) Etats désignés: AT (brevet européen), BE (brevet européen), CH (brevet européen), DE (brevet européen), FR (brevet européen), GB (brevet européen), IT (brevet européen), JP, KR, LU (brevet européen), NL (brevet européen), SE (brevet européen)

Publiée
 Avec rapport de recherche internationale
 Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republicée si de telles modifications sont reçues

Résumé du brevet de Plasma Sciences (système d'excitation)

Gold Plasma Treatment Double Chamber System

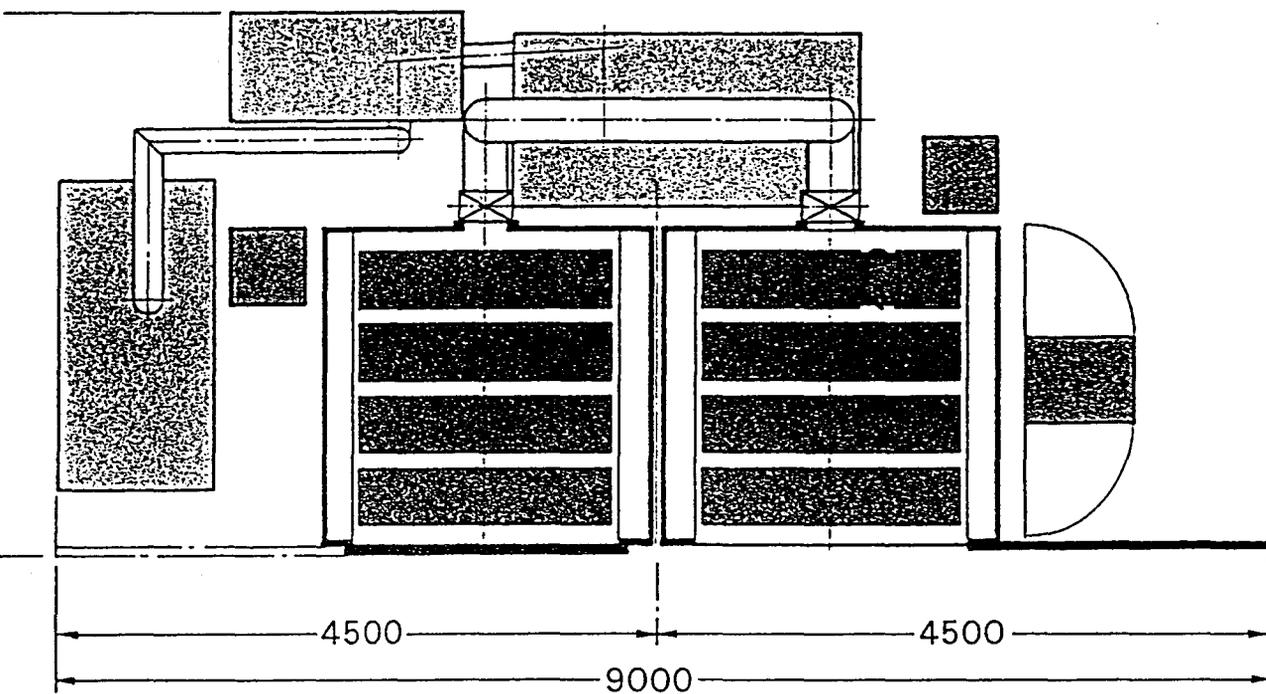
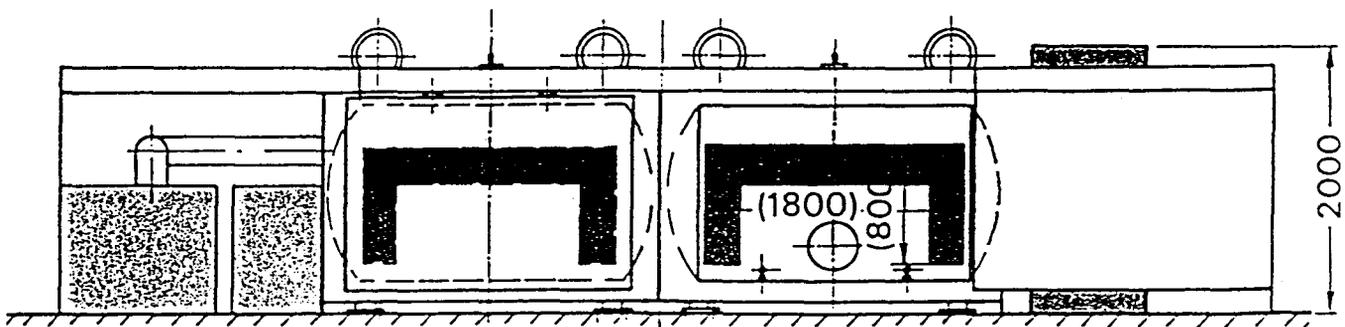


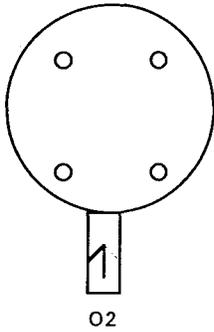
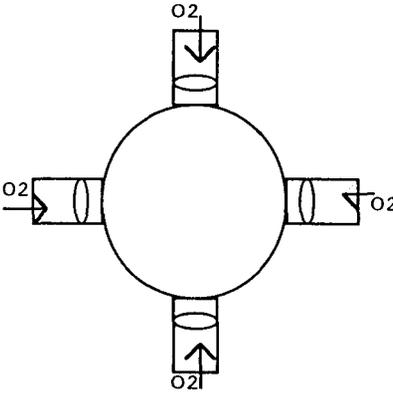
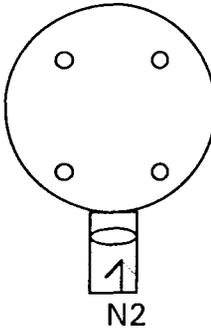
Schéma d'implantation du système Balzers



ANNEXE 2

COMPARATIF DES 3 PRINCIPES DE TRAITEMENT PAR PLASMA

COMPARATIF DES TROIS PROCÉDES
PLASMA

	décharge O ₂	post-décharge O ₂	PFDA
principe	excitation in-situ d'oxygène	excitation externe à la zone de traitement d'oxygène	excitation externe à la zone de traitement d'azote
générateur de plasma	plusieurs électrodes internes	plusieurs coupleurs externes	un seul coupleur externe
fréquence	13,56 MHz	2450 MHz	2450 MHz
pression de travail	0,01 hPa	0,01 hPa	5 hPa
chargement des pièces	en fonction des électrodes	en rotation	quelconque
taille maximale réalisée	4 m ³	27 m ³ (pour 6 boucliers)	4 m ³
principe schématisé			
liaisons créées	C=O	C=O	liaisons carbone-azote
constituants	radiations U.V. électrons ions, atomes, molécules O, O* O ₂ , O ₂ *	O (3P)	N(4S) N ₂ (A ³ Σ _u ⁺) N ₂ (X ¹ Σ _g ⁺) _v
développement	Europe	Japon	France
revet	-	Toshiba/Toyota	Reydel

: espèce électroniquement excitée



ANNEXE 3

INSTALLATION D'ESSAI AVEC LE REACTEUR DE 160 LITRES

INSTALLATION D'ESSAI DU REACTEUR DE 160 LITRES

Le flux d'azote (qualité R de la société Air Liquide) créé par pompage permanent au moyen d'un groupe Alcatel de 250m³/h équipé d'un variateur de vitesse du roots, est excité par une cavité résonnante [30] au moyen d'un générateur micro-ondes de marque Sairem (2450 MHz) qui délivre une puissance variable entre 0 et 6 Kw.

La décharge est produite dans un tube de quartz de 60 mm de diamètre, couplé à l'enceinte de traitement par une série de 3 coudes en verre pour éviter, au niveau du substrat, les perturbations dues aux particules chargées et aux radiations émises par la décharge.

La pression est contrôlée au moyen d'une jauge Pirani; le débit de gaz, par un débitmètre massique de type Alphagaz RDM280.

L'enceinte de traitement est celle présentée dans l'article [11] et possède un volume de 160 litres.

En ce qui concerne le générateur micro-onde, les puissances figurant dans ce rapport sont les valeurs réelles mesurées au milliwattmètre et non les valeurs lues. A titre indicatif, le tableau ci-dessous présente les écarts entre ces deux valeurs.

puissance incidente lue $P_{i,l}$ (W)	puissance incidente corrigée $P_{i,r}$ (W)
100	75
200	100
400	200

D'autre part, les graduations du galvanomètre de lecture de puissance ont un pas de 200 watts, ce qui rend très délicate la lecture des valeurs intermédiaires. Aussi les valeurs des puissances corrigées 75 et 100 Watts sont-elles entachées d'imprécision, mais la valeur "100" est certainement supérieure à la valeur "75".

LE COUPLEUR

Le coupleur micro-onde équipant ce dispositif est le coupleur III (annexe 9).

DISTANCE DECHARGE/ECHANTILLON

Pour une caractérisation plus précise du positionnement des échantillons (positions 1 et 2), nous avons calculé le temps d'écoulement équivalent à ces distances.

- En position 1: $t_1 = 20\text{ms}$ ($233+125=358$ mm de la décharge)
- En position 2: le temps estimé est de l'ordre de $t_2 \approx 2,5$ s ($233+245+765+160+500+630=2533$ mm de la décharge)

PARAMETRES DES ESSAIS

En l'absence de remarques spécifiques, tous les traitements ont eu lieu dans les mêmes conditions et avec les paramètres suivants:

- * dégraissage des éprouvettes au fréon 113
- * désolvation 30mn à l'ambient
- * traitement plasma:
 $P_0 = 1,8 \cdot 10^{-2}$ hPa
 $P = 3,8$ hPa
 $Q_{N_2} = 10$ NI/mn
- * encollage totale des éprouvettes après le traitement: $\delta = 30$ mn à l'ambient
- * thermogainage 30 mn après l'encollage
- * test de pelage 24 heures après thermogainage

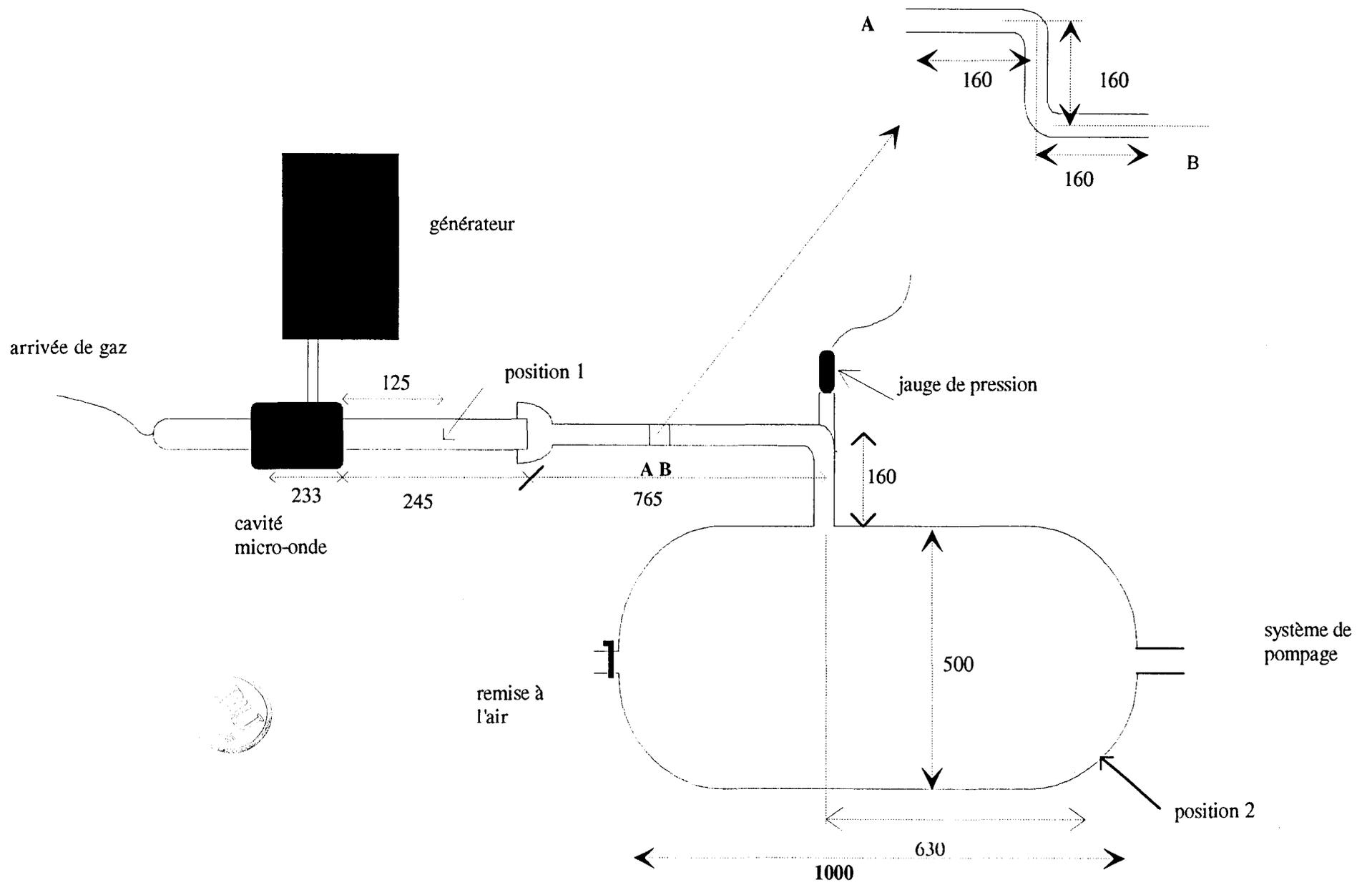
colle: - colle polyuréthane U175 + durcisseur D60 (4%) de National
- dépose au pistolet
- grammage:

matériau: - polypropylène Moplen EPT30R de Himont, non chargé, sans additif anti-UV.

éprouvette: - de forme rectangulaire; largeur 12 mm; longueur 65 mm

MOYENS D'ANALYSE SPECTRALE

Pour caractériser spectroscopiquement les deux zones de traitement plasma, nous avons utilisé un monochromateur Coderg type MSV, comprenant un réseau de 1221 traits par millimètres, blazé à 250 nm dans le premier ordre. Celui-ci est couplé à une alimentation Coderg type MAIS possédant 5 vitesses de rotation du réseau et une largeur de fente réglable de 0,1 à 2,5 mm. Le photomultiplicateur est de type EMI 9558B pouvant travailler entre 200 et 800 nm et présentant 2 maxima de réponse à 270 et 430 nm. Son alimentation Philips PE 4839 délivre 15 mA à 1000 V. Le signal est enregistré sur un enregistreur potentiométrique Servotrace type PE.



ANNEXE 4

SPECTROMETRE XPS

SPECTRO XPS

Il s'agit d'un appareil de marque LEYBOLD LHS10.

L'anode, en aluminium (raie $Al_{\alpha} = 1486.6$ eV), est soumise à une puissance de 260 watt (13KV-20mA).

Le vide est de l'ordre de 5.10^{-8} hPa pendant l'analyse.

Afin de réduire la durée de la mesure XPS [les échantillons évoluant sous vide et (ou) sous irradiation X] l'analyseur travaille dans le mode $\Delta E/E=10$ qui favorise la sensibilité (taux de comptage élevé) au détriment de la résolution (largeur des pics).

Les stoechiométries atomiques sont calculées à partir de l'expression:

$$\frac{I_A}{I_B} = \frac{n_A}{n_B} \times \frac{\sigma_A}{\sigma_B} \times \left[\frac{E_A}{E_B} \right]^{1.77}$$

où I_A, I_B : intensités (aires) des photopics
 n_A, n_B : nombre d'émetteurs A et B (oxygène et azote) par unité de volume
 σ_A, σ_B : la probabilité de photoexcitation des niveaux électroniques
 E_A, E_B : l'énergie cinétique des photoélectrons
1.77 : exposant qui intègre le facteur de transmission de l'analyseur et la profondeur d'échappement des photoélectrons

Les photopics C_{1s}, N_{1s} et O_{1s} ont été relevés en mode numérique dans cet ordre, pendant 5, 11, 5 minutes respectivement (2 secondes par point sur C_{1s} et O_{1s} et 4 secondes par point sur N_{1s} - un balayage comportant 128 points).

Ces conditions permettent un bon compromis entre stabilité et résolution satisfaisante du signal (notamment sur N_{1s}).

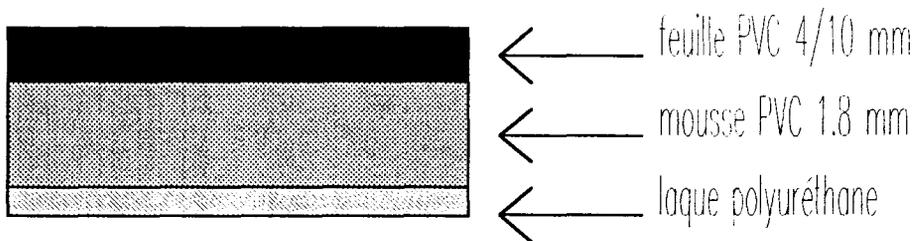
ANNEXE 5

THERMOGAINAGE

THERMOGAINAGE

Le thermogainage est le collage à chaud d'un revêtement sur un insert (pièce support).

Dans le cas présent, l'insert est en polypropylène, le revêtement est une feuille de PVC sur une mousse PVC expansée.



MODE OPERATOIRE

- 1) perçage de trous dans les pièces
- 2) dégraissage des pièces
- 3) traitement plasma
- 4) encollage de toute la surface des éprouvettes avec une colle polyuréthane bicomposants réactivable à chaud (National UI75)
- 5) attente de 30 à 45 mn pour évacuation des solvants de la colle
- 6) thermogainage:
 - *chauffage du revêtement
 - *formation d'une bulle par gonflage du revêtement
 - *remontée de l'insert dans la bulle ainsi formée
 - *la chaleur du revêtement réactive la colle
 - *pour assurer un placage parfait du revêtement sur l'insert, un vide est alors effectué au travers des trous de perçage.

PARAMETRES DE THERMOGAINAGE

Le thermogainage dépend de nombreux paramètres:

- 1- la qualité du dégraissage: dégraissage effectué manuellement avec du sonoclor 11 distribué par Europartner, à base de HCFC.
- 2- les conditions de désolvatation: la présence de solvant perturbe la qualité du traitement plasma; il faut donc s'assurer de l'absence de ce solvant.
- 3- le grammage de la colle
- 4- le temps d'évaporation des solvants de la colle qui dépend des conditions atmosphériques (T°C, humidité)
- 5- la tension de surface du revêtement PVC, qui peut varier de 40 à 50 dyn/cm
- 6- la cohésion de la mousse PVC qui est très variable
- 7- les effets de bords

Equipement de base:

Plateau chauffant supérieur équipé de petits éléments à quartz, il se déplace latéralement par rapport au poste de formage.

Table à commande hydraulique par système à genouillère, équipement de vide y compris réservoir, tuyauterie, cadre de serrage avec verrouillage rapide, cadre supérieur à montée parallèle à commande motorisée, démoulage et bullage automatique, automate programmable de commande.

Les accessoires suivants sont possibles:

Plateau chauffant inférieur: 29,6 KW avec entraînement séparé par bras oscillants.

Régulation de chauffe: Système Kiefel-AEG selon les cas, régulation en coordination (régulation à volonté de l'intensité de chauffe sur chaque rangée longitudinale, rangées transversales commutables en tout ou rien) ou régulation individuelle de chaque élément à quartz avec régulation du champs complet.

Poinçon supérieur: Pour des pièces négatives profondes et une meilleure répartition de l'épaisseur des parois.

Ventilateur de refroidissement: Pour le refroidissement rapide des pièces formées. Pour intensifier le processus de refroidissement, on peut sur demande, monter un dispositif de refroidissement par aspersion d'eau.

Sonde de mesure de température: Pour la mesure exacte de la température à la surface de la matière et déclenchement automatique du cycle de formage lorsque la température choisie est atteinte indépendamment du temps de chauffe.

Commande par cellule photoélectrique: Pour le bullage ou la flèche de la matière.

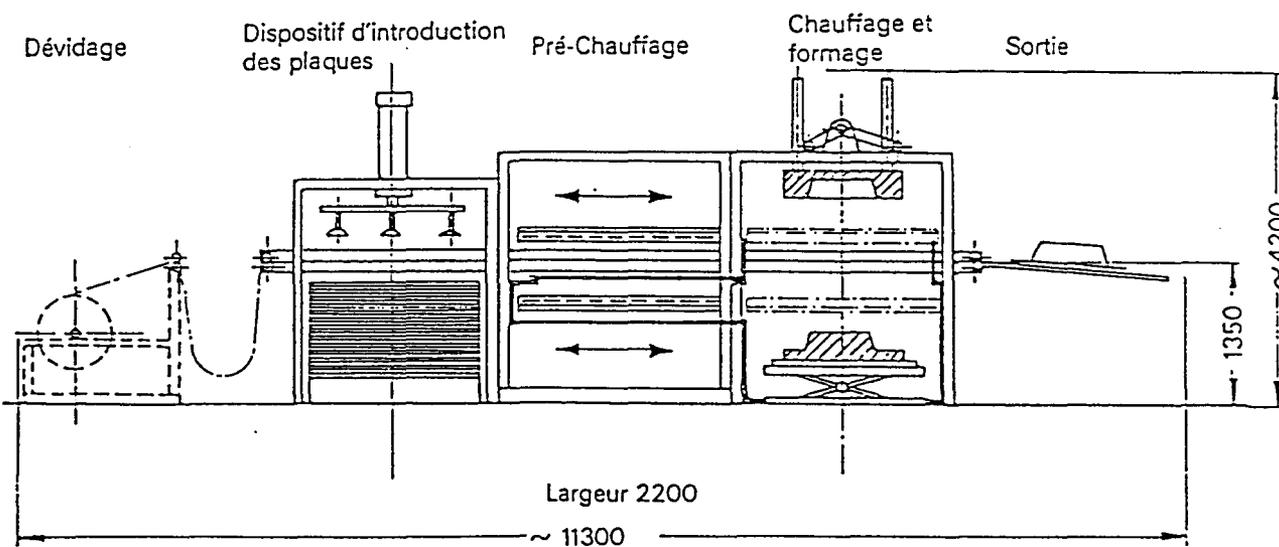
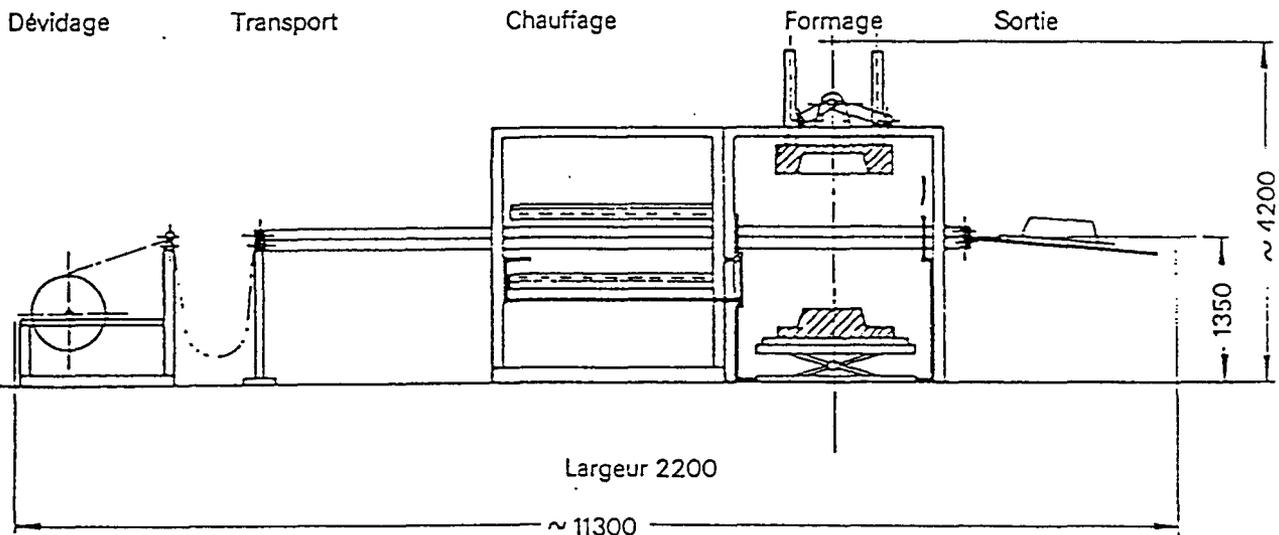
Dispositif automatique d'alimentation et de retrait pour la pile de plaques: Type de l'installation KU 100/180 P
Le plateau chauffant déplaçable latéralement du poste de formage sert lors du travail de plaques, de préchauffage de la plaque suivante pendant le cycle de formage.

Alimentation et retrait automatique pour bobines: Type de l'installation KU 100/180 F

Le plateau chauffant est amené contre le poste de formage près du cadre de serrage et fixé. Mode de travail comme une machine automatique en ligne.

Alimentation et retrait automatique pour bobines et plaques: Type de l'installation KU 100/180 FP

A l'aide de cette installation, on peut travailler indifféremment des matières sous forme de plaques ou de bobines.



Modification technique réservée

imprimé RFA



ANNEXE 6

ESSAIS DE TRACTION

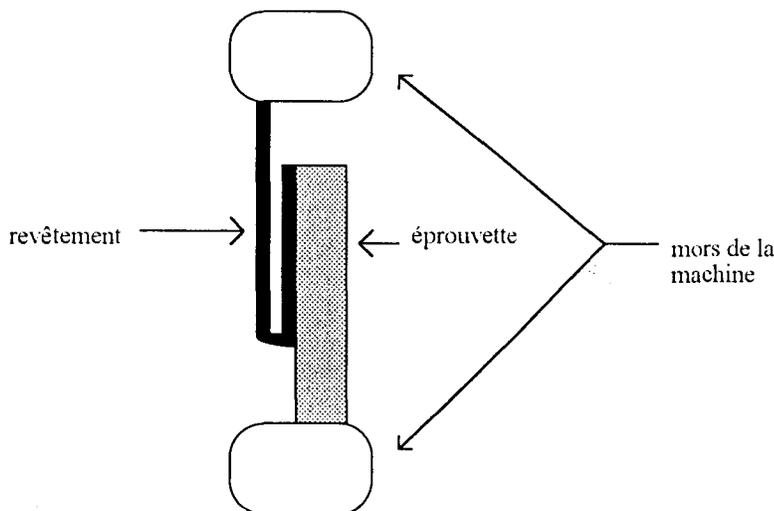
MACHINE DE TRACTION

Les essais de traction ont été réalisés sur machine de traction Hounsfield de type H10 KM, équipée d'une cellule de 1000 Newtons. L'échelle utilisée est 0-50 N, la vitesse de traction de 100 mm/min. Le rapport de vérification de cette machine montre que l'erreur introduite par la machine est négligeable vis à vis des erreurs liées au process.

Les éprouvettes de délaminage sont en polypropylène Himont EPT 30 R. . Leurs dimensions sont: L=65 mm, l= 12 mm, e= 3 mm. Ces éprouvettes sont identiques à celles utilisées pour l'analyse de surface XPS.

La méthodologie d'essai relative à la mesure d'adhésion d'un revêtement est effectuée selon la méthode d'essai Renault n° 1157, ce document, pour des raisons de confidentialité, ne figure pas dans cette version publiée du rapport de thèse .

Cette méthodologie d'essai a été appliquée à nos éprouvettes. Il s'agit d'un essai de pelage ou de délaminage à plat, schématisé ci-dessous.



Les paramètres ci-dessous sont identiques (sauf mention spéciale) dans tous les travaux figurant dans ce rapport.

- colle : - colle polyuréthane U175 + durcisseur D60 (4%) de National.
- dépose au pistolet sur toute le surface des éprouvettes

- grammage: 30g/m² sec

matériau : polypropylène EPT30 R de Himont, non chargé, non additive

éprouvette : de forme rectangulaire
largeur : 12 mm

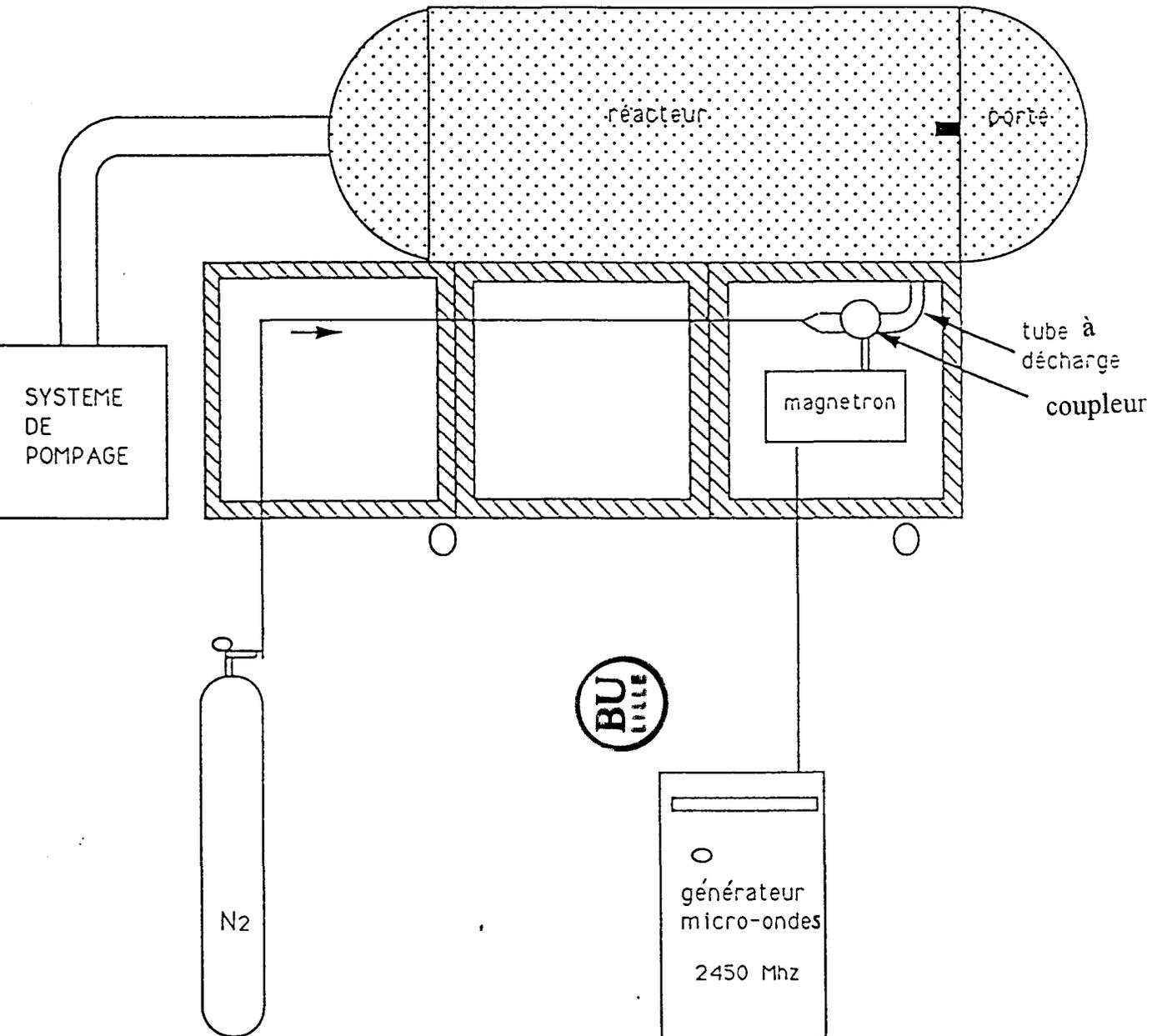
séchage après encollage : 30 min.

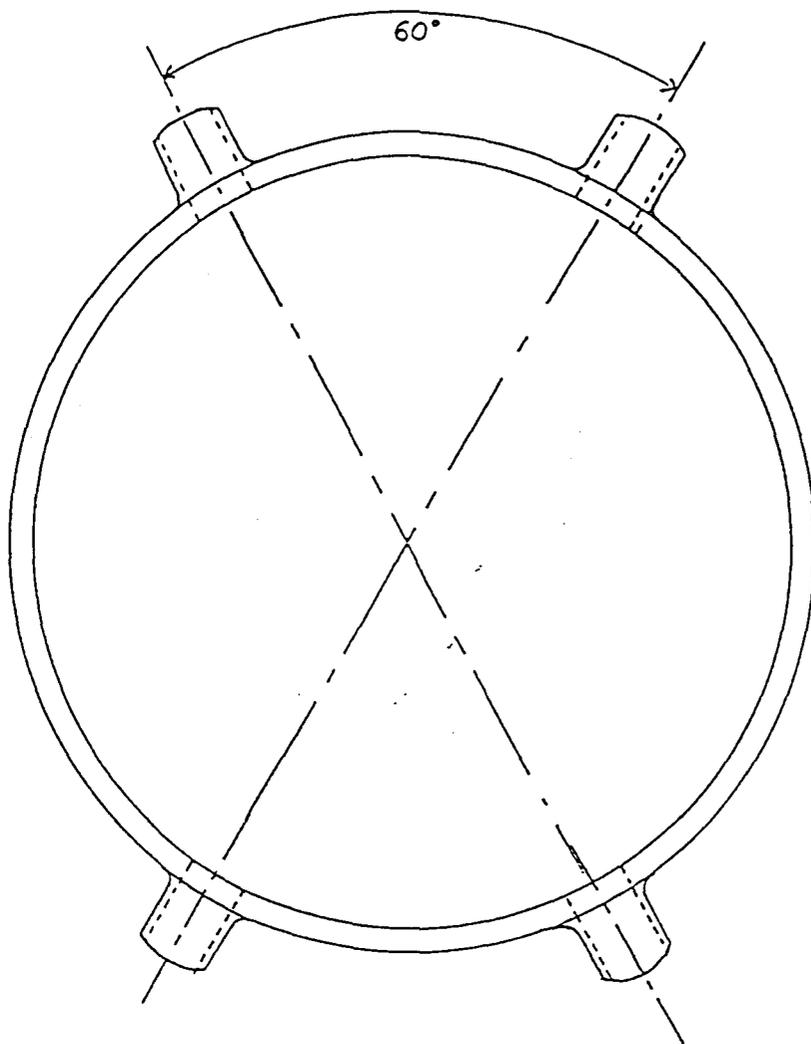
vieillissement : 24 heures à température ambiante

ANNEXE 7

PLAN DU REACTEUR EXPERIMENTAL EN VERRE

SCHEMA DE PRINCIPE



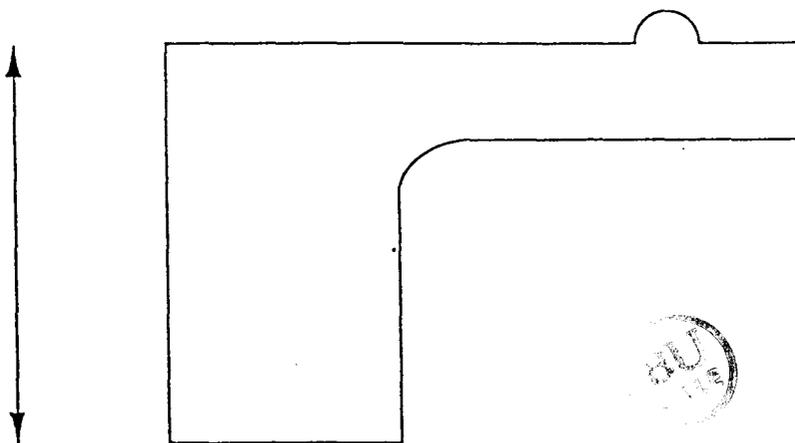


vue en coupe des entrées Plasma.

41 mm



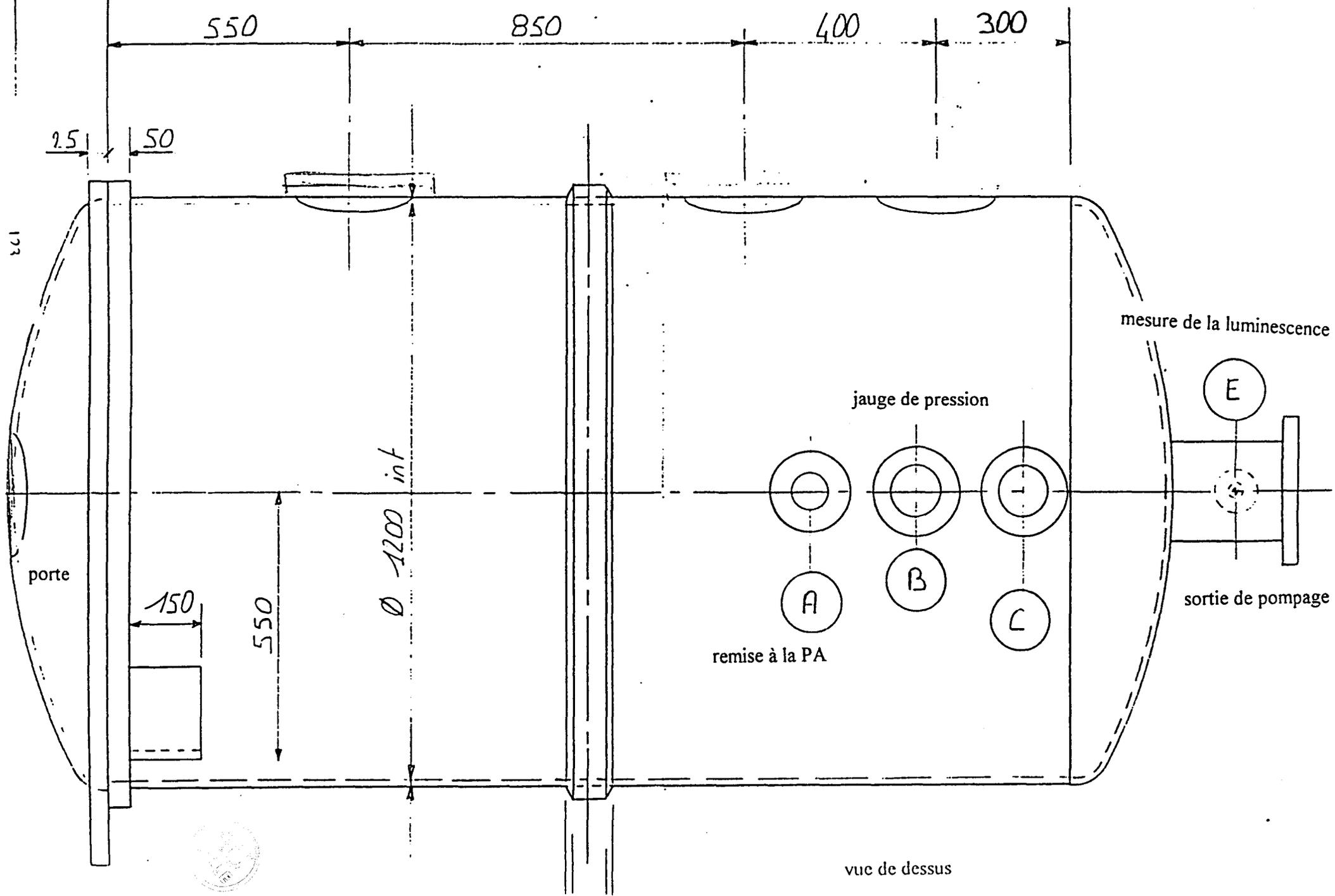
25 mm

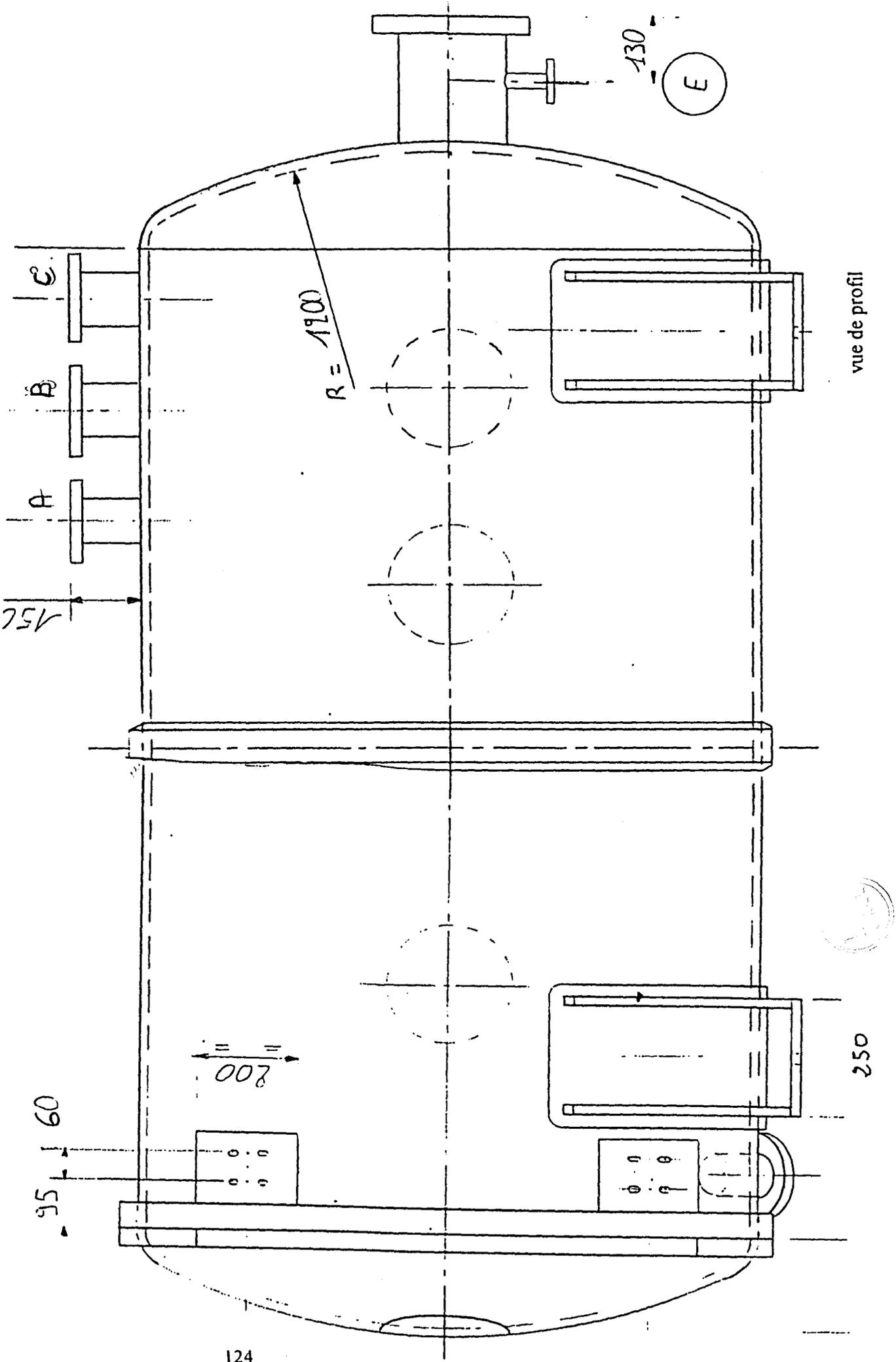


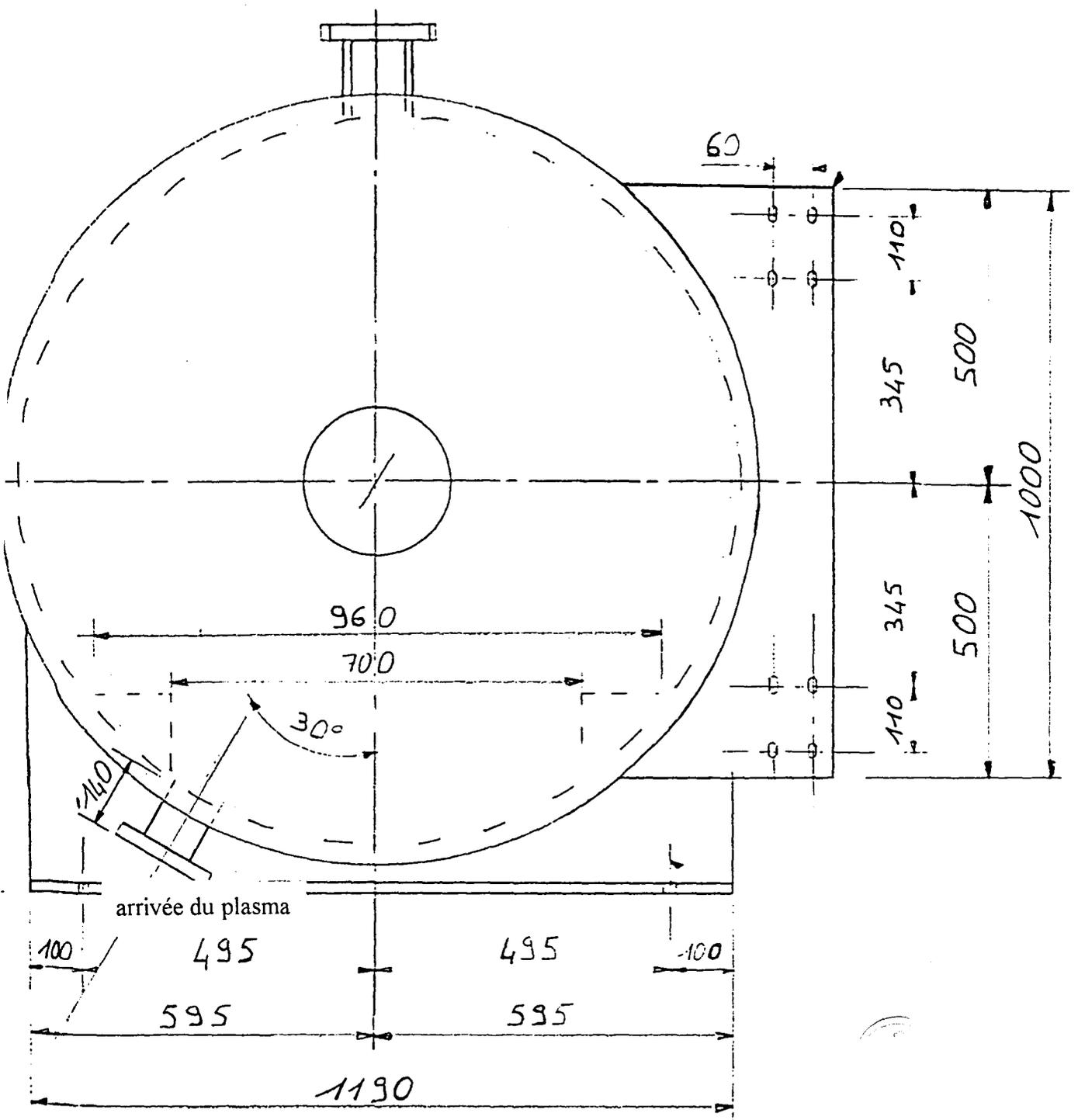
vue en coupe du joint de porte

ANNEXE 8

PLAN DU REACTEUR INDUSTRIEL EN RESINE







vue de face

ANNEXE 9

COUPLEURS MICRO-ONDES

DESCRIPTION DES COUPLEURS

Les cavités rectangulaires de type TE₁₀, destinées à la bande des 2450 MHz, dont le but est essentiellement d'augmenter localement le champ électrique de façon à avoir un large spectre en espèces excitées, permettent de transférer au gaz des puissances de quelques centaines de watts.

Or, pour notre application (enceinte de 2 m³), cette puissance est insuffisante pour créer un volume de plasma aussi important, avec une seule source plasmagène. Dans le cadre d'un partenariat entre le LPCEP/LEFEMO et la société J. REYDEL, le laboratoire a été amené à étudier un coupleur de très haut rendement pouvant fonctionner sous une puissance élevée.[30,35]

Les générateurs micro-ondes commercialisés sont équipés en sortie d'un guide d'ondes rectangulaire en mode TE₁₀. Il faut donc réaliser une transition qui permette d'une part d'extraire l'énergie du guide d'onde, et d'autre part, d'injecter cette énergie. Le système retenu est un coupleur coaxial. Les éléments de réglage de cette cavité en présence de plasma sont:

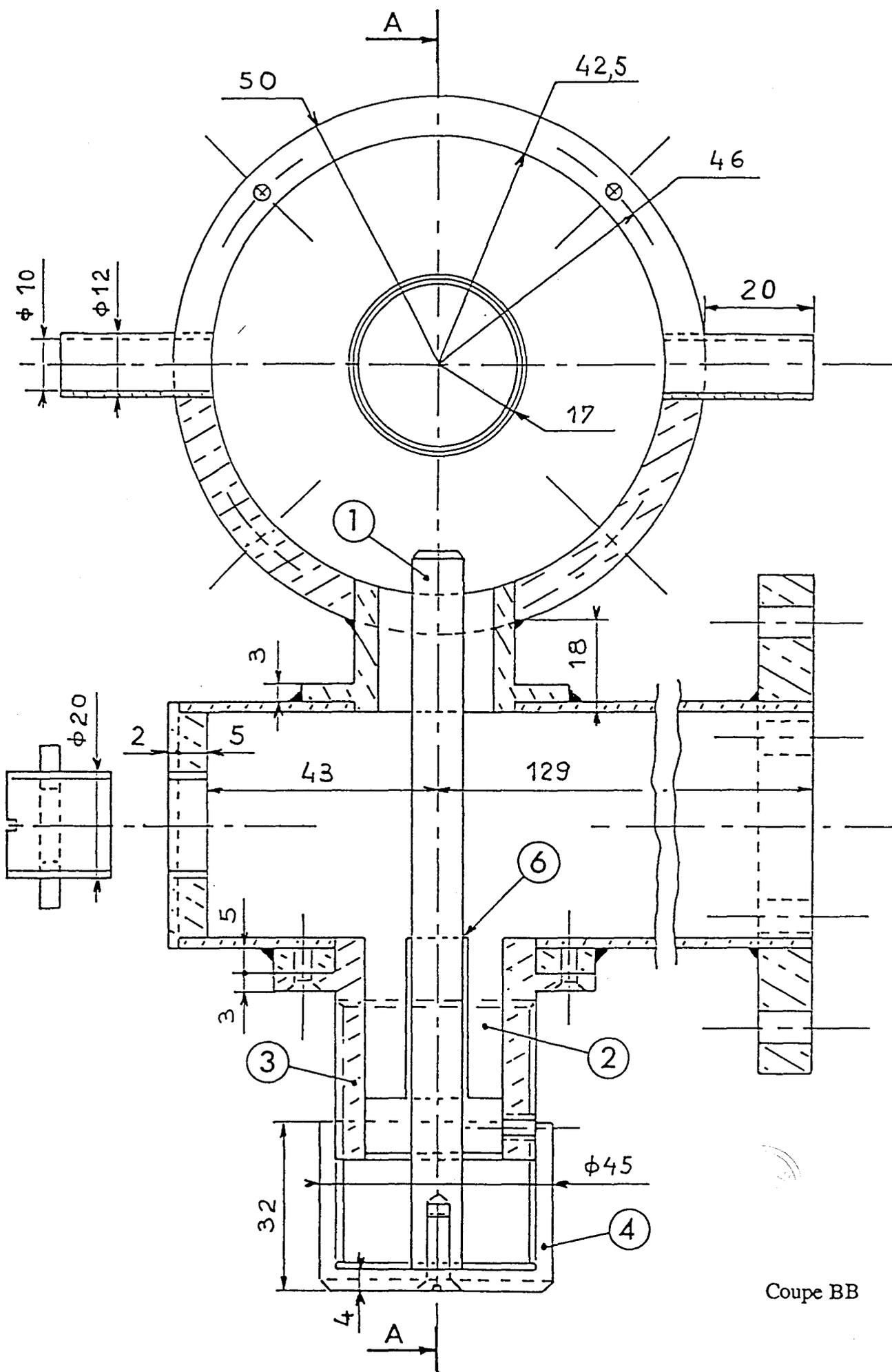
- accord de la cavité par réglage de la longueur du conducteur central
- adaptation de la cavité à la structure véhiculant l'énergie en jouant sur la pénétration de l'antenne.

Il est également à noter que le dimensionnement de cette cavité a été défini pour éviter le développement des modes "parasites".

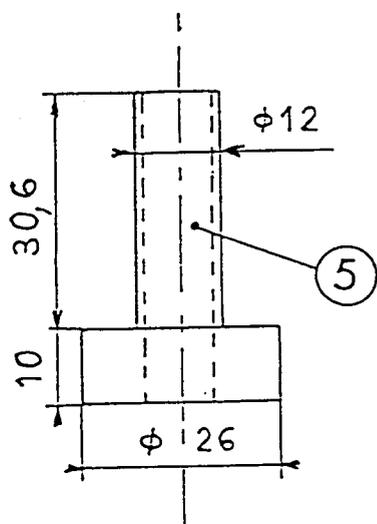
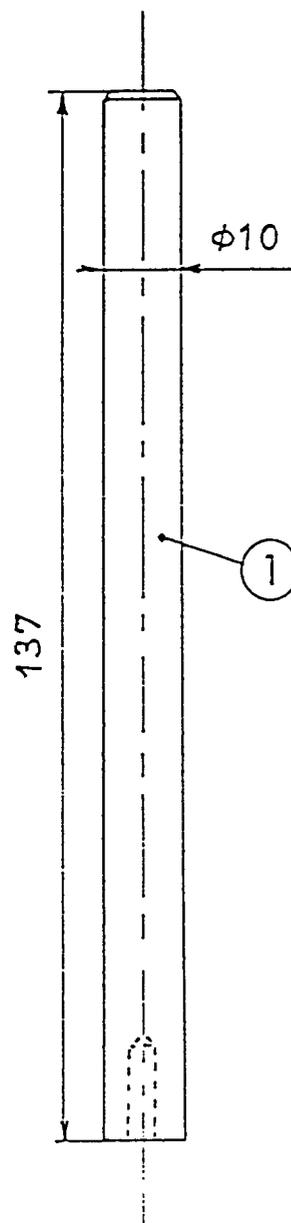
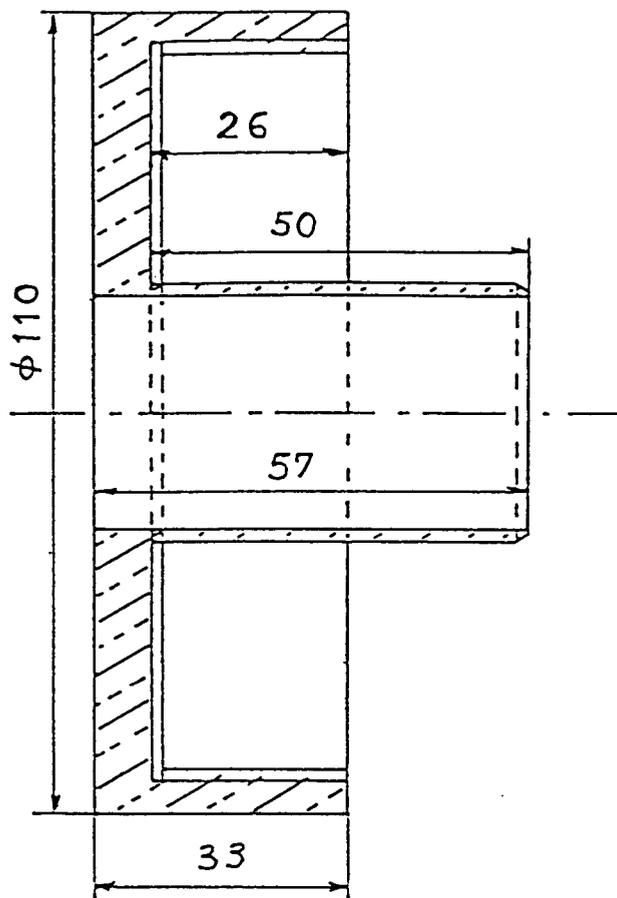
Cette étude a donné naissance à un premier coupleur expérimental, que nous noterons coupleur I (cf [30], page 56). Lors de son expérimentation, ce coupleur a révélé un fonctionnement correct jusque 2 kW de puissance incidente, mais au-delà, un échauffement important a engendré une dégradation de l'angle de perte du PTFE utilisé pour la réalisation d'une bague au niveau de la liaison guide-cavité, et donc une dérive importante du TOS (taux d'ondes stationnaires).

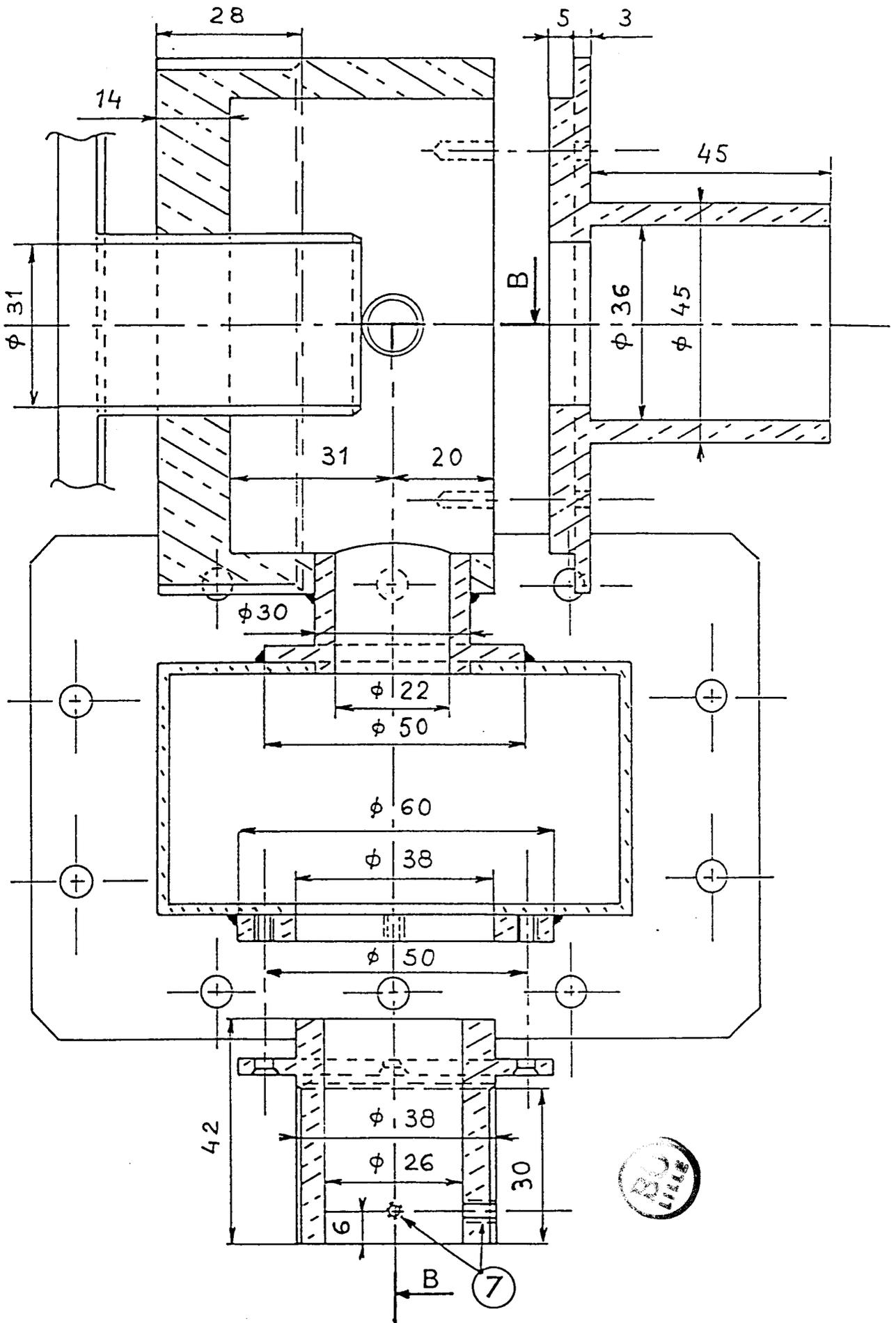
Pour remédier à ce problème, le laboratoire a étudié une transition "tout métal" pour ce coupleur I. Le coupleur final, issu de cette modification, est le coupleur II (cf [35] et [30], page 64), équipant le réacteur industriel de 3m³. Les plans de ce coupleur II figurent dans cette annexe.

Un troisième coupleur (coupleur III), utilisé sur l'installation de 160 l, a également été étudié pour de futures installations de très grands volumes. Il s'agit d'un coupleur cylindrique. (cf [33] et [30], page 72).



Coupe BB

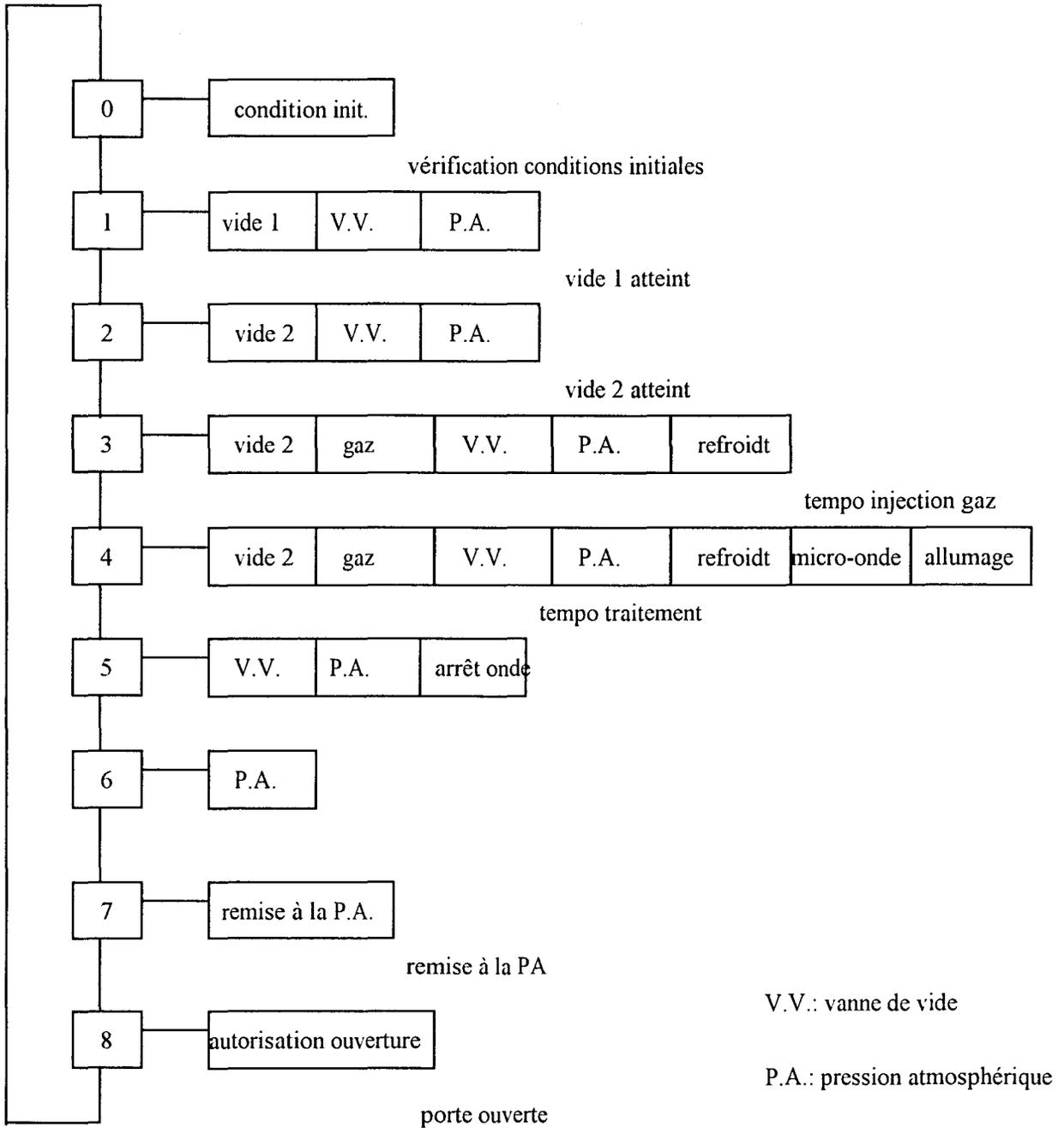


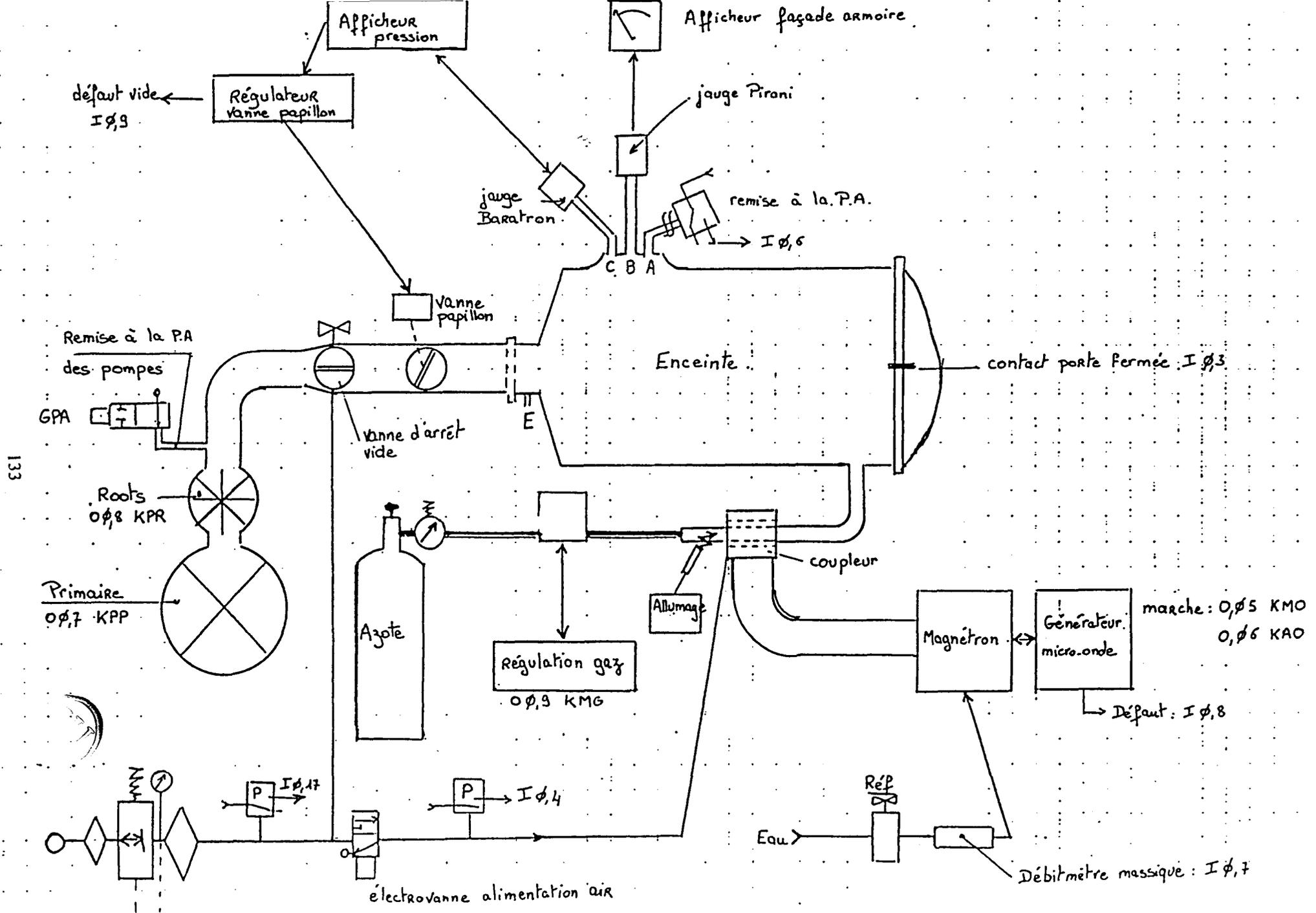


ANNEXE 10

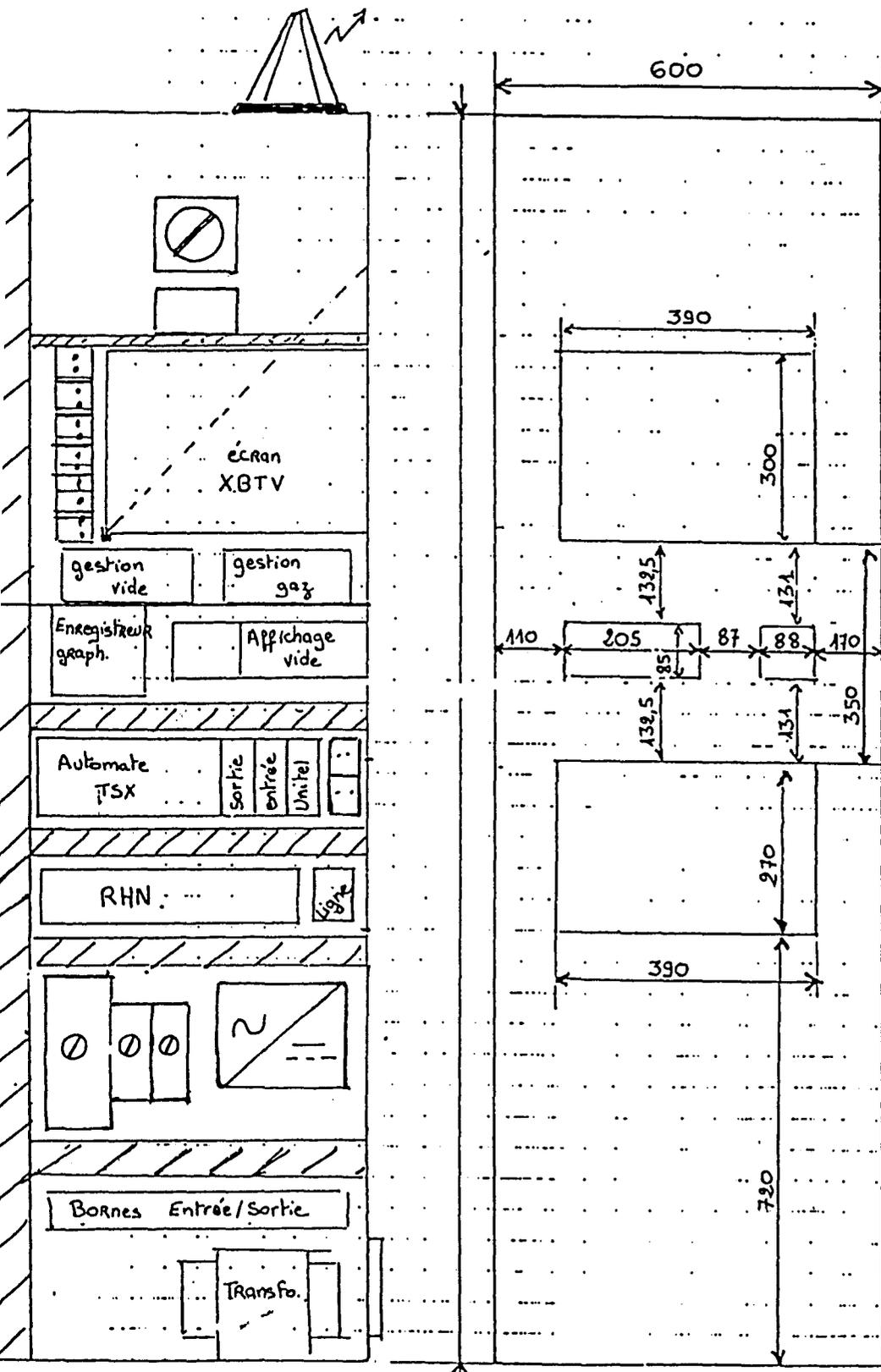
SCHEMAS GENERAUX DE L'INSTALLATION INDUSTRIELLE

Grafet plasma





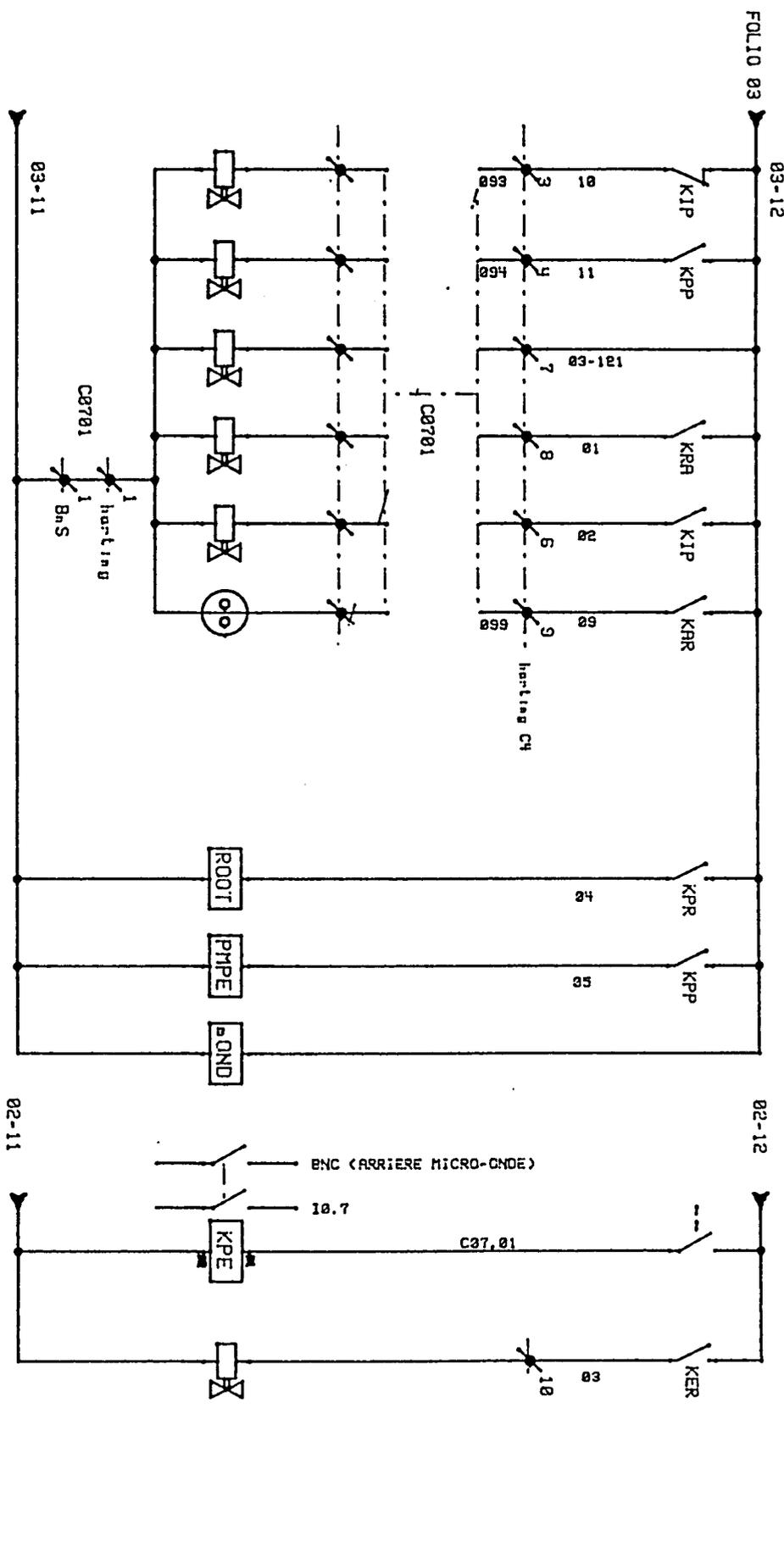
133



12/3.

1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18

FOLIO 03



MARCHE A VIDE POMPE
 EV GROUPE A LA P.A.
 REFROIDISSEMENT EV ERU
 REFROIDISSEMENT EV AIR
 EV ISOLEMENT POMPE
 ALLUMAGE REACTEUR

INTEGRAL RODI
 INTEGRAL POMPE
 INTEGRAL MICRO ONDE

RELAYS PRESENCE ERU
 ECHAPPEMENT REACTEUR

COFFRET ARRIERE-DROIT

PLASMA

REYDEL S.A.
 SERVICE METHODE

COMMANDE

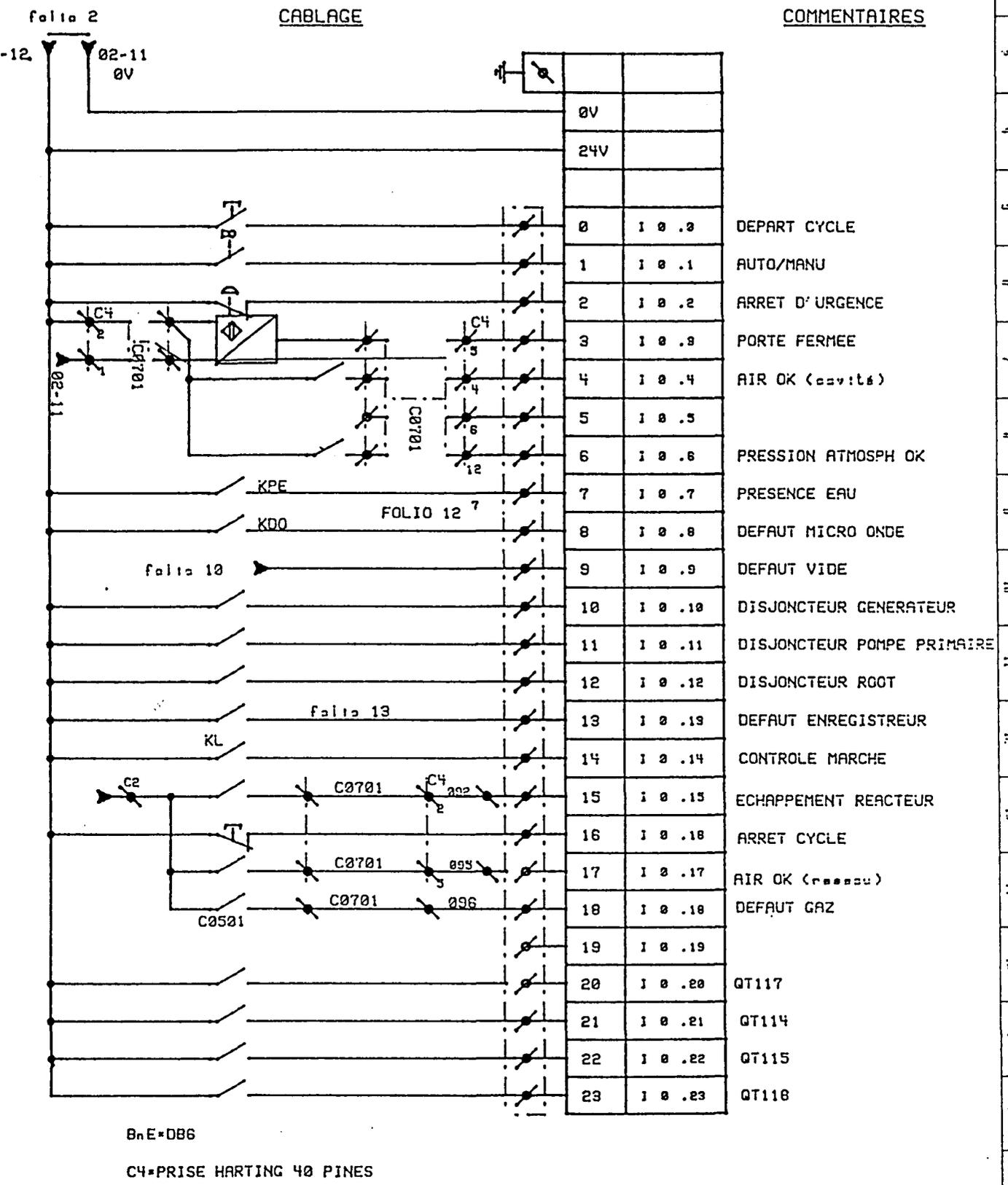
09/11/92

NOM Marteau Frédéric

07

12





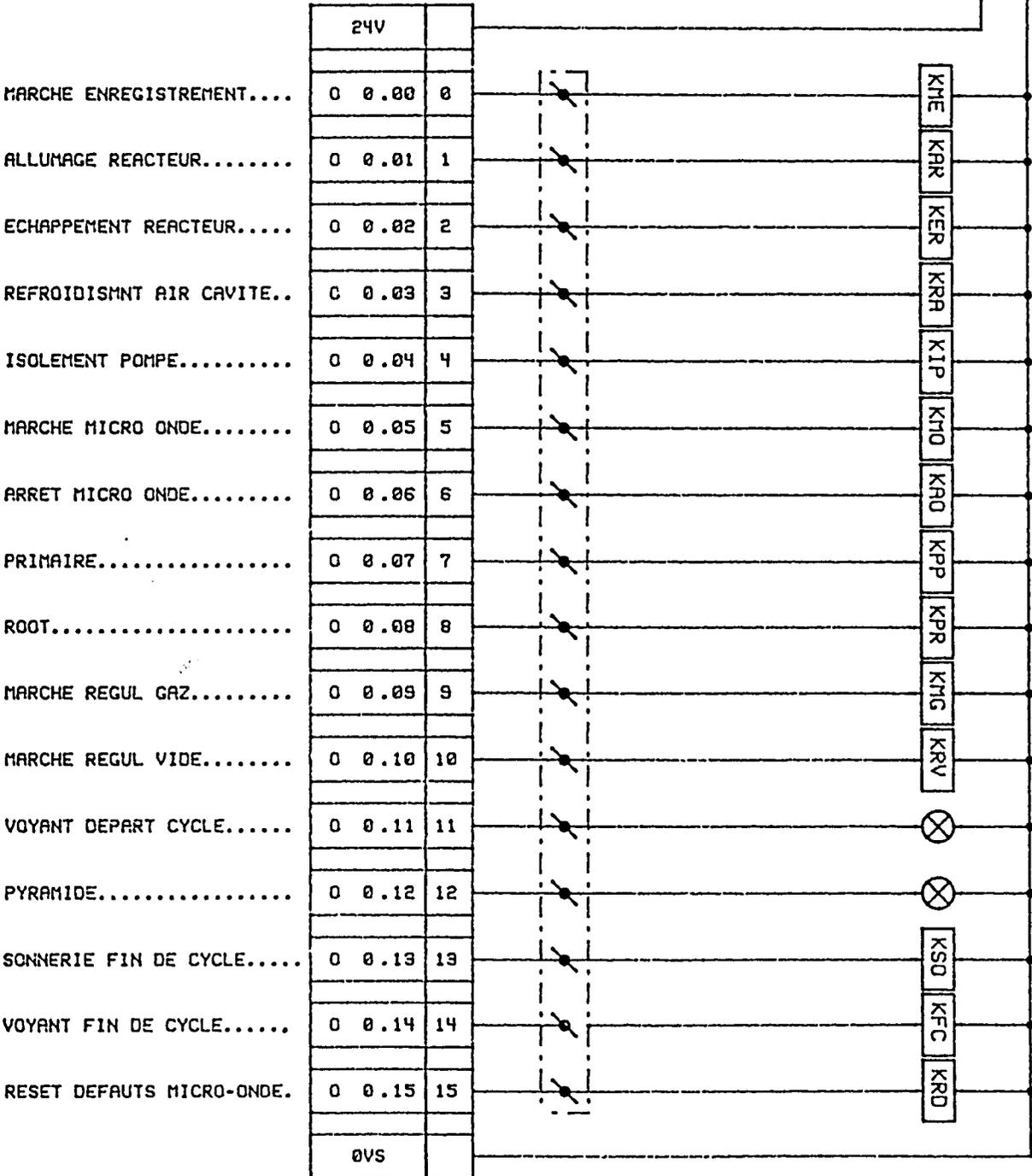
PLASMA	Mónica Frédéric	25
REYDEL S.A.	09/11/92	
SERVICE METHODES	NOM 0	12



1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18

COMMENTAIRES

CABLAGE



PLASMA	TSX 172 4012	05
REYDEL S.A.	05/10/92	
SERVICE	NOM Martou Frédéric	12

ANNEXE 11

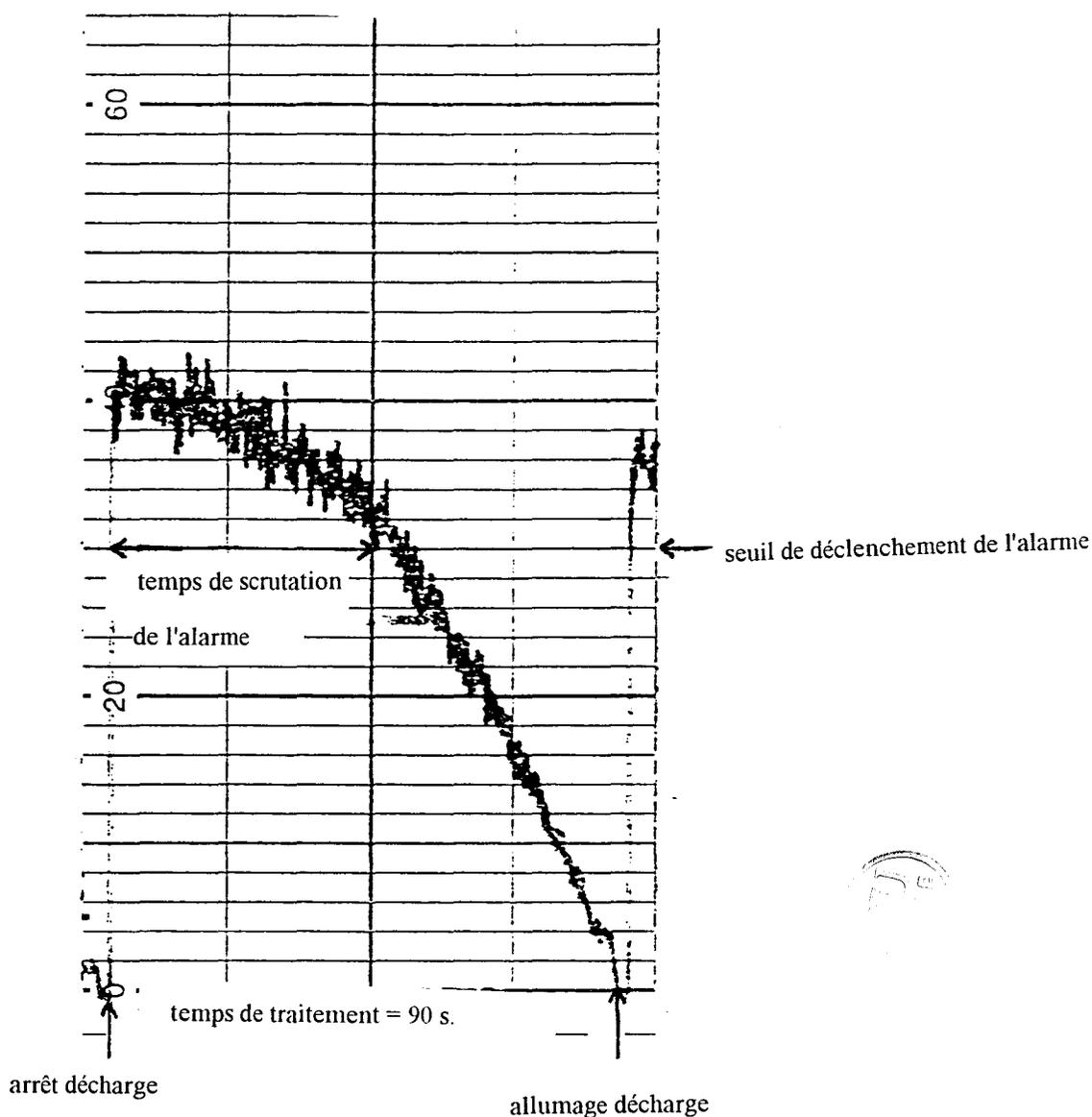
CONTRÔLE DU PROCESS EN CONTINU

contrôle du process en continu

Ce contrôle est effectué par l'intermédiaire d'un monochromateur (chap.IV,A,1,h).

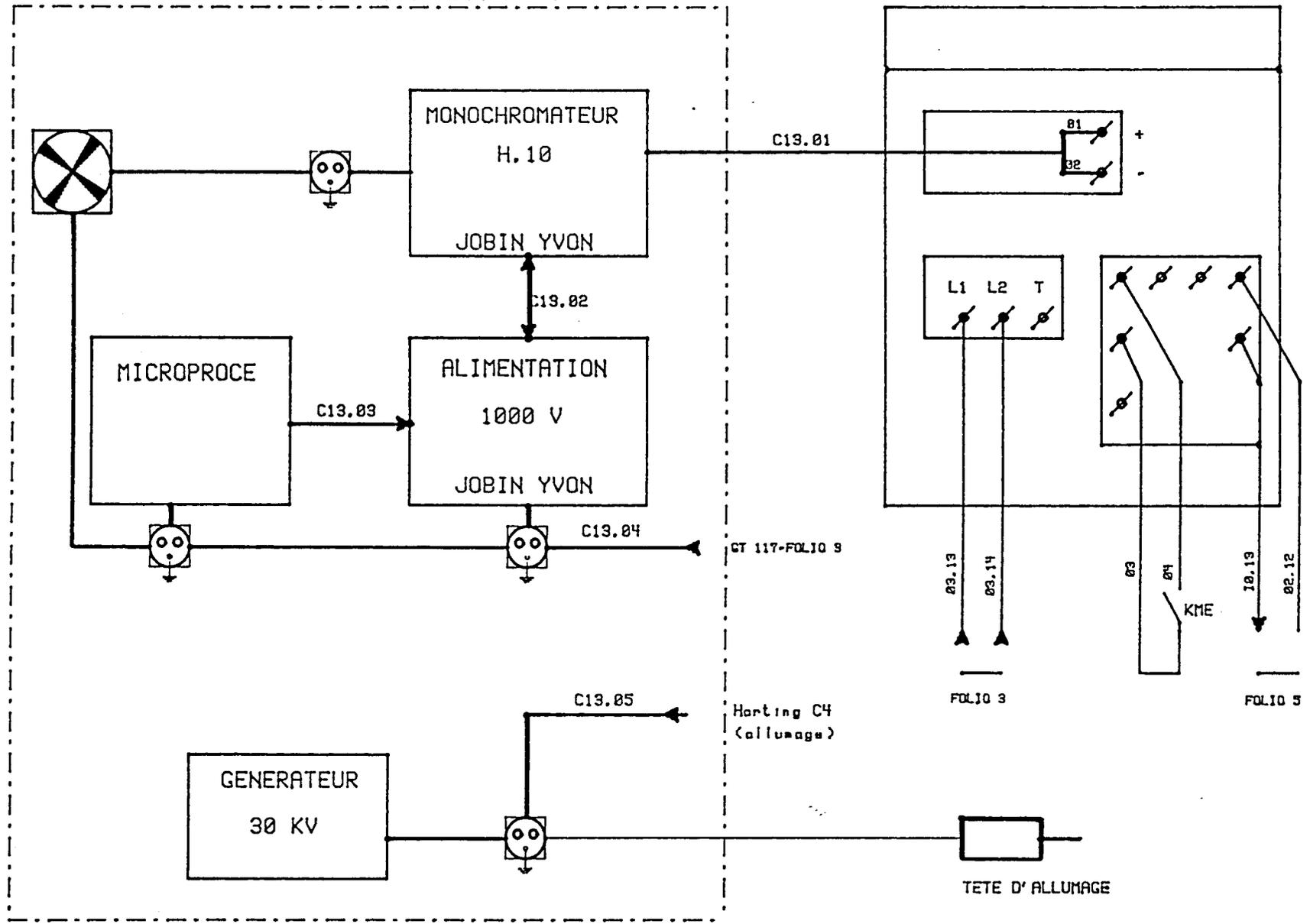
Une fibre optique, positionnée sur la sortie de pompage du réacteur, perpendiculairement à l'axe du réacteur, transmet le signal au détecteur.

Le signal est enregistré sur un enregistreur graphique équipé d'un seuil d'alarme, permettant de détecter toute baisse anormale de l'intensité lumineuse. Un exemple de courbe enregistrée figure ci-après.



COFFRET 1 (arrière réacteur)

FACE ARRIERE YOKOGAWA



08/10/92
NOM

PERIPHERIQUES
REYDEL S.A.
SERVICE METHODES

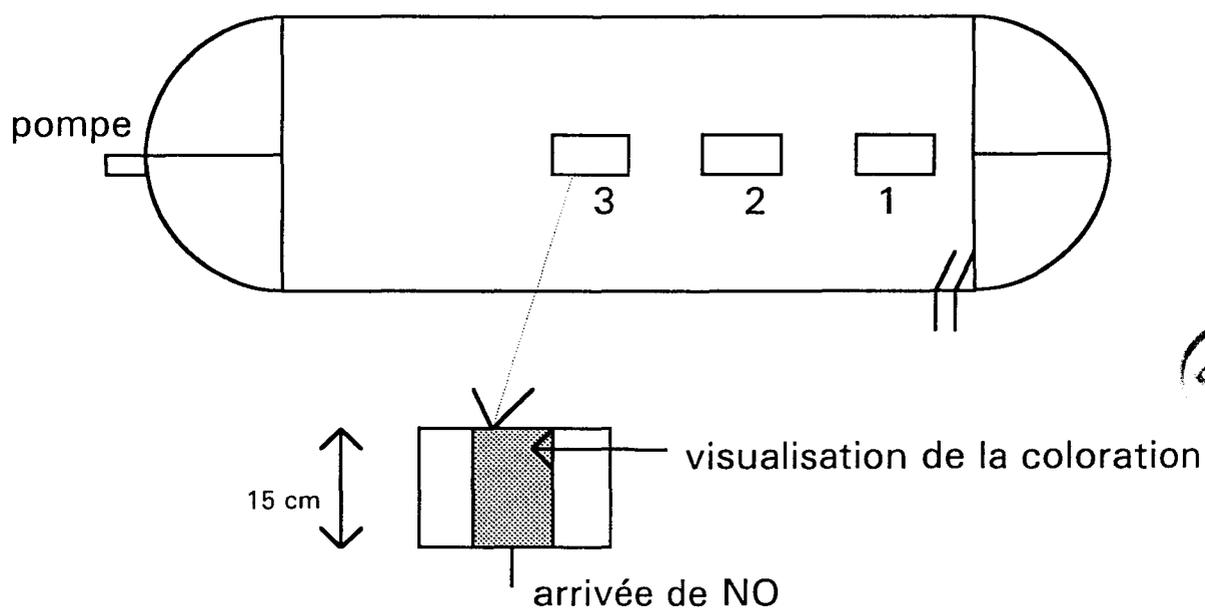
ANNEXE 12

REACTION AVEC NO

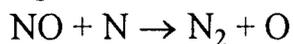
REACTION AVEC NO

Sur la base de la réaction de dosage des atomes d'azote par NO [29,32], nous avons été conduit à vérifier l'homogénéité de concentration à l'intérieur de l'enceinte suivant le dispositif ci-dessous.

Un tube de section circulaire est introduit dans la chambre de traitement. L'arrivée de gaz (NO) s'effectue au centre de ce tube.



Le dosage est basé sur la stoechiométrie de la réaction:



Lorsque l'on augmente progressivement le débit de NO, on observe les colorations suivantes: pourpre, bleue, extinction colorimétrique puis jaune-vert. L'extinction correspond à l'égalité des concentrations de NO et N.

ANNEXE 13

Mesure d'angle de mouillabilité

Mesure d'angle de mouillabilité

La technique de mesure que nous avons retenue est la mesure d'angle de mouillabilité.

La méthode la plus ancienne, mais probablement aussi la plus utilisée, est celle de Zisman [50] qui consiste, d'après l'équation de Young :

$$\gamma_{sv} - \gamma_{sl} = \gamma_{lv} \cdot \cos\theta$$

où γ_{sv} est la tension de surface des phases solide / vapeur
 γ_{sl} est la tension de surface des phases solide / liquide
 γ_{lv} est la tension de surface des phases liquide / vapeur

à porter le cosinus de l'angle de mouillabilité θ obtenu avec chaque liquide sur la surface considérée en fonction de la tension superficielle γ_{lv} de ces liquides, et à extrapoler à $\cos\theta = 1$, ce qui donne la valeur de la tension superficielle critique γ_c du solide.

La méthode de Good-Girifalco [51] implique le calcul de la constante ϕ du système dans la relation :

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - 2 \cdot \phi \cdot (\gamma_s \cdot \gamma_l)^{1/2}$$

γ_s : énergie libre de surface du solide
 γ_l : énergie libre de surface du liquide

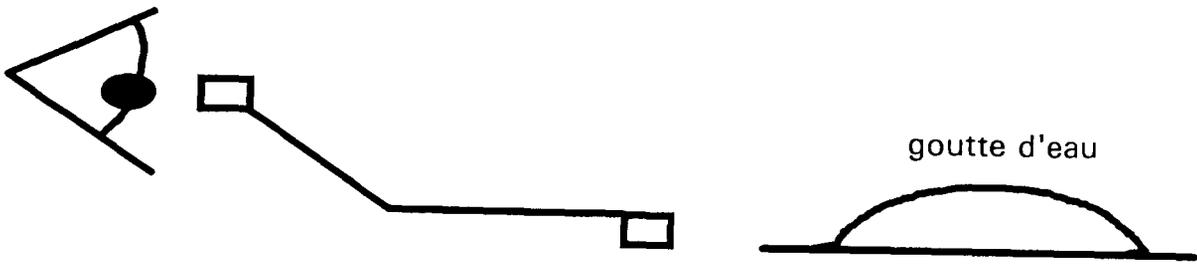
qui nécessite la connaissance de la polarisabilité, du moment dipolaire électrique et du potentiel d'ionisation de chacune des phases liquide et solide.

Plus élaborée, les théories de Fowkes et Owens proposent que les interactions dues aux forces de dispersion soient déterminées approximativement en faisant la moyenne géométrique des composantes de dispersion de chaque phase, ce qui implique la connaissance bibliographique de ces composantes [52].

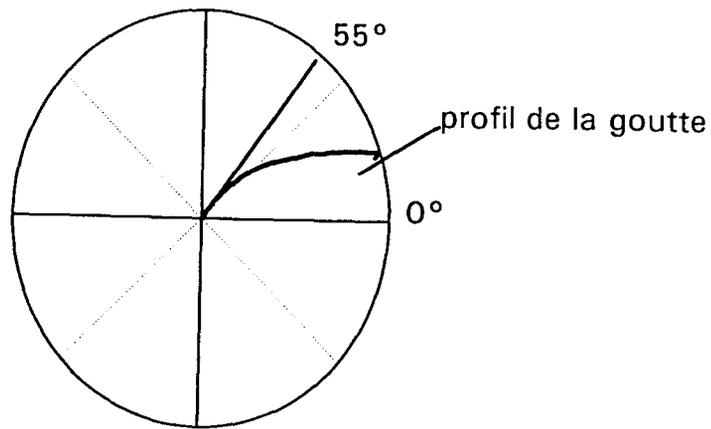
D'autres méthodes [53,54], basées sur les méthodes principales décrites ci-dessus et sur le traitement d'image, sont utilisées dans l'industrie.

Dans le cadre de cette étude, de part l'analyse comparative des résultats, nous avons opté pour la mesure de l'angle de goutte par un microscope binoculaire équipé d'un réticule gradué en degré et pouvant effectuer la mesure horizontalement .

Une goutte d'eau bi-distillée ($\gamma_{LV}=72,5$ dyn/cm) d'un volume d' 1 μ l, est déposée sur la surface du matériau. L'angle de goutte est alors mesuré en alignant la base de la goutte sur l'horizontale et en effectuant une rotation du réticule pour faire coïncider le segment permettant la mesure d'angle avec la tangente à la goutte sur cette horizontale, comme le montre le schéma ci-dessous.



lecture au microscope binoculaire



mesure de l'angle

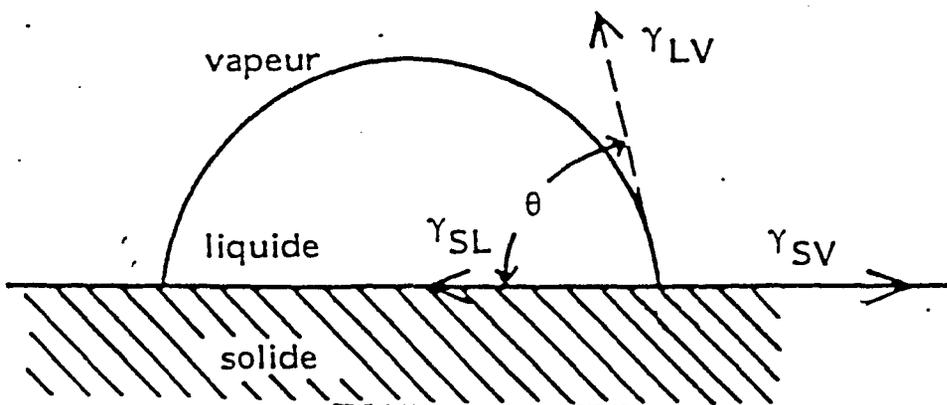


schéma des interfaces liquide / solide et tensions de surface correspondantes

ANNEXE 14

LES REACTEURS ISSUS DU PROCEDE