



Université
de Toulouse

THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par l'Université de Toulouse III-Paul Sabatier
Discipline ou spécialité : Matériaux et Procédés Plasma

Présentée et soutenue par

Lynda AICHE BELKADI

Le 11 decembre 2009

Titre :

**MODIFICATION DES PROPRIETES DE SURFACE DE
POUDRES EN LIT FLUIDISE ASSISTE PAR UNE POST-**

JURY

M. P. GUIGON	Professeur à l'UTC	(Rapporteur)
M. K. HASSOUNI	Professeur à l'Université de Paris Nord	(Rapporteur)
M. T. RUIZ	Maître de Conférences à l'Université Montpellier II	(Examineur)
M. A. DOLLET	Directeur de Recherche au PROMES-CNRS-Perpignan	(Examineur)
M. G. ABLART	Professeur à l'UPS-Toulouse	(Examineur)
M. H. CAQUINEAU	Maître de Conférences à l'UPS Toulouse	(Directeur de thèse)
Mme. B. CAUSSAT	Maître de Conférences à l'ENSIACET-Toulouse	(Co-directrice de thèse)
M. H. VERGNES	Maître de Conférences à l'ENSIACET-Toulouse	(Co-encadrant de thèse)
M. B. DESPAX	Directeur de Recherche CNRS-Toulouse	(Invité)

Ecole doctorale : Génie Electrique, Electronique et Télécommunications (GEET)

Unité de recherche : Laboratoire de Plasma et conversion d'énergie UMR 5213,
LAPLACE Toulouse

Laboratoire de Génie Chimique UMR 5503, LGC Toulouse

Directeur(s) de Thèse : Dr. Hubert CAQUINEAU, Dr. Brigitte CAUSSAT

Remercîments

En premier lieu, je tiens à remercier les membres du jury qui ont accepté d'évaluer mon travail et plus particulièrement mes deux rapporteurs *Khalid Hassouni* et *Pierre Guigon* pour leurs remarques.

La réussite de ce projet tient en grande partie grâce à mes directeurs de thèse. Je veux donc remercier *Brigitte Caussat* de m'avoir accueillie au LGC, d'avoir été disponible tout au long de ma thèse et surtout d'avoir été toujours positive et optimiste. Je remercie chaleureusement *Hubert Caquineau* pour sa sympathie, pour ses précieuses aides et d'avoir toujours fait le nécessaire pour que la thèse se déroule dans de bonnes conditions. Je voudrais remercier du fond du cœur *Bernard Despax* pour m'avoir initié à la post-décharge d'azote, pour les longues discussions qui m'ont beaucoup enrichie et qui m'ont permis d'avancer dans mon travail. Je tiens à exprimer ma reconnaissance à *Hugues Vergnes* pour sa gentillesse, pour sa compréhension et pour ses précieux conseils qui m'ont beaucoup apporté.

Je souhaite aussi remercier chaleureusement le personnel technique et administratif de LGC : *Michel Molinier, Etienne Prevot, Lahcen Farhi, Ignace Coghe, Alain Philippe, Marie Line De Solan, Christine Rouch, Caudine Lorenzon, Danièle Bouscary*

Je remercie l'ensemble des doctorants et tous particulièrement ceux qui ont partagé le bureau GIMD pendant ces trois années de thèse : *Mallorie, Romain, Nelson, Nicolas (le grand), Amélie, Soualo, Asif, Nicolas (le petit) et Baptiste* pour leur sympathie. Je souhaite dire merci à *Ilyes, Félicie, Nicolas Reuge et Carole Coufort* pour tous les moments passés ensemble.

J'adresse également mes remerciements à l'équipe MPP de Laplace : *Patrice Raynaud, Richard Clergéreaux, Nicolas Gherardi*.

Et pour finir, ces dernières lignes vont me permettre de témoigner de ma plus profonde gratitude à mes parents, à mes sœurs : *Nacera et Karima*, à mon adorable frère : *Adel* et enfin à mon mari *Abdelkrim*. Merci pour tous les sacrifices faits pour que j'arrive jusqu'ici. Merci pour votre amour, de m'avoir toujours soutenue...

Résumé

Cette thèse a concerné l'étude d'un procédé original de traitement de surface de poudres thermosensibles par un gaz à basse température et basse pression. Ce procédé a consisté à coupler deux technologies : un lit fluidisé gaz-solide et une post-décharge d'azote.

La fluidisation assure un bon contact gaz-solide et un traitement uniforme, en induisant d'importants transferts de matière entre les deux phases. La fluidisation est assurée par de l'azote ayant préalablement traversé une décharge micro-onde qui confère à l'azote une réactivité importante même à distance de la décharge. Dans cette étude, la hauteur du lit fixe est de l'ordre de grandeur de diamètre de la colonne de fluidisation.

Cette étude a comporté deux parties : la première a consisté à greffer de nouvelles fonctions à la surface de particules de polyéthylène haute densité, à partir d'un plasma d'azote avec ou sans oxygène. La seconde a été dédiée au dépôt d'oxyde de silicium à partir de silane sur ces mêmes poudres.

La première partie a montré qu'il est possible d'augmenter la mouillabilité de cette poudre de polyéthylène, naturellement hydrophobe, mais que l'efficacité du traitement dépend essentiellement de la composition chimique du gaz plasmagène. En effet, un plasma en post décharge d'azote permet d'augmenter la mouillabilité, mais uniquement par rapport à un liquide organique. Le fait d'ajouter un peu d'oxygène rend plus efficace le traitement en diminuant drastiquement l'angle de contact à l'eau.

La deuxième partie a démontré la faisabilité d'un dépôt d'oxyde de silicium à basse température ($<90^{\circ}\text{C}$), à partir de silane injecté au niveau du lit fluidisé. La continuité du dépôt et la mouillabilité de la poudre traitée augmentent avec les débits d'oxygène et de silane. Des études de vieillissement ont montré que le comportement en mouillabilité des poudres les plus couvertes est très proche de celui de la silice.

Abstract

This work concerns the development of an original process which consists in coupling two technologies: fluidized bed and cold nitrogen remote-plasma. The main object of this work is to treat an important weight of thermo-sensitive powders at low temperature and pressure. Besides, our goal also consists in understanding the phenomenon taking place in our process.

The fluidized bed is used for improving the gas-solid contact. The fluidization induces a uniform treatment, important mass and thermal transfers between the two phases. The fluidization is achieved by nitrogen, which flows previously through a microwave discharge. The microwave discharge generates chemically active species. In this study, the fixed bed height is of the order of the bed diameter.

This work includes two parts: in the first one, the grafting of new chemical functions on the surface of polyethylene powders due to their exposure to a cold nitrogen remote plasma with and without oxygen is studied. The second concerns the deposition of silicon oxide on the same type of powder from silane (SiH_4) and oxygen.

In the first part, the wettability of polyethylene powders is increased, knowing that the polyethylene powders is naturally hydrophobic. The treatment efficiency depends essentially on the composition of the plasma gas. In fact, a pure nitrogen post-discharge can increase the wettability character of the powder, but only relative to organic liquids. Nevertheless, adding a small amount of oxygen allows reaching a better water wettability.

In the second part, the feasibility of depositing silicon oxide on the surface of a polyethylene powder, using a far nitrogen/oxygen cold remote-plasma and silane in a fluidized bed is showed. The deposition occurs under the form of nodules. The powder water wettability is drastically improved by the deposition process. The hydrophilic character and the continuity of the deposit are exalted by the increase of the oxygen concentration injected in the discharge. Aging studies show that the coated-powder wettability reaches a value similar to that of silica after a few days.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	2
Chapitre I. Etude bibliographique	8
I. Introduction	8
II. Généralités sur la fluidisation.....	8
II.1. Les régimes de fluidisation et le diagramme de perte de charge	9
II.2. Aptitude à la fluidisation d'une poudre.....	11
II.3. Vitesse minimale de fluidisation.....	13
II.4. Vitesse terminale de chute	15
II.5. Fluidisation sous pression réduite	16
II.5.1. Ecoulement d'un gaz sous vide.....	17
II.5.2. Vitesse minimale de fluidisation sous vide	18
II.6. Contraintes liées au couplage de la fluidisation avec un procédé plasma.....	19
III. La post-décharge d'azote	21
III.1. Zone de décharge.....	21
III.2. La post-décharge.....	23
III.2.1. La post-décharge proche (PDP)	23
III.2.2. Zone intermédiaire (ZI).....	24
III.2.3. La post décharge lointaine (PDL)	24
IV. Domaine d'applications des poudres traitées ou enrobées sous assistance d'un plasma froid ...	27
V. Les différents procédés utilisés	29
V.1. Les downer-reactor	34
V.2. Les réacteurs à agitation mécanique	35
V.2.1. Les réacteurs à tambour rotatif.....	35
V.2.2. Les réacteurs à agitation par barreau magnétique	36
V.2.3. Les réacteurs à la pression atmosphérique	38
V.2.4. Les réacteurs à lit fluidisé	40
V.2.4.1. Les réacteurs à lit fluidisé couplé à un plasma	40
V.2.4.2. Les réacteurs à lit fluidisé assisté par une post-décharge	43
V.2.5. Les réacteurs à lit fluidisé circulant	46
V.2.6. Comparaison de procédés (notamment FB et CFB)	48
VI. Conditions (pression, masse, temps et nature du gaz)	51
VII. Des problèmes fréquemment rencontrés	53
VIII. Interactions entre les lits fluidisés et le plasma	56
VIII.1. Etude des lits fluidisés en présence d'un plasma	56
VIII.2. Etude des plasmas en présence d'un lit fluidisé	60
IX. Le polyéthylène et ses applications.....	63
X. Conclusion	65
XI. Référence	66
Chapitre II. Installation expérimentale et techniques de caractérisation	74
I. Introduction	74
II. Dispositif expérimental	74
II.1. La source de plasma.....	74
II.2. La colonne de fluidisation.....	76

III. Protocole opératoire suivi pour le traitement des poudres	80
III.1. Protocole opératoire Spécifique aux du greffage d'azote et d'oxygène	82
III.2. Protocole opératoire Spécifique au dépôt d'oxyde de silicium	82
IV. Caractérisation de la décharge et de la post décharge par Spectrométrie d'émission optique (OES).....	83
V. Techniques de caractérisation des poudres	84
V.1. Caractérisations liées aux propriétés d'écoulement des poudres	84
V.1.1. Granulométrie laser.....	84
V.1.2. Caractérisation des propriétés d'écoulement	85
V.1.3. Masse volumique	88
V.1.4. Surface spécifique et porosité	90
V.2. Techniques d'analyse spécifiques aux traitements et dépôts.....	91
V.2.1. Angle de contact	91
V.2.2. Microscopie électronique à balayage à effet de champ (MEB-FEG)	97
V.2.3. Spectroscopie Infra Rouge à transformée de Fourier.....	98
V.2.4. Analyse XPS	99
VI. Caractérisation des poudres brutes de polyéthylène	100
VI.1. Distribution en taille.....	100
VI.2. Porosité, surface spécifique et masse volumique	102
VI.3. Observation par microscopie.....	102
VI.4. Récapitulatif	104
VII. Conclusion.....	105
VIII. Référence.....	106
Chapitre III. Spectroscopie d'émission optique	110
I. Introduction	110
II. Choix des conditions expérimentales de l'étude	110
III. Spectroscopie d'émission optique des post décharges d'azote	112
III.1. Dans la littérature.....	112
III.1.1. Dans l'azote pur	112
III.1.2. Dans les mélanges d'azote avec un faible taux d'oxygène	115
III.2. Nos mesures.....	118
III.2.1. Dans l'azote pur	120
III.2.1.1. Attribution des bandes d'émission optique	120
III.2.1.2. Le vieillissement de l'installation.....	123
III.2.1.3. Comparaison entre l'amont et l'aval	127
III.2.1.4. Influence de la position de la cavité micro-ondes	130
III.2.1.5. Influence de la puissance.....	134
III.2.1.6. Evolution temporelle.....	137
III.2.2. Dans les mélanges azotes avec un faible taux d'oxygène.....	141
IV. Choix du distributeur	147
IV.1. Choix initial du matériau du distributeur.....	147
IV.2. Distributeur en polypropylène.....	149
IV.3. Nouveau distributeur D	156
V. Conclusion	159
VI. Références.....	162
Chapitre IV. Traitement de poudres de polyéthylène	166
I. Introduction	166
II. Etude Hydrodynamique.....	167
II.1. Fluidisation de la poudre de PE (X) à pression atmosphérique.....	167
II.2. La vitesse de fluidisation à pression réduite des poudres X.....	168

II.3. Fluidisation de la poudre de PE d' <i>Icopolymère</i> sous pression réduite.....	171
II.4. Influence de l'Injection de gaz par la couronne sur la fluidisation	173
II.5. Vitesse terminale de chute	174
III. Fonctionnalisation de la surface des poudres polyéthylènes du fournisseur X	176
III.1. Conditions de traitement.....	176
III.2. Influence de la post-décharge sur la fluidisation	178
III.3. Traitement de la poudre de polyéthylène.....	183
III.3.1. Diamètre moyen de la poudre traitée	183
III.3.2. Angle de contact	186
III.3.3. Analyse par XPS	190
IV. Dépôt sur des poudres de PE	194
IV.1. Effet du débit d'oxygène	196
IV.2. Effet du débit de silane.....	213
IV.3. Influence de la durée du dépôt.....	215
IV.4. Influence de la masse de poudres	217
V. Conclusion	220
VI. Référence	222
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES.....	227
PERSPECTIVES.....	229

LISTE DES FIGURES

Chapitre I :

Figure I-1: (a) Régimes de fluidisation et (b) diagramme de perte de charge d'un lit fluidisé établi à vitesse de gaz décroissante (Shakourzadeh et Kunii ,1992).	11
Figure I-2 : Classification de Geldart (Geldart, 1973).	13
Figure I-3 : Régimes d'écoulement en fonction du nombre de Knudsen.	18
Figure I-4 : Différentes zones caractéristiques d'un plasma en écoulement (Supiot, 1995)...	21
Figure I-5 : Courbes de potentiel de l'azote moléculaire (Radzig and Smirnov, 1985).	26
Figure I-6 : Gouttes d'eau sur du sel (NaCl) revêtu d'oxyde de silicium (Bayer, 1998)	27
Figure I-7 : Etude de la dispersion de nanotubes de carbone dans une solution polymère. A gauche, les nanotubes ont été traités par plasma (la dispersion est bonne). A droite, les nanotubes n'ont pas subi de traitement (la solution n'est pas stable et il y a sédimentation) (He, 2003).	28
Figure I-8 : Schéma d'un downer-reactor (Arpagaus, 2005).	34
Figure I-9 : Schéma d'un réacteur à tambour réactif (Arpagaus, 2005b).	36
Figure I-10: Schéma d'un réacteur à agitation par barreau magnétique (Yang, 2003).	37
Figure I-11 : Schéma de principe des réacteurs à la pression atmosphérique de l'équipe de Kogoma (Mori (1998), Nakajima (2001), Tanaka (2006)).	39
Figure I-12 : Schéma de principe d'un dispositif générant un plasma à la pression atmosphérique pour un lit fluidisé circulant sans électrode interne (Jung, 2004).	40
Figure I-13 : Schéma illustrant le procédé ARPF (Chen, 2008).	42
Figure I-14 : Mouillabilité de particules de NiO (20s de durée de traitement et sous 25W) (a) non traitée (b) traitée avec 20sccm de HMDSO (Chen, 2008).	42
Figure I-15 : Morphologie de particules NiO par FETEM sur une échelle de 200nm (a) non traitée (b) traitée avec 20sccm de HMDSO. Les solutions présentées sont les particules NiO dispersée dans le diméthylsulfoxyde pendant 48h (Chen, 2008).	43
Figure I-16 : Schéma d'un réacteur à lit fluidisé en post- décharge (Vivien, 2002).	44
Figure I-17: Schéma d'un réacteur à lit fluidisé circulant (Borer, 2005).	47
Figure I-18: Des photographies du dépôt SiO _x sur les particules de gel de silice obtenues par MEB (Borer, 2005).	48
Figure I-19 : Evolution de la quantité de sel non dissous en fonction du temps après mise en solution dans de l'eau pour un sel non traité (○), un sel traité en lit fluidisé (●) et un sel traité en lit fluidisé circulant (▲)(Karches, 1999).	50
Figure I-20 : Evolution de l'angle de contact de poudres de polyéthylène haute densité(a) en fonction de l'énergie par unité de masse entrant (b) et en fonction de l'énergie par unité de masse de gaz entrant et par unité de masse de poudres traitées (Jung, 2001).	50
Figure I-21 : Variation de l'angle de contact en fonction du la durée de traitement pour différentes décharges RF : O ₂ , Ar, N ₂ et CO ₂ (Ataeefard, 2008).	53

Figure I-22 : Analyse dispersive en énergie des rayons X pour 2 grossissements (le plus fort étant à droite) de l'élément Al (en haut) et de l'élément Si (en bas) pour des poudres de SiC recouvertes par un film d'alumine dans un lit fluidisé circulant (Karches, 2003).	54
Figure I-23 : Photographie en microscopie électronique à balayage de la surface d'une particule de SiC d'alumine dans un lit fluidisé circulant (Karches, 2003).	54
Figure I-24 : Vieillessement du traitement polyéthylène pour les différentes compositions du gaz plasmagène (a) de poudre de (Arpagaus, 2005) (b) film de polyéthylène (Ataefard, 2008).	55
Figure I-25 : flux ascendant (♦) et descendant (◊) de particules dans un lit fluidisé (Bretagnol, 2004).	57
Figure I-26 : Comparaison des diagrammes de perte de charge dans un lit fluidisé plasma allumé (o) et éteint (•) pour 2 gaz et 2 poudres différentes : (a) gaz : Ar et poudres : Al ; (b) Ar, Si ; (c) H ₂ , Al ; (d) H ₂ , Si	59
Figure I-27 : Influence de la masse du lit fluidisé sur le débit maximal du gaz admissible pour une stabilité minimale de 3 minutes d'un lit fluidisé pour recouvrir du sel (NaCl) d'oxyde de silicium (Bayer, 1998).	61
Figure I-28 : Position de la fibre optique de mesure d'émission optique dans (Matsukata, 1994).	62
Figure I-30 : Chaîne moléculaire du polyéthylène	63
Figure II-1 : Schéma de principe du surfatron et répartition radiale du champ électrique (Moisan, 1980).	75

Chapitre II:

Figure II-2 : Dispositif expérimental	78
Figure II-3 : photographie du Dispositif expérimental	79
Figure II-4 : Détermination graphique d' U_{mf}	81
Figure II-5 : Mesure des densités aérée et tassée	86
Figure II-6 : Mesure de l'angle de talus	88
Figure II-7: Schéma simplifié du pycnomètre à gaz.	89
Figure II-8 : Schéma d'une courbure ellipsoïde d'un liquide utilisée dans la loi de Laplace.	92
Figure II-9 : Principe de l'ascension capillaire (liquide mouillant).	93
Figure II-10 : Schéma de la tortuosité	94
Figure II-11 : Schéma du tensiomètre	96
Figure II-12: distribution en taille des particules utilisées.	101
Figure II-13: images obtenues par MEB-FEG des deux lots de poudres de HDPE non traitées.	103

Chapitre III:

Figure III-1: photographie d'une décharge et une post décharge lointaine allumée.	112
Figure III-2: Emission spectrale dans post décharge proche de N ₂ -0,2%O ₂ à 0,6Torr, 2slm N ₂ et 100W : Spectre 550-600nm du premier positif avec identification des différents niveaux vibrationnels (Boudam, 2007).	113
Figure III-3: Distributions théoriques normalisées $R'_{B,v}$ des concentrations des niveaux vibrationnels $[N_2(B,v')]$ en fonction de v' pour différentes conditions de post-décharge (Bockel, 1995).	115

<i>Figure III-4 : Evolution temporelle de l'intensité des N(⁴S) avec et sans oxygène sous 3 Torr et une vitesse de gaz de 8m/s (Mrazkova ,2009).</i>	116
<i>Figure III-5 : (a) Intensité de l'émission du premier négatif de l'azote en fonction de la quantité d'oxygène ajoutée dans une décharge d'azote sous 2Torr (b) Intensité de l'émission du second positif d'azote en fonction de la quantité d'oxygène injectée dans la décharge (Boudam, 2007).</i>	117
<i>Figure III-6 : Spectres enregistré en aval avant et après utilisation de l'installation (a)300-400nm (b) 570-600nm.</i>	124
<i>Figure III-7 : Spectres enregistrés en amont et en aval (sans distributeur) (a)sur la plage 300-400nm (b) sur la plage 500-900nm.</i>	129
<i>Figure III-8 : Spectres enregistrés en amont (a)Sur la plage 300nm-400nm (b) Sur la plage570-600nm.</i>	132
<i>Figure III-9 : Spectres enregistrés en aval (a)Sur la plage 300nm-400nm (b) Sur la plage570-600nm.</i>	133
<i>Figure III-10 : Spectres enregistrés en amont (a) Sur la plage 300nm-400nm (b) Sur la plage570-600nm.</i>	135
<i>Figure III-11 : Spectres enregistrés en aval (a) Sur la plage 300nm-400nm (b) Sur la plage570-600nm.</i>	136
<i>Figure III-12 : Spectres enregistrés en amont (a) Sur la plage 300nm-400nm (b) Sur la plage570-600nm.</i>	138
<i>Figure III-13 : Spectres enregistrés en aval (a) Sur la plage 300nm-400nm (b) Sur la plage570-600nm.</i>	139
<i>Figure III-14 : Concentration de l'azote atomique au cours du temps (1) expérience sous 15hPa et 130W dans une post décharge Ar-4,76vol.% N₂ (2) pompage sous vide pendant 20min puis sous les mêmes conditions opératoires que (1) (Lefèvre, 1999).</i>	141
<i>Figure III-15 : Spectres enregistrés en amont du distributeur (a) Sur la plage 300nm-400nm (b) Sur la plage570-600nm</i>	143
<i>Figure III-16 : Spectres enregistrés en aval du distributeur (a) Sur la plage 300nm-400nm (b) Sur la plage570-600nm.</i>	145
<i>Figure III-17 : (a) Evolution de l'intensité des N₂(B→A) en fonction du débit d'O₂ dans les conditions de dépôt(b) Evolution de l'intensité relative de NO_β en fonction du débit d'O₂ dans les mêmes conditions que (a).</i>	147
<i>Figure III-18 : Spectres enregistrés en aval du distributeur (a) Sur la plage 300nm-500nm (b) Sur la plage570-600nm.</i>	150
<i>Figure III-19 : Evolution temporelle de l'intensité du pic situé à 580nm avec et sans distributeur obtenu dans les conditions référence. (*) Sans distributeur, (Δ) Avec distributeur en polypropylène (♦) Avec le distributeur D.</i>	151
<i>Figure III-20 : Evolution temporelle de la température du gaz en aval et de la pression en amont en présence du distributeur en polypropylène dans les conditions CR.</i>	153
<i>Figure III-21 : Evolution temporelle dans les conditions CR (a) de la température du gaz en aval des deux distributeurs (b) de la pression en amont des deux distributeurs.</i>	154
<i>Figure III-22 : Evolution temporelle de la température du gaz en aval et de la pression en amont en présence de poudres dans les conditions CR.</i>	155
<i>Figure III-23 : Spectres enregistrés en aval du distributeur (a) Sur la plage 300nm-400nm (b) Sur la plage 570-600nm.</i>	157
<i>Figure III-24: (a) Température en aval du distributeur D pour 300 et 80 W, (b) la pression en amont du distributeur à 300W.</i>	158

Chapitre IV:

Figure IV-1: Evolution de la perte de charge normalisée dans un lit de particules de polyéthylène à pression atmosphérique et à température ambiante.	168
Figure IV-2 : Evolution de la perte de charge normalisée dans un lit de particules de polyéthylène (X) sous 10Torr et à température ambiante.....	169
Figure IV-3 : Evolution de la vitesse minimale de fluidisation à température ambiante en fonction de la pression opératoire. et calculées à partir des corrélations de Llop et al. pour des particules sphériques (♦) et non sphériques(▪) et obtenues expérimentalement(Δ).....	171
Figure IV-4 : Evolution de la perte de charge normalisée dans un lit de particules de polyéthylène (Icopolymère) sous 10Torr et à température ambiante.	172
Figure IV-5 : Evolution de la perte de charge normalisée du lit en fonction de la vitesse de fluidisation avec 100 sccm d'azote injecté par la couronne sous 10 Torr à température ambiante.	174
Figure IV-6 : Evolution du diamètre d'éluvation en fonction du débit d'azote.	175
Figure IV-7: Evolution hydrodynamique sous 10Torr d'une poudre de polyéthylène avant le traitement, à la fin du traitement et 24h après les traitements T 8 et T9. (+) poudre brute fluidisée (*) au début du traitement en présence de la post-décharge (Δ) et (♦) à la fin du traitement sans éteindre la post-décharge (x) et (■) fluidisation sans post-décharge d'une poudre traitée 24 h après le traitement.	179
Figure IV-8 : Evolution hydrodynamique sous 10Torr d'une poudre de polyéthylène avant le traitement, à la fin et 24h après le traitement T6 (◇) poudre brute (□) à la fin du traitement sans éteindre la post-décharge (Δ) poudre traitée.	182
Figure IV-9 : Diamètre moyen de Sauter de la poudre en fonction de la durée du traitement sous 1000sccm.	184
Figure IV-10 :(a) Diamètre moyen de Sauter des poudres de polyéthylène fluidisées en fonction de la durée sous 532sccm d'azote (b) Diamètre moyen de Sauter des poudres de polyéthylène fluidisées pendant une heure en fonction débit (plasma éteint).	185
Figure IV-11 : Evolution des angles de contact à l'alcool benzylique(a) et à l'éthylène glycol (b) en fonction du débit d'azote pour des durées de traitement de 1 et 3h.	187
Figure IV-12 : Evolution des angles de contact à l'alcool benzylique et à l'Ethylène glycol en fonction de la durée de traitement sous 1slm de N ₂	187
Figure IV-13 : Spectres XPS d'une poudre (a) non traitée (b) traitée (T10).....	191
Figure IV-14 : Evolution des rapports atomiques N/C et O/C (a) en fonction du débit d'azote (b) en fonction de la durée de traitement sous 1000sccm d'azote	192
Figure IV-15 : Evolution temporelle en fonction du débit d'O ₂ dans les conditions opératoires de l'expérience centrale(S5) en amont du distributeur (a) de l'intensité des N ₂ (B→A) et (b) de l'intensité relative des NO _β	197
Figure IV-16 : Evolution de l'angle de contact à l'eau et le rapport molaire O/Si en fonction du débit d'oxygène	198
Figure IV-17 : Photographies obtenues par MEB-FEG (a) poudre sans dépôt (b) S1 (c) S2 (d) S5 (e) Film de PE sans dépôt (f) Film de PE dans les conditions opératoires cd SI (g) Film dans PE dans les conditions opératoires de S5	200
Figure IV-18 : Spectres FTIR-ATR obtenus pour une poudre avant et après dépôt pour S2 (0,15 sccm d'O ₂) et S5 (3sccm).	202
Figure IV-19 : Analyse EDX de la poudre S2 pour deux positions différentes marquées « site 1 » et « site 2 » sur la photographie MEB associée aux spectres donnés par EDX.....	205

<i>Figure IV-20 : Analyse EDX de la poudre S5.....</i>	<i>206</i>
<i>Figure IV-21 : Cartographie chimique par EDX d'une zone de dimension (49,35 μm x 37,01 μm) sur une poudre de l'échantillon S2.....</i>	<i>209</i>
<i>Figure IV-22 : Cartographie chimique par EDX d'une zone de dimension (123,37 μm x 92,53 μm) sur une poudre de l'échantillon S5.....</i>	<i>210</i>
<i>Figure IV-23 : Evolution de l'angle de contact à l'eau au cours du temps de stockage après dépôt pour essais S2 et S5.....</i>	<i>212</i>
<i>Figure IV-24 : Evolution de l'angle de contact à l'eau en fonction du débit de silane et pour un débit d'oxygène de 3 sccm.....</i>	<i>213</i>
<i>Figure IV-25 : Evolution temporelle en fonction du débit de silane dans les conditions opératoire de l'expérience centrale en amont du distributeur de (a) l'intensité des $\text{N}_2(\text{B}\rightarrow\text{A})$ (b) de l'intensité relative des NO_β (essais S6, S7 et S5).....</i>	<i>214</i>
<i>Figure IV-26 : Evolution de l'angle de contact à l'eau en fonction de la durée de dépôt.....</i>	<i>216</i>
<i>Figure IV-27 : Evolution temporelle en fonction de la masse de poudres dans les conditions opératoire de l'expérience centrale en amont du distributeur(a) de l'intensité des $\text{N}_2(\text{B}\rightarrow\text{A})$ (b) de l'intensité relative des NO_β (essais S10, S5, S11).....</i>	<i>217</i>
<i>Figure IV-28 : Evolution de la mouillabilité en fonction de la masse de poudre traitée.....</i>	<i>218</i>

LISTE DES TABLES

Chapitre I :

<i>Tableau I-1: Les systèmes émissifs observés dans les différentes régions de post décharge (Supiot, 1995).</i>	25
<i>Tableau I-2 : récapitulatif des travaux concernant le traitement de poudres et de substrats plan par plasma froid.</i>	31
<i>Tableau I-3:Fréquence d'émission lumineuse depuis un lit fluidisé en différentes positions d'un lit fluidisé pour deux gaz et deux poudres (Matsukata, 1994)</i>	62
<i>Tableau I-4 : Caractéristiques du polyéthylène PEHD (Zhang, 1997)</i>	64

Chapitre II:

<i>Tableau III-1 : les différents niveaux vibrationnelles de la transition ($N_2(B) \rightarrow N_2(A)$) et les longueurs d'ondes correspondantes (Boudam, 2007).</i>	113
<i>Tableau III-2 : conditions de référence</i>	119
<i>Tableau III-3 : Différents systèmes observées, les bandes spécifiques à un seul système sont grisées.</i>	122

Chapitre IV:

<i>Tableau IV-1: récapitulatif des vitesses minimales de fluidisation obtenues par les corrélations de Llop et al. (Llop, 1996).</i>	170
<i>Tableau IV-2 : Conditions opératoires utilisées pendant les expériences.</i>	177
<i>Tableau IV-3 : Tension superficielle des liquides utilisés et angles de contact des poudres non traitées par rapport à ces liquides à température ambiante.</i>	188
<i>Tableau IV-4 : Conditions opératoires utilisées pendant les expériences</i>	195
<i>Tableau IV-5 : Positions des raies observées sur les figure IV-20 et IV-21</i>	206

NOTATIONS

Ar	Nombre d'Archimède
C	Compressibilité
C	Tortuosité des capillaires
Cd	Coefficient de trainée
C_u	Coefficient d'uniformité
D	Diamètre de la colonne (m)
$D_{(0,5)}$	Diamètre médian (m)
$D_{(4,3)}$	Diamètre moyen volumique (m)
$D_{(3,2)}$	Diamètre moyen en surface (m)
d_p	Diamètre de Sauter des particules (m)
$d_p^{10\%}$	Diamètre de 10% de la distribution granulométrique (m)
$d_p^{60\%}$	Diamètre de 60% de la distribution granulométrique (m)
Ga	Le nombre de Galilée de particule
g	Accélération de la pesanteur (m/s^2)
H	Hauteur du lit de poudre dans un capillaire (m)
HR	Rapport d'Hausner (-)
H_0	Hauteur initiale du lit dans la colonne (m)
H_{mf}	Hauteur du lit au minimum de fluidisation (m)
Kn	Nombre de Knudsen
k_B	Constante de Boltzmann ($1,38 \cdot 10^{-23}$ J/K)
M	Masse de l'échantillon connue (kg)
M_{lit}	Masse de lit de poudres (kg)
$L_{réelle}$	Distance réelle parcourue par un liquide (m)
L_0	Hauteur du lit de poudre dans le capillaire (m)
n_e	Nombre de mole de l'échantillon (mole)
R	Constante universelle des gaz parfaits (8,314 J/K.mol)
R	Rayon du capillaire (m)
\bar{R}	Rayon moyen des capillaires (m)
r_1, r_2	Rayon de courbure d'un liquide (m)
Re_p	Nombre de Reynolds particulaire
$Re_{p,mf}$	Nombre de Reynolds particulaire au minimum de fluidisation
S	Section droite de la colonne (m^2)
T	Température (K)
U_g	Vitesse superficielle du gaz (m/s)
U_{mf}	Vitesse minimale de fluidisation (m/s)
U_{mb}	Vitesse minimale de bullage (m/s)
U_t	Vitesse terminale de chute (m/s)
V_{cell}	Volume de la cellule (m^3)
$V_{éch}$	Volume de l'échantillon (m^3)
V_{exp}	Volume de l'expansion (m^3)

<i>ATR</i>	Attenuated Total Reflection
<i>BET</i>	Brunauer Emmett et Teller
<i>EDX</i>	Energy Dispersive X-Ray
<i>ESCA</i>	Electron Spectroscopy for Chemical Analysis
<i>FTIR</i>	Fourrier Transformed InfraRed Spectroscopy
<i>IR</i>	Infra Rouge
<i>MEB-FEG</i>	Microscopie à Balayage Electronique
<i>OES</i>	Optical Emission Spectroscopy
<i>XPS</i>	X-Ray Photoelectron Spectroscopy
<i>ARPFb</i>	Atmospheric Room Temperature Plasma Fluidized Bed
<i>CFB</i>	Circulated Fluidized Bed
<i>CVD</i>	Chemical Vapor Deposition
<i>FB</i>	Fluidized Bed
<i>HDPE</i>	High Density Poly Ethylene
<i>TMDSO</i>	Tetramethyldisiloxane
<i>HMDSO</i>	Hexamethyldisiloxane
<i>PDP</i>	Post-Decharge proche
<i>PDL</i>	Post-Decharge Lointaine
<i>PE</i>	PolyEthylene
<i>HDPE</i>	PolyEthylène Haute Densité

Lettres grecques

ΔP	Perte de pression (torr)
ΔP^*	Perte de pression normalisée (-)
ΔP^{th}	Perte de pression théorique (torr)
$\Delta P^{mesurée}$	Perte de pression mesurée (torr)
ε_{mf}	Degré de vide au minimum de fluidisation (-)
Φ_s	Facteur de forme (-)
λ	Libre parcours moyen d'une particule (m)
μ_g	Viscosité du gaz (Pa.s)
η	Viscosité dynamique de liquide (Pa.s)
γ_L	Tension superficielle du liquide (N/m ²)
P	Pression (Pa)
ρ_g	Masse volumique du gaz (kg/m ³)
ρ_p	Masse volumique des particules (kg/m ³)
ρ_a	Masse volumique des agglomérats (kg/m ³)
$\rho_{tassée}$	Masse volumique tassée (kg/m ³)
$\rho_{aérée}$	Masse volumique aérée (kg/m ³)
σ	Diamètre de l'atome (m)
θ	Angle de contact solide liquide (°)

Introduction

INTRODUCTION GENERALE

Les poudres représentent environ aujourd'hui 75% des matières premières et 50% des produits finis de l'industrie. Le traitement de la matière granulaire dans le monde correspond à 10% des moyens énergétiques de la planète. Les poudres sont de plus en plus utilisées comme matériaux de base pour de nombreuses industries (bâtiment, chimie, cosmétique, pharmacie, agro-alimentaire, biotechnologies, peinture, ...). Bien souvent, l'intérêt applicatif des poudres trouve son origine dans leur rapport surface sur volume très élevé. En conséquence, les procédés qui permettent de modifier l'état de surface des poudres présentent un enjeu économique très fort. Parmi les propriétés de surface recherchées, on trouve la dureté, la mouillabilité, l'adhésion, l'activité catalytique, la protection contre la corrosion ou le vieillissement, la biocompatibilité, ...

Les procédés de modification de la surface des poudres actuels regroupent l'imprégnation liquide souvent suivie d'une étape de calcination, l'enrobage à partir d'une phase liquide, le co-broyage, la granulation, les traitements thermiques, l'oxydation, la réduction, ... et de façon un peu plus exotique la CVD (Chemical Vapor Deposition) thermique et les procédés assistés par plasma froid. Ces derniers sont le plus souvent couplés à l'utilisation d'un lit de poudres fluidisé, circulant ou encore agité mécaniquement.

L'assistance des plasmas froids est tout particulièrement appropriée pour le traitement de poudres thermosensibles car elle permet de travailler à des températures assez peu élevées, souvent proches de l'ambiante. A la différence des procédés en voie humide, les procédés assistés par plasma sont moins polluants, car ils ne nécessitent pas l'utilisation de solvants aqueux ou organiques et les gaz utilisés sont d'une part bien souvent eux-mêmes inoffensifs et d'autre part utilisés avec des rendements élevés.

Comme par ailleurs, les lits fluidisés constituent le meilleur moyen pour mettre en contact une phase gazeuse avec des poudres, nous nous sommes intéressés dans cette thèse au couplage de ces deux techniques en vue de la modification de l'état de surface de poudres micrométriques. Comme nous le verrons dans le chapitre 1, la littérature sur cette thématique n'est pas vierge.

Cependant, du chemin reste encore à parcourir avant d'obtenir un procédé assisté par plasma permettant de traiter des poudres notamment en grande quantité. Un des objectifs de cette thèse a justement été de dépasser les quelques grammes de poudres habituellement traitées. De plus, bien souvent, ce sont les modifications des propriétés de surface qui sont étudiées, sans qu'il y ait de véritables études du procédé vu sous l'angle du plasma. Dans cette étude, nous avons essayé de comprendre les phénomènes liés au plasma notamment dans le chapitre III. Cette volonté d'avoir une expertise double entre les procédés en lit fluidisé et ceux assistés par plasma froid s'est traduite dans les faits par une collaboration entre l'équipe CVD du Laboratoire de Génie Chimique de Toulouse (LGC) et l'équipe Matériaux et Procédés Plasma (MPP) Laboratoire PLASmas et Conversion d'Énergie (LAPLACE). C'est dans le cadre de cette collaboration que s'est déroulée cette thèse qui est la première sur cette thématique à Toulouse.

Dans ce contexte de naissance, nous avons choisi de traiter des poudres de Polyéthylène Haute Densité (PEHD). Rien d'innovant ici car le traitement en lit fluidisé (ou autre) sous assistance d'un plasma de ce type de produits est certainement le plus décrit dans la littérature. Cependant, ceci nous a placé, de fait, dans un environnement nous permettant d'analyser et de comparer nos résultats avec ceux d'autres équipes, ce qui pour un procédé en début de développement, nous a semblé plus favorable. De plus, la qualité de nos traitements ou dépôts a pu être évaluée assez simplement en tous cas dans une certaine mesure. En effet, le PEHD a un fort caractère hydrophobe et nous avons donc validé la qualité de notre procédé en regard de cette caractéristique assez facilement mesurable. Mais, tant dans notre démarche de compréhension du plasma que du point de vue de notre volonté d'effectuer un dépôt à partir de silane, SiH_4 précurseur peu utilisé, ainsi que dans la quantité de poudres traitée à chaque expérience, nous sommes sortis des sentiers battus.

Afin d'éviter un échauffement trop important propre à la présence de poudres au sein même d'un plasma, nous avons choisi de travailler dans une post-décharge d'azote. En conséquence, dans notre procédé, nous ne pouvons pas vraiment parler d'une assistance par plasma, mais plutôt d'une assistance par post-décharge.

En résumé, l'objectif principal de nos travaux est d'améliorer la mouillabilité d'une poudre de polyéthylène en lit fluidisé assisté par une post-décharge d'azote. Ce travail comprend deux phases : i) une de traitement de la poudre par la post-décharge d'azote seule éventuellement avec un apport d'oxygène ii) l'autre de dépôt sur les poudres à partir de silane. Mais au-delà

de cette étude, il faut également voir dans ce travail de thèse une étude de faisabilité du procédé qui pourrait être éventuellement transféré vers d'autres applications.

Le présent mémoire comporte quatre chapitres.

Le premier chapitre présente une synthèse bibliographique des concepts fondamentaux indispensables à l'interprétation et à l'analyse de nos résultats, ainsi qu'à la contextualisation de ce travail. Les notions de base concernant la fluidisation et la post-décharge d'azote y seront donc données. De plus, une présentation des travaux de la littérature se rapportant aux traitements de poudre assistés par plasma froid est également proposée.

Les moyens expérimentaux mis en œuvre pour la réalisation de nos travaux sont ensuite présentés dans un deuxième chapitre. Le dispositif expérimental qui a été utilisé lors de cette thèse y est décrit ainsi que les outils de mesure qui lui sont associés. Nous détaillons également les protocoles opératoires suivis. Nous présenterons enfin l'ensemble des méthodes de caractérisation des poudres employées ainsi que la spectroscopie d'émission optique qui a servi à caractériser la post-décharge.

Dans le troisième chapitre, nous nous intéresserons de plus près à la source d'espèces actives de notre procédé, à savoir la post-décharge d'azote. Cette analyse a été effectuée essentiellement par spectroscopie d'émission optique. Nous verrons comment cette technique nous a permis non seulement de réaliser des études sur l'influence des différents paramètres opératoires sur la post-décharge mais aussi de mettre en avant certains aspects non attendus du procédé. De plus, ce sont ces analyses qui nous ont poussé à modifier de manière assez sensible les conditions opératoires entre la première phase de cette thèse et la seconde. Notamment, le choix du type du support du lit fluidisé est discuté à la lumière de nos résultats.

Les résultats des expériences de traitement en termes de caractérisation des poudres sont analysés dans le quatrième et dernier chapitre. Dans une première partie de ce chapitre sont proposées les études liées au traitement de surface sans dépôt des poudres (première phase de la thèse) et dans une seconde partie celles liées aux dépôts sur les poudres (seconde phase de la thèse). Pour comprendre autant que faire se peut les mécanismes physico-chimiques mis en jeu lors des manipulations, nous avons mené des études paramétriques. Dans le cas du dépôt, ceci nous a notamment conduit à proposer un modèle de croissance des "couches" déposées.

Enfin, nous terminons ce manuscrit par les conclusions de nos travaux ainsi que par les perspectives.

Chapitre I : Etude bibliographique

Chapitre I. Etude bibliographique

I. Introduction

Le plasma froid constitue probablement l'une des technologies les plus utilisées dans le traitement de surface des polymères, en raison de sa faible température (*Oiseth, 2002*). Selon les applications visées, plusieurs types de gaz peuvent être utilisés tels que : l'oxygène, l'azote, l'argon, le dioxyde de carbone et le fluor.

L'objectif principal de nos travaux est d'améliorer la mouillabilité d'une poudre de polyéthylène en lit fluidisé assisté par une post-décharge d'azote.

Nous présenterons dans ce chapitre, en premier lieu, des généralités sur la fluidisation et la post-décharge d'azote. Ensuite, nous citerons les domaines d'application des poudres traitées par plasma froid. Puis, nous décrirons la majorité des réacteurs utilisés pour le traitement de surface couplés au plasma froid. Dans la partie 8, nous détaillerons le procédé lit fluidisé assisté par une post-décharge. Nous nous intéresserons aussi aux interactions plasma/lit fluidisé et nous terminerons ce chapitre par la description des propriétés et utilisations du polyéthylène.

II. Généralités sur la fluidisation

La technique de fluidisation consiste à mettre en circulation un fluide à travers une couche de particules solides, avec une vitesse suffisante pour mettre en suspension chaque grain. L'expérience montre que la fluidisation par des gaz conduit à la formation de bulles dans le lit de particules ; celui-ci apparaît comme un liquide en ébullition (*Laguérie, 1993*)

Un lit fluidisé offre une grande surface d'échange entre le gaz et le solide, une grande intensité des transferts thermiques entre le gaz et les particules, et entre le lit fluidisé et la paroi du réacteur, ce qui conduit à une excellente homogénéité des températures dans la couche et facilite le contrôle de cette température par apport ou retrait de chaleur (*Leva (1959), Kunii et Levenspiel (1962) et Laguérie (1993)*). De plus, les vitesses de transfert de matière entre le gaz et les solides sont élevées (*Yates, 1983*). Le comportement des solides en état fluidisé offre la possibilité d'effectuer des opérations en mode continu et de recycler des poudres ou des gaz ; ces caractéristiques constituent des avantages importants pour les applications industrielles (*Rodriguez Ruvalcaba, 1997*).

Par ailleurs, l'extrapolation de la fluidisation de l'échelle du laboratoire à l'échelle industrielle est aisée.

La fluidisation présente aussi des inconvénients ; notamment la présence de bulles dans le lit tend à réduire l'efficacité du contact gaz-solide. Ce désavantage peut conduire, dans le cas de réactions chimiques hétérogènes, à une baisse de la conversion, par rapport à celles qui pourraient être obtenues dans un lit fixe pour des conditions identiques.

II.1. Les régimes de fluidisation et le diagramme de perte de charge

La fluidisation est un phénomène intermédiaire entre l'état fixe et le transport, elle se produit dans une gamme de vitesses comprises entre la vitesse au minimum de fluidisation (U_{mf}) et la vitesse terminale de chute (U_t) des particules. Le mode usuel de mise en évidence d'un état fluidisé est la mesure de la perte de charge ΔP subie par le gaz à la traversée du lit en fonction de la vitesse du gaz. Cette courbe est appelée diagramme de perte de charge. Une représentation est donnée sur la Figure I-1, associée aux divers régimes de fluidisation correspondants. Tant que la vitesse superficielle du gaz U est inférieure à U_{mf} , le lit est fixe, la masse de solide conserve son aspect compact. En traversant la couche poreuse, l'air subit une perte de charge ΔP proportionnelle à U , liée principalement aux frottements avec la surface des grains (*Laguérie, 1993*).

A la vitesse minimale de fluidisation U_{mf} , les particules bougent légèrement et se mettent en suspension. Le lit reste homogène et aucune bulle n'apparaît. Comme illustré sur la Figure I-1, la pression différentielle reste constante dans la plage des vitesses comprises entre U_{mf} et U_t . Ce phénomène est dû au fait que la pression nécessaire pour maintenir le lit fluidisé en suspension correspond au poids de la poudre par unité de surface du lit. Il s'agit du "plateau de fluidisation" (*Kunii and Levenspiel, 1991*).

A une vitesse légèrement supérieure à U_{mf} , correspondant à la vitesse minimale de bullage (U_{mb}), des bulles apparaissent. En augmentant la vitesse du gaz sur une plage opératoire relativement large, le lit reste fluidisé. Les fluctuations de pression sont assez régulières et modérées. Ce régime de fonctionnement est appelé fluidisation bouillonnante et correspond à celui qui est le plus approprié en fluidisation gaz- solide.

Le phénomène de pistonage peut rapidement se substituer à la fluidisation bouillonnante lorsque la taille des bulles est du même ordre de grandeur que celle du lit. Ce phénomène est observé au-delà de la vitesse minimale de pistonage U_{mp} , pour les lits de petits diamètres. L'écoulement sous forme de bouchons fluidisés est accompagné par de fortes fluctuations de la perte de pression (*Kunii and Levenspiel, 1991*).

Au fur et à mesure que la vitesse de fluidisation augmente, la taille et le nombre des bulles croissent progressivement et l'agitation de la suspension devient de plus en plus violente. On appelle ce régime la fluidisation turbulente, la vitesse du gaz est devenue supérieure à la vitesse minimale de turbulence U_{tu} .

Quand la vitesse terminale de chute des particules (U_t) est dépassée, le solide est entraîné par le courant gazeux. Pour empêcher la vidange du lit, les particules sont récupérées dans des dispositifs de séparation, un nouveau régime de fluidisation s'établit appelé lit transporté ou lit circulant, à partir duquel la pression différentielle diminue à cause d'une ségrégation forte dans le système (*Kunii and Levenspiel, 1991*).

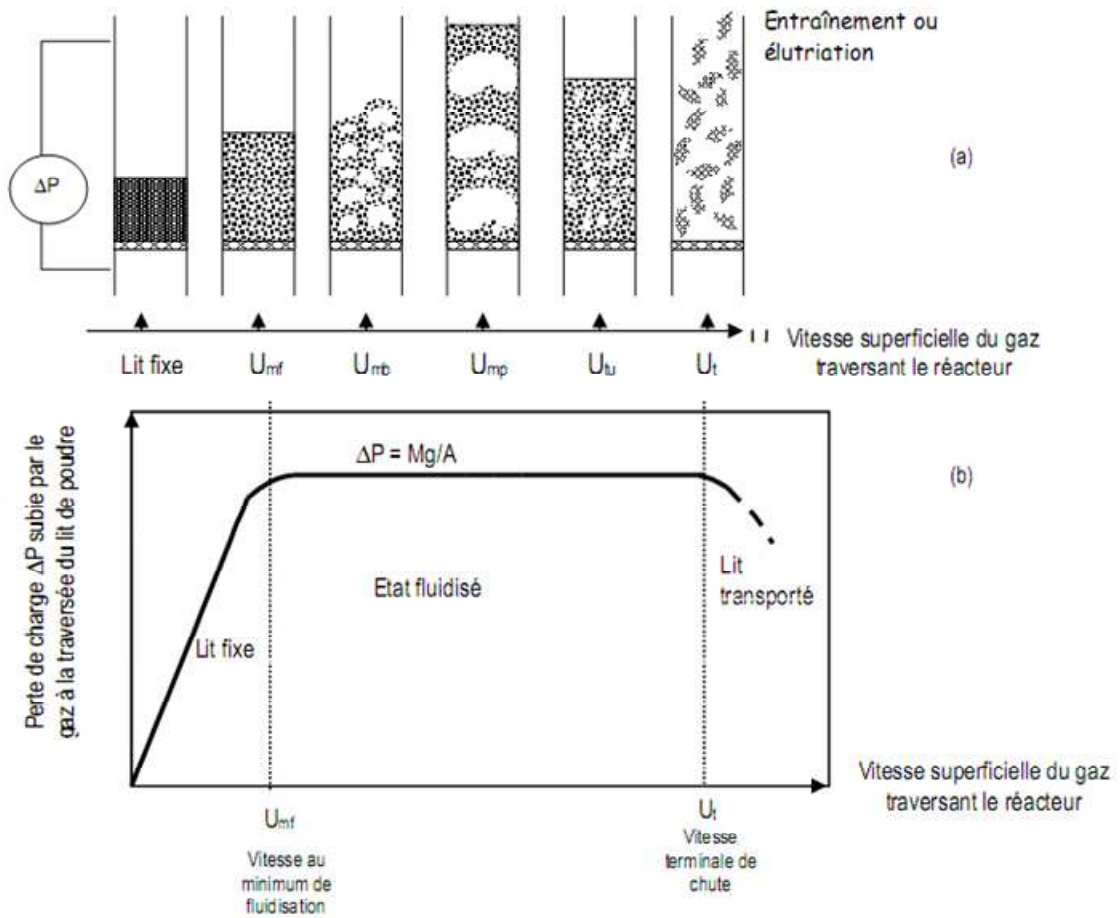


Figure I-1: (a) Régimes de fluidisation et (b) diagramme de perte de charge d'un lit fluidisé établi à vitesse de gaz décroissante (Shakourzadeh et Kunii, 1992).

II.2. Aptitude à la fluidisation d'une poudre

L'aptitude des poudres à être fluidisées varie de manière importante suivant le système gaz – solide considéré. Ce sont principalement les caractéristiques des particules qui influent sur la qualité de la fluidisation, en particulier leur taille et leur densité. A partir de ces caractéristiques, Geldart (Geldart, 1973) a proposé une classification des poudres qui permet d'appréhender leur comportement dans un lit fluidisé (Figure I-2). Il a ainsi pu différencier quatre groupes distincts :

Le groupe A concerne les poudres fines (20 à 150 μm) et légères (moins de 1500 kg/m^3) pour lesquelles la vitesse minimale de bullage est toujours supérieure à la vitesse au minimum de fluidisation. Entre U_{mf} et U_{mb} , la fluidisation est de type particulaire avec une forte expansion par rapport à l'état fixe et parfois une légère tendance à la formation de canaux préférentiels. Au-delà de U_{mb} , de petites bulles apparaissent. La fluidisation de ces particules est aisée. Lorsque l'on arrête l'alimentation en gaz, la défluidisation est lente.

Le groupe B regroupe des particules dont la taille moyenne est en général comprise entre 80 et 800 μm et la masse volumique entre 1500 et 4000 kg/m^3 . Le bullage apparaît dès la mise en fluidisation ($U_{mf}=U_{mb}$) et les risques de renardage (passage préférentiel) sont faibles. La fluidisation est facile et la défluidisation est rapide.

Le groupe C rassemble les poudres très fines ($< 30 \mu\text{m}$), et très cohésives dont les meilleurs exemples sont la farine ou le talc. Ces poudres sont difficiles à fluidiser du fait de l'existence d'importantes forces interparticules, spécialement de type *Van der Waals*. Des phénomènes de renardage, de pistonnage voire d'agglomération de la poudre se produisent dans ces lits.

La frontière entre les groupes A et C n'est pas bien définie, elle dépend notamment de l'humidité du gaz et de la résistivité et de la permittivité relative des particules.

Le groupe D concerne des poudres denses et de fort diamètre ($>800 \mu\text{m}$). Leur mise en fluidisation se fait en général dans des lits à jet, c'est-à-dire des lits fluidisés sans grille distributrice.

En plus des caractéristiques des particules, d'autres paramètres, notamment la géométrie de la colonne de fluidisation et le mode de distribution du débit gazeux influent sur la qualité de fluidisation (*Kunii et Levenspiel, 1991*).

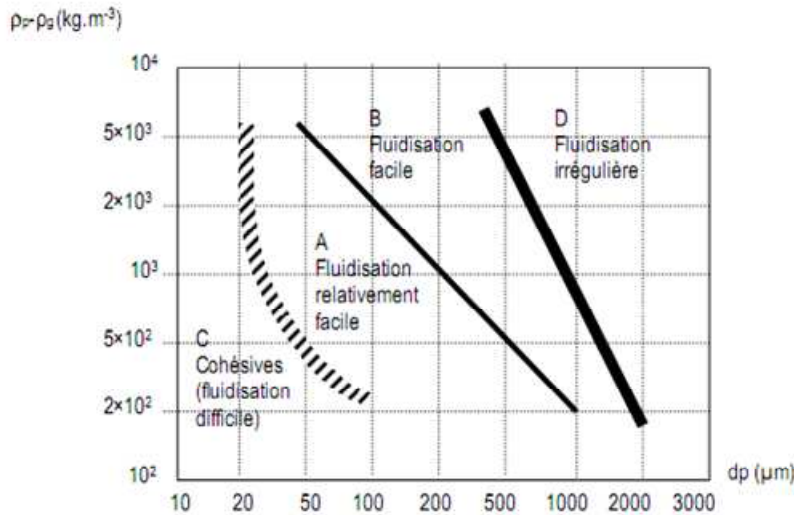


Figure I-2 : Classification de Geldart (Geldart, 1973).

II.3. Vitesse minimale de fluidisation

Pour les faibles débits, le lit est fixe et subit une perte de charge, ΔP , quasi proportionnelle à la vitesse du gaz, u_g , comme le suggère Ergun (Ergun, 1952) :

$$\frac{\Delta P}{H_0} = 150 \frac{(1 - \epsilon_0)^2}{\epsilon_0^3} \frac{\mu_g u_g}{(\Phi_s d_p)^2} + 1,75 \frac{(1 - \epsilon_0)}{\epsilon_0^3} \frac{\rho_g u_g^2}{\Phi_s d_p} \quad (\text{Équation I-1})$$

Avec :

H_0 (m) est la hauteur d'un lit fixe de particules,

d_p (m) est le diamètre de Sauter des particules,

μ_g (Pa.s) est la viscosité du gaz,

ϵ_0 est le degré de vide d'un lit de particules fixes,

ρ_g (kg/m^3) est la masse volumique du gaz.

La sphéricité Φ_s rend compte de la forme des particules, elle est définie par :

$$\Phi_s = \left(\frac{S_{\text{sphère}}}{S_{\text{particule}}} \right)_{\text{de même volume}} \quad (\text{Équation I-2})$$

Pour les poudres bien fluidisables, le phénomène de fluidisation se traduit par une égalité des forces de pesanteur et des forces de trainée. Au minimum de fluidisation ($U_g=U_{mf}$), on obtient l'expression suivante (*Kunii et Levenspiel, 1991*) :

$$\frac{\Delta P}{H_{mf}} = (1 - \varepsilon_{mf}) (\rho_p - \rho_g) g \quad (\text{Équation I-3})$$

Où ρ_p (kg/m³) est la masse volumique des particules,

Et g (m/s²) est l'accélération due à la pesanteur.

Pour $U_g=U_{mf}$, on a également $H_0=H_{mf}$ et donc la combinaison des équations I-1 et I-3 permet d'obtenir U_{mf} :

$$\frac{1,75}{\varepsilon_{mf}^3 \phi_s} \left(\frac{d_p u_{mf} \rho_g}{\mu_g} \right)^2 + \frac{150(1 - \varepsilon_{mf})}{\varepsilon_{mf}^3 \phi_s^2} \left(\frac{d_p u_{mf} \rho_g}{\mu_g} \right) = \frac{d_p^3 \rho_g (\rho_p - \rho_g) g}{\mu_g^2} \quad (\text{Équation I-4})$$

Cette équation peut s'écrire sous la forme :

$$K_1 \cdot \text{Re}_{p,mf}^2 + K_2 \cdot \text{Re}_{p,mf} = Ar \quad (\text{Équation I-5})$$

$$\text{Où : } K_1 = \frac{1,75}{\varepsilon_{mf}^3 \phi_s} \quad \text{et} \quad K_2 = \frac{150(1 - \varepsilon_{mf})}{\varepsilon_{mf}^3 \phi_s^2} \quad (\text{Équation I-6})$$

Ar est le nombre d'Archimède défini par :

$$Ar = \frac{d_p^3 \rho_g (\rho_p - \rho_g) g}{\mu_g^2} \quad (\text{Équation I-7})$$

Re_p est le nombre de Reynolds particulaire, défini par :

$$\text{Re}_p = \frac{\rho_g u_g d_p}{\mu_g} \quad (\text{Équation I-8})$$

L'équation (4) ne peut pas être utilisée si ε_{mf} et ϕ_s ne sont pas connus. On utilise alors l'expression (5) en considérant K_1 et K_2 constants. Plusieurs auteurs ont proposé des valeurs pour ces constantes, pour les poudres des groupes A et B, dont *Wen et Yu* (*Wen et Yu, 1966*) :

$$\frac{K_2}{2K_1} = 33,7 \text{ et } \frac{1}{2K_1} = 0,0408 \quad (\text{Équation I-9})$$

L'équation I-5 permet d'approximer U_{mf} avec une précision relative d'environ $\pm 30\%$ et ce pour un large intervalle ($Re=0,001$ à 4000). (Wen and Yu, 1966).

Dans le cas où ε_{mf} et Φ_s sont connus, l'utilisation de l'équation I-4 est plus appropriée pour estimer U_{mf} .

II.4. Vitesse terminale de chute

La vitesse limite du gaz à partir de laquelle le solide est entièrement entraîné dans le courant gazeux est approximativement égale à la vitesse de chute libre, U_t , pour des particules sphériques de diamètre moyen d_p . Cette vitesse peut être exprimée à partir de la relation suivante (Laguérie, 1993) :

$$U_t = \left[\frac{4gd_p(\rho_p - \rho_g)}{3\rho_g C_d} \right]^{1/2} \quad (\text{Équation I-10})$$

Avec C_d coefficient de traînée

Cette relation peut encore se mettre sous la forme adimensionnelle suivante :

$$C_d \text{Re}_p^2 = \frac{4}{3} Ga \quad (\text{Équation I-11})$$

Où Ga est le nombre de Galilée de la particule tel que :

$$Ga = \frac{d_p^3 \rho_g (\rho_p - \rho_g) g}{\mu_g^2} \quad (\text{Équation I-12})$$

$$\text{Et } \text{Re} = \frac{\rho_g U d_p}{\mu_g} \quad (\text{Équation I-13})$$

Pour des particules, C_d peut être déterminé à partir des relations suivantes :

- Pour $\text{Re}_p < 0,4$:

$$C_d = \frac{24}{\text{Re}_p} \quad \text{alors} \quad U_t = \frac{d_p^2 (\rho_p - \rho_g) g}{18\mu_g} \quad (\text{Équation I-14})$$

- Pour $0,4 < \text{Re}_p < 500$:

$$C_d = \frac{10}{\sqrt{\text{Re}_p}} \quad \text{alors} \quad U_t = \left[1,78 \times 10^{-2} \frac{d_p^3 (\rho_p - \rho_g)^2 g^2}{\rho_g \mu_g} \right]^{1/3} \quad (\text{Équation I-15})$$

- Pour $500 < \text{Re}_p < 200000$:

$$C_d = 0,43 \quad \text{alors} \quad U_t = \left[3,1 \frac{d_p (\rho_p - \rho_g) g}{\rho_g} \right]^{1/2} \quad (\text{Équation I-16})$$

II.5. Fluidisation sous pression réduite

La fluidisation gaz-solide sous pression réduite a fait l'objet de peu d'études, et par conséquent reste mal connue. Cependant, de nouvelles applications de la fluidisation sont en cours de développement dans les laboratoires pour lesquelles le travail sous vide pourrait procurer de grands avantages.

Le procédé que nous avons utilisé pour modifier les propriétés de surface des poudres a nécessité de travailler sous des pressions réduites. L'intérêt de travailler sous pression réduite est détaillé dans le chapitre III.

La quasi-totalité des auteurs s'accorde à affirmer que la vitesse minimale de fluidisation augmente quand la pression opératoire diminue, surtout si celle-ci est inférieure à 10kPa (76Torr). *Kusakabe et al (Kusakabe, 1989) et Llop et al (Llop, 1996)* ont constaté que plus les particules sont denses, plus l'influence de la pression sur la vitesse au minimum de fluidisation est importante.

Germain et Claudel (Germain, 1976) ont enregistré une perte de charge expérimentale inférieure à la perte de charge théorique pour un débit légèrement supérieur au débit minimum de fluidisation, lié à la coexistence d'une partie de lit fixe et d'une autre fluidisée observée lors des expériences.

Kusakabe et al (Kusakabe, 1989) ont observé une mise en fluidisation progressive de la couche à basse pression traduite par l'apparition d'un front de fluidisation au sommet du lit, qui se déplace vers le bas lorsque le débit augmente. Selon ces auteurs, la variation de débit entre le début de la mise en fluidisation au sommet du lit et la fluidisation complète, est

d'autant plus marquée que la pression opératoire est faible, et la hauteur de la couche importante. Dans ces conditions là, tout comme *Kusakabe et al* (*Kusakabe, 1989*), *Wraith et Harris* (*Wraith, 1992*) ont observé, sur le diagramme de perte de charge, une zone arrondie entre la partie linéaire correspondant à la couche fixe et le palier à perte de charge fixe ; en conséquence, les valeurs des vitesses minimales de fluidisation deviennent imprécises. Une plage de mise en fluidisation doit alors être considérée, incluant une vitesse minimale de fluidisation commençante et une autre finissante. De plus, la pression réduite tend à augmenter l'élutriation des particules et à diminuer le contact gaz-poudres en favorisant le régime de pistonnage (*Rodriguez Ruvlcaba, 1997*).

Signalons enfin que, dans le cas de couches peu épaisses, telles que celles étudiées par *Llop et al* (*Llop, 1996*) et *Rodriguez Ruvlcaba et al* (*Rodriguez Ruvlcaba, 1997*), tous ces auteurs n'ont pas observé une modification, à l'œil nu, de la qualité de fluidisation à basse pression. Ils s'accordent à affirmer que le comportement du lit à pression réduite est similaire à celui existant à pression atmosphérique.

II.5.1. Ecoulement d'un gaz sous vide

L'écoulement d'un gaz à pression atmosphérique et sous vide à travers un tube capillaire ou un milieu poreux peut être de trois types : soit visqueux ou continu (presque toujours laminaire), soit moléculaire ou discontinu, soit intermédiaire entre visqueux et moléculaire. Quand un système est mis sous vide, à partir de la pression atmosphérique, le gaz passe successivement par ces trois états (*Roth, 1982*). La nature du régime peut être déterminée par le calcul du nombre de *Knudsen*, correspondant au ratio entre le libre parcours moyen des molécules et une dimension caractéristique du système (*Dushman (1962) et Roth (1982)*). Dans le cas d'un lit fluidisé, cette dimension caractéristique est prise égale au diamètre moyen des particules. Si le nombre de *Knudsen* est supérieur à 10, l'écoulement est de type discontinu : le libre parcours moyen est largement supérieur à la dimension caractéristique, et de ce fait, le nombre de chocs molécules-molécules devient inférieur au nombre de chocs molécules-surfaces solides ; dans ce cas, le concept des viscosités ne s'applique plus. Si le nombre de *Knudsen* est inférieur à 0,01, l'écoulement est de type visqueux : ce sont les chocs molécules-molécules qui prédominent (*Ruvalcaba, 1999*). Le schéma de la Figure I-3 précise les valeurs de transition entre régimes.

Le nombre de Knudsen s'écrit sous la forme suivante :

$$Kn = \frac{\lambda}{d_p} \quad (\text{Équation I-17})$$

$$\text{Avec } \lambda = \frac{1}{\Pi\sqrt{2}\sigma^2} \frac{k_B T}{P} \quad (\text{Équation I-18})$$

λ (m) est le libre parcours moyen d'une molécule,

σ (m) pour l'azote est égale à $3,68\text{\AA}$,

k_B ($1,380 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$) est la constante de *Boltzmann*,

P (Pa) est la pression,

T (K) est la température.

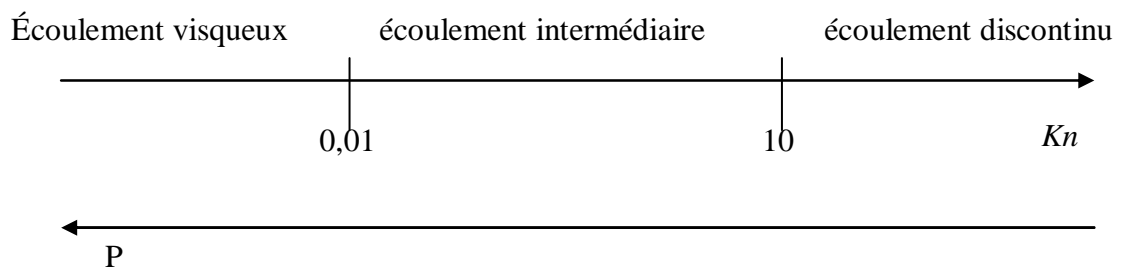


Figure I-3 : Régimes d'écoulement en fonction du nombre de Knudsen.

II.5.2. Vitesse minimale de fluidisation sous vide

Llopp et al (Llop, 1996) ont développé une équation pour estimer la vitesse minimale de fluidisation. D'abord, ces auteurs ont estimé que l'écoulement d'un gaz en lit fluidisé peut être représenté par l'addition des deux termes correspondant aux régimes d'écoulement continu et moléculaire. Ils considèrent l'écoulement à travers un ensemble de canaux interstitiels et prennent en considération le facteur de forme des particules. Ils établissent une équation qui tient compte des écoulements visqueux et moléculaire, de transition et même du

régime turbulent pour deux types de particules, sphériques et de forme irrégulière, dans une gamme de pression allant du vide jusqu'à des pressions très élevées.

Ils parviennent après leur traitement à deux expressions, pour deux types de particules, sphériques et irrégulières.

Pour les particules proches de la sphère ($\Phi_s > 0,8$) :

$$Re_{mf} = \left[\left(\frac{0,909}{Kn_p + 0,0309} \right)^2 + 0,0357Ar \right]^{0,5} - \left(\frac{0,909}{Kn_p + 0,0309} \right) \quad (\text{Équation I-19})$$

Pour les particules non sphériques ($0,5 < \Phi \leq 0,8$) :

$$Re_{mf} = \left[\left(\frac{1,9}{Kn_p + 0,0492} \right)^2 + 0,0571Ar \right]^{0,5} - \left(\frac{1,9}{Kn_p + 0,0492} \right) \quad (\text{Équation I-20})$$

où

$$Re_{mf} = \frac{\rho_g U_{mf} d_p}{\mu_g}, \quad Ar = d_p^3 \frac{g}{\mu_g^2} (\rho_p - \rho_g) \rho_g$$

Φ est le facteur de sphéricité des particules.

Llopp et al (Llop, 1996) ont observé qu'il existe un bon accord entre leurs résultats expérimentaux et les prédictions théoriques correspondantes.

II.6. Contraintes liées au couplage de la fluidisation avec un procédé plasma

Tout d'abord, les débits gazeux à l'entrée du réacteur doivent obligatoirement correspondre à des vitesses superficielles supérieures à U_{mf} et inférieures à U_t . Ensuite, les procédés de CVD ou de PECVD conventionnels opèrent souvent sous pression réduite soit pour exalter les phénomènes de transport diffusifs, soit pour que le plasma puisse être allumé. Et, si la poudre à traiter est poreuse et que le dépôt doit être réalisé à l'intérieur des pores, le fait d'abaisser la pression totale peut permettre une meilleure pénétration des réactifs dans les mésopores. A l'opposé, les réacteurs à lit fluidisé conventionnels utilisés en chimie lourde ou en pétrochimie opèrent à pression atmosphérique ou parfois en surpression, puisque les transferts thermiques et de matière sont assurés par le brassage intense de la poudre par le gaz et sont donc essentiellement convectifs. Pour les faibles pressions, comme déjà expliqué, le lit entre en fluidisation de façon progressive par le haut, et une plage de mise en fluidisation doit alors

être considérée, incluant une vitesse minimale de fluidisation commençante et une autre finissante. De plus, rappelons que la pression réduite accroît ces vitesses minimales d'entrée en fluidisation ainsi que l'élutriation (l'envol) des particules, et diminue le contact gaz-poudres en favorisant l'apparition du régime de pistonage. Un compromis doit donc être trouvé entre le comportement hydrodynamique du lit et les caractéristiques du plasma ou du dépôt visées (*Caquineau et Caussat, 2008*).

Le choix et le positionnement du distributeur constituent un point critique dans la mise au point de notre procédé. Le risque d'extinction du plasma (*Sarrette, 2006*) dans le cas des distributeurs en acier est important, ainsi que celui de faire fondre les distributeurs en plastique à cause de l'augmentation de la température.

Enfin, une autre spécificité du couplage d'un procédé de dépôt par voie gazeuse avec un lit fluidisé concerne le risque de prise en masse du lit du fait du dépôt. Cette agglomération survient lorsque la vitesse de dépôt est élevée et/ou si la qualité de la fluidisation, c'est-à-dire l'intensité du brassage des poudres par le gaz, est faible. En effet, certains dépôts tendent à accroître la cohésivité inter-particules, probablement du fait de l'existence de liaisons pendantes très réactives créées à la surface des poudres, qui tendent à agir comme une glue. Cette élévation de la cohésivité des poudres liée au dépôt a été mise en évidence dans le cas du dépôt de silicium à partir de silane SiH_4 en CVD thermique (*Cadoret (2006)* ; *Tejero-Espeleta (2004)* ; *Caussat (1994)*) par le suivi des profils thermiques et de perte de charge dans le lit. Lorsque des particules s'agglomèrent de façon importante dans le lit, on dit que le lit se défluidise ; l'isothermicité de la couche est perdue, et la perte de charge subie par le gaz à la traversée du lit n'est plus égale à la perte de charge théorique. Tant que les forces de cohésion liées au dépôt sont inférieures aux forces de désintégration liées au mouvement des poudres, les agglomérats formés sont éphémères et les perturbations thermiques et de pression différentielles sont réversibles : elles disparaissent à l'arrêt de l'injection du réactif. En revanche, si le rapport de forces s'inverse, la prise en masse est irréversible et nécessite un arrêt immédiat du dépôt (*Caquineau et Caussat, 2008*).

III. La post-décharge d'azote

Les caractéristiques physico-chimiques d'une décharge et d'une post décharge d'azote en écoulement sont fortement non homogènes. Les principales zones mises en évidence dans un plasma d'azote en écoulement sont: la zone de décharge, la zone d'ionisation secondaire, la zone intermédiaire et la zone de post décharge lointaine. Ces trois dernières constituent la post décharge. La Figure I-4 présente les différentes zones énumérées.

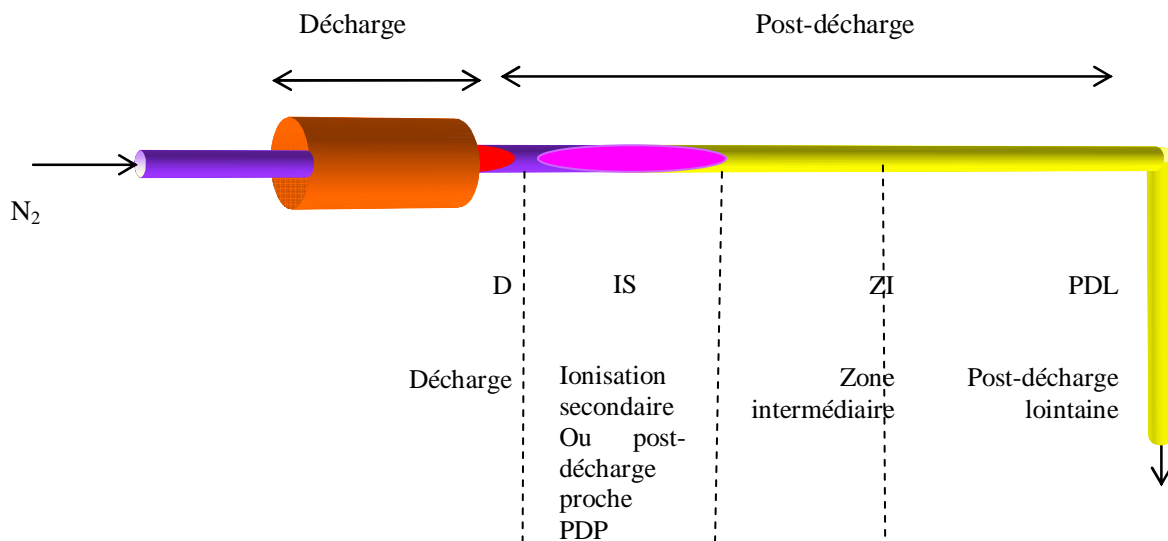


Figure I-4 : Différentes zones caractéristiques d'un plasma en écoulement (Supiot, 1995)

III.1. Zone de décharge

Ce type de plasma appartient à la catégorie des plasmas hautes fréquences, c'est-à-dire entretenus par un champ électrique alternatif rapide. Le domaine des hautes fréquences comprend les fréquences radio (de 1 à 300 MHz) et les fréquences micro-ondes (de 0,3 à 300GHz). Le champ électrique haute fréquence E transmet l'énergie aux particules chargées par l'intermédiaire de la force $F = qE$ où q est la charge de la particule. Au cours du temps, la particule acquiert dans ce champ une vitesse v inversement proportionnelle à sa masse m :

$$V = \frac{(qE)t}{(m)} \quad (\text{Équation I-21})$$

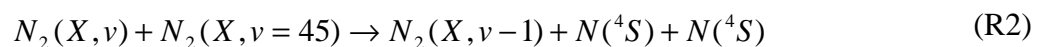
La masse des ions étant élevée et le champ électrique à haute fréquence, la force électrique n'a pas le temps de mettre en mouvement les ions avant que le champ ne change de direction. Elle agit donc essentiellement sur les électrons légers et le plasma est créé par la redistribution de l'énergie cinétique des électrons vers les autres particules du gaz au cours des collisions. La basse pression induisant un faible nombre de collisions, la thermalisation avec les particules lourdes ne s'effectue pas et on obtient un plasma hors ET.

La décharge est une zone de très forte luminosité dans laquelle un plasma est créé et entretenu. Ce plasma est caractérisé par des températures de l'ordre de 1000K du gaz et des concentrations très élevées d'espèces excitées. Les processus se produisant dans la zone de décharge sont extrêmement nombreux. Cette zone est avant tout un endroit où l'on assiste à une large variété de mécanismes d'ionisation de l'azote (*Guerra ,2004*). Ces processus ne sont pas décrits dans ce chapitre, mais nous pouvons trouver une description schématique de ceux-ci dans l'article de *Guerra et al. (Guerra ,2004)*. Par contre nous allons nous intéresser à la production de l'azote atomique et en particulier à l'espèce N (⁴S). La production de l'azote atomique se fait selon deux mécanismes majeurs (*Tatarova, 1999*) faisant intervenir les 46 niveaux vibrationnels stables de l'état fondamental $X^1\Sigma_g^+$ de N₂ :

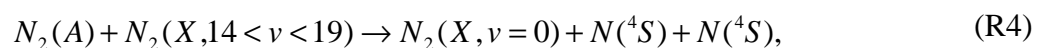
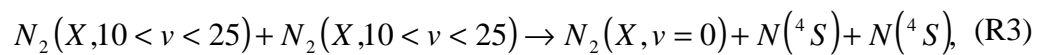
La dissociation par impact électronique



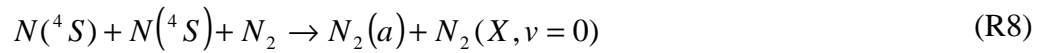
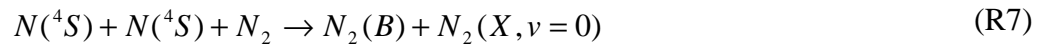
Le transfert d'énergie vibrationnelle :



Et des processus plus minoritaires :



D'autre part, la perte en atomes d'azote atomique se fait selon les réactions suivantes :



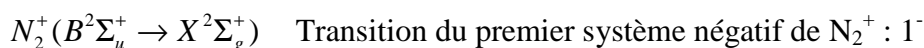
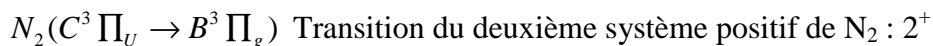
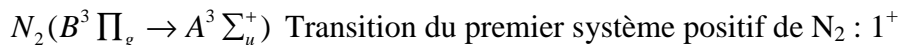
III.2. La post-décharge

La post-décharge regroupe trois zones : la post-décharge lointaine, la zone intermédiaire et la post-décharge proche. Nos traitements de surface s'effectueront dans la post décharge lointaine. La post-décharge sera plus détaillée au chapitre 3.

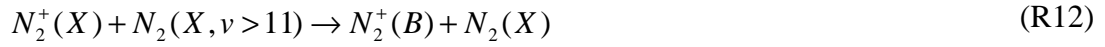
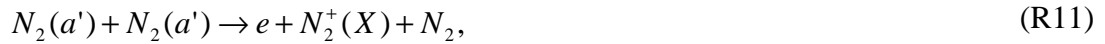
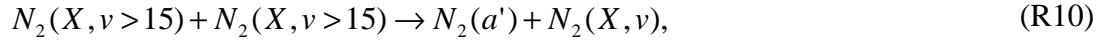
III.2.1. La post-décharge proche (PDP)

Dans cette zone, malgré l'absence de champ électrique extérieur, il reste suffisamment d'énergie transportée par les états métastables à longue durée de vie pour permettre une ré-ionisation du gaz (*Normand-Chave, 1991*). Elle apparaît après un espace sombre et son aspect est de couleur rose.

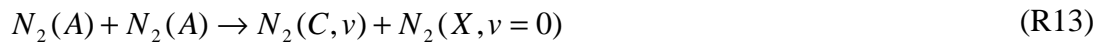
La post décharge proche appelé également la post-décharge rose ou aussi zone d'ionisation secondaire est caractérisée par la présence dominante du premier négatif de l'azote $N_2^+(B)$ et la présence des 1^{er} et 2nd systèmes positifs de N_2 (*Sadeghi (2001), Sa (2004), Levaton (2005)*). Ces systèmes émissifs sont donnés dans le Tableau I-1.



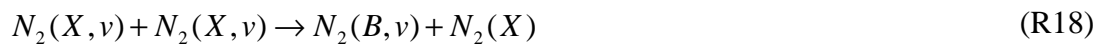
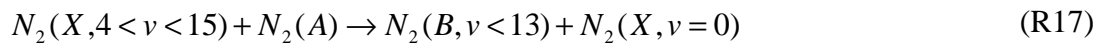
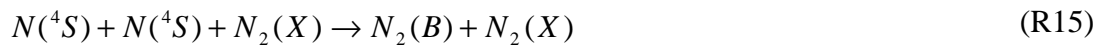
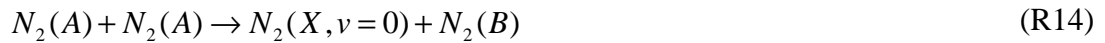
La production de l'état excité $N_2^+(B)$ se fait par un jeu de réactions entre les niveaux vibrationnels excités de l'état fondamental $N_2(X, v)$ et l'état métastable $N_2(a')$ (*Levaton, 2002*) :



L'état $N_2(C)$ est généré par les collisions (réactions de pooling) entre les états métastables $N_2(A)$:



Par ailleurs, l'état $N_2(B)$ est produit par les réactions :



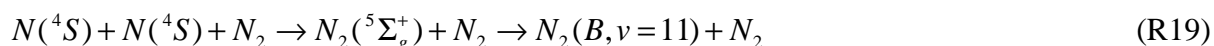
III.2.2. Zone intermédiaire (ZI)

Elle se situe entre la zone d'ionisation secondaire et la post décharge lointaine. Elle est de couleur rose ténu et jaune.

III.2.3. La post décharge lointaine (PDL)

La zone de lointaine post-décharge se situe en aval de la post-décharge proche. Exempte d'électrons et de particules chargées, elle n'est constituée que d'espèces neutres. Cette zone correspond à une zone dans laquelle les concentrations d'états métastables ne sont plus suffisamment importantes pour permettre la ré-ionisation du gaz. Les seules espèces présentes

sont les atomes N(4S) et les molécules N₂(X,v). Cette zone présente une émission lumineuse jaune puisqu'on y observe l'émission du 1er système positif, liée à la recombinaison des états fondamentaux N(4S) de l'azote atomique via l'état faiblement attractif N₂(⁵Σ_g⁺) dont la courbe de potentiel croise celle de l'état B pour v = 11 (Figure I-5) :



Contrairement à la zone de proche post-décharge, la post-décharge lointaine est donc caractérisée par un intense rayonnement provenant des niveaux vibrationnels proches de v' = 11. En vertu du principe de Franck-Condon (lors d'une transition entre états, les modifications de l'orbitale électronique s'établissent quasi instantanément et les positions des noyaux restent identiques à celles de l'état initial), l'émission est maximale pour la transition (Rouffet, 2008):

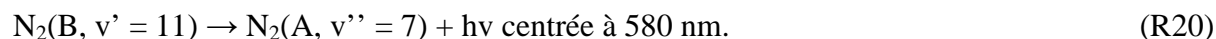


Tableau I-1: Les systèmes émissifs observés dans les différentes régions de post décharge (Supiot, 1995).

Notation	Transition	Décharge et la post-décharge proche	Post-décharge lointaine	Longueur d'onde et niveau vibrationnel (v', v'')
1 ⁺	N ₂ (B ³ Π _g , v' → A ³ Σ _u ⁺ , v'')	v' = 3-18	v' = 11-7	(11,7) ; 580,4
2 ⁺	N ₂ (C ³ Π _u , v' → B ³ Σ _u ⁺ , v'')	v' = 0-4		(0,0) ; 337,1
1 ⁻	N ₂ (B ² Σ _u ⁺ → X ² Σ _u ⁺ , v'')	v' = 0-5		(0,0) ; 391,4

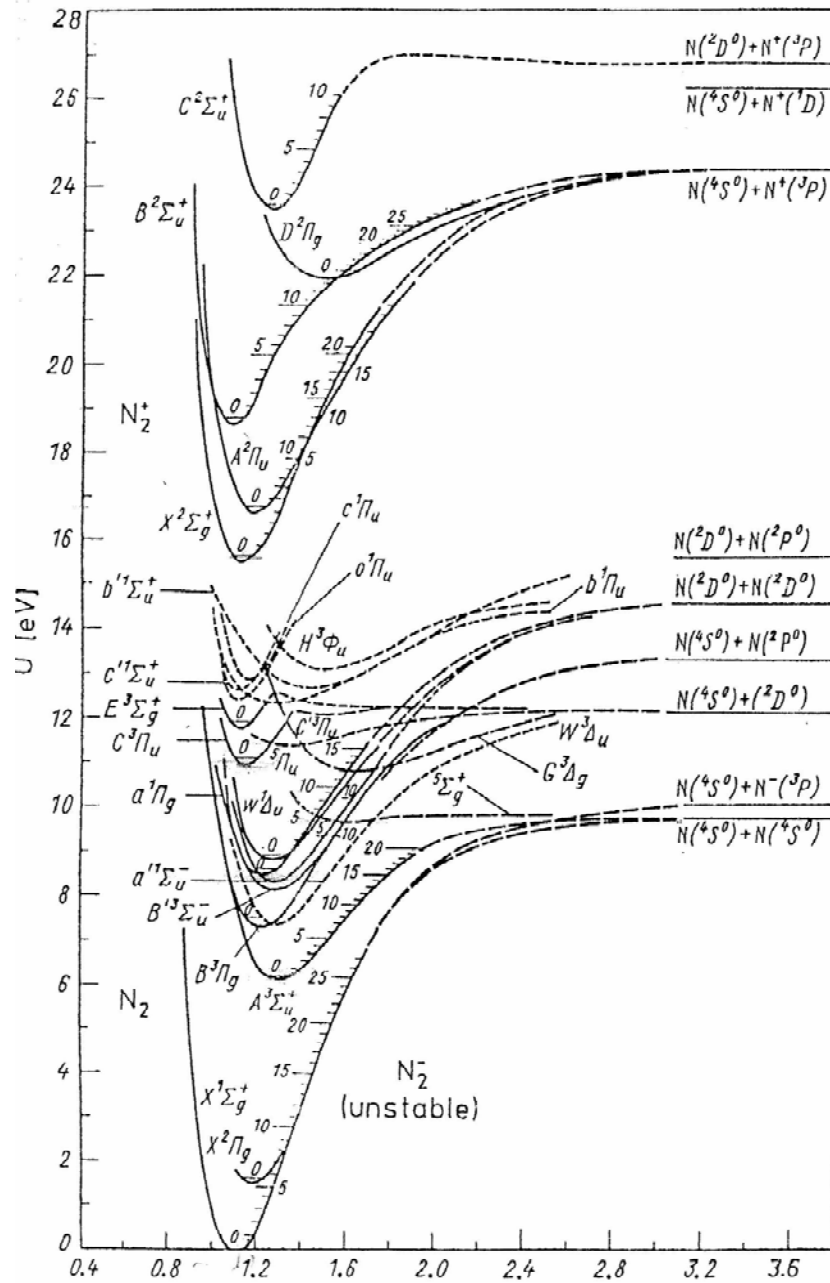


Figure I-5 : Courbes de potentiel de l'azote moléculaire (Radzig and Smirnov, 1985).

IV. Domaine d'applications des poudres traitées ou enrobées sous assistance d'un plasma froid

Les champs d'application des poudres sont assez vastes et c'est donc tout naturellement que l'on retrouve dans la littérature une grande variété d'applications potentielles pour les traitements de poudres sous assistance d'un plasma froid. Il faut toutefois noter que la notion de potentialité revêt ici toute son importance car il ne semble y avoir que peu de vraies applications industrielles de ces procédés. Dans la plupart des cas, il reste du chemin à parcourir avant la mise en œuvre industrielle, d'autant que nous verrons qu'il n'y a pas que de ce point de vue là que des progrès restent encore à faire.

Dans la littérature, le matériau constitutif des poudres traitées est assez variable, souvent fixé par l'application visée. Dans de nombreux cas, il s'agit d'un polymère (essentiellement polyéthylène et polystyrène), mais on trouve aussi des oxydes métalliques (ZnO, Al₂O₃, TiO₂), SiC, des nanotubes de carbone, ...

Dans un de ses premiers articles portant sur cette thématique (*Bayer, 1998*), l'équipe de *von Rohr* a étudié les performances de leur système à lit fluidisé en déposant à partir de mélanges hexaméthylsiloxane/Ar/O₂ de l'oxyde de silicium sur des grains de sel (NaCl) de diamètre moyen 551 μm. Bien entendu, aucune application n'était ici visée, mais la Figure I-6 illustre de manière assez probante la capacité de leur procédé à effectivement déposer sur les grains de sel. Sur cette photo, on peut voir des gouttes d'eau se déposer sur des grains de sel traités. De manière évidente, on sort ici du comportement classique du sel avec l'eau.

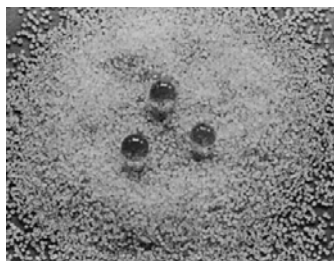


Figure I-6 : Gouttes d'eau sur du sel (NaCl) revêtu d'oxyde de silicium (*Bayer, 1998*)

Parmi les domaines applications qui ont déjà été visités, on peut citer de manière non-exhaustive :

- La métallurgie : *Yang et al.* proposent de nouveaux inhibiteurs de corrosion des surfaces métalliques ne contenant pas de chromates (groupements polluants dont l'emploi est de plus en plus restreint par la réglementation) (*Kim, 2002*).
- La catalyse : *Karches et al.* recouvrent des billes de verre d'oxyde de titane pour la décontamination des eaux (*Morstein (2000), Karches(2002)*)
- la formulation : les auteurs ont proposé de nouveaux "casseurs de mousse" (antifoamer) sous la forme de poudres pour avoir une alternative aux antifoamers liquides (*Nakajima, 2001*).
- la formulation de nouveaux matériaux : les poudres sont souvent utilisées comme charge dans des matériaux composites. Ainsi, les modifications de surface induites par les traitements plasma permettent d'envisager de nouveaux matériaux (*Heintze, 2003*) ou de modifier les conditions de l'élaboration des matériaux (*Shi, 2002*). Ce type d'applications est particulièrement bien illustré par une étude de l'équipe de *van Ooij* à *Cincinnati* (*He, 2003*). Ils sont parvenus à améliorer de manière sensible la dispersion de nanotubes de carbone dans une solution de polystyrène/toluène (Figure I-7). Pour cela, les nanotubes sont recouverts d'un revêtement polymère par plasma à partir de styrène.



Figure I-7 : Etude de la dispersion de nanotubes de carbone dans une solution polymère. A gauche, les nanotubes ont été traités par plasma (la dispersion est bonne). A droite, les nanotubes n'ont pas subi de traitement (la solution n'est pas stable et il y a sédimentation) (He, 2003).

-La cosmétique : le traitement de pigments contenus dans les maquillages afin de les rendre moins irritants pour la peau a été réalisé par *Mori et al. (Mori, 1998)*.

-Le bio-médical : *Tatoulian et al. (Tatoulian, 2005)* sont arrivés à revêtir des poudres polymère par un film aminé. En jouant sur la puissance du générateur, ils arrivent même à introduire de manière préférentielle dans ce film des amines primaires, les seules intéressantes du point de vue bio-applicatif. *Tanaka et al. (Tanaka, 2006)* proposent la fluoration par plasma froid à la pression atmosphérique de microcapsules pour la libération retardée d'insuline.

On dénombre également dans la littérature de nombreux articles dans lesquels le but est la modification de la mouillabilité de la surface de poudres polymère, notamment de poudres de polyéthylène (*Arpagaus (2005), Leroy (2003), Jung (2001), Bretagnol(2004), Park (1994)*).

V. Les différents procédés utilisés

Bien que nos travaux soient dédiés à la modification des propriétés de surface de poudres en lit fluidisé, nous allons tout de même présenter les différents types de technologies du traitement de poudres sous l'assistance d'un plasma froid, ceci afin de donner au lecteur toute la perspective nécessaire à une bonne compréhension du domaine. Nous avons choisi de proposer un classement basé sur la complexité technologique des procédés.

Dans tous les procédés de traitement de poudres, celles-ci sont dispersées afin d'améliorer leur mise en contact avec le milieu réactif, i. e. le plasma dans notre cas. Plusieurs dispositifs sont utilisés à cette fin. Le plus simple d'entre eux consiste simplement à laisser tomber les poudres sous l'effet de la gravité au travers d'une zone plasma. Pour ce type de réacteurs, nous utiliserons l'appellation anglaise de *downer-reactor*. Les poudres peuvent également être dispersées mécaniquement dans des appareillages que nous réunirons sous le terme générique de réacteur à agitation mécanique. La fluidisation pour tous les avantages qu'elle présente (et qui ont été décrits au § II) est également employée. Là, l'agitation n'est plus liée à un apport d'énergie mécanique, mais c'est le gaz plasmagène qui est à l'origine même de celle-ci. Proche de la fluidisation, une technique plus complexe est celle du lit fluidisé circulant. Dans cette partie, nous allons maintenant décrire chacun de ces types de procédés. Considérant les contraintes liées au plasma, dans la majorité des travaux de la littérature, la pression de travail est réduite. Cependant, certains auteurs ont développé, des outils pour travailler à la pression

atmosphérique. Ces réacteurs feront l'objet de la dernière partie de ce paragraphe.(*caquineau et Caussat, 2008*). Le Tableau I-2 regroupe les différents procédés de traitement de poudres par plasma froid

Tableau I-2 : Récapitulatif des travaux concernant le traitement de poudres et de substrats plan par plasma froid.

Auteurs	Année	Réacteur	Poudres	$d_m(\mu\text{m})$	$\rho_p(\text{kg/m}^3)$	Gaz	Précurseur	Masse (g)	P(Torr)	Autres paramètres	Traitement
Anand et al.	1980	Plasma RF dans un lit fluidisé Distributeur en verre	PE	nc	nc	He+F ₂	-	nc	10	25-100W, 15s-15min, 600-2400sccm	Greffage du fluor
Okubo et al.	1990	Plasma RF dans un lit fluidisé Dc=27,5mm Distributeur nc	TiO ₂	46-74	nc	N ₂ +Ar	-	50 H/D=1,45	0,75	150W, 10min -5h, 21sccm	Dépôt de couche de nitrure
Park et al.	1994	Plasma RF dans un lit fluidisé D _c =34mm Distributeur nc	HDPE	231	956	O ₂	-	14,2 H/D=1	1	50-100W, 1-13h de traitement, 15-28sccm	Greffage pour amélioration de la mouillabilité
Baclez et al.	1997	Plasma en post -décharge	Substrats plans : PVC, Si et Al	-	-	N ₂	SiH ₄	-	2	400W, magnétron situé à 1,5m du porte substrat, 5-90min, 15sccm (vol 5% de SiH ₄ dans N ₂)	Dépôt de nitrure de silicium
Mori et al.	1998	Réacteur CVD assisté par un plasma RF	Poudres de Fe ₃ O ₄ , FeOOH, Lithol rubine	nc	nc	He + N ₂ O	Si(OC ₂ H ₅) ₄	nc	760	250-300W, 15-60min de traitement	Dépôt de film de silice
Jung et al.	2001	Lit fluidisé circulant assisté par un plasma RF D _c =10mm	HDPE	231	956	O ₂	Non	45 H/D=30	1	150-250W, 1-10h de traitement, 500sccm	Greffage pour amélioration de la mouillabilité

<i>Leroy et al.</i>	2003	Lit fluidisé en post-décharge D _c =15 cm Distributeur en PE	HDPE	283	930	N ₂ /O ₂	-	45 H/D=0,03	1,4	Surfatron situé à 60cm de la colonne, 600W, 25min de traitement, 350sccm,	Greffage pour amélioration de la mouillabilité
<i>Mutel et al.</i>	2004	Lit fluidisé en post-décharge D _c = 15 cm Distributeur en PE	PE	280	960	N ₂ /O ₂	-	27,5 H/D=0,08 20 H/D=0,06		600W 300W, 3950sccm de débit total	Greffage d'azote et d'oxygène
<i>Bretagnol et al.</i>	2004	Plasma RF dans un lit fluidisé D _c =3cm Distributeur en verre	LDPE	350	920	N ₂ ou NH ₃	-	3 à 5 H/D=0,26	0,4	5W, 30sccm	Greffage pour amélioration de la mouillabilité
<i>Arpagauss et al.</i>	2005	Downer D _c =4cm	HDPE	56	950	Ar/O ₂	-	5kg/h	1,3	100W, 0,13s de traitement, 500sccm	Greffage pour amélioration de la mouillabilité
<i>Vivien et al.</i>	2002	Post décharge en lit fluidisé D _c =3,5 cm	HDPE	280	930	N ₂ ou N ₂ /O ₂	5sccm de TMDS + % O ₂	5g H/D=0,27	2,4	300W, 40min de traitement, 500sccm	Dépôt de film de silice
<i>Jung et al.</i>	2004	Lit fluidisé circulant assisté par un plasma (PECVD) D _c =18 mm	Al ₂ O ₃	60	4950	He + Ar	Si(OC ₂ H ₅) ₄ + O ₂	52g	760	150-350W, 1200sccm	Dépôt de film organique SiO _x C _y H _z

<i>Borer et al.</i>	2005	Lit fluidisé circulant assisté par PECVD Dc=40mm	Particules de gel de silice et des cristaux de sel	280 - 300	nc	Ar+O ₂	HMDSO(he xamethylsol oxane)	200g de sel 70g de gel de silice	1,2	400W, 930sccm, 30s-60min	Dépôt de SiO _x
<i>Yang et al.</i>	2003	Réacteur à agitation par barreau magnétique assisté par un plasma RF Dc= 6 cm	Poudres d'inhibiteur de corrosion (C ₇ H ₇ N ₃ , C ₆ H ₅ N ₃ , C ₂ H ₃ N ₃)	nc	nc	-	Monomères (C ₆ F ₁₄ , C ₄ H ₅ N, C ₂ H ₂)	10g	0,38	30-80W, 15-60min de traitement	Dépôt de film polymérique
<i>Takana et al.</i>	2006	Réacteur plasma à pression atmosphérique muni d'un système de vibration Dc=10 mm	Microcapsules PLGA (acide poly(lactique coglycol))	10-20	nc	He	CF ₄ ou C ₃ F ₆	nc	760	100 W, 10sccm du précurseur dilué dans 2000sccm d'hélium, 1-5 cycle	Dépôt de couches fluorées
<i>Chen et al.</i>	2008	Lit fluidisé assisté par un plasma à température ambiante (ARPF)	Nanoparticules de NiO	10-100nm		Ar	HMDSO	nc	760	25W, 5-20sccm de HMDSO, 20s-20min de traitement	Dépôt de nodules SiO _x
<i>Kim et al.</i>	2009	Lit fluidisé circulant assisté par PECVD Dc=18 mm	Poudres de gel de silice	100µm	nc	Ar	TTIP(Ti(O- i-C ₃ H ₇) ₄ + O ₂	15g	760	350W,250°C, 0,55m/s de gaz, 0,4g/min de TTIP, 2h de traitement	Dépôt de film anatase de TiO ₂

V.1. Les downer-reactor

Les poudres stockées dans un réservoir sont amenées de manière calibrée, vers le haut d'un tube vertical, par l'intermédiaire de dispositifs mécaniques utilisant une ou des vis d'Archimède (Figure I-8). Elles sont alors injectées dans ce tube et entraînées vers le bas par gravité et par un flux gazeux à co-courant. Au niveau de cette injection, le tube peut-être configuré de manière assez complexe (Arpagaus, 2005), afin d'obtenir une bonne distribution des poudres dans le flux gazeux. Les poudres traversent alors une zone de traitement où est généré un plasma. Elles sont enfin accueillies dans un collecteur en bas du tube, tandis qu'une faible partie des poudres qui pourraient être entraînées par le gaz vers la pompe est séparée dans un cyclone.

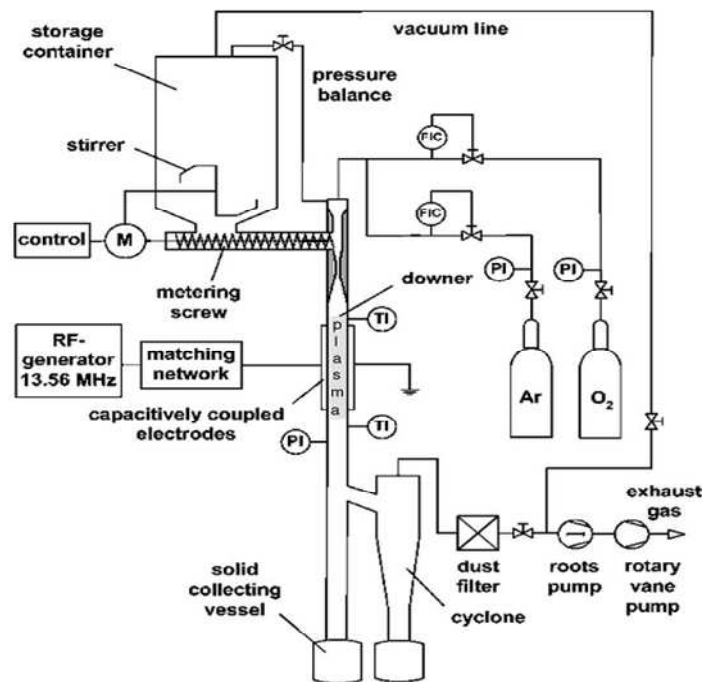


Figure I-8 : Schéma d'un downer-reactor (Arpagaus, 2005).

L'écoulement se faisant à co-courant dans le sens de la gravité, le régime de fonctionnement de ces réacteurs est très proche d'un écoulement piston, de telle sorte que toutes les poudres voient le plasma pour une même durée. Ceci a pour conséquence d'obtenir un traitement identique pour chaque poudre. Malgré cet avantage, il faut bien noter que dans ces réacteurs, le temps de séjour des poudres dans le plasma est assez réduit et correspond au rapport du

volume atteint par le plasma sur le débit volumétrique du flux gazeux. Dans les articles d'*Arpagaus et al.* (*Arpagaus, 2005a*), le temps de traitement n'est que d'environ 0,13 s pour 5kg/h de poudre. Ces travaux ont visé à modifier le caractère hydrophile d'une poudre de polyéthylène, en conférant à la surface des poudres de nouvelles fonctions ($C=O$, $C-O-C$, $O-C=O$). Les auteurs ont montré l'influence de la composition du gaz sur la mouillabilité des poudres. Dans les conditions opératoires regroupées dans le tableau I-2 et pour une décharge d' Ar/O_2 , les auteurs rapportent qu'une réelle réduction de l'angle de contact à l'eau des particules n'est obtenue qu'en injectant au moins 30% d' O_2 .

V.2. Les réacteurs à agitation mécanique

Ce type de réacteurs peut être scindé en deux classes : les réacteurs à tambour rotatif et les réacteurs à agitation par barreau magnétique. On trouve également des dispositifs où le lit de particules est secoué (*Tzugeki(1994)*, *Heintze (2003)*).

V.2.1. Les réacteurs à tambour rotatif

Comme illustré sur la figure I-10, dans ces réacteurs, les poudres sont placées dans une enceinte sous vide qui est mise en rotation. Le plasma est généré dans cette enceinte. La surface des poudres en contact avec le plasma est ainsi renouvelée en permanence. Dans la littérature, on va du système le plus simple construit autour d'un ballon de chimie mis entre deux électrodes excitées à la radiofréquence (*Iriyama,1994*), jusqu'à des dispositifs à vocation industrielle (*Berger,1999*). Des chicanes peuvent être ajoutées sur la paroi intérieure du réacteur afin d'améliorer le mélangeage des poudres.

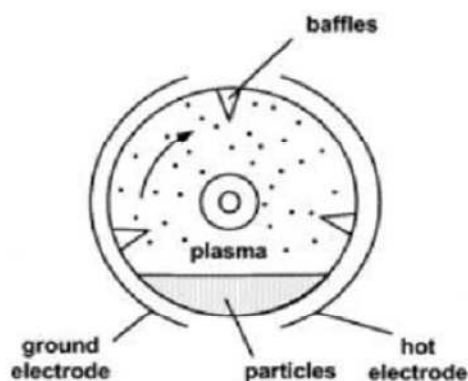


Figure I-9 : Schéma d'un réacteur à tambour réactif (Arpagaus, 2005b)

Selon Bayer *et al.* (Bayer, 1998), ces appareils présentent des désavantages du point de vue de l'homogénéité du traitement en raison d'une mauvaise distribution des temps de séjour dans ce type de réacteurs. Il y est également difficile d'éviter l'agglomération des poudres de taille inférieure à 100 μm . De plus, l'apparition de points chauds peut difficilement être évitée.

Par ailleurs, ce réacteur reste le seul qui a été commercialisé à notre connaissance. En effet, on peut traiter avec ce type de réacteur 70kg de poudre en un temps très court estimé entre 20 à 25min (Berger, 1999).

V.2.2. Les réacteurs à agitation par barreau magnétique

Il s'agit ici d'utiliser un dispositif classique de chimie. Les poudres sont simplement placées au fond d'une enceinte où elles sont mises en agitation par un barreau magnétique. Comme illustré sur la Figure I-10, le plasma est généralement généré au dessus des particules, vers lesquelles il arrive par diffusion, mais il faut également noter que pour une agitation vigoureuse une partie des poudres se retrouve dans le plasma (Shi, 2002).

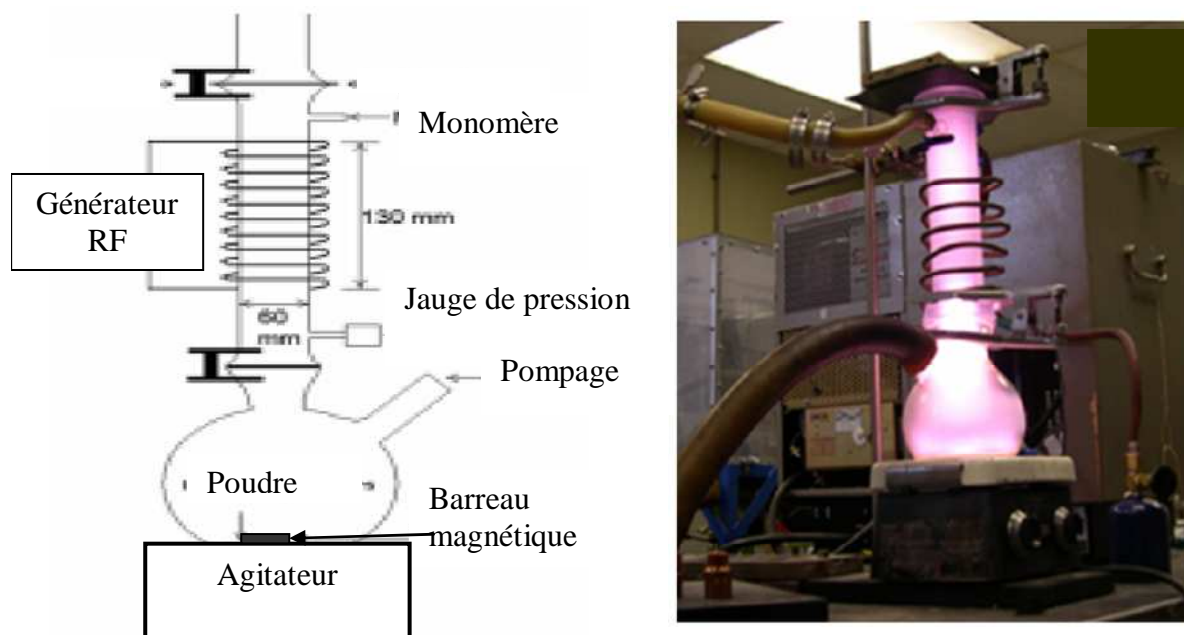


Figure I-10: Schéma d'un réacteur à agitation par barreau magnétique (Yang, 2003).

Ce type de réacteurs est largement employé par l'équipe de *Van Ooij* (*Shi (2002), Kim (2002) et Yang (2003)*) et ce dans pour des applications très diverses.

Yang et al. (Yang, 2005) ont montré que ce réacteur peut être utilisé pour modifier la surface de pigments d'acétate de cérium et de vanadate de sodium, ce en déposant respectivement un revêtement organique de perfluorohexane et d'octafluorotoluène. La couche rend les poudres hydrophobes. Le revêtement permet alors de protéger la surface contre la corrosion.

Ce dispositif a été également utilisé par l'équipe de *Kodama (Kodama, 1993)* afin de traiter la surface de poudres de polystyrène (PS) et de polyméthyle méthacrylate (PMMA). Dans ces travaux, il s'agit d'un plasma en post décharge d'azote ou d'oxygène. Après traitement à l'azote, des fonctions amines sont greffées sur les poudres PS et des fonctions amines et imines sur les poudres PMMA. Dans le cas du traitement à l'oxygène, ce sont les groupements hydroxyle et carbonyle qui sont greffées aux surfaces des deux poudres. Les auteurs rapportent que la triboélectricité des poudres croit avec l'incorporation d'azote ou d'oxygène.

V.2.3. Les réacteurs à la pression atmosphérique

Afin de diminuer les coûts liés à l'utilisation de dispositifs à pression réduite, certains auteurs ont élaboré des dispositifs de traitement par plasma de poudres à la pression atmosphérique. Il s'agit ici principalement des travaux de l'équipe de *Kogoma* au Japon (*Mori (1998)*, *Nakajima (2001)*, *Tanaka (2006)*) Le principe des réacteurs de cette équipe est schématisé sur la Figure I-11. Les poudres sont dispersées en bas d'une colonne par l'intermédiaire d'un dispositif vibrant (ultrasons) afin de les désagglomérer. Là, elles sont entraînées par le flux gazeux entre une électrode interne portée à haute tension et la paroi externe du tube. La contre-électrode est constituée d'une grille métallique entourant le tube. Après ce passage dans l'espace annulaire, les poudres sont séparées du flux gazeux et sont soit stockées, soit recyclées vers le pied de colonne. Dans ce dernier cas, on a un système qui ressemble à un lit fluidisé circulant.

A titre d'exemple, pour éviter la pénétration de l'eau dans des capsules de PLGA (acide poly (lactique-co-glycol)), le réacteur décrit ci dessus est utilisé par l'équipe de *Kogoma (Tanaka, 2006)* pour revêtir la surface de ces capsules de couches fluorées par un plasma de CF_4/He et $\text{C}_3\text{F}_6/\text{He}$.

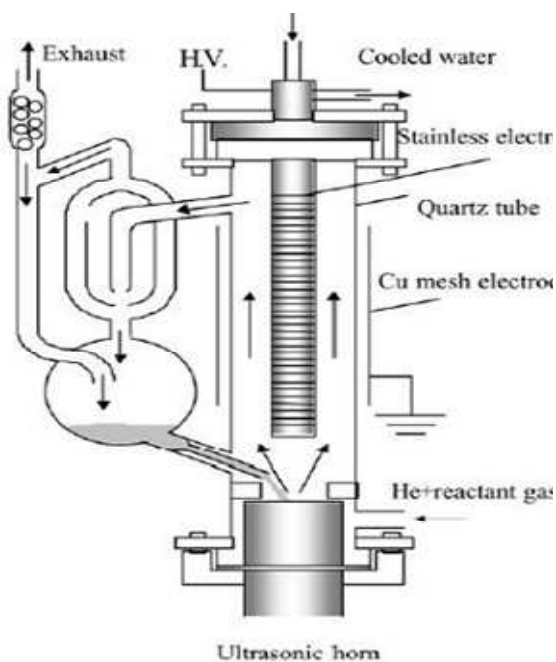


Figure I-11 : Schéma de principe des réacteurs à la pression atmosphérique de l'équipe de Kogoma (Mori (1998), Nakajima (2001), Tanaka (2006)).

L'électrode haute-tension placée au centre dans les réacteurs tels que ceux que nous venons de présenter empêche une bonne circulation des poudres. Aussi, Jung *et al.* (Jung, 2004) ont-ils développé un dispositif de génération du plasma à la pression atmosphérique ne présentant pas cet inconvénient. Dans celui-ci (Figure I-12), neuf anneaux concentriques en acier inoxydable alternativement à la masse et alimentés à la haute tension ceignent la paroi extérieure de la colonne d'un lit fluidisé circulant. Ces anneaux sont isolés les uns des autres afin qu'il n'y a pas d'arcage.

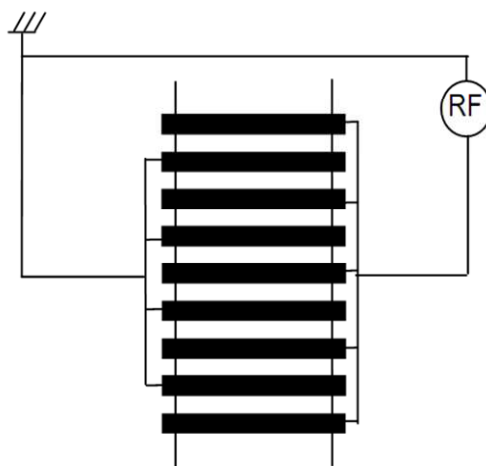


Figure I-12 : Schéma de principe d'un dispositif générant un plasma à la pression atmosphérique pour un lit fluidisé circulant sans électrode interne (Jung, 2004).

V.2.4. Les réacteurs à lit fluidisé

Dans cette partie nous nous sommes intéressés dans un premier temps aux lits fluidisés couplés aux plasmas puis à ceux-ci assistés par post- décharges.

V.2.4.1. Les réacteurs à lit fluidisé couplé à un plasma

Même si dans les dispositifs décrits dans les paragraphes ci-dessus (V.2.1, V.2.2, V.2.3), on a cherché par des moyens mécaniques à améliorer la mise en contact des poudres avec la phase gaz et notamment avec le plasma, la meilleure méthode pour mettre en contact poudres et gaz est le lit fluidisé. En effet, la fluidisation des poudres génère un brassage intense des poudres et par conséquent le gaz rentre en contact avec chaque grain. C'est donc naturellement qu'un certain nombre d'auteurs se sont intéressés à l'utilisation combinée des plasmas et des lits fluidisés. La Figure I-13 illustre le dispositif expérimental.

Parmi ces auteurs, on peut citer en premier lieu, *Anand et al.* (*Anand, 1981*) qui ont modifié les propriétés de surface d'une poudre de polyéthylène en utilisant un lit fluidisé couplé à un plasma RF d'hélium et de fluor. Ce procédé est équipé d'une table vibrante pour améliorer le contact gaz/solide. L'équipe rapporte que la présence des ions dans la zone de traitement augmente la gravure et par conséquent réduit le greffage du fluor. Les auteurs soulignent

qu'afin de réduire l'impact des ions, il est possible d'isoler les poudres par une cage de Faraday (écran en aluminium) ou en déplaçant les poudres loin du plasma.

En 1990, *Okubo et al. (Okubo, 1990)* ont déposé une couche de nitrure sur des poudres de titane. Le procédé utilisé est constitué d'un réacteur à lit fluidisé assisté par plasma d'azote. Le plasma RF est placé au niveau du lit fluidisé. Ces auteurs rapportent que le taux de nitrure présent dans plasma est plus important que celui obtenu par réaction thermique.

Inagaki et al. (Inagaki, 1992) ont montré qu'un plasma d'oxygène modifie les propriétés de surface de poudre de polyéthylène en terme de mouillabilité. L'angle de contact à l'eau passe de plus de 90° à 51° au bout de 6h de traitement. Les fonctions greffées sur la surface des poudres sont C=O et C(O)-O avec un rapport atomique O/C de 0,15.

Dans ce panel, nous retrouvons *Park et Kim (Park, 1994)*. Ces auteurs ont placé un plasma RF d'oxygène au niveau d'un lit fluidisé de poudre de polyéthylène. Dans les conditions opératoires du Tableau I-2, la mouillabilité des poudres a été modifiée, est passée d'hydrophobe à hydrophile grâce à la présence de nouvelles fonctions d'oxygène.

Bretagnol et al. (Bretagnol, 2004) ont étudié le couplage d'un plasma basse pression (0,4Torr) et d'un lit fluidisé de diamètre 3 cm. Ces auteurs ont modifié la surface de poudre de polyéthylène haute densité (LDPE) par un plasma RF de N₂/NH₃ crée au niveau du lit fluidisé. Leur lit était constitué de 3 à 5 g de poudres. Le rapport de la hauteur du lit de poudres sur le diamètre de la colonne est de 0,27. Cette équipe a utilisé l'anémométrie laser doppler pour analyser le comportement des poudres de leur lit, comme décrit plus loin.

Ces auteurs ont aussi utilisé la spectroscopie d'émission laser optique (OES) pour caractériser leur plasma. Cette équipe a observé une baisse d'intensité de toutes les bandes émises en présence de poudres.

Des mesures d'angle de contact et de composition chimique par XPS ont été réalisées montrant que la mouillabilité des poudres et greffage d'azote aux surfaces des poudres sont améliorés en augmentant la puissance du générateur et la durée de traitement. Pour ce dernier paramètre, un plateau est atteint à partir de 200 s sous plasma d'azote, qui est attribué à une compétition entre fonctionnalisation et dégradation de la surface. Ces auteurs ont montré que les plasmas de N₂ sont plus efficaces pour greffer des fonctions azotées que les plasma de NH₃.

Chen et al. (Chen, 2008) se sont intéressée au dépôt d'oxyde de silicium sur des nanoparticules NiO à partir de hexaméthylsiloxane (HMDSO) en lit fluidisé assisté par un

plasma d'argon à température ambiante (ARPF_B : Atmospheric Room Temperature Plasma Fluidized Bed). Le procédé ARPEB est constitué de 3 zones : le système d'injection de gaz, les électrodes génératrices de plasma et le système de séparation. La Figure I-13 illustre le dispositif expérimental exploré. La Figure I-14 montre l'influence du dépôt SiO_x sur la mouillabilité des nanoparticules. La Figure I-15 montre la morphologie du dépôt.

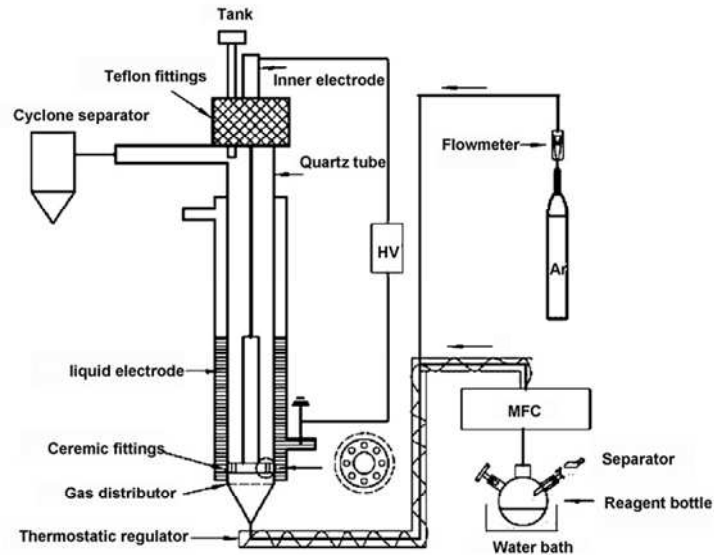


Figure I-13 : Schéma illustrant le procédé ARPF_B (Chen, 2008).

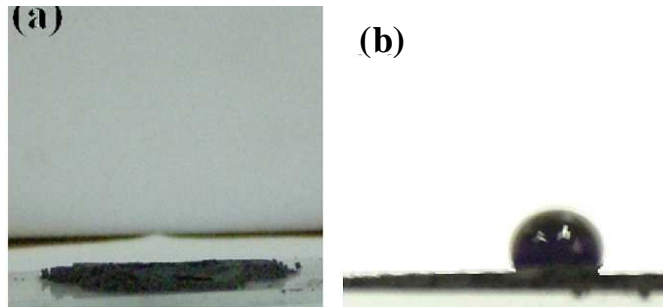


Figure I-14 : Mouillabilité de particules de NiO (20s de durée de traitement et sous 25W) (a) non traitée (b) traitée avec 20sccm de HMDSO (Chen, 2008).

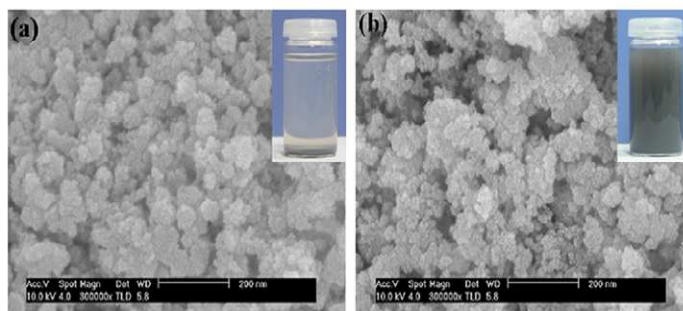


Figure I-15 : Morphologie de particules NiO par FETEM sur une échelle de 200nm (a) non traitée (b) traitée avec 20sccm de HMDSO. Les solutions présentées sont les particules NiO dispersée dans le diméthylsulfoxyde pendant 48h (Chen, 2008).

V.2.4.2. Les réacteurs à lit fluidisé assisté par une post-décharge

Afin d'éviter les complexités liées à la présence de poudre dans un plasma, notamment des ions en contact avec les poudres et par conséquent problèmes de gravure, nous avons choisi de travailler en post-décharge. Dans cette partie, nous nous sommes intéressés aux articles dédiés au traitement de poudres en lit fluidisé couplé à une post-décharge. Ces travaux ont beaucoup inspirés notre étude.

Cette technique a été développée à Lille par *Mutel et Grimblot (Vivien (2002), Leroy (2003))*. Elle consiste à placer le lit fluidisé dans une post décharge lointaine d'azote (*Figure I-16*). Un tel dispositif présente l'avantage de ne pas générer le plasma à proximité d'une zone où les poudres se trouvent en grand nombre et donc de s'affranchir des problèmes liés à la présence importante de poudres dans un plasma. Il faut noter que l'utilisation de cette configuration ne restreint pas les applications à un simple traitement par de l'azote radicalaire ou de l'oxygène radicalaire (par adjonction d'un faible pourcentage d'oxygène dans l'azote), mais que des dépôts peuvent être également réalisés sur les poudres lorsqu'un précurseur est injecté au niveau du lit fluidisé (*Leroy, 2003*). Ainsi, du tétraméthylsiloxane (TDMS) a été injecté dans le lit fluidisé en présence de la post-décharge (*Vivien, 2002*)

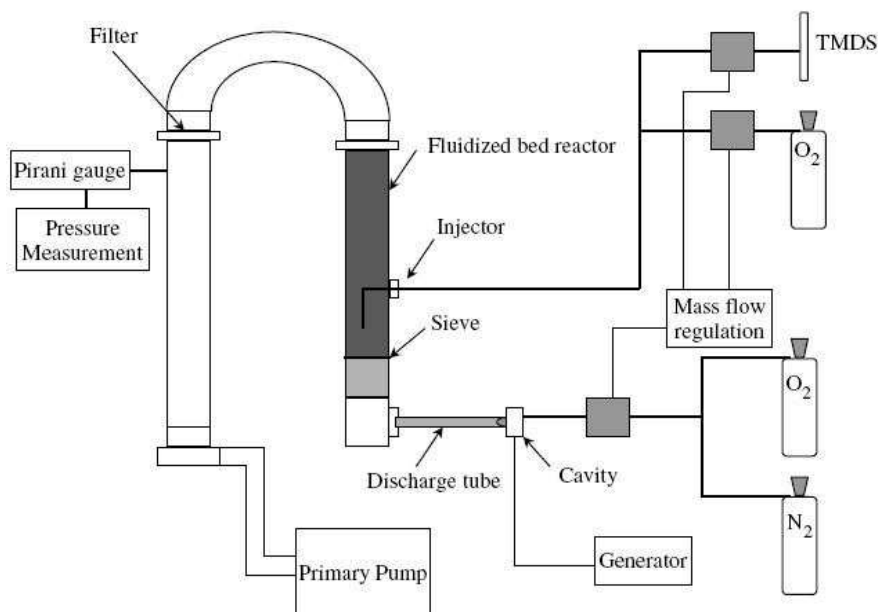


Figure I-16 : Schéma d'un réacteur à lit fluidisé en post- décharge (Vivien, 2002).

L'association des deux technologies modifie les propriétés de surface et la composition chimique de poudres de polymères.

Leroy *et al.* (Leroy, 2003) ont traité 45g de poudre de polyéthylène dans une post décharge de N_2/O_2 . Le diamètre du réacteur est de 15cm et le distributeur utilisé est en PE. Le rapport de la hauteur du lit de poudres sur le diamètre de la colonne est de 0,03. Dans les conditions opératoires données dans le Tableau I-2 et pour une post-décharge d'azote pur, l'augmentation de la durée de traitement à 25min, favorise la mouillabilité des poudres à l'aniline et à l'éthylène glycol. L'angle de contact est de 0° pour le premier liquide et 67° pour le deuxième.

Les auteurs rapportent que, dans ces mêmes conditions opératoires, l'angle de contact à l'eau est réduit jusqu'à 50° mais uniquement lorsque 0,75% volumique d' O_2 sont ajoutés à l'azote.

Ces auteurs ont effectué des mesures de masse volumique, par pycnométrie à Hélium et de surface spécifique par BET. Cette équipe a mesuré le diamètre de leur poudre par granulométrie laser avant et après traitement, ainsi que leur morphologie par MEB. Enfin, les auteurs ont réalisé des mesures des propriétés d'écoulement des poudres (angles au repos, rapport d'Hausner).

Le traitement n'a pas affecté la masse volumique, la densité ni la morphologie des poudres. Par contre, une légère hausse du diamètre moyen des poudres a été observée (283 à $312\mu m$),

que les auteurs ont attribués à l'élutriation. La coulabilité des poudres a aussi été altérée par le traitement.

Dans une étude précédente, *Vivien et al. (Vivien, 2002)*, un réacteur de plus petit diamètre (3,5cm) a été utilisé avec un distributeur comportant de plus gros pores (250 μ m au lieu de 150 μ m) pour traiter 5 g de poudres. Le rapport de la hauteur du lit de poudres sur le diamètre de la colonne est de 0,26. De meilleurs résultats ont été obtenus en terme de mouillabilité, que les auteurs attribuent à une vitesse d'écoulement du gaz bien supérieure, et donc à un meilleur contact plasma/ poudres dans le petit réacteur. Ces auteurs avaient déjà montré l'intérêt de rajouter un peu (0,75% vol) d'oxygène dans la décharge d'azote dans ce petit réacteur.

Des analyses XPS ont montré pour leur étude, la présence de liaisons $\text{CH}_2\text{-NH}_2$, >C=O , $\text{CH}_2\text{-O}$ en surface des particules traitées. La présence de liaisons oxygénées conduit à une bonne mouillabilité.

Ces auteurs ont aussi étudié le dépôt d'oxyde de silicium à partir de TMDS/O_2 injecté directement dans le lit dans le but d'augmenter le caractère hydrophobe des poudres PE à l'aniline. Au préalable, ces particules ont subi un prétraitement par post-décharge de N_2/O_2 afin d'améliorer l'adhésion du dépôt. Le meilleur résultat en terme d'hydrophobicité a été obtenu avec un faible débit d'oxygène (10 sccm pour une plage étudiée de 5-150 sccm). Les analyses XPS ont révélé que le dépôt était proche de SiO_2 mais du carbone a été aussi détecté, attribué à un dépôt non uniforme ou trop fin.

Comme nous allons le voir dans le chapitre 4, nous avons effectué aux cours de nos travaux de recherche, des dépôts de couche d'oxyde de silicium sur les poudres de polyéthylène à partir de silane. A notre connaissance la seule étude qui avait pour but de réaliser en post-décharge un dépôt de nitrure de silicium à partir de silane est celle de *Baclez et al. (Baclez, 1997)* toujours à Lille. Le dépôt a été réalisé sur trois types de substrat plan de : polychlorure de vinyle, silicium et aluminium. Le processus de dépôt s'est déroulé en 3 phases, la première consiste à prétraiter les 3 substrats par une post décharge d'azote pendant 5min et sous 5 Torr. Cette étape est nécessaire pour nettoyer les échantillons et aussi pour améliorer l'adhésion du dépôt. Le dépôt a été ensuite effectué sous les conditions données dans le Tableau I-2. Après cette opération, les échantillons ont été exposés à la post-décharge d'azote pendant 3min afin d'éliminer toute trace de silane dans l'enceinte.

L'analyse FTIR des substrats a indiqué la présence de raies correspondant à la liaison covalente Si-N, l'incorporation d'oxygène et d'hydrogène. Après un temps de stockage, la composition chimique du film n'a pas été modifiée sauf légère oxydation à cause de l'exposition à l'air ambiant. L'analyse XPS a montré que le dépôt est un mélange de silice et de nitrure de silicium. L'adhésion du film a été mesurée par un scratch test. L'énergie nécessaire pour faire une rayure, sur un dépôt de 4 μ m sur le substrat en PVC, est de 1300 N/m² tandis qu'elle était de 300 N/m² sur un substrat non revêtu. Le MEB a révélé que le dépôt était homogène avec absence de fissures.

V.2.5. Les réacteurs à lit fluidisé circulant

Afin de traiter des quantités de particules plus importantes que dans un réacteur à lit fluidisé, certains auteurs travaillent avec des réacteurs à lit fluidisé circulant. Pour expliquer le principe de fonctionnement de ces réacteurs, référons nous à la Figure I-17. On reconnaît sur la partie gauche du schéma une colonne de fluidisation classique. Cependant, le gaz est injecté en pied de colonne à une vitesse supérieure à la vitesse terminale de chute, de telle sorte qu'une partie des poudres est entraînée par le gaz. Après leur passage en tête de colonne, les poudres sont séparées du gaz (qui part au pompage) dans un cyclone. Elles tombent alors au niveau d'une vanne, puis après avoir été stockées un certain temps à cet endroit elles sont injectées à nouveau dans la zone de circulation. C'est l'équilibre des pressions entre les différents points du circuit qui régit la quantité de poudres qui circulent (*Jung, 2004*). Outre l'avantage de pouvoir traiter des quantités de poudres assez importantes, le lit fluidisé circulant permet d'augmenter le temps de contact entre le plasma et la poudre. En effet, plus le nombre de circulations effectuées par les poudres est important plus les poudres voient le plasma pour une durée identique et donc subissent le même traitement. Il s'agit ici de la théorie. En effet, une partie des poudres peut se retrouver piégée dans des volumes morts de l'installation comme souligné par *Karches et al. (Karches, 2002)* qui indiquent que 20 % de leurs poudres se retrouvent dans une telle situation. Les lits fluidisés circulants sont donc assez complexes à mettre en œuvre (*Caquineau et Caussat, 2008*).

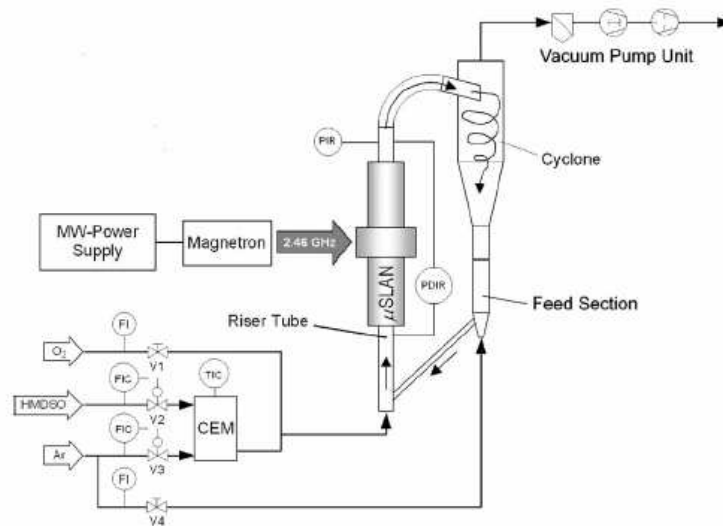


Figure I-17: Schéma d'un réacteur à lit fluidisé circulant (Borer, 2005).

De nombreux articles font état de l'étude de ce type de procédés. Toutefois, il apparaît qu'ils ne sont issus que de deux équipes, l'une à l'Institut Fédéral Suisse de Technologie de Zürich (ETHZ) (Morstein (2000), Karches (1999), Karches (2001), Karches(2002), Karches (2003), Borer (2005)) et l'autre en Corée du Sud (Jung (2001), Jung (2004)).

Pour donner un exemple de ce que l'on peut faire à l'aide d'un lit fluidisé circulant (CFB), on peut citer les travaux de Borer *et al.* (Borer, 2006) qui ont combiné deux technologies, le procédé CVD (Chemical Vapor Deposition) et un plasma d'argon et d'oxygène dans un CFB (Figure I-17) sous une basse pression de l'ordre de 1,2 Torr. Un film d'oxyde de silicium SiO_x a été déposé sur des particules de sel et de gel de silice à partir de HMDSO. Les conditions opératoires sont données dans le Tableau I-2. Les photographies illustrées en Figure I-18 représentent l'influence de la durée de dépôt sur l'épaisseur du film de SiO_x .

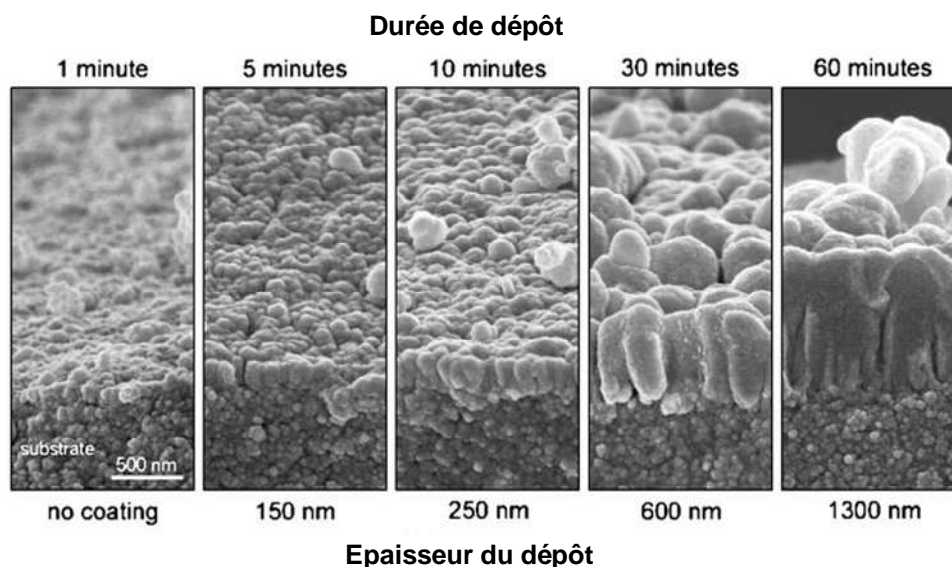


Figure I-18: Des photographies du dépôt SiO_x sur les particules de gel de silice obtenues par MEB (Borer, 2005).

Dans le même contexte, on retrouve de nombreux travaux qui sont dédiés au dépôt par le même procédé (CFB) mais à pression atmosphérique. Parmi ces études, on retrouve l'article de Kim *et al.* (Kim, 2009). Afin d'améliorer l'activité catalytique de poudres de gel de silice, l'équipe a déposé un film de TiO_2 à partir de $\text{Ti}(\text{O}-i-\text{C}_3\text{H}_7)_4$, argon et oxygène dans les conditions opératoires données dans le Tableau I-2.

V.2.6. Comparaison de procédés (notamment FB et CFB)

Il est difficile de comparer les différents procédés entre eux, dans la mesure où les gaz, les poudres, les puissances, les paramètres opératoires utilisés sont rarement les mêmes d'une publication à l'autre. Nous pourrions donc ici seulement relever d'une part les différences de fonctionnement et d'autre part les écarts de comportement déjà décrits dans la littérature sur des bases bien précises. Concernant les différences de fonctionnement, il est régulièrement signalé dans la littérature que les réacteurs reposant sur une simple agitation mécanique des poudres et plus particulièrement ceux à tambour rotatif conduisent à des traitements assez inhomogènes, ainsi qu'à l'apparition de points chauds. L'utilisation des lits fluidisés permet une meilleure répartition de la chaleur et une meilleure uniformité du traitement. Selon Karches *et al.* (Karches, 1999), les lits fluidisés présentent tout de même un problème quant à

la dissipation de la chaleur. Aussi dans cette équipe, il a été choisi d'opter pour les lits fluidisés circulants dans lesquels la chaleur est plus facilement évacuée (les poudres sont en contact avec le plasma pour un temps plus court qu'en lit fluidisé avant d'être recyclées). De plus, ces procédés permettent d'améliorer le contrôle du flux de particules traitées, le traitement de toutes les particules y compris les fines, la dispersion des poudres en raison d'une agitation plus élevée (*Jung, 2001*). Pour ce qui est de comparer effectivement les procédés entre eux, les seules véritables données qui existent concernent la comparaison entre les lits fluidisés et les lits fluidisés circulants. De manière assez empirique, *Karches et al.* (*Karches, 1999*) ont comparé le temps de dissolution dans l'eau de grains de sel (NaCl) sans traitement, traités dans un lit fluidisé et dans un lit fluidisé circulant avec un nombre de recirculation moyen de 19 (Figure I-19); le traitement consistait à revêtir le sel d'une couche de SiO_x à partir d'héxaméthylsiloxane. Pour les deux traitements, l'épaisseur moyenne des films est la même ($0,3 \mu\text{m}$), mais la dissolution est beaucoup plus lente pour le sel traité en lit fluidisé circulant. Ceci laisse à penser que l'homogénéité du traitement est bien meilleure dans le lit fluidisé circulant. *Jung et al.* (*Jung, 2001*) comparent également lit fluidisé et lit fluidisé circulant. Leur but était de faire diminuer l'angle de contact de poudres de polyéthylène haute densité par un traitement plasma à l'oxygène. Le paramètre de *Yasuda* représente l'énergie totale par unité de débit massique de gaz entrant et est noté $(W/FM)t$ où W représente la puissance, F le flux molaire de gaz (ici de l'oxygène), M la masse molaire du gaz et t le temps du traitement. L'évolution de l'angle de contact à l'eau des poudres en fonction de ce paramètre est représentée sur la Figure I-20(a). On voit ici que l'efficacité du lit fluidisé et celle du lit fluidisé circulant semblent tout à fait comparables. L'auteur fait cependant remarquer que la puissance nécessaire en lit fluidisé circulant est supérieure car le débit de gaz est supérieur. Mais surtout, le paramètre de *Yasuda* ne prend pas en compte une donnée d'importance dans les réacteurs envisagés, à savoir la quantité de poudres traitées. En effet, sur la Figure I-20(a), la masse de poudres pour le lit fluidisé circulant est de 45 g contre 14,5 g dans le lit fluidisé. Aussi, il introduit un nouveau paramètre qui consiste à diviser le précédent par I , la masse de poudres traitées (Figure I-20 (b)). Maintenant, l'énergie nécessaire pour traiter les poudres en lit fluidisé circulant apparaît comme étant la plus faible (*Caquineau et Caussat, 2008*).

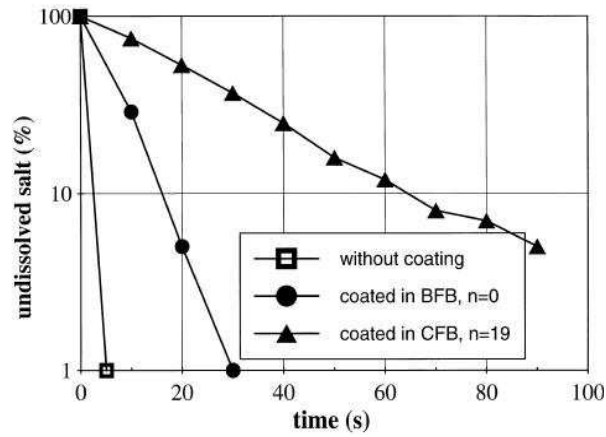


Figure I-19 : Evolution de la quantité de sel non dissous en fonction du temps après mise en solution dans de l'eau pour un sel non traité (□), un sel traité en lit fluidisé (●) et un sel traité en lit fluidisé circulant (▲)(Karches, 1999).

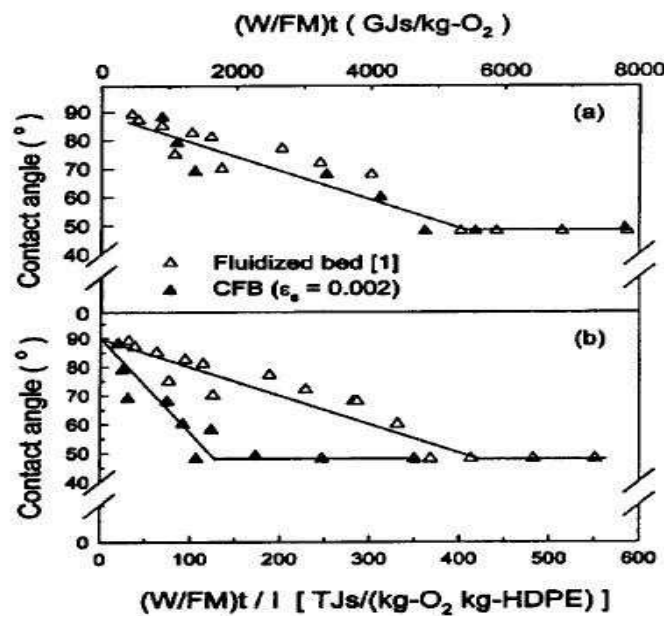


Figure I-20 : Evolution de l'angle de contact de poudres de polyéthylène haute densité(a) en fonction de l'énergie par unité de masse entrant (b) et en fonction de l'énergie par unité de masse de gaz entrant et par unité de masse de poudres traitées (Jung, 2001).

VI. Conditions (pression, masse, temps et nature du gaz)

S'agissant des conditions opératoires généralement utilisées pour les traitements de poudres par plasma froid, quelques remarques s'imposent à la lecture de la littérature. Tout d'abord, hormis les travaux effectués à la pression atmosphérique que nous avons déjà cités en V.2.3, la pression opératoire est généralement de l'ordre du Torr ou de la dizaine de Torr, même si on trouve quelques équipes qui travaillent plutôt au dixième de Torr. Ceci peut notamment s'expliquer, dans le cadre des études portant sur des lits fluidisés circulant ou non, par le fait que plus la pression diminue, plus il devient difficile d'obtenir une fluidisation correcte. Généralement, la limite inférieure de fluidisation se situe aux alentours de la dizaine de Torr.

Par ailleurs, la masse de poudres traitées est, à de quelques très rares exceptions près, assez faible, de l'ordre de quelques dizaines de gramme au mieux. L'exception provient des procédés utilisant les lits fluidisés circulant pour lesquels des batchs de quelques kilogrammes peuvent être traités (*Morstein (2000), Borer (2005)*). A l'opposé, *Shi et al. (Shi, 2002)* ne traitent qu'une quantité de 0,3 g de nanotubes de carbone. On peut d'ailleurs ici se questionner sur l'appellation "lit fluidisé" qui semble parfois abusivement utilisée dans la littérature. En effet, on ne peut parler de lit fluidisé que lorsque le rapport entre la hauteur du lit et le diamètre de la colonne de fluidisation est de l'ordre de quelques unités. Vraisemblablement, ce critère ne semble pas tout à fait respecté dans la majorité des publications. Toujours est-il que cette faiblesse des quantités traitées nous fait toucher un des principaux handicaps des dispositifs plasma en vue d'un transfert de technologie vers l'industrie. Notons tout de même que *Arpagaus et al. (Arpagaus, 2005)* relatent que dans le cadre d'une utilisation industrielle suivant le brevet (*Berger, 1999*), des masses atteignant 70 kg par batch sont atteintes (*Caquineau et Caussat, 2008*).

Critère d'importance à mettre en regard de la masse de poudres : la durée du traitement. Et là, nous faisons aussi face à un des handicaps du traitement de poudres par plasma froid car les durées de traitement généralement constatées dans la littérature sont de l'ordre de quelques heures, le downer-reactor d'*Arpagaus et al. (Arpagaus, 2005)* constituant une exception avec un temps de séjour des particules de seulement un dixième de seconde. Si on met cela en face des faibles masses traitées, on voit qu'on s'éloigne encore un peu plus des critères habituellement requis dans l'industrie. Citons le cas de *Yang et al. (Kim, 2002)* qui observe une vitesse de dépôt sur leurs poudres de 0,07 nm/min contre 7 nm/min sur une surface plane

dans des conditions équivalentes. Ils avancent pour expliquer cette diminution sensible de la vitesse de dépôt les raisons suivantes :

- La surface spécifique des poudres, i. e. la surface développée des poudres par unité de volume, est largement supérieure à celle d'un film plan. En supposant que la quantité de matière déposée par unité de temps est la même pour le lit de poudres que pour le film plan, la vitesse de dépôt décroît forcément avec l'augmentation de la surface.
- En relation avec la raison précédente, comme la surface pouvant être atteinte par les radicaux est plus grande dans le cas d'un dépôt sur les poudres, leur concentration à proximité des surfaces s'en trouve décriue et donc le transfert par diffusion vers les surfaces est plus faible.
- Les poudres ne sont pas en contact permanent avec le plasma.
- Le plasma peut être rendu instable par la présence des poudres.

Un autre paramètre aussi important que ceux cités précédemment est la composition du gaz plasmagène. Selon les applications visées, la composition du gaz traversant le plasma est le facteur déterminant. En effet, pour modifier le caractère hydrophile d'une poudre de polymère, on a intérêt de rajouter de l'oxygène dans le gaz plasmagène. Les travaux d'*Arpagaus et al.* (*Arpagaus, 2005*) le montrent clairement. Comme nous l'avons déjà souligné, l'angle de contact à l'eau est réduit jusqu'à 65° pour un plasma d'oxygène. Cette équipe ne constate de réel changement d'angle de contact qu'à partir de 30 % d'oxygène dans un plasma N₂/O₂.

D'autres auteurs tels *Ataeefard et al* (*Ataeefard, 2008*) se sont intéressés à l'influence de la nature du gaz sur la mouillabilité d'un film de polyéthylène basse densité. L'équipe a comparé les angles de contact à l'eau pour quatre types de gaz : O₂, Ar, N₂ et CO₂. La Figure I-21 illustre les angles de contact obtenus pour les différents gaz en fonction de la durée de traitement.

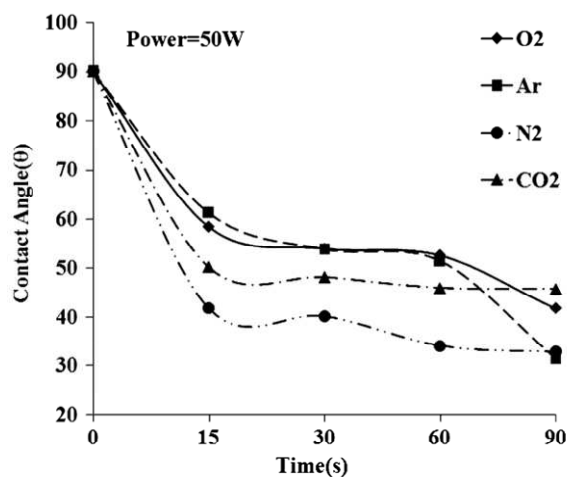


Figure I-21 : Variation de l'angle de contact en fonction du la durée de traitement pour différentes décharges RF : O₂, Ar, N₂ et CO₂ (Ataefard, 2008).

A partir de la Figure I-21, il semble que ce soit plutôt l'azote est le gaz le plus approprié pour l'amélioration de la mouillabilité d'un film de polyéthylène.

VII. Des problèmes fréquemment rencontrés

Outre les problèmes d'ordre fondamental posés par la mise en présence de poudres dans un plasma dont il sera question en VIII, nous présenterons ici quelques-uns des problèmes qui ont été rencontrés dans la littérature et qui sont bien connus des gens du "Génie des Procédés", mais peut-être moins des "plasmiciens".

Tout d'abord, il faut savoir que l'agitation des poudres peut-être assez importante dans certains procédés de telle sorte que les poudres traitées peuvent subir des phénomènes d'attrition. En relation avec ceci, *Karches et al.* (*Karches, 2003*) ont constaté la difficulté de déposer un film d'alumine sur les arêtes saillantes de leurs particules de carbure de silicium. Comme on peut le voir sur les images EDX de la Figure I-22, on peut constater l'absence de l'élément Al sur les arêtes des particules. En contraste, le silicium continue lui à pouvoir être observé sur ces zones. De même, ils observent la présence de "débris" nanométriques sur leurs particules, comme l'illustre l'image de microscopie électronique de la surface d'une particule sur la Figure I-23. Notons tout de même que cette observation est issue d'un travail dans un lit fluidisé circulant où les contraintes mécaniques subies par les poudres dans le

cyclone sont importantes. Ceci dit, dans un lit agité par barreau magnétique *Kim et al. (Shi, 2002)* observent également la présence de débris sur leurs poudres.

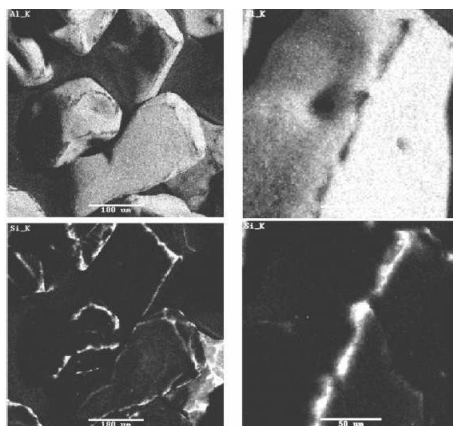


Figure I-22 : Analyse dispersive en énergie des rayons X pour 2 grossissements (le plus fort étant à droite) de l'élément Al (en haut) et de l'élément Si (en bas) pour des poudres de SiC recouvertes par un film d'alumine dans un lit fluidisé circulant (*Karches, 2003*).

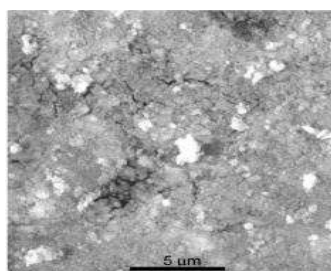


Figure I-23 : Photographie en microscopie électronique à balayage de la surface d'une particule de SiC d'alumine dans un lit fluidisé circulant (*Karches, 2003*).

Bien qu'il n'en soit pas souvent question dans la littérature, il est fort à parier que des problèmes d'ordre électrostatique se posent de manière assez fréquente lors du traitement de poudres par plasma. On en veut pour preuve les études de *Nakajima et al. (Nakajima, 2001)* qui tendent à prouver que les poudres les plus efficacement traitées dans le cadre de leur travail visant à créer de nouveaux anti-foamers sont celles qui restent collées à l'électrode haute-tension. En effet, celles-ci restent plus longtemps que les autres en présence du plasma. Dans le même ordre d'idée, l'équipe de *von Rohr (Borer, 2003)*, alors qu'ils arrivaient à traiter sans problème divers types de poudre dont la dimension moyenne était autour de la

centaine de microns, a rencontré des problèmes d'accumulation de poudres plus fines (d'un diamètre moyen de $16 \mu\text{m}$) dans le cyclone de leur lit fluidisé circulant, vraisemblablement du fait d'un collage électrostatique de celles-ci sur les parois. Ces auteurs ont testé plusieurs solutions technologiques pour remédier à cet inconvénient dont la plus efficace s'est avérée être de mélanger les fines avec des poudres plus grosses. L'efficacité de cette solution doit être mise en balance avec la nécessité d'ajouter une étape de séparation des poudres après le traitement (*Caquineau et Caussat, 2008*).

Un autre point important abordé par plusieurs auteurs concerne le vieillissement du traitement. À titre d'exemple on peut citer les travaux d'*Arpagaus (Arpagaus, 2005)* et ceux d'*Ataefard (Ataefard, 2008)*. Les auteurs se sont intéressés à l'amélioration des propriétés de surfaces en terme de mouillabilité. L'angle de contact est mesuré pour quantifier la mouillabilité des poudres, augmente avec le temps de stockage jusqu'à atteindre un plateau au bout d'une semaine environ pour les travaux d'*Arpagaus* et 48 h pour ceux d'*Ataefard* (Figure I-24). Cet accroissement d'angle de contact est attribué au réarrangement des fonctions polaires conférées pendant le traitement. En effet, les nouvelles fonctions changent d'orientation en diminuant le caractère hydrophile des poudres.

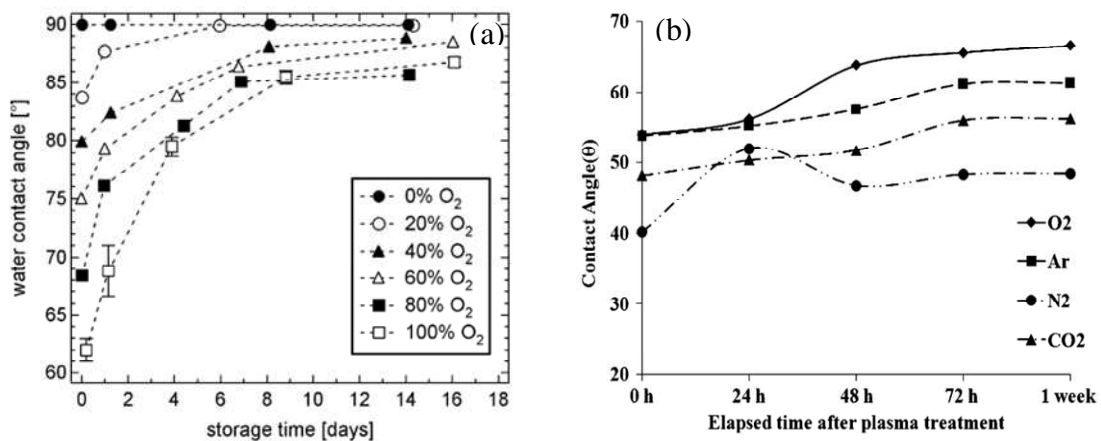


Figure I-24 : Vieillissement du traitement polyéthylène pour les différentes compositions du gaz plasmagène (a) de poudre de (*Arpagaus, 2005*) (b) film de polyéthylène (*Ataefard, 2008*).

Le phénomène de vieillissement peut être observé lors de dépôt de film ou de couche, mais dans ce cas là le processus peut aussi avoir lieu par une délamination du film provoquée par des contraintes mécaniques lors de la fluidisation dans le cas des poudres. Un autre phénomène très fréquent et jouant sur le vieillissement soit dans un greffage ou d'un dépôt, est la contamination au carbone. En effet, dans le cas de dépôt de silice par exemple, l'augmentation de l'angle de contact est due à l'énergie de surface élevée (*Pashley (1979)*, *Abbasian (2004)*, *Giese(1996)*).

VIII. Interactions entre les lits fluidisés et le plasma

Alors que depuis quelques années, de nombreux articles s'intéressent au traitement de poudres sous l'assistance d'un plasma, les études à but plus fondamental sur les interactions entre les lits fluidisés et les plasmas ne sont pas légion. Nous allons donc relater, ici, les éléments les plus intéressants de ce point de vue en commençant tout d'abord par les travaux dans lesquels les caractéristiques d'un lit fluidisé en présence d'un plasma sont commentées. Suite à cela, nous traitons la réciproque, c'est-à-dire l'influence que peut exercer un lit fluidisé.

VIII.1. Etude des lits fluidisés en présence d'un plasma

Bretagnol et al. (Bretagnol, 2004) ont étudié par anémométrie LASER la circulation de poudres de polyéthylène basse densité dans leur lit fluidisé. Leur pression de travail est assez basse ($50 \text{ Pa} \approx 0,37 \text{ Torr}$) ainsi que la masse de poudres qui est de 3 g, ce qui est équivalent à un rapport H/D d'environ 0,26. Ils observent une zone dense en particules dans le bas du lit et une zone dont la densité décroît avec la hauteur par rapport au distributeur. Sur la Figure I-25, sont présentées les évolutions du flux de particules en fonction de la position radiale dans la colonne de fluidisation dans la zone de faible densité. On peut constater que le flux de particules est majoritairement ascendant dans la partie centrale de la colonne et descendant à proximité des parois. Ceci est tout à fait logique car les vitesses sont plus fortes au centre du réacteur et ont donc tendance à faire monter les particules qui sont également repoussées vers les parois. Les vitesses de gaz étant plus faibles aux parois, une fois celles-ci atteintes, les

particules redescendent. Ce type de comportement est également commenté dans (*Morstein(2000)*, *Karches(1999)*) pour des lits fluidisés circulants. Cette analogie entre lit fluidisé et lit fluidisé circulant est peut-être obtenue du fait de la faible pression de travail et de la faible quantité de poudres utilisées par *Bretagnol*. Toujours est-il que cette étude permet à *Bretagnol* d'évaluer le temps que les poudres passent effectivement dans le plasma, sachant que le plasma n'existe pas dans la partie dense du lit. Il résulte de ces calculs que les particules ne sont effectivement en présence du plasma qu'à hauteur de 18 % du temps total de traitement.

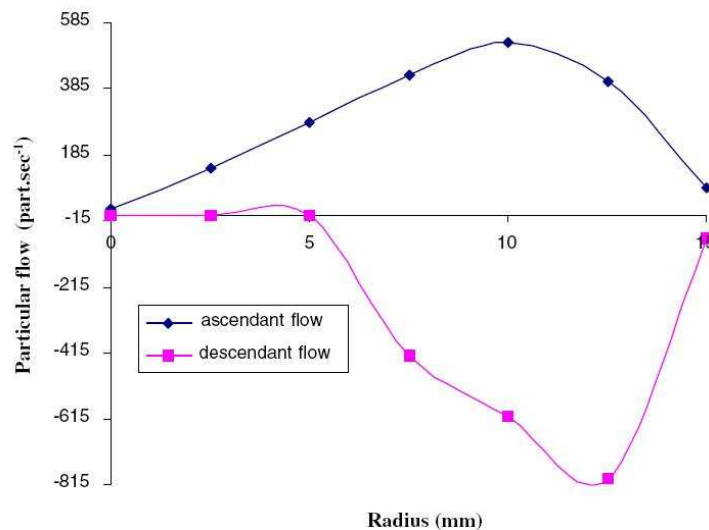


Figure I-25 : flux ascendant (◆) et descendant (□) de particules dans un lit fluidisé (*Bretagnol, 2004*).

Matsukata et al. (*Matsukata, 1994*) ont étudié les pertes de charge de lits fluidisés lorsque le plasma est allumé et les ont comparées à celles obtenues en l'absence de plasma (*Figure I-26*) pour deux types de poudres distinctes (les unes en aluminium, les autres en silicium) et deux gaz différents (Ar et H₂). Dans le cas où des poudres d'aluminium sont fluidisées sous 30 Torr en présence d'un plasma d'argon, on peut constater que la vitesse minimale de fluidisation, U_{mf} , est passée d'environ 0,01 m s⁻¹ à environ 0,005 m s⁻¹, ce phénomène s'accompagnant également d'une perte de charge accrue dans le régime de fluidisation. Ils émettent deux hypothèses pour expliquer ce comportement. Cela pourrait provenir d'un phénomène de cohésion électrostatique, qui tendrait à rendre le lit plus cohésif que la normale et donc à augmenter les pertes de charge dans celui-ci. Ces auteurs rejettent au final cette hypothèse au motif que *Rogers et Morin* (*Rogers, 1991*) quantifient l'augmentation de perte de charge

relative à ce type de phénomène autour de 0,1 Torr, donc à une pression inférieure à la leur. Ils étudient alors la possibilité d'un effet thermique qui modifierait la viscosité du gaz, la viscosité étant un paramètre clef d'influence sur la vitesse minimale de fluidisation. Comme ils ne sont pas parvenus à mesurer la température au sein même du lit fluidisé, la seule indication qu'ils aient de la température est obtenue au moyen de thermocouples en contact avec la paroi de la colonne de fluidisation. Les micro-ondes provoquent des interactions avec les thermocouples et engendrent des difficultés de mesures. Cependant, vues les températures mesurées, la variation induite de viscosité serait insuffisante pour expliquer l'ampleur de la modification de U_{mf} . Ils en déduisent donc que la température du "gaz-plasma" serait en fait supérieure à celle mesurée au contact des parois. En effet, cette température reflète une moyenne qui inclue la température des poudres, éventuellement plus faible que celle du plasma qui n'est pas en contact permanent avec toutes les poudres. Pour ce qui est de l'augmentation de la perte de charge, ils supposent qu'elle est uniquement due à l'augmentation de la perte de charge dans le support du lit qui lui est souvent en contact avec le plasma et qui serait donc plus chauffé que les poudres. Le même type de comportement est observé pour les poudres de silicium, mais le fait que U_{mf} ne semble pas modifié n'est pas commenté. En contraste, les caractéristiques de fluidisation ne sont pas modifiées par les plasmas de dihydrogène. *Matsukata* attribue ceci à la difficulté d'obtenir un plasma stable quand H_2 est utilisé (*Caquineau et Caussat, 2008*).

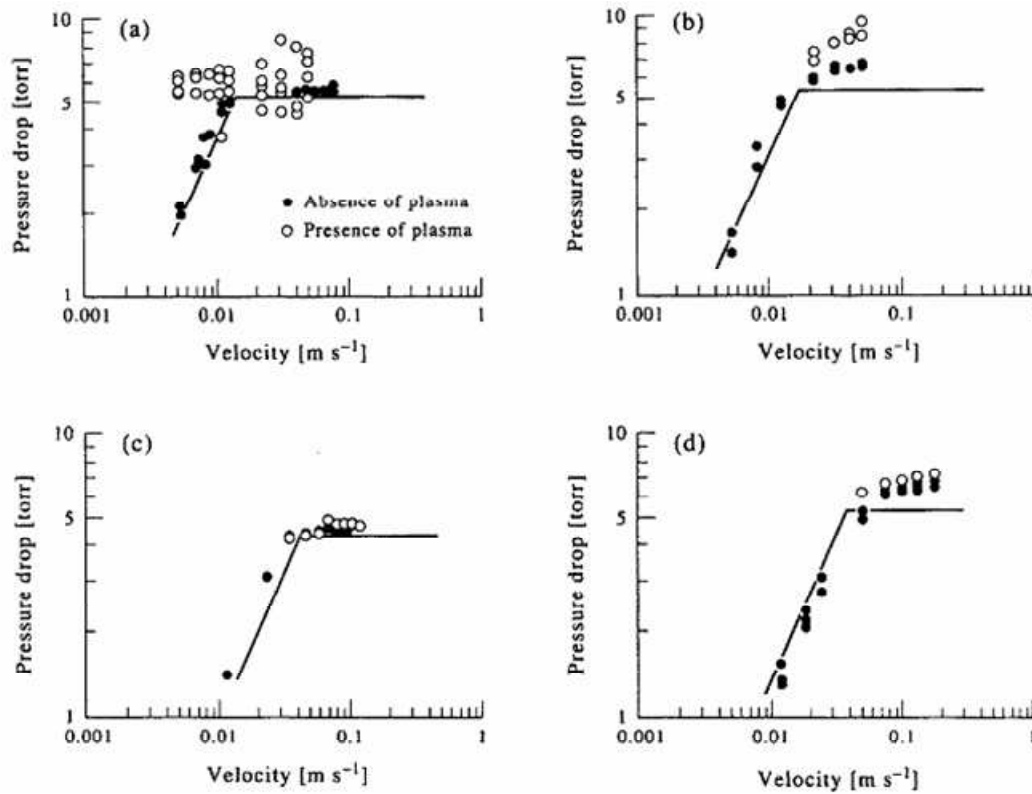


Figure I-26 : Comparaison des diagrammes de perte de charge dans un lit fluidisé plasma allumé (o) et éteint (•) pour 2 gaz et 2 poudres différentes : (a) gaz : Ar et poudres : Al ; (b) Ar, Si ; (c) H₂, Al ; (d) H₂, Si (Matsukata, 1994)

Il est à notre avis difficile de savoir quel crédit accorder à l'hypothèse de *Matsukata* suivant laquelle ce serait l'augmentation de la température du gaz-plasma qui conduirait à la diminution de U_{mf} , ce d'autant plus que cette diminution de U_{mf} peut sembler antagoniste avec l'augmentation des pertes de charges. Il n'en reste pas moins vrai que les faits expérimentaux sont quant à eux moins questionnables et certainement à mettre en regard des observations de *Snyder et al.* (*Snyder, 2000*). Dans leur étude d'un lit fluidisé couplé en RF-inductif de poudres de silice, ils ont observé par le biais d'un appareil de dispersion LASER une augmentation sensible de la densité en poudre du lit fluidisé en présence d'un plasma : de particules par 40 cm³ à par 200 cm³ lorsque le plasma est allumé. Selon eux, ces modifications peuvent être liées aux interactions pouvant exister entre des particules hautement chargées et les champs électrique et magnétique et éventuellement à des modifications sensibles des propriétés physiques de du gaz de fluidisation.

VIII.2. Etude des plasmas en présence d'un lit fluidisé

L'étude des plasmas n'étant déjà pas une chose aisée en soi, lorsqu'en plus, on y ajoute des densités de poudres importantes, l'analyse du plasma s'en trouve complexifiée. De ce fait, cet aspect est assez peu étudié dans la littérature. D'un abord simple, la stabilité du plasma est l'aspect le plus commenté. L'équipe de *Von Rohr (Bayer, 1998)* a observé une évolution du domaine de stabilité d'un plasma micro-onde d'un mélange Ar/O₂/hexamethyldisiloxane en fonction de la masse de poudres d'un lit fluidisé. Le plasma devient instable au-delà des débits rapportés sur la Figure I-27. En fait, le plasma s'éteint dans les trois minutes qui suivent son allumage. Ce phénomène semble assez indépendant de la puissance injectée dans le plasma. Ils mettent ceci en relation avec des observations obtenues au moyen d'une caméra CCD, indiquant que les flux importants de particules descendant à proximité des parois sont à l'origine de perturbations importantes du plasma, lorsqu'ils passent devant les zones de génération du plasma. *Jung et al. (Jung, 2001)* ont quant à eux observé des variations sensibles de la stabilité du plasma en fonction du taux de solide dans leur procédé. Celui-ci consiste en un lit fluidisé circulant de poudres de polyéthylène haute-densité traitées sous un plasma RF-inductif d'oxygène, le but étant de rendre les poudres hydrophiles. Le taux de solide, ϵ_s , représente la fraction volumique occupée par les poudres dans le volume total du lit. Pour un taux de solide très faible ($\epsilon_s = 0,0003$), les poudres, probablement sous l'influence de forces électrostatiques, collent à la paroi de façon importante jusqu'à boucher la colonne. L'augmentation de pression résultante est à l'origine de l'extinction subséquente du plasma. Ce comportement disparaît pour un taux de solide supérieur à 0,001. Cependant, la qualité du traitement obtenu, mesurée en terme d'angle de contact, décroît avec l'augmentation de ϵ_s . Au delà de $\epsilon_s = 0,008$, le plasma devient instable et s'éteint.

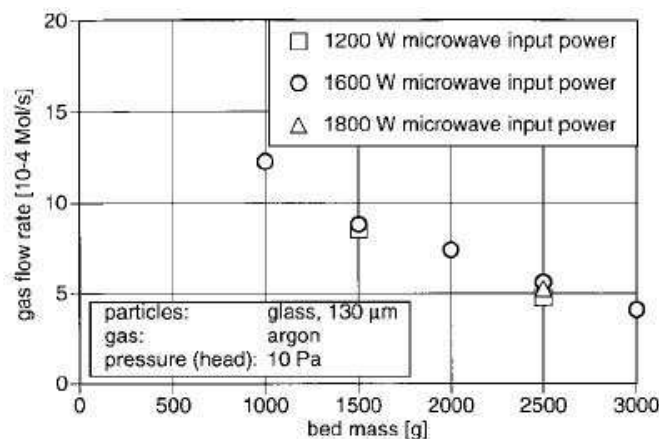


Figure I-27 : Influence de la masse du lit fluidisé sur le débit maximal du gaz admissible pour une stabilité minimale de 3 minutes d'un lit fluidisé pour recouvrir du sel (NaCl) d'oxyde de silicium (Bayer, 1998).

Hormis ces observations sur la stabilité des plasmas, la seule façon de tenter de quantifier des caractéristiques du plasma en présence des poudres reste les moyens optiques, par essence non-intrusifs. A notre connaissance, les premiers à avoir étudié l'émission optique d'un plasma dans un lit fluidisé sont *Matsukata et al.* (*Matsukata, 1994*). Dans ce travail, c'est la fréquence de l'émission lumineuse qui a été mesurée (en terme de nombre de coups de lumière par unité de temps) en diverses positions du lit fluidisé (Figure I-28): au sein même du lit fluidisé, en son franc bord (la zone peu dense en particules en partie haute du lit fluidisé) et à sa surface. Ces deux derniers points permettent de différencier l'émission de lumière depuis le plasma et arrivant à la surface de la lumière générée uniquement dans le franc bord. Précisons que dans leur cas, le plasma est généré au niveau même du lit fluidisé par l'intermédiaire d'une cavité micro-onde. Leurs résultats sont résumés dans le tableau 3. Dans le cas des poudres d'aluminium, lorsque le gaz de fluidisation est de l'argon, les mesures viennent confirmer les observations visuelles selon lesquelles le plasma se forme dans les bulles du lit fluidisé et pénétrerait dans le lit jusqu'à être observé à sa surface. L'absence de plasma dans le franc bord indique que la puissance est bien dissipée au niveau du lit fluidisé. Lorsque le gaz de fluidisation est le dihydrogène, l'émission de lumière ne provient que du sein du lit fluidisé, tendant à faire penser que le plasma n'est pas suffisamment stable pour parvenir jusqu'à la surface. D'ailleurs, l'intensité de la lumière est plus faible dans ce cas que dans l'argon.

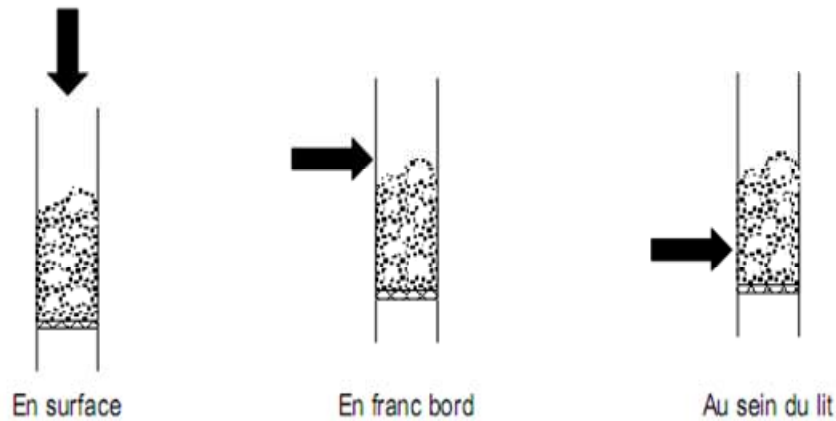


Figure I-28: Position de la fibre optique de mesure d'émission optique dans (Matsukata, 1994).

Tableau I-3: Fréquence d'émission lumineuse depuis un lit fluidisé en différentes positions d'un lit fluidisé pour deux gaz et deux poudres (Matsukata, 1994)

Poudres	Al	Al	Si	Si
Gaz	Ar	H ₂	Ar	H ₂
En surface	Très faible fréquence	0	Forte fréquence	Moyenne fréquence
En franc bord	0	0	Moyenne fréquence	0
Au sein du lit	Forte fréquence	Forte fréquence	Faible fréquence	Très faible fréquence

Quand le matériau constituant des poudres est le silicium, le comportement émissif est assez largement modifié : le plasma semble se concentrer à la surface du lit fluidisé, sans pour autant aller de manière importante dans la zone de franc bord. Cet écart comportemental est attribué au fait que le silicium absorbe les ondes micro-onde. Ainsi, le plasma n'arrive à apparaître que lorsque les bulles de gaz arrivent à la surface du lit. Par ailleurs, encore une fois, l'émission est plus importante dans l'argon que dans le dihydrogène, confirmant le manque de stabilité du plasma de dihydrogène en lit fluidisé (Caquineau et Caussat, 2008).

A notre connaissance, la seule véritable étude un peu plus poussée qui ait eu lieu est celle de Bretagnol et al. (Bretagnol, 2004). Elle a été menée en spectroscopie d'émission optique, le

gaz plasmagène étant l'azote. Ils ont notamment observé une diminution de l'intensité de tous les pics d'émission lors de l'ajout des poudres de polyéthylène, une diminution de la température vibrationnelle de l'azote, tandis que la température électronique augmente. Ce dernier phénomène est expliqué par la disparition d'électrons sur les poudres par attachement. En conséquence, pour conserver une même puissance avec et sans poudres, la disparition d'électrons doit être compensée par l'augmentation de l'énergie de ceux qui restent. En revanche, la température vibrationnelle diminue car il y a moins d'électrons ayant une énergie correspondant à celle augmentant l'énergie vibrationnelle de l'azote (*Caquineau et Caussat, 2008*).

IX. Le polyéthylène et ses applications

Le polyéthylène est un polymère thermoplastique, inerte, transparent. Il est composé de carbone et d'hydrogène. Il appartient à la famille des polyoléfines. Il est obtenu par polymérisation des monomères d'éthylène.

Les polyéthylènes sont classés selon leur densité qui dépend du nombre et de la longueur des ramifications présentes sur les chaînes moléculaires (*Zhang, 1997*):

- Le polyéthylène haute densité (HDPE) : $0,941 \leq \text{densité} < 0,965$
- Le polyéthylène moyenne densité (MDPE) : $0,926 \leq \text{densité} < 0,940$
- Le polyéthylène basse densité (LDPE) : $0,910 \leq \text{densité} < 0,925$
- Le polyéthylène à basse densité linéaire (LDPE)
- Le polyéthylène à très basse densité (VLDPE) : densité $< 0,910$
- Le polyéthylène ultra haute masse moléculaire (UHMWPE) : densité $> 0,965$

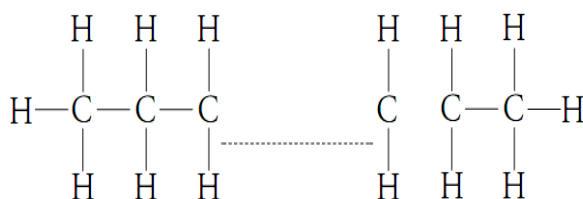


Figure I-29 : Chaîne moléculaire du polyéthylène

Le polyéthylène est un polymère semi cristallin, constitué de régions cristallines et de zones amorphes.

Tableau I-4 : Caractéristiques du polyéthylène PEHD (Zhang, 1997)

Formule brute	$(C_2H_4)_n$
Structure	Linéaire
Propriétés physico-chimique	
Masse molaire (g/mol)	Jusqu'à 8 millions g /mol
Cristallinité (%)	65-80
Température de fusion (°C)	128-135
Température de transition vitreuse (°C)	Environ -110
Masse volumique (kg/m ³)	0,91-0,96
Température d'auto inflammation (°C)	330-410
Point éclair (°C)	341
Conductivité thermique	faible
Propriétés mécaniques	Rigidité
	Résistance mécanique
	Résistance chimique

Le polyéthylène est le polymère le plus consommé dans le marché de l'emballage plastique. En France il représente 70 % de la part de la consommation globale. Le polyéthylène est disponible dans un large éventail de propriétés mécaniques pour offrir robustesse, facilité de traitement, bon taux de retrait, résistance aux chocs et à l'abrasion chimique, faibles coefficients de frottement, durabilité des éléments et absorption d'humidité quasi nulle. Ces propriétés font du polyéthylène un matériau idéal pour de nombreuses utilisations. Les secteurs d'applications du polyéthylène sont divers :

- Film d'emballage : 50%
- Pièces moulées : 26%
- Fils et câbles : 2%

- Revêtements : 3%
- Tuyaux : 6%
- Fibres : 1%
- Divers : 12%

La nature chimique de surface du polyéthylène, qui est très hydrophobe, représente un inconvénient majeur limitant pour de nombreuses applications d'ingénierie. En effet, ce matériau n'est pas adapté à de nombreuses applications potentielles comme l'impression, aptitude à la teinture où le mouillage joue un rôle clé. En conséquence, rendre ce polymère hydrophile constitue un intérêt indéniable pour l'industrie.

X. Conclusion

Parmi les différents procédés de modifier des propriétés de surface soit par greffages de nouvelles fonctions ou par dépôt sur des poudres passées en revue dans ce chapitre, le lit fluidisé assisté par post-décharge d'azote a été retenu dans ce travail. Le lit fluidisé offre de meilleurs transferts de matière et de chaleur et par conséquent la possibilité d'obtenir un traitement homogène sur tous les grains. La post-décharge lointaine présente un intérêt indéniable pour notre procédé, par sa faible température ainsi que son exemption d'électrons. L'enjeu de cette thèse est d'améliorer le caractère hydrophile de poudres de polyéthylène par le biais de deux procédures expérimentales. La première consiste à fonctionnaliser la surface des poudres par des fonctions polaires. La seconde est de réaliser des dépôts à partir de silane, d'azote et d'oxygène.

XI. Référence

Abbasian A., Ghaffarian S.R., Mohammadi N., Fallahi D., «The contact angle of thin-uncured epoxy films: thickness effect », *Colloid Surf. A:Physicochem. Eng. Aspects*, 236, 133–140(2004).

Ataeefard M., Moradian S., Mirabedini M., Ebrahimi M., Asiaban S., « Surface Properties of Low Density Polyethylene upon Low-Temperature Plasma Treatment with Various Gases » *Plasma Chem Plasma Process.*, 28, 377-390 (2008).

Arpagaus C., Rossi A., Rudolf von Rohr Ph., «Short-time plasma surface modification of HDPE powder in a Plasma Downer Reactor - process, wettability improvement and ageing effects», *Applied Surface Science.*, 252, 1581-1595 (2005).

Arpagaus C., Von Rohr PR., Rossi A ., «Short-time plasma surface modification of polymer powders in a down flowing tube reactor», *Surface Coatings Technol.*, 200, 525-528 (2005).

Arpagaus C., Rossi A ., Von Rohr PR, «Short-time plasma surface modification of HDPE powder in a Plasma Downer Reactor – process, wettability improvement and ageing effects», *Appl. Surf. Sci.*, 252,1581-1595 (2005).

Bayer S., Karches M., Matthews A., Von Rohr PR., «Plasma enhanced chemical vapor deposition on powders in a low temperature plasma fluidized bed » *Chem. Eng. Technol.*, 21, 427-430 (1998).

Baclez E., Mutel B., Desseaux O., Goudmand P., Grimblot J., Gengembre L., *Thin Solid Films* 303, 156-166 (1997).

Berger S., Messelhauser J ., Schonherr W., US patent, 592-325 (1999).

Borer B., Von Rohr PR., 16th International Symposium on Plasma Chemistry, Taormina (Italy) (2003).

Borer B., Von Rohr PR., *Surf. Coatings Technol.*, 200, 377-381(2005).

Bretagnol F., Tatoulian M., Arefi-Khonsari F., Lorang G., Amouroux J., *Reactive Functional Polymers* 61, 221-232(2004).

Cadoret L. « Etude d'un procédé de dépôt de silicium par CVD sur poudres cohesives submicroniques en lit fluidisé vibré» Thèse de Doctorat, INP de Toulouse (2007).

- Caussat B. « CVD sur poudres en couche fluidisée : dépôt de silicium à partir de silane »
Thèse de Doctorat, INP de Toulouse (1994).
- Caquineau H., et Caussat B., « traitements de poudres en lit fluidisé couplé à un plasma froid : Principe, Etat de l'art, Exemple appliqués » Chapitre publié dans le livre intitulé « Plasmas Froids : Systèmes et procédés », publication de l'Université de St Etienne, ISBN 978-2-86272-477-5, p. 291-316 (2008).
- Chen J.C.Y., *J. Chem. Phys.*, 45, 2710 (1966).
- Chen G., Chen S., Feng W., Chen W., Yang S., *Applied Surface Science* 254, 3915-3920(2008).
- Delacroix J.L., Bers A., « Physique des Plasmas ». Paris: Inter Editions/CNRS Editions, (1993).
- Dushman S., « Scientific foundations of vacuum technique », John Wiley & Sons, New York (1962).
- Ergun S., « Fluid Flow Through Packed Columns », *Chem. Eng. Prog.*, 48, 2, 89-94 (1952).
- Geldart D., *Powder Tech.*, 7, 285-292 (1973).
- German B. and Claudel B., « Fluidization at mean pressures less than 30Torr » *Powders Technol.*, 13, 115-121 (1976).
- Giese R.F., Wu W., van Oss C.J., Surface and electrokinetic properties of clays and other mineral particles, untreated and treated with organic or inorganic cations, *J. Disper. Sci. Technol.* 17, 527-547(1996).
- Guerra V., Galiaskarov E. and Loureiro J., *Chem. Phys. Lett* 371 576(2003).
- Guerra V., V.Guerra Sa P.A. et Loureiro J., « Kinetic modeling of low pressure nitrogen discharges and post-discharges », *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, 28, 125(2004).
- Heintze M., Brüser V., Brandl W., Marginean G., Buber H., Haiber S., *Surface and Coatings Technol.*, 174-175 (2003).
- He P., Lian J., Shi D., Wang L., Van Ooij W. J., Mast D., Li W. Z. and Ren Z. F., MRS Fall Meeting, Boston, MA, December 1-5(2003).
- Hollaender A., Behnisch J., Zimmermann H. J., *Appl. Polym. Sci.*, 49, 1857 (1993)
- Inagaki N., Tasaka S., Abe H. *Journal of applied polymer science*, vol. 46, no4, pp. 595-601 (1992).

- Iriyama Y., Ikeda S., *Polymer J*, 26, 109-111(1994).
- Jung S. H., Park S. H., Lee D. H., Kim S. D., *Polymer Bull.* 47, 199-205(2001).
- Jung .S. H, Park .S. M, Park .S. H, Kim .S. D, *Ind. End. Chem. Res.* 43, 5483-5488(2004).
- Karches M., Bayer C., Von Rohr PR., *Surf. Coatings Technol.* 116-119, 879-885 (1999).
- Karches M., Morstein M., Von Rohr PR., Pozzo .R. L, Giombi .J. L, Baltanas .M. A, *Catalysis Today* 72, 267-279 (2002).
- Karches M., Von Rohr PR., *Surf. Coatings Technol.* 142-144, 28-33(2001).
- Karches M., Morstein M., Von Rohr PR., *Surf. Coatings Technol.* 169-170, 544-548(2003).
- Kunii D. and Levenspiel O., « Fluidization Engineering », Butterworth-Heinemann, Boston, (1991).
- Kusakabe k., kruriyama T., Morooka S., « Fluidization of fines particles at reduced pressures» *Powders Technol.*, 58, 125 (1989).
- Kaufman F. and Kelso J.R., *J. Chem. Phys.*, 28, 510 (1959)
- Kim Y. C. and Boudart M., *Langmuir* 7,2999-3005(1991).
- Kim J .W. and Choi H. S., *J. Appl. Polym. Sci*, 83, 2921-2929 (2002).
- Kim G.H., Kim S.D., Park S.H., *Chemical Engineering and Processing* 48, 1135-1139 (2009).
- Kodama J., Foerch R., McIntyre N.S., Castle J. S. P., *J. Appl. Phys.* 74, 4026-4033(1993).
- Laguérie .C « Technique de mises en contact entre phases solides et gazeuses » *Technique de l'ingénieur*, A5850-1 à A5852-7 (1993)
- Lefèvre L., Belmonte T., Czerwiec T., Ricard A., Michel .H, *Surface coating and technology* 116-119, 1244-1248 (1999).
- Loureira J., Sa P. and Guerra V., *J. Phys. D : Appl. Phys.*34, 1769(2001).
- Leroy J. B., Fatah N., Mutel B., Grimblot J., *Plasmas and Polymers* 8, 13-29(2003).
- Levaton J., Amorim J. and Franco D., *J. Phys. D: Appl. Phys.* 38, 2204–2210(2005).
- Levaton J., Amorim J., Souza A.R., Franco D. et Ricard A., « Kinetics of atoms, metastable, radiative and ionic species in the nitrogen pink afterglow », *J. Phys D : Appl. Phys.*, 35(2002) 689-699.
- Matsukata M., Suzuki K., Ueyama K., Kojima T., *Int. J. Multiphase Flow* 20, 763-773(1994).

Marteau C., Haidara M., Denat A., « Dispositif d'étude des décharges électriques » Revue de Physique Appliquée. 24, 597-606, (1989).

Mori T., Tanaka K., Inomata T., Takeda A., Kogoma M., Thin Solid Films 316, 89-82(1998).

Morstein M., Karches M., Bayer C., Casanova D., Von Rohr PR., Chem. Vap. Deposition 6, 16-20 (2000).

Nakajima T., Tanaka K., Inomata T., Kogoma M., Thin Solid Films 386, 208-212(2001).

C. Normand-Chave, « Etude et modélisation de la post-décharge d'une décharge micro-ondes d'azote ou d'argon-azote en flux. Application à l'étude d'un réacteur de nitruration de surfaces métalliques fonctionnant en post-décharge », Thèse de l'Université de Paris Sud – Orsay (1991).

Okubo T., Kawamura H., Kusakabe K., Morooka S., J. Am. Ceram. Soc. 73, 1150-1152 (1990).

Oiseth S.K., Krozer A., Kasemo B., Lausmaa J. Appl. Surf. Sci., 202, 92-103 (2002).

Pagnon D., Amorim J., Nahorny J., Touzeau M. and Vialle M., J. Phys. D: Appl. Phys. 28 1856-1868 (1995).

Park S. H., Kim S. D., Polym. Bull. 33, 249-256(1994).

Pointu A. M., Perrin J., Jolly J., « Plasmas Froids de Décharge-propriétés électriques » Technique de l'ingénieur, Traité de Génie Electrique. p D 2830-2-15, (1996).

Polanyi J. C., J. Chem. Phys., 31, 1338 (1959)

Radzig A A., Smirnov B M., Reference Data on atoms, Molecules and ions, Spring Verlag, Berlin (1985).

Richard A., « Plasma Réactifs » Editions SEV (1995)

Ricard A., Popescu A., Baltog A., Lungu C.P., Le vide 280(1996).

Rouffet Benoit « Etude d'un réacteur de post-décharge d'azote en flux dédié à la décontamination de l'instrumentation médicale. Application à la détermination des probabilités de recombinaison hétérogène de l'azote atomique » Thèse de l'Université de Paul Sabatier (2008).

Rogers T., Morin T. J., Plasma Chem. Plasma Process. 11, 203-228(1991).

- Rodriguez Ruvalcaba J.R. « Contribution à l'étude du fonctionnement d'un réacteur de CVD à lit fluidisé », Thèse de Doctorat, INP de Toulouse (1997).
- Roth A. « Vacuum Technology », Elsevier Science Publishers B.V. (1982)
- Sa P. and Loureira J., J. phys. D : Appl. Phys.30, 2320 (1997).
- Sa P. A., Guerra V., Loureiro J., Sadeghi N., J. Phys. D: Appl. Phys. 37 221–31 (2004).
- Sadeghi N., Foissac C. and Supiot S., J. Phys. D: Appl. Phys. 34 1779–1788 (2001).
- Sarrette J. P., Roufet B., Ricard A., Plasma Process. Polym. , 3, 120–126 (2006)
- Shi D., He P., Lian J., Wang L., van Ooij W. J., J. Mater. Res, 10, 2555-2560 (2002).
- Shi D., He P., Wang S. X., Van Ooij W. J., Wang L. M., Zhao J., Yu Z., J. Mater. Res. 17, 981-990 (2002).
- Shi D., Lian J., He P., Wang L. M., van Ooij W. J., Schulz M., Liu Y., Mast D.B., Appl. Phys. Lett. 81, 5216-5218 (2002).
- Shakourzadeh K., « Techniques de fluidisation », Techniques de l'Ingenieur, J390-1- 20.
- Supiot P., Dessaux O. and Goudmand P., J. Phys. D: Appl. Phys.328 1826-1839(1995).
- Snyder H. R., Currier R. P., Murillo M. S., Appl. Phys. Lett. 76, 2511-2513(2000).
- Tatarova E., Dias F.M., Ferreira C.M. et Ricard A., « On the axial structure of a nitrogen surface wave sustained discharge: Theory and experiment », J. Appl. Phys., 85 49(1999).
- Tanaka K., Kogoma M., Ogawa Y., « Fluorinated polymer coatings on PLGA microcapsules for drug delivery system using atmospheric pressure glow plasma » Thin Solid Films 506–507, 159 – 162(2006)
- Tendero C., Tixier C., Tristant P., Desmaison J., Leprince P., « Atmospheric pressure plasmas: A review » Spectrochimica Acta. Part B, (2005)
- Tzukeki K., Yan S., Maeda H., Kusakabe K., Morooka S., J. Mater. Sci. Lett.13, 43-45 (1994).
- Tatoulian M., Bretagnol F., Arefi-Khonsari F., Amouroux J., Bouloussa O., Rondelez .F, Paul. A. J, R. Mitchell (2005).
- Tejero-Ezpeleta M. P., Buchholz S., Mleczo L., Can., J, Chem. Eng., 82, 520-529 (2004).
- Villegier S., Sixou M., Durand J., Ricard A., J. Phys. D: Appl. Phys.39, 3826-3830 (2006).

Vivien C., Wartelle C., Mutel B., Grimblot J., Surf. Interface Anal. 34, 575-579 (2002).

Wraith A.E. and Harris R., « Fluidization of Mineral Concentrate at reduced pressure», Minerals Eng, vol.5, 9, 993 (1992).

Xu C. and Zhu J., Chem. Eng. Sci, 60, 6529-2641(2005).

Yang H., van Ooij W. J., Plasmas and Polymers 8, 297-323(2003).

Yasuda H., Plasma Polymerisation, Academic Press, New York (1985).

Yates J.G. « Fundamentals of fluidized bed chemical processes» Betterworths, London, (1983).

Yokoyama T., Kogoma M., Moriwaki T., Okazaki S. « The mechanism of the stabilisation of glow plasma at atmospheric pressure » J. Phys. D: Appl. Phys. 23, 1125-1128, (1990).

Zhang, C., and Moore, I.D., Nonlinear Mechanical Response of High Density Polyethylene. Part I: Experimental Investigation and Model Evaluation, Polymer Science and Engineering, Vol. 37, No.2.(1997).

Chapitre II: Installation et techniques de caractérisation

Chapitre II. Installation expérimentale et techniques de caractérisation

I. Introduction

Ce chapitre concerne les moyens expérimentaux mis en œuvre pour la réalisation de notre étude. Il comprend trois parties, la première présente notre installation expérimentale de traitement de poudres par activation plasma en lit fluidisé sous pression réduite à basse température.

La deuxième partie détaille les spécificités du traitement de surface par une post décharge d'azote et celles du dépôt à base de silicium, ainsi que les techniques de caractérisation utilisées.

La dernière partie décrit les poudres brutes qui ont été utilisées durant cette thèse .

II. Dispositif expérimental

La Figure II-2 représente le schéma du réacteur couplant la technologie du lit fluidisé à celle de la post-décharge d'azote. La Figure II-3 montre une photographie de l'installation.

L'installation est composée essentiellement de deux parties : une source plasma et une colonne de fluidisation.

II.1. La source de plasma

La décharge est créée dans un tube en quartz de 700 mm de longueur et de 9 mm de diamètre intérieur à l'aide d'une cavité surfatron refroidie par air comprimé et par eau. La cavité est reliée à un générateur micro-onde de marque *SAIREM* fonctionnant à la fréquence de 2450 MHz et délivrant une puissance maximale de 300W.

La cavité surfatron (Figure II-1) est formée de deux tubes métalliques coaxiaux gainant le tube à décharge en quartz et clos par deux disques troués formant un système de piston à l'extrémité amont (selon le sens du flux de gaz) et le plan de court-circuit à l'extrémité aval. L'énergie micro-ondes est transmise perpendiculairement à la cavité par une antenne coaxiale. Le cylindre métallique interne est légèrement plus court (de 2 mm) que le cylindre externe, formant un interstice de lancement annulaire appelé « gap », qui permet à l'énergie micro-ondes d'atteindre le gaz à travers la paroi diélectrique du tube à décharge. Le champ électrique généré est maximal à la surface interne du tube à décharge et décroît radialement vers le centre du tube. Ce dispositif de couplage permet la génération d'un plasma à l'intérieur du tube sous réserve d'être dans des conditions particulières qui seront détaillées dans le chapitre 3 (Moisan, 1980). Pour éviter toute surchauffe la cavité micro-ondes est refroidie par air comprimé et le générateur par eau.

La cavité surfatron est fixée sur une barre métallique horizontale, qui permet de faire varier la distance qui sépare de l'entrée de réacteur.

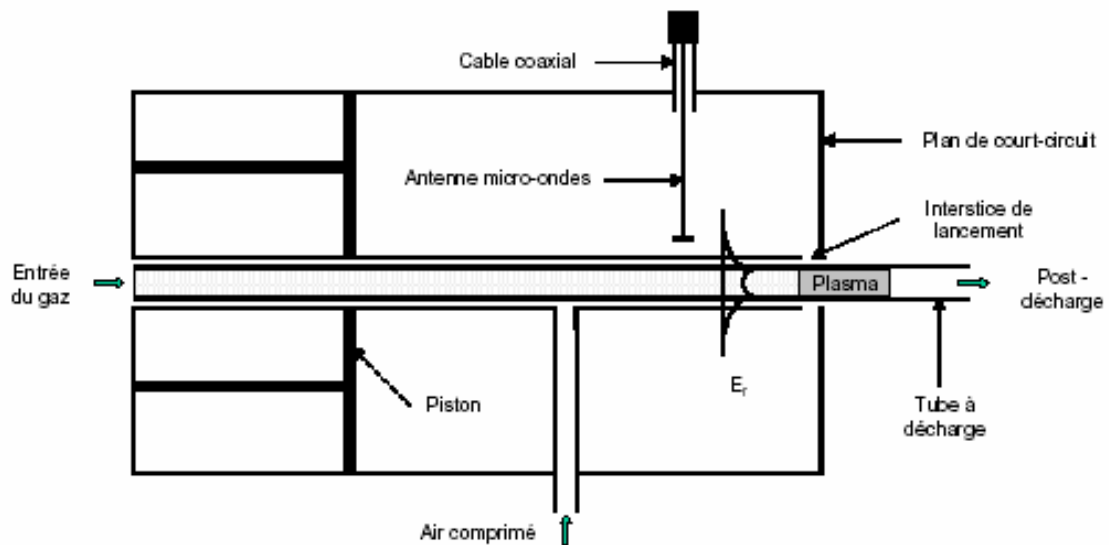


Figure II-1 : Schéma de principe du surfatron et répartition radiale du champ électrique (Moisan, 1980).

II.2. La colonne de fluidisation

La colonne est en verre, de 50 mm de diamètre interne, 2mm d'épaisseur et 90 cm de hauteur. Elle est placée verticalement à angle droit par rapport au tube à décharge en quartz afin que le gaz plasmagène puisse agir comme gaz de fluidisation. En pied de colonne, se trouve une bride en PVC dans laquelle est inséré le distributeur qui sert à maintenir le lit de poudres. Le gaz de fluidisation arrive par le bas de la colonne au travers du distributeur qui le répartit uniformément sur toute la section du lit. Au niveau de la bride du distributeur, nous avons installé une couronne composée de 4 orifices de 2mm de diamètre chacun. Cette couronne permet d'injecter si nécessaire du silane dilué dans de l'azote à 2,5cm au dessus du distributeur. Le flux du gaz précurseur est homogénéisé par un distributeur décrit plus loin.

L'ensemble colonne-surfatron est fixé sur un châssis.

La pression totale est mesurée à l'aide d'une jauge *MKS* (100Torr). Celle-ci est reliée à une vanne à trois voies permettant de mesurer la pression en amont et en aval du distributeur. Nous avons utilisé ce dispositif car les jauges de pression différentielle ne fonctionnent pas sous pression réduite. La mesure de la pression en amont et en aval du distributeur nous permet de calculer la pression différentielle subie par le gaz à la traversée du lit. Un thermocouple *type K* est placé dans la colonne de fluidisation à quelques millimètres au dessus du distributeur pour le suivi de température dans le lit de poudre.

L'installation est munie en aval d'un système de pompage, composé d'une pompe primaire et d'un roots qui assure un pompage en continu. La pression dans la colonne est fixée par une vanne iris (V5). Le degré d'ouverture de cette vanne est régulé à partir d'une mesure de pression (Jauge *Leybold* (1000Torr)) et de la consigne fixée par l'utilisateur.

Un filtre (cartouche filtrante avec arrêt des particules de taille supérieure à 20 μ m) protège la pompe des particules entraînées par élutriation. Ce filtre est placé dans un collecteur relié à la sortie du réacteur.

L'étanchéité de l'installation est assurée des joints toriques. Afin d'éviter un vieillissement prématuré de ceux-ci, l'ensemble est refroidi par air comprimé en pied de colonne. Un capteur de pression de marque *Keller* (0-1bar) a été placé de manière à mesurer la pression absolue en entrée du réacteur. Le suivi de cette pression permet de d'éviter une montée en pression qui serait due à une agglomération du lit.

Un spectromètre *GetSpec 3648* permet d'enregistrer en ligne l'émission optique de la post-décharge. Nous décrirons plus en détails ce système dans le paragraphe IV. Le logiciel

DasyLab a permis d'enregistrer la température dans le lit de poudre et la pression en amont du distributeur en temps réel (fréquence d'acquisition = 1s^{-1}).

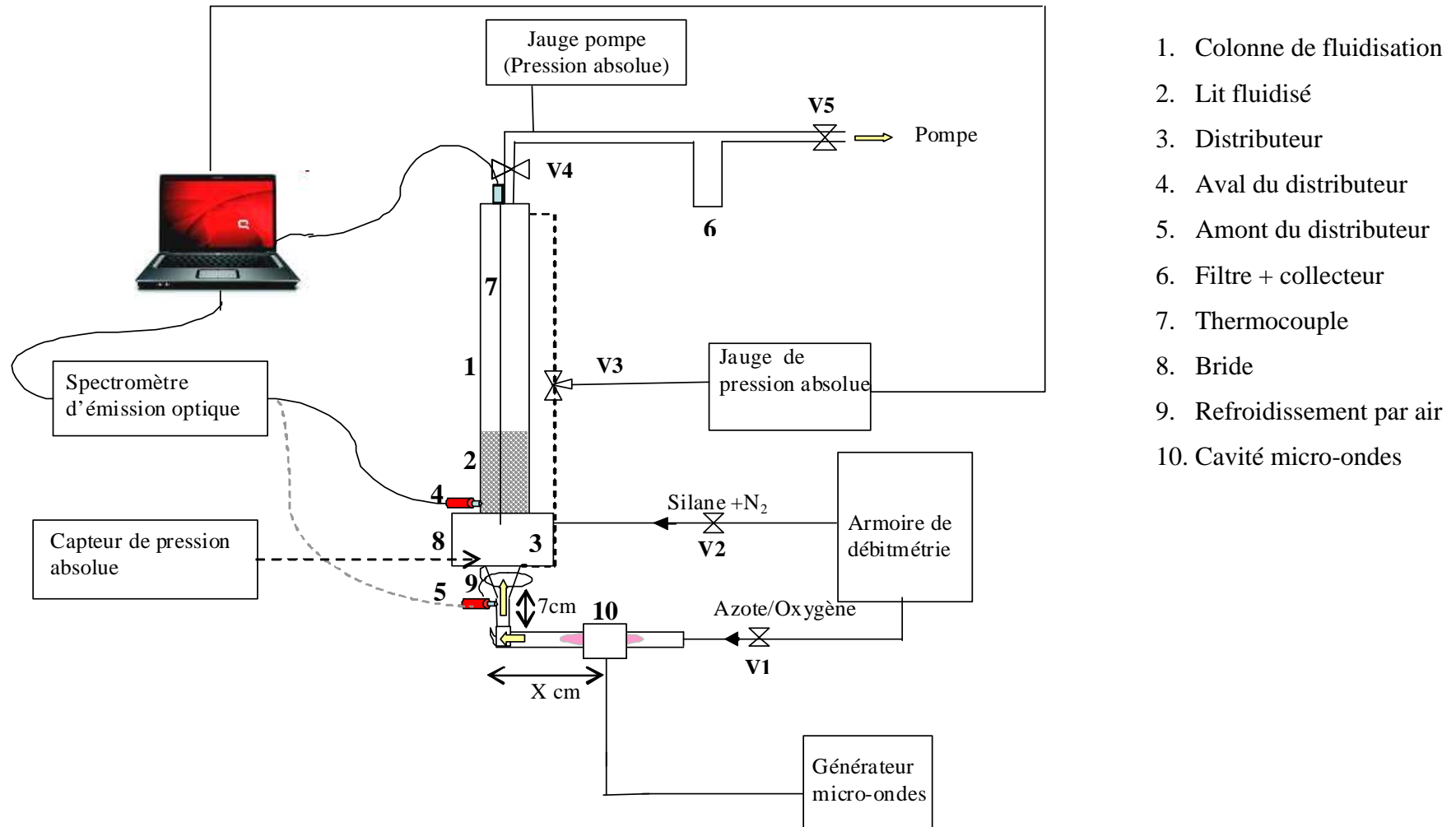


Figure II-2 : Dispositif expérimental



Figure II-3 : photographie du Dispositif expérimental

III. Protocole opératoire suivi pour le traitement des poudres

La poudre est introduite dans la colonne en verre par le haut à l'aide d'un entonnoir. Le lot de poudre étudié a été pesé systématiquement avant et après chaque expérience pour évaluer la perte par élutriation. La pompe est isolée par une vanne (V4) pour éviter sa pollution voire détérioration pendant l'introduction de la poudre. La pompe est ensuite mise en marche en mettant la régulation de la pompe à la pression de consigne. Par la suite, la vanne (V4) est ouverte de manière progressive pour éviter un entrainement brusque des particules suite à la différence de pression.

Avant toute expérience, un test de fuite est pratiqué afin de s'assurer de l'étanchéité de l'installation. Le taux de fuite est maintenu à 100 mTorr/min maximum.

Avant d'allumer le plasma, les vannes d'eau et d'air comprimé reliées au surfatron sont ouvertes. Le générateur micro-ondes est mis ensuite en marche. Puis l'installation est mise sous vide limite et une faible quantité d'azote est envoyée dans la colonne pour allumer le plasma.

Après allumage du plasma, nous réglons la pression, le débit d'Azote/Oxygène et la puissance du générateur.

A la fin de chaque expérience, La poudre est récupérée à l'aide d'un aspirateur.

Ce protocole est suivi dans les deux objectifs visés par la thèse, la fonctionnalisation des surfaces des poudres PE dans la première partie de la thèse et le dépôt de silice dans la seconde.

▪ Etude Hydrodynamique

L'installation que nous venons de décrire a permis dans un premier temps de mener une étude hydrodynamique à pression atmosphérique et à pression réduite d'une poudre de polymère du groupe B de la classification de *Geldart* (*Geldart, 1973*) présentée à la fin de ce chapitre. Ainsi, nous avons déterminé la vitesse minimale de fluidisation à pression atmosphérique et à pression réduite.

- Tracé des diagrammes de perte de charge

Nous avons choisi de représenter la perte de charge normalisée en fonction de la vitesse décroissante du gaz. Elle est définie par le rapport entre la perte de charge du lit mesurée expérimentalement et la perte de charge théorique ΔP^{th} . On la note ΔP^* ,

$$\Delta P^* = \frac{\Delta P^{mesurée}}{\Delta P^{th}} \quad (\text{Équation II-1})$$

$$\text{Avec } \Delta P^{th} = \frac{M_{lit} \cdot g}{S} \quad (\text{Équation II-2})$$

Où S représente la section droite de la colonne

- Vitesse minimale de fluidisation

A partir des diagrammes de perte de charge, la vitesse minimale de fluidisation U_{mf} est déterminée graphiquement à partir de la méthode de *Davidson et Harrison (Davidson, 1971)*. Elle peut être lue à l'intersection des 2 droites représentatives respectivement du lit fixe et du palier de fluidisation (Figure II-4).

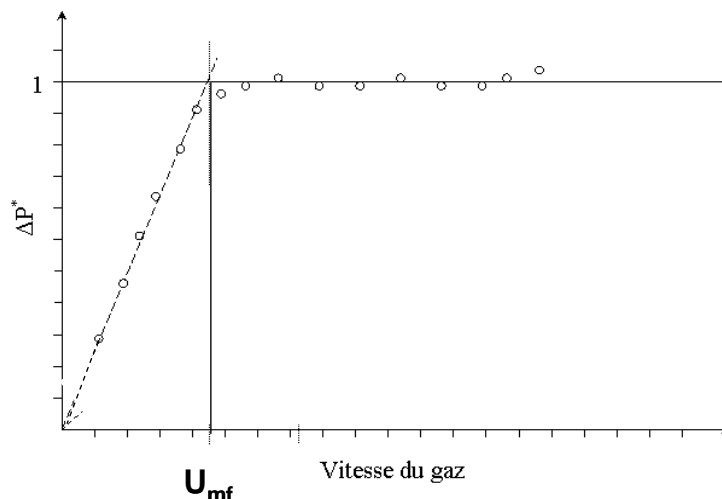


Figure II-4 : Détermination graphique d' U_{mf}

III.1. Protocole opératoire spécifique au greffage d'azote et d'oxygène

Dans cette partie, nous avons utilisé un distributeur poreux en polypropylène fourni par la société *Porex*, il est de 5mm d'épaisseur et le diamètre de ses pores est compris entre 130 et 175 μm donnant une porosité de l'ordre de 10%, Un distributeur neuf est utilisé pour chaque nouvelle expérience.

Notons que nous mesurons la perte de charge totale entre la zone située sous le distributeur et le haut de la colonne avant allumage du plasma puis en début et fin de traitement. La perte de charge du lit est calculée en retranchant la perte de charge du distributeur de la perte de charge totale. Nous verrons cependant dans le chapitre IV qu'en raison de modification des propriétés intrinsèques du distributeur durant les manipulations, la prise en compte de la perte de charge du distributeur n'a pas toujours été simple. Les mesures de la perte de charge du distributeur ont été effectuées en absence de poudre dans la colonne.

Les gaz utilisés ont été de l'azote pur dans un premier temps puis par un mélange d'azote et de faibles quantités d'oxygène.

L'azote est de qualité N50 (pureté : 99,995%, Air Liquide) et l'oxygène est de qualité Alpha (Air Liquide). Les débits sont réglés par des débitmètres massiques de marque Omicron (1slm) pour l'azote et de marque *Brooks 5850TR* (5sccm) pour l'oxygène.

III.2. Protocole opératoire spécifique au dépôt d'oxyde de silicium

Dans cette partie nous avons utilisé un distributeur conçu au laboratoire. Nous évoquerons les critères sur lesquels nous nous sommes appuyés pour l'élaboration du distributeur dans le chapitre III. Comme nous l'avons déjà signalé, le protocole général décrit précédemment est le même ici, en commençant par le test de fuite jusqu'à l'allumage du plasma.

Afin d'assurer une bonne reproductibilité de l'état de surface des poudres avant le dépôt, les poudres subissent un prétraitement sous une post-décharge d'azote et d'oxygène en lit fluidisé pendant une heure avant le dépôt. Ce prétraitement vise à nettoyer la surface des poudres.

Notre volonté était de déposer un matériau à base de silicium à partir de silane. Pour ce faire, du silane est dilué dans de l'azote N50 a été injecté via la couronne située au niveau de la bride basse de l'installation, soit à 2,5cm au-dessus du distributeur.

Un débitmètre à flotteur de marque Brooks type R2-15-AA (bille carboloy) (1000scm) et un débitmètre massique de marque *Tylan FS-260* (20scm) ont servi à contrôler respectivement les débits d'azote et de silane.

Concernant les gaz arrivant par le bas de la colonne, pour l'oxygène, nous avons utilisé un débitmètre massique de marque *Brooks 5850TR* (5scm) et pour l'azote un débitmètre massiques de marque Omicron (1slm).

IV. Caractérisation de la décharge et de la post décharge par Spectrométrie d'émission optique (OES)

Le rayonnement de la post-décharge a été analysé par un système de Spectroscopie d'Emission Optique (OES) qui comprend :

- Un spectromètre *GetSpec 2048* de 75 mm de focale et adapté pour un domaine de longueur d'onde entre 175 et 1100nm
- 1 fibre optique en silice fondue (compatible avec l'émission UV) de 200 nm de diamètre. Cette fibre permet de collecter le signal luminescent en différents points du montage.

L'ensemble du système, dont la résolution spectrale est de l'ordre de 0,5 nm, est piloté par un logiciel d'acquisition GetSoft 7.1.

V. Techniques de caractérisation des poudres

V.1. Caractérisations liées aux propriétés d'écoulement des poudres

Le comportement d'une poudre lors de sa fluidisation dépend directement des caractéristiques intrinsèques des grains (taille, morphologie, densité, état de surface), mais aussi des propriétés de la population constituant le lot de poudre (distribution en taille, masse volumique tassée et non tassée) (Cadoret, 2007). Nous avons pratiqué une série de caractérisations sur chaque lot de poudre afin d'identifier leur groupe d'appartenance par rapport à la classification de Geldart (Geldart, 1973), d'obtenir des informations sur leur comportement attendu en lit fluidisé et de bien connaître les caractéristiques des poudres avant traitement ou dépôt.

V.1.1. Granulométrie laser

Les distributions en taille des poudres ont été déterminées par granulométrie laser. Cette technique est basée sur le principe de diffraction et de diffusion de la lumière : lorsqu'un faisceau rencontre une particule, il se produit un phénomène de diffraction (Xu, 2000). L'angle et l'intensité du rayonnement diffracté sont fonction du diamètre des particules (théorie de Fraunhofer). Ainsi, l'analyse du motif de diffraction sur un échantillon représentatif du lot de particules permet de déterminer leur distribution en taille. Cependant, la théorie à la base de cette technique repose sur plusieurs hypothèses fortes dont notamment le fait que les particules sont sphériques. Pour des particules de forme irrégulière, le diamètre mesuré est un diamètre équivalent qui correspond au diamètre de la particule sphérique présentant un motif de diffraction comparable (Xu, 2000).

Nous avons utilisé un granulomètre laser *Malvern Mastersizer 2000* qui permet d'analyser une gamme de taille allant de 0,02 μm à 2000 μm . L'appareil fournit une distribution volumique des tailles de particules. Plusieurs diamètres peuvent être déduits des mesures : le diamètre médian ($D_{(0,5)}$) qui sépare la population en 2 (50% des particules observées ont un diamètre inférieur au $D_{(0,5)}$), le diamètre moyen volumique $D_{(4,3)}$ et le diamètre moyen en surface $D_{(3,2)}$ (diamètre de Sauter). Pour des particules parfaitement sphériques et mono-dispersées, ces 3 diamètres sont égaux.

V.1.2. Caractérisation des propriétés d'écoulement

L'analyse par *Hosokawa tester* permet de déterminer rapidement l'aptitude à s'écouler de nombreuses poudres. D'après Carr (*Carr, 1965*), les caractéristiques d'écoulement d'une poudre (coulabilité, propension à s'écouler librement comme un fluide) peuvent être évaluées par deux critères essentiels : l'angle de chute et la compressibilité qui est accessible par la mesure des densités aérée (non tassée) et tassée d'un volume de poudre. Nous avons utilisé un combiné d'analyse de poudre (type PT-E, Hosokawa micron SA) pour mesurer ces paramètres.

- *Masse volumique aérée :*

Comme présenté sur Figure II-5, un lot de poudre est placé sur un tamis puis versé dans un récipient de volume connu (100 cm^3). Le tamis est mis en vibration de manière à faciliter l'écoulement de la poudre. Le déversement de la poudre est arrêté quand le récipient déborde. L'excès de poudre est déblayé à l'aide d'une lame en prenant soin de ne pas modifier l'état de compaction de la poudre dans le récipient. La densité aérée est ensuite déduite par pesée du volume rempli. La quantité de poudre contenue dans le récipient et l'état de compaction peuvent varier de manière non négligeable suivant le temps de remplissage. Des précautions ont été prises pour avoir un temps de versement constant pour toutes les mesures (30 secondes).

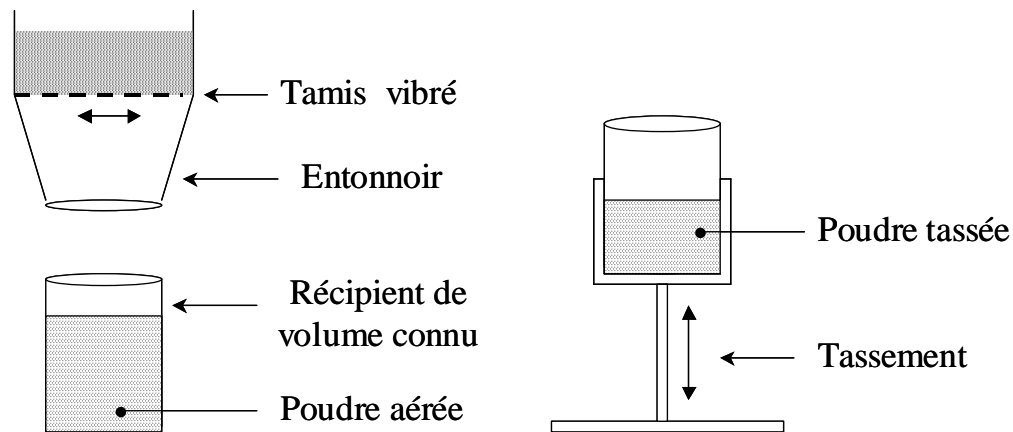


Figure II-5 : Mesure des densités aérée et tassée

- Masse volumique tassée :

Une fois la densité aérée mesurée, le récipient est soumis à une succession de chocs verticaux qui permettent de compacter la poudre. Avec le tassement, le volume diminue, il faut donc ajouter de la poudre sur le dessus du récipient avant cette manipulation. La durée de compaction est de 3 minutes. La densité tassée est ensuite déduite par pesée du récipient.

A partir de ces densités, deux paramètres sont communément utilisés pour évaluer les facilités d'écoulement de la poudre : le rapport d'Hausner (*Hausner, 1967*) et la compressibilité.

Le rapport d'Hausner est défini par le rapport des densités tassée et aérée :

$$HR = \frac{\rho_{tassée}}{\rho_{aérée}} \quad (\text{Équation II-3})$$

La compressibilité est définie par :

$$C = \frac{\rho_{tassée} - \rho_{aérée}}{\rho_{tassée}} \quad (\text{Équation II-4})$$

Ces deux paramètres caractérisent l'aptitude de la poudre à diminuer son volume sous l'effet d'une contrainte (ici le tassement). Cette propriété est directement liée à la coulabilité de la

poudre et à sa cohésivité. Moins une poudre est compressible et plus son écoulement est aisé (cf. tableau 2.1). Selon Carr (*Carr, 1965*), la compressibilité peut donner indirectement des informations qualitatives sur l'uniformité de la taille et de la morphologie des particules, la surface spécifique, la cohésion et éventuellement le taux d'humidité au sein du lot de poudre.

Tableau II-1: Classification de Carr pour la coulabilité des poudres, en fonction de la compressibilité (Carr, 1965)

Compressibilité	Qualité d'écoulement
$C < 0,15$	Bon écoulement
$0,15 < C < 0,18$	Assez bon écoulement
$0,18 < C < 0,22$	Écoulement intermédiaire
$0,22 < C < 0,35$	Écoulement faible
$0,35 < C$	Écoulement très faible

Le rapport d'Hausner (HR) permet également d'appréhender le comportement de la poudre en lit fluidisé et d'identifier sa classe d'appartenance. On admet communément qu'un HR inférieur à 1,2 indique de très bonnes propriétés d'écoulement et donc une fluidisation aisée (groupe A et B de la classification de Geldart). Pour un HR supérieur 1,4 la poudre sera difficile voire impossible à fluidiser (groupe C). Un comportement intermédiaire est attendu pour des HR compris entre 1,2 et 1,4 (frontière entre groupe A et groupe C) (*Cadore, 2007*).

- Angle de talus (ou angle au repos) :

L'angle de talus représente l'angle formé par un tas de poudre déversé sur une surface plane, comme illustré sur la Figure II-6. Plus cet angle est petit, plus la poudre présente de bonnes propriétés d'écoulement. Wouters et Geldart (*Wouters et Geldart, 1996*) préconisent l'utilisation de cette technique pour caractériser rapidement l'aptitude à écouler d'une poudre.

Ces auteurs ont montré que l'angle de talus augmentait proportionnellement avec la taille des particules.

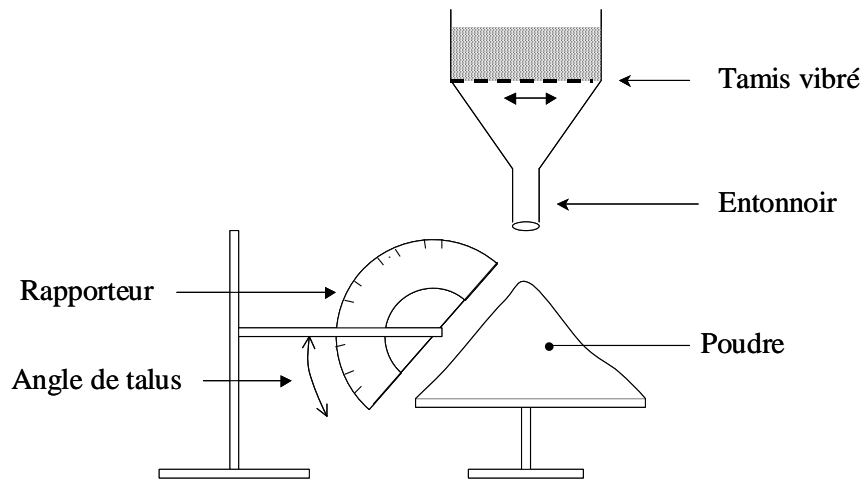


Figure II-6 : Mesure de l'angle de talus

Il existe logiquement une relation forte entre l'angle de talus et la cohésivité des poudres. Si cet angle est inférieur à 30° , la coulabilité sera excellente, alors qu'elle sera passable pour un angle entre 30° et 45° , et très mauvaise au-delà de 45° .

V.1.3. Masse volumique

La masse volumique vraie (ou squelette) des poudres a été évaluée par pycnométrie à gaz. Un schéma simplifié de l'appareil de mesure est présenté sur la Figure II-7.

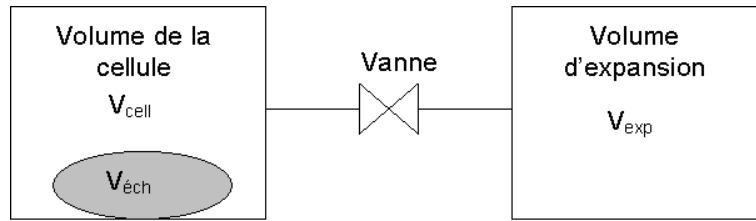


Figure II-7: Schéma simplifié du pycnomètre à gaz.

Le principe de cette mesure est le suivant (Xu, 2000) : à température ambiante (T_a), une masse M connue d'un échantillon de volume $V_{éch}$ est introduite dans une cellule de volume V_{cell} . Dans un premier temps, la vanne est fermée et une pression P_1 est appliquée dans le volume V_{cell} . L'équation des gaz parfaits pour ce volume s'écrit alors :

$$P_1(V_{cell} - V_{éch}) = n_c RT_a \quad (\text{Équation II-5})$$

Dans le volume d'expansion V_{exp} qui est à pression atmosphérique, on a :

$$P_a V_{exp} = n_e RT_a \quad (\text{Équation II-6})$$

À l'ouverture de la vanne, il s'établit une pression intermédiaire P_2 dans l'ensemble des deux volumes :

$$P_2(V_{cell} - V_{éch} + V_{exp}) = n_c RT_a + n_e RT_a \quad (\text{Équation II-7})$$

La combinaison des équations (5) à (7) permet d'obtenir le volume de l'échantillon :

$$V_{éch} = V_{cell} - \frac{V_{exp}}{\frac{P_1 - P_a}{P_2 - P_a} - 1} \quad (\text{Équation II-8})$$

A partir de la masse M de l'échantillon connue, on obtient la masse volumique :

$$\rho = \frac{M}{V_{ech}} \quad (\text{Équation II-9})$$

Pour nos mesures, le gaz utilisé était l'hélium. La petite taille des atomes d'hélium permet d'accéder aux pores les plus fines, rendant la mesure de la masse volumique très précise en cas de porosité du matériau.

V.1.4. Surface spécifique et porosité

La surface spécifique peut être définie comme la surface totale développée par unité de masse du solide en tenant compte des aspérités et de la porosité. Une méthode par adsorption – désorption gazeuse a été utilisée pour réaliser ces mesures. Elle est fondée sur la détermination de la quantité de gaz adsorbé sous forme d'une couche monomoléculaire à la surface du solide (*Charpin et Rasneur, Techniques de l'ingénieur*).

L'adsorption est un phénomène qui se produit quand un solide est mis en contact avec un gaz ou un liquide (appelé aussi adsorbat) : leurs atomes sont retenus par des liaisons de faible énergie et se concentrent à la surface du solide. La quantité de gaz adsorbé dépend essentiellement de l'étendue de l'interface, de la pression du gaz et de la température. Un état d'équilibre est atteint entre la phase gazeuse et la phase « adsorbée ». A température fixée, l'ensemble des états d'équilibre pour différentes pressions relatives du gaz est appelé isotherme d'adsorption. L'analyse de cet isotherme et l'utilisation d'un modèle d'adsorption (B.E.T, De Boer, Langmuir pour les plus connus) permettent de déterminer la surface spécifique. Nos mesures ont été effectuées en utilisant l'azote comme gaz adsorbant et la méthode B.E.T (Brunauer, Emmett, Teller) a été utilisée pour la détermination des surfaces spécifiques.

La porosité des particules peut être évaluée via deux techniques : la méthode B.E.T citée précédemment et la porosimétrie à mercure. Cette seconde technique est basée sur l'absence

de mouillabilité du mercure (Xu, 2000) : une masse connue d'échantillon est placée dans une cellule sous vide qui est ensuite remplie de mercure, enveloppant ainsi l'échantillon. L'augmentation progressive de la pression dans la cellule induit la pénétration du mercure à l'intérieur des pores. Les pores les plus gros sont remplis en premiers, puis les plus petits avec l'augmentation de la pression. Le volume de mercure ayant pénétré les pores est connu et donne ainsi accès au volume poreux et à la distribution en taille des pores. Cette technique permet de mesurer les macro et méso-pores de taille supérieure ou égale à 40 Å. La mesure de surface spécifique par B.E.T permet de mesurer les méso et micropores (30 à 500 Å).

V.2. Techniques d'analyse spécifiques aux traitements et dépôts

V.2.1. Angle de contact

La mouillabilité des poudres traitées a été évaluée par la mesure de l'angle de contact en utilisant la méthode de Washburn (Washburn, 1921).

En toute généralité, la loi de Laplace reliant la différence de pression ΔP de part et d'autre de l'interface courbe d'un liquide de rayons de courbures r_1 et r_2 (Figure II-8), et de tension superficielle γ_L , est donnée par:

$$\Delta P = \gamma_L \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (\text{Équation II-10})$$

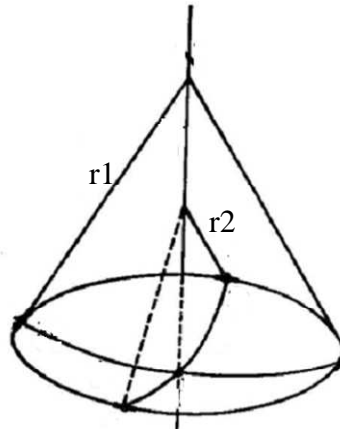


Figure II-8 : Schéma d'une courbure ellipsoïde d'un liquide utilisée dans la loi de Laplace.

Dans le cas où il y a un bon mouillage entre le liquide et la paroi d'un capillaire de rayon interne R , caractérisé par l'angle de contact θ ($< 90^\circ$), la cinétique d'ascension du liquide dans le capillaire est donnée par la loi de Poiseuille :

$$\frac{dH}{dt} = \frac{\Delta P R^2}{8\eta H} \quad (\text{Équation II-11})$$

H [m] hauteur du liquide au temps t

R [m] rayon interne du capillaire

η [Pa.s] viscosité dynamique du liquide

Dans cette équation, la pression de Laplace due à la formation du ménisque sphérique du liquide au contact du capillaire correspond à (Figure II-9) :

$$\Delta P = \frac{2\gamma_L}{r} \quad (\text{Équation II-12})$$

où r est le rayon de courbure du ménisque sphérique à l'interface ; celui-ci est relié au rayon du capillaire R par la relation :

$$\cos \theta = \frac{R}{r} \quad (\text{Équation II-13})$$

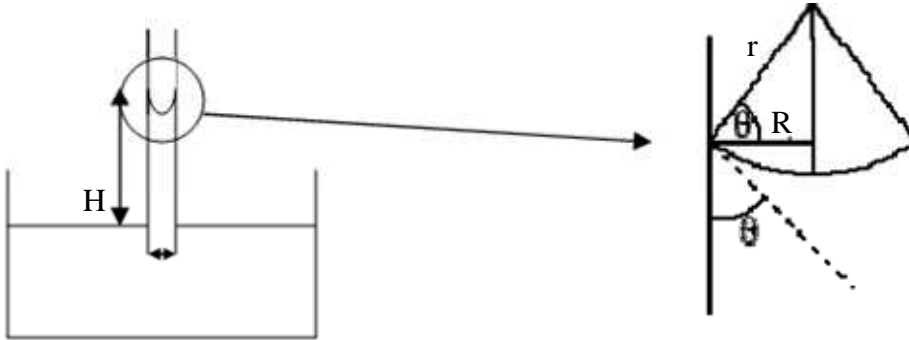


Figure II-9 : Principe de l'ascension capillaire (liquide mouillant).

La substitution des équations 12 et 13 dans la loi de Poiseuille intégrée conduit à l'expression :

$$H^2 = \left(\frac{R\gamma_L \cos \theta}{2\eta} \right) t \quad (\text{Équation II-14})$$

En 1921, Washburn (Washburn, 1921) fait l'hypothèse que l'ascension d'un liquide de tension superficielle γ_L et de viscosité η dans un lit de poudre assimilé à un réseau de capillaires fictifs, de rayon moyen \bar{R} et de tortuosité C , est décrit par l'expression :

$$H^2 = \left(\frac{\bar{R}C\gamma_L \cos \theta}{2\eta} \right) t \quad (\text{Équation II-15})$$

Dans cette expression l'angle de contact θ correspond au mouillage du liquide ascendant au contact des grains constitutifs du lit de poudre.

La tortuosité est calculée à l'aide de l'équation IV-16 qui est définie par le rapport de la distance réelle parcourue par le liquide et la hauteur du lit de poudre (Figure II-10).

$$C = \frac{L_{réelle}}{L_0} \quad (\text{Équation II-16})$$

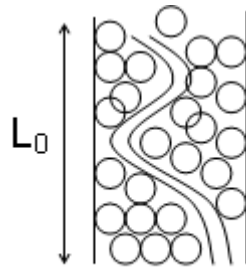


Figure II-10 : Schéma de la tortuosité

Compte tenu de la difficulté, voire de l'impossibilité, de suivre visuellement la migration d'un liquide dans un lit de poudre, ce n'est pas la hauteur qui est mesurée expérimentalement, mais plutôt la variation de masse m due à l'ascension du liquide dans le lit de poudre :

$$m = HS\varepsilon\rho \quad (\text{Équation II-17})$$

ε Degré de vide du lit de poudre, $\varepsilon = \frac{V_{libre}}{V_{libre} + V_{solide}}$

S [m^2] Section du lit de poudre

ρ [kg/m^3] Masse volumique du liquide

La combinaison des équations (15) et (17) nous conduit à la relation suivante :

$$m^2 = \left(\frac{\lambda_L \rho^2 S^2}{\eta} \varepsilon^2 \overline{CR} \cos \theta \right) t \quad (\text{Équation II-18})$$

$$\frac{m^2}{t} = \left(\frac{\lambda_L \rho^2}{\eta} \frac{S^2}{2} \varepsilon^2 C \bar{R} \cos \theta \right) \quad (\text{Équation II-19})$$

La contribution $\frac{\lambda_L \rho^2}{\eta}$ dépend essentiellement de la nature du liquide, la contribution $\bar{R} \varepsilon^2 C$, qui représente la texture poreuse du lit de poudre, ne dépend que du solide. Pour assurer toujours le même degré de vide, la poudre est tassée avant de mesurer l'angle de contact à l'aide d'un système de vibration. La vitesse et la durée de vibration utilisées sont maintenues toujours à la même valeur.

La contribution $\frac{S^2}{2}$ est caractéristique de l'appareillage utilisé et $\cos \theta$ exprime l'affinité du liquide pour le solide.

Une première expérience de pénétration capillaire est effectuée avec un liquide i qui mouille parfaitement le solide (heptane dans notre cas), alors $\cos \theta = 1$ et l'équation II-19 peut s'écrire :

$$\frac{m_i^2}{t_i} = \frac{\lambda_i \rho_i^2}{\eta_i} \frac{S}{2} \varepsilon^2 C \bar{R} \quad (\text{Équation II-20})$$

Une seconde expérience de pénétration capillaire est effectuée avec un liquide L (alcool benzylique, éthylène glycol, eau) dont nous cherchons la valeur de l'angle de contact. D'où l'équation suivante :

$$\frac{m_L^2}{t_L} = \frac{\lambda_L \rho_L^2}{\eta_L} \frac{S^2}{2} \varepsilon^2 C \bar{R} \cos \theta \quad (\text{Équation II-21})$$

La division de l'équation (18) par l'équation(17) permet la détermination de l'angle de contact :

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{ii} \rho_i^2 \eta_L m_L^2 t_L}{\gamma_{Ll} \rho_L^2 \eta_i m_i^2 t_L} \quad (\text{Équation II-22})$$

Les deux premiers termes de cette relation $\frac{\gamma_{Li} \rho_i^2 \eta_L}{\gamma_L \rho_L^2 \eta_i}$ ne dépendent que des liquides utilisés et sont connus ou aisément mesurables, et seuls les deux derniers termes $\frac{m_L^2 t_i}{m_i^2 t_L}$ doivent être déterminés expérimentalement.

Pour mesurer ces termes, on utilise un tensiomètre de marque GBX où un tube, muni à sa base d'un fritté en verre, est rempli d'une masse connue de poudre. Celui-ci, après l'étape de tassage, est placé au-dessus de la surface d'un liquide. Le liquide est mis contact du tube et la masse de liquide montée dans le lit de poudre est mesurée par une balance. Le logiciel du tensiomètre trace ainsi la masse au carré du liquide montée dans le lit en fonction du temps (Figure II-11).

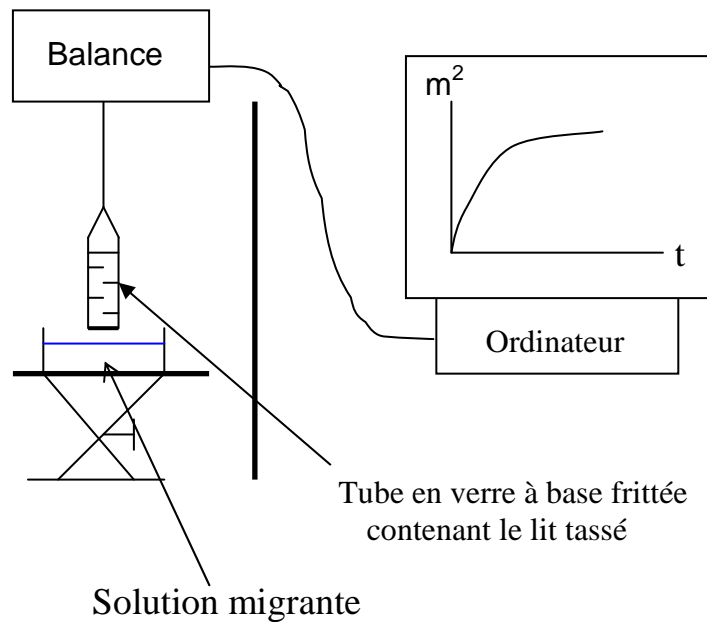


Figure II-11 : Schéma du tensiomètre

V.2.2. Microscopie électronique à balayage à effet de champ (MEB-FEG)

Des observations par microscopie ont été pratiquées afin d'obtenir des informations sur la morphologie et l'état de surface des grains. Nous avons utilisé la microscopie électronique à balayage à effet de champ (*Field Effect Gun*).

Le Microscope électronique à balayage *MEB* à effet de champ met en œuvre un canon à émission de champ *FEG*, un vide secondaire et une technologie digitale sophistiquée qui conduit à des images de microstructures de très haute résolution (1nm) et de grande qualité (*Jaksch, 1996*). En effet, le canon à émission de champ, appelé également cathode froide, produit des électrons par émission à froid. Ce type de dispositif permet d'obtenir une excellente cohérence de faisceau et une diminution de la brillance. Ces paramètres lui permettent d'atteindre sa limite de résolution à des grandissements plus importants que pour les microscopes électroniques classiques. Ce microscope nous a permis d'observer la microstructure des dépôts en surface. Les poudres ont été métallisées au mélange platine-palladium pour faciliter l'écoulement des charges.

Nos échantillons ont été observés par MEB-FEG à l'aide d'un microscope *JEOL, JSM 6700F* au service commun de microscopie électronique TEMSCAN de l'Université Paul Sabatier. Avec ce type de microscope, il est aussi possible de faire une analyse chimique des atomes constitutifs du matériau. En effet le faisceau d'électrons incident contribue à l'excitation des électrons des orbitales atomiques les plus basses en énergie vers des niveaux inoccupés des différents éléments. Les états excités lorsqu'ils relaxent leur électron vers des états de plus faibles énergies émettent des rayonnements X caractéristiques des éléments chimiques considérés. On peut alors identifier les éléments atomiques constitutifs de l'échantillon.

Cette technique d'analyse des rayons X (*EDX*), associée au *MEB* permet d'obtenir des informations qualitatives sur la présence d'éléments atomiques.

V.2.3. Spectroscopie Infra Rouge à transformée de Fourier

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (ou *FTIR* : *Fourier Transformed InfraRed spectroscopy*) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau (*Graf, 1987*).

Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchié ou transmise. Le domaine infrarouge entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} (2,5-25 μm) correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules. Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption, cela va dépendre aussi de la géométrie de la molécule et en particulier de sa symétrie. Pour une géométrie donnée on peut déterminer les modes de vibration actifs en infrarouge grâce à la Théorie des Groupes. La position de ces bandes d'absorption va dépendre en particulier de la différence d'électronégativité des atomes et de leur masse.

Par conséquent à un matériau de composition chimique et de structure donnée va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier le matériau.

Pour effectuer une analyse spectroscopique *FTIR* en transmission sur nos poudres, nous avons été obligé de pastiller la poudre dans du *KBr*. Nous nous sommes rendus compte qu'il est difficile de réaliser ces pastilles à cause de la taille et de la nature de nos poudres.

Nous avons alors choisi d'analyser nos poudres par spectroscopie *FTIR* en réflexion. Le spectromètre est équipé d'un *ATR* (*Attenuated Total Reflection*).

L'*ATR* est idéal pour les échantillons qui absorbent fortement ou les échantillons épais qui produisent souvent des pics intenses en transmission *IR*. L'*ATR* fonctionne bien avec ces échantillons parce que l'intensité des ondes évanescentes décroît exponentiellement avec la distance depuis la surface du cristal *ATR*, rendant cette technique généralement insensible à l'épaisseur de l'échantillon.

Nos mesures ont été réalisées au *CIRIMAT* sur un spectromètre *FTIR-ATR* diamant de marque *Nicolet 5700*.

V.2.4. Analyse XPS

L'analyse XPS (*X-ray Photoelectrons Spectroscopy*) est également connue sous le nom d'ESCA (*Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*). Cette technique peut fournir la composition atomique d'un échantillon ainsi que la nature des liaisons chimiques présentes (Barr, 1991).

Une mesure fournit des informations sur les caractéristiques moyennes du matériau dans les 10 premiers nanomètres sous la surface. Une analyse couvre une surface dont la dimension caractéristique d'un côté est de 10 à 200 μ m de côté. Une mesure permet de détecter la présence de l'ensemble des éléments sauf l'hydrogène et l'hélium (Citrin, 1983).

Lors de l'analyse, l'échantillon est irradié par un faisceau de rayons X. La source est monochromatique, les énergies les plus courantes sont 1486,6 eV (Al) et 1253,6 eV (Mg). Sous l'effet des photons de haute énergie, les électrons des couches profondes peuvent être excités et éjectés des atomes. Les électrons libérés possèdent une énergie cinétique qui dépend de l'énergie du photon X et de l'énergie de liaison du niveau où se trouvait l'électron.

Une fois libéré, un électron se déplace dans le matériau où il peut subir des collisions inélastiques, élastiques ou aucune collision. Le libre parcours moyen est typiquement de quelques nanomètres. Lorsque l'atome d'où provient l'électron se situe à moins de 10nm de la surface de l'échantillon, il y a une certaine probabilité pour que l'électron émerge du matériau et se déplace ensuite vers le spectromètre, dans l'enceinte du bâti est sous ultravide (10^{-9} à 10^{-10} Torr). L'éjection des électrons hors de l'échantillon entraîne une accumulation de charges sur les isolants. Celle-ci peut être exactement compensée en utilisant un canon à électrons. Tout type d'échantillon isolant peut donc potentiellement être analysé. Le spectromètre permet de mesurer l'énergie cinétique des électrons qui le pénètrent. Après un balayage de la gamme des énergies, un spectre des énergies de liaisons est reconstitué. Le spectre comprend :

- des pics qui correspondent aux énergies de liaisons des niveaux électroniques des atomes,
- un fond qui provient des électrons qui ont subi des collisions inélastiques au cours desquelles ils ont perdu une partie de leur énergie.

Les pics sont caractéristiques des atomes dont ils proviennent et permettent de déterminer les éléments qui composent le matériau.

Cette méthode permet de déterminer les atomes présents à la surface de la poudre et leur environnement chimique. Ainsi, les pourcentages atomiques d'azote (400 eV) et d'oxygène (539eV) greffé, ou de silicium (161eV) déposé après les traitements ont pu être mesurés. Les échantillons ont été analysés par spectroscopie de photoélectrons X (XPS) dans un appareil de type *ESCA LAB MKIIVG* au laboratoire *CIRIMAT*. Nous avons utilisé une source Mg de rayon X.

VI. Caractérisation des poudres brutes de polyéthylène

Nous présentons ici les poudres utilisées pour nos études hydrodynamiques de fluidisation à pression réduite, les expériences de traitement à l'azote et de dépôt. Dans la première partie de cette thèse qui a été consacrée à la fonctionnalisation de surface de poudres en post-décharge d'azote/oxygène, nous avons utilisé une poudre de polyéthylène haute densité (HDPE) du fournisseur *X*. Dans une seconde partie dédiée au dépôt, nous avons utilisé une poudre de polyéthylène haute densité de type *ICORENE 1339* de la société *Icopolymère*. Le changement de poudre provient de problème d'approvisionnement chez la société *X*.

VI.1. Distribution en taille

Nous avons effectué des mesures de granulométrie laser par dispersion en voie sèche (*Scirocco 2000 S*) sous une pression d'air de 4 bars. Nous avons vérifié que les mesures sont reproductibles avec une précision de 10%. A partir de la Figure II-12, nous observons que les deux poudres ont une distribution en taille proche, qui s'étale de 70 μ m au mm, avec un diamètre de Sauter de 280 μ m pour la poudre de *X* et de 256 μ m pour les particules *Icopolymère*.

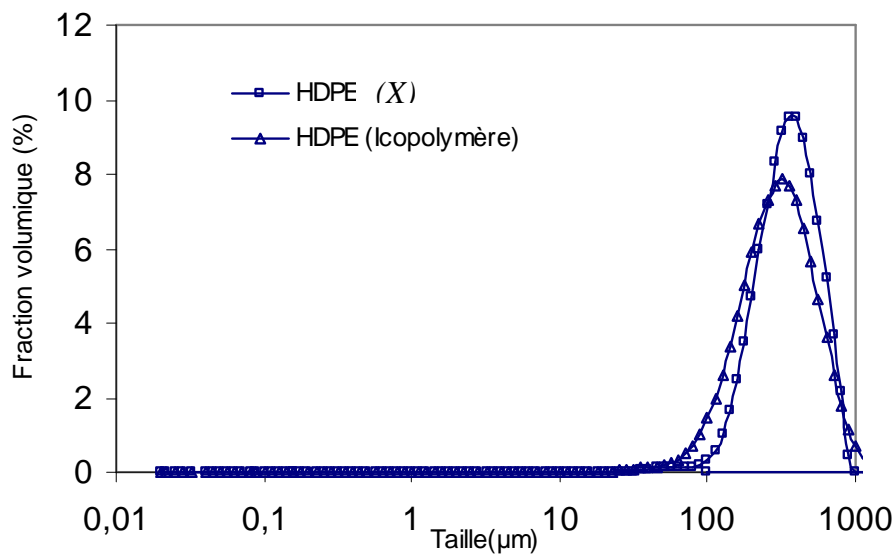


Figure II-12: distribution en taille des particules utilisées.

En s'appuyant sur ces résultats de la granulométrie laser et sur la masse volumique de grain des poudres présentées dans le *Tableau II-2* Nous déduisons que les deux lots de poudre utilisés dans les deux parties de la thèse appartiennent au Groupe B de la classification de Geldart (Geldart, 1973) décrite dans le chapitre I.

Afin de juger plus quantitativement de l'étalement de la distribution en taille, nous avons également utilisé un coefficient d'uniformité, C_U , défini de la manière suivante (Fatah, 2007; Schlosser, 1988) :

$$C_U = \frac{d_p^{60\%}}{d_p^{10\%}} \quad (\text{Équation II-23})$$

où $d_p^{60\%}$ et $d_p^{10\%}$ sont les diamètres représentatifs respectivement de 60% et 10% de la distribution granulométrique du passant cumulé. Pour un $C_U < 2$, on considère que la distribution est uniforme. Pour un $C_U > 2$, on considère que la distribution est étalée. Les résultats obtenus pour chaque poudre sont donnés dans le *Tableau II-2*. Le coefficient d'uniformité calculé pour chacune des poudres est supérieur à 2. Ceci indique que la distribution de la poudre est étalée.

VI.2. Porosité, surface spécifique et masse volumique

L'analyse BET a montré que les deux poudres ne sont pas poreuses. La surface spécifique n'a pas pu être déterminée ni par la méthode BET, ni par la porosimétrie à mercure. La masse volumique des deux poudres a été évalué par pycnométrie à hélium. Pour la poudre de X, la masse volumique est de 930kg/m^3 et de 940 kg/m^3 pour celle d'*Icopolymère*. Les deux poudres ont une masse volumique très proche.

VI.3. Observation par microscopie

Les deux lots de poudres ont été observés par microscopie électronique à balayage. La *Figure II-13* présente les différentes images obtenues. On constate que les poudres ne sont pas sphérique mais plutôt de forme modulaire (arrondie, irrégulière et composée).

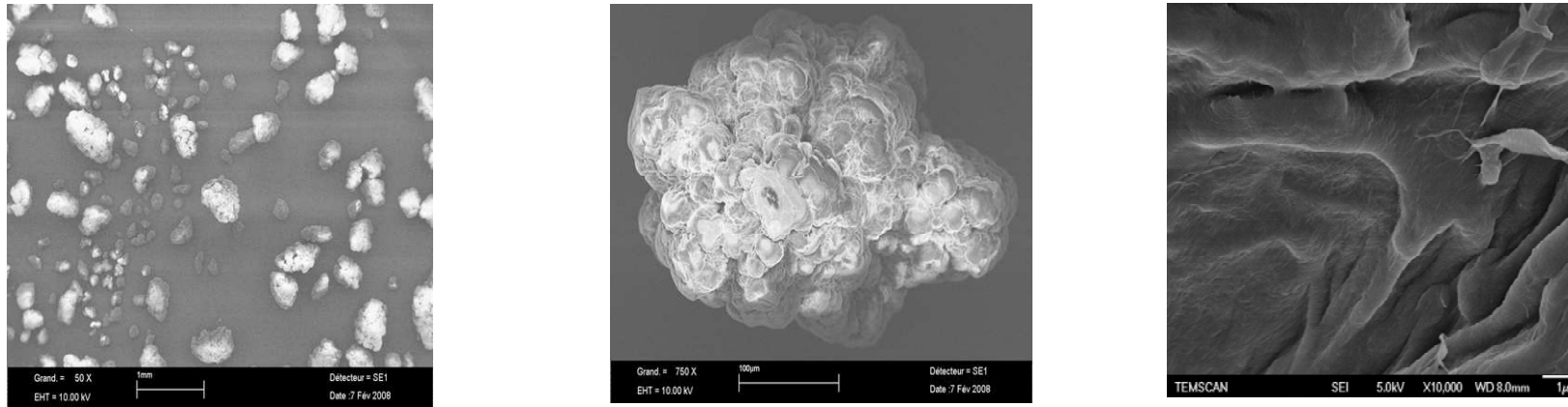


Figure II-13: Images obtenues par MEB-FEG de poudres de HDPE non traitées fournies par Icopolymère.

VI.4. Récapitulatif

Le *Tableau II-2* présente un récapitulatif de l'ensemble des caractérisations effectuées sur les différents lots de poudre.

Tableau II-2: Récapitulatif des principales caractéristiques des poudres utilisées.

		<i>HDPE</i>	<i>HDPE</i>
Fournisseurs		X	<i>Icopolymère</i>
Diamètre moyen (μm)	D _{0,5}	333	318
	D _{4,3}	358	366
	D _{3,2}	280	256
Coefficient d'uniformité		2,12	2,54
Surface spécifique calculée (m^2/g)		0,023	0,0249
Porosité		0	0
Masse volumique de grain (kg/m^3)		930	940
Masse volumique aérée (kg/m^3)		480	376
Masse volumique tassée (kg/m^3)		543	454
Rapport d'Hausner (HR)		1,13	1,21
Compressibilité (C)		11,6 %	17 %
Angle de talus ($^\circ$)		30 $^\circ$	41 $^\circ$
Classification de Geldart		B	B
Angle de contact à l'eau ($^\circ$)		90 $^\circ$	90 $^\circ$

La surface spécifique a été calculée en considérant les particules sphériques suivant l'expression : $S_p = 6/(d_p \cdot \rho_p)$ avec $d_p = D_{3,2}$ mesuré par granulométrie laser.

Selon les résultats obtenus par *Hosokawa* et en s'appuyant sur le *Tableau II-1 (Carr, 1965)*, la poudre HDPE de *X* montre une excellente coulabilité contre un assez bon écoulement pour la poudre HDPE fournie par *Icopolymère*. Dans les deux cas, ces poudres présentent une fluidisation aisée.

Le coefficient d'uniformité supérieur à 2 indique que les poudres ont une distribution en taille étalée, ce qui va influencer sur l'élutriation pendant les expériences.

Enfin, l'angle de contact à l'eau est supérieur à 90° (l'eau ne monte pas dans le tube de la méthode de Washburn), ce qui indique que ces deux lots de poudre sont clairement hydrophobes. Ce résultat est logique pour des poudres de HDPE.

VII. Conclusion

Ce chapitre nous a tout d'abord permis de décrire notre installation.

Ensuite, nous avons décrit de façon générale le protocole opératoire suivi lors de la réalisation des expériences, puis nous avons détaillé les protocoles opératoires dédiés à la fonctionnalisation des surfaces des poudres et aux dépôts de silice.

Nous avons présenté la spectrométrie d'émission optique utilisée pour caractériser la post décharge, puis les techniques employées pour caractériser les poudres et enfin les méthodes d'analyse spécifiques aux poudres traitées.

Enfin, les caractéristiques des deux poudres brutes ont été données.

VIII. Référence

Barr Tery., «Advances in the application of x-ray photoelectron spectroscopy (ESCA), Parts I and II» *Crit. Rev. Anal. Chem.* Volume 115 (1991)

Cadoret L., « Thèse : Etude d'un procédé de dépôt de silicium par CVD sur poudres cohésives submicroniques en lit fluidisé vibré » (2007)

Charpin J., Rasneur B., «Mesure de surfaces spécifiques » Techniques de l'ingénieur.

Carr R., « Evaluating Flow Properties of Solids » *Chemical Engineering*, January 18 (1965)

Carr R., « Classifying Flow Properties of Solids » *Chemical Engineering*, January 72, 69-72, (1965)

Citrin P.H., Wertheim G. K., and Baer Y. «Surface-atom x-ray photoemission from clean metals: Cu, Ag, and Au» *Physical Review B* Volume 27, Number 6 (1983)

Davidson J.F., Harrison D., « Fluidized particles», Cambridge University Press (1963)

Fatah N., « Etude et comparaison des poudres microniques et nanométrique : approche microscopique pour le calcul des propriétés interparticulaires » Congrès STP Albi (2007)

Geldart D., «Types of Gas fluidisation» *Powder Technology*, 7, 285-292 (1973)

Graf R. T., Koenig J.L., et Ishida J., « Fourier Transmission Infrared Characterization of Polymers » Plenum Press, New York, 1987

Hausner H. H., « Friction condition in a mass of metal powders » *Int. J. Powder Metal*, 3, 7-13 (1967)

Jaksch H., *Materials World* (1996)

Montaser A. and Golightly D. W., «eds. Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry» VCH Publishers, Inc., New York (1992)

Moisan M., Pantel R., Ricard A., Glaude V. M.M., Leprince P. et Allis W.P., « Distribution radiale de la densité électronique et de la densité des atomes excités dans une colonne de plasma produite par une onde de surface » *Rev. Phys. Appl.*, 15(1980)1383

Schlosser F., «Eléments de mécanique des sols » Presses de l'Ecole National des Ponts et Chaussées, Paris, 26 (1988)

Washburn E.W., *Phys. Rev. Ser.17* (3), 273-283 (1921)

*Chapitre III : spectroscopie
d'émission optique*

Chapitre III. Spectroscopie d'émission optique

I. Introduction

La spectroscopie d'émission optique constitue un outil essentiel pour l'analyse de la post-décharge d'azote/oxygène ainsi qu'à la compréhension des phénomènes mis en jeu dans notre procédé. Dans un premier temps, nous allons donner les conditions expérimentales de fonctionnement de la post-décharge. L'évaluation des performances de la post-décharge sous l'effet de plusieurs paramètres expérimentaux a été réalisée en mettant en évidence les processus intervenant. Ceci nous a permis d'optimiser les conditions de fonctionnement de la post-décharge et par conséquent d'améliorer les performances de notre procédé.

II. Choix des conditions expérimentales de l'étude

Le choix des conditions opératoires a été un point déterminant de cette thèse. D'ailleurs comme nous le verrons dans ce chapitre et le suivant, nous avons été amené à réajustée celles-ci au fur et à mesure de l'amélioration de notre compréhension des phénomènes gouvernant le procédé. Nous allons préciser ici les critères qui nous ont conduits dans ce choix. Le procédé de cette étude, décrit dans le chapitre 2, met en œuvre simultanément deux technologies : un lit fluidisé et une post-décharge d'azote. Donc fort logiquement, nous désirons obtenir à la fois une bonne qualité de fluidisation et des concentrations maximales d'espèces actives issues de la post-décharge au niveau du lit fluidisé. Les paramètres déterminant quant à ces deux critères sont la pression et le débit de gaz à l'origine de la fluidisation (qui est aussi celui passant au niveau du surfatron).

S'agissant du débit de gaz, optimiser ce paramètre est compatible en regard de nos deux critères d'optimisation. En effet, la fluidisation nécessite un débit suffisamment important pour qu'elle est lieu sans pour autant qu'il soit trop élevé, ce afin d'éviter une élutriation trop importante. Quant à l'obtention d'une quantité maximale d'espèce active au niveau du lit, il est assez intuitif que l'augmentation du débit contribue à transporter les espèces actives de la post-décharge jusqu'au lit fluidisé. Nous verrons en fait que les choses ne sont pas aussi

simples que cela dans ce chapitre et le suivant. En tout cas, lors de nos premiers travaux, le distributeur, nous a imposé de travailler avec un débit d'azote élevé en rapport de la plage classique de débit de fluidisation pour tenter d'obtenir une réactivité suffisante au niveau du lit fluidisé. Ce débit est de 1000 sccm.

Du point de vue de la pression, les choses sont plus complexes. En effet, comme nous le verrons dans le chapitre IV où sont décrites les études d'hydrodynamique de fluidisation, la qualité de fluidisation décroît avec la pression (*Rodriguez Ruvlaba, 1997*). Le régime de fluidisation étant plutôt optimal pour des pressions proches de la pression atmosphérique. En revanche, du point de vue de l'obtention d'une décharge, il en va tout autrement.

En effet, *Sarrette et al. (Sarrette, 2006)* ont suivi l'évolution de la densité en azote atomique $N(^4S)$ en fonction de la pression. Ces auteurs ont constaté l'existence d'un optimum à environ 8 Torr au-delà de cette valeur, la densité de l'azote atomique diminue jusqu'à environ un tiers pour 20Torr. L'équipe explique que cet effondrement peut être dû à un phénomène de compétition entre la création (I-R4) et la destruction (I-R7) d'atomes, ces réactions sont données dans le chapitre I.

Nous avons réalisé des expériences préliminaires permettant de définir un intervalle de pression pour lequel la décharge reste allumée avec la présence d'un maximum d'espèces actives $N(^4S)$ dans la post décharge. Le plasma en post décharge lointaine d'azote présente une émission lumineuse jaune dans la colonne de fluidisation. Visuellement, nous avons observé la présence de cette lueur et d'une manière très intense pour une pression égale à 10 Torr (Figure III-1) qui décroît très fortement pour des pressions plus élevées : au-delà de 15 torr la décharge s'éteint. De plus, l'analyse des émissions lumineuses par OES a confirmé ces observations. Cette analyse nous a conduit à choisir de travailler à 10 Torr.

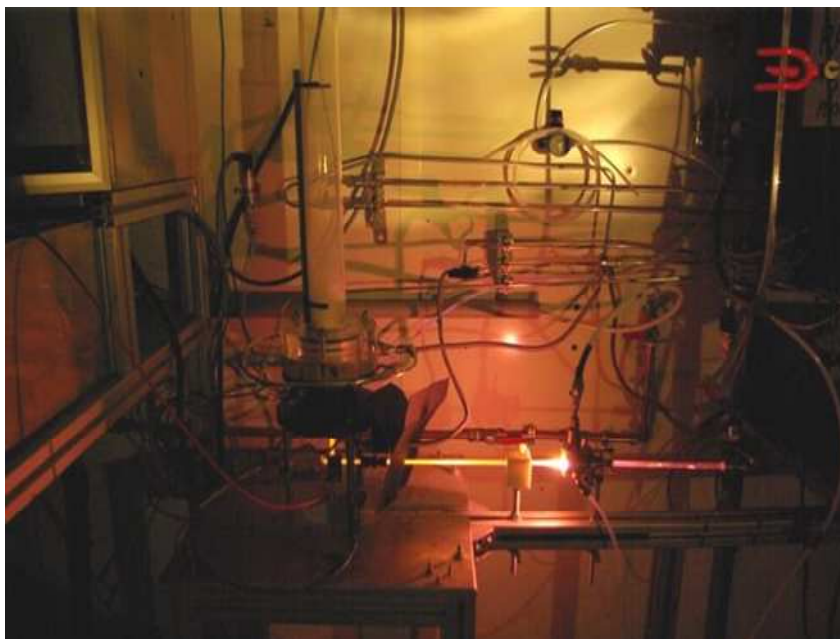


Figure III-1: photographie d'une décharge et une post décharge lointaine allumée.

III. Spectroscopie d'émission optique des post décharges d'azote

III.1. Dans la littérature

III.1.1. Dans l'azote pur

La transition spectrale du premier positif de l'azote ($N_2 (B^3\Pi_g) \rightarrow N_2 (A^3\Sigma_u^+)$) s'étale sur une plage de longueur d'onde allant de 470 à 2530nm avec un pic intense à 580,43nm. Ce pic est caractérisée par une distribution de la population des niveaux vibrationnels : $v'=12 \rightarrow v''=8$, $v'=11 \rightarrow v''=7$, $v'=10 \rightarrow v''=6$, $v'=9 \rightarrow v''=5$, $v'=8 \rightarrow v''=4$, $v'=7 \rightarrow v''=3$. Le Tableau III-1 indique les longueurs d'onde correspondant à ces différents niveaux vibrationnels. La transition ($N_2 (B^3\Pi_g) \rightarrow N_2 (A^3\Sigma_u^+)$) est présente dans les deux zones de la post-décharge : la proche et la lointaine.

Dans une post-décharge proche, hormis la présence du second positif et du premier négatif de l'azote espèces caractéristiques de cette zone (molécules métastables), on retrouve aussi le second positif de l'azote avec l'ensemble des niveaux vibrationnels relatées ci-dessus.

Dans une post-décharge lointaine, la transition ($v' = 11 \rightarrow v'' = 7$) est prépondérante devant les autres raies du système du premier positif en post décharge lointaine (Boudam, 2007). Comme nous l'avons déjà détaillé dans le chapitre I, dans une post-décharge lointaine, les espèces chimiquement actives sont les atomes d'azote $N(^4S)$. L'émission $N_2(B, v' = 11 \rightarrow A, v'' = 7)$ est proportionnelle au carré de la concentration de l'azote atomique $N(^4S)$ (Ricard,). La Figure III-2 présente la transition spectrale du premier positif de l'azote dans une post-décharge proche.

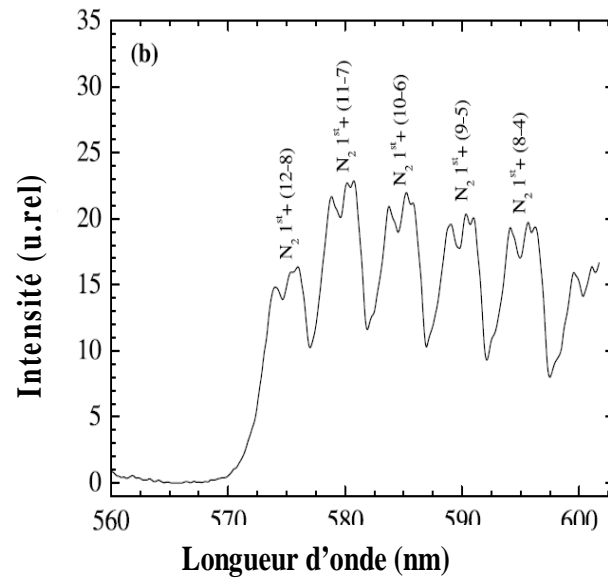


Figure III-2: Emission spectrale dans post décharge proche de $N_2-0,2\%O_2$ à 0,6Torr, 2slm N_2 et 100W : Spectre 550-600nm du premier positif avec identification des différents niveaux vibrationnels (Boudam, 2007).

Tableau III-1 : les différents niveaux vibrationnelles de la transition ($N_2(B) \rightarrow N_2(A)$) et les longueurs d'ondes correspondantes (Boudam, 2007)

Niveau vibrationnel	12-8	11-7	10-6	9-5	8-4	7-3
$v' \rightarrow v''$						
Longueur d'onde (nm)	575,52	580,43	585,44	590,60	595,90	601,36

Pour quantifier la contribution de chaque zone, il est intéressant d'utiliser la méthode proposée par *Bockel et al.* (*Bockel, 1995*). La technique est fondée sur la mesure de l'intensité de transition spectrale du niveau vibrationnel B du premier positif N_2 ($B^3\Pi_g \rightarrow A^3\Sigma_u^+$) présent dans les deux zones de la post-décharge. Cette dernière présente une distribution de la population des niveaux vibrationnels (7 à 12). Lorsque les niveaux vibrationnels ν' ($\nu'=7-12$) s'accumulent pour former un seul niveau peuplé à $\nu'=11$, ceci correspond à la signature de la post-décharge lointaine. Dans une pure post-décharge proche, les intensités de ces niveaux vibrationnels ont tendance à diminuer lorsque ν' augmente. On peut déterminer alors la distribution de population des niveaux vibrationnelles normalisée $R_{B, \nu'}$ par la formule ci-dessous.

$$R_{B, \nu'} = [N_2(B, \nu')] / \sum_{\nu'=7}^{12} [N_2(B, \nu')] \quad (\text{Équation III-1})$$

$R_{B, \nu'}$ est calculé par le rapport de l'intensité d'émission d'un niveau vibrationnel (de $\nu'=7$ à $\nu'=12$) et la somme des intensités des émissions de tous les niveaux vibrationnels. Afin de quantifier la contribution de la post décharge proche et lointaine, $R_{B, \nu'}$ est défini par la combinaison linéaire des densités des deux zones de la post- décharge.

$$R_{B, \nu'} = a r_{B, \nu'}(\text{lointaine}) + b r_{B, \nu'}(\text{proche}) \quad (\text{Équation III-2})$$

$r_{B, \nu'}(\text{Lointaine})$ et $r_{B, \nu'}(\text{proche})$ correspondent aux distributions vibrationnelles obtenues respectivement en conditions de post-décharge proche et lointaine.

Les distributions expérimentales $R_{B, \nu'}$ correspondant à une pure post-décharge lointaine ($a=1$ et $b=0$), à une pure post-décharge proche ($a=1$ et $b=0$) et à différentes conditions intermédiaires sont représentées sur la Figure III-3 tirée de (*Bockel, 1995*).

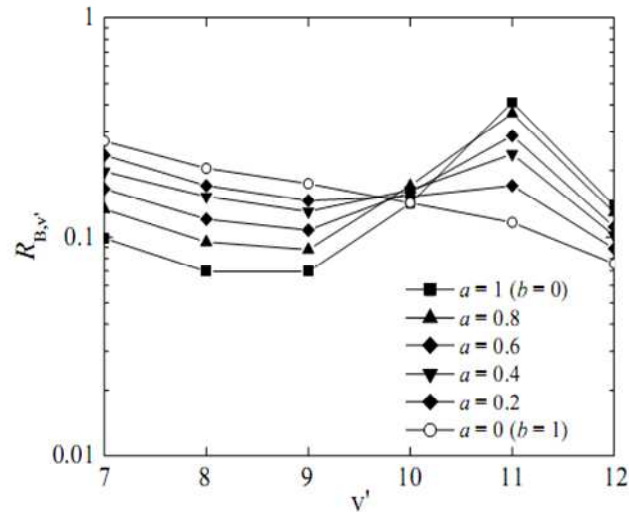


Figure III-3: Distributions théoriques normalisées $R'_{B,v'}$ des concentrations des niveaux vibrationnels $[N_2(B,v')]$ en fonction de v' pour différentes conditions de post-décharge (Bockel, 1995).

On voit clairement sur cette figure qu'en allant de la PDP à la PDL, l'intensité de la transition $v'=11$ devient prépondérante. C'est cette information que nous utiliserons dans ce chapitre pour estimer la contribution de la PDP à la post-décharge.

III.1.2. Dans les mélanges d'azote avec un faible taux d'oxygène

Plusieurs travaux (Nahorny (1995) ; Guerra (1995) ; Guerra (1997) ; Vasina (2004) ; Boudam (2007) ; Mrazkova (2009)) ont montré que le degré de dissociation de l'azote augmentait avec l'introduction de faibles quantités d'oxygène dans la décharge. De plus, accroître le débit d'oxygène dans la décharge diminue la contribution de la post décharge proche (Boudam, 2007).

Pour les faibles débits d'oxygène ($0 < x \leq 10\%$), l'accroissement de la concentration d'azote atomique $N(^4S)$ peut s'expliquer par l'intervention de plusieurs processus :

(i) L'augmentation du champ électrique réduit :

Lorsqu'on l'augmente le pourcentage d' O_2 ($0 < x \leq 10\%$), on fait décroître les concentrations des métastables de l'azote et les populations vibrationnelles d'azote dans l'état électronique fondamental ($N_2(X^1\Sigma_g^+)$ et $N_2(A^3\Sigma_u^+, B^3\Pi_g, B^3\Sigma_u^-, C^3\Pi_u, a^1\Pi_g, a^1\Pi_g, w^1\Delta_u)$), par collisions

de ces espèces avec O, O₂ et NO. Ainsi le taux d'ionisation associative décroît, provoquant une augmentation du champ électrique réduit pour le maintien de la décharge (*Gordiet, 1996*).

- (ii) Présence d'une nouvelle source de N(⁴S) (R1)
- (iii) Production additionnelle par la réaction (R3)

La Figure III-4 montre l'effet de la présence de faibles pourcentages d'oxygène dans une décharge sur la densité en l'azote atomique.

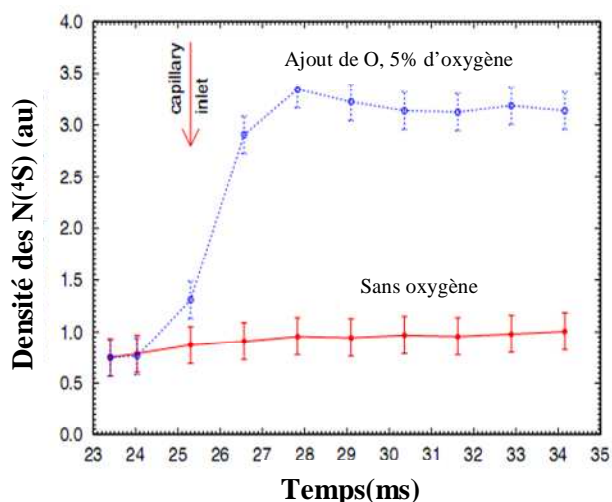


Figure III-4 : Evolution temporelle de l'intensité des N(⁴S) avec et sans oxygène sous 3 Torr et une vitesse de gaz de 8m/s (*Mrazkova, 2009*).

La

Figure III-5(a) présente l'influence de l'ajout de faibles concentrations en oxygène sur l'atténuation de la raie du premier négatif de l'azote à 391,4 nm. La

Figure III-5 (b) montre une diminution de la contribution de la post-décharge proche sous l'effet d'oxygène. Comme nous l'avons cité dans le paragraphe III.1.1, la contribution de la post-décharge proche diminue lorsque la transition (11-7) est prépondérante devant les autres transitions du premier positif de l'azote. Ce phénomène est accompagné par une disparition du système du premier négatif (391,4 nm). Notons que l'intensité du pic situé à 391,4 nm est divisée par un facteur 6 lorsque l'équipe de *Boudam* injecte 0,2% d'oxygène.

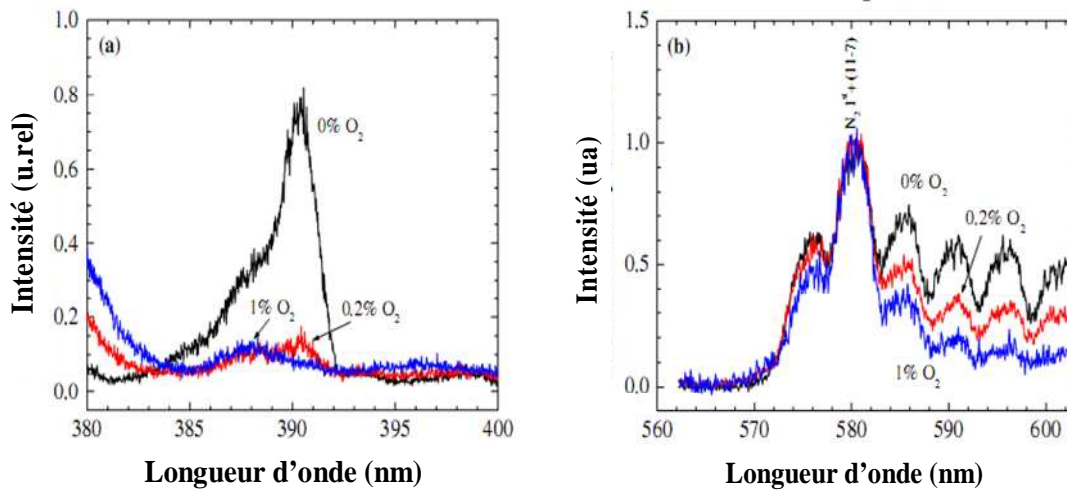
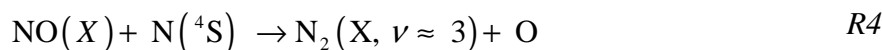
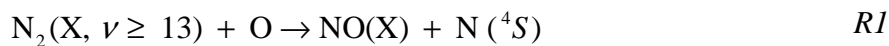


Figure III-5 : (a) Intensité de l'émission du premier négatif de l'azote en fonction de la quantité d'oxygène ajoutée dans une décharge d'azote sous 2Torr (b) Intensité de l'émission du second positif d'azote en fonction de la quantité d'oxygène injectée dans la décharge (Boudam, 2007).

Pour des concentrations d'oxygène plus élevées ($x > 10\%$), la diminution des processus d'ionisation associative est compensée par l'ionisation des espèces O, O₂ et NO par impact électronique direct. Comme les potentiels d'ionisation de ces espèces sont beaucoup plus faibles que celui de l'azote, le champ électrique de maintien de la décharge diminue (Pintassilgo, 2005). On assiste dans ce cas à une destruction des N(⁴S) selon la réaction (R4) et la réaction (R5).

Les N(⁴S) sont la conséquence des mécanismes réactionnels suivant :



Ces mécanismes font appel à plusieurs espèces présentes dans la décharge tels que les états vibrationnels d'azote et d'oxygène, l'azote et l'oxygène atomique, les états électroniques des molécules d'oxygène et d'azote, des radicaux NO, des ions positifs d'azote et d'oxygène et des ions négatifs d'oxygène.

Par ailleurs, la formation des NO est due à un fort dépeuplement des niveaux vibrationnels des molécules $N_2(X, v>13)$ par les réactions R1 et R3. Cependant, le mécanisme de peuplement des NO(X) peut être aussi associé à la réaction R6 (Pintassilgo, 2007) :



Un autre paramètre à considérer, non négligeable, est la recombinaison des espèces atomique N et O en surface pour former du NO, l'équipe de Gordiets *et al.* (Gordiets, 1995) s'est intéressée à cette probabilité de perte aux parois de l'azote atomique γ_N et d'oxygène atomique γ_O en fonction du pourcentage d'oxygène injecté dans une décharge DC. Ces auteurs montrent que la perte de l'azote γ_N accroît de $2 \cdot 10^{-4}$ à 10^{-2} pour une augmentation des pourcentages d'O₂ de 1 à 90%. Cependant, le coefficient γ_O est indépendant du pourcentage d'O₂ injecté dans la décharge et dépend uniquement de la température des parois, pour un pourcentage d'oxygène allant de 10 à 90%.

Pour des pourcentages d'oxygène supérieur à 90%, le γ_O est multiplié par un facteur de 2 à 5. Selon Pagnon *et al.* (Pagnon, 1995), la probabilité de recombinaison d'oxygène passe de $2,5 \cdot 10^{-3}$ pour 300K à $2,7 \cdot 10^{-2}$ pour 500K dans un décharge DC d'oxygène pur.

III.2. Nos mesures

Nous avons étudié la post-décharge à l'aide du spectromètre dont les caractéristiques sont décrites dans le chapitre II. Le gros avantage de ce type d'instruments est qu'il permet d'effectuer des mesures non intrusives et qu'il ne modifie donc pas les caractéristiques de la post-décharge. En contrepartie, il est vrai que l'exploitation des résultats peut se révéler parfois un peu lourde, mais c'est le cas de nombreuses techniques d'analyse des plasmas. Heureusement dans notre cas, nous n'étudions que des post-décharges dans un seul gaz voire

dans des mélanges de deux gaz qui sont bien connus du point de vue de leur émission optique : N_2 et O_2 . Pour des raisons explicitées dans la suite de ce chapitre, nous avons été amenés à effectuer des mesures en amont du distributeur et en aval de cette position. Soulignons que nous considérons la position du distributeur comme position de référence et parler de cette position n'implique pas qu'un distributeur soit en place. Afin que les résultats puissent être comparés entre eux, pour chacune de ces deux positions, des dispositifs de fixation de la fibre optique ont été installés sur le montage expérimental. Ils permettent d'assurer un positionnement reproductible de celle-ci. La position en amont du distributeur est marquée 5 sur la figure II-1 (chapitre 2), c'est à dire au niveau du tube vertical amenant le gaz vers la zone de fluidisation. Elle est située 7 cm sous le distributeur. Celle en aval est située juste au-dessus de la bride basse de fixation de la colonne de fluidisation (marquée 4), soit 5 cm au-dessus de l'emplacement du distributeur. Dans la suite de ce chapitre, nous parlerons simplement d'amont et d'aval pour ne pas surcharger le texte.

Alors que le spectromètre utilisé permet de mesurer l'émission lumineuse sur une plage de longueur d'onde allant de 170 nm à 1100 nm, nous ne présenterons la plupart du temps que des figures couvrant deux plages distinctes, l'une de 300 nm à 400 nm et l'autre la plage de 570 nm à 600 nm. En effet, ce sont sur ces deux plages que se trouvent les raies principales des systèmes que nous avons étudié et elles sont suffisantes pour comprendre les évolutions de la post-décharge.

Bien que la résolution du spectromètre utilisé soit assez faible (4,3 nm), nous avons pu attribuer les principales bandes d'émission optique observées. Cependant, il nous a fallu pour cela recalculer chacun de nos spectres sur la raie principale du premier positif de l'azote à 580,43 nm, qui apparaît clairement dans chacune des mesures que nous avons effectuées.

Dans la présentation de résultats qui va suivre, nous appellerons conditions de référence (CR) les conditions du *Tableau III-2*.

Tableau III-2 : conditions de référence

Pression	Puissance	Débit N_2	Distance du surfatron à l'axe vertical de la colonne
10 Torr	300 W	1000 sccm	20 cm

Nous avons déjà discuté le choix de la pression précédemment. Concernant les choix de la puissance et du débit, ils ont été conditionnés par la volonté de transporter la plus grande quantité possible d'espèces actives jusqu'au lit fluidisé. De toute évidence, nous avons choisi la puissance la plus élevée pouvant être fournie par le générateur micro-onde. Concernant le débit d'azote, les choses sont un peu plus complexes car comme nous l'avons vu en chapitre 1, il existe plusieurs zones de post-décharge et l'extension de la post-décharge proche dépend du débit. Travailler avec un débit élevé ne constituait par forcément le meilleur choix au regard de ce critère, mais historiquement, l'utilisation d'un distributeur en polypropylène poreux lors des premières manipulations nous a conduit à faire ce choix. Bien entendu, il nous fallait également rester dans la plage de débit permettant la fluidisation tout en évitant un entrainement important. La position du surfatron au même titre que le débit joue sur la qualité de la post-décharge vue par le lit fluidisé. Lors des premières manipulations, notamment celles de traitement des poudres sans dépôt, nous avons décidé de placer le surfatron à une distance assez faible de l'installation : 20 cm. Nous verrons que ce choix a du être modifié par la suite. Signalons que la distance indiquée ainsi que celles qui le seront plus tard est la distance du surfatron à l'axe vertical de la colonne de fluidisation. Le gaz parcourt encore 7 cm de bas en haut avant d'atteindre la position du distributeur.

Dans ce paragraphe concernant nos résultats de mesures d'émission optique, une première partie sera consacrée aux travaux pour lesquels de l'azote seul a été injecté dans le tube passant dans le surfatron, tandis que la seconde sera consacrée aux manipulations pour lesquelles de l'oxygène a été ajouté à l'azote. Il s'agit de résultats obtenus en l'absence de distributeur. Les résultats concernant les mesures effectuées en présence du distributeur sont présentés en IV.

III.2.1. Dans l'azote pur

III.2.1.1. Attribution des bandes d'émission optique

Pour faciliter le travail d'attribution des bandes d'émission optique dans la plage de longueur d'onde comprise entre 300 nm et 420 nm, le Tableau III-3 résume les attributions possibles des différents pics présents sur nos spectres. Dans ce tableau, pour chaque zone d'apparition de pics (ligne haute du tableau), sont données les bandes de la littérature (*Pearse, 1965*). On peut constater que de nombreuses redondances existent entre le second positif de l'azote, le

système violet de CN et NO β . En contrepoint, les bandes qui sont attribuables à un système spécifique sans équivoque sont données dans des cases grisées. Signalons que, pour toutes les expériences présenter avant III.2.1.6, les spectres ont été enregistrés pendant les 5 premières minutes de l'expérience.

Tableau III-3 : Longueurs d'onde associées aux différents systèmes observés (les bandes spécifiques à un seul système sont grisées)

Système (nm)	306	315	322-323	329	338-340	357-360	375	380	387-388	391	419-421
Premier négatif de l'azote				330,80 329,34 329,87						391,44	
Second positif de l'azote		315,93 313,60			337,13	357,69 353,67	375,54	380,49			
Violet du CN						359,04 358,59 358,39			388,34 387,14 386,19		418,1 419,72 421,6
NO_{β}	304,3		320,69		338,64	358,35		380,09			

III.2.1.2. Le vieillissement de l'installation

Les Figure III-6 (a) et (b) présentent les spectres d'émission optique obtenus en aval et juste après l'allumage de la décharge lors des toutes premières manipulations effectuées sur l'installation qui a vu le jour pour cette thèse ("installation peu utilisée") en comparaison avec des mesures faites après des utilisations répétées de celle-ci ("installation vieillie"). Lors de ces mesures, nous étions dans les CR excepté pour le débit d'azote dans l'installation peu utilisée qui n'était que de 450 sccm. En effet, ces premières mesures avaient été effectuées avec un débitmètre ne permettant pas de dépasser ce débit. Précisons que ces mesures ont été réalisées sans que le distributeur ne soit en place. L'attribution des raies observées s'est faite à partir de l'ouvrage de *Pearse et Gaydon* (*Pearse, 1965*).

Pour de nombreux spectres, nous avons appliqué un coefficient multiplicatif (indiqué dans la légende) pour une meilleure lisibilité et comparaison entre les spectres.

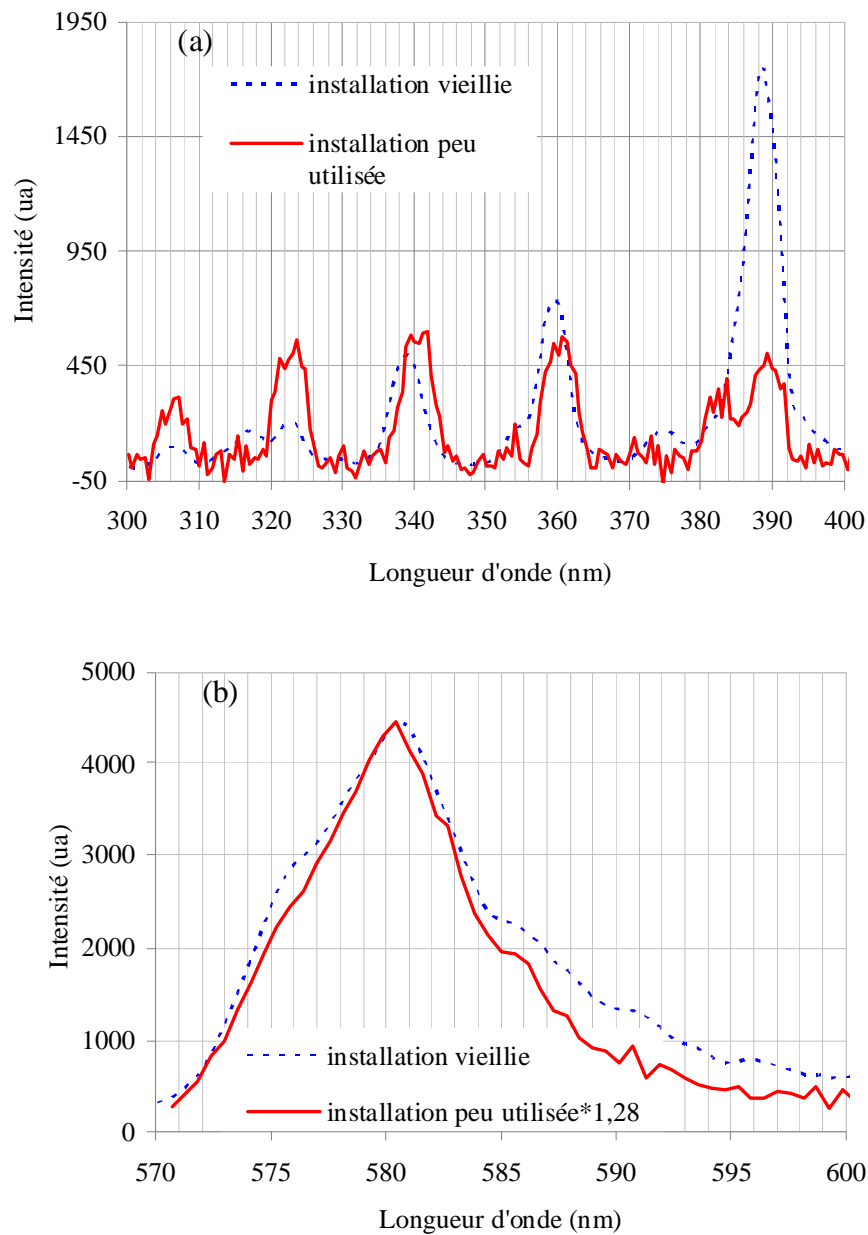


Figure III-6 : Spectres enregistrés en aval avant et après utilisation de l'installation (a) 300-400 nm (b) 570-600 nm.

Tout d'abord, sur la Figure III-6 (a), le spectre pour l'installation peu utilisée présente toutes les bandes caractéristiques du système NO_β qui sont théoriquement à 304,30, 320,69, 338,64, 358,35 et 380,09 nm et qu'on retrouve très légèrement décalées vers les faibles énergies. Nous retrouverons ce léger décalage de NO_β tout au long de ce chapitre. En plus de ce système, on trouve un peu en dessous de 390 nm une bande attribuable au système violet du

CN (transition $CN(B^2\Sigma) \rightarrow CN(A^2\Pi)$) qui en fait comprend plusieurs raies intenses à 386,19, 387,14 et 388,34nm. Le spectromètre que nous avons utilisé est insuffisamment résolu pour différencier proprement des raies aussi peu espacées. Ce système s'accompagne aussi de raies un peu moins intenses à 358,59 et 359,04nm qui viennent probablement contribuer au pic aux environs de 360 nm déjà également attribué à NO_β . Le vieillissement de l'installation s'accompagne non seulement d'une diminution de l'intensité du système NO_β (visible notamment par la diminution du pic au environ de 307 nm), d'une exaltation du système violet de CN (forte augmentation du pic à 388 nm), mais aussi de l'apparition de nouveaux pics aux environs de 315 et 375 nm, ainsi que d'un épaulement autour de 353 nm. Nous avons attribué ces pics au second positif de l'azote qui émet, entre autres, à 313,6, 315,93, 353,67 et 375,54 nm. Outre ces bandes, ce système présente également des bandes intenses à 337,13, 357,69 et 380,49 nm qui sont dans notre cas vraisemblablement confondues avec des bandes du système NO_β qui émet également dans ces zones. En regardant de plus près les bandes autour de 340 et 360 nm, on constate qu'avec le vieillissement, elles sont légèrement décalées vers les fortes énergies. Ceci est cohérent avec une diminution de NO_β et une augmentation du second positif car, à ces niveaux, ce dernier émet à une longueur d'onde plus faible d'un nanomètre.

Au sujet de la Figure III-6 (b), les pics observés sont relatifs à différentes émissions du premier positif de l'azote qui correspond à la transition $N_2(B^2\Pi_g) \rightarrow N_2(A^3\Sigma_u^+)$. Ces pics sont : 540,73, 580,43, 625,28nm. Cependant, comme nous l'avons déjà indiqué, nous avons choisi de ne présenter sur nos figures que la bande située 580,43. Nous avons précisé en III.1.1, que ce système présente une bande intense à 580,43. Cette bande est caractérisée par une distribution de la population des niveaux vibrationnelles. Le Tableau III-1 indique les valeurs des émissions étudiées sur ce domaine. Sur la figure III-6 (b) et sur d'autres figures qui seront présentées par la suite, il est possible d'observer l'évolution de la transition ($v'=11 \rightarrow v''=7$) par rapport aux autres transitions. Globalement, plus le spectre devient intense à 580,43 nm en comparaison aux autres transitions, plus nous sommes en post-décharge lointaine. A partir de la Figure III-6 (b), Il apparait que la PDP contribue plus à la post-décharge dans une installation vieillie que dans une installation peu utilisée. Ceci dit, la différence de débit entre les deux expériences doit moduler ce propos. Nous en parlerons en fin de paragraphe.

L'interprétation brute de ces spectres lève plusieurs interrogations :

i) Pourquoi observe-t-on le système NO_β dans un dispositif dans lequel il n'y a priori pas de source d'oxygène ?

ii) Quelle est l'origine des modifications spectrales décrites en commentant la *Figure III-6*?

iii) Pourquoi la contribution de la post-décharge proche augmente-t-elle avec le vieillissement ?

Pour répondre à ces questions, il faut faire preuve de réalisme : si on n'introduit pas intentionnellement d'atomes d'oxygène sous une forme ou une autre dans l'installation et qu'on observe tout de même le système NO_β , c'est que l'oxygène entre dans celle-ci de manière involontaire ou alors qu'il est déjà dans l'installation avant son démarrage. L'installation étant sous vide, toute fuite entraîne une entrée d'air et donc d'oxygène. Or l'introduction d'oxygène dans une post-décharge d'azote est connue pour être à l'origine de l'observation de NO_β (*Nahorny (1995), Boudam (2007)...*). Bien que nous ayons veillé à maintenir les fuites de l'installation à un niveau aussi faible que possible (100 mTorr/min), nous n'avons pas été en mesure de les réduire à des niveaux permettant d'écarter complètement cette éventualité. Par ailleurs, la mise sous vide d'une installation entraîne toujours le dégazage de ses parois. Ainsi un dégazage de composés atmosphériques tels que l'oxygène ou l'eau peut aussi être à l'origine de l'observation de NO_β . Dans ce dernier cas, nous devrions observer une évolution temporelle de son intensité. Nous reprendrons ce type d'évolutions d'ici quelques paragraphes.

La réponse à la question *ii* est perturbée par le fait qu'en plus du vieillissement de l'installation, le débit est également modifié d'un spectre à l'autre. L'augmentation du débit peut parfaitement expliquer à elle seule le passage vers un système où le second positif de l'azote est accru. En effet, en augmentant le débit gazeux et en conservant la position de la fibre optique captant l'émission de la post-décharge, on peut très bien passer de l'observation d'une post-décharge lointaine à celle d'une post-décharge à laquelle la post-décharge proche contribue plus, avec comme conséquence une émission accrue de $\text{N}_2(\text{C})$ responsable de l'émission du second positif de l'azote. L'augmentation du débit entraîne la post-décharge lointaine plus loin. Nous retrouvons donc là les raisons de l'apparition du second positif. Il est également probable que la présence de $\text{N}_2(\text{C})$ soit à l'origine de l'exacerbation du système violet de CN. En effet, $\text{N}_2(\text{C})$ est une espèce très énergétique (environ 11eV) et peut donc

induire des réactions de surface sur le polychlorure de vinyle (PVC) constituant l'évasement conique précédant le distributeur. De telles réactions de surface sur des polymères sont connues comme étant à l'origine de groupements CN en post-décharge d'azote (Villeger(2006) ; Cavadias (1995)). Cependant, nous n'y voyons pas l'unique raison de l'intensification des bandes de CN violet. En effet, il est à noter que jamais après que l'installation eut été utilisée sur la période initiale de quelques mois, nous n'avons obtenu de spectres identiques à ceux présentés pour l'installation peu utilisée, sauf peut-être en présence d'un ajout volontaire d'oxygène. Nous pensons donc qu'outre l'augmentation du débit, l'exacerbation de la bande propre au CN à 388 nm est directement liée à une altération non réversible de l'état de surface des matériaux polymère constitutif du réacteur (PVC).

La réponse à la question *iii* a déjà été partiellement avancée dans le paragraphe ci-dessus en parlant de l'éloignement de la post-décharge lointaine lors de l'augmentation du débit, laissant la place face à l'extrémité de la fibre optique à une post-décharge intermédiaire avec une participation plus importante de la post-décharge proche. Sur la plage 300-400 nm, on peut constater qu'avec le vieillissement, l'intensité des bandes de NO_β décroît alors que les deux spectres ont été obtenus par ailleurs dans les mêmes conditions. Nous pensons que ceci n'est pas forcément lié à des concentrations en espèces oxygénées, d'où qu'elles viennent, inférieures lors des mesures effectuées sur l'installation vieillie. Or, en analysant les spectres de Boudam *et al.* (Boudam, 2007), on constate que pour des compositions identiques un spectre pris dans une post-décharge à forte contribution de la PDP, le système NO_β apparaît faiblement par rapport aux premier négatif et second positif de l'azote, alors que dans une post-décharge à moins forte contribution de la PDP, le système NO_β devient largement majoritaire. Ainsi la diminution de l'intensité du système NO_β que nous mesurons peut aussi être directement liée au fait que nous sommes dans une post-décharge plus proche de la PDP.

III.2.1.3. Comparaison entre l'amont et l'aval

Les résultats que nous venons de présenter en III.2.1.2 correspondent à des observations faites en aval de la position du distributeur. Nous avons notamment supposé que le passage de la post-décharge au contact de matériaux polymères (PVC) situés entre les positions de mesure amont et aval engendrait l'apparition de bandes propres au système violet de CN. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons comparé les mesures effectuées en amont et en aval dans

les conditions de référence. La Figure III-7 (a) et (b) offrent une comparaison entre les spectres obtenus en amont et en aval en début de manipulation. Sur la plage 300-400 nm, nous constatons une diminution de l'intensité du second positif de l'azote (313,6, 315,93, 353,67, 375,54 et 380,49 nm). Lors du paragraphe précédent, il n'avait pas été question de ce pic intense du second positif à 380,49 nm car il était vraisemblablement dans le pied du pic du système violet de CN autour de 388 nm. Ce dernier pic a d'ailleurs disparu au profit d'un pic à 391 nm qui peut être attribué au premier négatif de l'azote et qui est donné dans la littérature à 391,44 nm. La bande à 330 nm peut aussi être attribuée à ce même système, mais elle est plus rarement citée dans la littérature tant la bande à 391,44 nm est généralement celle étudiée pour suivre le premier négatif. Cependant, on trouve bien dans *Pearse et Gaydon (Pearse, 1965)* plusieurs bandes moyennement intenses à 330,80, 329,87 et 329,34 nm pour ce système. Dans l'ensemble de nos spectres, il y a bien un lien entre l'existence de la bande à 330 nm et celle à 391 nm qui nous conforte dans cette attribution de la bande à 330 nm. On peut également constater que le système NO_β n'existe pas en amont car on n'observe pas de signal significatif à 306 nm et à 322 nm.

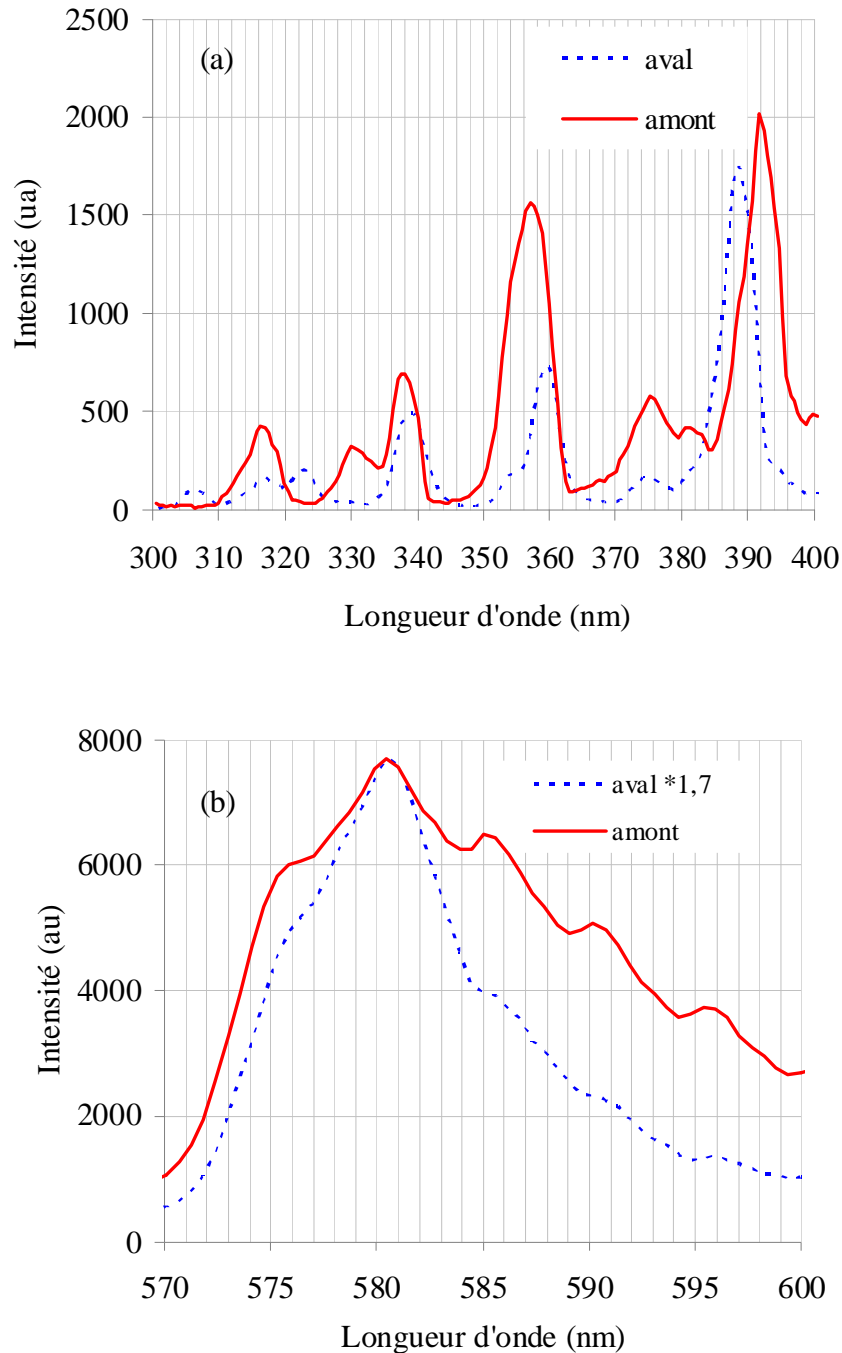


Figure III-7 : Spectres enregistrés en amont et en aval (sans distributeur) (a) sur la plage 300-400nm (b) sur la plage 500-900nm.

Sur la Figure III-7 (b), nous observons une diminution de l'intensité globale du premier positif de l'azote en passant de l'amont à l'aval et une exacerbation de la transition ($v'=11 \rightarrow v''=7$) de ce système, témoignant d'une contribution moindre de la post-décharge proche à la

post-décharge. Ceci est cohérent d'une part avec la diminution de l'intensité du second positif (La Figure III-7(a)) et avec le fait que de l'amont à l'aval nous nous éloignons de la décharge.

Si nous résumons les modifications liées à ce passage de l'amont à l'aval, nous avons assez logiquement la contribution de la post-décharge proche qui décroît avec l'éloignement du surfatron. Les bandes liées aux systèmes violets de CN et NO_β apparaissent. L'apparition de CN de l'amont à l'aval confirme l'hypothèse suivant laquelle CN est le résultat de réactions de surface sur les matériaux polymère qui sont au contact de la post-décharge justement dans la région du dispositif expérimental comprise entre amont et aval. L'apparition de NO est plus énigmatique en l'état car il subsiste toujours la possibilité d'une fuite qui serait située au niveau de la flasque basse de raccordement en entrée de la colonne de fluidisation. Ceci pourrait expliquer cette évolution justement entre l'amont et l'aval. Mais comme déjà discuté en III.1.2 autour de l'article de *Boudam et al. (Boudam, 2007)*, on peut très bien avoir du mal à observer NO_β dans des conditions de forte contribution de la post-décharge proche (comme ici en amont), le fait que notre spectromètre soit peu résolu ne facilitant pas les choses. En conséquence, il est difficile de se prononcer entre une fuite au niveau de la flasque basse ou simplement le fait que NO ne serait pas visible en amont.

III.2.1.4. Influence de la position de la cavité micro-ondes

Au cours de nos travaux et pour des raisons explicitées plus tard, nous avons été amenés à modifier la position de la cavité micro-onde en l'éloignant de la colonne de fluidisation. La Figure III-8 présente le spectre obtenu en amont pour des distances entre le surfatron et l'axe de la colonne de fluidisation de 20, 40 et 60 cm et la Figure III-9 les variations correspondantes en aval. Sur la plage 300-400 nm, on observe simplement une diminution de l'intensité des bandes, sans modification de la position de celles-ci. On peut noter qu'à 60 cm, on continue à voir le second positif et même le premier négatif de l'azote. Ceci indique une contribution toujours persistante de la post-décharge proche à cette distance, même si on peut constater sur la Figure III-8 (b) qu'avec l'éloignement, la transition ($v'=11 \rightarrow v''=7$) du premier positif à 580,43 nm devient de plus en plus prédominante, ce qui indique une diminution de la contribution PDP. On peut s'étonner de voir encore cette contribution non négligeable de la PDP à 60 cm du surfatron. Ceci est probablement dû au fort débit d'azote, 1000 sccm sous 10 Torr, dans le tube de diamètre intérieur assez faible (9 mm) qui transporte

le gaz depuis le surfatron jusqu'à la position de mesure amont. Le temps de transit pour effectuer 60 cm dans ces conditions n'est que de 30 ns. D'ailleurs, *Supiot et al.* (*Supiot, 1995*) dans des conditions proches des nôtres observent la PDP jusqu'à des distances proches de 1 m. Au même titre, on voit bien ici que les modifications observées sur la Figure III-9 (a) ne sont pas attribuables au simple éloignement entre l'amont et l'aval. En effet, la distance entre ces deux points n'est que de 7 cm et on passe donc, pour cette figure, de 20 à 27 cm en allant de l'amont à l'aval. Dans ce cas, la disparition du premier négatif est liée à la réduction de vitesse subie au niveau de l'évasement et/ou à la modification de la post-décharge par NO. En tout état de cause le passage de l'amont à l'aval induit plus de modifications de la post-décharge qu'un simple éloignement de la cavité micro-onde.

On notera parallèlement que l'intensité de la bande à 580,43 nm est divisée par 16 en passant de 20 à 60 cm. Or, l'intensité de cette bande est proportionnelle au carré de la concentration en $N(^4S)$ comme nous l'avons déjà discuté en III.1.1. Cette concentration est donc divisée par quatre. Elle n'est divisée que par 1,7 à 40 cm. Il est intéressant ici de comparer les résultats obtenus en éloignant le surfatron à ceux (III.2.1.3) obtenus en laissant le surfatron à 20 cm de l'axe de la colonne en éloignant le point de mesure de l'émission de la position amont à la position aval. Il nous apparaît clairement que la diminution de la contribution de la PDP en allant de l'amont à l'aval résulte de l'éloignement du point de mesure. Il nous apparaît clairement que la diminution de la contribution de la PDP en allant de l'amont à l'aval ne résulte pas seulement de l'éloignement du point de mesure mais plutôt de la réduction de vitesse au niveau de l'évasement et /ou de la présence de NO.

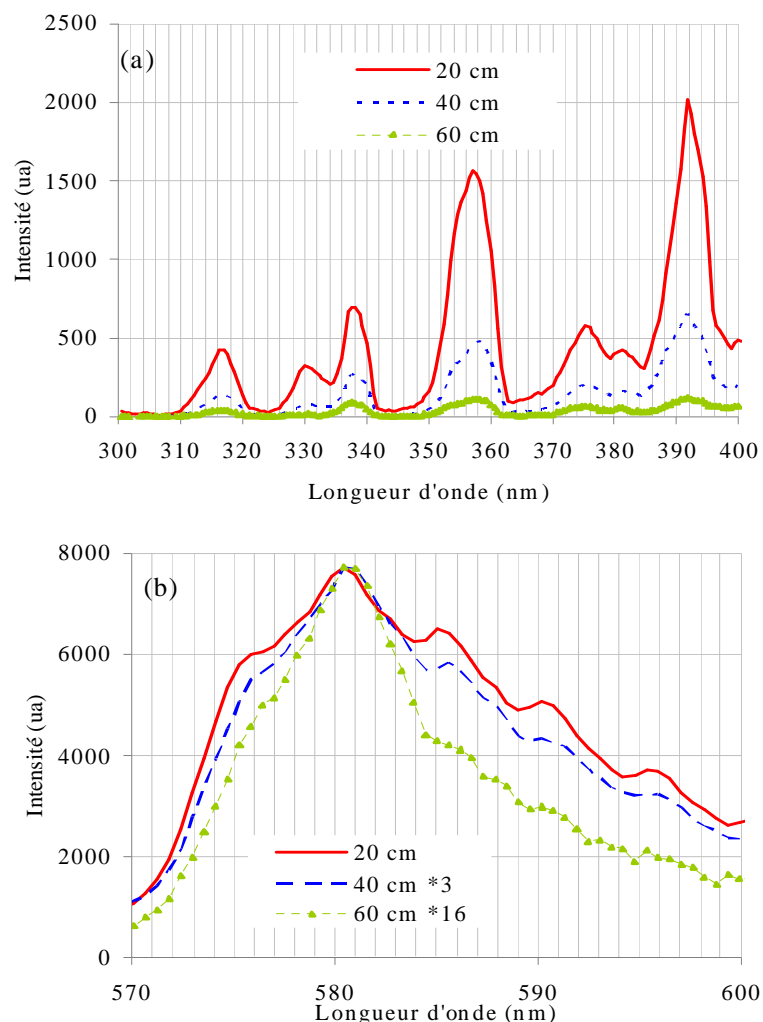


Figure III-8 : Spectres enregistrés en amont (a) Sur la plage 300nm-400nm (b) Sur la plage 570-600nm.

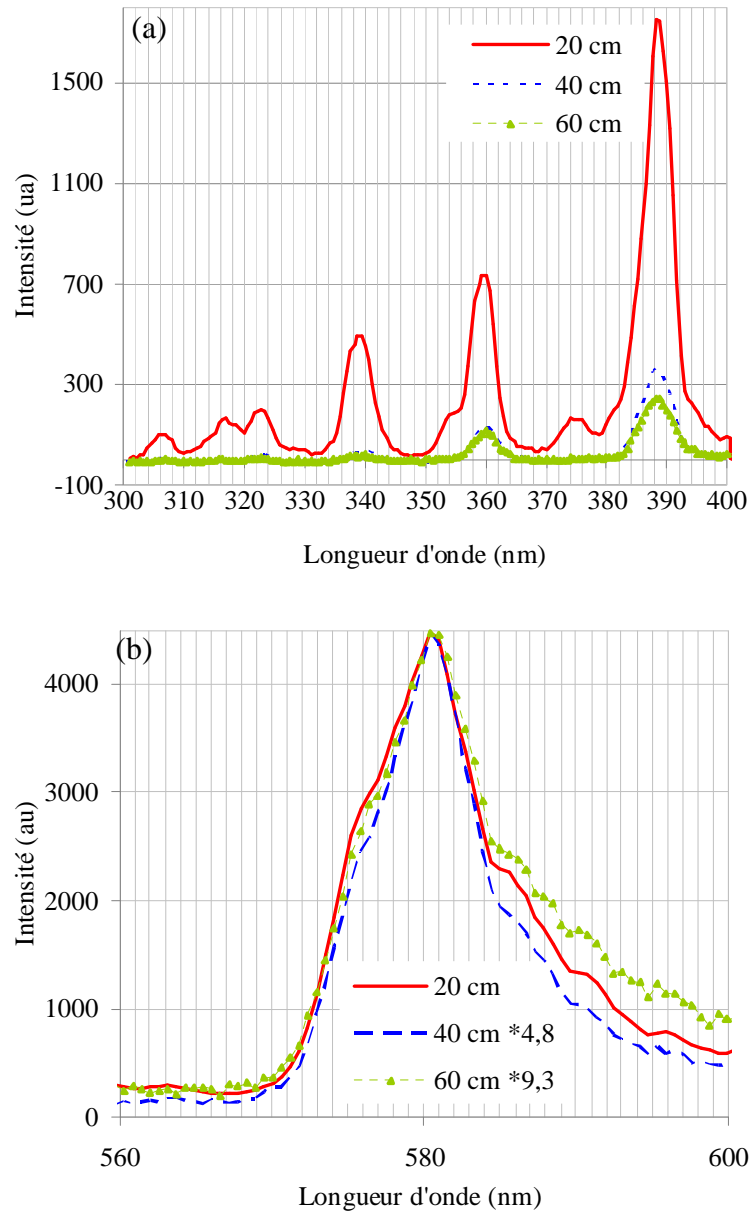


Figure III-9 : Spectres enregistrés en aval (a) Sur la plage 300nm-400nm (b) Sur la plage 570-600nm.

En aval, sur la plage 300-400 nm, on note une évolution sensible du spectre en passant de 20 cm à 40 cm. En effet, outre la diminution d'intensité des bandes liées à CN et à NO_β , phénomène déjà observé en amont, le second positif de l'azote disparaît du spectre (315 et 375 nm). A priori, ceci est normal car en éloignant la cavité micro-onde de la zone d'étude, l'espèce la plus énergétique, $\text{N}_2(\text{C})$, à l'origine du second positif de l'azote voit sa population diminuer et ce d'autant plus que le passage de l'amont à l'aval lui est très

défavorable (voir III.2.1.3). Cependant, en regard de ceci, l'évolution sur la plage 560-600 nm est étrange. Si de 20 à 40 cm, la contribution de la PDP diminue logiquement, c'est à 60 cm que la contribution de la PDP semble la plus importante, ce qui semble quelque peu en opposition avec la disparition du second positif. Nous pensons que ceci est un artéfact lié d'une part au fait que pour comparer l'émission à 60 cm nous avons multiplié l'amplitude d'un signal déjà assez faible par un facteur de 9, 3, amplifiant de fait les incertitudes sur la mesure et son bruit. D'autre part, sur les trois spectres de la Figure I-9 (b), les transitions du premier positif autres que celle à 580,43 nm sont toutes faibles indiquant que dans ces trois cas nous sommes dans une PDL sans grande contribution de la PDL.

III.2.1.5. Influence de la puissance

Nous avons également étudié l'influence de la puissance sur la post-décharge en faisant varier celle-ci, tous les autres paramètres étant ceux des conditions de référence. Les spectres obtenus en amont et en aval sont respectivement retranscrits sur la Figure III-10 et Figure III-11. Sur la Figure III-10 (a), les intensités à 80 W ont été multipliées par 10 afin que les bandes soient visibles. Sur la plage 300-400 nm, on voit donc bien que même si le second positif est à un degré nettement moindre, le premier négatif persiste à 80 W. Leurs intensités sont tout de même très faibles en comparaison à ce qu'elles sont à 300W. Notons que le système NO_β fait quant à lui son apparition à 80 W, ce qui explique probablement le fait que la bande à 580,43 nm ne subit qu'une diminution d'un facteur 3. Ce serait la présence d'oxygène sous une forme ou une autre qui atténuerait l'extinction de la post-décharge. On constate parallèlement qu'à 80W, la transition ($v'=11 \rightarrow v''=7$) est vraiment prépondérante devant les autres transitions du premier positif de l'azote, signe d'une nette évolution vers la post-décharge lointaine. Ceci n'a rien d'étonnant car la diminution de puissance ainsi que la présence d'oxygène réduit l'extension de la PDP.

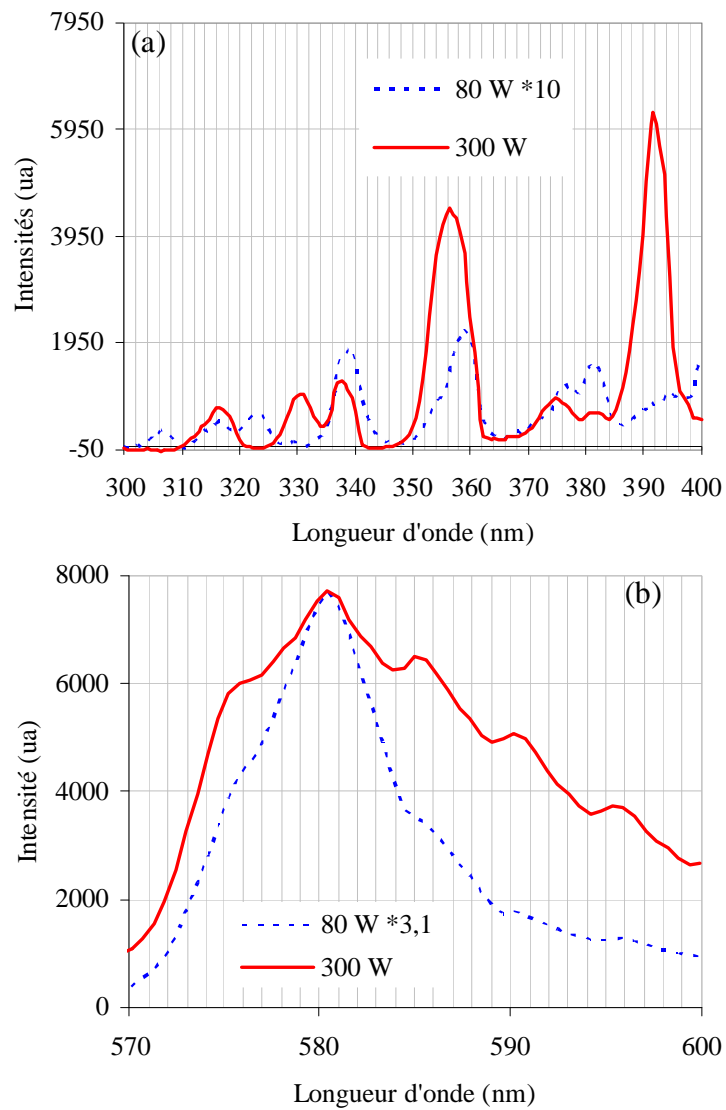


Figure III-10 : Spectres enregistrés en amont (a) Sur la plage 300nm-400nm (b) Sur la plage 570-600nm.

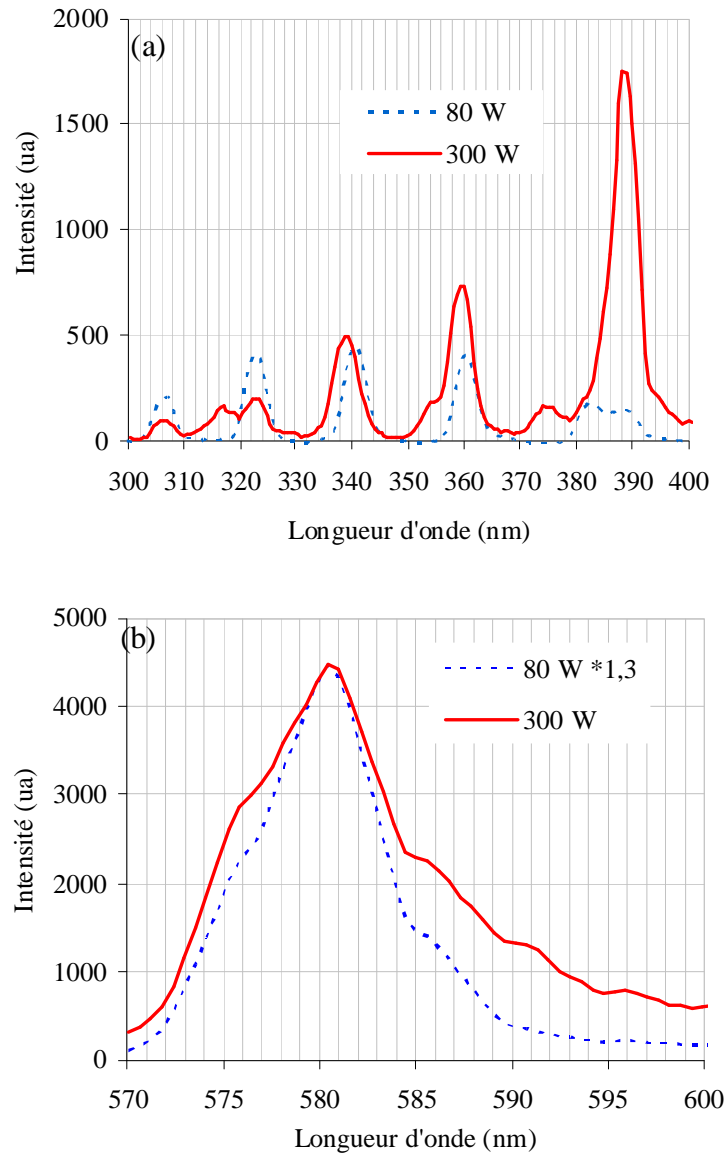


Figure III-11 : Spectres enregistrés en aval (a) Sur la plage 300nm-400nm (b) Sur la plage 570-600nm.

En aval (Figure III-11), l'évolution avec la diminution de la puissance est logique. Sur la plage 300-400 nm, la quantité de CN diminue et le second positif de l'azote disparaît. On constate encore une fois que ces phénomènes s'accompagnent d'une augmentation sensible des bandes liées au système NO_β . Simultanément, l'analyse des résultats sur la partie jaune du spectre nous montre un accroissement du caractère PDL de notre post-décharge à 80 W. Ceci s'inscrit dans la même logique que le commentaire concernant l'amont.

III.2.1.6. Evolution temporelle

Lors des premières manipulations que nous avons réalisées, nous avons eu à faire face à un certain manque de reproductibilité dans nos résultats, principalement concernant les mesures d'émission optique. C'est en s'intéressant à l'évolution temporelle de nos spectres que nous avons levé ce "mystère". La Figure III-12 et Figure III-13 illustrent ces évolutions en amont et en aval dans les conditions de référence. Les spectres y sont représentés en début de manipulation (typiquement dans les cinq premières minutes après l'allumage du plasma) et après une heure, la décharge restant allumée. En amont, on assiste à une diminution de l'intensité d'émission sans modification de la nature des espèces émissives sur toute la plage d'énergie du spectromètre et en particulier de 300 à 400 nm et de 560 à 600 nm. Apparemment, il n'y a pas de raisons pour qu'il en soit ainsi. En aval, sur la plage 300-400 nm, alors que le système NO_β est clairement présent à 306 nm et 322 nm, il voit son émission divisée par 3 environ après 1 heure de fonctionnement. Simultanément, au cours du temps, la transition ($v'=11 \rightarrow v''=7$) à 580,43 nm perd de sa primauté par rapport aux transitions du premier positif de l'azote. Les pics du second positif (à 315 et 375 nm pour ceux qui lui sont spécifiques mais aussi autour de 340 et 360 nm) plutôt que de décroître comme tous les autres voient même leur intensité augmenter. Ceci concerne encore une fois la présence d'oxygène dans la post-décharge que l'on visualise par l'émission de NO, l'exaltation de la transition ($v'=11 \rightarrow v''=7$) et l'atténuation de l'intensité du second positif de l'azote. Ainsi, ce que l'on observe peut très bien s'expliquer par une diminution de la quantité d'oxygène dans le temps. En effet, suivant la littérature, concernant ce qui se passe pour des faibles taux d'oxygène dans des post-décharges d'azote (*Boudam (2007) ; Mrazkova*), la présence d'oxygène induit une augmentation du caractère PDL de la post-décharge et aussi une augmentation de l'intensité de l'émission à 580,43 nm, tout autre paramètre étant constant par ailleurs.

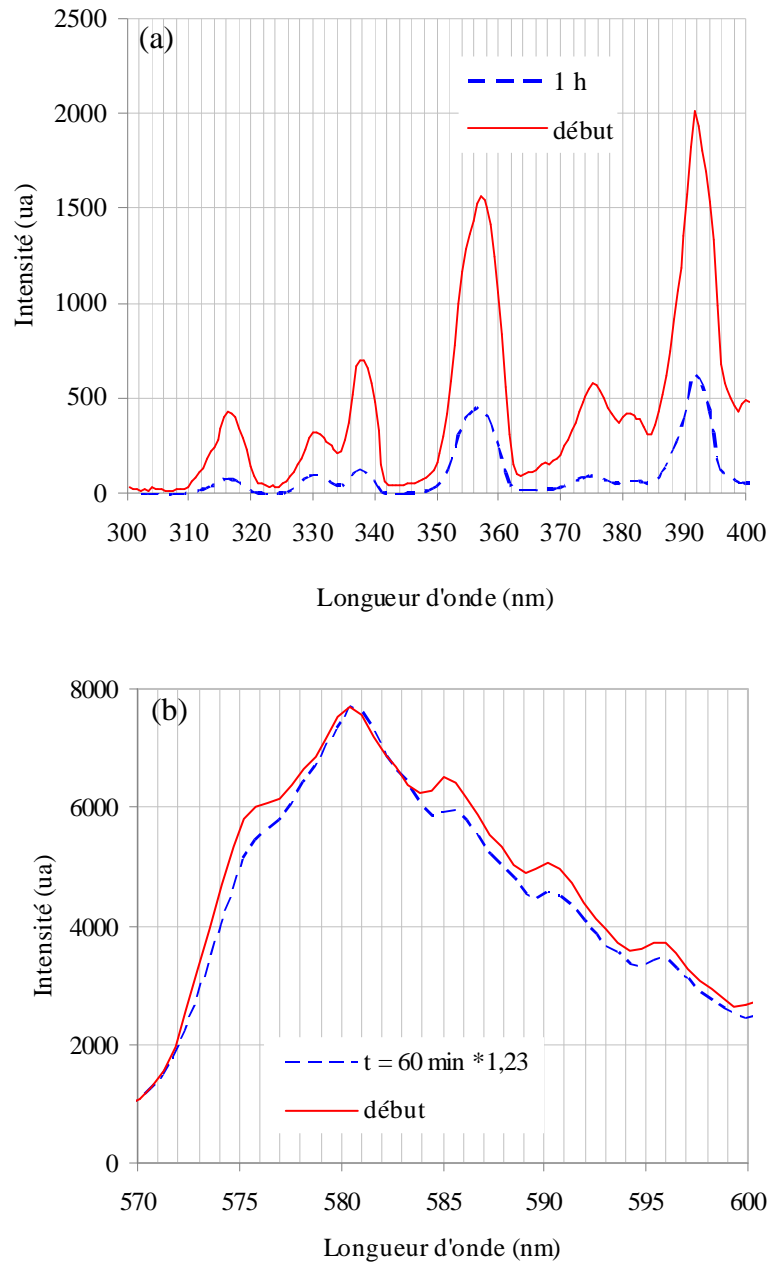


Figure III-12 : Spectres enregistrés en amont (a) Sur la plage 300nm-400nm (b) Sur la plage 570-600nm.

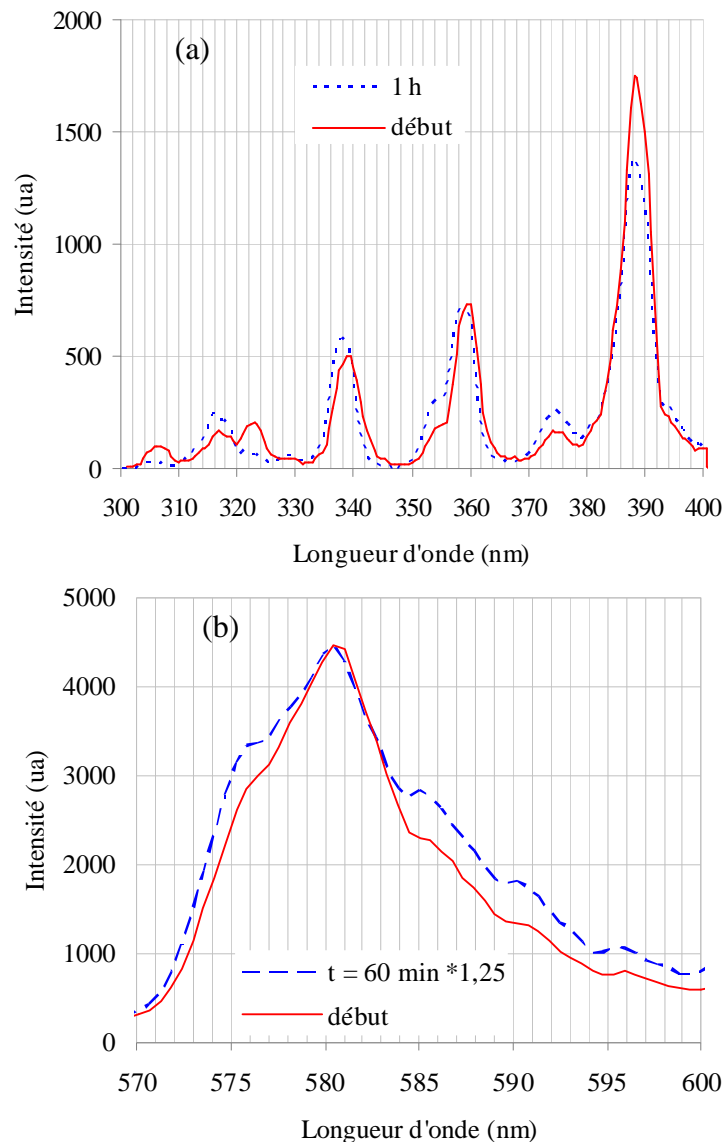


Figure III-13 : Spectres enregistrés en aval (a) Sur la plage 300nm-400nm (b) Sur la plage 570-600nm.

A ce niveau, il faut nous souvenir des deux hypothèses que nous avons proposées pour expliquer la présence d'oxygène dans notre installation, alors que nous n'en introduisons pas volontairement : soit nous avons des fuites, soit des composés contenant de l'oxygène tels que l'eau ou le dioxygène désorbent des parois de l'installation. Cette dernière hypothèse est parfaitement cohérente avec l'évolution temporelle que nous venons de commenter alors qu'une fuite a priori de débit régulier dans le temps ne pourrait expliquer de telles variations. Nous attribuons donc l'origine, non seulement des variations temporelles que nous venons de commenter, mais aussi de manière plus générale de la

présence de NO dans notre installation, à des phénomènes de désorption des surfaces d'espèces contenant de l'oxygène.

Les travaux de *Lefèvre et al. (Lefèvre, 1999)* nous permettent d'accréditer cette thèse. Ils ont mesuré l'évolution temporelle de la concentration d'azote atomique dans une post-décharge d'un mélange Ar/N₂ à 15 hPa. Leurs résultats sont présentés sur la Figure III-14 (rappelons que l'intensité de la bande à 580,43 nm est proportionnelle au carré de la concentration de l'azote atomique). Les points pleins correspondent à une première série de mesures notées 1, les carrés vides à des mesures effectuées (notées 2) suite à cette série et après un pompage de 20 minutes sous 10 Pa. On constate non seulement une diminution de la concentration en N(⁴S) en fonction du temps, mais que de surcroît, les concentrations après le pompage sont plus faibles qu'avant. Il y a donc une modification irréversible de la surface durant les premières mesures et la période de pompage subséquente. Ces auteurs attribuent ce phénomène d'une part à la modification de l'état de surface de leur installation et d'autre part, à l'instar de notre raisonnement, à la libération d'hydrogène ou d'oxygène de la surface qui aurait pour conséquence d'accroître la concentration de N(⁴S). La décroissance de la concentration en N(⁴S) résulterait alors de la décroissance de la quantité d'oxygène ou d'hydrogène dans le temps. Concernant la modification de l'état de surface, selon ces auteurs, les impuretés se libérant au fur et à mesure des parois de leur dispositif, la quantité de sites disponibles en surface pour la recombinaison de l'azote atomique en diazote augmente, ce qui fait évidemment décroître [N(⁴S)].

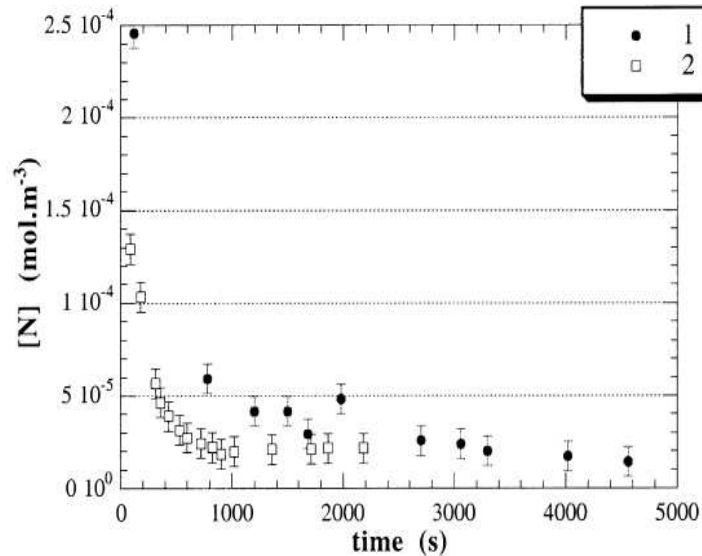


Figure III-14 : Concentration de l'azote atomique au cours du temps (1) expérience sous 15hPa et 130W dans une post décharge Ar-4,76vol.% N₂ (2) pompage sous vide pendant 20min puis sous les mêmes conditions opératoires que (1) (Lefèvre, 1999).

Une autre conséquence de ces phénomènes de désorption est que les résultats de mesures d'émission optique sont dépendants de l'historique de l'installation, ce dont nous ne nous étions pas occupés en début de thèse. Notons également que quelles que soient les conditions opératoires, des évolutions temporelles sensiblement identiques à celles présentées ici ont été obtenues.

III.2.2. Dans les mélanges azotes avec un faible taux d'oxygène

Au cours de cette thèse, nous avons été amenés à faire évoluer les conditions opératoires de notre procédé afin d'en améliorer les performances. Les évolutions temporelles dont nous venons de parler nous ont mis sur la piste de la grande influence que peut avoir la présence d'oxygène, même en faible quantité sur la post-décharge. Logiquement, nous avons donc étudié l'influence de l'ajout d'un flux d'oxygène dans le gaz passant au travers du surfatron. Contrairement à la majorité des résultats présentés jusqu'ici, ceux que nous allons maintenant proposer ont été obtenus dans les conditions correspondant à la deuxième phase de cette thèse qui a consisté en l'étude d'un procédé de dépôt sur les poudres comme décrit

dans le chapitre 4. Le débit total est réduit à 800 sccm, 160 sccm d'azote sont envoyés via la couronne, partie utilisée pour l'injection du gaz précurseur et le reste (640sccm) à travers le surfatron. Conformément à ce qui sera décrit au paragraphe IV.3 de ce chapitre, la distance du surfatron à l'axe vertical de la colonne de fluidisation est de 40 cm. La pression reste quant à elle fixée à 10 Torr. Evidemment, la question qui se pose est la suivante : pourquoi avons-nous choisi de réduire le débit total ?

La réponse à cette question est déjà avancée dans le paragraphe III.2.1.2. A fort débit, malgré l'ajout d'oxygène dans la décharge, la post décharge proche persiste et elle est mise en évidence par la présence de tout les niveaux vibrationnelles propre à la post-décharge proche, la présence du pic à 391nm en amont et le second positif de l'azote en aval. La deuxième raison qui nous a poussé à faire ce choix est de vouloir diminuer l'élutriation de poudres.

La Figure III-15 et Figure III-16 présentent les évolutions des spectres d'émission obtenus aussitôt après l'ajout d'oxygène en amont et en aval de l'emplacement du distributeur pour différents débits d'oxygène. Dans la partie à forte énergie de 300 à 400 nm en amont, les spectres sont assez largement modifiés en allant de 0,15 sccm à 2,2 sccm d'oxygène. A 0,15 sccm, on peut observer un spectre comprenant bien entendu le système NO_β visible de manière non équivoque à 306 nm et 322 nm, mais aussi le second positif (identifiable à 315 et 375 nm) et le premier négatif de l'azote (391 nm). Les bandes autour de 340, 360 et 380 nm peuvent être dans ces conditions attribuées à une combinaison de NO_β et du second positif. Avec l'augmentation du débit d'oxygène, nous voyons clairement disparaître le premier négatif et le second positif. En fait, pour les plus forts taux d'oxygène ne sortent plus que les raies attribuables à NO_β et même nous attribuons les nouvelles bandes autour de 348, 367 et 390 nm à des raies de NO qui n'étaient pas visibles jusqu'ici, en raison de la faiblesse de leur intensité. En effet, on trouve dans *Pearse et Gaydon* (*Pearse, 1965*) des raies moyennement intenses de ce système à 345,69, 365,85 et 388,07 nm. L'intensité de toutes ces bandes croit avec le débit d'oxygène. Sur la partie jaune du spectre amont, on ne constate somme toute qu'assez peu de modification de la forme du spectre, si ce n'est un léger accroissement de la transition ($v'=11 \rightarrow v''=7$) à 580,43 nm relativement aux autres transitions de $\text{N}_2(\text{B})$. Comme nous l'avons déjà souligné plusieurs fois, ceci indique une diminution de la participation de la PP à la post-décharge, qui est en accord avec la disparition du second positif et du premier négatif. Ces tendances sont celles qu'on retrouve

dans l'article de Boudam et al. décrit en III.1.2. Par ailleurs, on peut constater des variations de l'intensité absolue à 580,43 nm. Elles seront commentées dans la suite de ce paragraphe.

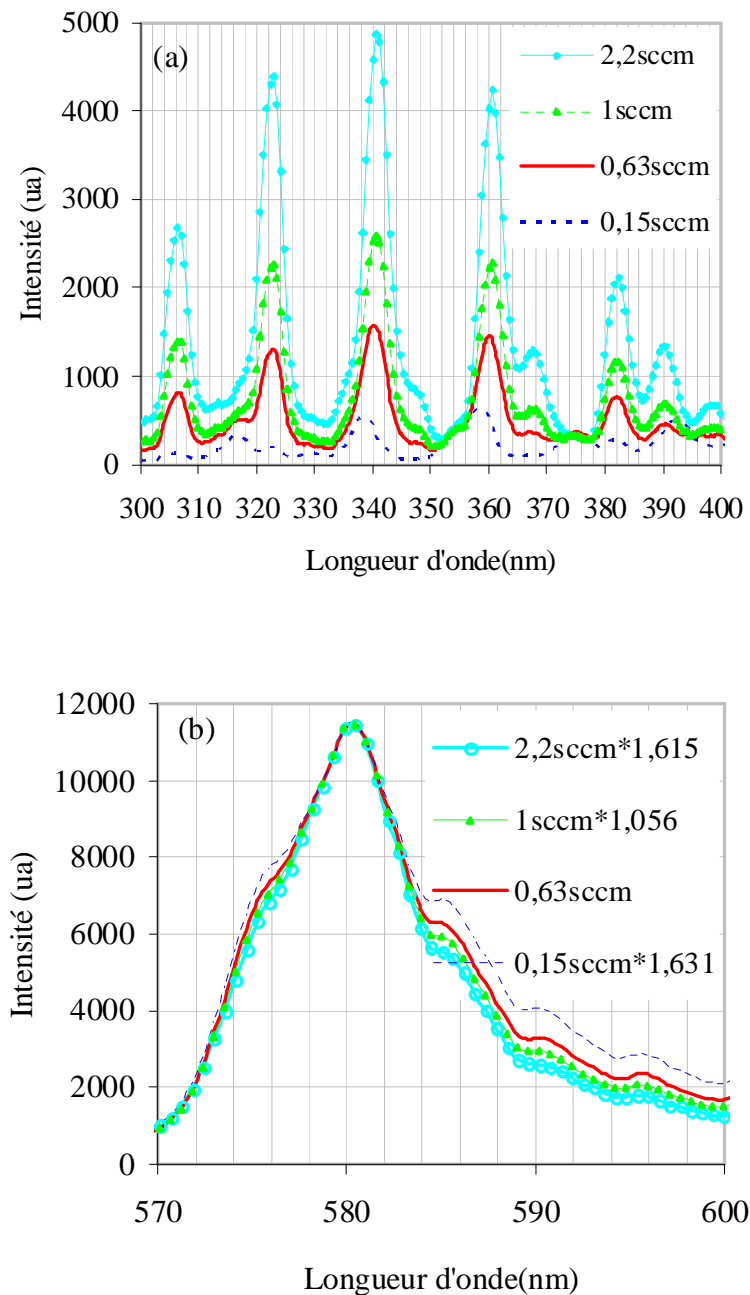


Figure III-15 : Spectres enregistrés en amont du distributeur (a) Sur la plage 300nm-400nm (b) Sur la plage 570-600nm

Les commentaires de la Figure III-16 (a) en aval sont globalement les mêmes que ceux qui ont été formulés pour l'amont, mis à part que dès 0,15 sccm, il n'y a déjà plus de second positif et de premier négatif. Les pics de NO_β augmentent fort logiquement avec le débit

d'oxygène. Concernant l'évolution des transitions du premier positif de l'azote entre 570 et 600 nm, on constate très peu de différence entre la forme des pics. Simplement, à 2,2 sccm la forme globale semble s'élargir, mais pas d'une manière qui correspondrait à une évolution des diverses transitions du premier positif comme on peut le voir sur la figure III-17. Ici, il semble plutôt qu'il y ait à 2,2 sccm renforcement de bandes à 575 et 587 nm. Ceci pourrait correspondre au système rouge de CN qui correspond à la transition $CN(A^2\Pi)$ vers $CN(X^2\Sigma)$ et dont deux bandes sont données à 574,87 et 587,76 nm. En l'état, nous ne savons pas pourquoi ce système sort dans ces conditions alors que le système violet de CN ne semble pas être présent. En tout cas, pour nos travaux, ce dernier point ne revêt pas un caractère primordial. En revanche, le point clef de cette étude de l'influence du débit d'oxygène concerne l'intensité de l'émission de la transition ($v'=11 \rightarrow v''=7$) de $N_2(B)$ à 580,43 nm.

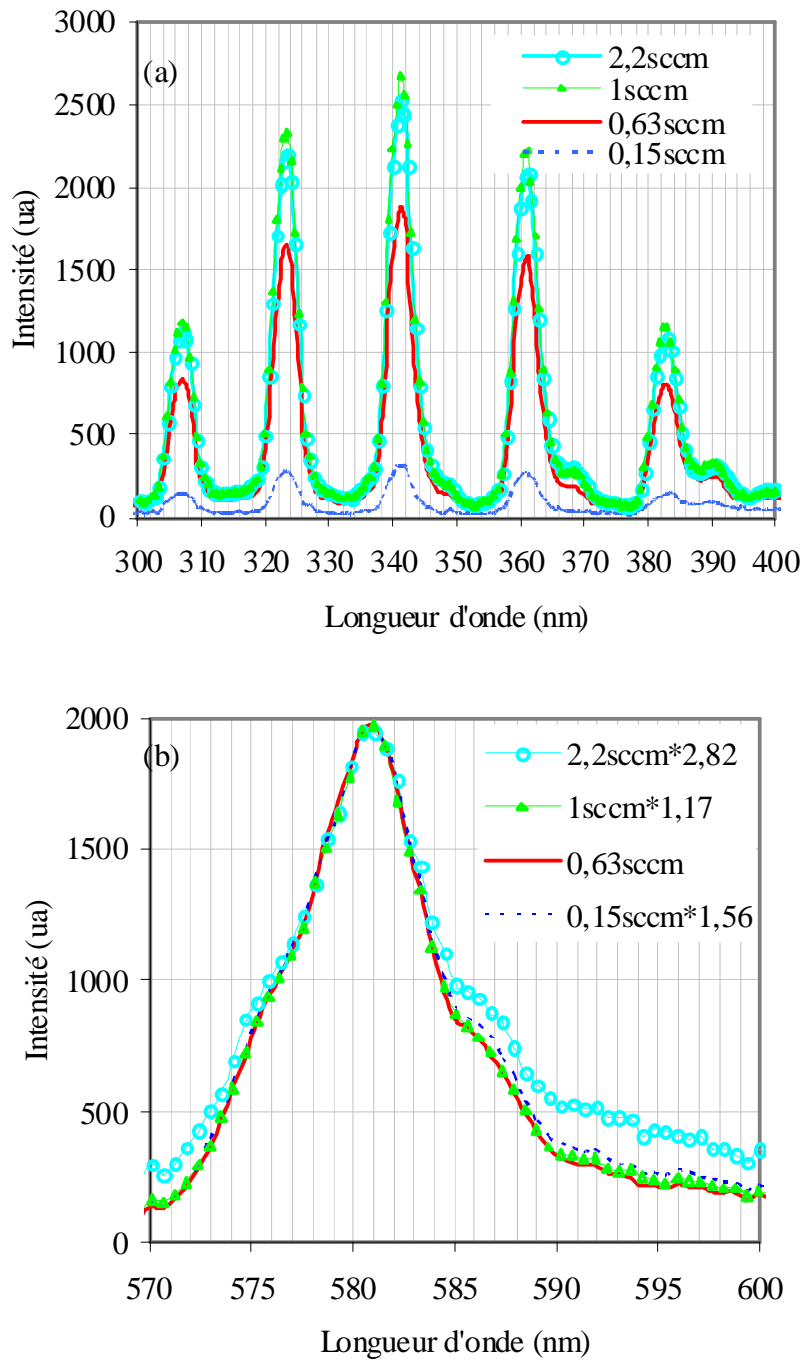


Figure III-16 : Spectres enregistrés en aval du distributeur (a) Sur la plage 300nm-400nm (b) Sur la plage 570-600nm.

La Figure III-17 montre l'évolution de l'intensité de cette transition et de la bande à 320 nm propre au système NO_β en fonction du débit d'oxygène ajouté. La contribution des groupements NO_β est calculée par le rapport des intensités de NO_β et du premier positif de l'azote. On constate que l'intensité à 580,43 nm présente un maximum pour un débit de 0,63 sccm qui correspond à une composition de 0,01 % d'oxygène. Le maximum est obtenu pour cette valeur aussi bien en amont qu'en aval, mais conformément à ce que nous avons vu jusqu'ici, l'intensité en aval est plus faible que celle en amont. Même si peu d'articles de la littérature s'intéressent à ce qui se passe pour les très faibles taux d'oxygène dans les post-décharges d'azote (*Nahorny (1995)* ; *Ricard (2001)* ; *Boudam (2007)* ; *Mrazkova (2009)*), ceux-ci font tous états d'une forte augmentation de la densité de $\text{N}(^4\text{S})$ pour des taux très faibles d'oxygène. A titre d'exemple, dans des conditions assez proches des nôtres, *Boudam et al. (Boudam, 2007)* trouvent un maximum de densité pour des valeurs de l'ordre de 0,1 %. Pour une pression de 420 Pa (inférieure à la nôtre : 1330 Pa), *Mrazkova et al. (Mrazkova, 2009)* obtiennent un maximum à 0,6 %. Comme l'intensité mesurée à 580,43 nm est proportionnelle au carré de la concentration en $\text{N}(^4\text{S})$, nous nous trouvons en fait face à la même phénoménologie dont les mécanismes sont décrits en III.1.2. La décroissance suivant le maximum résulte du quenching des états vibrationnels de N_2 par l'oxygène qui conduit à la production de NO et qui explique donc l'augmentation régulière de l'intensité de l'émission à 320 nm (Figure III-17(b)). De plus, nous voyons encore fois sur la Figure III-17(b) que la quantité de NO croît en s'éloignant du surfatron, en allant vers une post-décharge à faible contribution de la PDP. Parallèlement, le quenching des états vibrationnels entraînent logiquement la décroissance de la concentration en $\text{N}(^4\text{S})$ et donc de l'émission à 580,43 nm car la diminution de la concentration de ces métastables rend de plus en plus difficile l'entretien de la post-décharge.

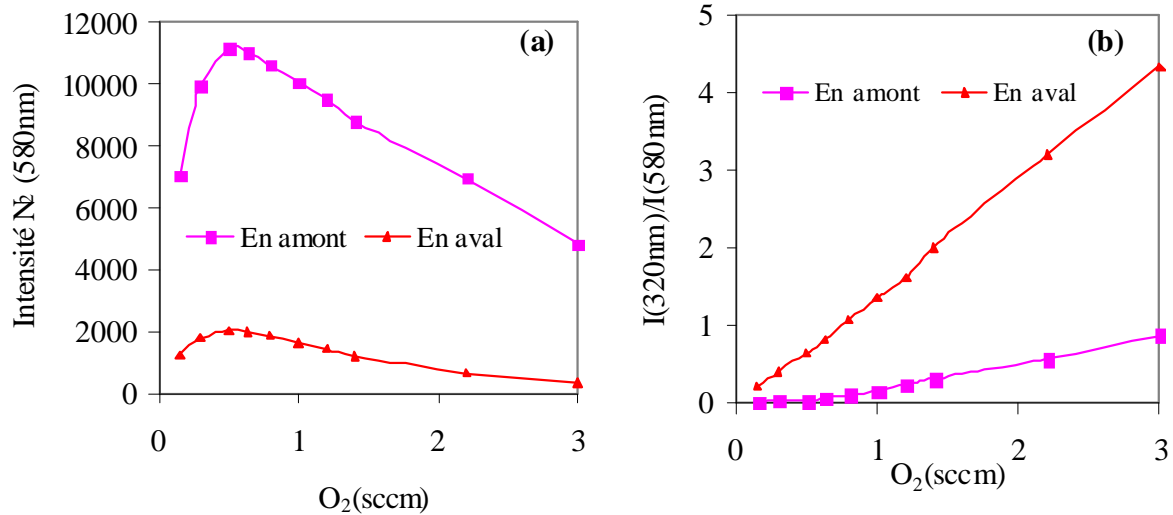


Figure III-17 : (a) Evolution de l'intensité des $N_2(B \rightarrow A)$ en fonction du débit d' O_2 dans les conditions de dépôt (b) Evolution de l'intensité relative de NO_β en fonction du débit d' O_2 dans les mêmes conditions que (a).

Lors de nos premiers dépôts, nous avons donc travaillé avec un débit d'oxygène de 0,63 sccm afin de maximiser la concentration en $N(^4S)$ au niveau du lit fluidisé. Mais, nous reparlerons de ceci dans le chapitre suivant.

IV. Choix du distributeur

IV.1. Choix initial du matériau du distributeur

Les spectres présentés jusqu'ici dans ce chapitre correspondent à des études effectuées sans que le distributeur ne soit en place. Elles nous ont servi à mieux comprendre la post-décharge qui allait être à l'origine du traitement/dépôt sur les poudres. Cependant, avant de parvenir au lit fluidisé, la post-décharge doit auparavant franchir le distributeur. Les interactions de la post-décharge avec celui-ci sont déterminantes dans le choix du matériau constitutif de celui-ci. En effet, de nombreuses études ont montré que les post-décharges d'azote sont fortement modifiées par les matériaux qui sont à leur contact. C'est d'ailleurs ce que nous observons en paragraphe III.2.1.3 au travers des fortes modifications spectrales en passant de l'amont à l'aval. Le critère principal avancé dans la littérature pour expliquer ces modifications est la recombinaison plus ou moins importante que peut subir l'azote

atomique sur les surfaces, recombinaison qui dépend également de la température. Ainsi, *Sarrette et al.* (*Sarrette, 2006*) calculent des coefficients de recombinaison pour l'aluminium, l'alumine, le cuivre, le laiton et le nylon 6,6 sous 10 Torr respectivement de 2.10^{-3} , 4.10^{-4} , 9.10^{-4} , 2.10^{-3} , $1,5.10^{-3}$. Pour la silice, on trouve dans la littérature des valeurs de l'ordre de 10^{-4} (*Gordiet (1996), Kim (1991)*). Par ailleurs, selon les résultats de *Lefèvre et al.* (*Lefèvre, 1999*), le coefficient de recombinaison de l'azote atteint 0,09 sur une surface en acier dans des conditions assez proches des nôtres. Plus ce coefficient est élevé, plus l'azote atomique se recombine sur les surfaces pour donner à nouveau du diazote. Ceci a pour conséquence une disparition plus rapide de la post-décharge, ce qui pour nous se traduit par une diminution de la réactivité de la post-décharge au niveau du lit fluidisé. Donc, il nous a fallu trouver un matériau pour le distributeur qui engendre aussi peu que possible de recombinaison à sa surface. La silice ayant un coefficient de recombinaison très faible nous avons fait quelques essais avec des frittés en verre classiquement utilisés en chimie de laboratoire pour la filtration. Malheureusement, ceux-ci se sont révélés avoir des qualités mécaniques insuffisantes pour résister à leur mise en place dans notre installation : ils se brisaient durant l'étape de resserrage qui permet d'assurer l'étanchéité du système. Nous avons donc également fait des essais en utilisant des treillis d'acier. Cependant, comme nous pouvions nous y attendre eu égard au coefficient de recombinaison élevé sur ce matériau, la post-décharge s'éteint en aval du distributeur après quelques minutes. Le caractère transitoire observé dans ce cas est probablement lié une augmentation du coefficient de recombinaison consécutif à une décontamination de la surface de l'acier par la post-décharge. Une fois la post-décharge en contact avec l'acier décontaminé, celle-ci s'éteint. Dans un premier temps, nous avons donc choisi de découper nos distributeurs dans des plaques de polymère poreux. Pour nos premiers essais, à l'instar de *Leroy et al.* (*Leroy, 2003*), nous avons choisi du polyéthylène poreux. Nous avons observé de fortes déformations de ces poreux après quelques minutes d'utilisation les rendant incompatibles avec notre procédé. Sachant que le polyéthylène est très sensible aux élévations de température, même assez faibles, nous avons attribué ce phénomène à une augmentation de température. Au final, nous nous sommes orientés vers le polypropylène, polymère moins thermo-sensible que le polyéthylène. Le paragraphe 0 traite nos études sur l'impact de l'utilisation de ce type de poreux.

IV.2. Distributeur en polypropylène

On trouve sur la Figure III-18, les spectres résultant des mesures effectuées dans les conditions de référence en aval. Cette fois-ci, le distributeur est en place sans poudres, ce qui n'était pas le cas pour les expériences présentées auparavant où les mesures ont été effectuées sans que le distributeur ne soit en place. Le passage au travers du distributeur en polypropylène modifie assez largement les spectres obtenus. En effet, sur la plage de 300 à 400 nm, le seul système qui perdure après le passage du distributeur est le système violet de CN. Nous avons d'ailleurs choisi ici de tracer le spectre jusqu'à 500 nm plutôt que 400 nm, car on y voit clairement apparaître les autres bandes caractéristiques du système violet de CN : 3 bandes intenses à 418,10, 419,72 et 421,60 nm, qui sur nos spectres n'apparaissent que sous la forme d'un unique pic et de nombreuses autres bandes autour de 419 nm qui forment elles aussi un unique pic. La forme de la bande du premier positif de l'azote sur la plage 570-600 nm est considérablement altérée. Comprendre les évolutions observées sur cette plage a été assez difficile. En effet, contrairement aux autres spectres où recalculer nos résultats par rapport à la transition ($v'=11 \rightarrow v''=7$) de $N_2(B)$ à 580,43 nm, nous a conduit à des interprétations cohérentes, nous avons choisi de nous caler sur un système qui n'était pas apparu jusqu'ici : le système rouge de CN qui correspond à la transition $CN(A^2\Pi)$ vers $CN(X^2\Sigma)$. En effet, ce système comprend deux bandes assez intenses à 574,87 et 587,76 nm que nous observons clairement, ainsi que d'autres bandes à 635,51, 650,23 et 665,66 nm (*Pearse, 1965*), qui se manifestent également sur nos spectres (non représentés sur nos figures). Or nous arrivons à caler assez fidèlement ces bandes les unes par rapport aux autres. Nous nous sommes donc servis de ces bandes comme référence. Vue l'importance de l'émission de CN en aval du distributeur en polypropylène, il n'est pas étonnant de trouver un système autre de CN. En tout cas, c'est certainement la prédominance de ce nouveau système associé à CN qui vient largement modifier la forme des spectres enregistrés sur la plage 570-600 nm. Enfin, nous pouvons également souligner l'importance de l'émission du système violet de CN en aval du distributeur. En effet, alors que sans le distributeur l'intensité d'émission de ce système était de l'ordre de deux fois plus petite que

celle à 580,43 nm, elle est maintenant cinq fois plus grande, mettant en valeur une large progression de la concentration en CN face à $N(^4S)$.

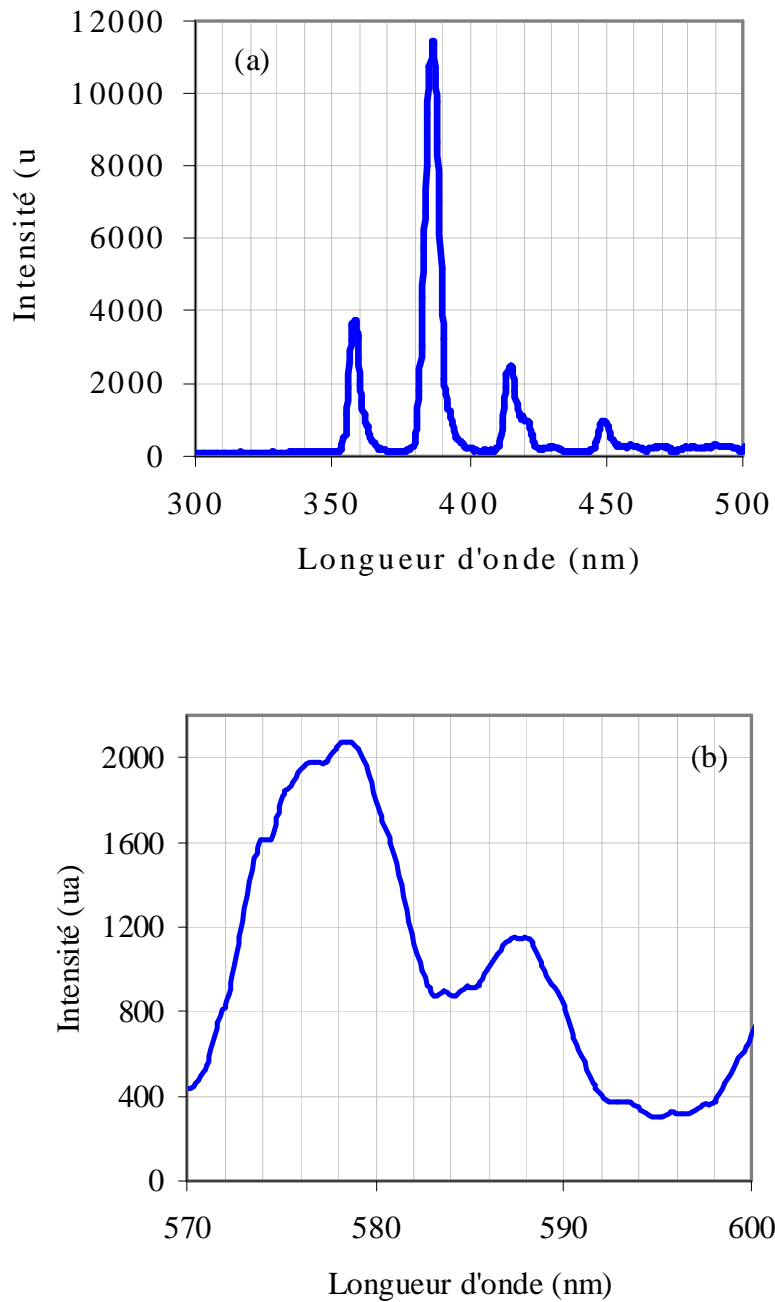


Figure III-18 : Spectres enregistrés en aval du distributeur (a) Sur la plage 300nm-500nm (b) Sur la plage 570-600nm.

Plus dramatique que cette exacerbation de CN devant le premier positif est l'évolution temporelle de l'intensité à 580,43 nm représenté sur la Figure III-19 (triangle). En effet,

alors que sans distributeur l'intensité décroissait assez modérément dans le temps, on observe avec le distributeur en polypropylène une décroissance très forte du signal dans les vingt premières minutes pour tendre à s'annuler après une heure. Sachant que l'intensité de cette bande est proportionnelle au carré de la concentration de l'espèce active de notre procédé, on comprend combien ce phénomène est rédhibitoire. Le traitement des poudres avec ce distributeur ne dure donc dans le principe qu'une vingtaine de minutes et toute prolongation ne serait pas d'une grande utilité.

A titre indicatif, nous avons également tracé sur la Figure III-19 l'évolution temporelle de cette bande en aval mais sans qu'il y ait de distributeur (étoile). On voit que celle-ci subit une décroissance comme nous l'avons déjà relaté en III.2.1.6, mais cette diminution est beaucoup moins marquée qu'avec le distributeur en polypropylène.

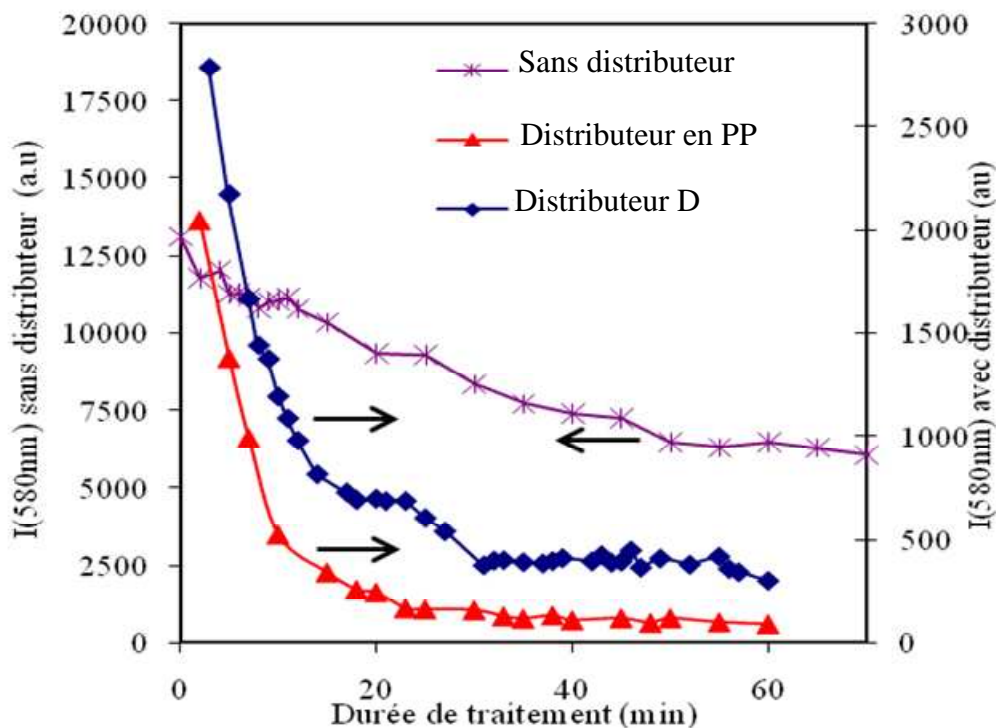


Figure III-19 : Evolution temporelle de l'intensité du pic situé à 580nm avec et sans distributeur obtenu dans les conditions référence. (*) Sans distributeur, (Δ) Avec distributeur en polypropylène (\blacklozenge) Avec le distributeur D.

Nous avons essayé de comprendre l'origine de ce phénomène. Pour ce faire et suite aux observations faites dans nos essais infructueux avec un distributeur en polyéthylène poreux, nous avons suivi les variations temporelles de la température du gaz juste au-dessus du distributeur et de la pression en amont sans poudres. La pression en aval est quant à elle régulée à 10 Torr. Nous avons notamment mené des expériences en allumant la décharge pour une durée de 3600 s en suivant température et pression non seulement pendant cette période, mais aussi après l'extinction de la décharge. Les résultats sont donnés sur la Figure III-20. On peut noter une forte et rapide augmentation de la pression depuis une quinzaine de Torr jusqu'à 40 Torr et une augmentation plus lente mais tout aussi substantielle de la température de 25°C jusqu'à 80 °C. De manière assez remarquable, alors que la température redescend à sa valeur initiale après extinction de la décharge, on n'observe pas cette réversibilité du point de vue de la pression. Elle se stabilise à une valeur supérieure de 15 Torr par rapport à la valeur initiale. Ce comportement nous a amené à conclure à une altération du distributeur avec le temps. Une première hypothèse sur l'origine de cette altération serait que le distributeur doit subir sous l'effet de l'augmentation de température une modification de sa structure engendrant un rétrécissement de sa porosité. Il faut tout de même souligner ici qu'il ne s'agit pas uniquement d'un processus de dilatation qui engendrerait des contraintes dans le distributeur car le phénomène observé sur les pressions n'est pas réversible. On peut penser notamment à une réticulation induite par la température. Une autre hypothèse repose sur la gravure du polypropylène par l'azote atomique. En effet, l'azote atomique est connu comme agent de gravure possible des polymères (*Villeger, 2006*). Cependant, une telle action va plutôt dans le sens d'un élargissement de la porosité du distributeur. Notons tout de même que lorsque des plasmas sont à l'origine de la gravure de polymère, il s'établit en fait un équilibre entre les processus de gravure et de redépôt des produits de gravure. Cet équilibre penche d'un côté ou de l'autre en fonction des conditions opératoires et du type de polymère gravé. Nous pourrions envisager justement un redépôt à l'origine d'une obstruction des pores. Cette hypothèse est peu vraisemblable, car dans ce cas, la pression ne devrait pas diminuer après l'extinction du plasma. En revanche, il est clair que ce type de processus ne peut que conduire à une dégradation temporelle du polymère. On peut également se questionner sur l'origine possible de l'augmentation de température. Nous pensons qu'il y a deux origines à celle-ci. Tout d'abord, les espèces énergétiques de la post-décharge, ici les métastables $N_2(C)$ et $N_2(B)$ viendraient déposer leur énergie par des processus de transfert vibrationnel. Par ailleurs, il est possible que le bilan thermodynamique des processus de gravure ayant lieu à

la surface du distributeur polymère soit exothermique. Une recherche bibliographique sur ce sujet a été menée, elle s'est révélée infructueuse.

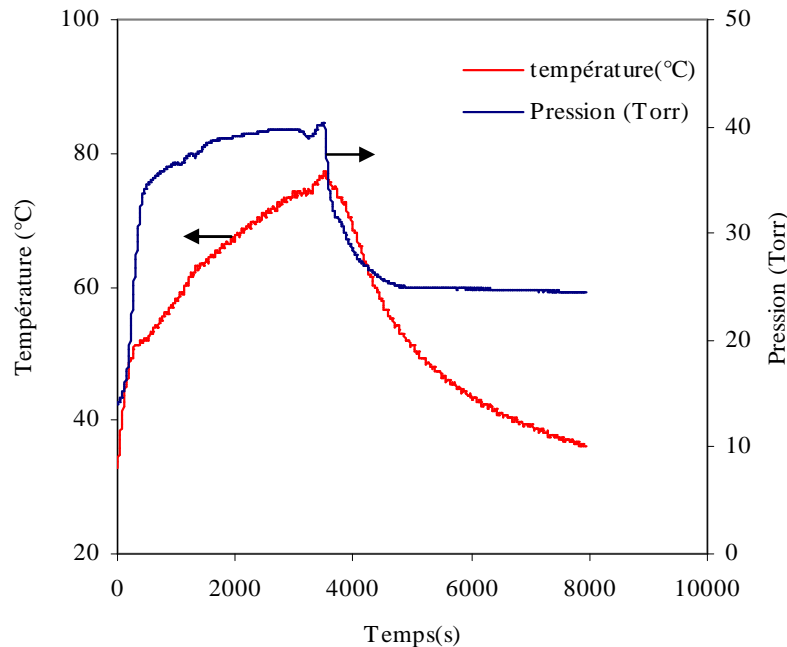


Figure III-20 : Evolution temporelle de la température du gaz en aval et de la pression en amont en présence du distributeur en polypropylène dans les conditions CR.

Pour aller plus loin dans la compréhension des transformations subies par le distributeur, nous avons effectué une nouvelle expérience identique à la précédente mais cette fois-ci avec un distributeur usagé. Il s'est agi simplement de réutiliser le distributeur ayant servi à l'expérience précédente. De fait, celui-ci n'est plus neuf et a subi les altérations que nous venons de décrire. Les résultats sont présentés sur la Figure III-21. On peut constater que le comportement du distributeur usagé est différent de celui qu'il avait étant neuf. En effet, on observe maintenant une certaine réversibilité de l'évolution de la pression : on retrouve après extinction de la décharge la pression initiale d'environ 25 Torr. On peut donc maintenant envisager que l'effet que l'on observe ici est dû à la dilatation sous contrainte du distributeur.

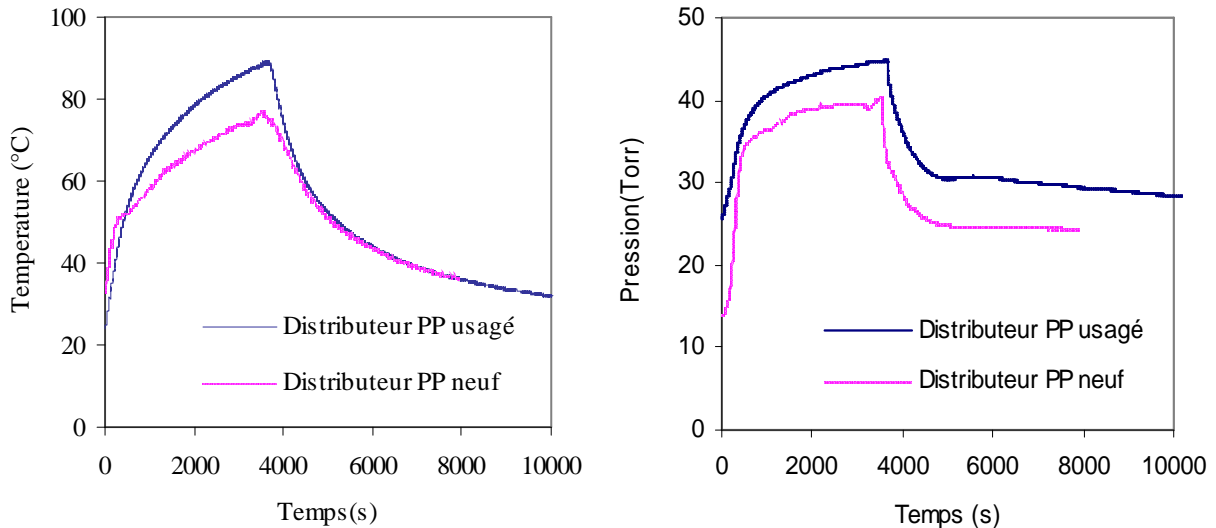


Figure III-21 : Evolution temporelle dans les conditions CR (a) de la température du gaz en aval des deux distributeurs (b) de la pression en amont des deux distributeurs.

Au delà de ces considérations sur les raisons de l'évolution de la pression de la température au niveau du distributeur, il est clair que cette augmentation de pression dans le temps est défavorable à l'obtention d'espèces actives en aval du distributeur et ce pour 2 raisons :

- La diminution de la porosité du distributeur engendre plus de contacts entre les espèces actives du plasma et le distributeur, contacts supplémentaires qui constituent tout autant d'opportunités pour ces espèces de se désactiver ou de se recombinaison (pour les atomes d'azote)

- Nous avons déjà vu (110) qu'une augmentation de pression conduit à une extinction progressive de la post-décharge.

Ceci explique donc la diminution progressive jusqu'à un niveau très faible de la bande à 580,43 nm. Logiquement, c'est d'ailleurs le cas de toutes les autres bandes car il s'agit purement et simplement d'une disparition de la post-décharge en aval du distributeur en polypropylène. Nous avons également effectué des suivis de pression et de température en présence de poudres au-dessus du distributeur dans des conditions de fluidisation d'un lit de 50 g de poudres telles que décrites dans le chapitre 2. Les tracés correspondants sont donnés sur la Figure III-22. En comparant avec les résultats de la Figure III-21, on constate que l'augmentation de pression est moindre ainsi que celle de la température. Il apparaît que la poudre atténue l'augmentation de température et par conséquent l'augmentation de la

pression en amont. Tout laisse donc à penser que la diminution du signal de post-décharge est probablement moindre en présence des poudres. Cependant, les poudres empêchant toutes mesures d'émission optique en aval du distributeur, nous ne pouvons que le supposer.

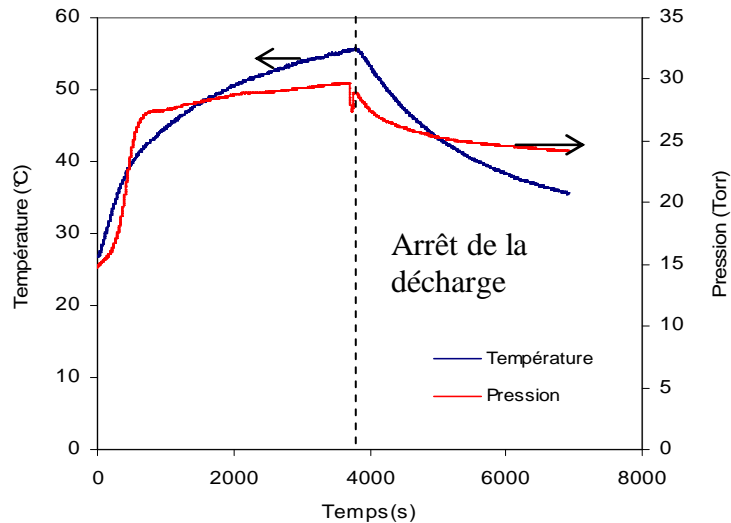


Figure III-22 : Evolution temporelle de la température du gaz en aval et de la pression en amont dans les conditions CR en présence de poudres.

Il apparaît donc après cette étude que le choix d'un poreux en polypropylène comme distributeur n'est très certainement pas optimal dans le cadre de nos travaux. Cependant, ce n'est qu'au travers d'une analyse de plus en plus fine de nos résultats que nous sommes parvenus à cette conclusion. De plus, nous n'avions pas à notre disposition d'autres types de distributeur jusqu'à ce que naisse l'idée d'en créer un nouveau comme décrit dans le paragraphe suivant. Ainsi, une partie des résultats qui seront présentés dans le chapitre 4 de ce manuscrit ont été obtenus dans une configuration de notre installation avec un en polypropylène non optimal.

IV.3. Nouveau distributeur D

Suite aux résultats obtenus avec le distributeur en polypropylène poreux, il nous a fallu trouver une parade à la forte décroissance du signal aval de post-décharge quand le temps augmente. Nous avons développé un nouveau type de distributeur que nous appellerons le distributeur D et que nous ne décrivons pas pour des raisons de confidentialité. Ce distributeur dispose d'une résistance mécanique suffisante à sa mise en place dans l'installation.

Afin de caractériser l'apport de ce distributeur, nous avons mené des études afin de le comparer à celui en polypropylène. La Figure III-23 permet la comparaison des émissions optiques en aval de ces distributeurs dans les conditions de référence (surfatron à 20cm, 300 W, 10 Torr, 1000 sccm N₂). L'émission optique sans distributeur y est également proposée. Sur la plage de 300 à 400 nm, seuls les pics liés à CN à 388 nm et 360 nm sont présents en aval des deux distributeurs. Assez logiquement, l'émission de CN violet est plus élevée lorsque le distributeur est en polypropylène. On notera cependant qu'avec le distributeur D, le système CN violet émet sensiblement plus qu'en l'absence de distributeur. Ceci est en fait lié au vieillissement de ce distributeur. En effet, après plusieurs utilisations, nous avons remarqué que ce distributeur finissait par se recouvrir d'une couche polymère. L'existence de cette couche polymère résulte probablement des produits de dégradation des divers polymères en contact avec la post-décharge, tant ceux du dispositif expérimental que les poudres. Toujours est-il qu'elle est vraisemblablement à l'origine de cette émission assez importante de CN violet. Toujours entre 300 et 400 nm, les émissions du système NO_β et du second positif présentes sans les distributeurs ont disparu comme nous l'avons déjà vu avec le distributeur en polypropylène, mais également avec le distributeur D. La disparition de NO peut probablement s'expliquer par le fait que l'oxygène atomique étant un agent de gravure des polymères, celui réagit avec les surfaces pour former des sous-produits d'oxydation des polymères, et donc il n'est plus disponible pour réagir avec l'azote en phase gaz pour produire NO.

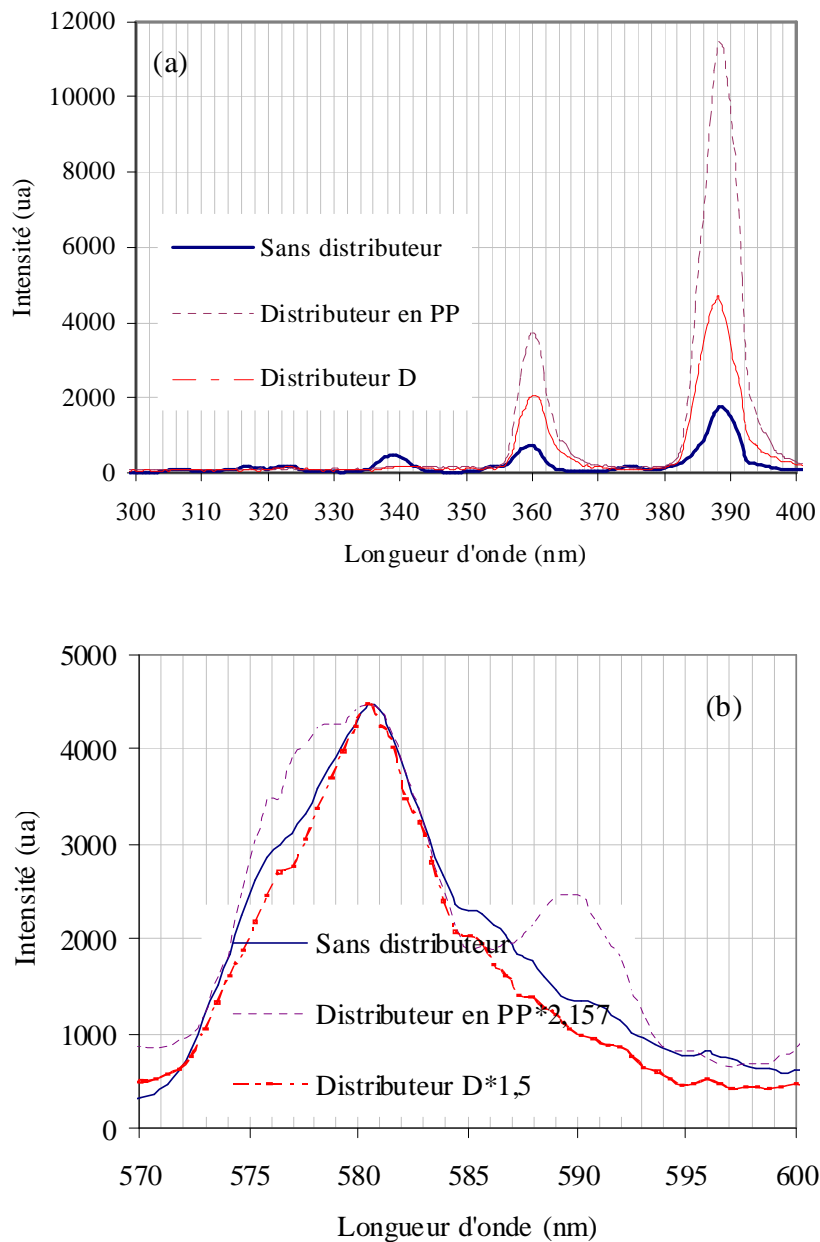


Figure III-23 : Spectres enregistrés en aval du distributeur (a) Sur la plage 300nm-400nm (b) Sur la plage 570-600nm.

Sur la Figure III-23 (b), on constate que le distributeur D n'induit pas du tout les mêmes modifications que le distributeur en polypropylène. Alors que ce dernier conduit à l'apparition de manière assez prononcée du système rouge de CN, le distributeur D n'engendre guère de changements dans la zone 570-600 nm du spectre par rapport au spectre enregistré sans distributeur. Tout au plus, est-il à l'origine d'un accroissement du caractère PDL de la post-décharge. Ce qui est surtout remarquable avec ce distributeur est

qu'il n'atténue que d'un facteur 1,5 l'émission liée à la transition juste après l'allumage de la décharge. De plus, et c'est là son principal intérêt, que la décroissance temporelle de l'émission est nettement moins marquée qu'avec le distributeur en polypropylène. On peut voir sur la figure III-19 qu'après une décroissance assez forte pendant la première demi-heure, l'intensité de l'émission à 580,43 nm se stabilise à une valeur bien supérieure à celle atteinte dans le cas du distributeur en polypropylène qui, elle, devient quasiment nulle. En d'autres mots, comme l'intensité mesurée à 580,43 nm est proportionnelle au carré de la concentration en azote atomique, le procédé dans sa version avec distributeur D conserve une certaine efficacité dans le temps alors que ce même procédé dans sa version avec distributeur polymère tend rapidement à avoir une efficacité très faible.

Si la baisse de l'intensité que nous venons de décrire est moins importante maintenant qu'avec le distributeur en polypropylène, il y a tout de même baisse. Afin d'en savoir plus sur l'origine de cette baisse, nous avons effectué des études similaires à celles faites précédemment en suivant les évolutions de la température au-dessus du distributeur et de la pression en amont. La Figure III-24 présente les résultats obtenus.

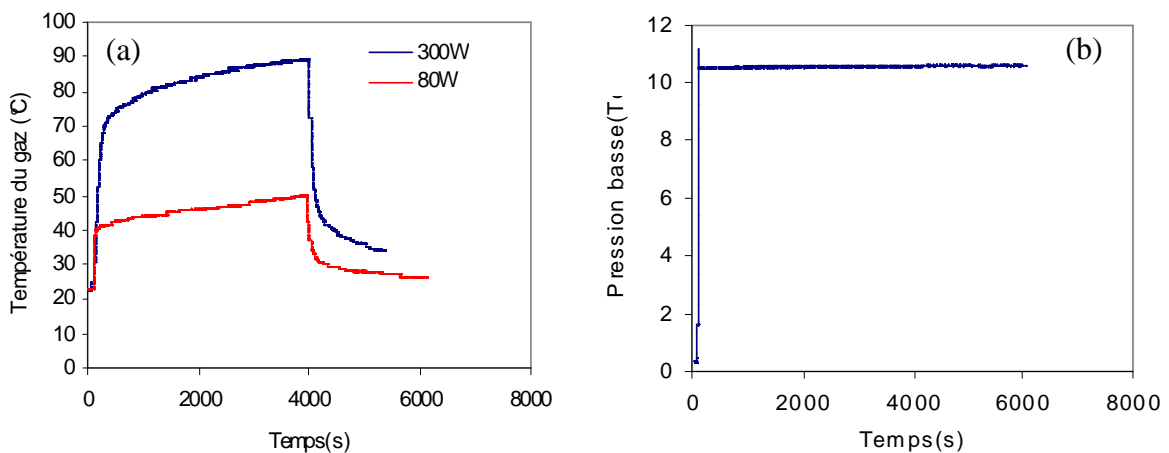


Figure III-24: (a) Température en aval du distributeur D pour 300 et 80 W, (b) la pression en amont du distributeur à 300W.

Nous pouvons constater que nous n'avons plus du tout les variations de pression qui étaient liées à l'évolution de la structure du distributeur en polypropylène. En revanche, nous avons toujours un échauffement sensible du distributeur. Cette augmentation de température est attribuable au dépôt d'énergie par les métastables de l'azote, i. e. 6 eV pour $N_2(B)$, 11 eV

pour $N_2(C)$ et 18,6 eV pour $N_2^+(B)$. Comme l'élévation de température à 300 W est assez importante et que notre but est tout de même de traiter des poudres à priori thermosensibles, nous avons étudié différentes manières de diminuer la température atteinte. Parmi ces essais, est tracée sur la Figure III-24 l'évolution à 80 W. On constate que l'accroissement de température est nettement moindre qu'à 300 W. Si on regarde les spectres de la figure III-10, on voit que la principale différence quand la puissance est diminuée de 300 W à 80 W est la nette diminution de l'intensité du système du premier négatif de l'azote associé à $N_2^+(B)$ au profit du second positif de l'azote associé à $N_2(C)$, ceci pouvant expliquer qu'à 80 W l'élévation de température soit plus faible. Cependant, si le problème d'échauffement est résolu à 80 W, l'émission de $N_2(B)$ en aval est assez faible, ce qui nous a fait nous orienter vers d'autres solutions. Une étude comparative nous a conduit à faire les expériences de dépôt telles que décrites dans le chapitre suivant, en plaçant le surfatron à 40 cm de l'axe de la colonne de fluidisation et en travaillant à une puissance 300 W. Dans ces conditions, une minimisation de la température est obtenue sans trop perdre en intensité d'émission de $N_2(B)$ en aval.

V. Conclusion

Même s'il n'a été que peu question des poudres dont voulons modifier la surface dans ce chapitre, il n'en s'agit pas moins d'un chapitre clef de notre étude notamment quant à la compréhension des processus physico-chimiques propres à la post-décharge et à la détermination des conditions opératoires qui ont prévalu durant les traitements et dépôts.

En premier lieu, dans des conditions pour lesquelles nous pensions que l'azote était le seul gaz mis en jeu, force a été de constater que nous observions une émission optique liée à NO ainsi qu'à CN.

La présence de CN même en l'absence de distributeur en polypropylène n'est pas vraiment surprenante car en pied de colonne certaine partie du dispositif expérimental sont en PVC. Placé en post-décharge d'azote, ce matériau est tout simplement gravé pour donner naissance en outre à CN en phase gaz.

En revanche, concernant NO, de l'oxygène est donc à l'évidence présent sous une forme ou une autre dans notre système. Nous avons attribué cette présence d'oxygène à la désorption d'oxygène et/ou d'eau depuis les surfaces de l'installation en début de manipulation. Durant tout ce chapitre, nos résultats ont été en accord avec la littérature sur le fait qu'une faible

quantité d'oxygène augmente de manière très sensible la concentration de $N(^4S)$. Lors de nos premiers travaux, la source d'oxygène relevant de phénomènes de désorption aux parois ayant un caractère transitoire, une décroissance régulière de la concentration en $N(^4S)$, l'espèce à l'origine des traitements dans notre procédé, est observée. De tolérable, cette décroissance devient assez gênante en aval du distributeur en polypropylène tel que ceux que nous avons utilisé durant la première phase de cette thèse consacrée au traitement des poudres sous azote sans dépôt. En effet, assez rapidement, l'émission optique de la transition ($v''=11$ vers $v'=7$) de $N_2(B)$ proportionnelle au carré de la concentration de $N(^4S)$ devient très faible. Dans ce cas, la diminution de la quantité d'oxygène dans le temps n'est pas l'unique cause de cette forte décroissance. La principale explication à cette phénoménologie repose essentiellement dans des modifications du distributeur induisant une augmentation sensible de la pression en amont. Cette augmentation résulte en une dégradation de la post-décharge vraisemblablement dès l'amont, sans même parler des problèmes de passage au travers du distributeur en polypropylène nécessairement rencontrés par $N(^4S)$ et les métastables de la post-décharge.

Face à cette problématique majeure eue égard à l'efficacité de notre procédé, nous avons complètement modifié notre approche pour la conception du distributeur D. La décroissance enregistrée en aval du distributeur est alors beaucoup moins pénalisante qu'elle ne l'était avec le distributeur en polypropylène. De plus, vu nos observations sur l'influence de l'oxygène, nous avons choisi, pour la seconde phase de cette thèse consacrée au dépôt sur les poudres à partir de silane, de travailler en ajoutant un faible taux d'oxygène à la décharge afin d'augmenter la concentration de $N(^4S)$ présent dans la post-décharge. Nous nous sommes ainsi placés dans des conditions optimales pour obtenir la plus forte réactivité possible au niveau du lit fluidisé. Cependant, afin d'éviter un échauffement trop important du lit, nous avons choisi de reculer le surfatron à une distance de 40 cm de l'axe de la colonne de fluidisation au lieu de 20 cm.

Au travers de ce chapitre, nous avons pu voir combien cette étude de spectrométrie d'émission optique a été utile à la compréhension des processus mis en jeu dans notre procédé, jusqu'à mettre en valeur des processus inattendus. Cet outil nous a également servi dans le développement de notre raisonnement vers un nouveau type de distributeur et de nouvelles conditions expérimentales (ajout d'oxygène, emplacement du surfatron), lors du passage de la première phase à la seconde phase de cette thèse. Outre ces précieuses indications, la spectrométrie d'émission optique a aussi été utilisée comme un outil routinier

de caractérisation de la post-décharge en amont afin de détecter de manière instantanée d'éventuelles anomalies durant les manipulations.

VI. Références

- Bockel S., Diamy A.M., Ricard A., *Surface and Coatings Technology* 74, 75, 474 - 478(1995)
- Boudam M K., Saoudi B., Moisan M and Ricard A, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 40 1694–1711(2007)
- Cavadias S., Amouroux J., Hochard L. and Ricard A., *Plasma Chem. Plasma Technol.* 15, 221(1995).
- Guerra V., Loureiro J., *J. Phys. D: Appl. Phys.* 28 1903-1918. Printed in the UK (1995)
- Guerra V., Loureiro J., *Plasma Sources Sci. Technol.* 6,373(1997)
- Gordiets B., Ferreira C. M., Nahorny J., Pagnon D., Touzeau M., Vialle M., *J. Phys. D*, 29, 1021 (1996)
- Gordiets B., Ferreira C.M., Nahorny J., Pagnon D., Touzeau M. et Vialle M., *J. Phys. D : Appl.Phys.*, 29 1021-1031(1996).
- Kim C Y., Boudart M., *Langumir*, 7, 2990-3005 (1991)
- Lefèvre L., Belmonte T., Czerwiec T., Ricard A., Michel .H, *Surface coating and technology* 116-119, 1244-1248 (1999).
- Leroy J., Fatah N., Mutel B., Grimblot J., *Plasmas and polymers*, Vol.8 (2003).
- Mrazkova1 M., Vasina1 P., Kudrle V., Talsky A., Pintassilgo C. D and. Guerra V., *J. Phys. D: Appl. Phys.* 42, 075202 (7pp) (2009)
- Nahorny J., Ferreira C. M., Gordiets B., Pagnon D., Touzeau M and Vialle M., *J. Phys. D: Appl. Phys.* 28 738–47(1995).
- Pagnon D., Amorim J., Nahorny J., Touzeau M. and Vialle M. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 28 1856-1868. Printed in the UK(1995)
- Pearse, R. W. B., and Gaydon, A. G., *The Identification of the Molecular Spectra:* London, Chapman & Hall. (1965).
- Pintassilgo C D., Kutasi K., *Plasma Sources Sci. Technol.* 16, S115–S122 (2007)

Ricard A., Moisan M and Moreau S., J. Phys. D: Appl.Phys. 34, 1203–12(2001)

Sarrette J. P., Roufet B., Ricard A., Plasma Process. Polym. , 3, 120–126 (2006)

Supiot P., Dessaux O. and Goudmand P., J. Phys. D: Appl. Phys.328 1826-1839(1995).

Villeger S., Sixou M., Durand J., Ricard A., J. Phys. D: Appl. Phys.39, 3826-3830 (2006).

Vasina P., Kudrle V, Talsky A., Mrazkova M., Mesko M., Plasma Sources Sci.Technol.13, 668-674 (2004).

Chapitre IV : Traitement de poudres de polyéthylène

Chapitre IV. Traitement de poudres de polyéthylène

I. Introduction

Dans ce chapitre, nous présenterons nos résultats quant à la modification des propriétés de surface d'une poudre thermosensible de polyéthylène afin de la rendre hydrophile, en fonctionnalisant la surface dans un premier temps, puis en déposant une couche d'oxyde de silicium dans un second temps. Nous avons pour cela utilisé une post-décharge d'azote/oxygène.

Nous allons tout d'abord présenter le comportement hydrodynamique des poudres de PE retenues en lit fluidisé à pression atmosphérique puis sous pression réduite.

Après avoir déterminé la gamme opératoire à étudier pour conférer la meilleure efficacité possible au traitement et au dépôt, nous allons ensuite analyser l'influence de la post décharge sur la fluidisation.

Pour les poudres fonctionnalisées, nous présenterons les résultats obtenus concernant les modifications de surface, en termes d'angle de contact et d'analyses XPS, les paramètres étudiés étant la durée de traitement, le débit d'azote et la présence d'oxygène dans la décharge.

Pour les poudres revêtues d'oxyde de silicium, nous avons réalisé des mesures d'angle de contact afin de quantifier le caractère hydrophile des poudres, des analyses FTIR-ATR, EDX pour déterminer la composition chimique du dépôt et des images MEB pour la morphologie du dépôt.

II. Etude Hydrodynamique

Il s'agit d'étudier l'hydrodynamique de poudres de polyéthylène fournies par les sociétés *X et Icopolymère* décrites dans le chapitre II dans notre réacteur de fluidisation.

II.1. Fluidisation de la poudre de PE (X) à pression atmosphérique

Afin de déterminer la vitesse minimale de fluidisation des poudres à pression atmosphérique, nous avons adopté la méthode classique proposée par *Davidson et Harrison (Davidson, 1963)* vue dans le chapitre II. Cette vitesse est déduite de la courbe de la perte de charge subie par le gaz en fonction de la vitesse superficielle du gaz, à vitesse de gaz décroissante.

La Figure IV-1 présente l'évolution de la perte de charge normalisée d'un lit de poudre de polyéthylène à pression atmosphérique et à température ambiante en fonction de la vitesse superficielle. Ces résultats ont été obtenus en utilisant l'azote comme gaz de fluidisation et 103g de poudres de polyéthylène, correspondant à un rapport de la hauteur du lit fixe sur le diamètre de colonne H/D de 2. Notons que la perte de charge normalisée ΔP^* correspond à $\frac{\Delta P}{(m_p g / A)}$, A étant la section de la colonne et ΔP la perte de charge subie par le gaz à la traversée du lit (soit la perte de charge totale moins la perte de charge engendrée par le distributeur).

La masse de poudres éluées, obtenue par pesée du filtre, après cette opération est de 14g (soit 13% du lit de poudre initial). La hauteur du lit expansée était de l'ordre de 15 cm, pour une hauteur de lit fixe de 10cm.

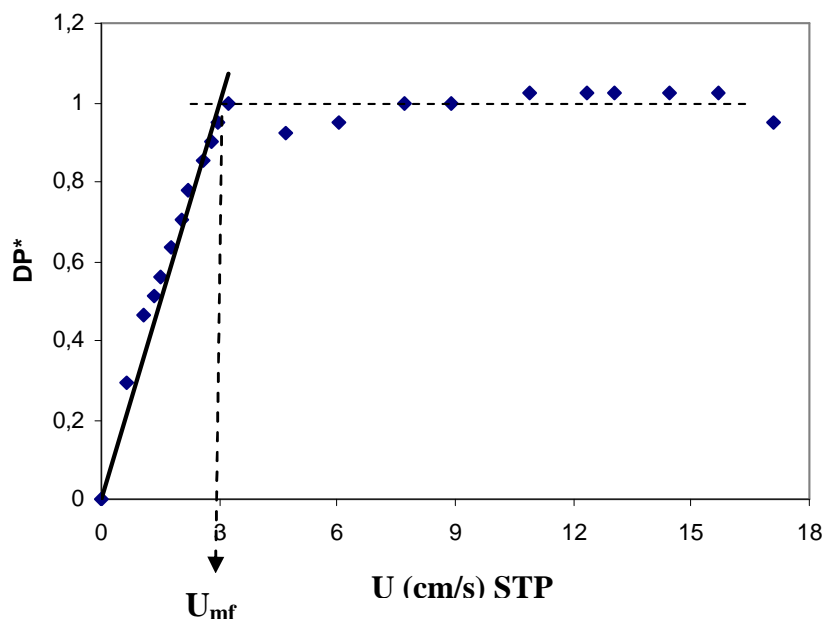


Figure IV-1: Evolution de la perte de charge normalisée dans un lit de particules de polyéthylène (X) à pression atmosphérique et à température ambiante.

Nous obtenons une vitesse minimale de fluidisation à pression atmosphérique de 3cm/s. La droite qui correspond au lit fixe est tracée par régression linéaire, la deuxième qui représente le palier de fluidisation, est tracée parallèlement à l'axe des abscisses. Nous avons aussi calculé la vitesse minimale de fluidisation à partir de la corrélation de *Wen et Yu* (*Wen, 1966*) décrite dans le chapitre I. Lorsque la porosité du lit à U_{mf} (ϵ_{mf}) est prise égale à 0,43, la vitesse minimale de fluidisation obtenue par la corrélation de *Wen et Yu* est en parfaite adéquation avec celle obtenue par l'expérience.

II.2. La vitesse de fluidisation à pression réduite des poudres X

La fluidisation gaz-solide sous pression réduite a fait l'objet de peu d'études, et par conséquent reste mal connue. Cependant comme nous l'avons déjà souligné dans le chapitre I, dans notre cas, la mise en œuvre d'une décharge requiert de travailler à pression réduite. La pression optimale de travail a été fixée à 10Torr, comme expliqué au chapitre III.

Nous avons donc suivi l'évolution de la perte de charge d'un lit de poudres de polyéthylène du fournisseur X (103g) en fonction de la vitesse de fluidisation à pression réduite. Sur le plan qualitatif, lorsque nous diminuons la pression jusqu'à 2 Torr, qui est la pression la plus basse de notre étude, l'observation visuelle n'a mis en évidence aucune modification de la qualité de fluidisation. La Figure IV-2 présente le diagramme de perte de charge normalisée sous 10Torr. On retrouve la forme classique des diagrammes de perte de charge, mais avec peu de points dans la partie lit fixe. Ceci est dû à l'impossibilité de trouver un débitmètre pouvant descendre à de très faibles débits. On constate qu'un palier est effectivement atteint pour ΔP^* proche de 1, ce qui prouve que le lit reste convenablement fluidisé à 10Torr.

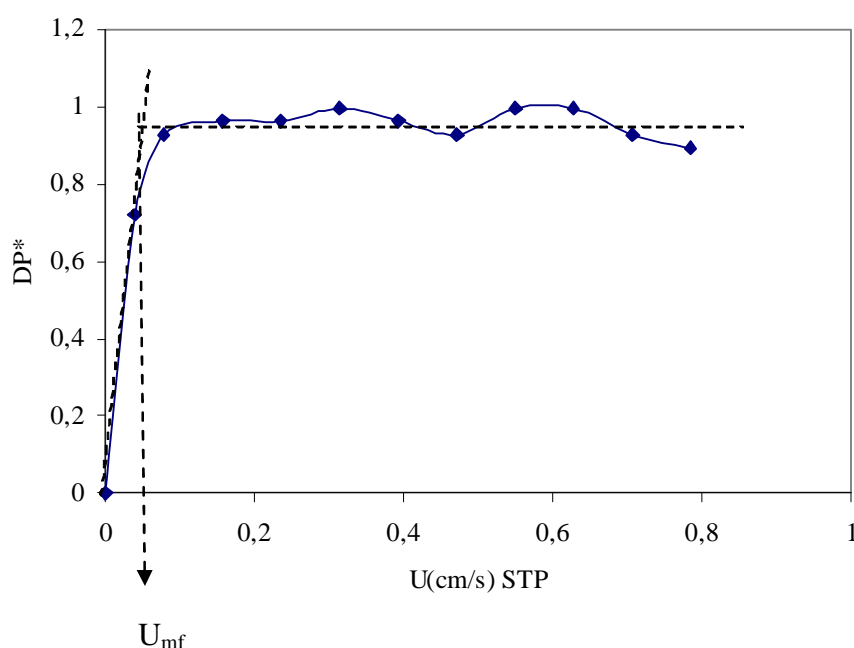


Figure IV-2 : Evolution de la perte de charge normalisée dans un lit de particules de polyéthylène (X) sous 10Torr et à température ambiante.

La vitesse au minimum de fluidisation expérimentale est de 0,05 cm/s STP, soit 3,8cm/s à 10 Torr. À l'aide des tracés de pression différentielle normalisée, pour chaque pression étudiée (de 2,5 à 10Torr), nous avons déterminé la vitesse minimale de fluidisation par la méthode de Davidson et Harrison (Davidson, 1963) et reporté nos résultats sur la Figure IV-3.

Nous avons également calculé la vitesse minimale de fluidisation à partir des corrélations de Llop et al. (1996) données dans le chapitre I (équations I-20 et I-21). Ces équations font appel

aux nombres de Reynolds particulaire, de *Knudsen* et d'*Archimède*, et ce, selon la forme de la particule (Llop, 1996).

Le Tableau IV-1 donne les évolutions du nombre de *Knudsen* et la vitesse minimale de fluidisation en fonction de la pression.

Tableau IV-1: Récapitulatif des vitesses minimales de fluidisation obtenues par les corrélations de Llop et al. (Llop, 1996).

P (Torr)	K_n	régime	U_{mf} (cm/s) pour $\Phi > 0,8$	U_{mf} (cm/s) pour $0,5 < \Phi \leq 0,8$
760	0,00024	visqueux	2,4	2,93
10	0,018	intermédiaire	3,81	4,00
5	0,036	intermédiaire	5,21	5,08
2	0,090	intermédiaire	9,44	8,32

Nous constatons qu'à nos pressions de travail, le régime prédominant reste le régime intermédiaire où un équilibre s'établit entre le nombre de chocs molécules-molécules et le nombre de chocs surfaces solides-molécules.

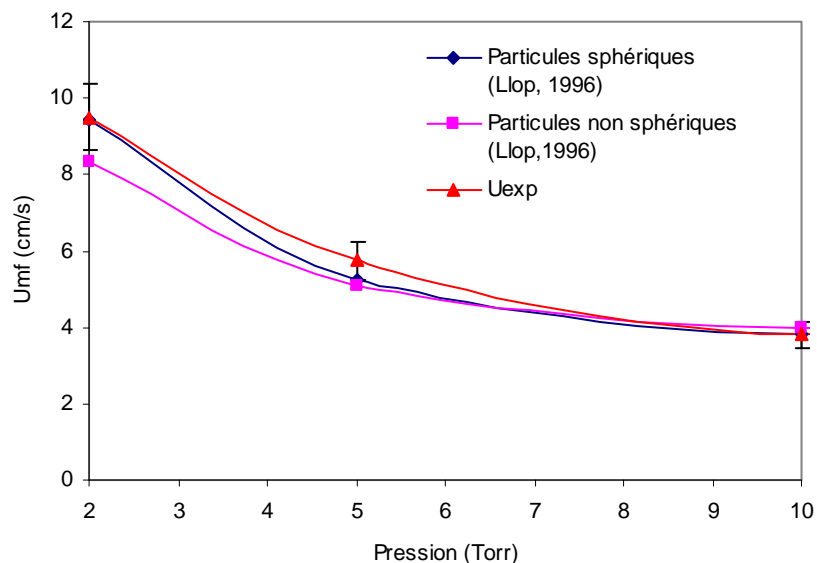


Figure IV-3 : Evolution de la vitesse minimale de fluidisation à température ambiante en fonction de la pression opératoire calculée à partir des corrélations de Llop et al. pour des particules sphériques (◆) et non sphériques(▪) et obtenue expérimentalement (▲).

Sur cette même figure, nous avons placé les points du Tableau IV-1 obtenus par les corrélations de Llop. L'évolution d' U_{mf} expérimentale est en accord avec celles prédites par les corrélations. Nous remarquons que U_{mf} diminue avec l'augmentation de la pression

Nous observons que les tracés présentent la même allure avec des valeurs assez proches. Cette légère différence est générée d'une part par une certaine imprécision lors du tracé des asymptotes permettant l'obtention d' U_{mf} . D'autre part, il faut considérer l'imprécision des mesures lors des expériences. Les essais de reproductibilité ont montré que l'erreur relative sur nos résultats est de 9%. Une diminution de la pression conduit globalement à une augmentation de la vitesse au minimum de la fluidisation ; cette augmentation est très légère de 3 à 3,8 cm/s entre 760 et 10 Torr, puis s'accroît ensuite, particulièrement lorsque la pression est inférieure à 10 Torr.

II.3. Fluidisation de la poudre de PE d'Icopolymère sous pression réduite

Nous avons entamé l'étude par la détermination de la vitesse minimale de fluidisation de la poudre PE d'Icopolymère sous 10 Torr. En utilisant la méthode de Davidson et Harison

(Davidson, 1963), nous avons établi le diagramme de perte de charge du lit de poudre présenté sur la Figure IV-4. Nous avons déterminé la vitesse minimale de fluidisation à 10Torr. Dans les conditions STP, elle vaut 0,07cm/s et sous 10Torr 5,32cm/s. Comme le montre la Figure IV-4, le comportement hydrodynamique de la poudre en fluidisation est de bonne qualité, avec atteinte d'un palier proche de 1.

L'évolution des régimes d'écoulement avec la pression est similaire au cas précédent. De même, un bon accord a été trouvé entre les valeurs expérimentales d' U_{mf} et celles calculées par les corrélations de Llop *et al.* (1996), avec les mêmes évolutions en fonction de la pression. L'éluatriation a ici aussi été proche de 10% de la masse du lit pour 3h de fluidisation.

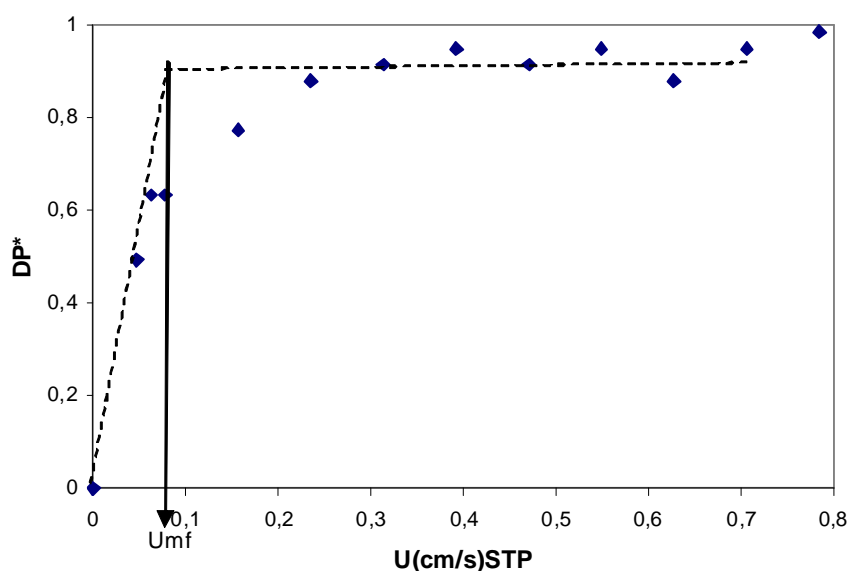


Figure IV-4 : Evolution de la perte de charge normalisée dans un lit de particules de polyéthylène (Icopolymère) sous 10Torr et à température ambiante.

Si l'on compare les vitesses au minimum de fluidisation obtenues pour les poudres X et Icopolymère, on obtient une U_{mf} plus forte pour celle d'Icopolymère, alors que le diamètre de Sauter est un peu plus petit. Mais elles sont un peu plus denses, plus étalées en taille et leur forme est nettement moins sphérique.

II.4. Influence de l'injection de gaz par la couronne sur la fluidisation

Lors de notre étude sur le dépôt à partir de silane sur nos poudres, le silane est injecté par l'intermédiaire de la couronne telle que décrite dans le chapitre II. Il nous a donc fallu étudier l'influence possible de cette injection sur le comportement en fluidisation des poudres fournies par *Icopolymère*. Ces études ont été réalisées en injectant 100sccm d'azote via la couronne et un débit variant de 0 à 900 sccm d'azote via le circuit normal de fluidisation. Comme précédemment, la pression de travail est de 10 Torr. Dans ces conditions, le tracé de ΔP^* en fonction de la vitesse est représenté sur la Figure IV-5. En utilisant la méthode de *Davidson et Harison (Davidson, 1963)*, à partir du diagramme de perte de charge, nous déduisons une valeur d' U_{mf} égale à 4,5 cm/s ramenée sous 10 Torr et à 0,06 cm/s dans les conditions STP. Nous obtenons une valeur d' U_{mf} légèrement inférieure à celle obtenue sans injection d'azote via la couronne, cet écart est dû certainement à l'imprécision des mesures. Nous observons que l'injection de 100sccm de gaz par la couronne ne perturbe pas la fluidisation de la poudre. La qualité du comportement hydrodynamique du lit fluidisé est conservée, avec visuellement l'existence d'un régime de bullage vigoureux pour $U = 13U_{mf}$ (soit un débit total de 1000sccm). L'élutriation mesurée est toujours de 10% pour ces conditions.

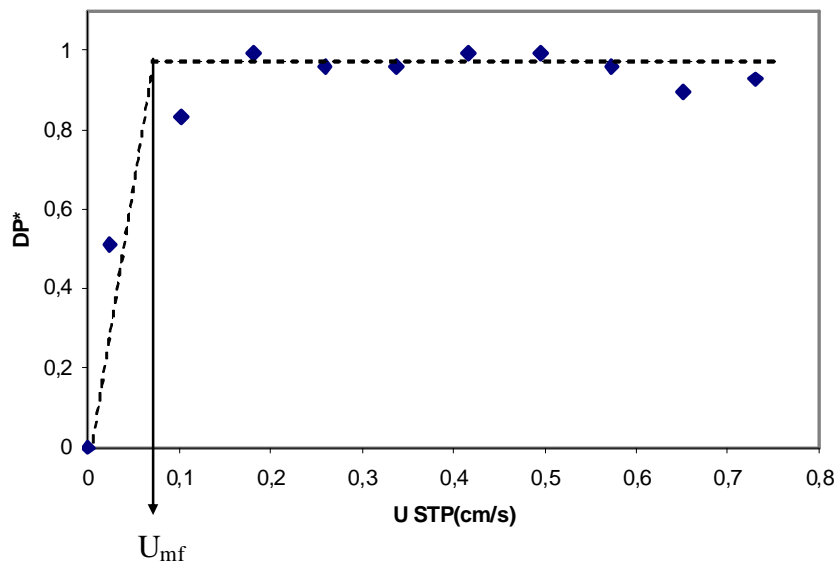


Figure IV-5 : Evolution de la perte de charge normalisée du lit en fonction de la vitesse de fluidisation avec 100 sccm d'azote injecté par la couronne sous 10 Torr à température ambiante.

II.5. Vitesse terminale de chute

La vitesse terminale de chute est approximativement la vitesse minimale théorique nécessaire pour entraîner une particule par un courant gazeux.

Dans nos conditions opératoires (10Torr, 1000sccm d'azote et à température ambiante), le nombre de *Reynolds* particulaires Re_p est de 0,0157. Il est donc inférieur à 0,1. Par conséquent, la vitesse de chute peut être calculée par l'équation IV-1, détaillée dans le chapitre I :

$$U_t = \frac{(\rho_p - \rho_g)gd_p^2}{18\mu_g} . \quad (\text{Équation IV-1})$$

Pour les poudres *X* et *Icopolymère*, la vitesse terminale de chute des particules pour leur diamètre de Sauter est d'environ 2 m/s à pression atmosphérique ainsi qu'à 10Torr, en considérant μ_g invariant en fonction de la pression. Or, la vitesse superficielle du gaz dans nos

conditions nominales de travail ($Q=1000\text{sccm}$) est de $0,85\text{cm/s}$ STP ou 65cm/s à 10Torr . On est donc bien au dessous de U_t .

Nous avons aussi déterminé le diamètre de coupure en fonction du débit d'azote envoyé dans le réacteur. La Figure IV-6 présente le diamètre de coupure en fonction du débit de fluidisation sous 10Torr .

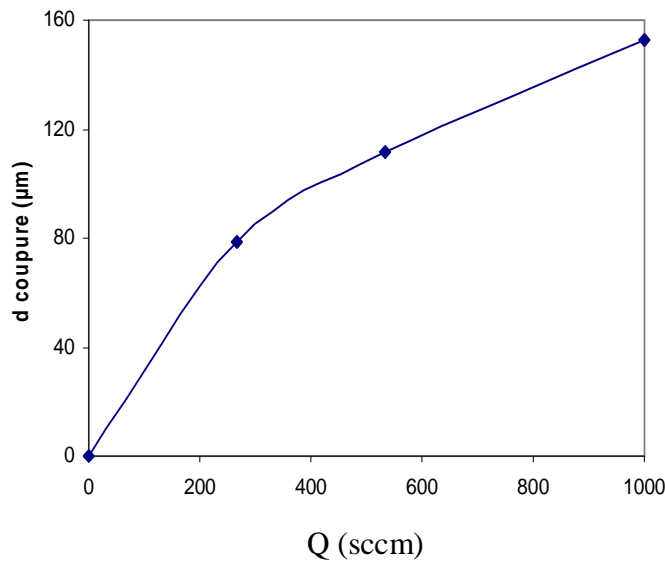


Figure IV-6 : Evolution du diamètre d'élutriation en fonction du débit d'azote.

Nous constatons que pour notre débit de travail (1000sccm) sous 10Torr , les particules de taille inférieure à 153µm seront élutriées. Ceci est cohérent avec l'élutriation expérimentale mesurée correspondant à environ 7% de la masse du lit pour une durée de 3h d'expérience.

III. Fonctionnalisation de la surface des poudres polyéthylènes du fournisseur X

III.1. Conditions de traitement

Le choix des conditions opératoires s'est appuyé sur les résultats du chapitre 3, ainsi que sur l'étude hydrodynamique.

En premier lieu, nous rappelons que les critères de détermination des conditions opératoires de la décharge, telles que la pression de travail et la puissance du générateur micro-onde, sont détaillés dans le chapitre III. Rappelons également que dans cette première phase de thèse, le distributeur est en polypropylène.

La masse de poudre que nous traitons dans ce réacteur est égale à 51 g, correspondant à un rapport de la hauteur du lit fixe de poudre sur le diamètre de la colonne à 1. Cette quantité de poudre est importante si on la compare avec d'autres travaux dans la littérature. En effet, *Vivien et al. (Vivien, 2002)* ne traitent que 5 g de poudre de polyéthylène contre 45 g dans les travaux de *Leroy et al. (Leroy, 2003)*. Les diamètres de colonnes étaient de 35 mm et 150 mm respectivement les masses de poudre représentent un rapport H/D de 0,27 pour l'équipe de *Vivien* et 0,03 pour l'équipe de *Leroy*.

Nous avons également effectué des tentatives de traitement avec une masse de 103g. Eu égard aux propriétés de surface que nous avons étudiées, et dont les caractérisations sont illustrées dans ce chapitre en terme de mouillabilité, nous n'avons pas eu de modifications de celles-ci pour cette masse. Le procédé n'est pas suffisamment efficace pour traiter cette masse pour les conditions testées. Dans la suite de ce chapitre, la masse maximale sera donc 51g.

Nous avons fait des essais pour des débits de 267 à 1000 sccm, correspondant à des vitesses de fluidisation de l'ordre de 4 à 17 U_{mf} . Dans cette gamme de débit, le régime de fluidisation est en bullage vigoureux et la hauteur du lit expansé est de l'ordre de 7 à 10cm. La hauteur du lit fixe est de 5 cm. Nous avons arrêté notre choix de débit de fluidisation nominal à 1000sccm, soit une vitesse de fluidisation de 17 U_{mf} . Certes, nous sommes au-delà de la plage de 2 à 8 U_{mf} classiquement conseillée pour maintenir une bonne fluidisation. Cependant ce choix a été édicté par notre volonté d'augmenter la quantité d'espèces actives parvenant jusqu'au lit fluidisé.

Dans le Tableau IV-2 sont présentées les conditions opératoires utilisées lors de nos expériences. Le surfatron a toujours été positionné à 20 cm du réacteur, la puissance fournie par le générateur a été fixée à 300 W, la pression en haut de colonne a été maintenue à 10 Torr et la masse traitée est de 51 g. Notons que nous avons réalisé de nombreuses expériences de reproductibilité afin de nous assurer de la fiabilité du procédé.

Tableau IV-2 : Conditions opératoires utilisées pendant les expériences.

	Gaz	Débit (sccm)	U/U_{mf}	Durée de traitement (h)
T1	N ₂	267	4	1
T2	N ₂	267	4	3
T3	N ₂	532	9	1
T4	N ₂	532	9	1
T5	N ₂	1000	17	1
T6	N ₂	1000	17	3
T7	N ₂	1000	17	3
T8	N ₂	1000	17	6
T9	N ₂	1000	17	6
T10	N ₂	1000	17	9
T11	N ₂	1000	17	9
T12	N ₂ +1%O ₂	1000	17	3
T13	N ₂ +1%O ₂	1000	17	3

III.2. Influence de la post-décharge sur la fluidisation

Comme nous l'avons déjà signalé au chapitre I, très peu d'études se sont intéressées à l'influence d'une post-décharge ou d'un plasma sur la fluidisation. Bien souvent, dans la littérature, il s'est agi d'un pseudo lit fluidisé, mettant en œuvre de très faibles masses. Ce point important est quelque peu passé sous silence dans les articles.

Nous avons étudié l'impact de la post-décharge sur le comportement hydrodynamique du lit. Nous avons ainsi suivi l'évolution de la perte de charge du lit de poudre à la fin du traitement par la post-décharge. Suite à cette étude, nous avons baissé les poudres 24h décharge éteinte et sans fluidisation et nous avons alors fait à nouveau une étude hydrodynamique de ce lit de poudre. Les observations visuelles n'ont mis en évidence aucun changement de la fluidisation en présence de la post décharge. Pour 1000sccm d'azote, la masse de poudres élutriée à la fin de chaque expérience est de 5g (soit 10% de la masse totale du lit). La Figure IV-7 représente les différents tracés d'évolution de la perte de charge normalisée obtenus. Le calcul ΔP^* a nécessité de retrancher la perte de charge du distributeur. Or, nous avons vu en fin du chapitre III que cette perte de charge évolue dans le temps en présence de la post-décharge sous l'influence de la température. Nos mesures ont montré que pour 1000 sccm d'azote, la perte charge du distributeur neuf est de 1,25 Torr et de 7,7 Torr après 24h de repos postérieurs au traitement. Les pertes de charge du distributeur neuf et usagé sont données en annexe 1.

Pour tracé Figure IV-7, nous avons utilisé la perte de charge du distributeur neuf pour la poudre brute et les mesures faites au début du traitement. Nous avons utilisé la perte de charge du distributeur usagé mesuré 24 h après un traitement, pour les autres courbes.

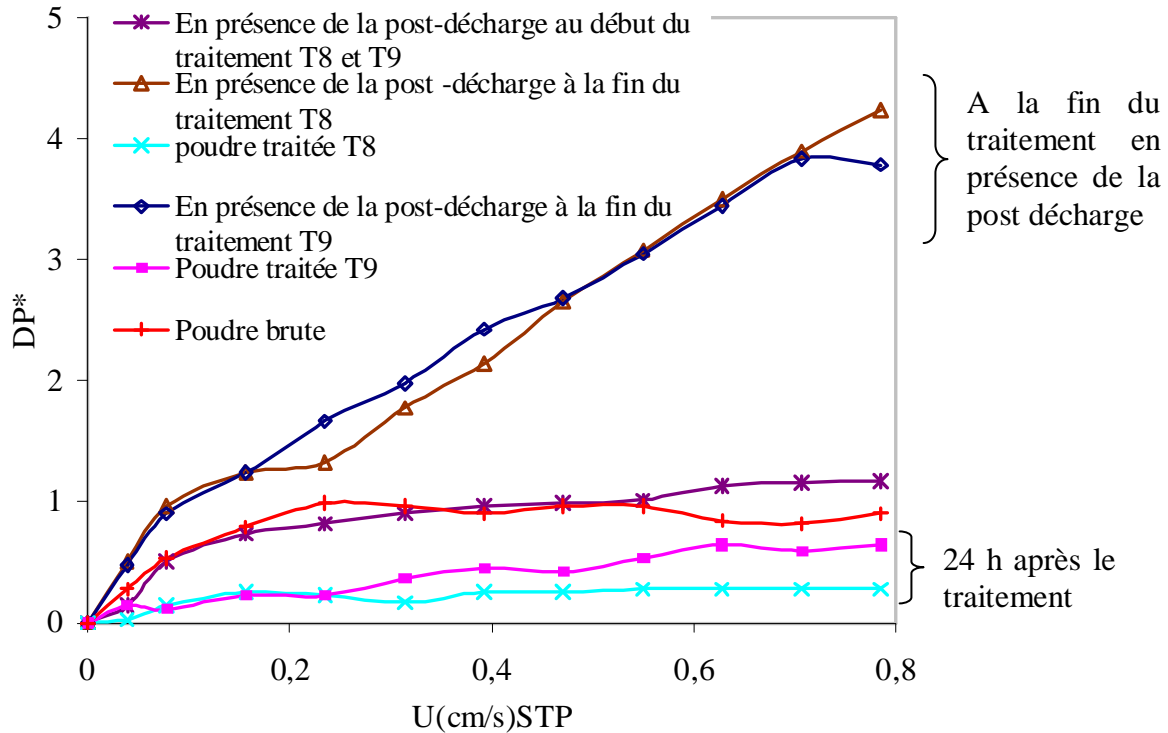


Figure IV-7: Courbe de perte de charge normalisée en fonction de la vitesse du gaz sous 10Torr d'une poudre de polyéthylène avant le traitement, à la fin du traitement et 24h après les traitements T 8 et T9. (+) poudre brute fluidisée (*) au début du traitement en présence de la post-décharge (△) et (◆) à la fin du traitement sans éteindre la post-décharge (x) et (■) fluidisation sans post-décharge d'une poudre traitée 24 h après le traitement.

Cette étude hydrodynamique révèle les éléments suivants :

- La perte de charge du lit, obtenue au début du traitement après allumage de la décharge, reste équivalente à celle de la poudre brute.
- Une augmentation importante de la perte de charge du lit à la fin du traitement en présence de la post-décharge. Plusieurs hypothèses seront évoquées pour tenter d'expliquer cette augmentation, telles qu'une modification du distributeur pendant le traitement ou une hausse de la cohésivité des poudres.
- 24 h après le traitement, plasma éteint, la perte de charge de la poudre ayant subi un traitement diminue au-dessous de la perte de charge de la poudre propre.

Les mêmes observations ont été constatées pour les autres expériences réalisées que ce soit pour des différents débits ou durées de traitement. Les expériences de répétabilité ont confirmé la fiabilité ces mesures.

Pour tenter d'expliquer cette hausse de ΔP^* en présence de la post-décharge, nous avons constaté que la poudre traitée est plus cohésive après le traitement et a une coulabilité moins bonne. En effet, elle se colle sur les parois de la colonne et de l'aspirateur, à cause de la charge électrique. Cette hypothèse aurait pu être vérifiée par la mesure du rapport d'Hausner ou de l'angle de talus pour mesurer la qualité de la cohésivité de la poudre. Malheureusement, pour des raisons de quantités trop faibles de poudre traitée, nous n'avons pas pu pratiquer ce test qui nécessite environ 100g par mesure. Notons que pour valider une mesure, il faut effectuer 3 analyses.

Observant ce même type de phénomène, mais dans des conditions assez différentes des nôtres, *Rogers et al. (Rogers, 1990)* donnent comme explication possible le fait que les poudres se chargeraient électriquement entraînant de fait une cohésion plus forte entre elles (à condition qu'elles puissent prendre des charges positives) ainsi qu'avec les parois. Cependant, comme eux, nous pouvons nous questionner sur le fait que les forces électrostatiques soient la seule cause d'un phénomène d'une telle ampleur.

Par ailleurs, il faut remarquer que cette augmentation de ΔP^* est réversible voire même plus que réversible, vues les caractéristiques obtenues après 24h de repos du lit.

Une autre hypothèse réside dans la modification de la perte de charge due au distributeur du lit de poudres, plutôt que dans la modification de la perte de charge du lit. En effet, nous avons déjà vu au chapitre III que les distributeurs en polypropylène, utilisés dans les manipulations dont il est question ici, subissent des variations de leurs propriétés quand la décharge est allumée sous l'effet de la température résultante. Ces modifications engendrent justement une augmentation de la pression en amont du distributeur, car la perte de charge au travers du distributeur augmente. Pour 1000 sccm, la perte de charge du distributeur PP, 24h après avoir servi pour un traitement, en absence de post-décharge, est de 7,7 Torr et celle du lit de poudre est de 7,5 Torr. On constate que la perte de charge du distributeur usagé est équivalente à celle du lit de poudres.

Cependant, nous n'avons pas pu mesurer la perte de charge réelle du distributeur pendant le traitement i.e. en présence de la post-décharge. Comme nous l'avons précisé au chapitre 3, la température dans le réacteur est élevée et conduit à une modification du distributeur. Avec la

décharge allumée, la perte de charge en présence de poudre est nettement plus faible que celle obtenue pour un distributeur seul. On note que la masse de poudres élutriées est prise en compte dans les calculs de la perte de charge normalisée.

En conséquence, il est fort probable que nous soustrayons à la perte de charge totale en fin de traitement des valeurs trop faibles par rapport à la vraie valeur de perte de charge du distributeur qui est inaccessible.

Concernant des résultats obtenus au chapitre 3, la question qui se pose est la suivante : pourquoi la perte de charge du distributeur mesurée 24h après le traitement (7,7Torr) est elle différente de celle obtenue après 2h d'extinction de la décharge (12Torr) (figure III-21b) ? Il est probable que lors du traitement le matériau constitutif du distributeur gonfle sous l'effet de la température en provoquant la fermeture des pores du distributeur, puis après refroidissement dégonfle pour céder de la place aux pores. Il est certain que le distributeur ne retrouve jamais son état initial, mais sa perte de charge diminue quand même après l'arrêt de la décharge. Hormis l'effet de la température, le distributeur subit des modifications chimiques (réticulation) qui sont irréversibles.

Afin de voir si le type de distributeur est en cause dans les comportements observés sur la Figure IV-7, nous avons effectué cette même analyse dans les conditions T6 du Tableau IV-2 avec un autre distributeur que nous avons appelé distributeur D, les résultats sont présentés sur la Figure IV-8. Nous avons montré que ce distributeur D, que nous avons mis au point, n'évolue pas en présence de post-décharge.

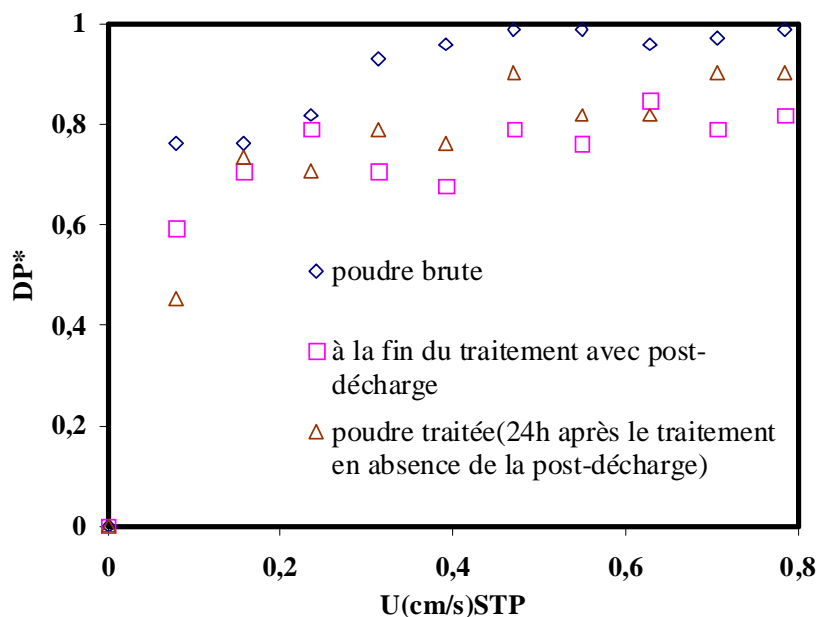


Figure IV-8 : Evolution hydrodynamique sous 10Torr d'une poudre de polyéthylène avant le traitement, à la fin et 24h après le traitement T6 (◇) poudre brute (□) à la fin du traitement sans éteindre la post-décharge (△) poudre traitée avec le distributeur D.

A partir de la Figure IV-8, on ne constate qu'une légère diminution du palier de fluidisation à la fin du traitement avec la post-décharge et 24h après. Cette diminution est due certainement à l'entraînement de poudres pendant le traitement. Ce résultat nous renseigne sur le rôle qu'a joué le distributeur en PP dans les résultats de la Figure IV-7. En effet, quand la décharge est allumée, l'accroissement de la température fait gonfler le matériau constituant le fritté et provoque un rétrécissement des pores du distributeur. Par conséquent, le gaz n'arrive pas à traverser le distributeur et la pression sous le distributeur en PP augmente considérablement pendant le traitement. 24h après le traitement, le matériau du fritté dégonfle et les pores grossissent en provoquant une diminution de sa perte de charge.

C'est donc bien le distributeur qui est à l'origine de cette hausse de ΔP en fin de traitement, décharge allumée.

Comment expliquer maintenant la baisse de ΔP observée 24h après sans décharge ? Il est possible qu'une partie de la poudre reste collée aux parois et donc n'entre pas en fluidisation du fait de sa charge électrostatique induite par le traitement. *Leroy et al. (Leroy, 2003)* ont aussi montré une élévation de la cohésivité des poudres après traitement.

III.3. Traitement de la poudre de polyéthylène

Dans cette partie, nous allons présenter les résultats des traitements effectués sur les poudres de polyéthylène dans les conditions du tableau II-2. Notamment, les caractéristiques des poudres seront données avant et après traitement en termes de mouillabilité, de composition de surface mesurée par XPS et de modification de la distribution en taille des poudres obtenue par granulométrie laser. Rappelons que dans cette partie, il s'agit de résultats obtenus en azote pur ou avec 1% d'oxygène ajouté avec un distributeur en polypropylène. Il n'y aura donc a priori pas de dépôt sur les poudres. Les modifications de propriétés de surface résulteront uniquement de la fonctionnalisation de la surface poudres.

En ce qui concerne la décharge et la post décharge, rappelons que l'OES ne détecte pas d'émission en aval du distributeur à cause de la présence de poudre et aucun signal n'est détecté au dessus du lit.

III.3.1. Diamètre moyen de la poudre traitée

L'analyse granulométrique laser des poudres après le traitement, révèle une augmentation significative du diamètre moyen de Sauter. Les mesures obtenues sont présentées sur la Figure IV-9. Chaque point correspond à une moyenne de 3 mesures.

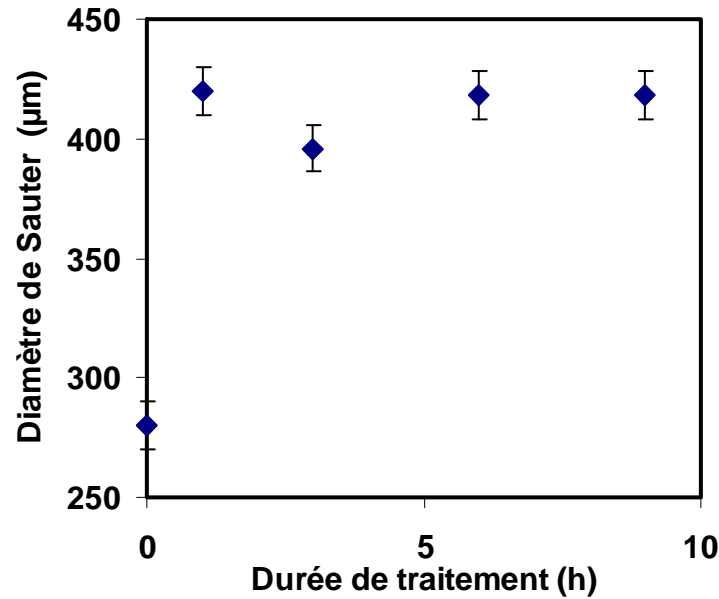


Figure IV-9 : Diamètre moyen de Sauter de la poudre en fonction de la durée du traitement sous 1000scm.

Nous émettons plusieurs hypothèses pour expliquer cette élévation. La première est relative à un gonflement du matériau sous l'effet de la température. La seconde hypothèse peut être liée à l'élutriation de la poudre pendant le traitement.

Sachant que pour les traitements les plus longs, la température n'excède pas 60°C dans le réacteur, cette température paraît insuffisante pour déformer le matériau constitutif de la poudre. Pour nous en assurer, nous avons mesuré la densité et la porosité de la poudre traitée.

Nous avons donc analysé la poudre au pycnomètre à hélium pour vérifier s'il y a eu un éventuel changement de densité pendant les traitements. Les mesures obtenues sont quasiment identiques avant et après le traitement. Nous pouvons alors conclure que le traitement n'a aucun effet sur la densité du polymère. Par ailleurs, l'analyse des poudres par BET après traitement, indique que le matériau n'est pas poreux. Par conséquent, il n'y a eu aucun gonflement du matériau lors du traitement. La première hypothèse doit être donc rejetée.

Concernant la seconde hypothèse, pour savoir si l'augmentation en taille des particules est due à l'élutriation, nous avons fluidisé la poudre de polyéthylène sans plasma sous 532 scem pour des durées : 30 min, 45 min, 1 h, 2h et 3 h. Nous avons ensuite fluidisé un lit de 51 g de poudres pendant une heure à différents débits. L'incertitude sur le diamètre de Sauter a été estimée à $\pm 10\mu\text{m}$ d'après les écarts obtenus sur 3 analyses d'un même lot de poudres. La figure Figure IV-10 illustre les résultats obtenus.

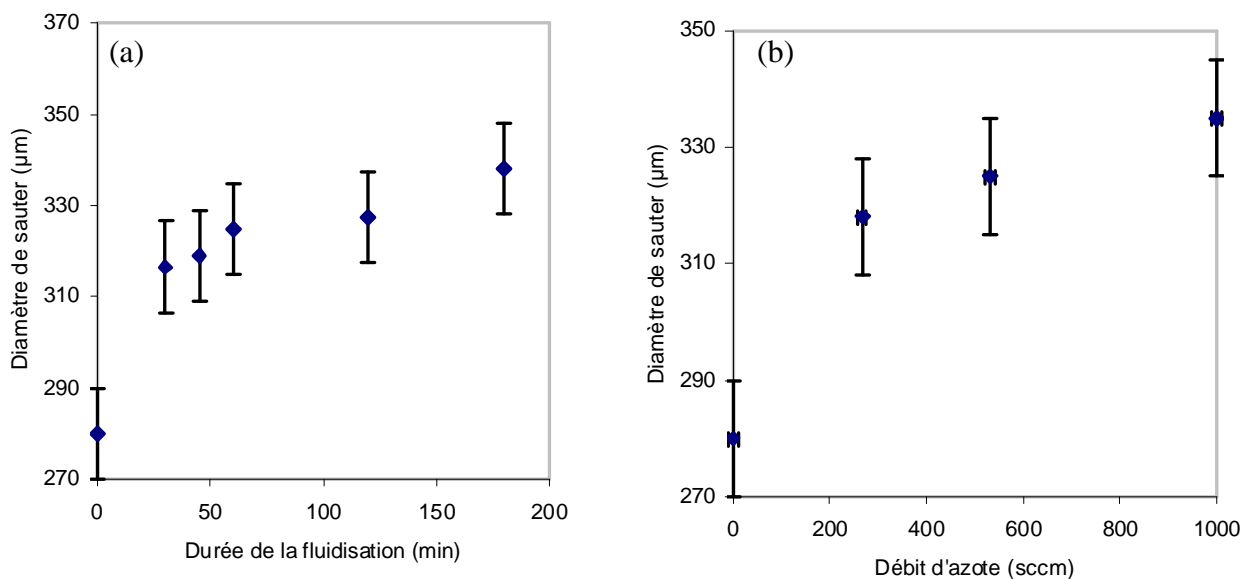


Figure IV-10 : (a) Diamètre moyen de Sauter des poudres de polyéthylène fluidisées en fonction de la durée sous 532 sccm d'azote (b) Diamètre moyen de Sauter des poudres de polyéthylène fluidisées pendant une heure en fonction du débit (plasma éteint).

En analysant les résultats, nous remarquons que les diamètres moyens de Sauter augmentent rapidement durant la première heure de fluidisation. Cela signifie que les petites particules sont entraînées pendant les premières minutes du traitement et qu'ensuite l'élutriation est moins importante. Le diamètre de Sauter est aussi fonction du débit d'azote, mais la pente d'évolution, compte tenu des barres d'erreurs est relativement faible.

La confrontation des Figure IV-9 et Figure IV-10 révèle que l'augmentation du diamètre moyen n'est pas uniquement engendrée par l'élutriation pendant la fluidisation. En effet, si l'élutriation était la seule cause de cette élévation, pour des temps et des débits identiques, nous aurions observé le même diamètre en présence et en absence du plasma. En effet, en présence de la post décharge d'azote, le diamètre moyen atteint 418 μm au bout d'une heure de traitement. Dans ce cas, le diamètre est donc supérieur de 100 μm après le traitement par rapport à celui obtenu pour la fluidisation seule. Il est connu que les polymères acquièrent des charges électrostatiques après avoir été en contact d'un plasma (Murata, 2001). Nous avons constaté que nos poudres étaient chargées électriquement à la fin des traitements en post-décharge (alors qu'elles ne le sont pas à l'issue des essais de fluidisation sans la post décharge): elles se collent sur les parois de la colonne et de l'aspirateur utilisé pour décharger

la poudre. La charge électrostatique des poudres provient probablement du traitement en post décharge. Cela pourrait induire une perte des plus petites particules pendant le déchargement, qui seront les plus sensibles à des phénomènes de charges électrostatiques inter-particules d'où l'augmentation du diamètre de Sauter dans les échantillons recueillis à la fin des traitements. *Leroy et al. (Leroy, 2003)* avaient aussi noté une légère élévation du diamètre de leurs poudres après traitement.

III.3.2. Angle de contact

Pour améliorer le caractère hydrophiles des poudres de PE, dans une post- décharge d'azote, nous avons fonctionnalisé nos surfaces par des liaisons polaires telles que des fonctions amines, imines, nitriles et amides (*Foerch(1990), Behnisch (1993)*).

Afin d'évaluer la mouillabilité des poudres traitées, nous avons effectué des mesures d'angle de contact pour différents liquides : alcool benzylique, éthylène glycol et eau. Les mesures ont été réalisées suivant la méthode de Washburn décrite dans le chapitre II. Les Figure IV-11 (a) et (b) présentent les résultats obtenus respectivement avec l'alcool benzylique et l'éthylène glycol en fonction du débit d'azote, pour des durées de traitement de 1 et 3 heures. Sur la Figure IV-12, on peut voir les variations de l'angle de contact pour les trois liquides utilisés en fonction de la durée du traitement pour 1000sccm d'azote. L'erreur sur nos mesures a été évaluée à 3° en réalisant 3fois l'analyse sur un même échantillon.

Il est important de noter que les résultats obtenus pour les essais T3/T4, T6/T7, T8/T9 et T10/T11 montrent une bonne reproductibilité des expériences.

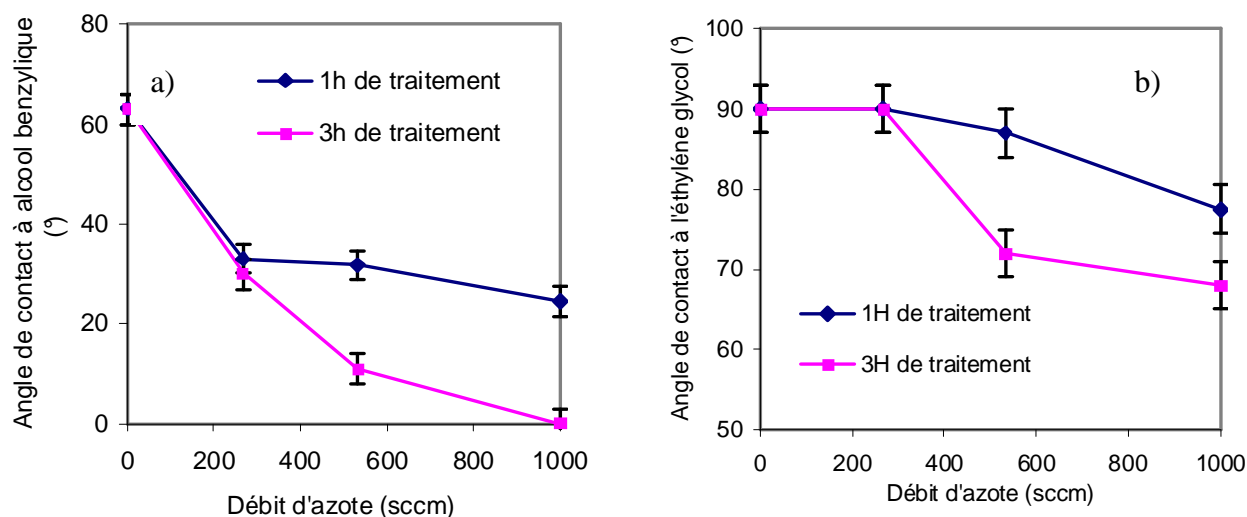


Figure IV-11 : Evolution des angles de contact à l'alcool benzylique(a) et à l'éthylène glycol (b) en fonction du débit d'azote pour des durées de traitement de 1 et 3h.

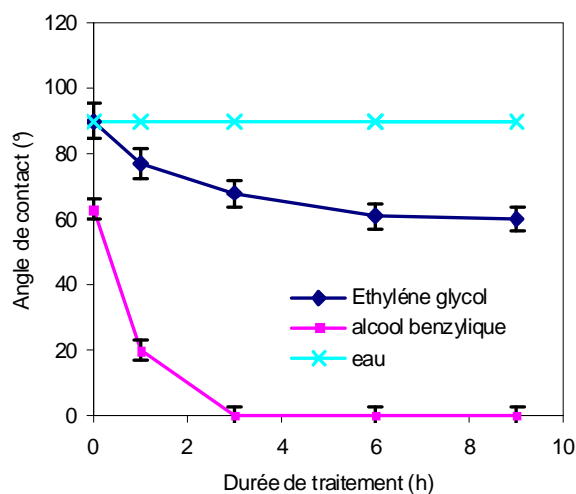


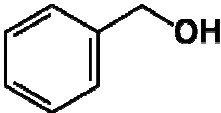
Figure IV-12 : Evolution des angles de contact à l'alcool benzylique et à l'Éthylène glycol en fonction de la durée de traitement sous 1slm de N₂

Le choix d'employer différents liquides réside dans la différence de tension superficielle et de viscosité de ceux-ci, dont les valeurs sont données dans le Tableau IV-3. Signalons que plus la tension superficielle est importante, plus la polarité du liquide est importante.

Par ailleurs, la mouillabilité de la poudre PE dépend de l'affinité qui existe entre la poudre et le liquide de mesure. Notons que le polyéthylène est un polymère apolaire.

La mesure de l'angle de contact permet la discrimination de la nature polaire ou apolaire des interactions à l'interface liquide-solide. On peut ainsi déduire le caractère hydrophile ou hydrophobe de la poudre traitée suivant 3 échelles de qualité en quelque sorte. Dans le Tableau IV-3, sont donnés les angles de contact obtenus sur des poudres non traitées. La technique de caractérisation employée ne permet pas de mesurer des angles supérieurs à 90°. Le fait qu'il n'y ait pas ascension de liquide dans le tube de mesure se traduit par une indétermination de l'angle de contact et à son estimation à une valeur supérieure à 90°.

Tableau IV-3 : Tension superficielle des liquides utilisés et angles de contact des poudres non traitées par rapport à ces liquides à température ambiante.

Liquide	heptane	Alcool benzylique	Ethylène glycol	Eau
Formule chimique	C ₇ H ₁₆		HO-CH ₂ -CH ₂ -OH	H ₂ O
Polarité	Apolaire	Peu polaire	polaire	polaire
Tension superficielle (mN.m ⁻¹)	20,14	38,9	48,3	72
Viscosité mPa.s	0,387	5,21	16,1	1
Angle de contact des poudres brutes	0°	63°	>90°	>90°

A partir des graphes de la Figure IV-12, nous notons que l'angle de contact par rapport à l'éthylène glycol et l'alcool benzylique diminue pour une élévation du débit d'azote et ce d'autant plus que la durée de traitement est élevée. Remarquons que l'évolution pour les deux liquides au-delà de 200 sccm de N₂ est totalement différente. L'angle de contact à l'alcool benzylique atteint 0° pour 1slm d'azote et pour 3h de traitement. Pour le même débit d'azote et la même durée de traitement, l'angle de contact à l'éthylène glycol atteint 68°. Comme les meilleurs résultats sont obtenus pour un débit d'azote de 1000sccm, nous avons décidé d'étudier l'influence de la durée de traitement pour ce débit, notamment afin de voir si pour

des durées supérieures à 3h, on peut améliorer la mouillabilité à l'éthylène glycol et à l'alcool benzylique.

D'après la Figure IV-12, fort logiquement, pour l'alcool benzylique, l'angle de contact reste nul au-delà de 3h. Une légère amélioration suivie d'un palier est enregistrée pour l'éthylène glycol, tandis que l'angle de contact à l'eau reste supérieur à 90°. A la vue des résultats de spectroscopie d'émission optique obtenus en aval du distributeur en PP (voir chapitre III, §4.2), on peut s'étonner qu'il puisse y avoir encore une légère amélioration après 3h de traitement alors qu'après 20min la signature de $N_2(B)$ et donc de $N(^4S)$ est très réduite. Il faut cependant noter que cette extinction de la bande située à 580,43nm a été obtenue sans poudres au-dessus du distributeur. Or, nous avons également vu que la présence d'un lit fluidisé au-dessus du distributeur réduit les contraintes thermiques auxquelles il est soumis et on peut donc imaginer qu'alors, la diminution de la quantité de $N(^4S)$ transmis est moins rapide. Ceci n'a pas pu être vérifié car le lit fluidisé empêche toutes mesures de l'émission optique en aval.

Pour conclure, l'augmentation de la durée de traitement au-delà de 3h ne semble pas avoir un effet notable sur la mouillabilité des poudres. Ceci est dû probablement à la saturation de la surface des poudres par l'azote atomique greffé pendant le traitement. Nous verrons cela lors de la présentation des mesures XPS du paragraphe suivant.

Ces résultats sont en parfaite cohérence avec ceux de *Leroy et al.* (*Leroy, 2003*). Dans les conditions opératoires regroupées dans le tableau I-2, les auteurs rapportent que l'angle de contact à l'éthylène glycol pour une poudre de polyéthylène haute densité est égal à 67°. Il est clair que nos résultats de mouillabilité à l'éthylène glycol sont plus satisfaisants que ceux obtenus par cette équipe en terme d'efficacité du traitement, car dans notre étude le rapport hauteur du lit fixe sur diamètre de colonne est 33fois plus important que le leur. Concernant la puissance fournie par le générateur, elle est de 300W dans notre cas et de 600W pour les auteurs mais notre traitement dure 7fois plus longtemps. Par ailleurs, *Bretagnol et al.* (*Bretagnol, 2004*) ont traité dans les conditions opératoires présentées dans le tableau I-2 une poudre de polyéthylène dans un lit fluidisé assisté par un plasma RF d'azote pour des durées de traitement allant jusqu'à 600s. Le traitement améliore les propriétés de surface des poudres en terme d'angle de contact. Ces auteurs montrent que l'angle de contact à l'eau diminue jusqu'à atteindre un palier à 57° au bout d'environ 300s. Certes les résultats de ces travaux sont meilleurs que les nôtres, mais il est difficile de comparer car le plasma utilisé par cette équipe est au niveau du lit de poudres, alors que dans notre cas nous sommes en post-

décharge. Il apparaît donc que lorsque la décharge est au niveau du lit de poudre, le greffage de fonctions polaires permettant d'augmenter le caractère hydrophile est plus efficace. Mais encore une fois, la quantité de poudre traitée est plus faible que dans notre cas.

Notre analyse bibliographique nous a permis de constater que dans la plupart des études (*Vivien (2002)*, *Leroy (2003)*, *Arpagaus (2005)*) portant sur l'amélioration de la mouillabilité d'une poudre de polymère, l'injection d'oxygène dans une décharge d'azote ou d'argon diminue l'angle de contact à l'eau de la poudre. En effet, la présence de l'oxygène permet de fonctionnaliser la surface des poudres par de nouveaux groupements tels que : C-O-C, C=O et O-C=O qui seront plus hydrophiles que la surface du PE brute.

Dans cette optique, nous avons utilisé un mélange d'azote et 1% en volume d'oxygène en conservant les autres paramètres identiques soit : un débit total de 1slm, une pression absolue de 10 Torr, une puissance de 300W, le surfatron à 20 cm une masse de poudre de 51g et une durée de traitement de 3h. Dans ces conditions opératoires (T12), nous avons obtenu un angle de contact à l'eau de 64° et de 66° à l'éthylène glycol, alors que ces valeurs étaient respectivement égales à 90° et 68° sans oxygène. Notons que l'ajout d'O₂ n'apporte aucune amélioration de la mouillabilité des poudres par rapport à l'éthylène glycol. A ce stade de l'étude, il est étonnant d'avoir un tel résultat mais nous apporterons plus d'explication dans le paragraphe suivant.

Dans le même contexte, *Arpagaus et al. (Arpagaus, 2005)* ont montré que l'augmentation du pourcentage en volume d'oxygène améliore le caractère hydrophile d'une poudre de polyéthylène haute densité dans une décharge d'argon dans les conditions du tableau I-2. Ainsi, pour ces auteurs, l'angle de contact à l'eau est réduit de 90° à 65° pour un pourcentage d'oxygène allant de 10 à 75%.

III.3.3. Analyse par XPS

En comparant le spectre de la poudre traitée à celui de la poudre non traitée (Figure IV-13), nous constatons l'apparition de nouveaux pics qui correspondent au greffage de l'azote et de l'oxygène sur la surface de la poudre. Le pic de l'azote N (1s) est détecté à une énergie de liaison correspondant à 401 eV et celui de l'oxygène O(1s) à 533 eV. Comme nous l'avons signalé auparavant, hormis pour la T12, nous n'avons pas injecté d'oxygène dans la décharge, mais celui-ci est détecté par l'analyse XPS. Plusieurs auteurs (*Occhielle (1991)*, *Clouet*

(1994)) attribuent la présence de l'oxygène à une oxydation après le traitement (mise à l'air) ou aussi à l'oxygène résiduel présent lors du traitement. Dans notre cas, nous ne pouvons nous prononcer entre l'une ou l'autre de ces propositions car comme nous l'avons vu au chapitre III, l'oxygène adsorbé sur les parois joue un rôle dans notre procédé et que les analyses XPS se fait quelques temps après remise à l'air des poudres.

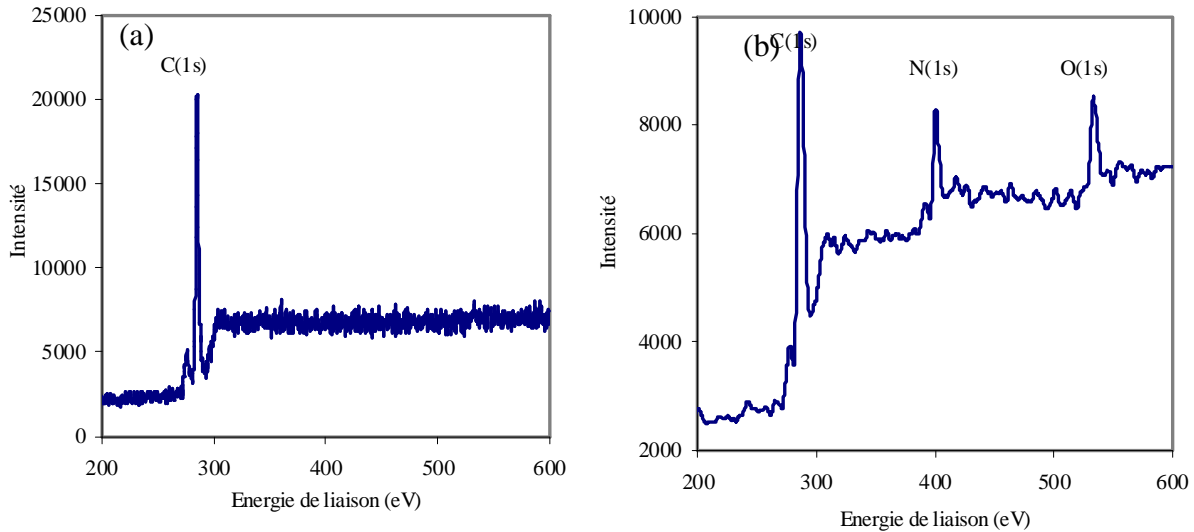


Figure IV-13 : Spectres XPS d'une poudre (a) non traitée (b) traitée (T10)

Les variations des rapports atomiques N/C et O/C en fonction du débit d'azote injecté dans la décharge et de la durée du traitement sont représentées sur la Figure IV-14.

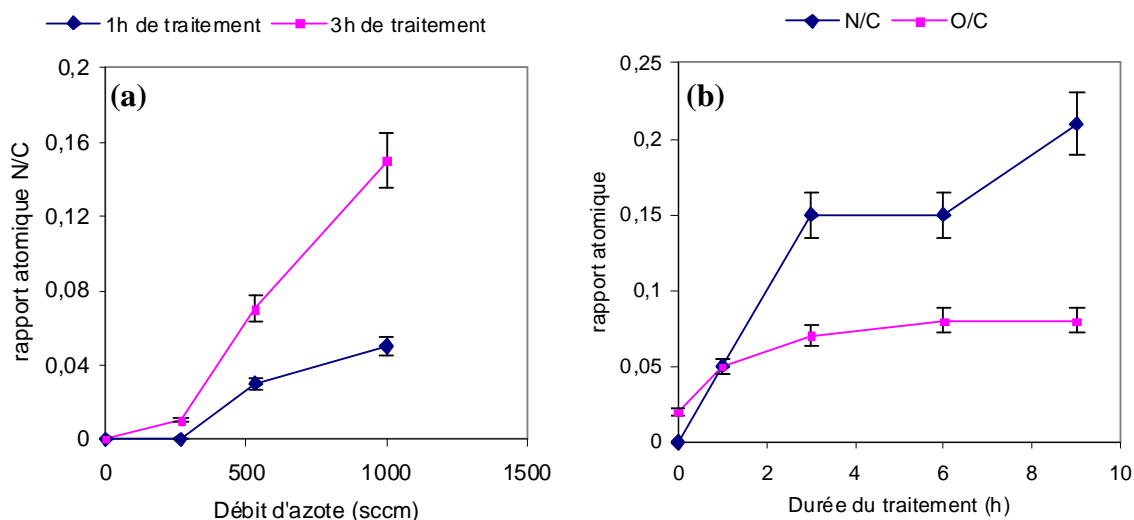


Figure IV-14 : Evolution des rapports atomiques N/C et O/C (a) en fonction du débit d'azote (b) en fonction de la durée de traitement sous 1000sccm d'azote

Sur la Figure IV-14 (a), nous pouvons constater que le rapport N/C croît avec le débit d'azote.

Sur la Figure IV-14 (b), aussi bien N/C que O/C augmentent assez fortement pendant les trois premières heures puis N/C se met à croître plus faiblement alors que O/C atteint un palier. Cette figure est à mettre en regard des résultats de mouillabilité présentés sur les Figures IV-11 et IV-12. On voit que la diminution de l'angle de contact semble associée assez logiquement avec l'augmentation de la quantité d'azote à la surface. Les évolutions comparées de la Figure IV-14(b) et IV-12 sont particulièrement intéressantes. En effet, alors que la quantité d'azote à la surface continue à croître avec le temps après 3 heures, l'angle de contact à l'éthylène glycol atteint quant à lui un palier de manière assez similaire à celui atteint par la quantité d'oxygène à la surface. À la lumière de cette information, on peut être amené à se questionner sur le véritable rôle des groupements de surface associés à l'azote sur l'amélioration de la mouillabilité, ceux liés à l'oxygène semblant en effet avoir une influence plus importante sur l'évolution de la mouillabilité.

Il est intéressant de comparer nos résultats avec ceux de *Bretagnol et al.* (Bretagnol, 2004). En effet, ces auteurs traitent des poudres de polyéthylène par un plasma d'azote. Leurs conditions de travail sont différentes des nôtres car les poudres sont placées au sein même d'un plasma radio-fréquence et qu'il s'agit de polyéthylène basse densité. Ils ne traitent que 3 g de poudres par expérience. Comme nous, ils observent de l'oxygène et en attribuent la

présence soit à une oxydation après le traitement soit à une présence d'oxygène non attendue durant le procédé, comme nous l'avons fait précédemment. Ils obtiennent une courbe assez comparable à la Figure IV-14 b mis à part qu'ils obtiennent un palier pour le rapport N/C en fonction du temps comme pour O/C. Selon ces auteurs, l'obtention de ces deux paliers est reliée à l'obtention d'un équilibre entre les processus de dégradation qui sont inhérents au contact entre le polymère et des atomes d'azote et de d'oxygène et de fonctionnalisation. Il est assez difficile de conclure de la même manière dans notre cas, car, encore une fois nous savons que l'obtention du palier pour O/C est peut-être en lien avec le caractère transitoire de la désorption d'oxygène depuis la surface du réacteur. D'ailleurs, nous n'observons pas de palier pour N/C prouvant que l'on continue à fonctionnaliser.

Du point de vue des valeurs de mouillabilité et de composition mesurées dans ce même article, les rapports N/C maximum atteints, de l'ordre de 13 %, restent inférieurs aux nôtres tandis que les rapports O/C sont supérieurs allant jusqu'à 14 % contre 7 % maximum chez nous. Dans ce contexte, ces auteurs obtiennent des angles de contact à l'eau allant jusqu'à 57° alors que nous ne descendons jamais sous 90°. Il apparaît donc que si le greffage d'azote peut améliorer la mouillabilité de nos poudres pour des liquides à caractère polaire modéré, c'est le greffage de fonctions oxygénées en quantité suffisante qui permet de modifier la mouillabilité à l'eau.

Cette hypothèse est confirmée par l'analyse de nos échantillons de poudre traitée en présence de 1% volumique d'oxygène (T12). L'angle de contact à l'eau obtenu est de 64° alors que le rapport N/C n'est que de 0,07, mais que O/C est de 0,24.

Notons que nous avons une bonne reproductibilité entre les essais T12 et T13.

Signalons enfin que des analyses MEB ont été faites et qu'elles n'ont pas montré de changement de morphologie des poudres.

IV. Dépôt sur des poudres de PE

Dans cette partie, nous allons présenter les résultats obtenus dans le cadre d'expériences destinées à déposer une couche d'oxyde de silicium sur les poudres fournies par *Icopolymère* à partir de silane et d'une post-décharge d'azote et d'oxygène.

Nous avons détaillé dans le chapitre III les conditions de fonctionnement de la décharge et la pression dans l'enceinte. La puissance fournie par le générateur micro-onde a été fixée à 300W, la cavité micro-ondes a été positionnée à 40cm et la pression à 10 Torr. De plus, contrairement à la première phase de la thèse dont les résultats viennent d'être décrits, nous utiliserons le distributeur D (voir chapitre III). Dans ces conditions opératoires, nous avons étudié l'influence de plusieurs paramètres clés du procédé sur la mouillabilité des poudres, la morphologie et la composition chimique de la couche déposée. L'influence des débits de silane et d'oxygène, de la durée du dépôt et de la masse de poudres a en particulier été analysée.

Avant d'effectuer le dépôt, la poudre subit toujours un même prétraitement d'une heure sous 10 Torr par une post-décharge de N_2/O_2 afin de nettoyer les poudres (*Desseaux (1989), Vivien (2002)*) et d'assurer une bonne reproductibilité de l'état de surface avant chaque dépôt.

Le débit total de gaz est de 800sccm, ce débit comprend le gaz de fluidisation et le gaz injecté par la couronne. Comme nous l'avons déjà précisé dans le chapitre III, cette réduction de débit total de gaz par rapport à 1000sccm vient du fait que nous avons voulu éloigner la post-décharge proche du lit de poudre. En d'autre terme, nous souhaitons minimiser la contribution de la post-décharge proche et éviter que cette zone soit en contact avec la poudre. La deuxième raison qui nous a poussé à faire ce choix est la diminution de l'entraînement des poudres. Le rapport U/U_{mf} pour ces essais est égal à 8. Rappelons que le silane dilué dans l'azote est injecté par la couronne, alors qu'un mélange N_2/O_2 traverse le surfatron et arrive dans le lit par le distributeur.

Pour le prétraitement, le gaz est constitué de 2,2 sccm d' O_2 dilué dans 798sccm de N_2 . Comme nous l'avons précisé dans le chapitre III, l'intensité de l'émission N_2 ($B_3\Pi_g, v=11 \rightarrow A^3\Sigma_u^+, v=7$) est à son maximum pour un débit de 0,63 sccm d'oxygène dans la décharge. On peut s'étonner que lors du prétraitement nous ayons choisi une valeur différente de 0,63 sccm. Ceci est lié à l'historique de nos manipulations. En effet, avant d'obtenir cette valeur, nous avons déjà déterminé cet optimum avec un autre débitmètre dont nous nous sommes aperçus

plus tard qu'il était défectueux. Et c'est avec ce débitmètre que nous avons trouvé un optimum à 2,2 sccm. Nous avons choisi de conserver ce débit lors du prétraitement afin de ne pas faire varier trop de paramètres à la fois lors de nos séries de manipulations.

Le Tableau IV-4 résume les conditions opératoires sous lesquelles ont été obtenus les dépôts de cette étude. Les conditions de référence (expérience S5) sont les suivantes : la durée du dépôt est de 2h, le débit de silane a été fixé à 4 sccm et dilué dans 156 sccm d'azote, le gaz traversant le surfatron est constitué de 3 sccm d'oxygène et de 637 sccm d'azote. La masse de poudre est de 51g. Cette masse de poudre représente un rapport H/D égal à 1.

Tableau IV-4 : Conditions opératoires utilisées pendant les expériences

Expérience	Débit d'O ₂ (sccm)	Débit de silane (sccm)	Durée de dépôt (h)	Masse de poudres (g)	Débit de prétraitement	Débit de dépôt
S1	0,00	4	2	51	798 sccm de N ₂ + 2,2 sccm d'O ₂ via le surfatron	Débit total : 800sccm, Débit de N ₂ /O ₂ via le surfatron : 640sccm Débit de N ₂ /SiH ₄ via la couronne : 160sccm
S2	0,15	4	2	51		
S3	0,63	4	2	51		
S4	2,20	4	2	51		
S5	3,00	4	2	51		
S6	3,00	0	2	51		
S7	3,00	2	2	51		
S8	3,00	4	1	51		
S9	3,00	4	1h30	51		
S10	3,00	4	2	25		
S11	3,00	4	2	100		

Il faut signaler qu'après dépôt, les poudres ne sont pas chargées électrostatiquement. Le diamètre de Sauter final est plus fort de quelques dizaines de microns au diamètre initial, du

fait de l'élutriation uniquement, contrairement à l'étude précédente. De même, la mesure de la perte de charge du lit en fonction de la vitesse du gaz n'évolue pas pendant et après le dépôt puisque le distributeur n'est pas modifié par l'opération (Figure IV-8).

Quelques expériences ont été réalisées plusieurs fois et ont montré la reproductibilité du procédé.

IV.1. Effet du débit d'oxygène

Au cours de nos travaux, il est apparu que le débit d'oxygène est un paramètre clé quant à l'obtention d'une bonne mouillabilité de nos poudres. Aussi, nous avons choisi de présenter en premier son influence.

Afin d'avoir une idée de la quantité d'espèces actives lors de ces manipulations, nous avons suivi l'évolution temporelle de l'émission de la transition $N_2(B_3\Pi_g, v=11 \rightarrow A^3\Sigma^+_u, v=7)$ à 580,43nm caractéristique de la présence de $N(^4S)$ ainsi que celle de NO_β à 320nm. Comme la présence de poudres empêche toute mesure d'émission optique en aval du distributeur, nous nous sommes intéressés à ce qui se passe en amont. La Figure IV-15 représente donc l'intensité d'émission à 580,43nm en fonction du temps (Figure IV-15 a) et le rapport de l'émission de NO_β à 320nm à celle à 580,43nm (Figure IV-15 b). Ce rapport est intéressant car il rend compte de l'importance de la création d'oxygène comparée à celle de $N(^4S)$.

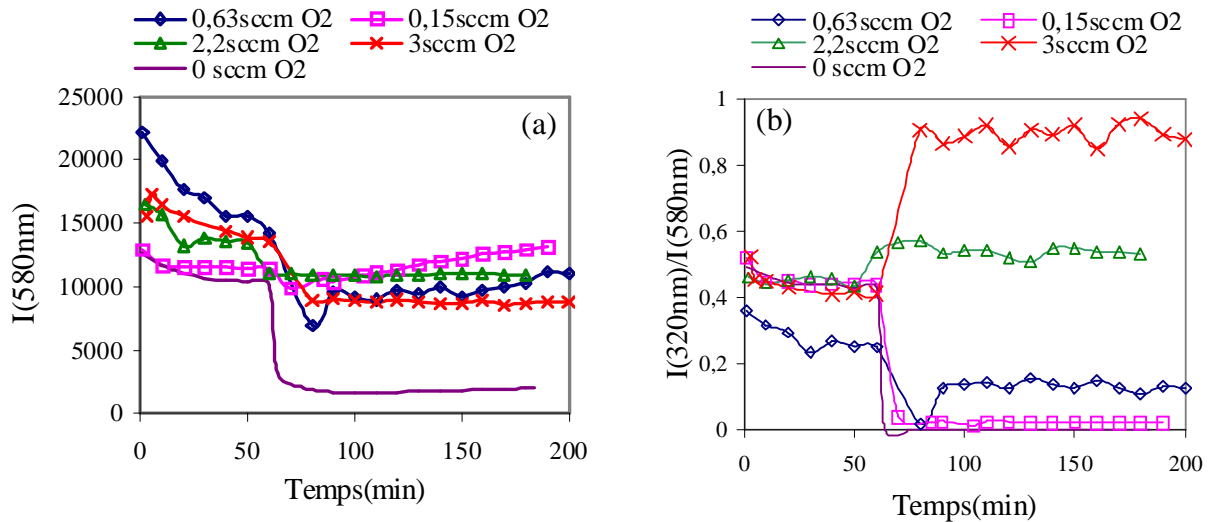


Figure IV-15 : Evolution temporelle en fonction du débit d' O_2 dans les conditions opératoires de l'expérience centrale (S5) en amont du distributeur (a) de l'intensité des $N_2(B \rightarrow A)$ et (b) de l'intensité relative des NO_β .

Les manipulations ont duré 3h, la première heure correspond au prétraitement que nous avons évoqué précédemment, les 2 suivantes à la phase de dépôt à proprement parler. Ceci explique les ruptures observées à 60 minutes sur nos courbes. La différence que nous observons entre les deux étapes est due au changement de débit d'azote traversant le surfatron.

Pour rappel, durant le prétraitement, le débit de gaz traversant le surfatron est de 798 sccm d'azote auquel vient s'ajouter 2,2 sccm d'oxygène, tandis qu'aucun gaz n'est injecté par la couronne. Lors du dépôt, 640 sccm d'azote et d'oxygène passent par le surfatron et 160 sccm d'azote et de silane sont injectés par la couronne.

On peut constater que le maximum de l'émission à 580,43nm n'est plus obtenu à 0,63 sccm d' O_2 . On peut certainement y voir l'influence de la présence du lit.

Sur la figure IV-16, nous avons présenté l'évolution de l'angle de contact à l'eau de la poudre en fonction du débit d' O_2 injecté dans la décharge.

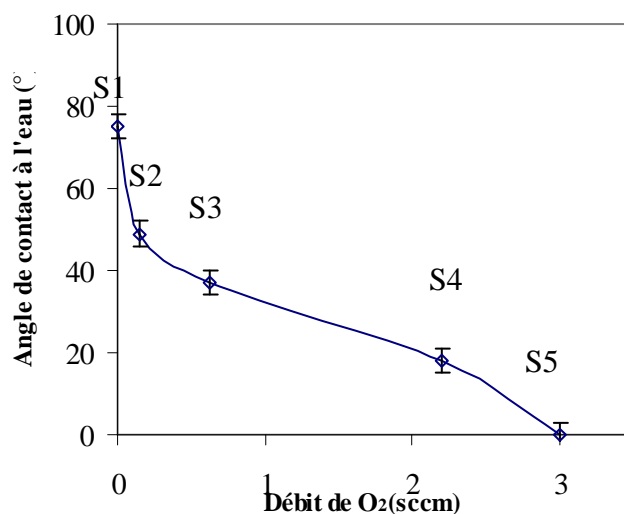


Figure IV-16 : Evolution de l'angle de contact à l'eau en fonction du débit d'oxygène

Il apparaît clairement que l'augmentation du débit d'oxygène dans la décharge augmente le caractère hydrophile de la poudre jusqu'à atteindre un angle de 0° pour 3sccm d'oxygène. Les résultats d'angle de contact présentés (Figure IV-16) correspondent à des mesures faites le jour même après les dépôts sur les poudres.

Il est intéressant de noter que le meilleur résultat (0°) n'est pas obtenu pour la concentration maximale de N(⁴S). En effet comme nous l'avons vu en chapitre III, l'émission de N₂(B₃Π_g, v=11 → A³Σ_u⁺, v=7) est maximale pour 0,63sccm d'oxygène en absence du lit et même si ce n'est pas le cas sur la Figure IV-15 (a), le maximum n'est pas obtenu pour 3 sccm. Certes, il s'agit de mesures effectuées en amont, mais il est difficilement envisageable que ceci soit différent au niveau du lit. Il apparaît donc que ce n'est pas la quantité de N(⁴S) qui contrôle le fait que l'on obtienne une bonne mouillabilité des poudres. De plus, on observe sur la Figure IV-15(b) que la proportion de NO ne cesse de croître avec le débit d'O₂ et est quant à elle maximale à 3 sccm.

On peut donc se questionner sur l'origine de la diminution de l'angle de contact avec le débit d'O₂ : variation de composition chimique du dépôt ? Couverture non totale des poudres par le dépôt ? Influence de la morphologie du dépôt ? Pour répondre à ces questions, des analyses FTIR, MEB-FEG, EDX et analyse élémentaire ont été réalisées.

Dans les résultats qui vont suivre, nous nous sommes particulièrement intéressés aux essais S2 à 0,15 sccm et S5 à 3 sccm, le premier comme représentatif d'un traitement conduisant à

une faible mouillabilité, le second comme représentatif d'un dépôt offrant une bonne mouillabilité.

Par ailleurs, la forme et la rugosité de la poudre peuvent induire une mauvaise adhérence du dépôt. Ainsi, nous avons jugé qu'il était intéressant de comparer le dépôt obtenu sur les poudres à un dépôt réalisé sur des surfaces planes. Dans cette optique, lors des expériences nous avons immergé un film de HDPE (1cm*1cm) dans le lit de poudre (à l'aide d'un fil) à 2cm au-dessus du distributeur.

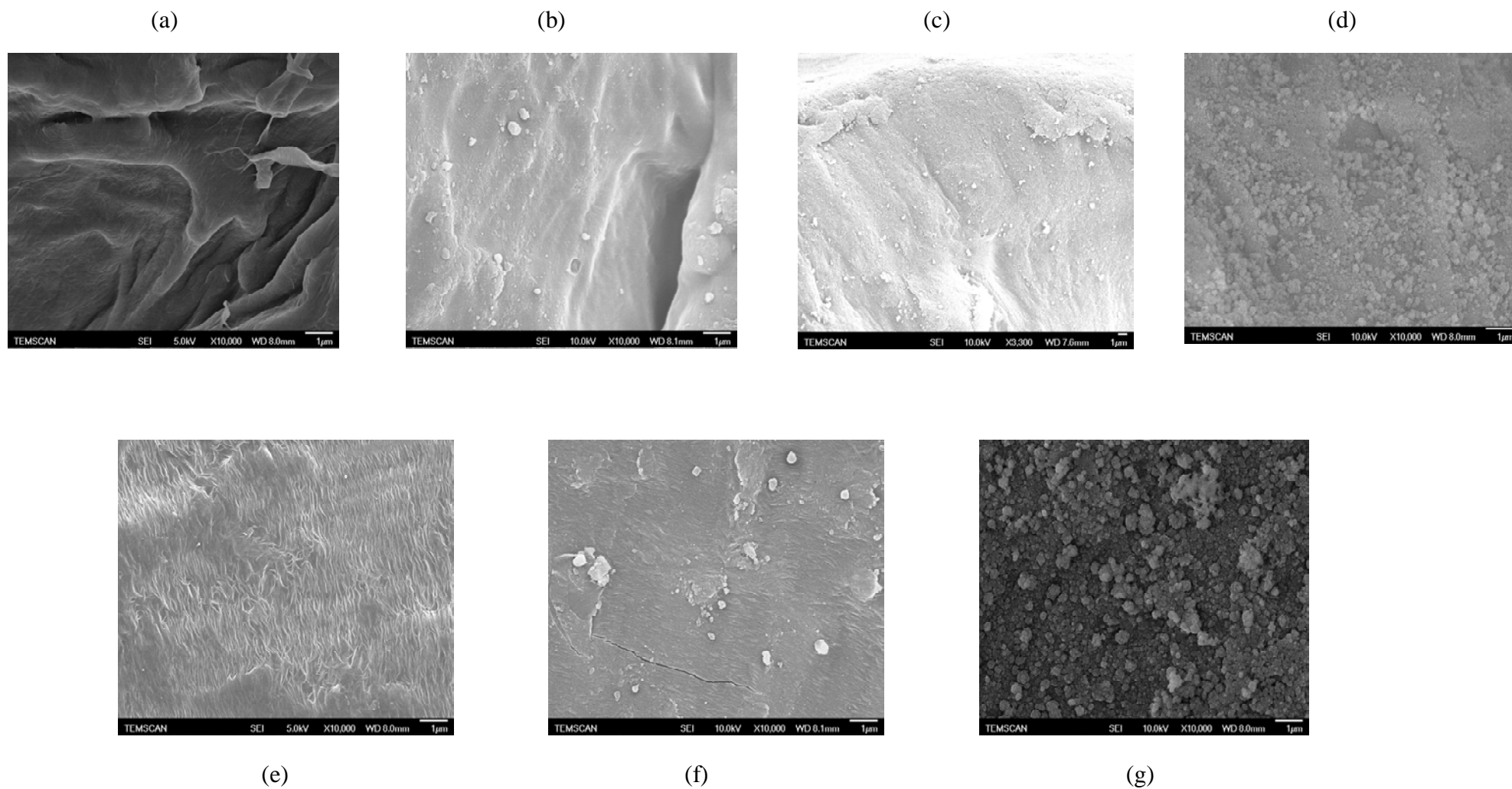


Figure IV-17 : Photographies obtenues par MEB-FEG (a) poudre sans dépôt (b) S1 (c) S2 (d) S5 (e) Film de PE sans dépôt (f) Film de PE dans les conditions opératoires de S1 (g) Film dans PE dans les conditions opératoires de S5.

Tout d'abord, du point de vue de la structure de nos dépôts, nous avons observé par MEB-FEG la surface de poudres non traitées, de poudres des échantillons S1 (pas d'oxygène injecté), S2 et S5, ainsi que de films plans de polyéthylène haute densité qui ont été immergés dans le lit durant le dépôt en fluidisation. Les images obtenues sont présentées sur la Figure IV-17. Aussi bien sur les images concernant les poudres que celles concernant les films, on peut constater l'apparition de nodules à la surface de plusieurs dizaines à plusieurs centaines de nanomètres de diamètre. La quantité de nodules est d'autant plus forte que le débit d'oxygène est élevé. L'origine de ces nodules pourrait être liée à la formation d'agrégats dans la phase gaz, le silane étant connu pour sa propension à réagir assez vivement avec l'oxygène pour conduire à de fines particules d'oxyde de silicium. Ceci peut même être le cas sans plasma ou post-décharge. Nous avons donc également testé si nous avions des résultats analogues sans que la post-décharge soit allumée. Dans ce cas, la mouillabilité reste inchangée, témoignant du fait que la post-décharge a un rôle déterminant dans la formation des nodules. Quant au mode de croissance de ces nodules, il est possible qu'ils croissent dans la phase gaz pour finalement se déposer et/ou qu'ils croissent une fois que des germes ont nucléé à la surface. Il semble tout de même que plus le débit d'oxygène est important, plus il y a une continuité de la couverture de la surface par les nodules. Notamment, ceux-ci sont moins présents à 0,15 sccm qu'à 3 sccm. En l'état, il est difficile de dire si les structures que nous venons d'observer sont à l'origine des variations de mouillabilité de la Figure IV-16. En effet, à partir de ces images, nous ne savons pas dire si ces nodules sont enchâssés dans un dépôt continu qui se ferait à la surface des poudres.

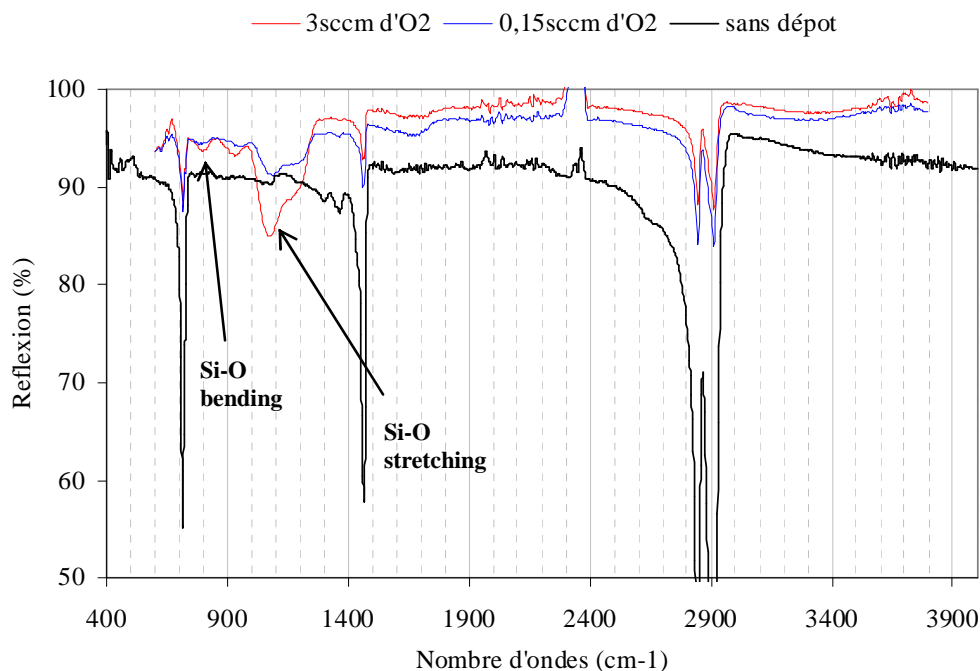


Figure IV-18 : Spectres FTIR-ATR obtenus pour une poudre avant et après dépôt pour S2 (0,15 sccm d'O₂) et S5 (3sccm).

Afin de compléter cette étude, nous avons réalisé des mesures en ATR-FTIR et en EDX de nos poudres. Sur la Figure IV-18, on peut voir les spectres infrarouges de nos poudres. L'utilisation d'un dispositif ATR, nous a permis de ne prendre en compte que l'information relative à la surface de nos poudres qui est l'information qui nous intéresse. Sur la Figure IV-18, nous présentons le spectre obtenu pour une poudre non-traitée et les spectres obtenus pour les échantillons S2 et S5. Tout d'abord, les bandes du spectre de la poudre non traitée sont celles observées dans la littérature pour le polyéthylène. Les deux pics les plus importants à 2920 et 2852 cm^{-1} sont respectivement attribuables aux élongations asymétriques et symétriques de C-H dans CH_2 . Les deux pics moins importants à 1466 et 723 cm^{-1} sont dus à la déformation de C-H dans $-(\text{CH}_2)_n-$ pour le premier, et aux balancements de C-C dans $-(\text{CH}_2)_n-$ (Gulmine, 2002). Après dépôt sur les poudres, on voit apparaître en plus de ces pics, les bandes caractéristiques de l'oxyde de silicium : à 820 cm^{-1} , le mode bending du groupements Si-O-Si et autour de 1070 cm^{-1} son mode d'étirement (Nguyen, 1984). Les pics caractéristiques des groupements propres au polyéthylène voient leur importance diminuer relativement aux pics de l'oxyde de silicium quand le débit d'oxygène passant dans la décharge augmente. Ceci est le signe soit de l'augmentation de l'épaisseur de ce qui est déposé à la surface des poudres, et/ou alors d'une couverture de la surface qui devient de plus

en plus importante. Pour le dépôt S5, on a également un pic qui apparaît à 940 cm^{-1} qui correspond à des groupements Si-OH liés. A priori, on peut s'étonner de ne pas voir de traces de liaisons mettant en jeu l'azote car cet élément est celui à l'origine des phénomènes ayant lieu dans notre réacteur. Normalement dans un oxynitride de silicium, un pic aux environs de 880 cm^{-1} indique la présence de liaisons Si-N. Cependant, il est connu que lorsque le nitride de silicium est synthétisé par plasma à trop basse température, il s'oxyde rapidement après remise à l'air (*Dollet, 1993*) Donc même si on a une composante nitrurée dans la couche déposée à la fin de la procédure de dépôt, il est fort possible que celle-ci donne lieu à une transformation vers un oxynitride. Notons toutefois, que lors des dépôts de nitride de silicium effectués par *Dollet* à température ambiante à partir de mélange SiH_4/NH_3 sous assistance d'un plasma RF, les couches obtenues ne présentaient aucune tenue mécanique : elles se détachaient du substrat en grattant avec l'ongle. Dans notre cas, comme nous le verrons lors de nos études de vieillissement, l'amélioration de la mouillabilité des poudres persiste dans le temps, ce qui laisse penser que le dépôt a une assez bonne tenue sur les poudres. Par ailleurs, nous pouvons noter la présence d'un pic de faible intensité autour de 1740 cm^{-1} , que nous avons attribué à des modes d'étirement de groupements carboxyle (C=O), qui se trouve à cette position pour les esters. Nous en reparlerons plus loin.

En tout cas, il apparaît après ces mesures d'ATR-FTIR que l'origine des variations de mouillabilité ne se situerait pas dans une modification de la composition du dépôt qui en fait est très proche d'une silice. Or, justement l'angle de contact à l'eau d'une silice propre est nul. En effet, les atomes d'oxygène se situant à la surface sont très hydrophiles, avec la possibilité de former des liaisons hydrogène. Nous avons donc pour 3 sccm d' O_2 un matériau assez proche d'une silice, celle-ci étant légèrement hydroxylée comme le prouve la présence de groupement Si-OH. Ceci dit, nous pouvons maintenant nous questionner sur la raison pour laquelle la mouillabilité des poudres obtenues avec un débit d'oxygène de 0,15 sccm et 2,2 sccm est moins bonne que celles obtenues à 3 sccm.

L'étude EDX que nous allons maintenant présenter nous a aidé à mieux comprendre ces écarts en terme de mouillabilité.

Les figures IV-19 et IV-20 contiennent des spectres EDX obtenus sur des poudres de l'échantillon S2 pour la première et de l'échantillon S5 pour la seconde. Dans la Figure IV-19, deux positions ont été analysées, l'une marquée site 1 pour la partie (a) de la figure et l'autre marquée site 2 pour la partie (b). Par rapport à ce qui se fait classiquement lors de mesures EDX pour lesquelles l'accélération des électrons est d'une dizaine de kiloVolts, nous avons

ici demandé à ce que cette énergie soit diminuée à 5 kV. En effet, lorsque les électrons arrivent avec une énergie trop forte à la surface, la profondeur de la zone étudiée augmente. Or vues nos observations avec une accélération d'une dizaine de kV (non présentées), les raies correspondant au silicium et à l'oxygène sont très difficilement observables. Nous avons attribué ce phénomène au fait que les "couches" déposées sont de très faible épaisseur et qu'ainsi, le rayonnement X perçu lié aux atomes d'oxygène et de silicium est très largement minoritaire face à celui provenant des atomes de carbone du polyéthylène se trouvant sous le dépôt. En diminuant l'accélération des électrons, la composante de rayonnement liée aux atomes du dépôt devient de plus en plus perceptible, car de moins en moins d'atomes de carbone de la poudre initiale sont atteints par les électrons. A 5kV, les raies de l'oxygène, du silicium et de l'azote sont largement significatives comme on peut le voir sur les figures. Le Tableau IV-5 donne la position des raies qui sont observées sur ces spectres. Une raie du platine qui sert à la métallisation de nos poudres apparaît également à 2,051 keV. Cette couche sert à l'évacuation des charges lors des mesures SEM et EDX. Alors que les spectres obtenus sur les poudres de l'échantillon S5 sont globalement tous assez proches de celui montré sur la Figure IV-20, il n'en va pas de même sur l'échantillon S2. En effet, le spectre de la Figure IV-19 (a) présente des pics correspondant à l'oxygène et au silicium tout aussi intenses que celui du carbone, tandis que dans celui de la Figure IV-19 (b) l'intensité du pic du carbone est largement plus élevée que celle de O et Si. Pourtant ces deux spectres ont été pris en deux positions seulement éloignées d'environ 30 μm du même grain de poudre. Ceci démontre que sur cette poudre, certaines zones sont largement modifiées par le traitement tandis que d'autres le sont moins. Nous reparlerons de ce point un peu plus tard.

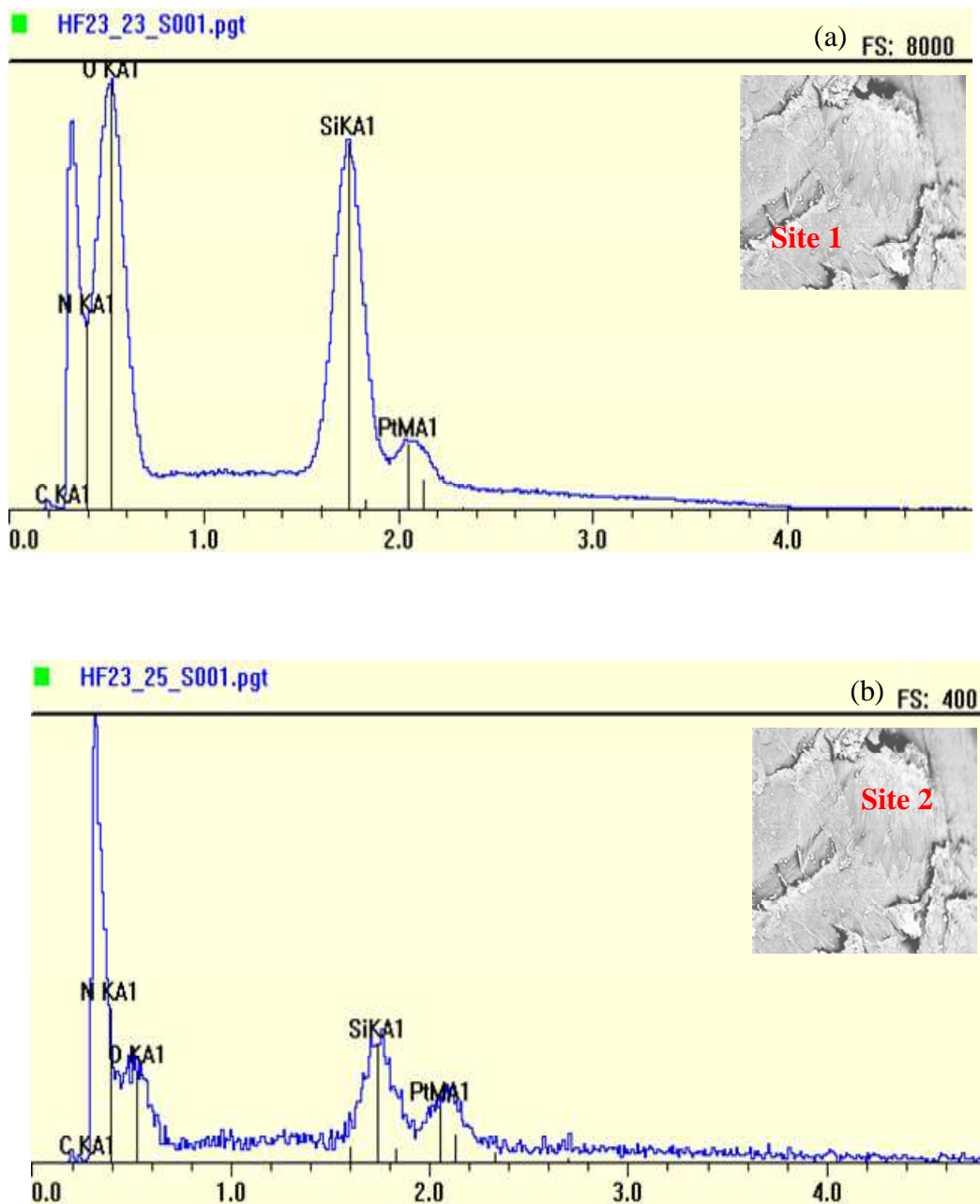


Figure IV-19 : Analyse EDX de la poudre S2 pour deux positions différentes marquées « site 1 » et « site 2 » sur la photographie MEB associée aux spectres donnés par EDX.

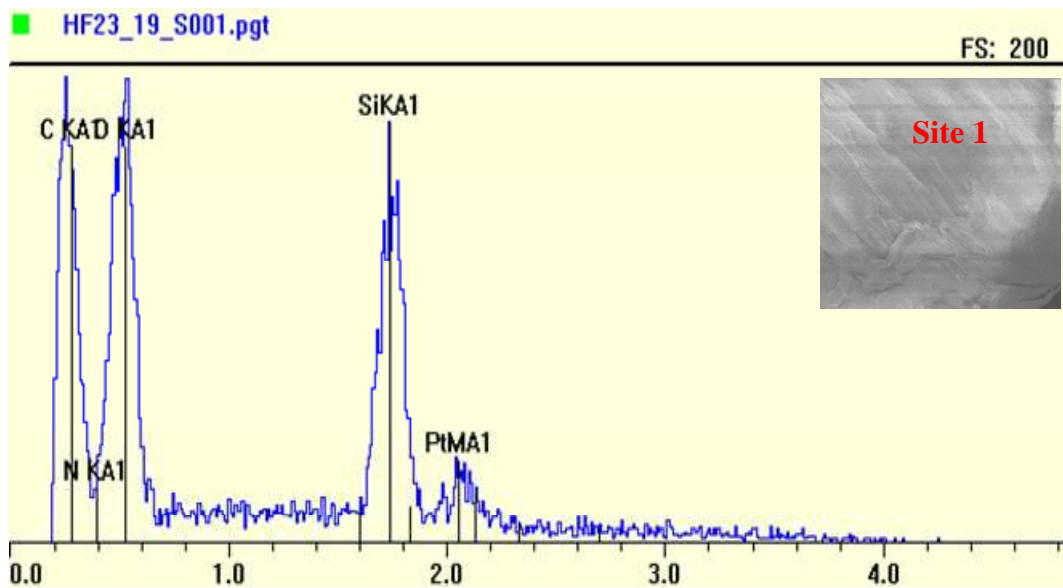


Figure IV-20 : Analyse EDX de la poudre S5

Tableau IV-5 : Positions des raies observées sur les figure IV-20 et IV-21

Atome	C	N	O	Si
Energie (keV)	0,277	0,392	0,523	1,740

Comparons maintenant les figures IV-19 et IV-20 en nous souvenant que la première correspond à une poudre traitée avec un faible débit d'oxygène et ayant une mouillabilité très moyenne, tandis que la seconde correspond elle à une poudre obtenue avec un fort flux d'oxygène et présente une très bonne mouillabilité à l'eau. Il y a assez peu de différences entre la Figure IV-19 (a) et la Figure IV-20. Nous aurions donc ici une vision de l'oxyde silicium que nous avons caractérisé par ATR-FTIR, pour lequel il n'y avait également que peu de différence. En y regardant de plus près, on peut constater que la raie de l'azote est bien plus intense pour l'échantillon S2 que pour l'échantillon S5. Sur la Figure IV-19 (b), ceci est peut-être moins flagrant tant la raie de l'azote est dans le pied de celle du carbone. Comme les spectres ATR-FTIR ne présentent pas de pics Si-N, ceci serait lié aux phénomènes ayant lieu à l'interface dépôt/polyéthylène lors des premiers instants de la phase de traitement, les

atomes d'azote se trouvant piégés à cette interface. Il faut savoir que l'atome d'oxygène est un agent de gravure très actif notamment des polymères. Il est fort probable qu'à faible débit d'oxygène (0,15 sccm), la quantité d'atomes d'oxygène soit trop faible pour contrebalancer le greffage d'atomes d'azote à la surface du matériau, tandis que pour le débit d'oxygène le plus fort (3 sccm), la gravure de la surface du polyéthylène par l'oxygène serait importante, ce qui ne permettrait pas à l'azote de se greffer sur la surface des poudres. Nous aurions donc à faire au début du dépôt à deux types différents de surface, l'une azotée et l'autre oxygénée en cours de gravure. De plus, ces phénomènes de gravure par l'oxygène peuvent générer à la surface de la poudre des composés intermédiaires comprenant des groupements carboxyle proche des configurations des esters. Ceci expliquerait la bande autour de 1740 cm^{-1} observée en ATR-FTIR.

Afin d'aller plus loin dans la connaissance du matériau couvrant les poudres, nous avons effectué des cartographies EDX de la surface de celles-ci. La Figure IV-21 présente, pour une poudre de l'échantillon S2, l'image obtenue en microscopie à balayage de la zone étudiée de dimension $49,35\text{ }\mu\text{m} \times 37,01\text{ }\mu\text{m}$, ainsi que les cartographies correspondantes pour le carbone, l'azote, l'oxygène et le silicium. La Figure IV-22 contient les mêmes informations pour une poudre de l'échantillon S5 sur une zone de dimension $123,37\text{ }\mu\text{m} \times 92,53\text{ }\mu\text{m}$. Cette dernière figure vient en confirmation de ce que nous venons de dire en commentant la Figure IV-20: les spectres EDX sont toujours quasiment les mêmes quel que soit l'échantillon provenant de l'essai S5 sur lequel a été fait la mesure et quelle que soit la position sur les grains. Ici, sur toute la surface étudiée, le comptage de chacun des éléments conduit à des images assez similaires. Notons tout de même que dans le bas de l'image, une zone placée au même endroit pour chacun des atomes est plus sombre que les autres. En regardant l'image SEM correspondante, on voit bien qu'il s'agit d'une zone où il y a probablement un relief important sur la surface de la poudre. Les mesures EDX sont perturbées par ce relief (même le carbone y semble absent, ce qui n'est évidemment pas le cas dans la réalité). Sur la Figure IV-21, pour S2, les cartographies de O et Si diffèrent de celles de C et N. Une tâche sombre située au même endroit pour O et Si apparaît alors que ce n'est pas le cas pour C et N. Nous sommes donc en face d'un matériau dont certaines zones seraient couvertes par un matériau proche de la silice et donc hydrophile, et d'autres zones qui ne seraient que très peu couvertes par la silice. La composition de ces zones serait assez proche du polyéthylène simplement traité par de l'azote, zones hydrophobes donc. La présence de ces zones hydrophobes conduirait à une

dégradation de la mouillabilité par rapport à des poudres plus fortement recouvertes, comme celles de l'échantillon S5.

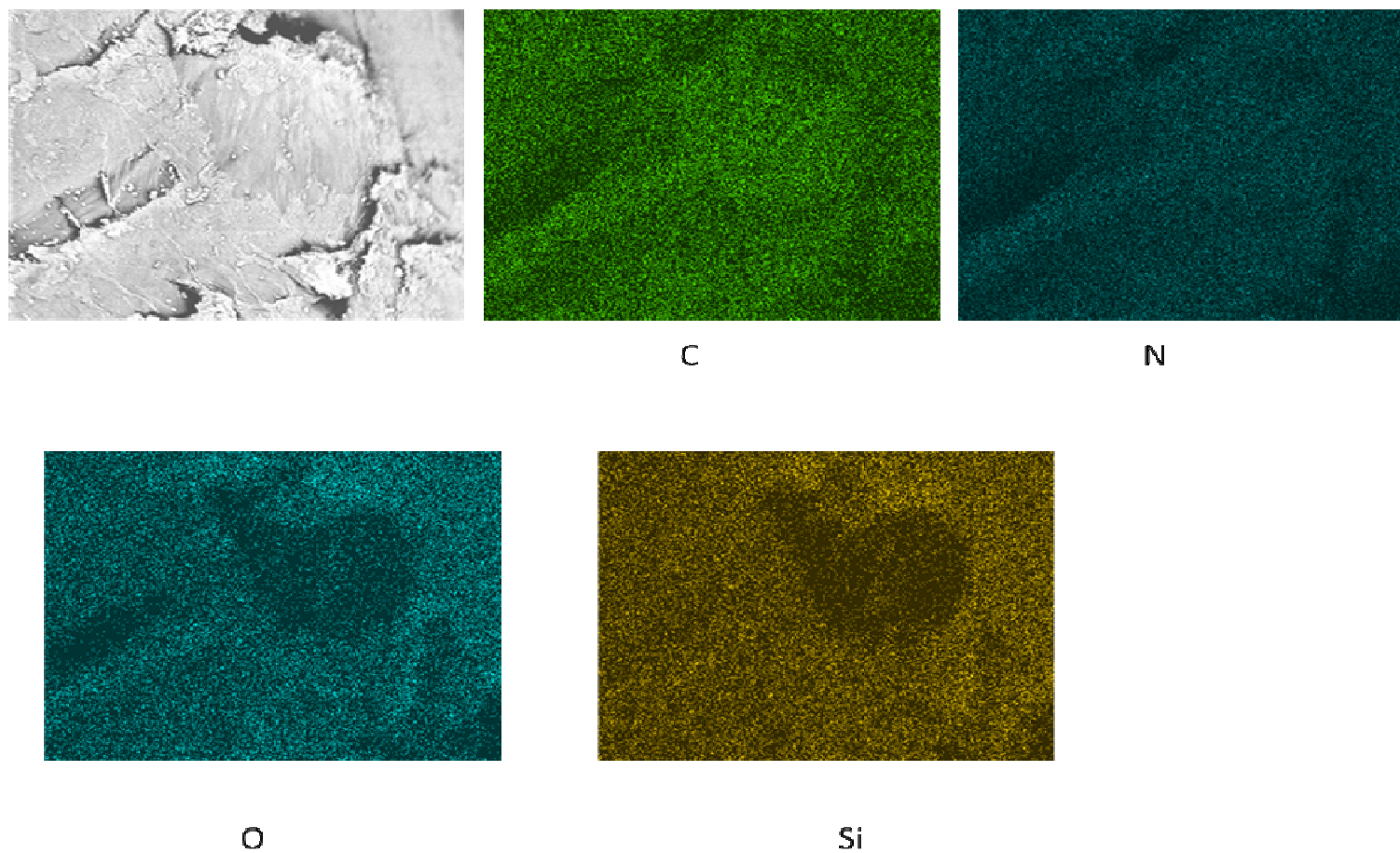


Figure IV-21 : Cartographie chimique par EDX d'une zone de dimension (49,35 μm x 37,01 μm) sur une poudre de l'échantillon S2.

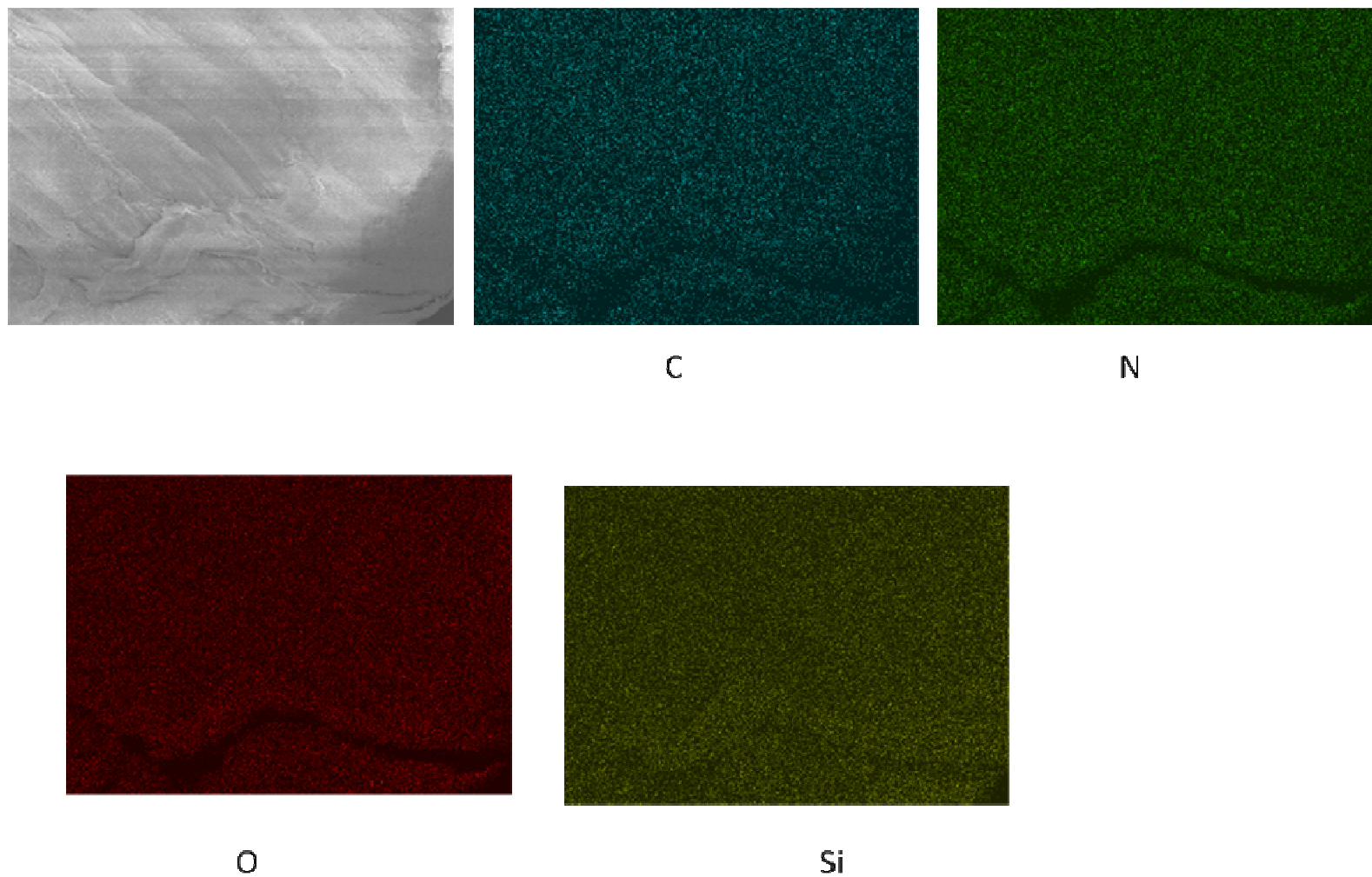


Figure IV-22 : Cartographie chimique par EDX d'une zone de dimension (123,37 μm x 92,53 μm) sur une poudre de l'échantillon S5.

Il est difficile de connaître les raisons pour lesquelles il y a des zones sur lesquelles le dépôt est quasiment absent quand le débit d'oxygène est de 0,15 sccm. En l'état, nous ne sommes pas en mesure de distinguer si c'est le dépôt qui se fait de manière non régulière durant le procédé ou si le dépôt se fait de manière homogène sur la poudre puis serait partiellement enlevé en certains endroits des poudres par des processus d'érosion mécanique par exemple. Cette érosion pourrait d'ailleurs avoir lieu soit pendant le procédé, soit après. A ce propos, en observant sur la Figure IV-21 la position correspondant à la zone sombre sur l'image de microscopie à balayage, on devine un endroit qui pourrait ressembler à une sorte de cratère avec possiblement des figures d'arrachement sur certains de ces contours. Ceci accrédirait la thèse d'un arrachement mécanique de certaines zones du dépôt. Par ailleurs, on peut aussi se questionner sur un éventuel rôle que pourrait jouer l'azote sur l'adhérence du matériau déposé. En effet, comme déjà commenté, les poudres de l'échantillon S2 contiennent plus d'azote vraisemblablement à l'interface entre le polymère et l'oxyde de silicium et c'est justement dans ce cas que nous aurions arrachement de la couche. En revanche pour S5, la plus grande présence d'oxygène à la surface de la poudre au premier instant du dépôt rend probablement la surface de la poudre plus polaire et donc favorise l'adhérence de la couche d'oxyde de silicium sur la poudre.

Comme nous l'avons vu dans le premier chapitre de cette thèse, de nombreuses publications ont pour sujet la modification de la mouillabilité de poudres polymère souvent par greffage d'oxygène, beaucoup plus rarement par dépôt. Seules quelques rares publications font état du vieillissement à l'échelle de quelques jours de leurs poudres (*Arpagaus (2005)* ; *Bretagnol (2004)*). Ce phénomène est en revanche assez largement étudié sur des films polymère dont la surface a été modifiée par plasma (*Ataefard, 2008*). Les évolutions de la mouillabilité pour des poudres obtenus dans les conditions S2 (0,15 sccm d'oxygène) et S5 (3 sccm d'oxygène) en fonction du temps de stockage après dépôt sont présentées sur la Figure IV-23. La mouillabilité subit une forte variation les 3 premiers jours puis évolue beaucoup plus lentement par la suite pour les deux échantillons de poudres étudiés. Après 10 jours, nous passons d'un angle de contact proche de 0° à 50° pour les poudres de S5 et de 50° à 63° pour celles de S2. Vu la littérature sur le vieillissement des caractéristiques des matériaux polymères, le vieillissement de l'échantillon S2 était assez prévisible. En effet, comme nous venons de le voir, ces poudres sont seulement partiellement couvertes par de la silice, le reste de leur surface non couverte présente les caractéristiques d'un polymère. Ces zones non couvertes subiraient donc un vieillissement identique à celui de polymères traités par de

l'oxygène et de l'azote, la mouillabilité de l'ensemble des poudres en subirait les conséquences. Le mécanisme conduisant à cette variation de mouillabilité des polymères est l'enfouissement des nouvelles fonctions à caractère hydrophile sous la surface (*Telingan (1995), Sanchis (2006)*), ceci ayant pour conséquence une diminution de l'énergie de surface. On ne retourne pas à une surface totalement hydrophobe en raison de la présence des zones couvertes par de l'oxyde de silicium, qui semble donc avoir une bonne tenue mécanique au moins pour les dix jours de stockage. Signalons que des plaquettes de silicium (1 cm*1 cm) ont aussi été immergées dans le lit de poudres afin d'avoir une idée de l'adhérence du dépôt sur un autre matériau autre que des polymères. Un scratch test a été réalisé sur ces plaquettes au laboratoire CIRIMAT, mais n'ont permis l'obtention de résultats exploitables.

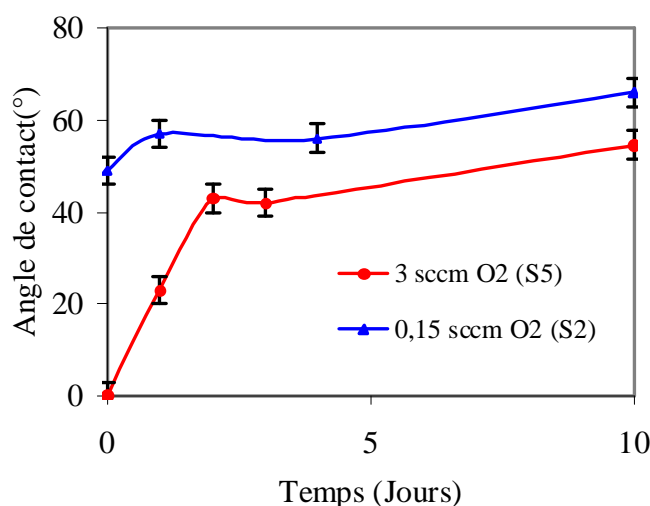


Figure IV-23 : Evolution de l'angle de contact à l'eau au cours du temps de stockage après dépôt pour essais S2 et S5.

Le vieillissement de l'échantillon S5 est plus énigmatique. La première interrogation porte sur le fait qu'on obtienne une mouillabilité parfaite (0°) juste après le traitement. En effet, les données sur l'angle de contact de l'oxyde de silicium (verre, quartz) que l'on trouve dans la littérature, sans nettoyage préalable sont très variables typiquement entre 20° et 80° (*Pashley (1979), Abbasian (2004), Giese(1996)*). Nous sommes donc loin de 0° . Cependant, il s'agit de matériaux pris tels quels. Or, les atomes d'oxygène des ponts Si-O-Si qui sont à la surface d'un oxyde de silicium sont très hydrophiles et peuvent donc conduire à des angles de contact très faibles, voire un angle proche de 0° comme dans notre cas où, de surcroît, des liaisons Si-

OH à caractère hydrophile sont également présentes. Or, ce matériau très hydrophile initialement possède une énergie de surface très élevée. En conséquence, il va tendre à attirer toutes les impuretés organiques qui sont présentes dans l'air environnant. Ces impuretés qui ont une faible énergie de surface contaminent la surface et conduisent à une détérioration de la mouillabilité à l'eau de nos poudres (Ross, 2003). On peut noter que les parties couvertes de l'échantillon S2 subissent sans doute le même type de vieillissement que celui de l'oxyde de silicium, ce qui explique les modifications de l'angle de contact de ces poudres.

IV.2. Effet du débit de silane

Nous avons étudié l'influence du débit de silane sur la mouillabilité des poudres. Vu les résultats du paragraphe précédent, nous avons opéré dans les conditions de référence excepté naturellement pour le débit de silane, mais également pour le débit d'oxygène qui a été maintenu à 3 sccm. Les résultats de cette étude sont présentés sur la Figure IV-24. Clairement, l'angle de contact à l'eau diminue avec le débit de silane, partant d'une valeur proche de 80 ° sans silane pour atteindre une valeur proche de 0° pour 4 sccm.

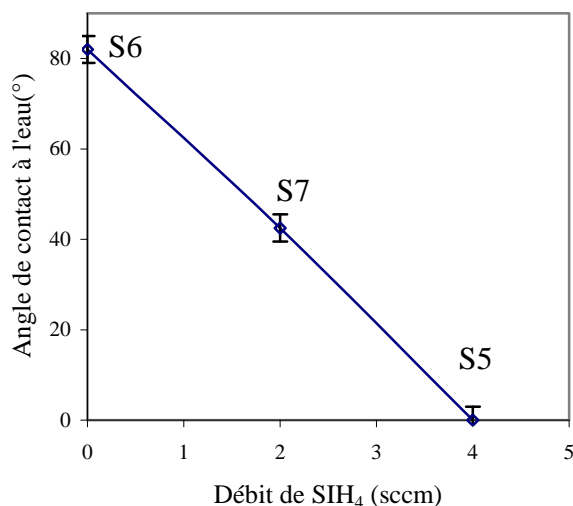


Figure IV-24 : Evolution de l'angle de contact à l'eau en fonction du débit de silane et pour un débit d'oxygène de 3 sccm.

Afin de savoir si cette diminution peut être reliée à des modifications éventuelles de la post-décharge à proprement parler, nous avons suivi les évolutions de l'intensité de l'émission optique à 580,43 nm et 320 nm en amont durant le prétraitement et le dépôt (Figure IV-25), à l'instar de ce qui a été pratiqué en IV.1. Nous pouvons constater que le débit de silane n'a pas d'influence sur ces émissions. Ceci est assez normal dans la mesure où le silane est injecté par la couronne juste en bas du lit fluidisé, soit après la position de mesure amont. C'est donc bien l'apport de silane et lui seul qui est à l'origine des variations de mouillabilité.

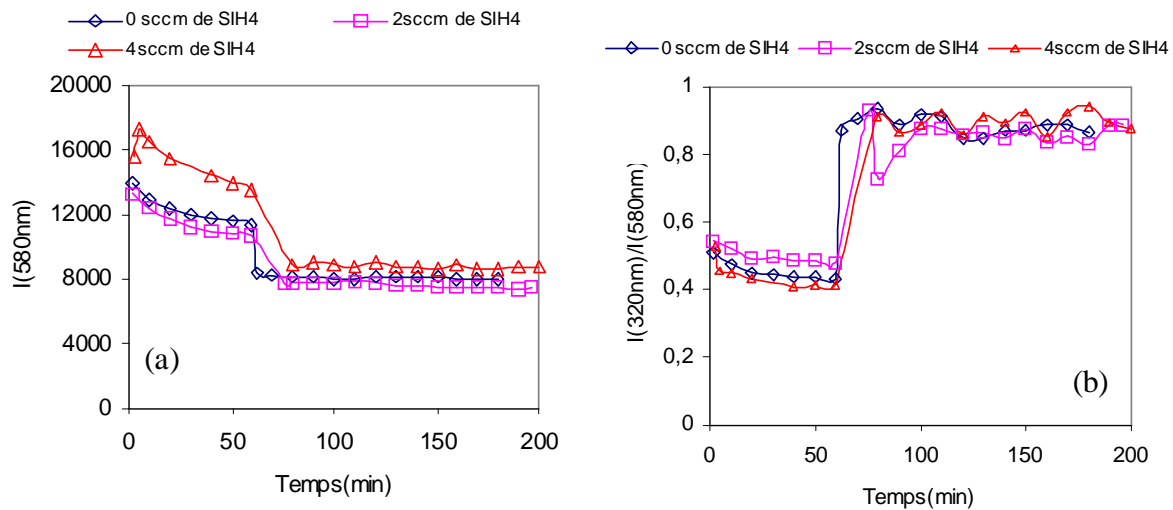


Figure IV-25 : Evolution temporelle en fonction du débit de silane dans les conditions opératoires de l'expérience centrale en amont du distributeur de (a) l'intensité des $N_2(B \rightarrow A)$ (b) de l'intensité relative des NO_β (essais S6, S7 et S5).

Pour l'essai S6, on n'avait pas injecté de silane, il est donc logique que l'on ne retrouve pas de silicium sur nos poudres. En d'autre terme, lors de l'essai S6, l'oxygène est greffé sur la surface des poudres. Il est normal que l'angle de contact à l'eau soit élevé, la quantité d'oxygène ajoutée dans la décharge n'est que de 0,047 vol. % . Rappelons que dans le paragraphe III, il a fallu introduire 1% d'oxygène pour voir l'angle de contact à l'eau baisser à 64°.

Nous avons travaillé ici à un débit fixé d'oxygène. A priori, plus on augmente le débit de silane, plus on a de chance de se trouver en présence d'un sous-oxyde et donc de voir l'angle de contact monter. En effet, le silicium étant hydrophobe, la mouillabilité de l'oxyde de silicium doit augmenter avec la présence d'oxygène.

En fait, nous pensons que nous sommes ici à nouveau face à un problème de taux de couverture : il faudrait qu'il y ait suffisamment de silane pour que les poudres soient complètement couvertes. Or, comme ici 3 sccm d'oxygène traverse le surfatron, nous sommes toujours dans des conditions favorisant une bonne adhérence des couches déposées (voir IV.1). Par conséquent, l'hypothèse d'un arrachage de couches déposées durant ou après le dépôt est peu vraisemblable. Si le dépôt s'effectuait de manière homogène, nous ne devrions pas voir de telles évolutions : une fois la poudre complètement couverte, l'angle de contact à l'eau devrait rester toujours le même. A titre indicatif, en faisant l'hypothèse que la conversion de silane est totale et que le dépôt est homogène sur les poudres (recouvrement successif de monocouches atomiques à la surface de celles-ci), nous avons calculé que l'épaisseur de la couche déposée serait de l'ordre de 95 nm sur la durée de notre manipulation à 2 sccm de silane et de 190 nm à 4 sccm. A composition du dépôt constante, la mouillabilité ne devrait pas varier de 95 nm à 190 nm. Nous pensons donc que c'est le mode de croissance du dépôt qui est ici en cause. En supposant un mode de croissance par îlots ou plutôt par nodule (ceux observés en microscopie à balayage), nous aurions croissance autour de germes. Le nombre de ces germes croîtrait avec la concentration en silicium ainsi que la taille qu'ils atteindraient. Une hausse du débit de silane favoriserait donc la nucléation, en générant d'avantage de sites actifs pour le dépôt à la surface des poudres.

La meilleure mouillabilité ne serait obtenue que lorsque la quantité et la taille des nodules permettraient une couverture totale ou suffisante de la surface des poudres. La composition de ces nodules reste dans cette hypothèse toujours identique à celle d'un oxyde de silicium proche de la silice. Pour confirmer cette hypothèse, des mesures et cartographies EDX seraient bien utiles, mais pour des raisons de disponibilité du matériel, nous n'avons pas pu mener ce type d'études.

Il est difficile de savoir si les nodules proviennent de phénomènes de nucléation/ croissance sur la surface des poudres et/ou de nucléation homogène.

IV.3. Influence de la durée du dépôt

Nous nous sommes intéressés à l'influence de la durée du dépôt sur la mouillabilité en la faisant varier autour des conditions de référence pour lesquels le débit de silane est de 4 sccm, et avec 3 sccm d'oxygène passant au travers de la décharge. La durée du dépôt n'a

logiquement pas d'influence sur les spectres d'émission optique observés en amont (mesures non présentées). En revanche, celle-ci influe sur l'angle de contact à l'eau des poudres, comme nous pouvons le constater sur la Figure IV-26.

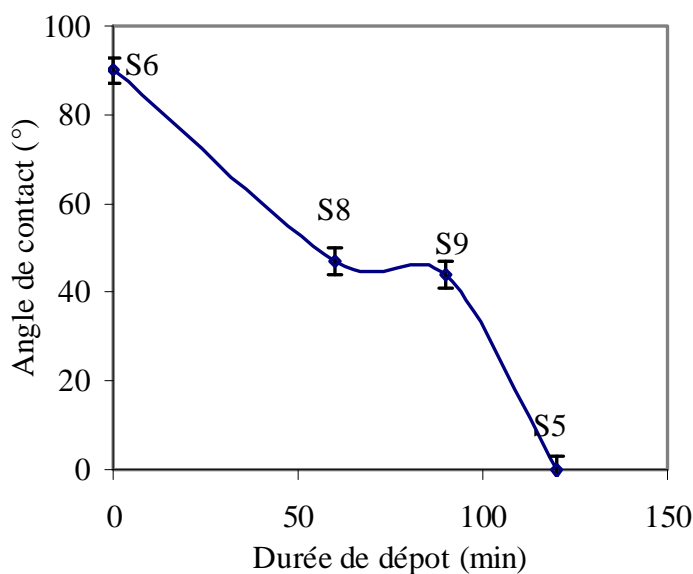


Figure IV-26 : Evolution de l'angle de contact à l'eau en fonction de la durée de dépôt.

Encore une fois, les variations observées tendent à faire penser que le dépôt ne s'opère pas de manière homogène. En effet, dans ce cas, une fois une certaine épaisseur obtenue, l'angle de contact ne devrait plus bouger. Or, l'épaisseur à atteindre est très faible car pour un fluide donné, la mouillabilité est une propriété qui ne dépend que de la nature chimique de la surface de l'objet. Une fois les liaisons à la surface créées, la propriété est obtenue donc typiquement en quelques monocouches atomiques si la croissance est homogène. En revanche, l'hypothèse que nous avons développée précédemment d'une croissance par îlots ou nodules entre en cohérence avec les résultats de la Figure IV-26. En effet, pour que la surface des poudres soit couverte, il faut que le nombre de germes ayant pu être créés et la taille des nodules soient suffisants. Or, le temps passant, le nombre de germes croît et la quantité de matière déposée sur ceux-ci également. En fait, nous sommes dans un cadre assez similaire à IV.2. En IV.2, c'est la quantité de silane qui limitait le nombre de germes et la taille des nodules, ici, c'est le temps.

IV.4. Influence de la masse de poudres

Dans ce paragraphe, nous avons étudié l'influence de la masse de poudres traitée. Cette étude a été menée pour des masses de poudres de 25, 51 et 100 g avec 3 sccm d'oxygène, le reste des paramètres correspondant aux conditions de référence. Ce paramètre est assez intéressant dans la mesure où de manière générale, dans les travaux de la littérature couplant plasma et lit fluidisé, le rapport hauteur du lit sur diamètre de la colonne est très loin de valoir 1, comme dans notre cas. Dans nos travaux, nous sortons donc du cadre habituel, et ce, surtout en regard de la quantité de poudres traitée à chaque expérience. La Figure IV-27 présente l'évolution de l'intensité des pics d'émission optique à 580,43 et 320 nm (rapporté à l'intensité à 580,43 nm pour ce dernier). Même si nous observons une légère variation de l'intensité à 580,43 nm en fonction de la masse de poudres traitées, nous voyons qu'elle n'est pas très significative en tout cas en regard des variations de l'angle de contact à l'eau et de la composition chimique qui sont représentées sur la Figure IV-28. Par ailleurs, on peut également constater qu'il en est de même pour l'émission de NO_β .

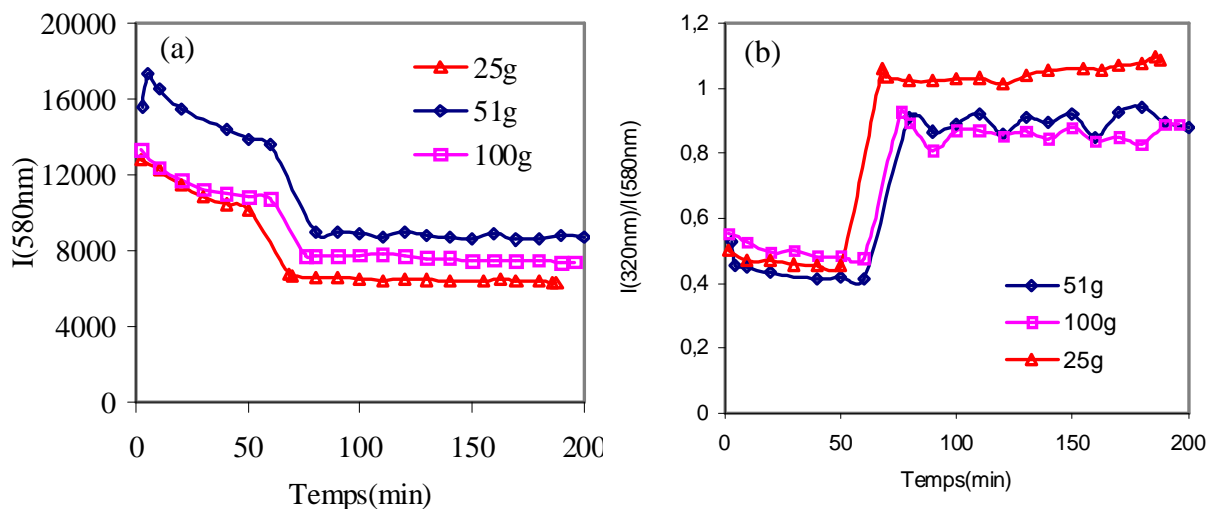


Figure IV-27 : Evolution temporelle en fonction de la masse de poudres dans les conditions opératoires de l'expérience centrale en amont du distributeur (a) de l'intensité des $\text{N}_2(\text{B} \rightarrow \text{A})$ (b) de l'intensité relative des NO_β (essais S10, S5, S11).

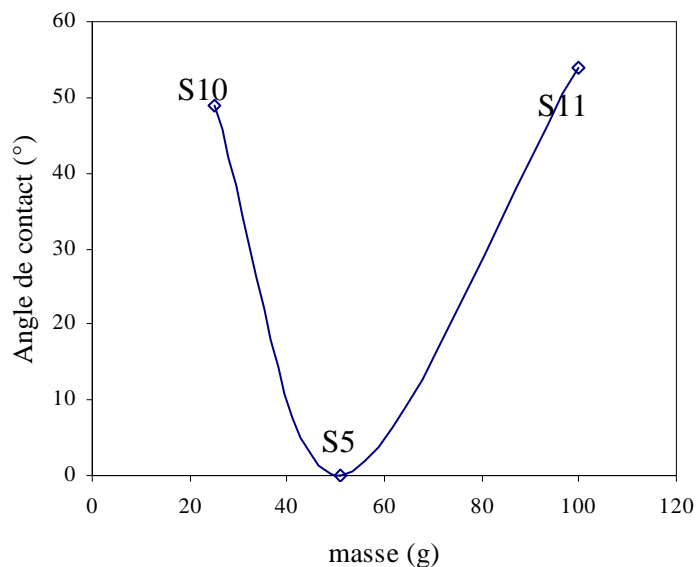


Figure IV-28 : Evolution de la mouillabilité en fonction de la masse de poudre traitée

Les variations de l'angle de contact sont un peu surprenantes de prime abord. L'angle de contact est assez élevé pour 25 g de poudres, puis proche de zéro pour 50 g et redevient assez élevé pour 100 g. Précisons qu'il s'agit bien d'évolutions liées à la masse car les mesures d'angle de contact ont toutes été effectuées dans les délais les plus courts possibles après la manipulation (le même jour). Voir augmenter l'angle de contact de 50 g à 100 g est assez normal. En effet, comme nous l'avons vu précédemment, pour parvenir à une bonne, voire à une très bonne mouillabilité, il faut couvrir l'ensemble des poudres du lot traité. Il faut aussi déposer un matériau proche de la silice et là, il faut suffisamment d'oxygène. C'est le cas ici à 3 sccm d'oxygène comme nous l'avons montré en IV.1. Il faut également qu'il y ait suffisamment de silane pour obtenir un nombre de germes suffisant et une croissance correcte de ceux-ci. Encore une fois, comme le débit de silane est ici de 4 sccm, nous sommes dans des conditions correctes vis-à-vis du débit de silane. Nous pensons donc que c'est présentement le temps de traitement qui n'est pas suffisant pour traiter l'ensemble des poudres du lot de 100 g. Nous aurions pu facilement valider l'hypothèse d'une durée de traitement trop courte pour 100g en effectuant des dépôts sur des temps plus longs, mais malheureusement nous n'avons pas eu l'opportunité de poursuivre cette étude expérimentale. Reste à expliquer pourquoi la mouillabilité est moins bonne avec 25 g de poudres qu'avec 51 g de poudres. A priori, de manière analogue au raisonnement que nous venons de mener à 100 g, nous sommes typiquement dans des conditions où les débits de silane et d'oxygène devraient conduire à une

mouillabilité optimale. Si le temps manquait pour traiter 100 g, ce ne peut être le cas à 25 g. Nous pensons en fait que le paramètre qui doit ressortir de cette étude en fonction de la masse de poudres est le rapport entre la hauteur du lit fluidisé et la hauteur de la zone active de dépôt. Signalons que le silane dilué dans l'azote est injecté à 2 cm au-dessus du distributeur et que la hauteur du lit expansée pour 25 g est de 5 cm. On entend par zone active, la zone dans laquelle les espèces issues de la post-décharge possèdent une réactivité chimique et sont donc à même de conduire au dépôt. Dans cette zone, il y a vraisemblablement un gradient de réactivité allant des valeurs les plus importantes au niveau du distributeur jusqu'à ce que le milieu soit non réactif à partir d'une certaine élévation par rapport au distributeur. Autant nous pouvons avoir une idée de la hauteur du lit fluidisé, autant il est difficile de se prononcer quant à celle de la zone active de dépôt, si ce n'est de dire qu'elle commence au niveau du distributeur pour s'arrêter quand il n'y a plus d'espèces actives de la post-décharge. Emettons l'hypothèse que ce rapport est optimal pour 51 g, ce qui est visiblement le cas, puisque l'angle de contact est alors nul. Si on diminue la hauteur du lit par rapport à ce cas (comme à 25 g), la partie supérieure de la zone active ne sert plus à traiter les poudres et il en ressort que la quantité de matière déposée est moindre par rapport au cas de référence (51 g). Si en revanche, on augmente la hauteur du lit au delà de celle du cas de référence, la zone active est entièrement efficace du point de vue de sa capacité à déposer sur les poudres mais comme elle voit davantage de poudres, son efficacité globale pour un temps donné est plus faible. Il faut donc attendre que les poudres aient circulé suffisamment longtemps dans cette zone pour atteindre une couverture correcte. Cette circulation a lieu par le brassage induit par la fluidisation.

V. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons tout d'abord étudié la fluidisation des poudres de PE sous pression réduite. Il est apparu qu'une fluidisation convenable pouvait être atteinte sous 10Torr et avec un débit d'azote dans le lit de 1000sccm (soit un rapport U/U_{mf} de 17), conditions favorables à l'existence d'une post-décharge d'azote dans le lit. Dans ces conditions, l'élutriation est d'environ 10% du lit pour 3h de traitement. Le traitement en post-décharge d'azote rend les poudres de PE électrostatiques, ce qui pourrait expliquer la hausse d'environ 130 μ m du diamètre de Sauter final, les plus fines restant collées sur les parois de la colonne et de l'aspirateur.

Concernant le traitement de surface, nous avons obtenu une amélioration nette de la mouillabilité à l'alcool benzylique au bout de 3h et avec 1000sccm d'azote. L'amélioration a été plus modérée pour l'éthylène glycol qui est un liquide polaire. Lors du traitement à l'azote, nous avons fonctionnalisé les surfaces des poudres par des liaisons polaires (probablement amines, imines, nitriles et amides), mais il semblerait que le contrôle de la mouillabilité soit plus en rapport avec la quantité d'oxygène greffé à la surface.

Les mesures XPS du rapport N/C sont en bonne adéquation avec les résultats de mouillabilité.

Quant à la mouillabilité à l'eau, elle n'a été améliorée qu'en ajoutant 1% volumique d'O₂ à la décharge de N₂.

Concernant le dépôt de silice, nous avons étudié l'influence du débit d'oxygène, du débit de silane, la durée du dépôt et la masse de poudres traitées sur la mouillabilité des poudres, la composition chimique et la morphologie du dépôt. Le caractère hydrophile des poudres augmente nettement avec les débits d'oxygène et de silane, ainsi qu'avec la durée des dépôts.

Une très bonne mouillabilité à l'eau a été obtenue pour 3 sccm d'oxygène et 4 sccm de SiH₄ pour 2h de dépôt et 51g de poudres (essai S5).

La composition chimique du dépôt ne varie pas sensiblement avec le débit d'oxygène. Elle reste proche de celle de la silice stœchiométrique. Par contre, il est apparu que le dépôt a lieu sous forme de nodules de plusieurs dizaines de nm et que le taux de couverture de la surface des poudres par ces nodules tend à augmenter avec les débits d'O₂ et de SiH₄, ainsi qu'avec la durée des dépôts. C'est l'augmentation de ce taux de couverture qui probablement à l'origine de l'amélioration de la mouillabilité.

La tenue mécanique du dépôt semble convenable, puisqu'après 10 jours de stockage, l'angle de contact à l'eau reste inférieur à 60°. Le vieillissement observé provient sans doute d'une contamination par les impuretés organiques de l'air ambiant.

L'ensemble des résultats obtenus tendrait à montrer que les nodules observées sont plutôt issus de phénomènes de nucléation /croissance sur la surface des poudres et/ou en phase gaz.

L'étude sur l'influence de la masse nous a conduit à introduire la notion de zone active de traitement dans le lit fluidisé. Ce concept implique que pour des conditions opératoires données, il existe une masse de lit optimale pour l'obtention d'une bonne mouillabilité. Une masse de poudres plus faible ou plus forte, conduit à une dégradation des propriétés de mouillabilité.

VI. Référence

Abbasian .A, Ghaffarian .S.R, Mohammadi .N, Fallahi .D, The contact angle of thin-uncured epoxy films: thickness effect, *Colloid Surf. A:Physicochem. Eng. Aspects*, 236, 133–140(2004).

Arpagaus C., Rossi A., Rudolf von Rohr Ph., «Short-time plasma surface modification of HDPE powder in a Plasma Downer Reactor - process, wettability improvement and ageing effects», *Applied Surface Science.*, 252, 1581-1595 (2005a).

Arpagaus C., Von Rohr PR., Rossi A., «Short-time plasma surface modification of polymer powders in a down flowing tube reactor», *Surface Coatings Technol.*, 200, 525-528 (2005b).

Arpagaus C., Rossi A ., Von Rohr PR, «Short-time plasma surface modification of HDPE powder in a Plasma Downer Reactor – process, wettability improvement and ageing effects», *Appl. Surf. Sci.*, 252, 1581-1595 (2005c).

Ataeefard M., Moradian S., Mirabedini M., Ebrahimi M., Asiaban S., « Surface Properties of Low Density Polyethylene upon Low-Temperature Plasma Treatment with Various Gases» *Plasma Chem Plasma Process* 28, 377–390(2008).

Behnisch J., Hollander A., Zimmermann H., «Surface modification of polyethylene by remote dc discharge plasma treatment» *J. Appl. Polym. Sci.* 49, 117(1993)

Bretagnol F., Tatoulian M., Arefi-Khonsari F., Lorang G., Amouroux J., «Surface modification of polyethylene powders by nitrogen and ammonia low pressure plasma in a fluidized bed reactor», *Reactive & Functional Polymers.*, 61, 221–232 (2004).

Clouet F., Shi M.K., Prat R., Holl Y., Marie P., Leonard D., De Puydt Y., Bertrand P., Dewez J.L., Doren A., «Multitechnique study of hexatriacontane surfaces modified by argon and oxygen RF plasmas: effect of treatment time and functionalization, and comparison with HDPE», *J. Adhes. Sci. Technol.*, 8, 329-361 (1994).

Davidson J.F., Harrison D., *Fluidized particles*, Cambridge University Press (1963)

Desseaux O., Mutel B., and Szurminsky D., *Eur. Patent n° 0343038* (1989)

Dollet A., « Etude du fonctionnement d'un réacteur de dépôt de nitrure de silicium assisté par un plasma : Analyse et modélisation numérique» *Doctorat Génie des procédés plasma, Université de Paul Sabatier* (1993)

- Foerch R., McIntyre NS., Sodhi NS., «Nitrogen plasma treatment of polyethylene and polystyrene in a remote plasma reactor» *J. Appl. Polym. Sci.* 40, 1903(1990)
- Gulmine J.V., Janissek P.R., Heise H.M., Akcelrud L., «Polyethylene characterization by FTIR» *Polymer Testing*, Volume 21, Number 5, pp. 557-563(7) 2002.
- Giese .R.F, Wu .W, van Oss .C.J, Surface and electrokinetic properties of clays and other mineral particles, untreated and treated with organic or inorganic cations, *J. Disper. Sci. Technol.* 17, 527–547(1996).
- Inagaki N., Tasaka S., Ishii K., «Surface modification of polyethylene and magnetite powders by combination of fluidization and plasma polymerization», *J. Appl. Polym. Sci.*, 48, 1433-1440 (1993).
- Jurewicz J., Proulx P. and Boulos M., The plasma spouted bed reactor, *Proc. of 7th Int. Symp. On Plasma Chem.*, Eindhoven, (1985).
- Leroy J.B., Fatah N., Mutel B., Grimblot J., «Treatment of a Polyethylene Powder Using a Remote Nitrogen Plasma Reactor Coupled with a Fluidized Bed: Influence on Wettability and Flowability », *Plasmas and polymers.*, 8, 13-29 (2003).
- Llop M. F., Madrid F., Arnaldos J., Casal J., «Fluidization at vacuum conditions», *Chemical Engineering Science*, (1996).
- Murata Y., Aradachi T., *Journal of electrostatics*, 51-52, 97-104 (2001).
- Nguyen V.S., Burton S. and Pan P., *J. Electrochem. Soc.*, 131 (10) 2348 (1984)
- Occhiello E., Morra M., Morini G., Garbassi F., Humphrey P., «Oxygen-plasma-treated polypropylene interfaces with air, water, and epoxy resins: Part I. Air and water», *Journal of Applied Polymer Science.*, 42, 551-559 (1991).
- Pashley .R.M, Kitchner .J.A, Surface forces in adsorbed multilayers of water on quartz, *J. Colloid Interf. Sci.* 71, 491–500(1979).
- Rogers T. and Morin T.J., « Slip flow in fixed and fluidized bed plasma reactors » *Plasma Chemistry and Plasma Processing.*, 11, 203-228 (1991).
- Ross G G., Chassé M and Bolduc M., « Effect of ageing on wettability of quartz surfaces modified by Ar implantation » *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 36 1001–1008(2003).
- Sanchis .M.R, Blanes .V, Blanes .M, Garcia .D, Balart .R, *Eur Polym J*, 42, 1558 (2006)
- Telingen J.G.A., Gerritsen H.F., Hoffman A.S., Efijen J., *J Appl Polym Sci*, 57, 696 (1995)

Vivien C., Wartelle C., Mutel B., Grimblot J., «Surface property modification of a polyethylene powder by coupling fluidized bed and far cold remote nitrogen plasma technologies», *Surf. Interface Anal.*, 34, 575–579 (2002).

Wen Y. C., Yu Y. H., «A Generalized Method for predicting the minimum Fluidization Velocity», *J. AICHE.*, 12, 610-612 (1966).

***CONCLUSION GENERALE
ET PERSPECTIVES***

CONCLUSION GENERALE

Cette thèse a porté sur le traitement de poudres en lit fluidisé sous assistance d'une post-décharge. Comme annoncé dans l'introduction générale de ce travail, cette thèse avait un double objectif. Tout d'abord, le premier objectif avait un caractère purement pratique et portait sur la modification des propriétés de surface d'une poudre de polyéthylène et notamment de sa mouillabilité. Mais aussi, s'agissant des premiers travaux dans cette thématique menés à Toulouse, le second objectif était plus général et visait à étudier l'intérêt d'un tel procédé ainsi que sa faisabilité.

Du point de vue du premier objectif, nous avons largement rempli notre contrat. Pour atteindre celui-ci, notre travail a comporté deux phases distinctes, chacune visant à modifier la mouillabilité des poudres mais de manière différente. La première phase de cette thèse a concerné la fonctionnalisation de surface des poudres. Lors de la seconde, c'est au travers d'un dépôt obtenu à partir de silane que nous voulions réaliser cette modification. Outre la différence d'approche, ces deux phases se différencient par le passage d'un distributeur épais en polypropylène poreux à un distributeur innovant par rapport à l'état de l'art, ainsi que par l'ajout volontaire d'oxygène lors des dépôts à partir de silane. Ces modifications du procédé ont eu pour but de maximiser la quantité d'espèces actives au niveau du lit fluidisé.

Concernant la première phase, i. e. le traitement par greffage des poudres en post-décharge d'azote pur, le bilan est assez mitigé car même si en XPS, nous avons bien observé la présence d'atomes d'azote et d'oxygène en surface, éléments qui ne sont pas présents sur la poudre brute, les poudres sont restées hydrophobes. Cependant, les mouillabilités vis à vis de liquides moins polaires que l'eau, l'éthylène glycol et l'alcool benzylique ont quant à elles été améliorées. En fait, pour modifier la mouillabilité à l'eau, il nous a fallu ajouter de l'oxygène à la décharge.

Les résultats de la seconde phase de ce travail ont été plus probants, non seulement concernant le premier objectif de cette thèse, mais aussi par rapport au second. En jouant sur les paramètres opératoires, nous sommes arrivés à faire varier l'angle de contact à l'eau de nos poudres jusqu'à des valeurs très proches de zéro, c'est à dire jusqu'à une mouillabilité quasi-parfaite. En étudiant les évolutions de la mouillabilité et en prenant en compte différents résultats de caractérisation des poudres traitées (MEB, EDX, cartographies EDX, ATR-

FTIR), nous avons pu montrer que le matériau déposé est proche de la silice dans les conditions de notre étude. Les variations de la mouillabilité naissent en fait d'évolutions du taux de couverture des poudres par le dépôt. D'après la morphologie des dépôts vue au MEB, nous pensons que nous avons affaire à une croissance du dépôt par des processus de germination de nucléi puis de croissance à la surface des poudres et/ou dans la phase gaz. Il n'est pas impossible également que la qualité de l'adhésion des dépôts en fonction des conditions expérimentales jouent un rôle sur la mouillabilité. Quoiqu'il en soit, nous avons pu observer qu'à l'instar de la silice normalement très hydrophile, nos poudres y compris les mieux traitées subissent un vieillissement non négligeable mais même après celui-ci, l'angle de contact à l'eau reste assez bon : autour de 60°.

Notre étude se distingue de la majorité des travaux de la littérature sur le traitement de poudres assisté par plasma froid par une volonté marquée de prendre en compte les aspects "plasma" du procédé. Ainsi, des mesures d'émission optique nous ont permis d'optimiser les conditions opératoires du procédé, nous conduisant sur la voie du changement de distributeurs de fluidisation et sur celle d'un ajout d'un faible taux d'oxygène à la décharge. Ces mêmes mesures d'émission nous ont également permis d'accéder à une meilleure compréhension du type de décharge parvenant au lit fluidisé ainsi qu'à la mise en valeur du phénomène de désorption d'espèces oxygénées depuis les parois du réacteur, cette désorption jouant un rôle inattendu mais majeur dans la phase 1 de cette thèse.

Cette étude a été assez proche de quelques travaux de la littérature sur le traitement de poudre de polyéthylène soit en plasma soit en post-décharge d'azote. Elle s'en différencie par une masse de poudre traitée substantiellement plus importante avec un rapport hauteur du lit fixe sur le diamètre de la colonne égal à 1. Nous sommes les premiers à démontrer la faisabilité de dépôts à partir de silane sur des poudres par une post-décharge d'azote enrichi d'un faible flux d'oxygène, et ce sur des quantités de poudres bien plus fortes que dans la plupart des études référencées dans la littérature. En cela, nous avons répondu de manière forte sur la faisabilité et l'intérêt de notre procédé pour modifier la surface de poudres thermosensibles.

PERSPECTIVES

Installation :

La première suggestion concerne l'installation. Au cours de ce travail, nous nous sommes aperçus que la post-décharge lointaine grave les parties en PVC de notre installation. Afin d'éviter ce phénomène, nous avons introduit un entonnoir en verre dans le pied de colonne. Malgré cette démarche, le phénomène de gravure persistait à cause de la présence d'une partie en PVC non couverte, Il faudrait donc y remédier en pensant à fabriquer un nouveau pied de colonne en considérant ces contraintes.

De plus, la post-décharge est en contact aussi avec le dispositif qui distribue le silane au niveau de la bride basse de la colonne de fluidisation qui est en polyéthylène. Ce dispositif devrait être constitué d'un autre matériau tel que le verre.

Fonctionnalisation des poudres :

Dans cette partie, le distributeur en polypropylène nous a posé de beaucoup problèmes et afin de s'en affranchir, il aurait été intéressant d'utiliser le nouveau distributeur D pour optimiser la concentration des espèces actives et éviter l'évolution de la perte de charge. Bien sûr, il faudrait se mettre dans les conditions optimales de post-décharge en changeant d'emplacement le surfatron et la puissance fournie par le générateur.

Nous avons vu qu'introduire 1% en volume d'oxygène dans la décharge a conduit à une amélioration de la mouillabilité à l'eau. Une étude avec le distributeur D pour différents taux d'oxygène pourrait nous conduire à des résultats intéressants qui pourraient être mis en comparaison avec ceux obtenus avec un dépôt.

Il serait également intéressant d'étudier les modifications de la charge électrique de surface des poudres qui se déroulent dans cette étape. Afin d'une part de mieux comprendre ce phénomène et éventuellement le mettre à profit comme traitement de conditionnement.

Dépôt de silice :

Une perspective à cette étude serait de traiter davantage de poudres et dans ce but, l'étude pourrait être élargie à d'autres gammes de débit d'oxygène, de débit de silane et de durée de dépôt. Il sera particulièrement intéressant de déterminer l'évolution de la hauteur active du lit en fonction des conditions opératoires.

Il y aurait aussi un intérêt à changer de nature de poudre pour mieux comprendre l'influence de la nature des particules sur les caractéristiques du dépôt et donc les mécanismes mis en jeu.

Nous pourrions dans le même ordre d'idée envisager des expériences visant à confirmer le modèle de croissance de la "couche" d'oxyde silicium par germination croissance ainsi qu'à déterminer si ces processus ont lieu en surface ou en volume. Des travaux complémentaires doivent être menés afin de comprendre ces phénomènes. Par exemple, une expérience possible serait de réaliser un essai sans poudre dans les conditions étudiées ici en présence de silane, plasma allumé, pour voir si de la nucléation homogène a lieu.

L'ensemble des données expérimentales recueillies lors de ce travail, de la fluidisation à pression réduite jusqu'au dépôt à partir de silane des poudres de polyéthylène pourrait être modélisé sur la base des compétences du LGC pour la fluidisation et du LAPLACE pour les plasmas et aider ainsi dans la compréhension des phénomènes mis en jeu.

Enfin, l'un des objectifs des publications à venir issues de nos travaux de faire connaître notre savoir faire nouvellement acquis, pour trouver une ou des applications industrielles à ce procédé innovant.

Annexe 1 : Perte de charge du distributeur en polypropylène

1. Distributeur neuf

U (cm/s)	ΔP (Torr)
0,78	1,25
0,70	1,15
0,62	1,05
0,54	0,95
0,47	0,85
0,39	0,75
0,31	0,6
0,23	0,5
0,15	0,3
0,08	0,2
0,04	0,10
0,00	0,00

2. Distributeur usagé (24 h après un traitement)

U (cm/s)	ΔP (Torr)
0,78	7,75
0,70	7,10
0,62	6,45
0,54	5,70
0,47	5,05
0,39	4,30
0,31	3,60
0,23	2,80
0,15	1,80
0,08	1,00
0,04	0,60
0,00	0,00

