



# THÈSE

En vue de l'obtention du

## DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Université Toulouse 3 Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier)

---

**Présentée et soutenue par :**

**Lucie BRES**

**le** vendredi 22 décembre 2017

**Titre :**

Interaction entre un plasma froid à la pression atmosphérique et des surfaces thermoplastiques industrielles : application à l'activation de surface

---

**École doctorale et discipline ou spécialité :**

ED GEET : Ingénierie des PLASMAS

**Unité de recherche :**

UMR 5213 - Laboratoire LAPLACE

**Directeur/trice(s) de Thèse :**

Nicolas GHERARDI

Bertrand RIVES

**Jury :**

Aline BARBERA	Ingénieur, Airbus Helicopters	Examinatrice
Patrick CHOQUET	DR, LIST (Luxembourg)	Rapporteur
Nicolas GHERARDI	DR CNRS, LAPLACE (Toulouse)	Directeur de thèse
Françoise MASSINES	DR CNRS, PROMES (Perpignan)	Rapporteuse
Nicolas NAUDE	MC, Université Paul Sabatier (Toulouse)	Invité
Bertrand RIVES	R&T Docteur Manager, IRT Saint-Exupéry/STELIA	Co-directeur de thèse
Thierry SINDZINGRE	Docteur, AcXys Technologies	Invité
Philippe TEULET	PR, Université Paul Sabatier	Examineur



*📖 La vie est comme un livre. Il faut tourner les pages pour avancer,  
et parfois se résoudre à finir un chapitre que l'on a adoré. 📖*

*Devise Shaddock.*

Si la vie était un livre, probablement que le chapitre consacré à ce doctorat aurait été le plus stimulant et le plus enrichissant de toute l'œuvre. Cela grâce aux nombreuses personnes que j'ai eu le plaisir de rencontrer et avec qui j'ai eu la chance de travailler. Elles méritent donc que je leur consacre la première page de ce manuscrit afin de leur témoigner toute ma reconnaissance.

Tout d'abord, je souhaite remercier les membres du jury :

- ☞ Les rapporteurs Françoise Massines et Patrick Choquet pour avoir accepté de juger ce travail malgré les emplois du temps de fin d'année chargés.
- ☞ Merci également au président de ce jury, Philippe Teulet pour avoir rigoureusement tenu le jury durant les discussions.
- ☞ Cette thèse n'aurait pas pu exister sans l'apport d'Airbus Helicopters. Je remercie donc Aline Barbera, examinatrice de ce travail, mais également Claire Coppel et Jean-Marc Berthier, qui ont d'une certaine manière étaient les initiateurs de ma carrière professionnelle dans l'aéronautique.
- ☞ Merci à Thierry Sindzingre pour son accessibilité et sa disponibilité tout au long de ce travail. Je souhaite à AcXys Technologie et toute son équipe un franc succès.
- ☞ Enfin, ma profonde reconnaissance revient à trois personnes clés dans la réalisation de ce travail : mon directeur de thèse Nicolas Gherardi, mon co-directeur de thèse Bertrand Rives et enfin Nicolas Naudé, à qui le choix n'a pas été laissé de jouer le rôle d'encadrant (et par la même, de me supporter) durant plus d'une année. J'ai été très chanceuse de vous avoir tous les trois. Contre vents et marées vous avez gardé votre bonne humeur et cette super entente que j'ai tant apprécié. Votre gentillesse et votre disponibilité ont fait de ces trois années une expérience formidable.

Je remercie l'institut de Recherche Technologique Saint-Exupéry (au travers du projet SURFINNOV) ainsi que la laboratoire Laplace (au sein de l'équipe Matériaux et Procédés Plasmas) pour m'avoir accueilli et m'avoir permis de mener cette thèse dans les meilleures conditions.

Mes remerciements vont également à Charbel Roukoss et toute l'équipe de Tescan Analytics ainsi que Maëlienn Aufray du Cirimat PhyPol pour leur disponibilité et leur aide dans l'interprétation des résultats.

Je pense fort à mes collègues de galère, qu'ils viennent du Laplace ou de l'IRT, qu'ils soient déjà partis vers de nouvelles aventures ou encore à la tâche. La liste est longue mais je ne peux pas ne pas les citer : Morgane L, Jacopo P, Xavier G, Mathias R, Rémi B, Clémence T, Francesco G, Adriana S, Marvine S, Xi L, Marie L, Marion B, Samuel L, Pierre R, Léonard S et le meilleur pour la fin, Inès M. Je suis ravie d'avoir croisé ton chemin et te souhaite le meilleur pour la suite.

Je remercie de tout mon cœur ma famille et mes amis, pas parce qu'ils me voient comme un OVNI qui a fait 8 années d'étude après le BAC, non..., mais parce qu'ils sont restés curieux et ont continué à m'écouter (en plissant les yeux et en se grattant la tête quand même car ça aide à mieux comprendre). Mention particulière à ceux qui sont venus me voir à 3 jours de Noël : mamie Soso la meilleure des grand-mères, mon oncle et ma tante Gérard et Maryse, mon trio de cœur : Delp', Marie et Guilhem. A tous, votre présence a rendu ce moment inoubliable et je vous en serais toujours reconnaissante.

Papa, Maman, merci pour votre soutien, pour cette admiration que je vois dans vos yeux depuis des années. Merci pour tellement de choses que je pourrais encore gratter pas mal de feuilles blanches. Raphaël, malgré la trop longue époque de la jupe provençale, tu as relu de toi-même des parties de ce manuscrit. Merci pour cet intérêt. Je suis très fière de mon petit frère.

Et enfin, la cerise sur le pompon, la troisième patte cassée du lapin (ou était-ce le canard ?), mon Dino. Merci pour tous ces fous rires qui m'ont permis de changer d'air tout en restant affalée sur le canapé. Merci pour avoir toujours été à mes côtés. Une nouvelle page s'ouvre et j'ai hâte d'en écrire l'histoire.





## **SOMMAIRE**

---

---



---

<b>INTRODUCTION GENERALE.....</b>	<b>7</b>
<b>CHAPITRE I. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE.....</b>	<b>11</b>
<b>I.1 NOTIONS INTRODUCTIVES .....</b>	<b>11</b>
I.1.1 Les technologies de surface dans l'industrie .....	11
I.1.1.A Aperçu des différentes familles de technologies de surface.....	11
I.1.1.A.a Les traitements chimiques .....	12
I.1.1.A.b Les traitements mécaniques.....	12
I.1.1.A.c Les traitements physico-chimiques.....	13
I.1.1.A.d Les revêtements.....	13
I.1.1.B Comparatif des différentes techniques de préparation de surface par voie sèche utilisées dans l'industrie.....	14
I.1.2 La mouillabilité et ses notions associées.....	16
I.1.2.A Généralités sur les phénomènes de mouillage .....	16
I.1.2.B Energie libre de surface et modèles de mouillabilité .....	17
I.1.2.C Influence de la topographie de surface sur la mouillabilité.....	20
I.1.2.C.a Modèle de Wenzel.....	20
I.1.2.C.b Modèle de Cassie et Baxter.....	21
I.1.2.C.c Hystérèse du mouillage .....	21
I.1.3 Adhésion et adhérence.....	22
I.1.3.A Notions d'adhésion, d'adhérence et d'interphase dans le cas d'un revêtement.....	22
I.1.3.B Les théories de l'adhésion .....	23
I.1.3.B.a Théorie de l'ancrage mécanique.....	23
I.1.3.B.b Théorie de la diffusion .....	23
I.1.3.B.c Théorie des couches de faible cohésion.....	24
I.1.3.B.d Théorie chimique .....	24
I.1.3.B.e Théorie thermodynamique .....	24
I.1.3.C Phénomènes de surface et interactions moléculaires .....	24
I.1.4 Généralité sur le plasma.....	25
I.1.4.A Grandeurs caractéristiques.....	26
I.1.4.A.a Densités caractéristiques.....	26
I.1.4.A.b Température électronique .....	27
I.1.4.B Génération d'un plasma froid.....	28
<b>I.2 APPLICATIONS INDUSTRIELLES DE L'ACTIVATION DE SURFACE PAR PLASMA ATMOSPHERIQUE</b>	<b>29</b>
I.2.1 Enjeux des plasmas froids à la pression atmosphérique pour l'activation de surface des matériaux polymères.....	29
I.2.2 Phénomènes induits lors d'une activation de surface de thermoplastiques par plasma atmosphérique .....	30
I.2.2.A Interactions plasma/surface .....	31
I.2.2.B Influence du gaz de traitement.....	32

---

I.2.2.C Vieillessement des effets du plasma sur polymères.....	33
I.2.2.D Caractérisation de l'activation de surface .....	34
I.2.3 Exemples de procédés industriels de plasma à la pression atmosphérique .....	35
I.2.3.A Procédés pour des pièces en 2D.....	36
I.2.3.B Procédés pour des pièces en 3D.....	37
I.2.3.C Tableau récapitulatif des acteurs de la technologie plasma à la pression atmosphérique .....	40
<b>I.3 CONCLUSIONS.....</b>	<b>42</b>
<b><u>CHAPITRE II. DISPOSITIF EXPERIMENTAL, METHODES D'ANALYSE ET</u></b>	
<b><u>MATERIAUX DE L'ETUDE .....</u></b>	<b>45</b>
<b>II.1 MONTAGE UL-SCAN .....</b>	<b>45</b>
II.1.1 Description générale.....	45
II.1.1.A Partie électrique.....	46
II.1.1.B Lignes de gaz.....	46
II.1.2 Synthèse des paramètres opératoires .....	47
II.1.3 Caractérisation de la décharge et de la post-décharge .....	48
II.1.3.A Diagnostics électriques.....	48
II.1.3.B Spectroscopie d'émission optique.....	50
II.1.3.C Photographies et analyses des images.....	51
<b>II.2 MATERIAUX DE L'ETUDE ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION DE SURFACE ET D'INTERFACE</b>	<b>53</b>
II.2.1 Matériaux de l'étude.....	53
II.2.1.A Substrats composites .....	53
II.2.1.A.a <i>Caractérisation de la reproductibilité du nettoyage</i> .....	54
II.2.1.A.b <i>Conditions de stockage</i> .....	55
II.2.1.A.c <i>Conditions de vieillissement contrôlées après activation plasma</i> .....	56
II.2.1.B Revêtement.....	57
II.2.1.B.a <i>Nature du revêtement</i> .....	57
II.2.1.B.b <i>Conditions de stockage</i> .....	57
II.2.1.B.c <i>Conditions de vieillissement hydrique contrôlées</i> .....	58
II.2.2 Caractérisation de la surface.....	58
II.2.2.A Mouillabilité et énergies de surface.....	58
II.2.2.A.a <i>Modèles pour les énergies de surface</i> .....	59
II.2.2.A.b <i>Moyen de paillasse Digidrop</i> .....	60
II.2.2.A.c <i>Appareil industriel Mobile Surface Analyzer (MSA)</i> .....	61
II.2.2.B Spectroscopie de Photoélectron X.....	62
II.2.2.C Microscopie à Force Atomique .....	64
II.2.2.D Mesure de température de surface.....	66
II.2.3 Caractérisation de la tenue de l'interface .....	68
II.2.3.A Quadrillage à la griffe .....	68

II.2.3.B Flexion trois points.....	69
II.2.3.B.a Principe de l'essai.....	70
II.2.3.B.b Préparation des échantillons .....	70
<b><u>CHAPITRE III. CARACTERISATION DU PROCEDE DE TORCHE PLASMA FROID POUR L'ACTIVATION DE SURFACE.....</u></b>	<b>71</b>
<b>III.1 DIAGNOSTICS DE LA PHASE PLASMA.....</b>	<b>71</b>
III.1.1 Diagnostic électrique de la décharge .....	71
III.1.1.A Signature électrique des décharges obtenues dans l'air et dans l'azote.....	71
III.1.1.B Analyse de l'évolution des caractéristiques électriques de la décharge.....	73
III.1.1.B.a Détermination de la résistance équivalente de la décharge.....	73
III.1.1.B.b Origine des fluctuations de l'arc électrique.....	75
III.1.2 Spectroscopie d'émission optique (OES) .....	77
III.1.2.A Signature optique des post-décharges.....	77
III.1.2.B Etude de la post-décharge .....	78
III.1.2.B.a Etude des spectres en fonction de la position dans la post-décharge d'azote .....	79
III.1.2.B.b Etudes des spectres en fonction du flux d'azote.....	81
III.1.2.C Synthèse sur le diagnostic de la post-décharge .....	82
<b>III.2 CARACTERISATION DU PROCEDE INDUSTRIEL.....</b>	<b>83</b>
III.2.1 Puissance de la décharge et rendement de l'alimentation.....	83
III.2.2 Effet de l'usure de l'électrode sur le comportement de l'arc .....	85
III.2.3 Dimensions de la post-décharge.....	86
<b>III.3 SYNTHESE.....</b>	<b>88</b>
<b><u>CHAPITRE IV. CONTRIBUTION A LA COMPREHENSION DES INTERACTIONS PLASMA/SURFACE.....</u></b>	<b>91</b>
<b>IV.1 MODIFICATIONS DES PROPRIETES DE MOUILLAGE.....</b>	<b>91</b>
IV.1.1 Analyses préliminaires .....	91
IV.1.1.A Propriétés à l'état initial .....	91
IV.1.1.B Etude paramétrique sous plasma d'air .....	92
IV.1.2 Influence du gaz de traitement sur la mouillabilité .....	94
IV.1.2.A Caractérisation par la méthode des angles de goutte .....	95
IV.1.2.B Energie de surface en fonction des modèles de mouillabilité .....	96
IV.1.2.C Approche acido-basique .....	97
<b>IV.2 MODIFICATIONS CHIMIQUES INDUITES EN SURFACE .....</b>	<b>99</b>
IV.2.1 Fonctionnalisation de surface.....	99
IV.2.1.A Spectres généraux .....	99
IV.2.1.B Influence d'une activation plasma sur la composition chimique de surface.....	100
IV.2.1.C Mécanismes d'oxydation et greffage de groupes polaires .....	101

IV.2.2 Limitation de l'action de la post-décharge dans un environnement non contrôlé	105
<b>IV.3 MORPHOLOGIES DES SURFACES ACTIVEES .....</b>	<b>106</b>
IV.3.1 Analyses préliminaires .....	106
IV.3.1.A Influence du gaz de traitement.....	106
IV.3.1.B Couche de faible cohésion ou texturation de surface .....	107
IV.3.2 Influence de la puissance sur les paramètres de rugosité.....	110
IV.3.3 Relation entre topographie et mouillabilité sous plasma d'azote.....	111
IV.3.3.A Gravure chimique de la surface sous azote.....	111
IV.3.3.B Leviers d'action pour l'amélioration de l'hydrophilicité de surface .....	113
<b>IV.4 VIEILLISSEMENT DE L'ACTIVATION.....</b>	<b>115</b>
IV.4.1 Influence des conditions de stockage .....	115
IV.4.2 Mécanismes de vieillissement des surfaces polymères activées.....	117
<b>IV.5 SYNTHESE .....</b>	<b>118</b>
<b><u>CHAPITRE V. LA DOSE PLASMA : ENJEUX ET PROBLEMATIQUES.....</u></b>	<b><u>119</u></b>
<b>V.1 DONNEES BIBLIOGRAPHIQUES SUR LA NOTION DE DOSE .....</b>	<b>119</b>
<b>V.2 CONTEXTE DE NOTRE ETUDE ET PROBLEMATIQUES ASSOCIEES .....</b>	<b>121</b>
<b>V.3 QUANTIFICATION DE L'APPORT ENERGETIQUE DE L'UL-SCAN PAR LA NOTION DE DOSE PLASMA.</b> <b>.....</b>	<b>124</b>
V.3.1 Caractérisation de la surface activée .....	124
V.3.2 Prise en compte du recouvrement.....	126
V.3.3 La dose plasma pour l'équipement UL-SCAN.....	127
<b>V.4 SYNTHESE ET DISCUSSIONS.....</b>	<b>128</b>
<b><u>CHAPITRE VI. APPROCHE INDUSTRIELLE : APPLICATION A L'AMELIORATION</u></b> <b><u>DE L'ADHERENCE.....</u></b>	<b><u>131</u></b>
<b>VI.1 CARACTERISATION DE L'AMELIORATION DE L'ADHERENCE.....</b>	<b>131</b>
VI.1.1 Résultats d'essais d'adhérence par quadrillage à la griffe .....	131
VI.1.1.A Caractérisation à l'état initial sans vieillissement.....	132
VI.1.1.B Caractérisation après vieillissement.....	133
VI.1.2 Résultats d'essais d'adhérence par flexion trois points avec raidisseur .....	134
VI.1.2.A Observations générales.....	135
VI.1.2.B Comportement en fonction de la nature du gaz utilisé.....	137
VI.1.2.B.a Validation des éprouvettes de travail.....	137
VI.1.2.B.b Adhérence à l'interface composite/revêtement.....	138
<b>VI.2 DISCUSSIONS .....</b>	<b>139</b>
VI.2.1 L'activation de surface à l'origine des phénomènes d'adhésion.....	140
VI.2.1.A Cas de l'activation sous air .....	140

VI.2.1.B Cas de l'activation sous azote.....	142
VI.2.2 La dose plasma dans le cas de l'air et de l'azote .....	143
VI.2.3 Considérations industrielles.....	146
<b>VI.3 SYNTHÈSE .....</b>	<b>148</b>
<b><u>CONCLUSION GÉNÉRALE.....</u></b>	<b><u>151</u></b>
<b><u>ANNEXES .....</u></b>	<b><u>155</u></b>
<b><u>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....</u></b>	<b><u>157</u></b>

---



## **INTRODUCTION GENERALE**

---

---

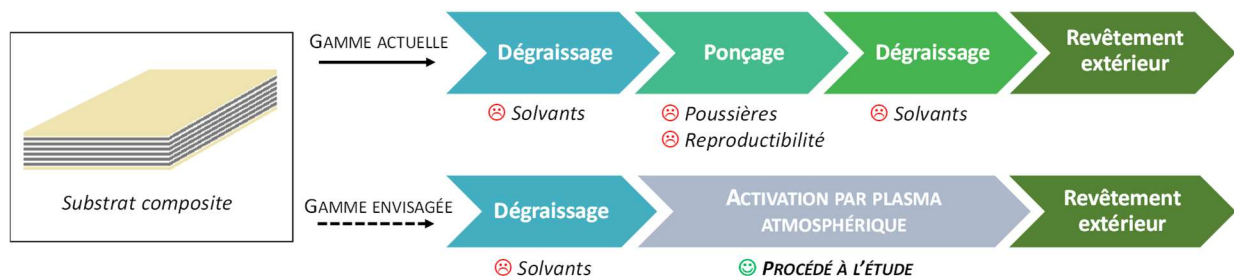


## INTRODUCTION GENERALE

Ce travail s'inscrit dans le cadre d'un projet ANR porté par l'Institut de Recherche Technologique (IRT) Saint-Exupéry et nommé SURFINNOV. Il regroupe différents acteurs des industries aéronautique et spatiale (fabricants et équipementiers) ainsi que des laboratoires Toulousains. La société Airbus Helicopters est un des membres de ce projet et occupe la position de client final pour ce travail de thèse. C'est la raison pour laquelle nous avons délimité, en concertation avec eux, notre champ d'étude.

Les matériaux polymères, et plus précisément les composites à matrices thermoplastiques hautes performances, ont envahi les différents secteurs tels que l'aéronautique, l'automobile ou le spatial. En raison de leurs performances mécaniques élevées couplées à une bonne inertie chimique, ils ont le potentiel de remplacer certains matériaux métalliques comme l'aluminium dans les structures d'avions ou d'hélicoptères. Néanmoins, il est souvent difficile de revêtir un revêtement sur de tels supports sans préparer préalablement leurs surfaces. Les raisons sont multiples et traduisent toutes une faible capacité à créer des liaisons lors de la mise en contact avec un revêtement : réactivité chimique réduite, présence de contaminants (principalement issus des étapes de fabrication) ou encore la formation de couche superficielle de faible cohésion.

Il est donc indispensable d'avoir recours à des préparations de surface si l'on souhaite améliorer l'adhésion des revêtements appliqués sur les polymères. Parmi les nombreuses techniques actuellement déployées en industrie (cf. figure ci-dessous), les voies mécaniques, chimiques et leurs combinaisons sont largement utilisées et maîtrisées. Le ponçage crée une rugosité de surface favorable à une meilleure adhésion tandis que le dégraissage en utilisant des solvants permet un nettoyage des contaminants de surface. Cependant, il s'agit de familles de procédés impactées par les normes environnementales (génération de poussières potentiellement dangereuses pour les opérateurs, toxicité des produits chimiques utilisés en phase liquide) ou qui n'assurent pas une bonne reproductibilité de la modification de surface (procédés manuels).



En remplacement de ces techniques conventionnelles, une nouvelle technologie semble prometteuse, associée à une prise en compte des aspects Qualité, Santé, Sécurité et Environnement (QSSE) : l'activation de surface par plasma à la pression atmosphérique. Cette technologie a le potentiel de répondre à de nombreuses demandes industrielles :

- L'utilisation de la pression atmosphérique rend le procédé facilement intégrable dans une gamme industrielle puisqu'il ne nécessite pas l'utilisation de pompes à vide ;
- Pas de limitations dimensionnelles ;
- Possibilité d'automatisation partielle, ce qui confère au procédé une meilleure répétabilité, une fiabilité et une sécurité accrues ;
- Dans le cas des configurations de plasmas en post-décharge, la taille et la complexité des pièces à traiter ne sont pas des points limitants ;
- Forte capacité d'adaptation aux différentes problématiques et applications (nombreux paramètres opératoires, configurations directes ou indirectes, densité énergétique du milieu,...).

Dans cette étude, nous nous sommes équipés de l'équipement industriel UL-SCAN permettant l'activation de surface par le déplacement d'une torche plasma montée sur un robot 3 axes (linéaires). Il s'agit d'un équipement « clé en main », commercialisé par AcXys Technologies.

S'il est acquis que ces nouvelles techniques de préparations de surface offrent une alternative moins polluante et efficace aux préparations de surface par voie humide, des zones d'ombres subsistent sur les véritables interactions entre les espèces présentes dans le plasma et les surfaces traitées. La présente étude a donc pour objectif de favoriser la compréhension des mécanismes d'interactions entre un plasma froid à la pression atmosphérique et des surfaces composites à matrice thermoplastique PEEK. Pour cela, l'amélioration de l'adhérence d'un revêtement industriel sur ce matériau est étudiée. Les paramètres opératoires tels que la puissance électrique et la distance entre la torche et le substrat nous permettent de mieux comprendre l'influence de chacun sur les modifications de surface induites. De plus, dans une démarche de simplification et de développement du procédé plasma atmosphérique, nous proposons dans cette étude une méthodologie de traitement adapté aux matériaux thermosensibles tels que les polymères et répondant aux exigences industrielles. Celle-ci est basée sur l'utilisation de la notion de dose plasma en tant que « paramètre procédé clé » et contribue ainsi à une meilleure définition de la gamme industrielle.

Pour répondre aux différents objectifs, ce manuscrit est articulé autour de six chapitres :

Le premier chapitre est dédié à la présentation des principes de base relatifs aux notions scientifiques utilisées durant ce travail. De plus, nous définissons les enjeux industriels de la

technologie des plasmas froids en tant que préparation de surface à l'aide d'exemples issus de la littérature scientifique et industrielle.

Le second chapitre décrit l'équipement plasma à la pression atmosphérique ainsi que les matériaux sélectionnés pour cette étude. Nous détaillons également les techniques de caractérisation de la surface et les outils de diagnostic du plasma.

L'objet du troisième chapitre concerne la caractérisation du plasma et de la post-décharge utilisés pour le traitement, au moyen de mesures électriques et optiques (Spectroscopie d'Emission Optique et imagerie).

Le quatrième chapitre se consacre à l'étude des modifications de surface induites par un traitement plasma atmosphérique sur des substrats de type composites à matrice PEEK, renforcés fibres de carbone. Les mesures de mouillabilité via les angles de goutte, les analyses chimiques par Spectroscopie de Photoélectrons X (XPS) et topographiques par Microscope à Force Atomique (AFM) sont autant de techniques de caractérisation qui nous permettent d'identifier les interactions plasma/surface prédominantes selon les conditions opératoires et le gaz de traitement. Un dernier paragraphe concerne l'évolution de l'activation dans le temps sous différentes conditions de stockage des échantillons.

Le cinquième chapitre développe l'approche mise en place dans cette étude qui vise à définir une notion de dose plasma dans le cas particulier de notre équipement. Après avoir présenté des cas issus de la littérature et défini les problématiques auxquelles nous tentons de répondre, nous détaillons dans ce chapitre la méthodologie de calcul de la dose plasma sur l'UL-SCAN.

Enfin, le dernier chapitre mettra en application la dose plasma avec des résultats d'adhérence entre les substrats composites et un revêtement industriel de type polyuréthane. Ainsi, cela permettra d'une part, de faire le lien entre les modifications de surface (chapitre IV) et les modifications de l'adhérence, et d'autre part, de discuter de la pertinence de l'approche « dose plasma » introduite au chapitre V.

---

**CHAPITRE I**  
**ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE**

---

---





## CHAPITRE I. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

L'objectif de ce chapitre est d'introduire les notions générales nécessaires pour appréhender le travail réalisé dans le cadre de cette thèse. Afin de comprendre les mécanismes d'activation de surface par plasma atmosphérique, il est important d'assimiler les notions telles que la mouillabilité, témoin des modifications de surface invisibles à l'œil nu, et l'adhésion, grandeur permettant de caractériser la performance d'une activation de surface. C'est dans ce cadre que la première section de ce chapitre développe les bases scientifiques de ce travail.

Afin de comprendre le contexte industriel fort qui a orienté notre étude, la deuxième section de ce chapitre introduit les phénomènes d'activation de surfaces polymères par plasma atmosphérique. Ainsi, après avoir décrit les mécanismes mis en jeu lors d'une activation par plasma, nous présentons différentes technologies permettant d'obtenir un plasma froid à la pression atmosphérique. Nous terminons cette section par une présentation de plusieurs équipements plasma atmosphérique actuellement déployés dans l'industrie pour ce type d'applications.

### I.1 NOTIONS INTRODUCTIVES

Sont introduites dans cette première partie les notions générales relatives au sujet de thèse ainsi que les définitions des termes scientifiques utilisés tout au long de ce manuscrit. Après avoir donné un aperçu général des différentes technologies de surface dans l'industrie, les fondements scientifiques de la mouillabilité et de l'adhésion sont décrits. Enfin, nous définissons ce qu'est un plasma, les différentes familles qui existent ainsi que les méthodes de génération à la pression atmosphérique.

#### I.1.1 Les technologies de surface dans l'industrie

Dans l'industrie, de nombreuses technologies de surface sont utilisées pour préparer les pièces avant application d'un revêtement ou d'une colle, menant parfois à des confusions ou des abus de langage. Ce paragraphe vise à clarifier les grandes familles de technologies de surface, leur principe et leurs utilités. Nous terminons par une synthèse comparative, sur la base de critères industriels, de quelques procédés d'activation de surface par voie sèche.

##### I.1.1.A *Aperçu des différentes familles de technologies de surface*

Si l'on consulte la norme NF A91-010 sur les revêtements et les traitements de surface des métaux, un traitement de surface désigne « une modification structurale superficielle des surfaces [...] qui n'est pas, en général, homogène suivant l'épaisseur » [1]. D'une façon générale, les technologies de surface ont pour rôle de modifier superficiellement les caractéristiques d'un substrat afin de leur conférer des propriétés spécifiques supplémentaires sans en modifier les propriétés de volume. Ces technologies, représentées sur la Figure I-1, englobent d'autres sous-

familles qui peuvent répondre à différents objectifs [2]. Lorsque l'application recherchée est l'amélioration des phénomènes d'adhésion pour une accroche d'un revêtement, on parlera alors de *préparation de surface*. Nous allons présenter brièvement les trois sous-groupes de traitements de surface dans les paragraphes suivants.

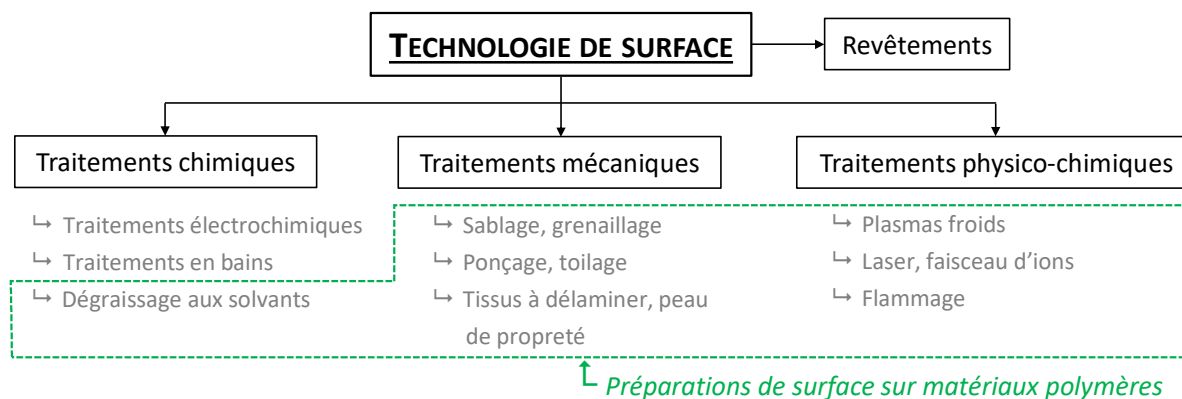


Figure I-1 Les différentes familles de technologies de surface et exemples associés (liste non exhaustive).

#### I.1.1.A.a Les traitements chimiques

Les traitements chimiques induisent des modifications de composition superficielle (couche d'oxydes, apparition de groupements réactifs, insaturations par exemple) et/ou des transformations physiques (rugosité, décapage sélectif des zones cristallines par exemple) par action chimique. Cela se produit lorsque le matériau à traiter est placé dans une espèce réactive en phase liquide (bain) ou gazeuse. On peut citer l'exemple du décapage chimique et du dégraissage en milieu aqueux (alcalin ou acide) où un échantillon est immergé afin de dissoudre les couches de contaminants de surface (vernis ou traces de corrosion). Cette famille de traitement à recourt à une succession de bains correspondant à des procédés dits par « voie humide ». La conversion chimique ou l'anodisation sont deux exemples supplémentaires, bien qu'ils restent très polluants pour l'environnement et dangereux pour les opérateurs. Ces procédés posent également le problème de la contamination du matériau traité par les agents du bain.

Le dégraissage utilisant des solvants en phase liquide ne nécessite l'utilisation de bains puisque les surfaces sont nettoyées manuellement. Les produits couramment employés dans l'industrie sont l'éther de pétrole, l'acétone ou l'éthanol. Ainsi, l'objectif est d'éliminer les matières grasses, poussières et autres agents formant une couche intermédiaire de faible cohésion. Ce dernier cas de traitement chimique s'emploie généralement sur des matériaux polymères.

#### I.1.1.A.b Les traitements mécaniques

Les traitements mécaniques sont des techniques manuelles de préparation de surface qui utilisent du papier abrasif de type *scotch brite* (cas du ponçage, dérochage) ou des poudres abrasives telles que le sable, la silice (cas du sablage, grenailage). Elles ont pour but d'augmenter

la rugosité par l'accroissement de la surface d'ancrage entre le revêtement et le substrat. À l'issue de l'opération, un nettoyage peut être fait pour éliminer les poussières.

D'autres solutions techniques comme le tissu à délaminer ou la peau de propreté permettent de structurer la surface dès sa mise en œuvre et de disposer d'une surface « propre » jusqu'à leur retrait.

#### *I.1.1.A.c Les traitements physico-chimiques*

Bien que les procédés mécaniques traditionnels et chimiques soient très performants, leurs conditions d'application sont aujourd'hui polluantes pour l'environnement, dangereuses pour les opérateurs et coûteuses, par exemple lors du dégraissage post-ponçage. Depuis leur développement, les procédés par voie dite « sèche » comme le laser ou le plasma attirent de plus en plus les industriels puisqu'ils s'affranchissent de l'étape précédemment listée et garantissent une meilleure maîtrise de leur mise en œuvre (répétabilité, reproductivité).

Lors d'un traitement physico-chimique, la surface est irradiée par une source de forte énergie afin de créer à la fois une rugosité et une modification de la composition chimique. Les techniques listées sur la Figure I-1 (plasmas froids, lasers, flamage) permettent par exemple d'activer et/ou de fonctionnaliser la surface, de retirer les contaminants ou même de texturer l'extrême surface.

#### *I.1.1.A.d Les revêtements*

Les revêtements de natures organique, inorganique ou mixte sont des technologies utilisées pour la protection et/ou la fonctionnalisation de surface. Les peintures et encres sont le plus souvent appliquées pour apporter des propriétés esthétiques, bien que les peintures puissent aussi apporter une tenue supplémentaire au vieillissement (corrosion par exemple). On peut également citer les revêtements obtenus via des procédés de dépôt à partir de phase vapeur [3] : les dépôts par voie physique (PVD), où le matériau à déposer est mis sous forme vapeur grâce à une source électronique, et par voie chimique (CVD), où les vapeurs sont introduites dans l'enceinte pour réagir avec la surface à revêtir.

Les primaires et les promoteurs d'adhésion, déposés juste après une préparation de surface ont quant à eux pour objectifs d'améliorer l'adhérence, d'une colle le plus souvent, en favorisant la compatibilité entre substrat et adhésif (cas des promoteurs) ou en protégeant la pièce de la corrosion (cas des primaires) [4].

D'autres procédés comme le procédé sol-gel permettent l'élaboration de matériaux céramiques, solides et denses dans lesquels des espèces moléculaires organiques ou minérales peuvent être introduites pour former des composés hybrides. Les domaines d'applications sont vastes : on peut citer l'encapsulation, l'enrobage de fibres, ou encore la réalisation de dépôts en couches minces pour l'électronique, domaine dans lequel le sol-gel connaît un essor important [5].


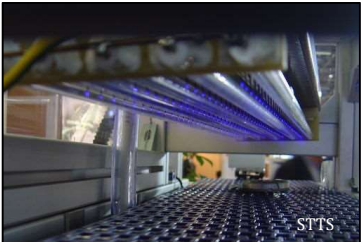

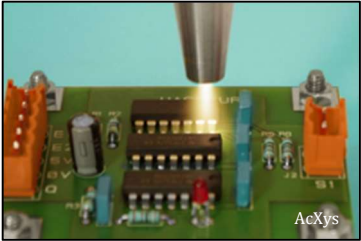

### I.1.1.B Comparatif des différentes techniques de préparation de surface par voie sèche utilisées dans l'industrie

Ce paragraphe est une synthèse comparative de différentes techniques de préparation de surface polymères par voie sèche permettant d'améliorer l'adhésion de revêtements ultérieurs type peinture et encre. En regard de différents critères économiques, environnementaux ou industriels, plusieurs procédés de préparation de surface sont comparés à une référence actuellement déployée en industrie, à savoir le ponçage manuel. Les informations sont classées dans le Tableau I-1.

Comme discuté préalablement, le ponçage, appelé aussi dérochage, est manuel ou semi-automatisé, ce qui lui confère un très faible coût de réalisation et une capacité à modifier toutes les natures et les formes de pièces industrielles. Cependant, cela en fait un procédé très opérateur-dépendant avec peu de contrôle de la modification de surface. La création de particules de poussière potentiellement dangereuses pour les opérateurs est aussi un facteur limitant supplémentaire qui a poussé les industriels à se tourner vers des préparations de surface par voie physico-chimique.

Dans le tableau suivant, divers procédés sont cités, comme le traitement plasma, le traitement par laser, par flammage et par projection CO<sub>2</sub>. Il convient de noter que la préparation de surface par torche plasma citée ici utilise des torches qui ne sont pas comparables aux traditionnelles torches plasma utilisées dans les applications de découpe ou de soudure par exemple. Il s'agit de torches « froides » dont les paramètres opératoires permettent de traiter des matériaux thermosensibles. Les procédés de Décharges à Barrières Diélectriques (DBD), de plasmas à la pression atmosphérique (type jet ou torche) ainsi que les procédés à basse pression sont largement répandus dans les applications d'activation de surface polymères [6]. Ils permettent des durées de cycle relativement faibles et garantissent des modifications suffisantes à une bonne réactivité de surface. De plus, ils n'endommagent pas le matériau ni ses propriétés mécaniques puisque la profondeur de modification est limitée à l'extrême surface [7]. De par leur configuration, les DBD sont essentiellement utilisées pour l'activation de surface de matériaux à deux dimensions, types films, fibres, tandis que les torches plasma, les jets et les procédés basse pression n'impliquent pas de limites de formes. Nous en discuterons plus longuement dans le paragraphe I.2.3. Le laser est particulièrement apprécié pour sa capacité à texturer une surface. Il permet d'envisager un contrôle de la mouillabilité de la surface par la création de motifs particuliers [8], [9].

En raison de l'énergie thermique importante que l'on rencontre dans le procédé par flammage, il est principalement utilisé sur des matériaux métalliques dont les procédés plasmas ne permettent pas, dans la plupart des cas, une modification de surface suffisante. Cependant, l'optimisation des conditions expérimentales de traitement (géométrie et énergie de la flamme, distance brûleur/surface, durée de traitement) permet d'envisager l'activation de surface de polymères, à condition qu'ils soient relativement épais (supérieurs à quelques mm) [10].

Technologie	Aspects industriels et environnementaux	Performances du procédé	Applications
<p><b>Référence déployée Dérochage manuel</b></p>  <p>SIAbrasives</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✎ Faible coût de réalisation du procédé. Aucune consommation énergétique. Peu encombrant.</li> <li>✎ Formation de poussières dangereuses pour l'opérateur. Nécessité de faire un nettoyage post-dérochage.</li> <li><i>Consommables : dégraissants, lingettes.</i></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✎ Toutes formes de pièce possibles.</li> <li>✎ Amélioration de la réactivité de surface non systématique et hétérogène. Procédé opérateur-dépendant.</li> <li><i>Durée de vie de la modification de surface de plusieurs centaines d'heures. Profondeur de traitement du <math>\mu\text{m}</math> au <math>\text{mm}</math>.</i></li> </ul>	Préparation de surface
<p><b>Décharge à Barrières Diélectriques (DBD)</b></p>  <p>STTS</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✎ Faibles consommations énergétiques. Traitement en continu. Aucun risque pour l'opérateur.</li> <li>✎ Possible émission d'ozone.</li> <li><i>Consommables : Gaz.</i></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✎ Aucune altération de surface ni du volume. Bonne reproductibilité et homogénéité de l'activation.</li> <li>✎ Pièces en deux dimensions uniquement (films, fibres, plaques).</li> <li><i>Durée de vie de la modification de surface de qqes heures. Profondeur de traitement &lt; 10 nm</i></li> </ul>	Activation de surface, Greffage de fonctions chimiques
<p><b>Jet plasma</b></p>  <p>GCRI</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✎ Maniabilité. Aucune émission dangereuse. Faibles consommations énergétiques. Aucun risque pour l'opérateur.</li> <li>✎ Coût des gaz utilisés. Possible émission d'ozone</li> <li><i>Consommables : Gaz (rares principalement).</i></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✎ Aucune altération de surface ni du volume. Toutes formes de pièces possibles.</li> <li>✎ Traitement localisé.</li> <li><i>Durée de vie de la modification de surface de qqes heures à qqes centaines d'heures. Profondeur de traitement &lt; 10 nm.</i></li> </ul>	Plasma médecine
<p><b>Torche plasma froid</b></p>  <p>AcXys</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✎ Maniabilité. Robotisation possible. Nombreux paramètres variant.</li> <li>✎ Possible émission d'ozone. Risque d'anoxie si utilisation de l'azote.</li> <li><i>Consommables : Gaz, électrodes.</i></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✎ Toutes formes de pièces possibles.</li> <li>✎ Températures de surface pouvant être supérieures à 100°C</li> <li><i>Durée de vie de la modification de surface de qqes heures à qqes centaines d'heures. Profondeur de traitement d'une 10<sup>ème</sup> de nm.</i></li> </ul>	Activation de surface, Greffage de fonctions chimiques
<p><b>Plasma basse pression</b></p>  <p>Laplace</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✎ Aucune émission dangereuse. Procédé semi-continu. Formes complexes. Plusieurs lots en simultané.</li> <li>✎ Coût des pompes à vide. Encombrement volumique.</li> <li><i>Consommables : Gaz.</i></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✎ Aucune altération de surface ni du volume. Bonne reproductibilité et homogénéité de l'activation.</li> <li>✎ Taille des pièces limitée par la capacité de la chambre.</li> <li><i>Durée de vie de la modification de surface de qqes heures. Profondeur de traitement &lt; 10 nm.</i></li> </ul>	Activation de surface, Dépôt de couches minces

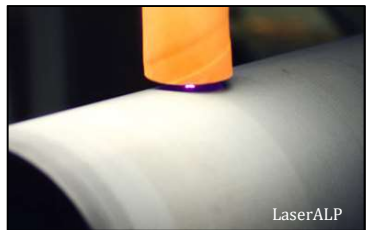

Technologie	Aspects industriels et environnementaux	Performances du procédé	Applications
<p><b>Laser</b></p> 	<ul style="list-style-type: none"> <li>Aucune émission dangereuse. Robotisation possible.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Toutes formes de pièces possibles.</li> </ul>	Activation de surface, Texturation de surface
	<ul style="list-style-type: none"> <li>Procédé énergétique. Risque laser pour l'opérateur.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Modifications physiques essentiellement. Echauffement de la pièce possible.</li> </ul>	
	<i>Pas de consommables.</i>	<i>Profondeur de traitement &lt; 100 µm.</i>	
<p><b>Flammage</b></p> 	<ul style="list-style-type: none"> <li>Robotisation possible.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Adapté aux matériaux difficilement modifiables (métaux).</li> </ul>	Décapage, Activation de surface
	<ul style="list-style-type: none"> <li>Procédé énergétique. Nécessite système de détection de gaz. Zone chaude dangereuse.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Températures subies par le substrat importantes. Homogénéité des modifications de surface non garantie.</li> </ul>	
	<i>Consommables : Gaz.</i>	<i>Profondeur de traitement &lt; 5 nm.</i>	

Tableau I-1 Comparaison de quelques procédés de préparation de surface par voie sèche selon des critères environnementaux et énergétiques. Données comparatives issues de [11]–[15].

### I.1.2 La mouillabilité et ses notions associées

La contribution de la chimie associée à la topographie de surfaces activées par plasma est communément étudiée dans la littérature par l'évaluation des propriétés de mouillabilité. Le paragraphe suivant détaille donc les principes de base de la mouillabilité, ainsi que les notions fondamentales. De plus, le lien entre la mouillabilité et la contribution topographique de la surface est décrit au travers de deux modèles issus de la littérature.

#### I.1.2.A Généralités sur les phénomènes de mouillage

Le mouillage est l'étude du comportement des liquides sur des substrats. La mouillabilité peut alors être définie comme étant l'aptitude d'un liquide à s'étaler sur une surface solide plane ou l'aptitude d'une surface à être mouillée par un liquide. Cette caractéristique dépend directement des interactions qui s'exercent entre les deux milieux solide et liquide. La mouillabilité peut être évaluée par la mesure de l'angle de goutte  $\theta$ , appelé aussi angle de contact d'un liquide de référence déposé sur une surface. Il permet ensuite de quantifier l'énergie libre de surface  $\gamma$  du substrat par l'utilisation de modèles présentés dans le paragraphe suivant. Elle représente une énergie par unité de surface ( $J/m^2$  ou  $N/m$ ) dont l'origine est la force de cohésion entre molécules.

On parlera de mouillage total lorsque le liquide s'étale totalement sur la surface, l'angle de contact est alors quasi impossible à définir ; et de mouillage nul si le liquide déposé se rétracte de manière à former des gouttes quasi sphériques, l'exemple le plus connu étant la goutte d'eau sur la feuille de lotus. Dans tous les autres cas, un liquide déposé sur un solide formera des gouttes d'angle  $\theta$  compris entre 0 et 180°, on parlera de mouillage partiel [16].

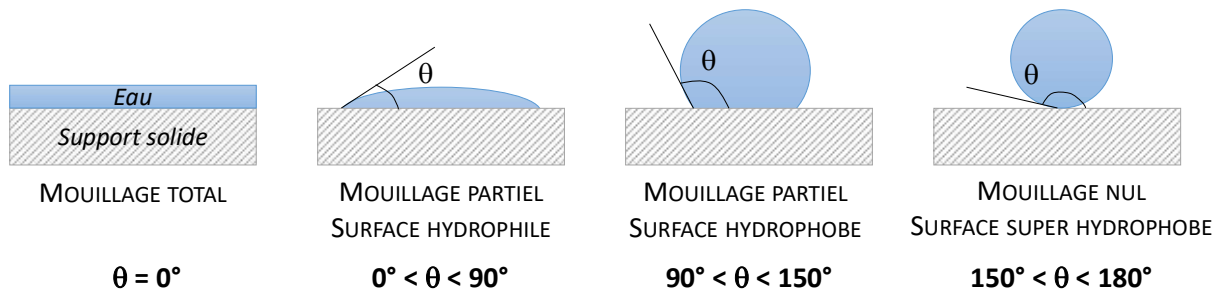


Figure I-2 Caractéristiques du mouillage et angle de contact associé.

La mesure statique de cet angle de contact peut donner différentes informations sur la surface étudiée :

- Caractère hydrophile (énergie de surface élevée et  $0^\circ < \theta < 90^\circ$ ) ou hydrophobe (énergie de surface faible et  $90^\circ < \theta < 180^\circ$ ) ;
- L'énergie libre de surface et la discrimination de ses composantes polaires et dispersives. Pour cela, l'utilisation de plusieurs liquides de référence de caractéristiques différentes est nécessaire ;

En complément, la mesure dynamique de l'angle de contact (appelée aussi hystérèse du mouillage) apporte des informations supplémentaires sur les hétérogénéités physiques (rugosité) ou chimiques (groupements fonctionnels) de la surface.

Au travers de l'énergie libre de surface  $\gamma$ , la mouillabilité est liée à l'adhésivité d'un revêtement, c'est-à-dire à son potentiel d'adhésion. Un  $\gamma$  élevé traduira un nombre d'interactions à l'interface important et donc un ancrage du liquide dans les aspérités du substrat.

### I.1.2.B Energie libre de surface et modèles de mouillabilité

La cohésion de tout corps est assurée par des forces plus ou moins importantes liant les atomes constitutifs de la matière. À la surface d'un matériau solide, l'équilibre des forces n'est plus respecté puisqu'un certain nombre d'atomes se retrouve sans voisins pour former des liaisons. Ce phénomène confère à la surface un état d'énergie et de contrainte différent de celui qui caractérise les éléments du volume. L'angle de contact  $\theta$  précédemment présenté, traduit ce surplus d'énergie en mesurant l'état d'équilibre d'un liquide déposé sur un solide dans un milieu gazeux donné.

Trois facteurs, représentés sur la Figure I-3, vont déterminer la forme de cette goutte sur un substrat : la tension interfaciale solide-liquide  $\gamma_{SL}$ , la tension interfaciale liquide-vapeur  $\gamma_{LV}$  (ou tension de surface du liquide  $\gamma_L$ ) et la tension interfaciale solide-vapeur  $\gamma_{SV}$  (ou tension de surface du solide  $\gamma_S$ ). L'équation de Young [17] permet de relier ces tensions interfaciales à l'angle de contact  $\theta$  à l'équilibre thermodynamique.

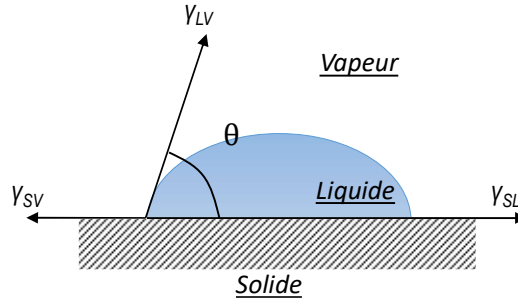


Figure I-3 Tensions interfaciales décrivant le mouillage partiel d'une goutte d'eau sur un solide.  $\theta$  est l'angle de contact formé lors du dépôt de cette goutte.

$$\gamma_{LV} \cdot \cos \theta = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} \quad \text{Éq. I-1}$$

A partir de la connaissance de l'angle de contact  $\theta$  et par l'utilisation de plusieurs liquides possédant des tensions différentes, il est possible de calculer l'énergie de surface  $\gamma_s$  d'une surface solide, aussi appelée enthalpie libre de surface. Les travaux fondateurs réalisés par Fowkes [18] ont permis de décomposer l'énergie libre de surface en une somme de différentes contributions correspondant aux interactions moléculaires.

$$\gamma_s = \gamma_s^{\text{hydrogène}} + \gamma_s^{\text{covalente}} + \gamma_s^{\text{ionique}} + \gamma_s^{\text{dispersive}} + \dots \quad \text{Éq. I-2}$$

Puis, en 1980 [19], il propose de ne retenir que les termes dominants à savoir les interactions de dispersion (Forces de Van der Waals) et Acide-Base (AB), parmi lesquelles les liaisons ioniques, covalentes, métalliques et la liaison hydrogène.

$$\gamma_s = \gamma_s^{\text{dispersive}} + \gamma_s^{\text{AB}} \quad \text{Éq. I-3}$$

Dans le cas général d'une interface où deux phases sont mises en contact, les molécules de chaque phase se trouvent attirées par les molécules de leur propre phase tout en étant sollicitées par celles appartenant à la phase adjacente. Owens et Wendt ont exprimé cette énergie interfaciale  $\gamma_{SL}$  entre un solide et un liquide [20] :

$$\gamma_{SL} = \gamma_s + \gamma_L - 2\sqrt{\gamma_s^D \gamma_L^D} - 2\sqrt{\gamma_s^P \gamma_L^P} \quad \text{Éq. I-4}$$

Qui, combinée à l'équation de Young donne :

$$(\cos \theta + 1) = 2\sqrt{\gamma_s^D \frac{\sqrt{\gamma_L^D}}{\gamma_L}} + 2\sqrt{\gamma_s^P \frac{\sqrt{\gamma_L^P}}{\gamma_L}} \quad \text{Éq. I-5}$$

Ils ont classé dans le terme de composante non-dispersive  $\gamma_s^P$  les liaisons dont le caractère polaire s'exprime, en complément à la composante dispersive  $\gamma_s^D$  qui regroupe les interactions de Van der Waals.

Par la suite, une nouvelle règle de combinaison a été proposée par Van Oss *et al.* [21] qui généralise l'équation de Fowkes (Éq. I-3) pour un solide présentant des interactions de Lifshitz-Van



der Waals (LW) et AB. L'expression de cette dernière composante n'est plus basée sur l'électronégativité mais sur la terminologie des liaisons acide-base de Lewis avec un paramètre acide  $\gamma^+$  et basique  $\gamma^-$ . Lewis définit un acide comme un accepteur de doublet électronique et une base comme un donneur [22]. Les corps amphotères peuvent agir à la fois comme un acide et une base. L'équation de l'énergie interfaciale en appliquant ce modèle est la suivante :

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - 2\sqrt{\gamma_S^{LW}\gamma_L^{LW}} + 2\sqrt{\gamma_S^-\gamma_L^+} + 2\sqrt{\gamma_S^+\gamma_L^-} \quad \text{Éq. I-6}$$

les deux derniers termes correspondant à l'interaction acide-base.

En combinant l'Éq. I-6 à l'équation de Young, l'énergie de surface du solide est accessible par mesure de l'angle de contact  $\theta$  :

$$\gamma_L(\cos \theta + 1) = 2\sqrt{\gamma_S^{LW}\gamma_L^{LW}} + 2\sqrt{\gamma_S^-\gamma_L^+} + 2\sqrt{\gamma_S^+\gamma_L^-} \quad \text{Éq. I-7}$$

L'intérêt de ce modèle Van Oss-Good-Chaudhury (VOGC) est de permettre une description de l'énergie de surface avec trois paramètres comparativement au modèle Owens-Wendt-Rabel-Kaelble (OWRK) où seuls deux sont utilisés.

D'autres modèles, listés dans le tableau ci-dessous, permettent d'estimer l'énergie interfaciale solide-liquide  $\gamma_{SL}$ .

Modèles	Caractéristiques
<b>Théorie à un paramètre</b>	
<i>Zisman</i>	Surfaces non polaires uniquement. Plusieurs liquides nécessaires pour approcher la valeur exacte.
<b>Théories à deux paramètres</b>	
<i>Owens-Wendt</i>	Très adaptée aux polymères et aux surfaces de faibles énergies. Cela reste une approximation de l'énergie de surface qui ne prend pas en compte le caractère polaire à l'état initial.
<i>Fowkes</i>	Similaire à Owens-Wendt. Modèle plus adapté aux fortes énergies et pour des problématiques d'adhésion.
<i>Wu</i>	Similaire à Owens-Wendt. Modèle plus précis car il utilise des équations mathématiques plus rigoureuses mais les interprétations peuvent être plus compliquées selon les surfaces analysées.
<i>Schultz</i>	Uniquement applicable aux surfaces de très fortes énergies. La mesure expérimentale peut s'avérer complexe (dépôt de la goutte dans une phase liquide différente du liquide de référence).
<b>Théorie à trois paramètres</b>	
<i>Van Oss et Good</i>	Appelée aussi théorie acide-base, elle prend en compte les interactions moléculaires via des processus donneur/accepteur d'électrons (modèle de Lewis ou de Brönsted). Souvent utilisée pour les surfaces inorganiques, organométalliques ou contenant des ions. Peu de liquides de référence dont les 3 composantes sont connues et partagées.

Tableau I-2 Modèles scientifiques à l'origine du calcul expérimental de l'énergie de surface. Sources Wikipédia et [23].

### I.1.2.C *Influence de la topographie de surface sur la mouillabilité*

Les surfaces évoquées dans le paragraphe précédent sont des surfaces idéales, c'est-à-dire atomiquement lisses et chimiquement homogènes. En réalité, les surfaces présentent de nombreux défauts à l'origine d'une dispersion de la valeur de l'angle de contact tels que la rugosité ou des hétérogénéités chimiques à l'état initial, mais aussi des modifications chimiques et morphologiques induites par exemple par une activation plasma. De plus, dans le cas d'un matériau industriel, la couche de surface altérée peut atteindre une épaisseur importante selon le procédé de fabrication (recuits, laminage, utilisation d'agents démoulants), la préparation subie par le matériau (polissage, dégraissage) ou les différentes étapes de manipulation des pièces (huiles, graisses, matériaux d'emballage). Les phénomènes de surface sont multiples et seulement quelques exemples sont donnés ci-après : réactions et/ou adsorption à partir de l'atmosphère ambiante, attraction électrostatique, dégazage ou diffusion provenant de la masse du matériau,...

Ces hétérogénéités peuvent être étudiées par l'évaluation des propriétés de mouillabilité de surface. Dans la littérature, on peut citer deux modèles permettant d'expliquer l'influence de la morphologie des surfaces sur le mouillage : le modèle de Wenzel et le modèle de Cassie-Baxter.

#### I.1.2.C.a *Modèle de Wenzel*

Wenzel fut le premier à établir un lien de dépendance entre l'angle de contact  $\theta$  et la rugosité en 1936 [24]. Il a considéré le cas d'une surface homogène chimiquement présentant une rugosité  $R_W$  faible devant le volume de la goutte et d'un liquide qui épouse parfaitement la surface du substrat, comme schématisé en Figure I-4.

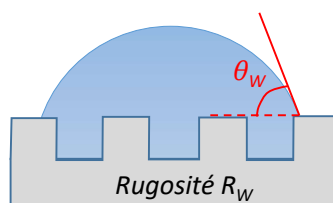


Figure I-4 Goutte d'eau épousant la surface d'un solide de rugosité  $R_W$  selon le modèle de Wenzel.

Dans son modèle, il met en relation l'angle apparent  $\theta_w$  mesuré sur cette surface rugueuse et l'angle à l'équilibre  $\theta_e$  mesuré sur une surface idéale :

$$\cos \theta_w = R_W \cos \theta_e \quad \text{Éq. I-8}$$

où  $R_W$  est le facteur de rugosité défini comme étant le rapport de l'aire de la surface réelle sur celle de la surface apparente ( $R_W > 1$  présence d'une rugosité ;  $R_W = 1$  absence de rugosité).

Nous voyons que l'angle  $\theta_w$  est fonction de  $\theta_e$ , l'angle qui se formerait sur une surface identique chimiquement mais sans rugosité. Par conséquent, selon Wenzel, l'augmentation de la rugosité d'une surface accentue son caractère hydrophile ou hydrophobe initial. Cette relation reste valable

pour un  $R_w$  compris entre 1 et 2. Au-delà, la surface présente un caractère hydrophobe marqué et le régime de Cassie-Baxter prédomine.

### 1.1.2.C.b Modèle de Cassie et Baxter

En 1944, Cassie et Baxter se sont également intéressés aux phénomènes de mouillage en considérant des surfaces chimiquement hétérogènes [25]. Ainsi, une goutte déposée sur une surface constituée de deux composants de nature différente ne pénètre pas dans ses anfractuosités. Elle est en équilibre sur une surface composite d'air et de solide, créant des poches d'air coincées entre le solide et la goutte, comme schématisé en Figure I-5.

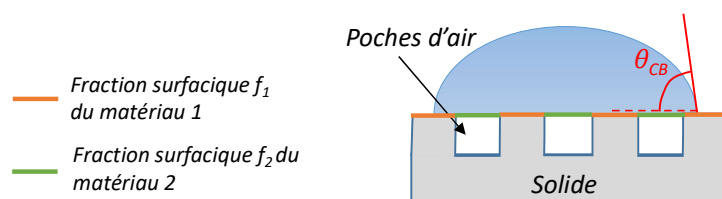


Figure I-5 Goutte d'eau reposant sur une surface mixte composée d'air (1) et de solide (2) selon le modèle de Cassie et Baxter.

Dans la relation de Cassie-Baxter, l'angle de contact apparent  $\theta_{CB}$  peut être exprimé en fonction des angles de contact  $\theta_1$  et  $\theta_2$  correspondant respectivement aux matériaux 1 (air) et 2 (solide) constituant la surface.

$$\cos \theta_{CB} = f_1 \cos \theta_1 + f_2 \cos \theta_2 \quad \text{Éq. I-9}$$

$f_1$  et  $f_2$  étant les fractions surfaciques des matériaux 1 et 2.

Dans le cas de créneaux réguliers et équivalents, la relation  $f_1 + f_2 = 1$  est vérifiée (Figure I-5). De plus, dans le cas de l'air, l'angle de contact à l'eau associé  $\theta_1$  vaut  $180^\circ$ . On peut donc simplifier l'équation :

$$\cos \theta_{CB} = -1 + f_2(\cos \theta_2 + 1) \quad \text{Éq. I-10}$$

La relation qui permet de déterminer le comportement de la goutte entre un modèle Wenzel et Cassie-Baxter est la suivante :

$$\cos \theta_e > \frac{1 - f_2}{R_w - f_2} = \cos \theta_{CB} \quad \text{Éq. I-11}$$

Plusieurs cas peuvent être répertoriés :

- $\theta_e < \theta_{CB}$  : la goutte d'eau imprègne la texture et se trouve en état Wenzel ;
- $\theta_e > \theta_{CB}$  : la goutte d'eau est en équilibre sur la surface en état de Cassie-Baxter.

### 1.1.2.C.c Hystérèse du mouillage

De manière plus concrète, la caractérisation de la présence d'hétérogénéités en surface de matériaux peut se faire par la mesure de l'hystérèse du mouillage. Lors du dépôt d'une goutte d'eau

sur un substrat, des traces du liquide peuvent être piégées en extrême surface, dû à des variations dans la rugosité ou des molécules physi- et/ou chimisorbées [26], [27]. Cela se traduit par un angle de contact mesuré lorsque le front de liquide avance,  $\theta_a$ , différent de celui mesuré lorsque le front de liquide recule,  $\theta_r$ . On parle alors de mesure des angles à l'avancée (augmentation du volume de la goutte) et au retrait (diminution du volume de la goutte). Un principe de mesure est représenté sur la Figure I-6. L'hystérèse  $H$  de l'angle de contact à l'équilibre  $\theta_e$  se définit alors par  $H = \theta_a - \theta_r$ .

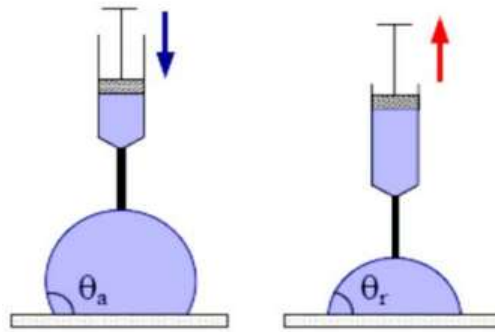


Figure I-6 Mesure des angles à l'avancée et au retrait sur un substrat solide.

Dans le cadre de ce travail, le comportement au mouillage de nos surfaces est caractérisé uniquement par l'angle de contact statique.

### I.1.3 Adhésion et adhérence

Ce paragraphe présente les principes généraux à l'origine des phénomènes d'adhésion entre deux surfaces et énoncent les différentes théories de l'adhésion permettant d'expliquer les mécanismes aux interfaces. Il est à corrélérer avec le paragraphe I.1.2 puisque l'énergie de surface d'un matériau est reliée au nombre de réactions possibles à sa surface.

#### I.1.3.A Notions d'adhésion, d'adhérence et d'interphase dans le cas d'un revêtement

Il convient de différencier deux mots, « adhésion » et « adhérence », qui n'ont pas la même signification lorsque l'on souhaite décrire le comportement d'un système revêtu [28].

L'adhésion représente l'ensemble des phénomènes physico-chimiques contrôlant la liaison de la surface de deux matériaux en contact. Cette liaison est assurée par des forces s'exerçant à l'interface, tant physiques (interactions de Van Der Waals, liaisons hydrogène) que chimiques (liaisons covalentes). L'adhérence, quant à elle, est caractérisée par la force ou l'énergie qu'il faut fournir au système pour séparer les deux constituants et se mesure à l'aide d'essais mécaniques. L'adhérence caractérise donc la tenue d'un ensemble de deux matériaux maintenus solidaires par adhésion.

On appelle communément « interface » la surface séparant deux matériaux en contact. Or les interactions entre le substrat et le revêtement n'ont pas lieu dans un plan mais dans un volume. Il est donc plus judicieux de parler d'interphase. Cette région interfaciale est une zone de transition

qui possède des propriétés mécaniques, chimiques et physiques différentes de chaque matériau du système. Elle est représentée sur la Figure I-7.

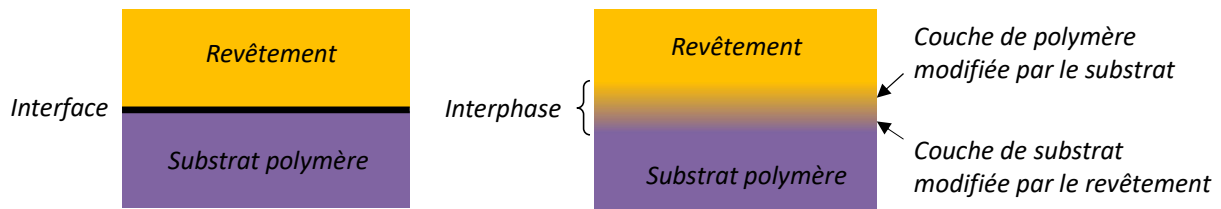


Figure I-7 Représentation schématique d'une interface et d'une interphase.

Cette représentation est particulièrement valide dans le cas de contact entre deux matériaux dont au moins l'un est composé de plusieurs constituants, telles que les peintures liquides. Lors de l'application et de la polymérisation du revêtement, l'organisation à l'interface solide/liquide se fait suivant les affinités et la mobilité des constituants [12].

La connaissance des propriétés physico-chimiques et des modes de formation de cette interphase est indispensable pour comprendre et prévoir les performances finales du système ainsi que sa durabilité.

### I.1.3.B *Les théories de l'adhésion*

A partir de la connaissance des interactions de surface mises en jeu, il est possible d'identifier et de prévoir les mécanismes d'adhésion. Plusieurs théories peuvent expliquer les phénomènes à l'origine de l'adhésion entre un substrat polymère et un revêtement quelconque à l'état liquide [29], [30]. Elles sont présentées ci-après, à l'exception de la théorie électrique, proposée en 1948 par Deryagin [31], qui n'intervient pas de façon majoritaire dans le cadre d'une interface polymère/polymère puisqu'il n'y a pas de charges libres dans le matériau.

#### I.1.3.B.a *Théorie de l'ancrage mécanique*

Il s'agit de la plus ancienne des théories de l'adhésion, initiée par Mac Bain en 1926 [32]. Elle s'explique par un ancrage physique du revêtement dans les aspérités de surface du substrat, à l'origine d'un accrochage mécanique entre les deux surfaces. La rugosité va favoriser l'adhérence puisqu'elle augmente l'aire de contact et donc le nombre de sites de réaction. Deux conditions apparaissent cependant : la rugosité ne doit pas être trop importante, auquel cas de l'air ou de l'eau piégés dans les pores peuvent induire un mauvais contact substrat/revêtement ; et le mélange polymère doit mouiller correctement la surface du substrat afin de pouvoir pénétrer ses anfractuosités.

#### I.1.3.B.b *Théorie de la diffusion*

Cette théorie a été proposée par Voyuskii en 1971 [33]. Elle résulte de l'interdiffusion des molécules ou des chaînes en surface des polymères les uns dans les autres, lors de leur mise en contact. Cette théorie implique une bonne mobilité des chaînes moléculaires de surface des

matériaux mis en contact (grâce par exemple à un apport de chaleur) et une grande compatibilité des polymères (l'idéal étant qu'un des monomères soit par exemple soluble dans l'autre monomère). Il en résulte une interphase, dont les propriétés physico-chimiques varient de façon continue à l'intérieur de celle-ci.

#### *1.1.3.B.c Théorie des couches de faible cohésion*

Selon Bikerman [34], qui a formulé cette théorie suite à des analyses de faciès de rupture de joints collés, la couche dont la force de cohésion est la plus faible sera toujours le siège de la rupture de l'assemblage collé ou revêtu. En effet, il considère que les forces interfaciales sont toujours plus fortes que la force de cohésion d'une des nombreuses couches de l'assemblage, du fait de leur composition (présence d'air, d'impuretés ou encore d'additifs de la peinture qui migrent vers la surface).

#### *1.1.3.B.d Théorie chimique*

Dans le cas de la théorie chimique proposée par Buchan et Rae [35], l'adhésion est attribuée à la formation de liaisons chimiques covalentes entre groupements actifs des chaînes polymères et de la surface du substrat, c'est-à-dire qu'il y a mise en commun ou transfert d'électrons entre atomes : on parle de *chimisorption*. Il en existe de trois natures, les liaisons covalentes, les liaisons métalliques et les liaisons ioniques.

#### *1.1.3.B.e Théorie thermodynamique*

Aussi appelée théorie du mouillage, elle a été initiée par Sharpe et Schonhorn en 1970 [36]. L'adhésion est attribuée aux forces intermoléculaires se produisant entre les molécules du substrat et celles du revêtement lorsque le contact est suffisamment intime. L'effet de ces forces est basé sur l'établissement d'un champ électrique dont l'orientation, l'intensité et la distance permettent de les classer en deux catégories : les liaisons de Van Der Waals et les liaisons hydrogène. On parle de *physisorption*.

#### *1.1.3.C Phénomènes de surface et interactions moléculaires*

Les phénomènes de surface désignent généralement les manifestations physiques qui apparaissent à la séparation entre deux phases mises en contact (solide, liquide ou gaz). Des exemples peuvent être la tension superficielle, la chimisorption ou la physisorption. On parle de *physico-chimie des surfaces* lorsque l'on s'intéresse aux modifications superficielles du matériau engendrées par les interactions de ce dernier avec son environnement (oxydation, sulfuration, fonctionnalisation,...).

Les théories thermodynamique et chimique vues précédemment prévoient spécifiquement l'établissement de liaisons ou d'interactions moléculaires à l'interphase entre le substrat et le revêtement. Pour y arriver, il est nécessaire de créer un contact intime entre les deux surfaces car

les liaisons ont un champ d'action de l'ordre de la distance intermoléculaire, soit moins d'un nanomètre, comme le montre le Tableau I-3.

	Type de liaison	Energie (kJ/mol)	Distance d'interaction	
LIAISONS INTERATOMIQUES	<b>Ionique</b>	350-1050	0,15 à 0,25 nm	
	<b>Covalente</b>	200-800	0,15 à 0,25 nm	
LIAISONS INTERMOLECULAIRES	<b>Hydrogène</b>	8-42	0,25 à 0,3 nm	
	<b>Van Der Waals</b>	<i>Keesom</i>	4-21	0,3 nm
		<i>Debye</i>	4-42	0,4 à 0,5 nm
		<i>London</i>	2	0,3 à 0,4 nm

Tableau I-3 Différentes liaisons chimiques et physiques (liste non exhaustive) [37].

Les liaisons interatomiques peuvent être ioniques ou covalentes. Les premières sont dues à des forces électrostatiques entre ions positifs et négatifs alors que les deuxièmes résultent de la mise en commun de deux électrons et assurent la cohésion des chaînes macromoléculaires dans le polymère.

Les liaisons intermoléculaires ont des effets sur des longues distances mais présentent des énergies de cohésion faibles. Les liaisons de Van Der Waals sont des liaisons physiques de nature électrique et sont constituées d'attraction entre dipôles permanents ou induits. Les forces de Keesom, ou effet d'orientation, existent entre molécules polaires. En l'absence de contraintes extérieures, elles vont s'orienter selon leur moment dipolaire afin de minimiser leur énergie. Il en résulte un dipôle permanent. Si des molécules non polaires se trouvent au voisinage de molécules polaires, ces dernières vont créer un champ électrique qui va polariser les molécules non polaires. On parle alors des forces de Debye (ou effet d'induction) entre dipôles permanents et induits. Un troisième type de force existe entre toutes les molécules polaires ou non, ce sont les forces de London, ou forces de dispersion. Dans ce dernier cas, c'est le mouvement des électrons et des noyaux qui font naître un moment dipolaire, créant ainsi un dipôle induit à chaque instant [38].

Les liaisons hydrogène résultent de l'interaction entre un atome d'hydrogène chargé positivement et le doublet libre d'un atome électronégatif (N, O, F) d'une autre molécule. Il en résulte des associations entre molécules d'un liquide (l'eau par exemple).

A la différence des liaisons intermoléculaires, les liaisons interatomiques sont permanentes. De ce fait, elles sont parmi les plus fortes et assurent une résistance mécanique et une durabilité plus importante.

#### I.1.4 Généralité sur le plasma

Le terme *plasma* a été introduit en 1928 par le physicien américain I. Langmuir pour désigner un gaz ionisé électriquement neutre dans les tubes à décharges [39]. Par la suite, les propriétés uniques des plasmas ont amené les scientifiques à nommer le plasma quatrième état de la matière,

faisant suite, dans l'échelle des températures, aux trois états classiques : solide, liquide et gaz. Bien que présent à l'état naturel (aurore boréale, ionosphère), il peut être créé artificiellement par application d'une énergie suffisante dans un gaz pour provoquer la réorganisation de sa structure électronique [40]. Il contient alors les diverses espèces suivantes : électrons, ions positifs et négatifs, atomes, neutres excités (atomes ou molécules), photons ainsi que des fragments de molécules dissociées, appelés radicaux. De par leur mobilité élevée vis-à-vis des ions et des espèces neutres, les électrons sont les vecteurs de l'énergie et emmagasinent l'énergie cinétique lorsqu'ils sont soumis au champ électromagnétique du générateur. Ils subissent alors des collisions avec les molécules du gaz et sont à l'origine de phénomènes de dissociation, d'ionisation ou d'excitation [41], [42].

Le plasma se définit comme un milieu énergétique, très réactif, dont le gaz est ionisé (partiellement ou totalement) et dans lequel on a macroscopiquement la neutralité électrique. Contrairement aux gaz, il comporte des porteurs de charges libres ce qui le rend électriquement conducteur.

#### I.1.4.A *Grandeurs caractéristiques*

Deux grandeurs caractéristiques permettent en général de classer les différents types de plasma : la densité de ses espèces et sa température électronique. Nous allons les présenter brièvement dans les paragraphes suivants.

##### I.1.4.A.a *Densités caractéristiques*

La densité est le nombre de particules (ions, molécules, électrons) par unité de volume, exprimée en  $\text{cm}^{-3}$ . La neutralité du plasma implique la relation suivante  $n_{i+} = n_e + n_{i-}$  avec  $n_{i+}$  densité d'ions positifs,  $n_e$  densité électronique et  $n_{i-}$  densité d'ions négatifs.

Dans le cas des gaz électropositifs  $n_{i-} = 0$ , on exprime alors le degré d'ionisation  $\alpha$  par la relation :

$$\alpha = \frac{n_e}{n_e + n_n} \quad \text{Éq. I-12}$$

avec  $n_n$  et  $n_e$  correspondant respectivement aux densités des espèces neutres et des électrons.

Dans le cas des plasmas froids, la densité électronique  $n_e$  est très faible par rapport à celle des neutres, on a la relation suivante :

$$\alpha \approx \frac{n_e}{n_n} \quad \text{Éq. I-13}$$

avec une valeur de  $\alpha$  faible (entre  $10^{-5}$  et  $10^{-15}$ ) comparativement aux plasmas fortement ionisés, appelés également plasmas chauds, où  $\alpha$  est proche de 1 [43].



I.1.4.A.b *Température électronique*

La température électronique  $T_e$  représente l'énergie cinétique des électrons et s'exprime le plus souvent en électronvolt eV ( $1\text{eV} = 11605\text{K}$ ). On classe ainsi les plasmas selon leur température électronique et leur densité  $\alpha$  (Figure I-8(a)) :

- Les plasmas fortement ionisés pour lesquels  $\alpha$  et  $T_e$  sont très grands ( $\alpha \approx 1$  et  $T_e > 10^7$  de Kelvin). Ce sont par exemple les plasmas de fusion nucléaire. On les appelle plus communément des plasmas chauds et ils sont à l'équilibre thermodynamique (ETD), c'est-à-dire que toutes les espèces ont la même température ( $T_e = T_{\text{ions}}$ ).
- Les plasmas faiblement ionisés ou plasmas froids qui présentent une densité électronique faible. Leur comportement est déterminé par les collisions électrons-neutres. On distingue deux sous-groupes.

→ Les plasmas hors équilibre thermodynamique où  $T_e \gg T_i$  et  $T_{\text{gaz}}$  (généralement à basse pression). La faible densité électronique ne permet pas un nombre suffisant de collisions pour thermaliser le milieu, c'est-à-dire atteindre l'ETD. Ces plasmas présentent l'avantage des milieux actifs chimiquement tout en gardant des températures faibles. On les retrouve essentiellement dans l'industrie pour la gravure et le dépôt de couches minces (microélectronique), mais aussi pour le traitement de surface des matériaux thermosensibles (emballage alimentaire) ou pour la stérilisation dans le milieu médical [44].

→ Les plasmas à l'équilibre thermodynamique ou plasmas thermiques. À la pression atmosphérique, le nombre important de collisions électrons-neutres conduit à un équilibre des températures :  $T_e = T_i = T_{\text{gaz}}$ . C'est le cas de la foudre ou des plasmas d'arc (soudure, découpage des métaux) qui peuvent atteindre des températures de l'ordre de 10 000 K.

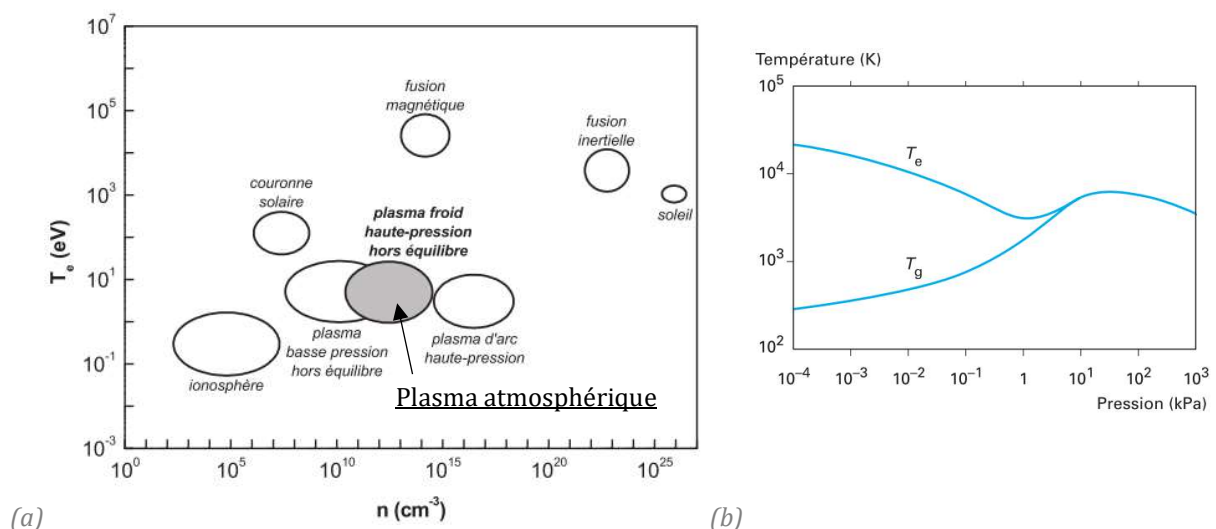


Figure I-8 (a) Classification des plasmas en fonction de la température électronique  $T_e$  et de la densité d'électrons  $n_e$ . (b) Evolution de  $T_e$  et de la température du gaz  $T_g$  dans un plasma en fonction de la pression [45].

Notre étude portera sur les plasmas froids à la pression atmosphérique, de l'ordre de 750 Torr, pour les modifications de surface des polymères. La majorité des plasmas froids sont créés en laboratoire à des basses pressions, de l'ordre de  $10^{-4}$  Torr mais il est également possible de les obtenir à des pressions plus élevées comme la pression atmosphérique, nécessitant des configurations propres à l'obtention de plasma dans de telles conditions [46]. De manière générale, le plasma reste à l'état hors équilibre thermodynamique si la décharge est interrompue avant que les électrons ne thermalisent le milieu gazeux.

#### I.1.4.B *Génération d'un plasma froid*

Les plasmas artificiels sont générés en appliquant un potentiel électrique au travers d'un gaz neutre, emprisonné entre deux électrodes, l'anode et la cathode, comme le montre le schéma de la Figure I-9(a).

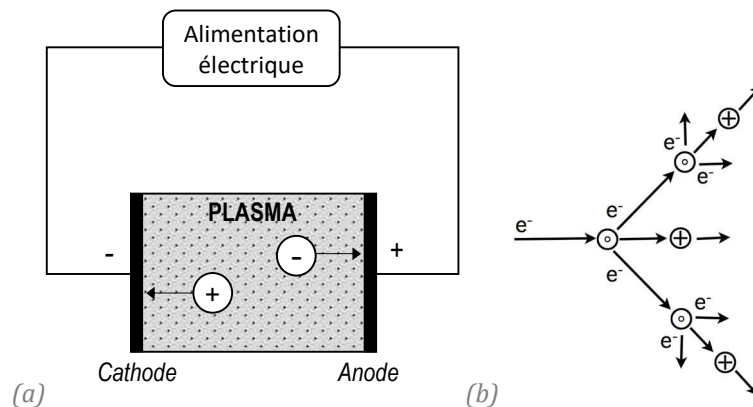


Figure I-9 (a) Schéma électrique d'un circuit mis en place pour la génération d'un plasma entre les électrodes. (b) Représentation d'une avalanche électronique. Source laboratoire Laplace.

Un gaz contient toujours initialement quelques électrons et ions qui résultent, par exemple, d'une collision entre un rayon cosmique ou une radiation radioactive et les molécules du gaz. Ces charges libres sont accélérées vers l'anode par le champ électrique et, si le champ est suffisamment élevé, de nouvelles particules chargées (électrons et ions) peuvent ensuite être créées lorsqu'elles entrent en collision avec des atomes et des molécules stables dans le gaz ou avec les surfaces des électrodes. C'est le phénomène d'ionisation qui va générer un état plasma stationnaire au travers d'avalanches électroniques (Figure I-9(b)). Autrement dit, lorsque le potentiel appliqué aux bornes du gaz atteint le potentiel de claquage, une rupture diélectrique se crée et le gaz devient donc conducteur.

Pour allumer un plasma, il faut donc que la tension de claquage  $V_B$  du gaz soit dépassée. Cette tension et, avec elle, la nature des mécanismes impliqués dans le développement et le maintien de la décharge électrique, dépendent de l'espacement entre les électrodes  $d$  et de la pression  $P$ . La relation de dépendance est montrée par les courbes de Paschen sur la Figure I-10 [47].

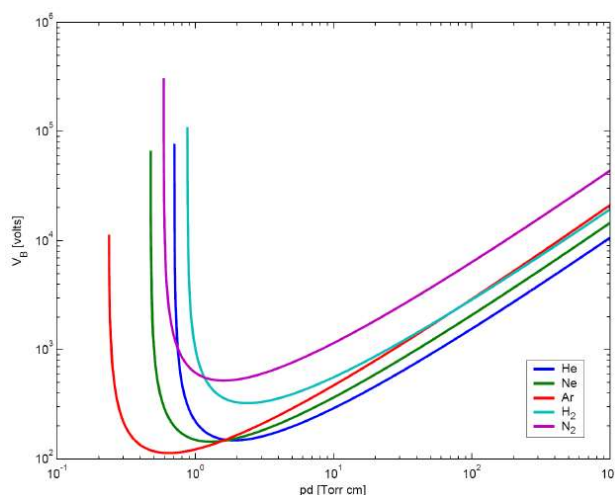


Figure I-10 Relation entre le potentiel de claquage  $V_B$  de différents gaz et la valeur du produit pression-distance  $pd$  [48].

## I.2 APPLICATIONS INDUSTRIELLES DE L'ACTIVATION DE SURFACE PAR PLASMA

### ATMOSPHERIQUE

Cette seconde section est consacrée aux aspects industriels de ce travail de thèse. Dans un premier temps, les enjeux et les attentes concernant l'introduction des plasmas atmosphériques en cycle de production sont présentés. Puis, dans un second temps, nous faisons une brève présentation des modifications de surfaces induites par plasma et ce que cela implique sur le vieillissement de l'activation, l'ordre de grandeur de ces modifications et leurs techniques de caractérisation. Enfin, le dernier paragraphe est consacré aux solutions technologiques de plasma atmosphérique disponibles dans le commerce. Nous décrivons leur principe de fonctionnement, les applications et les besoins industriels auxquels elles répondent.

#### I.2.1 Enjeux des plasmas froids à la pression atmosphérique pour l'activation de surface des matériaux polymères

Les normes environnementales de plus en plus strictes telle que la réglementation REACH (Registration, Evaluation and Autorisation of CHemicals) mise en place en 2007 et les règles de sécurité contraignantes ont favorisé le développement de nouvelles technologies de préparation de surface plus « green », c'est-à-dire des solutions industrielles qui n'impactent moins l'environnement. Les procédés plasmas sont particulièrement appréciés pour modifier les propriétés de surface d'un matériau en fonction de l'application recherchée (biocompatibilité, perméabilité, adhésion d'un polymère) [44].

Pour améliorer l'adhésion, le traitement plasma doit contribuer par exemple à enlever les couches de contamination superficielles, à créer une rugosité pour augmenter la surface d'interaction et/ou à modifier les interactions superficielles en greffant des groupes moléculaires fonctionnels compatibles avec le revêtement [49].

L'avantage de cette technologie appliquée aux matériaux polymères, qu'ils soient chargés ou non, réside en plusieurs points :

- Modification de l'extrême surface du substrat (premières couches moléculaires) par greffage de nouveaux groupes chimiques ou rupture de liaisons chimiques, sans modifier ni détériorer les propriétés intrinsèques du matériau ;
- Le traitement peut être optimisé pour une large gamme de polymères en raison d'un grand nombre de paramètres variables (nature de l'atmosphère gazeuse, pression, débit, fréquence du signal, durée de traitement,...) ;
- Procédé automatisé avec la possibilité de l'intégrer dans un cycle de production, ce qui assure d'une part une excellente reproductibilité et d'autre part un risque moindre pour les opérateurs. Dans certains cas, le plasma peut même traiter des zones difficilement accessibles manuellement ;
- Aucun produit chimique en phase liquide n'est utilisé, pas de rejet de COV (Composés Organiques Volatils) ;
- Pas de génération de poussières ;
- Procédé permettant le traitement de matériaux thermosensibles.

Cependant, le coût élevé à l'investissement pour ces procédés, associé à une technicité potentiellement plus importante que pour les préparations de surface par voie chimique ou mécanique peuvent parfois limiter leur développement dans l'industrie.

### **I.2.2 Phénomènes induits lors d'une activation de surface de thermoplastiques par plasma atmosphérique**

Lors d'une activation de surface par plasma, diverses réactions moléculaires simultanées vont affecter l'adhésion [14] :

- Ablation ou attaque de la couche superficielle par la rupture des liaisons et la libération de groupes fonctionnels [50], donnant ainsi une faible masse moléculaire aux chaînes polymères d'extrême surface. Cette étape peut avoir un effet mécanique sur la surface activée en créant une rugosité, augmentant ainsi la surface d'accroche entre un revêtement et le substrat ;
- Nettoyage de la surface par le retrait des contaminants organiques dans des épaisseurs faibles et des produits de faible poids moléculaire décrits dans le point précédent (additifs par exemple) ;
- Cross-linking (ou réticulation) des molécules de surface par des réactions entre les radicaux de surface et les molécules du substrat [51]. Il y a formation d'un réseau tridimensionnel par des liaisons covalentes. Ce phénomène est particulièrement observable lors d'un traitement sous gaz nobles (argon, hélium) ;

- Création de groupements fonctionnels greffés en surface [50]. Ces groupements de nature polaire (contenant des atomes d'oxygène et d'azote principalement) peuvent réagir chimiquement avec le revêtement. La nature de ces groupes fonctionnels dépend directement de la nature du gaz de traitement et de celle du substrat.

Pour ce dernier point, l'identité des groupements greffés de façon covalente est importante. On parlera alors de fonctionnalisation de surface lorsqu'un groupement chimique particulier est visé. On apporte ainsi une propriété de surface spécifique, différente des propriétés de volume tout en conservant ces dernières.

#### I.2.2.A Interactions plasma/surface

Un état plasma se caractérise par la présence d'une multitude d'espèces à l'état stable ou excité dont l'énergie ou la réactivité chimique peut provoquer la scission des chaînes polymères : les électrons, les ions, les atomes et les molécules métastables, les neutres excités rovibrationnellement, les radicaux libres et les photons. Chaque espèce présentera donc un comportement différent dans la décharge et aura une influence plus ou moins importante sur les performances d'une activation de surface. La position du substrat à traiter joue également un rôle. Si celui-ci se trouve dans la décharge, toutes les espèces chargées et excitées interviennent, c'est le cas des Décharges à Barrière Diélectrique (DBD). En revanche, lorsqu'il est placé sous le flux d'une post-décharge, il interagit avec les espèces neutres excitées qui lui parviennent mais n'acquiert aucune charge en surface. Les actions/effets des différentes espèces réactives que l'on retrouve dans un plasma sont présentés ci-après :

- Les photons émis par un plasma dont les énergies vont de l'ultraviolet de très haute énergie ( $\lambda < 180$  nm) à l'infrarouge lointain, ont un rôle important dans les mécanismes de transfert d'énergie. Ils peuvent être à l'origine de dégradation des matériaux thermosensibles ou de formation de radicaux suite à la scission des chaînes moléculaires [52] ;
- Les métastables du gaz sont des espèces qui possèdent des probabilités de désexcitation très faibles, donc des durées de vie importantes comprises entre  $10^{-3}$  et  $10^{-5}$  secondes dans le vide. Ils possèdent donc une forte probabilité de se désexciter au contact de la surface, entraînant ainsi la rupture des liaisons du polymère et la création de radicaux de surface ;
- Les radicaux sont des espèces qui possèdent sur leur couche de valence des électrons non appariés, leur conférant une grande instabilité en cas de présence d'électrons libres. Les radicaux créés au sein du plasma ont donc une très forte réactivité. Egalement, les radicaux créés en surface sont des sites préférentiels pour les réactions chimiques de recombinaison et les greffages avec les molécules du gaz ;
- Les électrons et les ions créés acquièrent de la vitesse et interagissent avec les particules neutres du gaz. En fonction de leur énergie cinétique, il en résulte la création de nouvelles

particules chargées et d'espèces chimiques excitées. La recombinaison d'un ion en surface peut également conduire à la création de radicaux à la fois à la surface et dans le gaz (recombinaison dissociative) ;

- Les atomes et molécules neutres du plasma qui sont dans l'état fondamental, et qui ne possèdent qu'une énergie cinétique ou rovibrationnelle faible, vont la transmettre à la surface sous forme de chaleur.

La Figure I-11 récapitule la profondeur d'action des différentes espèces d'un plasma dans un matériau.

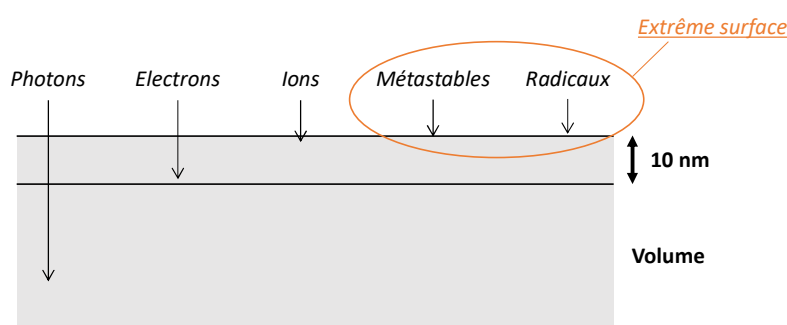


Figure I-11 Schéma de la profondeur relative de pénétration des différentes espèces actives du plasma [53].

Tous ces transferts d'énergie activent la surface et induisent des changements structuraux qui peuvent se traduire par une réticulation, une dégradation ou une fonctionnalisation de la surface polymère.

### I.2.2.B Influence du gaz de traitement

Lors d'une exposition au plasma par des gaz oxydants (air par exemple) et/ou azotés, deux processus pourront être observables sur substrats thermoplastiques [54], [55]. D'une part, la formation de groupes fonctionnels en surface dont la nature sera déterminée par le gaz de traitement. En effet, suite aux interactions entre les espèces actives du plasma (radicaux, électrons) et les atomes du substrat, des réactions de recombinaison vont permettre la formation de groupes oxygénés (C-O, C=O ou O-C=O) ou azotés (C=N-H, C≡N ou NH<sub>2</sub>), rendant ainsi la surface plus hydrophile. D'autre part, un effet de gravure se traduisant par des stries et des protusions est souvent observé par microscope à force atomique. La rupture des liaisons en surface entraîne la formation d'une couche d'espèces à faible poids moléculaire, appelée dans la littérature *Low Molecular Weight Oxidized Materials* (LMWOM) [56]. Ainsi la durée du traitement doit être optimisée afin de ne pas détruire la surface.

Les gaz rares tels que l'argon ou l'hélium sont souvent utilisés dans les études académiques pour comprendre les phénomènes [57]. Ils ont une action directe sur l'augmentation des propriétés d'hydrophilicité d'une surface par la création de radicaux en surface, radicaux qui s'oxydent ensuite lors du contact de la surface activée avec l'air ambiant par exemple [58], [59]. On peut alors citer

les mêmes groupes que ceux rencontrés lors de traitement avec des gaz oxydants (C-O, C=O et O-C=O). Ce phénomène d'oxydation est favorisé par l'augmentation de la puissance injectée ou du temps de traitement.

A la pression atmosphérique, Massines *et al* [60] expliquent également la formation possible de ces fonctions oxygénées lors d'un traitement plasma de gaz rares par la présence d'impuretés à la surface du polymère ou dans le gaz. Ces dernières peuvent être transférées vers la surface par des phénomènes d'ionisation suite à des collisions avec les métastables du gaz rare. Sous argon ou hélium, un second processus est en compétition avec l'oxydation de surface : la réticulation ou cross-linking [58].

### I.2.2.C Vieillessement des effets du plasma sur polymères

L'instabilité des modifications de surface induites par une activation plasma atmosphérique ou basse pression est largement répertoriée dans la littérature. La formation de groupes fonctionnels ainsi que l'oxydation de la surface ne semblent pas être des phénomènes permanents puisqu'une post-oxydation est observable lors du stockage à l'air des échantillons. En effet, les radicaux libres ou groupes fonctionnels issus de réactions entre les espèces énergétiques du plasma et les atomes de surface sont instables et peuvent réagir avec l'oxygène et l'humidité de l'air ambiant [61]–[63]. Ce phénomène est accentué par le fait que la surface elle-même du polymère traité est instable. La rotation des groupes polaires vers le cœur du matériau pour diminuer son énergie de surface altère ses propriétés de mouillabilité dans le temps [64]. L'angle de contact et l'énergie de surface tendent à retrouver sa valeur initiale avant activation sans jamais l'atteindre [65]. Ces valeurs limites inférieures à l'état initial varient en fonction des paramètres d'activation et du substrat principalement.

Enfin, et cela a déjà été abordé dans ce paragraphe, le traitement de surface par plasma, plus particulièrement à la pression atmosphérique, entraîne la rupture des chaînes polymères de surface, créant une couche de faible cohésion (LMWOM) aux propriétés polaires. Bien que l'importance de ce phénomène soit différente d'un polymère à un autre, les paramètres du procédé doivent être adaptés pour limiter cette couche soluble et instable. Elle peut néanmoins être retirée suite à un nettoyage post-plasma, on parlera de *mémoire hydrophobique* [66], faisant ainsi varier les valeurs de rugosité et les propriétés de mouillabilité [67].

L'activation plasma est donc une modification de surface temporaire qui subit un effet de vieillissement dans le temps. Il est primordial de limiter la perte des propriétés de surface induites par plasma par un stockage adéquat, par exemple un emballage fermé pour éviter les poussières et opaque pour ne pas laisser passer les ultra-violets. L'utilisation d'un gaz plasmagène qui favorise la réticulation, l'hélium par exemple, peut être une mesure supplémentaire pour diminuer la mobilité

moléculaire en surface [68], [69]. De la sorte, on empêche le retournement des groupements chimiques vers la masse du matériau.

#### I.2.2.D Caractérisation de l'activation de surface

Nous venons de le mentionner, l'activation de la surface d'un substrat par plasma à la pression atmosphérique résulte d'une modification de l'extrême surface qui peut être une combinaison de modifications structurales, chimiques et/ou physico-chimiques. Ces modifications ne concernent que les premières couches moléculaires du substrat, correspondant à un ordre de grandeur d'au plus quelques dizaines de nanomètres. C'est pourquoi il n'existe qu'un nombre limité de techniques pouvant caractériser ces modifications fines de surface.

L'efficacité de la préparation par plasma peut être caractérisée par des mesures de mouillabilité entre la surface et une goutte d'eau pour obtenir l'angle de contact, ou entre la surface et des liquides de références pour quantifier l'énergie libre du substrat. En fonction de l'échelle des modifications physiques de surface, la caractérisation de la rugosité par des techniques fines comme le Microscope à Force Atomique (AFM) peut donner des informations complémentaires et pertinentes, là où l'angle de contact n'est peut-être pas assez sensible. De plus, des techniques d'analyses de surface comme la Spectroscopie de Photoélectrons X (XPS) ou la spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier en mode Réflexion Totale Atténuée (ATR-FTIR) permettent d'établir un lien entre les valeurs d'énergie de surface et la composition chimique de surface. De cette manière, Strobel *et al.* [70] ont étudié les capacités de différents procédés de préparation par voie sèche à la pression atmosphérique pour fonctionnaliser des films de polypropylène en suivant le taux de greffage de fonctions polaires. Les techniques retenues sont le traitement Corona (faisant partie de la famille des DBD), le flammage, le plasma d'air en configuration de post-décharge, le procédé d'ozonisation et les traitements aux ultraviolets. Les résultats ont fait apparaître que les procédés plasmas d'air (en post-décharge et Corona) présentaient une profondeur de pénétration d'environ 10 nm, intermédiaire entre le flammage (seulement 2 à 4 nm) et les traitements UV, combinés ou non à l'ozonisation (jusqu'à 1 µm de profondeur de modification).

Le Tableau I-4 liste de manière non exhaustive des techniques permettant la caractérisation d'une surface activée par plasma atmosphérique et associe les grandeurs pertinentes traduisant une modification de surface.



Nature de la modification	Techniques	Données	Grandeurs	Résolutions
<b>Structurale</b>	<b>AFM</b> Microscope à Force Atomique	Mesures dimensionnelles, profil de surface.	Rugosité moyenne, rugosité quadratique, surface spécifique, profil de surface, potentielle dégradation visuelle.	Résolution atomique selon les conditions d'analyse
	<b>Profilomètre optique</b> <sup>†</sup>	Mesures dimensionnelles, profil de surface.	Rugosité moyenne, rugosité quadratique, surface spécifique.	Latérale : 0,2 µm
<b>Chimique</b>	<b>ATR-FTIR</b> <sup>‡</sup> Spectroscopie infrarouge en réflexion totale atténuée	Fonctions chimiques, structure moléculaire.	Informations quantitatives relatives (intensité, aire des pics correspondant aux liaisons OH stretching, C=O stretching, cycle aromatique et C=C stretching).	Latérale : 10 µm Profondeur : qqes µm selon les conditions d'analyse Sensibilité ≥ 1% atomique
	<b>XPS</b> Spectrométrie Photoélectronique X	Analyse élémentaire quantitative, fonctions chimiques, structure moléculaire, cartographie chimique.	Ratio O/C, taux de greffage en fonctions oxygénées (C-O, C=O, O-C=O) ou nitrurées (N-C=O), concentration atomique en oxygène et azote.	Latérale : 10 µm Profondeur : 2 à 10 nm Sensibilité ≥ 0,5% atomique
	<b>SIMS</b> Analyses en spectrométrie de masse à ionisation secondaire	Caractérisation moléculaire, fonctions chimiques, profil en profondeur	Informations quantitatives relatives (intensité, profil des spectres), identification des fonctions greffées. Analyses statistiques multivariées possibles.	Latérale < 0,3 µm Profondeur : 5 nm Sensibilité : 1 ppm
	<b>ToF-SIMS</b> SIMS avec analyseur de temps de vol			Latérale : 50 nm (varie selon les conditions d'analyse) Profondeur < 1 nm Sensibilité ≥ 0,1 ppm
<b>Physico-chimique</b>	<b>Goniomètre</b>	Energie de surface, Homogénéité de surface	Angle de contact à l'eau et au diiodométhane, énergies de surface, composante polaire.	Premières couches moléculaires
<b>Autres techniques</b>	<b>MEB</b> <sup>†</sup> Microscope Electronique à Balayage	Mesures dimensionnelles, morphologie cristalline	Profil de surface, potentielle dégradation visuelle.	Latérale : 1 nm Sensibilité ≥ 0,5% atomique

<sup>†</sup> Dans le cas de modifications topographiques importantes, supérieures au micromètre.

<sup>‡</sup> Dans le cas de surfaces proches de surfaces idéales, ne présentant pas de rugosité importante.

Tableau I-4 Techniques de caractérisation des modifications induites par plasma atmosphérique (données issues de la formation « Caractérisation de surface des matériaux » du 16 au 18 mai 2016 – Sté Tescan Analytics).

### I.2.3 Exemples de procédés industriels de plasma à la pression atmosphérique

Les plasmas froids à la pression atmosphérique ont connu un regain d'intérêt à partir des années 1980, permettant le développement des sources UV et excimère-VUV [71], des équipements de

traitement de surface [72] ou encore des technologies de contrôle de la pollution aérienne [73]. Ils sont d'autant plus intéressants dans un contexte industriel qu'ils ne requièrent pas d'enceinte sous vide et permettent des cycles de traitement en continu. Depuis, de nombreuses autres applications se sont développées et de nouvelles solutions techniques ont émergés, répondant à des besoins industriels divers et variés. Certains équipements, développés il y a une dizaine d'années, sont maintenant largement implantés dans les cycles de production de l'industrie automobile par exemple [74].

Il serait possible de classer les équipements plasmas atmosphériques en deux grandes familles : *les plasmas directs* dans lesquels le matériau à activer est en contact direct avec le plasma entre les électrodes, typiquement les DBD ; et *les plasmas indirects* ou *soufflés* où, comme son nom l'indique, le plasma généré dans le réacteur est soufflé sur le substrat au moyen d'un flux gazeux. Dans le premier cas, les applications concernent essentiellement des matériaux à deux dimensions, de type feuilles, plaques ou fibres. Tandis que dans le cas des plasmas indirects, toutes formes de pièces peuvent être traitées, permettant même d'aller dans des zones difficilement accessibles par un opérateur.

### I.2.3.A Procédés pour des pièces en 2D

La configuration de Décharges à Barrières Diélectriques (DBD) est probablement le moyen de traitement de matériaux à deux dimensions le plus répandu dans l'industrie. Malgré les contraintes associées à la limitation de taille, les DBD et ses dérivés se sont largement développés permettant le traitement de matériaux de formes variées. On peut citer les mousses polymères, les tuyaux et autres formes similaires (seringues, câbles, ...) [75].

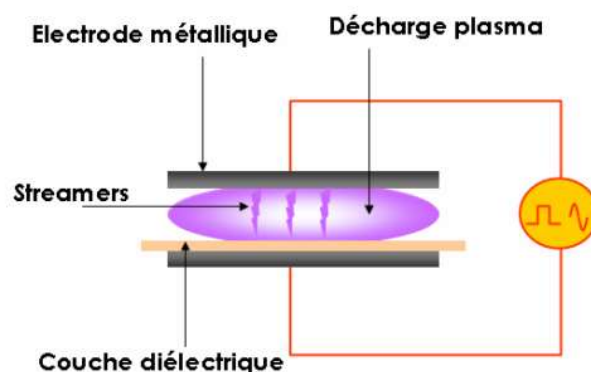


Figure I-12 Schéma d'une Décharge à Barrière Diélectrique en configuration plan-plan [76].

Le principe d'une DBD repose sur la formation d'un plasma entre deux électrodes métalliques, dont l'une au moins est recouverte d'un matériau diélectrique. L'espace inter-électrode ne peut être que très petit (de l'ordre de quelques millimètres) pour répondre aux lois de Paschen et garantir une stabilité de la décharge. Une tension sinusoïdale ou impulsionnelle est appliquée entre les électrodes, favorisant des décharges de type filamenteuses ou luminescentes [46].

Une application industrielle directe de ces DBD est le procédé Corona, développé pour modifier l'énergie de surface de matériaux à deux dimensions (films, fibres, plaques) avant application d'un revêtement ou d'une colle [77], [78]. Il est largement répandu dans l'industrie des polymères et de nombreux fabricants proposent des installations de traitement de surface basées sur son principe. On peut citer par exemple :

- VETAPHONE, l'un des précurseurs des systèmes Corona, qui possède une large gamme d'installations plasma adaptées aux besoins de l'industrie (cadence de production, continuité dans une gamme de fabrication) pour améliorer l'adhésion des revêtements sur les matériaux polymères [79] ;
- STTS (Systèmes et Technologies de Traitement de Surface) qui propose des solutions d'activation par Corona totalement intégrables dans une gamme de production, en vue d'une amélioration des propriétés de mouillabilité de surface [80]. Dans leur gamme de produit, un système Corona particulier est adapté au traitement des matériaux conducteurs, le Corona type céramique.

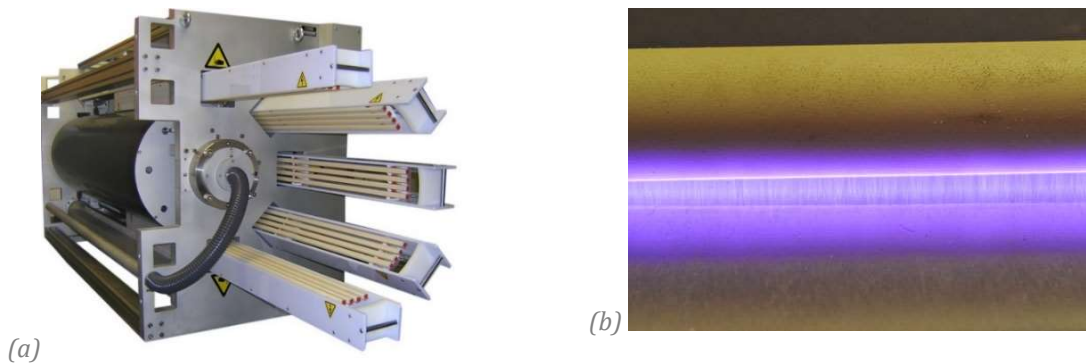


Figure I-13 (a) Système Corona adapté aux lignes de mise en peinture de pièces (Vetaphone) [79]. Procédés pour des pièces en 3D (STTS) [80].

### I.2.3.B Procédés pour des pièces en 3D

Afin de pallier l'inconvénient majeur des DBD directes, des configurations particulières de plasma ont été développées pour les besoins industriels : les plasmas indirects, aussi appelés plasmas de post-décharge. Différents noms composent cette famille bien que le fonctionnement soit la plupart du temps basé sur le même principe : un arc électrique est généré entre deux électrodes métalliques, le plus souvent concentriques, entre lesquelles circule un gaz vecteur permettant de « souffler » le plasma en dehors de la région de décharge. Les plasmas d'arc soufflé et les plasmas d'arc transféré alimentés en courant continu sont deux exemples de torches plasma [81]. Dans le premier cas, l'arc relie la cathode à une tuyère polarisée positivement, tandis que dans le deuxième cas, c'est le matériau à traiter qui sert d'anode (Figure I-14).

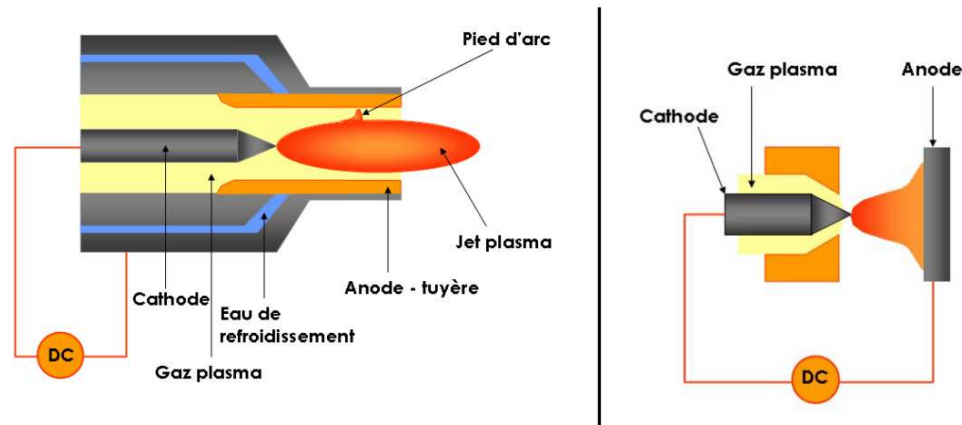


Figure I-14 Schéma des torches plasma d'arc soufflé (à gauche) et transféré (à droite) [76].

Dans de tels dispositifs, la température dépasse les 5000 K en périphérie du plasma, rendant impossible l'activation de surfaces polymères. Ainsi, le développement de tels procédés alimentés par une alimentation alternative a permis de diminuer nettement ces températures en dessous de 150°C. On les nomme les « torches froides » ou plasmas d'arc entravé, en référence à l'arc qui est constamment éteint puis rallumé lors du changement de polarité aux électrodes.

Des sociétés comme AcXys Technologies, Plasmatreteat ou Relyon Plasma développent et conçoivent des installations de plasma à la pression atmosphérique basées sur ce principe. L'activation de surfaces thermosensibles se fait alors au niveau de la post-décharge où ne subsistent que des radicaux, des métastables et des molécules neutres.

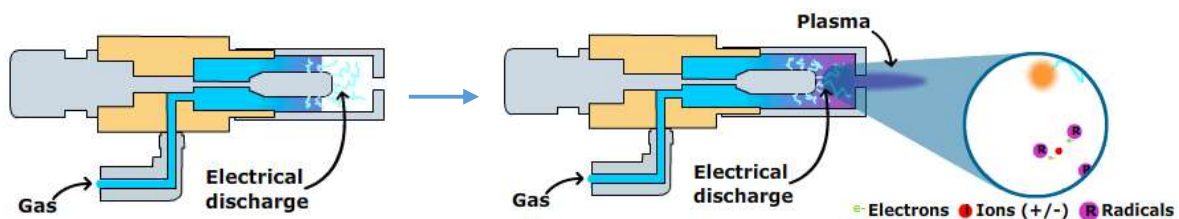


Figure I-15 Schéma de fonctionnement de la technologie UL-S (AcXys Technologies) [82].

Quelques solutions industrielles supplémentaires sont données ci-après :

- Plasmabeam (une torche) et Plasmabeam DUO (deux torches) de Diener Electronics [83] ;
- Technologie Openair [84] brevetée par Plasmatreteat que l'on peut retrouver en production chez certains constructeurs automobiles pour activer les surfaces de boîtiers de phares [85], [86] ;
- La société allemande TIGRES a développé un système de Corona indirect T-JET Technology, dans lequel la décharge est soufflée vers la surface par un gaz vecteur, avec la possibilité d'avoir deux têtes de traitement [87].

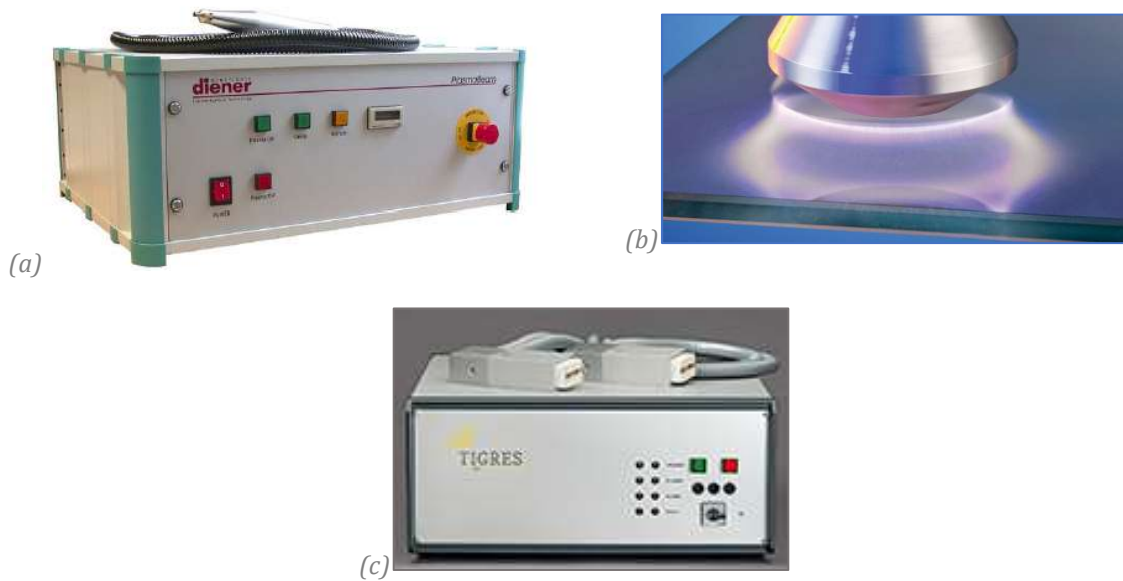


Figure I-16 (a) Système Plasmabeam (Diener Electronics) [83]. (b) Technologie Openair (Plasmatrete) [88]. (c) Corona indirect T-JET Technology (Tigres) [87].

Une autre option consiste à souffler non pas un arc électrique généré entre deux électrodes métalliques, mais une décharge à barrière diélectrique créée en amont (stylo plasma, jet DBD, rideau DBD). Ces « stylos plasma » génèrent encore moins de chaleur que les « torches froides ». Ils ont été développés pour des applications de nettoyage et d'activation de surface, ainsi que pour les applications de plasma médecine. Leur flexibilité leur permet d'être utilisés manuellement pour des retouches ou installés sur un robot pour une automatisation du procédé.

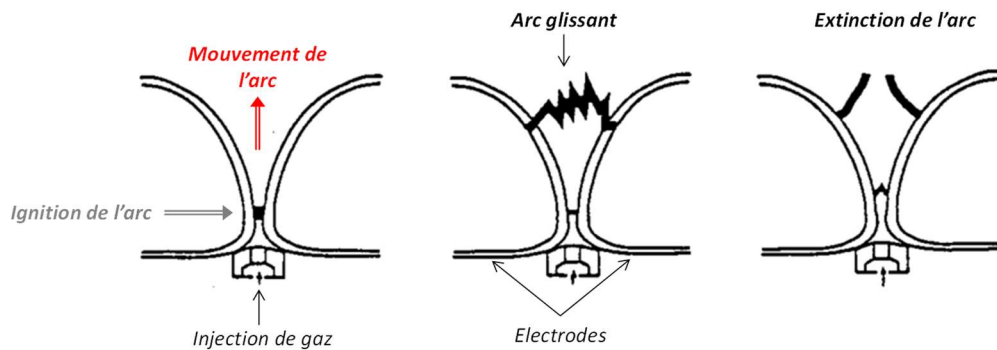




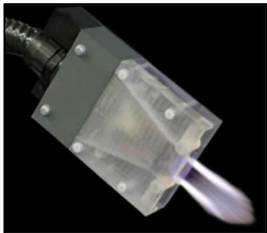

Figure I-17 Différentes étapes de la vie d'un arc glissant entre les électrodes.

Enfin, parmi les plasmas à la pression atmosphérique, on peut citer une dernière famille « d'arc froid », les *gliding arc* ou arcs glissants. Ils sont utilisés principalement pour des applications de traitement de l'air ou de gaz polluants [89], [90] mais on peut également trouver des applications récentes de revêtement de particules sphériques de PolyMéthacrylate de Méthyle (PMMA) [91]. L'arc est généré entre deux électrodes divergentes, au point le plus rapproché, comme le montre la Figure I-17. Sous l'action d'un gaz vecteur, l'arc s'étire jusqu'à atteindre une longueur maximale où



il s'éteint. Immédiatement, il se recrée au point d'ignition et le cycle se reproduit tant qu'un courant traverse les électrodes.


I.2.3.C Tableau récapitulatif des acteurs de la technologie plasma à la pression atmosphérique

Ce dernier paragraphe se veut être une synthèse non exhaustive des différents acteurs de l'industrie du plasma à la pression atmosphérique. Le tableau ci-dessous liste différents fabricants d'équipements plasma, associés aux solutions technologiques qu'ils commercialisent, pour des applications variées.

<b>Société</b>	<b>Localisation</b>	<b>Techniques</b>	<b>Solutions technologiques</b>
<b><u>AcXys Technologies</u></b>	<i>St Martin le Vinoux (FR)</i>	Torche froide, rideau DBD	UL-S spot, UL-D rideau*, UL-C dépôt CVD. 
<b><u>Arcotec</u></b>	<i>Mönsheim (DE)</i>	Corona direct et indirect, flammage	Arcojet, Arcospot*, 1 ou 2 têtes 
<b><u>Corotec</u></b>	<i>Farmington (USA)</i>	Corona	Uni-Dyne, Plasma-Jet 
<b><u>Diener Electronics</u></b>	<i>Ebhausen (DE)</i>	Stylo plasma, torche, basse pression	Plasmabeam et Plasmabeam Duo <i>Cf. Figure I-16(a)</i>
<b><u>Ionics</u></b>	<i>Liers (BE)</i>	Torche (micro-ondes)	Torche Ionjet, Plameco (revêtement sur poudres) <i>[Pas d'image disponible]</i>
<b><u>Isytech</u></b>	<i>Lannion (FR)</i>	Torche	PlasmaDart* 



<b><u>Plasmatreat</u></b>	<i>Steinhagen (DE)</i>	Torche froide, jet DBD	Openair buse rotative ou fixe <i>Cf. Figure I-16(b)</i>
<b><u>Relyon Plasma</u></b>	<i>Regensburg (DE)</i>	Torche froide	PAA Technology, PDD Technology, Plasmabrush PS2000* 
<b><u>Softal Corona &amp; Plasma</u></b>	<i>Hambourg (DE)</i>	Corona	Aldyne™, Sortex™, Corona station 
<b><u>SurfX Technologies</u></b>	<i>Redondo Beach (USA)</i>	Jet DBD	A base de gaz rares (Helium/Argon) Handheld plasma* 
<b><u>Syneo (fournisseur)</u></b>	<i>Bondoufle (FR)</i>	Torche froide	Plaslabond™ Mono, Plaslabond™ Duo* 
<b><u>Systèmes et Technologies de Traitement de Surface</u></b>	<i>La Ferté/Chiers (FR)</i>	Torche, Corona direct et indirect, flamme	Torches plasma 1, 2 ou 4 têtes <i>Cf. Figure I-13(b)</i>

<p><b>Tantec</b> Partenaire avec AMG Solutions (FR)</p>	<p>Lunderskov (DK)</p>	<p>Corona direct et indirect, Torche</p>	<p>RoboTEC, WebTEC, LabTEC, PipeTEC, FoamTEC, Spin Tech* (double buses rotatives)</p> 
<p><b>Tigres-Plasmas</b></p>	<p>Marschacht (DE)</p>	<p>Stylo plasma, Corona</p>	<p>T-Jet technology, MEF technology, CAT technology, T-SPOT technology <i>Cf. Figure I-16(c)</i></p>
<p><b>Vetaphone</b></p>	<p>Kolding (DK)</p>	<p>DBD, Corona</p>	<p>Plasma for extrusion, coating, converting <i>Cf. Figure I-13(a)</i></p>

\* Nom commercial de la solution technologique représentée sur la photo.

Tableau I-5 Liste non exhaustive de fabricants d'équipements industriels de plasma à la pression atmosphérique.

### I.3 CONCLUSIONS

La technologie des plasmas froids pour l'activation de surface des polymères présente un potentiel industriel important qui explique son développement et son intégration réussie dans le secteur automobile. C'est une technologie plutôt respectueuse de l'environnement dont les paramètres peuvent être adaptés en fonction du matériau à traiter. Les plasmas à la pression atmosphérique présentent l'avantage non négligeable de pouvoir être intégrés en continu dans une chaîne de production puisqu'aucune enceinte sous vide n'est nécessaire. Cependant, la technicité élevée de ces récents procédés, associée à leur coût d'investissement important peuvent freiner leur déploiement dans l'industrie.

Une rapide analyse de cette technologie montre que de nombreuses installations sont développées et fabriquées à destination des grands groupes industriels. Notre étude porte sur le moyen UL-SCAN, développé par la société AcXys Technologies et a pour objectif de comprendre l'influence des paramètres opératoires sur les performances de l'activation de surface. Il sera également pertinent de regarder la durabilité des modifications de surface, la littérature ayant montré que des réactions de post-oxydation de la surface ou de réorientation des chaînes polymères vers la masse du matériau apparaissaient dès la remise à l'air libre des échantillons activés.



En conclusion, ce premier chapitre fait apparaître certains points importants :

- Les propriétés des surfaces activées par plasma peuvent être étudiées à travers l'analyse des interactions solide-liquide en déterminant l'angle de contact et l'énergie de surface au travers de différents modèles. L'échelle d'observation doit être pertinente vis-à-vis du matériau mais aussi vis-à-vis de l'échelle des modifications de surface. Si ce n'est pas le cas, des techniques de caractérisation physique (de la rugosité par exemple) peuvent être menées en complément pour asseoir les résultats ;
- Les aspects de l'adhésion illustrent l'importance du mouillage solide-liquide dans l'établissement de l'adhésion à l'interface solide/liquide ;
- Tous les types de liaisons peuvent jouer un rôle dans les phénomènes de surface et donc dans l'établissement des liaisons lors de la mise en contact d'un revêtement avec un substrat.

---

**CHAPITRE II**  
DISPOSITIF EXPERIMENTAL, METHODES D'ANALYSE ET  
MATERIAUX DE L'ETUDE

---

---



## CHAPITRE II. DISPOSITIF EXPERIMENTAL, METHODES D'ANALYSE ET MATERIAUX DE L'ETUDE

Ce chapitre est consacré aux moyens expérimentaux et aux techniques de caractérisation employés dans cette thèse. Dans une première partie nous présentons l'équipement industriel de plasma à la pression atmosphérique ainsi que les diagnostics électriques et optiques mis en place. Puis, dans une seconde partie, nous décrivons les matériaux utilisés et les techniques d'analyse sélectionnées pour caractériser l'influence d'une activation plasma.

### II.1 MONTAGE UL-SCAN

Afin de répondre à un besoin industriel de compréhension des phénomènes d'activation par plasma, nous nous sommes dotés d'un équipement plasma similaire à celui que possède Airbus Helicopters. Il se compose d'une torche plasma, alimentée par un générateur électrique et de plusieurs lignes de gaz. Nous décrivons successivement ces parties de l'équipement dans cette section.

#### II.1.1 Description générale

Le dispositif utilisé dans le cadre des travaux de cette thèse est un équipement industriel UL-SCAN, développé par la société AcXys Technologies. Il s'agit d'une torche plasma froid opérant à la pression atmosphérique et montée sur un système robotisé trois axes. Le tout est intégré dans une enceinte de protection en thermoplastique transparent, non hermétique. Les espèces générées lors d'un cycle d'activation telles que l'ozone et les  $\text{NO}_x$  sont captées par un système d'aspiration de l'air placé au-dessus de l'enceinte. Les différents composants de l'équipement sont décrits sur la Figure II-1. Le robot trois axes permet l'activation de surfaces planes ou à géométrie simple au moyen d'une Interface Homme-Machine (IHM). Le dispositif utilise la technologie ULS, qui consiste en l'application d'une haute tension entre deux électrodes, permettant la création d'un arc électrique au sein d'un flux de gaz. Le schéma de la Figure II-1 représente également l'intérieur de la torche. L'arc généré est localisé en bout de l'électrode haute tension d'un côté, et se déplace le long de l'électrode de masse d'un autre côté. Cette dernière est placée coaxialement par rapport à l'électrode haute tension. La décharge créée n'atteint pas l'équilibre thermodynamique local de sorte que le plasma généré reste "froid". Ainsi, en bout de post-décharge les températures restent proches de la température ambiante. Ce point sera discuté plus en détails dans le paragraphe II.2.2.D. La post-décharge générée en sortie de la buse mesure quelques centimètres de longueur. Elle contient les espèces réactives à l'origine des modifications de surface, telles que les métastables, les radicaux et les molécules neutres. L'orifice de sortie usiné dans un pièce appelée

« pion silencieux », de forme oblongue. Il s'agit d'une géométrie particulière, proposée par AcXys Technologie afin de réduire le bruit lors d'un cycle d'activation.

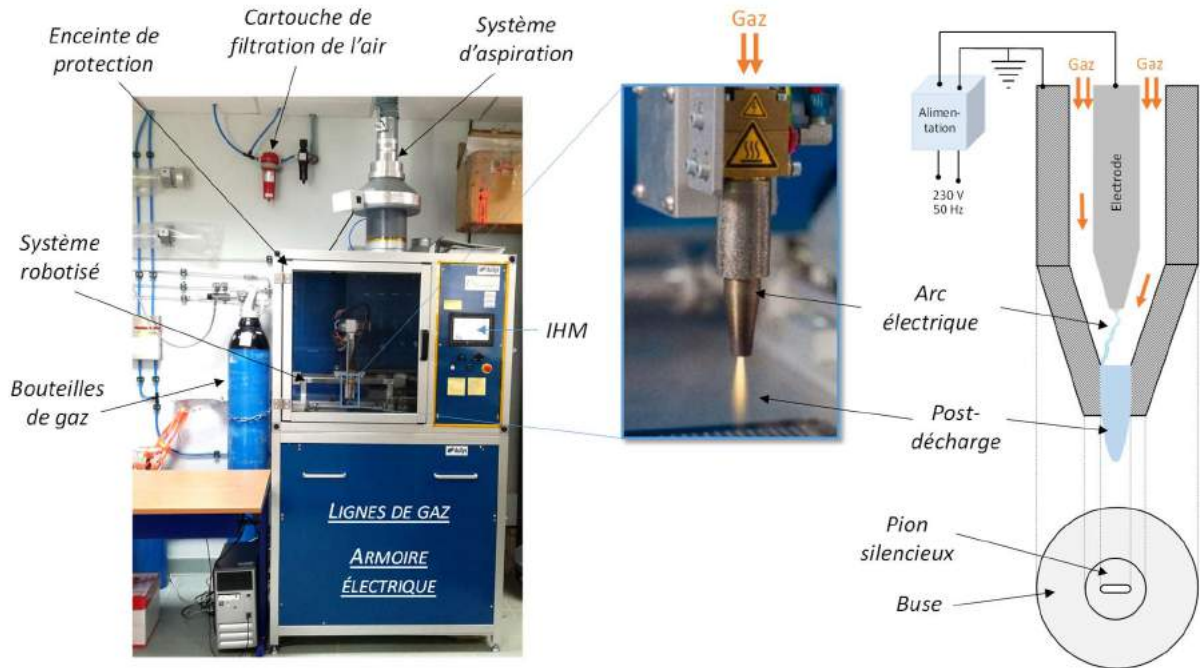


Figure II-1 Photographie de l'équipement UL-SCAN et schéma en coupe de la torche plasma.

L'armoire électrique en dessous de l'enceinte de traitement abrite les lignes de gaz et l'alimentation électrique.

#### II.1.1.A Partie électrique

La décharge est alimentée en courant alternatif quasi-sinusoïdal à des fréquences comprises entre 80 et 200 kHz. L'alimentation électrique se compose d'un convertisseur AC/DC 50Hz formant le bus continu, associé à un onduleur permettant le changement de fréquence du signal électrique. L'alimentation de l'arc en tension quasi-sinusoïdale se fait par un système résonnant. La puissance électrique mesurée au niveau du bus continu est affichée en temps réel sur l'IHM. Nous l'appellerons  $P_a$  dans cette étude (grandeur décrite plus loin dans ce chapitre). Cependant, nous avons souhaité également quantifier la puissance réellement délivrée dans la décharge en effectuant des mesures électriques au plus près de l'arc. Ainsi, nous nous affranchissons des pertes au niveau de l'onduleur et dans le circuit résonnant. Nous l'appellerons  $P_d$  dans le reste de l'étude. Les outils de diagnostic permettant de mesurer  $P_d$  sont décrits dans le paragraphe II.1.3.A.

#### II.1.1.B Lignes de gaz

Une ligne de gaz principal et deux lignes de gaz secondaires peuvent être utilisées pour contrôler la composition et le débit de gaz plasmagène. Le débit de la ligne principale varie de 30 à 60 l/min. Les concentrations des gaz secondaires introduits dans la décharge, aussi appelés gaz dopants, restent faibles devant celle du gaz principal. La première ligne de gaz secondaire correspond à une

capacité maximale de 5 l/min tandis que celle de la seconde est de 500 ml/min. Dans cette étude, nous avons utilisé séparément l'air ou l'azote en tant que gaz principal. La qualité de l'air est garantie par un circuit spécifique d'air comprimé sec (point de rosé < 3°C), déshuilé (résidus d'huile < 0,01 mg/m<sup>3</sup>) et filtré (cartouches de filtration limitant la taille des particules < 0,1 µm). L'azote, quant à lui, provient de bouteilles de gaz comprimé Alphagaz de la société Air Liquide, dont la pureté est supérieure à 99,999%.

### II.1.2 Synthèse des paramètres opératoires

Dans une optique industrielle d'amélioration du procédé d'activation, l'équipement UL-SCAN dispose de plusieurs paramètres opératoires variables permettant d'adapter l'activation à l'application et au matériau sélectionné. La puissance électrique  $P_a$  est un paramètre clé dans cette étude puisqu'elle représente l'énergie électrique fournie par l'alimentation qui pourra ensuite être convertie dans la décharge en énergie chimique, lumineuse, etc. [92]. Concrètement, cette valeur apparait comme étant une fonction de deux paramètres : la fréquence du signal électrique et le flux de gaz (principal, avec ou sans dopant). Une mesure supplémentaire de la puissance réellement transmise dans la décharge a déjà été introduite dans le paragraphe II.1.1.A, il s'agit de la grandeur  $P_d$ . Ces deux puissances  $P_a$  et  $P_d$  seront mesurées dans le chapitre III et des hypothèses seront avancées sur l'origine de leurs variations respectives.

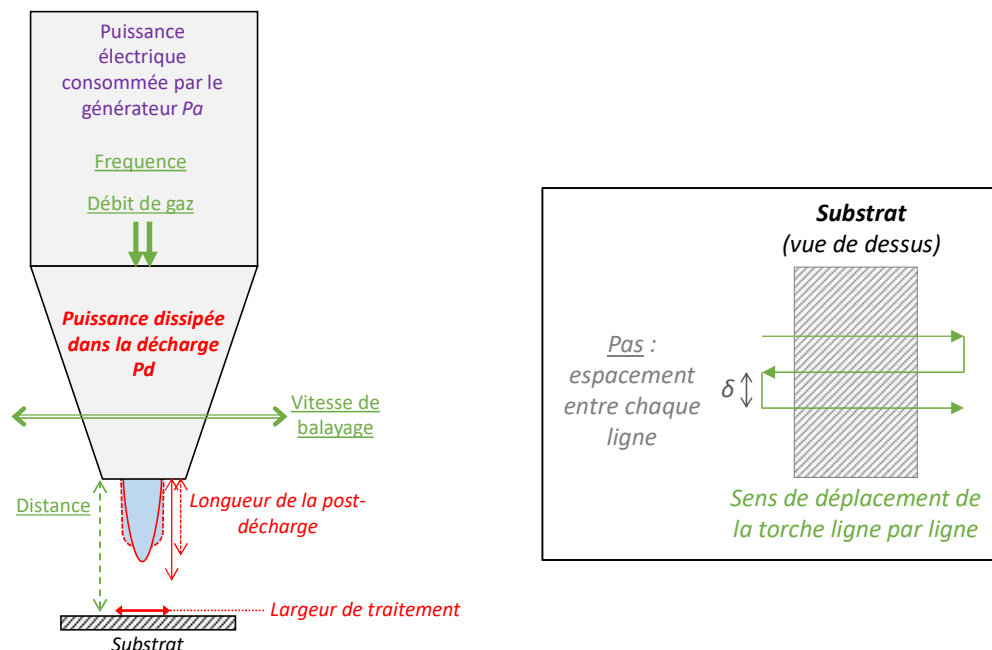


Figure II-2 Schéma détaillé de la torche plasma UL-SCAN et des différents paramètres générateur et opératoires.

Le déplacement de la torche durant l'activation est assuré par un robot trois axes qui permet de scanner la surface ligne par ligne à une vitesse et une distance buse/substrat définies par l'opérateur. L'ensemble des paramètres est représenté sur la Figure II-2. La distance entre chaque ligne est appelée le pas et, est représentée dans cette même figure. Pour toute la suite de l'étude, la

vitesse sera réglée à 300 mm/s et le pas à 5 mm, sauf indications contraires. Le Tableau II-1 récapitule les gammes de variations des différents paramètres accessibles via l'IHM.

Paramètres opératoires	Notation	Gamme de variation
Fréquence	$f$	80 – 200 kHz
Flux de gaz principal	$\Phi_p$	30 – 60 l/min
Flux de gaz dopant	$\Phi_{d1}$ $\Phi_{d2}$	Dopant 1 : 0 – 5 l/min Dopant 2 : 0 – 500 ml/min
Vitesse de balayage de la buse	$V$	1 – 300 mm/s
Distance buse/substrat	$d$	1 – 100 mm
Pas	$\delta$	4 – 100 mm

Tableau II-1 Gamme de variation des différents paramètres ainsi que leur notation dans ce document.

Malgré une présentation décorrélée dans ce tableau, il apparaît que certains paramètres sont liés entre eux et évoluent de manière à influencer certaines grandeurs électriques ou physiques relatives à la post-décharge. Ainsi, comme cela vient d'être présenté, la puissance  $P_a$  est impactée par les paramètres flux de gaz et fréquence. Egalement, la température subie par le substrat durant l'activation et les dimensions de la post-décharge sont deux caractéristiques physiques dépendantes des paramètres opératoires, et qui ont donc un effet sur les performances de l'activation. Toutes ces grandeurs seront étudiées dans le chapitre III.

### II.1.3 Caractérisation de la décharge et de la post-décharge

De manière générale, l'étude des milieux plasmas froids à pression atmosphérique est très largement associée à des mesures électriques de la décharge afin, notamment, de caractériser les courants de décharge. Ainsi, dans ce paragraphe sont présentés plus en détail l'alimentation électrique de notre équipement UL-SCAN ainsi que les diagnostics électriques mis en place. Dans un second temps, nous caractérisons optiquement la post-décharge en utilisant des outils tels que la spectroscopie d'émission optique et la photographie.

#### II.1.3.A *Diagnostics électriques*

La caractérisation du comportement électrique de la décharge a été établie au moyen d'une sonde haute tension P6015A de la marque Tektronix et d'un capteur de courant modèle 4100 de la marque Pearson Electronics. Les deux appareils sont positionnés à la sortie de l'alimentation électrique après le circuit résonnant, comme indiqué sur la Figure II-3. Les signaux sont visualisés sur un oscilloscope Teledyne Lecroy WaveSurfer 3024 (4 GS/s) dont la bande passante est de 200 Mhz. Il est relié à un ordinateur afin d'effectuer des acquisitions et des traitements en temps réel à l'aide d'un programme développé en interne (par Dr. Nicolas Naudé) sous le logiciel Labview. La puissance moyenne dissipée dans la décharge  $P_a$  (exprimée en Watt) est calculée à partir de l'Éq. II-1.



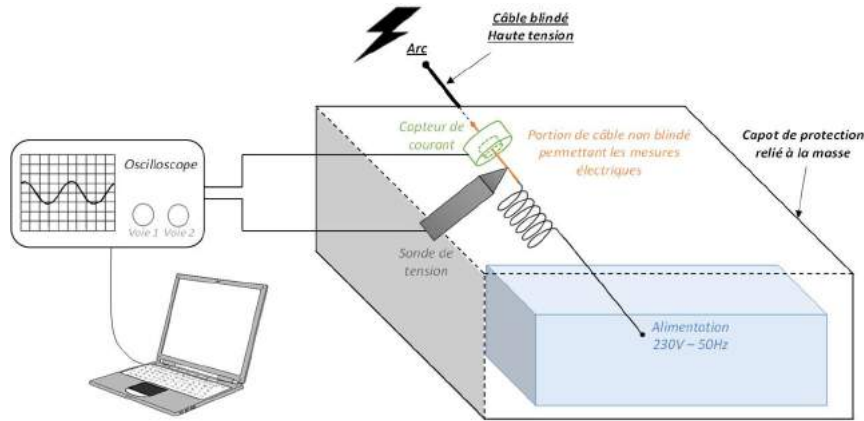


Figure II-3 Positionnement des mesures électriques menées dans cette étude sur l'alimentation de l'équipement UL-SCAN.

$$P = \frac{1}{T} \int_0^t U(t) \times I(t) dt \quad \text{Éq. II-1}$$

avec  $T$  la période en s,  $U(t)$  et  $I(t)$  la tension (en Volt) et le courant (en Ampère) sur un intervalle de temps de 0 à  $t$ .

Le circuit équivalent du montage électrique de l'UL-SCAN est représenté sur la Figure II-4. Cette approche permet de modéliser de manière globale le comportement de notre décharge et d'en comprendre les facteurs influents lorsque la puissance électrique varie.

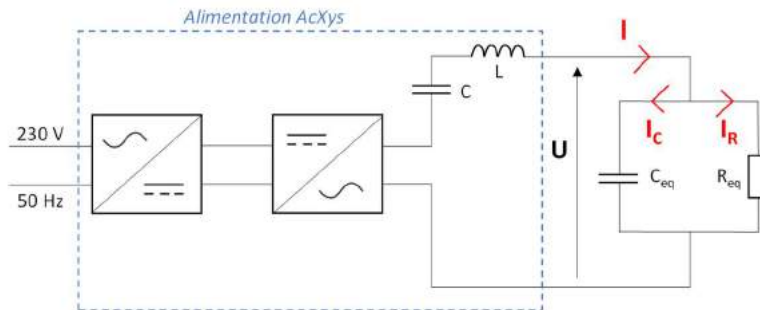


Figure II-4 Schéma électrique équivalent du dispositif UL-SCAN.

Le câblage électrique entre la sortie de l'alimentation et l'électrode étant blindé, son influence dans le circuit peut être assimilée à celle d'une capacité  $C_{eq}$ . Le comportement de l'arc entre les électrodes, quant à lui, a été représenté par une résistance  $R_{eq}$ . L'association de la capacité et de l'inductance  $L$  constitue le circuit électrique résonnant. Le courant mesuré  $I$  se décompose dans le circuit parallèle en un courant  $I_C$  qui traverse la capacité et un courant  $I_R$  qui traverse la résistance. La tension  $U$  représente la tension à la sortie du générateur. Pour chaque acquisition de  $u(t)$  et  $i(t)$ , les valeurs du circuit équivalent ( $C_{eq}$  et  $R_{eq}$ ) sont calculées à partir de la phase et du module de l'impédance (Figure II-5) afin d'obtenir une courbe de courant théorique la plus proche de la courbe de courant expérimentale.

Il est ensuite possible de calculer le courant de décharge  $I_R(t)$ , représenté par le courant dans la résistance  $R_{eq}$  selon l'Éq. II-2 :

$$I_R(t) = I(t) - C_{eq} \frac{dU(t)}{dt} \quad \text{Éq. II-2}$$

avec  $C_{eq}$  en Faraday.

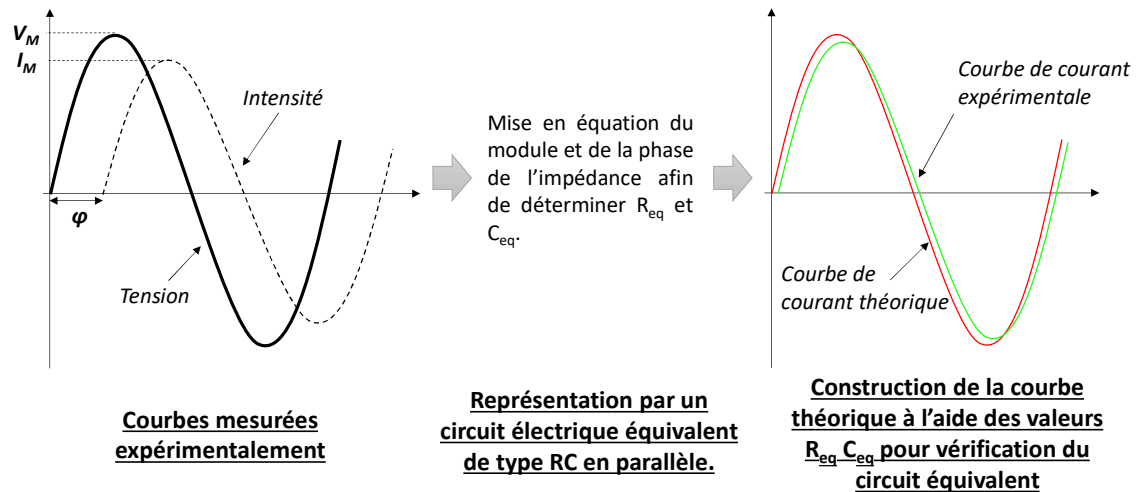


Figure II-5 Etude de la décharge par le circuit électrique équivalent et ses paramètres  $R_{eq}$  et  $C_{eq}$ .

Cette méthode permet ainsi relativement aisément de déterminer le courant de décharge au cours d'un cycle d'activation à partir des valeurs de  $R_{eq}$  et  $C_{eq}$  [93], et donc de suivre le comportement de l'arc.

### II.1.3.B Spectroscopie d'émission optique

La spectroscopie d'émission optique constitue un moyen de diagnostic des milieux plasma et des post-décharges en donnant des informations sur les espèces présentes à l'état excité. Suite aux nombreuses collisions avec les autres particules du milieu, les atomes excités émettent de la lumière à une longueur d'onde caractéristique qui, une fois analysée, permet de remonter à des informations qualitatives et quantitatives. Dans le cas de notre équipement, l'émission lumineuse de la post-décharge est captée par une fibre optique positionnée perpendiculairement à la post-décharge au moyen d'un collimateur, comme indiqué sur la Figure II-6. Le signal est transmis jusqu'à la fente d'entrée du spectromètre PRINCETON Instruments Acton SP2500. Le réseau du monochromateur utilisé pour ce travail est gravé à 300 traits/mm et blazé à 500 nm. Il est couplé à une caméra ICCD PRINCETON Instruments Max 3 (PIMAX 3) ce qui lui permet d'acquérir un spectre allant de 200 à 800 nm. Nous avons également utilisé un deuxième spectromètre PRINCETON Instruments Acton SP2500 Advanced, avec le même réseau de diffraction, mais cette fois, couplé à une caméra CCD Pixis 100. Les différences entre les deux détecteurs sont d'une part leur courbe de réponse spectrale, le détecteur PIMax 3 étant plutôt sensible dans le rouge et le Pixis 100 dans le bleu, et d'autre part, le détecteur CCD intensifié permet d'avoir des mesures synchronisées avec le

signal d'alimentation et donc de faire des mesures résolues temporellement. Dans les deux cas, le déclenchement de la caméra est commandé au travers du logiciel Winspec de chez PRINCETON.

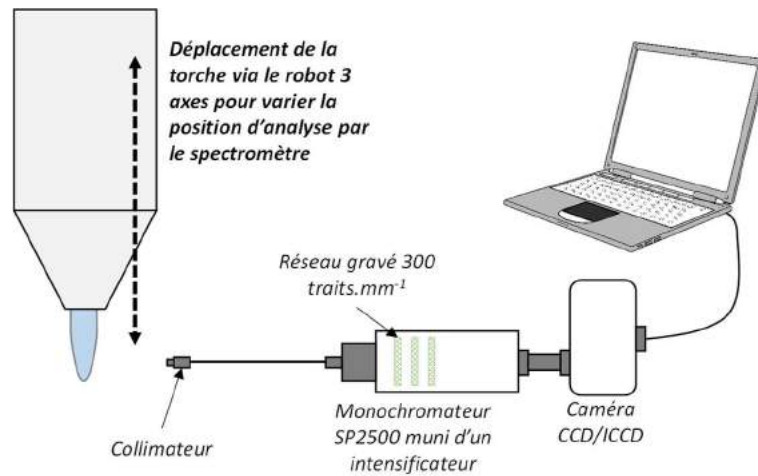


Figure II-6 Dispositif expérimental utilisé pour les mesures de spectroscopie optique.

Le spectre de référence a été acquis par une mesure torche éteinte. De plus, tous les spectres ont été corrigés en intensité à l'aide des courbes de réponse des équipements. Celles-ci sont représentées sur la Figure II-7 dans le cas de la caméra (a) ICCD PIMax 3 et (b) CCD Pixis 100.

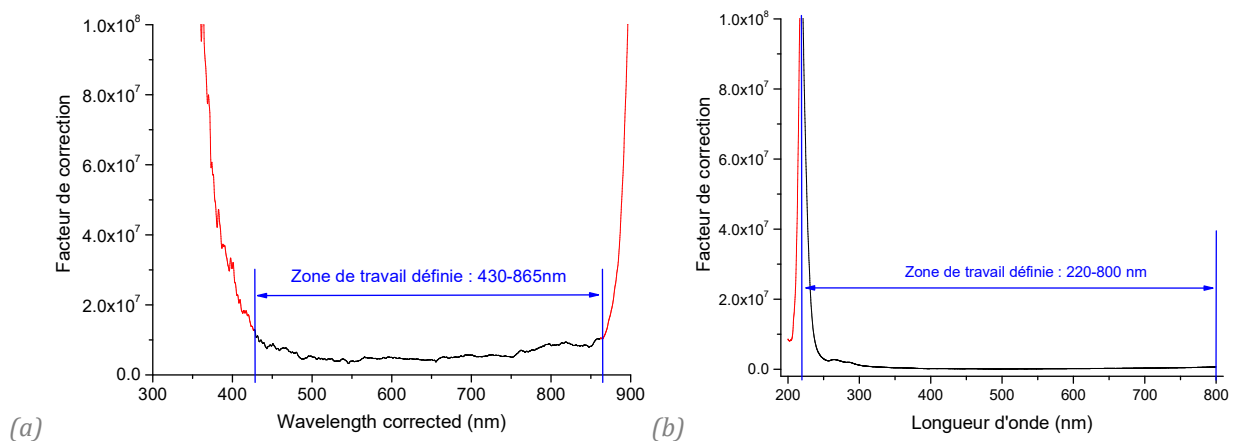


Figure II-7 Courbes de réponses et zones de travail des caméras (a) ICCD PIMax 3 et (b) CCD Pixis 100.

### II.1.3.C Photographies et analyses des images

La photographie permet également la caractérisation géométrique de la post-décharge et la variation de sa forme et de son volume.

Pour réaliser les photographies, nous avons utilisé un appareil photo numérique EOS 100d de la marque CANON, posé sur un trépied fixe durant toutes les acquisitions et orienté vers la post-décharge. Deux campagnes ont été menées afin d'obtenir les dimensions de la post-décharge selon le sens de vision transversal ou longitudinal à celle-ci. Ces sens de vision correspondent à l'orientation du pion en sortie de la buse et sont représentés sur la Figure II-8.

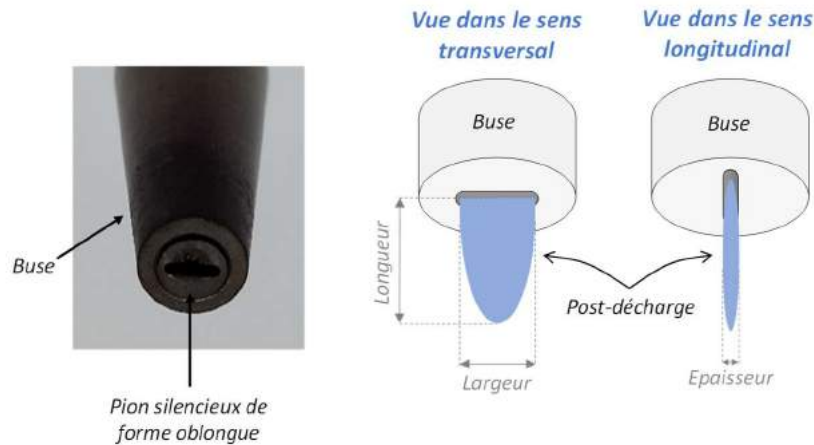


Figure II-8 Représentation des sens de vision longitudinal et transversal en fonction de l'orientation du pion silencieux.

Les paramètres d'acquisition des photographies sont récapitulés dans le Tableau II-2 :

Paramètres	Réglages
Temps de pose	1/10 sec
Correction exposition AEB	Automatique
Sensibilité ISO	1600
Ouverture	F5
Mise au point	Manuelle
Distance focale	50 mm

Tableau II-2 Paramètres d'acquisition de l'appareil photo numérique utilisé pour cette étude.

Du fait que les limites de la post-décharge ne soient pas franches, il a été nécessaire de traiter les photographies à l'aide du logiciel ImageJ (logiciel open source développé par les *National Institutes of Health of United States*).

Le traitement des photographies repose sur le principe d'application d'un seuil de niveau de gris au-dessus duquel tout pixel est considéré comme blanc et au-dessous duquel tout pixel est considéré comme noir. Cette fonction binaire permet de différencier clairement la post-décharge (de couleur blanche) du reste de l'image (de couleur noire) dans la limite définie précédemment. La détermination de ce seuil doit être reproductible à chaque image et permettre l'obtention d'une mesure la plus proche possible de la réalité que l'on estime. Ainsi, la détermination du critère s'est basée sur des observations visuelles de la post-décharge et des photos obtenues. L'expérience a montré que le meilleur compromis était différent selon l'axe de vision de l'appareil photo, dû à un orifice de sortie non symétrique : 70 dans le sens longitudinal et 50 dans le sens transversal. Les grandes étapes d'un traitement d'image sont récapitulées sur la Figure II-9.

Une fois le seuil appliqué, la forme de la post-décharge est analysée par le logiciel pour en calculer l'aire totale, donnée en pixel à cette étape de la procédure. Finalement, par la calibration

d'un objet de dimensions connues sur une photographie de référence, il est possible d'accéder aux dimensions de la post-décharge en unité métrique.

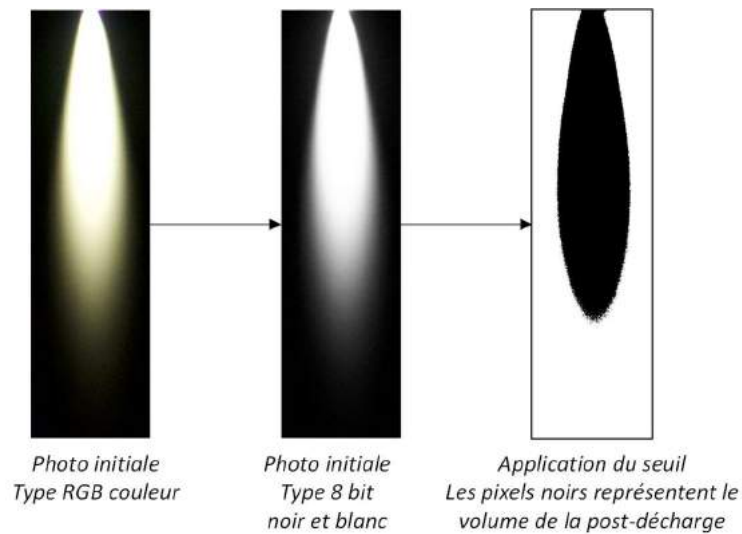


Figure II-9 Etapes d'un traitement d'image avec le logiciel ImageJ.

## II.2 MATERIAUX DE L'ETUDE ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION DE SURFACE ET D'INTERFACE

Les matériaux se composent d'un substrat composite à matrice thermoplastique PolyEtherEtherCétone (PEEK) et d'un revêtement industriel destiné aux applications extérieures d'aéronefs, de nature polyuréthane. Ces derniers ont été sélectionnés au regard d'un besoin aéronautique exprimé par la société Airbus Helicopters. Après avoir présenté les matériaux de l'étude, nous présentons dans cette section les techniques de caractérisation relatives à la surface et à l'interface mais également les procédures de vieillissement contrôlé.

### II.2.1 Matériaux de l'étude

Les matériaux de cette étude sont des matériaux représentatifs d'une réalité industrielle et mis en œuvre dans des usines de fabrication, pour les besoins du client final. Ainsi nos surfaces ne peuvent pas être assimilées à des surfaces modèles dont la caractérisation laisserait peu de place à l'influence, justement, des conditions de fabrication.

#### II.2.1.A *Substrats composites*

Les substrats utilisés dans cette étude sont des composites à matrice thermoplastique PEEK de la marque Victrex 150 PF renforcés par des fibres de carbone (marque Toray). La formule chimique de la matrice est représentée sur la Figure II-10. À réception des matériaux, ceux-ci se présentent sous la forme d'une grande plaque de moins de 3 mm d'épaisseur, qui est ensuite débitée en échantillons plus petits pour s'adapter aux techniques de caractérisation de surface. Le composite comprend plusieurs plis de carbone imprégnés dans la matrice thermoplastique. Une vue de profil

est schématisée sur la Figure II-11. En complément, un pli de verre (fibre de verre E, marque AGY), également imprégné dans la matrice PEEK, est ajouté sur chacune des deux faces afin d'être représentatif de la conception de l'application industrielle visée. L'utilisation des fibres de verre a pour objectif d'assurer un isolement électrique des plis de carbone conducteurs avec l'environnement qui pourraient favoriser une accumulation de charges électriques en surface.

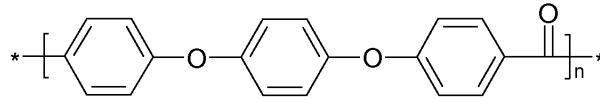


Figure II-10 Formule chimique de la matrice PEEK.

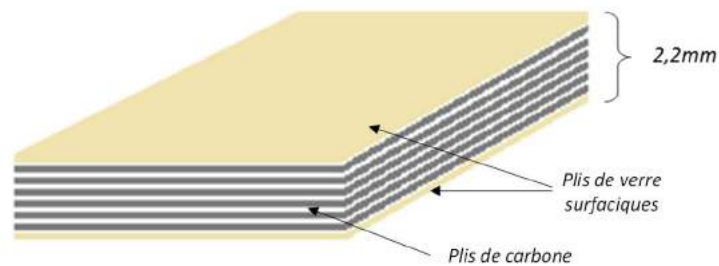


Figure II-11 Représentation schématique de l'empilement des plis dans le composite étudié.

Les composites industriels de notre étude sont fabriqués selon le procédé d'imprégnation par poudrage [94]. Tout d'abord la matrice polymère PEEK est pulvérisée sous forme de poudre fine sur les renforts (dans notre cas le carbone et le verre) par un procédé de poudrage gravitationnel. Après séchage aux infrarouges, on obtient des plis de renforts sec, appelés aussi prépregs. Ces semi-produits sont ensuite empilés jusqu'à obtenir la configuration recherchée (nombre de pli, orientation des fils de chaîne). La consolidation se fait dans un moule suivant des cycles de température et de pression définis. Les observations visuelles de nos matériaux composites à l'état initial après nettoyage mettent en avant de légères aspérités de surface liées au pli de verre surfacique. Le mode d'entrecroisement de type satin fait que certains fils de trame ou de chaîne sont en relief après consolidation.

Ce procédé de mise en œuvre présent en industrie est source de pollution à la surface du composite fini due à l'utilisation d'agents de démoulage. Malgré le nettoyage systématique suivant la procédure définie en annexe 1, cela peut induire des difficultés dans l'interprétation des résultats. Afin de lever toute ambiguïté, nous avons caractérisé à l'état initial la reproductibilité du nettoyage mis en œuvre.

#### II.2.1.A.a Caractérisation de la reproductibilité du nettoyage

Tous les substrats de cette étude ont été nettoyés avant caractérisation ou activation par un nettoyage chimique défini dans l'annexe 1, permettant entre autre de réduire la quantité d'agents

démoulants et garantissant un état de surface reproductible. Brièvement, ce nettoyage consiste à nettoyer manuellement la surface à l'aide d'un chiffon propre, imbibé d'une solution alcoolique.

Afin de garantir l'efficacité et la reproductibilité du nettoyage, une analyse sur trois échantillons différents nettoyés a été réalisée par Spectroscopie de Photoélectrons X (XPS). Les compositions élémentaires de surface des trois échantillons sont présentées dans le Tableau II-3. Nous pouvons remarquer que la dispersion associée à la concentration en éléments de contamination est très faible par rapport aux autres concentrations atomiques. Le nettoyage défini et mis en place dans cette étude nous garantit une contamination de surface faible et acceptable puisqu'elle reste inférieure ou égale à 1% atomique.

	<b>Concentrations atomiques du carbone</b>	<b>Concentrations atomiques de l'oxygène</b>	<b>Autres éléments de contamination (N, Si, Ca, S, Na, F)</b>	<b>Rapport O/C</b>
PEEK Théorique [95]	86,4 %	13,6 %	-	0,16
Echantillon nettoyé #1	85,8 %	13,5 %	0,7 %	0,16
Echantillon nettoyé #2	85,7 %	13,4 %	0,9 %	0,16
Echantillon nettoyé #3	85,5 %	13,5 %	1 %	0,16

*Tableau II-3 Caractérisation de la reproductibilité du nettoyage mis en place dans cette étude par Spectroscopie de Photoélectrons X.*

#### *II.2.1.A.b Conditions de stockage*

Différentes conditions de stockages ont été mises en place afin de garantir la bonne conservation des propriétés en volume et de surface de nos substrats composites, mais également afin de conserver les modifications de surface apportées par l'activation plasma. Trois cas se distinguent et sont explicités ci-après.

##### **Avant nettoyage, avant activation plasma**

Dans le cas d'un composite cuit, la durée de vie de non dégradation de sa surface, garantie par le fabricant est supérieure à 36 mois à compter de sa fabrication. À réception des plaques composites, celles-ci sont entreposées dans un endroit frais et sec, à l'abri de la lumière et des poussières par un emballage en papier. Les conditions de température et d'hygrométrie préconisées et respectées sont des conditions classiques que l'on retrouve pour les thermoplastiques :  $+15^{\circ}\text{C} \leq T \leq +35^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$  et  $20\% \leq \text{HR} \leq 80\% \pm 5\%$ .

Tous les substrats d'étude ont été fabriqués en même temps et avec le même lot de matrice polymère afin de s'assurer de la bonne reproductibilité des caractéristiques de surface du matériau durant toute l'étude.

##### **Après nettoyage, avant activation plasma**

Le nettoyage des échantillons se fait uniquement lorsqu'une activation plasma ou des essais de caractérisation sont identifiés et programmés. Une fois nettoyés, les échantillons sont emballés et

stockés dans du papier aluminium (de type papier alimentaire) pour éviter une recontamination avec l'air selon les conditions suivantes  $+15^{\circ}\text{C} \leq T \leq +35^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$  et  $20\% \leq \text{HR} \leq 80\% \pm 5\%$ . La durée de stockage est alors de 4 heures au maximum avant l'étape d'activation par plasma, sinon un nouveau nettoyage est nécessaire.

### Après activation plasma, avant caractérisation de la surface

Les modifications de surface induites à la suite d'une activation par plasma étant temporaires, des conditions particulières ont été définies. Sauf cas de vieillissement particulier et explicité (cf. II.2.1.A.c), les échantillons activés sont toujours stockés dans des conditions ambiantes  $+15^{\circ}\text{C} \leq T \leq +35^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$  et  $30\% \leq \text{HR} \leq 70\% \pm 5\%$ , correctement emballés dans du papier aluminium. La caractérisation des modifications de surface se fait dans les 4 heures qui suivent l'activation.

Dans les cas où l'étape qui suit l'activation de surface ne peut être faite au sein du laboratoire d'étude, des exigences supplémentaires permettent de garantir le même vieillissement des modifications de surface : voir le paragraphe II.2.1.B.b.

#### II.2.1.A.c Conditions de vieillissement contrôlées après activation plasma

Afin de recréer des environnements climatiques variés et d'étudier l'influence de l'hygrométrie sur la durabilité de l'activation, une étuve climatique VC7018 de la marque Vötsch a été utilisée pour faire vieillir nos échantillons. Conformément aux demandes initiales exprimées par l'industriel, seul le facteur *hygrométrie* a été étudié. Le climatogramme de l'étuve est décrit sur la Figure II-12.

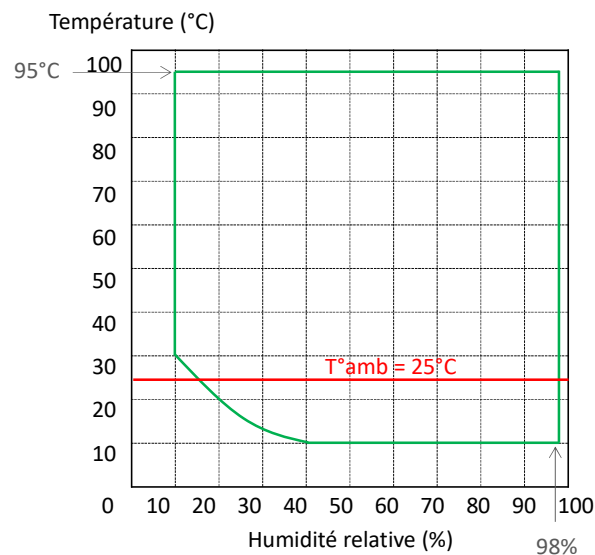


Figure II-12 Climatogramme de l'étuve climatique utilisée dans cette étude.

En considérant une température ambiante de  $25 \pm 2^{\circ}\text{C}$ , la plage d'hygrométrie qui peut être parcourue pour cette étude varie entre 15% et 98%. Dans ces conditions, la reproductibilité des mesures lues sur le tableau de bord de l'étuve est de  $\pm 3\%$ .

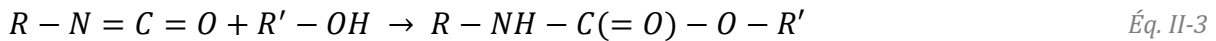


*Remarque : l'ensemble des données relatives aux conditions de nettoyage et de stockage des substrats composites sont capitalisées dans les documents « Instructions » de l'IRT Saint-Exupéry IL-M-003 et IL-M-004 respectivement.*

### II.2.1.B Revêtement

#### II.2.1.B.a *Nature du revêtement*

La peinture utilisée pour notre étude est une peinture polyuréthane à haut extrait sec, fabriquée par la société Mapaero. Cette famille de peinture est obtenue par réaction entre un isocyanate et un alcool selon l'équation suivante :



Dans notre cas d'une peinture bi-composant (base + durcisseur), la base, généralement une résine hydroxylée, réagit avec le durcisseur et sèche par évaporation du solvant [96]. Elle a été appliquée à l'aide d'un pistolet sur nos échantillons par des opérateurs qualifiés de la société Mapaero et selon les préconisations de la fiche technique du produit. Les conditions de température et d'hygrométrie ont été contrôlées pour correspondre aux recommandations.

Bien que les peintures polyuréthane soient très sensibles à l'humidité avant polymérisation, de nombreux avantages justifient l'utilisation d'un tel système pour les extérieurs d'aéronefs :

- Bon pouvoir couvrant ;
- Grande résistance à l'eau et à l'abrasion après séchage ;
- Bel aspect et excellent rendu.

#### II.2.1.B.b *Conditions de stockage*

##### **Après activation, avant mise en peinture**

La mise en peinture des échantillons ne se faisant pas au sein du laboratoire d'étude, une durée de conservation supérieure à 4 heures est nécessaire (cf. page 57 « *Après nettoyage, avant activation plasma* »). C'est pourquoi, à la suite d'un emballage dans du papier aluminium, les échantillons sont placés dans un sachet hermétique et inerte. Ce dernier est ensuite mis sous vide et fermé par thermoformage afin d'inertier totalement l'environnement des échantillons. La conservation se fait ainsi durant 7 jours jusqu'à l'application du revêtement.

##### **Après mise en peinture**

Une fois la peinture appliquée et séchée selon les cycles définis par le client final, le système composite activé/peinture n'est plus sensible au vieillissement dans des conditions de pression et de température ambiantes. Ainsi, ils sont entreposés dans un endroit frais et sec, à l'abri de la lumière et des poussières par un emballage en papier. Les conditions sont les suivantes  $+15^{\circ}\text{C} \leq T \leq +35^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$  et  $20\% \leq \text{HR} \leq 80\% \pm 5\%$ .

### *II.2.1.B.c Conditions de vieillissement hydrique contrôlées*

Cet essai a pour but de faire vieillir dans des conditions définies dans la norme NF EN ISO 2812-2 :2007 [97] nos systèmes revêtus composites/peinture polyuréthane avant les essais d'adhérence, présentés plus loin dans ce chapitre. En effet, l'introduction en grande quantité de molécules d'eau dans une interface existante peut jouer le rôle de plastifiant entre les chaînes moléculaires et peut avoir pour conséquence d'accentuer les défauts déjà existants. Ainsi, les liaisons chimiques et physiques établies entre un revêtement et un substrat à la suite d'une activation plasma seront caractérisées en adhérence post vieillissement par quadrillage à la griffe et par flexion trois points.

Pour cette étude, les échantillons concernés ont été totalement immergés dans un bac d'eau ( $4 \mu\text{S}/\text{cm}$  à  $25^\circ\text{C}$ ), lui-même entreposé dans une étuve climatique Memmert C76, maintenue à  $40 \pm 2^\circ\text{C}$  durant tout l'essai. Il s'agit d'un moyen appartenant à la société Mapaero. Les échantillons ont subi un vieillissement d'une durée de 7 jours puis ont été séchés et stockés au minimum 24h avant caractérisation finale. Il s'agit d'un essai fréquemment utilisé dans l'aéronautique afin de déterminer la résistance d'un système revêtu à l'action de l'eau.

## **II.2.2 Caractérisation de la surface**

Le but de l'étude est de caractériser les modifications de surface de nos substrats composites activés en vue de l'amélioration de ses propriétés de mouillage. Il semble donc pertinent de caractériser la surface en termes :

- De modifications physico-chimiques au moyen de goniomètres et en utilisant la mesure d'angles de contact ;
- De composition chimique afin de connaître la nature des groupements chimiques greffés en surface. Seule la spectroscopie de photoélectrons X a été utilisée car elle permet de sonder les quelques premières couches atomiques ;
- De modifications topographiques pour évaluer les variations de rugosité ou de profil de surface. Le microscope à force atomique a été choisi car il est extrêmement sensible aux modifications de surface d'ordre nanométrique.

Dans le cadre d'une utilisation industrielle de nos matériaux, il est également judicieux de quantifier la température de surface au moyen d'un thermocouple afin de s'assurer que la matrice polymère ne subisse pas de dommages importants. L'ensemble de ces techniques est présenté dans la suite de ce paragraphe.

### **II.2.2.A Mouillabilité et énergies de surface**

La mesure de mouillabilité permet de donner rapidement des informations sur les transformations des premières couches atomiques de la surface. Elle se base sur les mesures de l'angle de contact qui, dans notre étude, ont été effectuées à l'état d'équilibre sur une surface solide (angle statique). Cette mesure est faite par la méthode de la goutte posée dont le principe consiste

à déposer à la surface d'un échantillon une goutte d'un liquide connu. On mesure alors l'angle entre la tangente à la goutte au point triple solide-liquide-gaz et la surface de l'échantillon (Figure II-13). Le volume de la goutte doit être défini et conservé pour un même liquide mais peut légèrement varier d'un liquide à un autre en fonction de son étalement. Dans notre cas d'étude, il est inférieur à 3  $\mu\text{l}$  pour minimiser les effets de la gravité vis-à-vis des énergies mises en jeu [98].

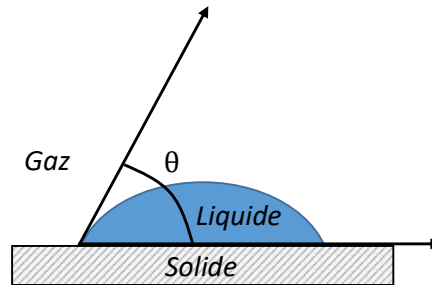


Figure II-13 Angle de contact  $\theta$  formé lors du dépôt d'une goutte de liquide sur une surface solide plane.

Toutes les mesures ont été réalisées à température ambiante, moins de 5 minutes après l'activation de surface par plasma (dans le cas des échantillons subissant un vieillissement, les analyses ont été faites moins de 5 minutes après les avoir enlevés de l'enceinte climatique). Trois gouttes de chaque liquide sont déposées à trois endroits différents du substrat, et la moyenne de ces trois mesures est utilisée pour l'interprétation.

#### II.2.2.A.a Modèles pour les énergies de surface

L'utilisation de plusieurs liquides de référence permet d'accéder à l'énergie de surface, représentant l'énergie libre en surface disponible pour créer des interactions. Au travers des modèles de mouillabilité décrits dans le paragraphe I.1.2.B, l'énergie de surface est décomposée en somme de deux composantes dont la signification varie d'un modèle à l'autre :

- Une composante polaire  $\gamma_L^P$  et dispersive  $\gamma_L^D$  dans le cas du modèle Owens-Wendt-Rabel-Kaelble (OWRK) – Éq. I-5,
- Une composante dispersive de Lifshitz-Van Der Waals (LW)  $\gamma_L^{LW}$  et Acide-Base (AB)  $\gamma_L^{AB}$  dans le cas du modèle Van Oss-Good-Chaudhury (VOGC) – Éq. I-7.

Il s'agit des deux modèles qui ont été utilisés dans cette étude. Le modèle OWRK est d'un emploi fréquent dans l'industrie comme dans la littérature car il permet d'accéder facilement à la composante polaire et ainsi de calculer l'énergie de surface. Le modèle VOGC quant à lui, est un modèle à trois composantes pour l'évaluation de la composante acide-base au sens de Lewis de l'énergie de surface. Il est particulièrement approprié aux substrats à caractère polaire tels que le PEEK. Il introduit deux termes supplémentaires que sont les composantes acide  $\gamma_L^+$  et basique  $\gamma_L^-$ . La description de ce modèle s'appuie sur la terminologie des liaisons acide-base de Lewis dont l'interaction moléculaire est considérée comme un échange de doublet électronique. Ce modèle

inclut dans le terme *interaction acide-base* les liaisons de coordination et la liaison hydrogène. On peut donc s'attendre à une description plus fine de l'énergie de surface.

Liquide	Caractéristiques des liquides (mJ/m <sup>2</sup> )				
	$\gamma_L$	$\gamma_L^{LW} / \gamma_L^D$	$\gamma_L^{AB} / \gamma_L^P$	$\gamma_L^+$	$\gamma_L^-$
<i>Eau déionisée</i>	72,8	21,8	51	25,5	25,5
<i>Diiodométhane</i>	50,8	50,8	0	/	/
<i>Ethylène glycol</i>	48	29	19	1,92	47
<i>Diméthylsulfoxyde</i>	44	36	8	0,5	32
<i>Formamide</i>	58	39	19	2,28	39,6

Tableau II-4 Liquides de référence employés dans cette étude et leurs tensions superficielles mesurées à 20°C [99].

Les liquides de référence utilisés dans cette étude sont présentés dans le Tableau II-4. L'eau déionisée est produite au laboratoire : la limite haute de conductivité ionique de l'eau utilisée pour les mesures d'angle de contact est 1  $\mu$ S/cm. Les autres liquides proviennent du fournisseur *Acros Organics*.

Deux moyens expérimentaux ont été utilisés dans cette étude pour calculer l'énergie de surface de nos échantillons. Ils sont présentés ci-après.

#### II.2.2.A.b Moyen de paillasse Digidrop

Ce dispositif est un GBX Digidrop 8700 préservé des courants d'air extérieurs et de la pollution par une enceinte en thermoplastique transparent (Figure II-14). Un système d'aspiration muni d'un filtre à charbon permet l'extraction des vapeurs potentiellement dangereuses pour l'opérateur provenant du liquide utilisé. L'équipement est équipé d'une caméra permettant la prise automatique et l'enregistrement des gouttes déposées. À l'aide d'une micro-seringue graduée, une goutte d'un volume défini est déposée sur le substrat à analyser. Une plate-forme mobile dans les trois directions de l'espace assure le déplacement de l'échantillon entre chaque goutte. Une méthode manuelle a été utilisée pour positionner les points remarquables de la goutte, à savoir les deux points aux interfaces triples liquide/gaz/solide et le sommet de la goutte. Le logiciel associé, Digidrop, peut alors calculer l'énergie de surface selon le modèle choisi.

*Remarque : l'ensemble des données expérimentales relatives à cette technique sont capitalisées dans le document « mode opératoire » de l'IRT Saint-Exupéry MO-M-005.*

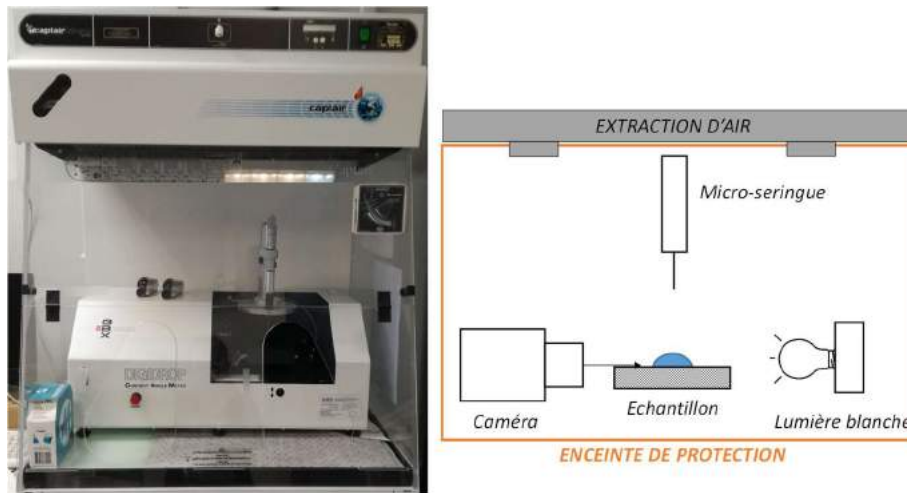


Figure II-14 Dispositif expérimental Digidrop pour les mesures de mouillabilité.

### II.2.2.A.c Appareil industriel Mobile Surface Analyzer (MSA)

Il s'agit d'un moyen portable et de petites dimensions, développé spécialement pour les besoins industriels par la société KRÜSS [100]. La durée de l'essai ne dépasse pas les 10 secondes en fonction de la procédure définie et rend possible une mesure sur tout type de surface, inclinée ou non. Le MSA permet d'effectuer des mesures d'angle de contact en utilisant l'eau déionisée et le diiodométhane uniquement. Aussi, seul le modèle Owens-Wendt-Rabel-Kaelble peut être appliqué aux mesures réalisées.

Le principe de fonctionnement de cet appareil diffère d'un moyen conventionnel puisque la goutte n'est pas déposée sur une surface mais projetée par un système de dosage automatique sous pression. Ce dernier est contrôlé par le logiciel Advance et permet la projection d'un volume de liquide prédéfini avec une résolution observée de  $\pm 0,4 \mu\text{l}$ . L'appareil comporte également une caméra haute vitesse et un système d'éclairage à LEDs avec obturateur pour améliorer le contraste en fonction de la couleur du substrat et de la forme de la goutte. Les différents composants précédemment listés sont résumés sur la Figure II-15.

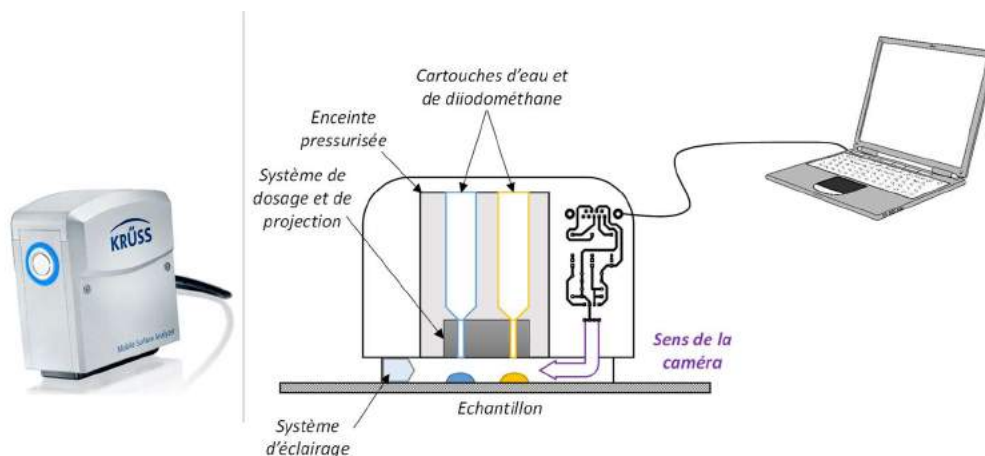


Figure II-15 Photographie et schéma expérimental du MSA.

Différents modèles d'analyse de la courbe de la goutte permettent de déterminer numériquement l'angle de contact à partir du logiciel. Dans notre étude, nous avons choisi d'utiliser ceux qui s'apparentaient le plus au modèle de la tangente au point triple à savoir, le modèle *ellipse* pour les angles de contact supérieurs à 30° et le modèle *cercle* pour les angles de contact inférieurs ou égaux à 30°.

*Remarque : l'ensemble des données expérimentales relatives à cette technique sont capitalisées dans le document mode opératoire de l'IRT Saint-Exupéry MO-M-029.*

### II.2.2.B Spectroscopie de Photoélectron X

La spectroscopie de photoélectrons X permet d'obtenir la composition chimique de l'extrême surface d'un matériau sur une profondeur de quelques nanomètres. Le principe de cette analyse, représenté sur la Figure II-16, est basé sur la photoémission d'électrons suite à une irradiation par des photons X. Il s'agit d'une technique non destructive pour le substrat.

Lorsqu'un échantillon est irradié par les photons d'une source de rayons X d'énergie  $h\nu$  connue (le plus souvent en aluminium), l'ionisation des atomes constitutifs du matériau peut avoir lieu, ce qui entraîne l'éjection d'électrons, appelés alors photoélectrons ou électrons Auger. Ils sont captés par un détecteur qui mesure leur énergie cinétique  $E_c$ . Grâce à l'Éq. II-4, il est possible d'identifier l'atome d'où ils proviennent par le calcul de l'énergie de liaisons  $E_l$  (en Joules) des électrons de cœur, spécifiques d'un atome.

$$h\nu = E_l + E_c$$

Éq. II-4

avec  $h = 6,63.10^{-34}$  J.s la constante de Planck et  $\nu$  la fréquence du photon.

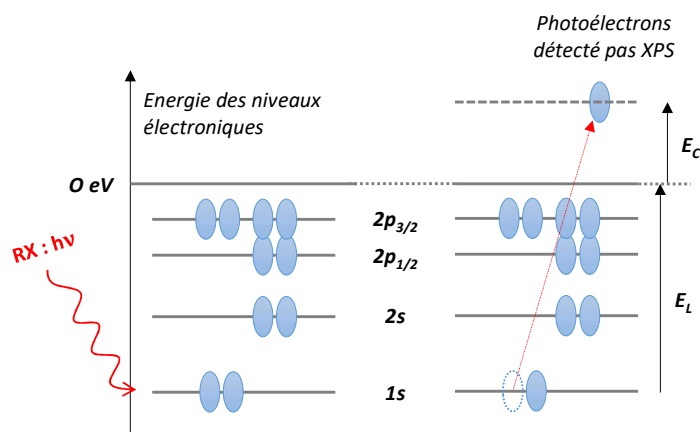


Figure II-16 Principe de la photoémission lors d'une analyse XPS.

Les spectres en énergie des photoélectrons comportent des raies dont l'identification permet une analyse chimique de la surface. Ils donnent accès à la composition élémentaire (sauf hydrogène et hélium) et permettent d'étudier les environnements chimiques des atomes.

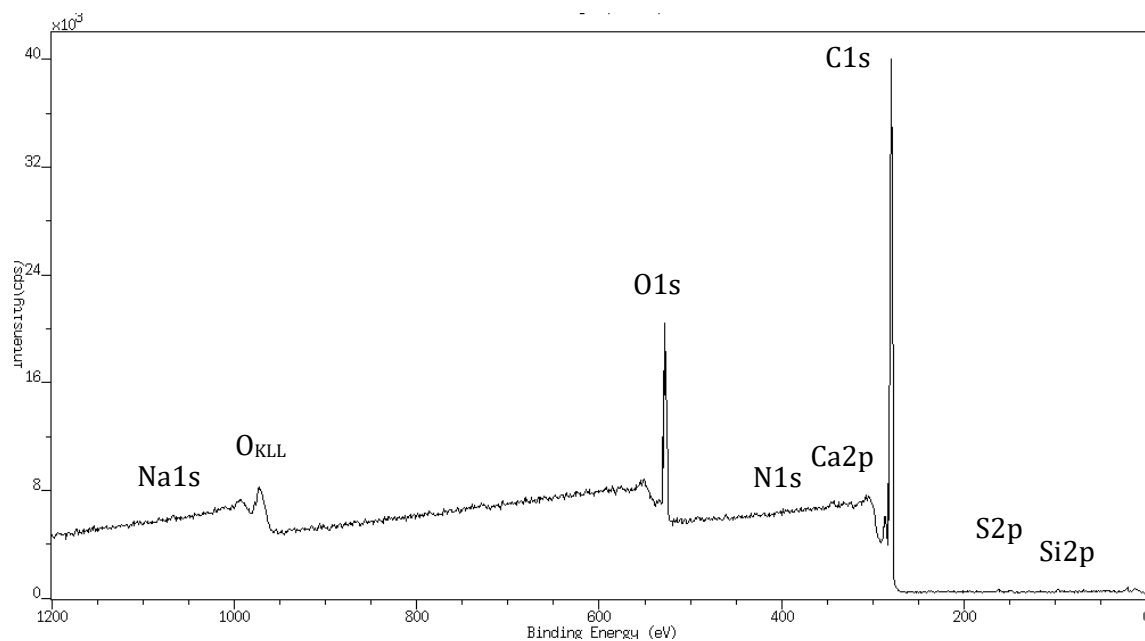


Figure II-17 Exemple de spectre de survol du composite PEEK après nettoyage et identification des pics associés.

La profondeur maximale d'analyse est de l'ordre de 10 nm, mais il est possible de sonder seulement quelques nanomètres de profondeur en diminuant l'angle entre la source énergétique et le détecteur. Le libre parcours moyen des photoélectrons étant diminué, seuls ceux présents dans les premiers nanomètres sont récoltés par le détecteur. Il s'agit donc d'une technique d'extrême surface avec une sensibilité de l'ordre du pour cent.

Les analyses de surface ont été effectuées par la société Tescan Analytics, sur un équipement Axis Nova de la marque Kratos. Ce dernier utilise une source aluminium  $K\alpha$  monochromatisée. Des analyses en détection normale et en incidence rasante ont été réalisées afin de sonder différentes profondeurs dans la matrice polymère. La valeur des angles sélectionnés associée à la surface et la profondeur analysées sont résumées dans le Tableau II-5. Pour chaque échantillon, un scan de survol de la surface a été effectué pour identifier les atomes en surface puis un spectre haute résolution a été acquis afin de quantifier les éléments et identifier les environnements chimiques.

Angle d'incidence de la source par rapport à l'axe du détecteur	$\theta_1 = 0^\circ$	$\theta_2 = 45^\circ$	$\theta_3 = 75^\circ$
Surface analysée	300 x 700 $\mu\text{m}^2$	420 x 700 $\mu\text{m}^2$	1200 x 700 $\mu\text{m}^2$
Profondeur d'analyse calculée	< 10 nm	7 nm	2 à 3 nm

Tableau II-5 Valeurs des angles de détection sélectionnés pour les analyses XPS.

Les analyses XPS ont été effectuées entre 24h et 30h suivant l'activation de surface par plasma. Durant ce laps de temps, les échantillons, sensibles au vieillissement, ont été soigneusement emballés dans une atmosphère sous vide, comme précisé dans le paragraphe II.2.1.B.b.

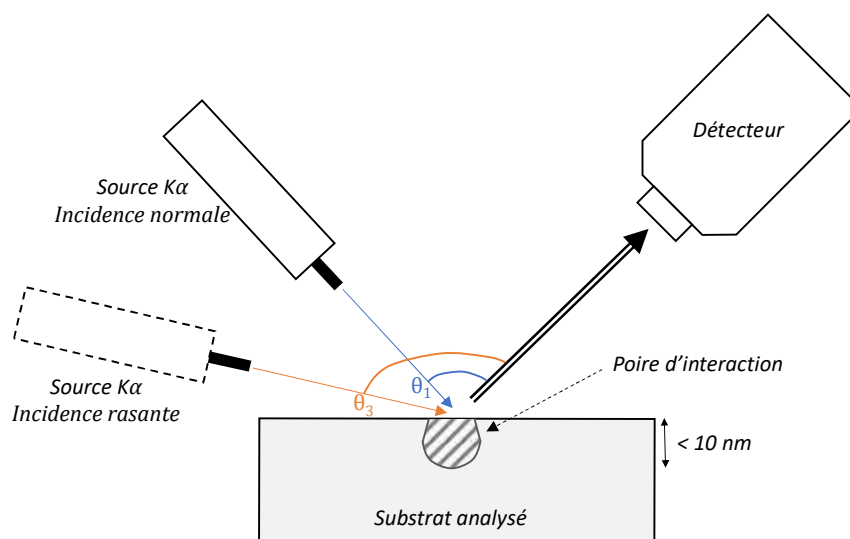


Figure II-18 Poire d'interaction lors d'une analyse XPS en fonction de l'angle d'incidence de la source RX.

### II.2.2.C Microscope à Force Atomique

La microscopie à force atomique (AFM) est une technique d'imagerie à balayage de sonde qui permet de cartographier les interactions entre une pointe fine et les atomes d'une surface. Le principe de fonctionnement, représenté sur la Figure II-19, est d'approcher un bras de levier (le cantilever), au bout duquel se trouve une pointe nanométrique, de la surface d'un échantillon. On mesure alors la déflexion du cantilever, résultat des forces d'interactions en présence (forces Coulombiennes, forces de Van Der Waals, forces de tension de surface, forces électrostatiques,...). La déflexion du bras de levier est suivie en positionnant un faisceau laser sur la face supérieure du cantilever. Le laser est réfléchi sur un miroir vers une photodiode à quatre quadrants qui enregistre le signal lumineux.

L'échantillon est placé sur un support céramique piézoélectrique qui assure le déplacement selon les axes X, Y et Z. Le balayage latéral peut aller de quelques nanomètres à 170  $\mu\text{m}$ . La sensibilité verticale est de l'ordre de 0,1 nm.

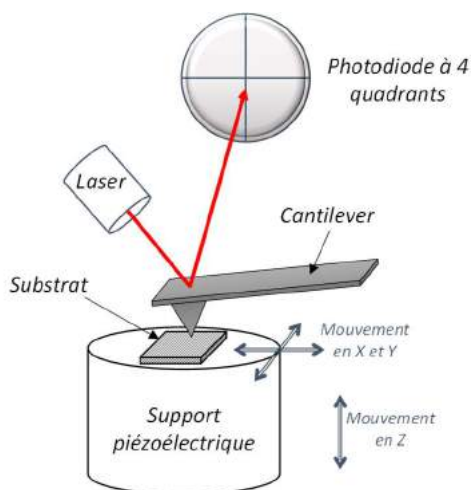


Figure II-19 Schéma de principe d'une mesure AFM.



Différents modes d'imagerie existent. Les analyses AFM présentées dans ce manuscrit ont été réalisées avec le mode Peak Force afin de favoriser la reproductibilité dans l'acquisition des images et de préserver l'intégrité de la pointe et du substrat. Trois analyses sont effectuées sur chaque configuration d'essai en des points différents. Les images montrées dans cette étude ont été acquises avec une vitesse de scan de l'ordre de  $0,75 \pm 0,08$  Hz et un nombre de points par ligne de 384, ce qui représente une acquisition tous les treize nanomètres de l'échantillon analysé. Nous avons choisi d'analyser des surfaces de  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$  afin de mettre en évidence la nanorugosité visible sous certaines conditions.

Les images obtenues ont toutes été traitées numériquement à l'aide du filtre *flatten* dans l'objectif d'améliorer la qualité *a posteriori*. Ce filtre, basé sur le calcul d'un polynôme d'ordre 1, permet ainsi de corriger les défauts liés à la courbure de la course du piézoélectrique (défaut de torsion) et de soustraire les défauts liés à des sauts de pointe, indépendamment sur chacun. La Figure II-20 montre les étapes d'un traitement d'image avec le filtre *flatten*.

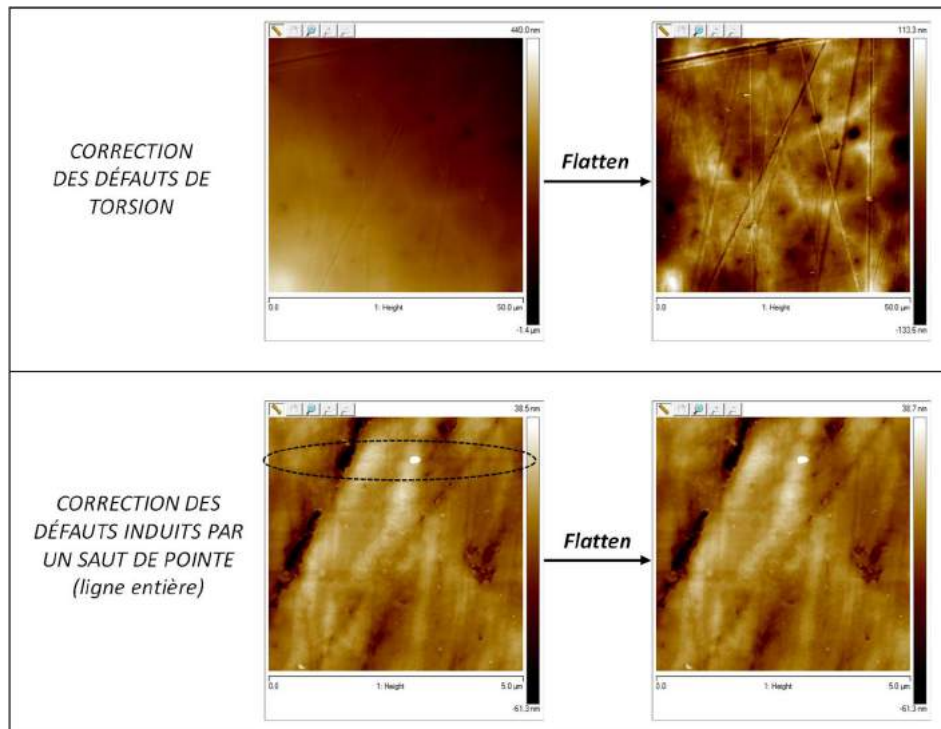


Figure II-20 Exemple d'images AFM avant et après traitement numérique par le filtre *flatten*. Echantillon activé par plasma d'air.

L'analyse de surface par AFM permet d'accéder à la morphologie de surface et d'en extraire les paramètres de rugosité 2D et 3D selon la norme NF EN ISO 4287 [101]. Ainsi les données que l'on a sélectionnées pour cette étude sont présentées dans le Tableau II-6.

L'appareil utilisé est un microscope à force atomique Multimode 8 (Nanoscope V) de la marque Bruker. Des pointes TESPA-V2 (Bruker) en silicium ont été sélectionnées au regard des données de

notre étude (propriétés globales du matériau à sonder, type de données recherchées telles que l'imagerie, la rugosité de surface,...).

Les caractéristiques des pointes sont les suivantes :

- Constante de raideur du levier = 42 N/m ;
- Fréquence de résonance de la pointe = 320 kHz ;
- Rayon de courbure de l'apex = 8 nm.

Paramètres		Equation	
R <sub>a</sub> (nm)	<u>Rugosité arithmétique</u>	$R_a = \frac{1}{l} \int_0^l  Z(x)  dx$	Éq. II-5
	Ecart moyen de tous les points du profil par rapport à une ligne moyenne.		
R <sub>q</sub> (nm)	<u>Rugosité quadratique</u>	$R_q = \sqrt{\frac{1}{l} \int_0^l Z^2(x) dx}$	Éq. II-6
	Permet d'augmenter la sensibilité aux valeurs extrêmes du profil en prenant en compte les pics et les vallées. Il est calculé en faisant la moyenne quadratique des écarts de hauteur par rapport à la ligne moyenne.		
S <sub>dr</sub> (%)	<u>Développement de la surface apparente</u>	$S_{dr} = \left( \frac{\sum_{i=1}^{M-1} \sum_{j=1}^{N-1} \sqrt{1 + \left( \frac{z(x_i+1, y_j) - z(x_i, y_j)}{\Delta x} \right)^2 + \left( \frac{z(x_i, y_j+1) - z(x_i, y_j)}{\Delta y} \right)^2}}{(M-1)(N-1)} \right) \times 100$	Éq. II-7
	Paramètre de rugosité 3D. Correspond à l'accroissement relatif de la surface dû à la prise en compte de la surface développée par rapport à la surface plane projetée correspondante.		

Tableau II-6 Liste des paramètres de rugosité 2D et 3D pris en compte pour cette étude.

Remarque : l'ensemble des données expérimentales relatives à cette technique sont capitalisées dans le document mode opératoire de l'IRT Saint-Exupéry MO-M-017.

#### II.2.2.D Mesure de température de surface

Il s'agit de connaître les ordres de grandeurs des températures que subissent les substrats composites lors d'une activation par notre équipement plasma à la pression atmosphérique. Pour cela, nous avons choisi de positionner un thermocouple de type 80PK-1 (gamme de service allant de -40°C à 260°C) à la place d'un substrat et de procéder à une activation dans des conditions identiques à celles utilisées pour l'activation des composites de notre étude. Le thermocouple reste immobile et à la même position durant l'ensemble des mesures. Il représente donc la température de surface du substrat pendant l'activation. L'évolution de la température lue par le thermocouple a été enregistrée par un thermomètre infrarouge P568 de la société Fluke, lui-même connecté à un ordinateur. Le schéma expérimental est décrit sur la Figure II-21.

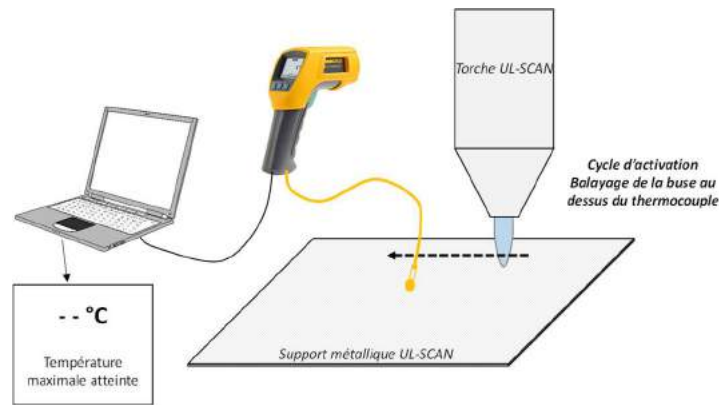


Figure II-21 Schéma de principe de la mesure de température de surface par un thermocouple.

L'incertitude de mesure a été calculée expérimentalement à partir de la moyenne de dix mesures. L'écart type obtenu est de  $\pm 2^\circ$ .

L'influence de la puissance d'activation a été étudiée pour trois distances différentes, sous plasma d'air et plasma d'azote. La Figure II-22 donne les températures maximales lues par le thermocouple lors d'un balayage de la post-décharge au-dessus de ce dernier. La vitesse de balayage et le pas sont restés constants durant les mesures à 300 mm/s et 5 mm respectivement.

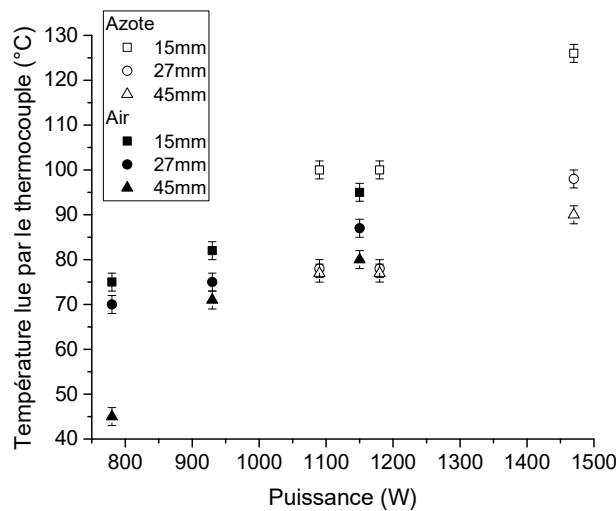


Figure II-22 Evolution de la température lue par le thermocouple lors d'une activation sous air et sous azote en fonction de la puissance et de la distance.

Nous remarquons que les températures varient d'environ  $40^\circ\text{C}$  à  $130^\circ\text{C}$ , ce qui est inférieur à la température de transition vitreuse de la matrice PEEK qui est de  $143^\circ\text{C}$  (fiche technique Porcher Industrie de la matrice pure [102]). L'évolution de la température semble proportionnelle à l'augmentation de la puissance électrique, indépendamment du gaz plasmagène utilisé. En faisant varier la distance entre la sortie de la buse et le substrat, les évolutions de températures restent modérées, de l'ordre de la vingtaine de degrés. Enfin, l'utilisation de l'azote mène à des températures légèrement plus importantes que sous air, mais principalement parce qu'il permet

d'atteindre des puissances électriques consommées plus importantes (comme nous le verrons au cours du chapitre III).

### II.2.3 Caractérisation de la tenue de l'interface

Après avoir présenté les différentes techniques de caractérisation de surface, un autre aspect important de ce travail de thèse a été de sélectionner les techniques d'élaboration et de caractérisation de l'adhérence de nos systèmes revêtus composite/peinture polyuréthane. Parmi la multitude de tests mécaniques à la rupture permettant de quantifier l'adhérence d'une interface, nous avons sélectionné le quadrillage à la griffe pour sa très grande représentativité dans l'industrie et la flexion trois points qui permet une caractérisation plus fine des phénomènes aux interfaces. Ce paragraphe présente le principe de ces mesures, les conditions expérimentales d'élaboration de nos systèmes et donnent des éléments de choix supplémentaires.

#### II.2.3.A *Quadrillage à la griffe*

Il s'agit d'un test de pelage manuel ou semi-automatisé, adapté à l'étude de l'adhérence de couches de revêtement sur supports rigides selon la norme NF ISO 2409 :2013 [103]. Il consiste à entailler un revêtement jusqu'au substrat en réalisant un quadrillage dont l'espacement entre chaque entaille est régulier (Figure II-23). Ensuite on procède au pelage par l'application d'un scotch défini dans la norme sur la zone quadrillée. Celui-ci est retiré avec un angle défini et l'adhérence est quantifiée par le nombre de carreaux de la grille pour lesquels le revêtement a été arraché. Un tableau de correspondance permet de définir un grade d'adhérence entre 0 (excellente adhérence) et 5 (aucune adhérence) sur la base d'observations visuelles faites par l'opérateur. Le tableau est donné en annexe 2.

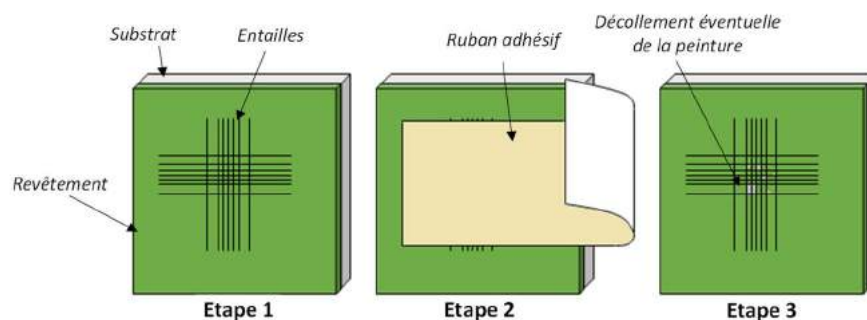


Figure II-23 Schéma de principe d'un essai de quadrillage à la griffe.

Ce type de test est couramment utilisé dans l'industrie. Bien qu'il ne donne pas de résultats absolus et qu'il ne se base que sur des observations visuelles, c'est un moyen très rapide et facile de mise en œuvre pour étudier la propagation d'une fissure artificielle.

Pour notre étude, nous avons utilisé un appareil semi-automatisé de quadrillage de la marque Erichsen, dont le modèle est le 430 P-I. La vitesse de déplacement de l'entaille est de 1000 mm/min avec un écart entre chaque entaille de 1 mm, conformément à la norme pour les revêtements de

moins de 60  $\mu\text{m}$  d'épaisseur de film sec. L'utilisation d'un équipement pour effectuer ces entailles est une solution plus robuste et reproductible que les options manuelles possibles dans la norme en question. Afin de contrôler l'adhérence après quadrillage, un scotch normalisé a été appliqué sur l'échantillon et retiré manuellement. Trois quadrillages ont été réalisés pour chaque configuration d'essai.

*Remarque : l'ensemble des données expérimentales relatives à cette technique sont capitalisées dans le document « note technique » de l'IRT Saint-Exupéry NT-PF-049.*

### II.2.3.B Flexion trois points

Cette méthode de caractérisation basée sur un essai de flexion trois points a été développée par Roche dans les années 80 [104]. Elle permet de quantifier l'adhérence des revêtements sur les substrats dans le cas des ruptures adhésives dans l'une des interfaces de l'assemblage, ou la tenue mécanique de l'assemblage dans le cas des autres types de rupture. Cette technique a été sélectionnée pour plusieurs raisons dont la principale est sa grande sensibilité aux variations physico-chimiques de l'interphase dans les systèmes collés ou revêtus. En effet, lors de la mise en flexion, le raidisseur de dimension et de volume constants, schématisé sur la Figure II-24, induit une discontinuité des contraintes à ses extrémités, et ce jusqu'au substrat, du fait de la discontinuité de rigidité. L'amorçage de la rupture se produit à l'une des extrémités du raidisseur, là où le taux de contrainte est maximal (cercles représentés dans cette même figure). De plus, l'utilisation d'un bâti de traction pour effectuer les mesures confère à l'étude une meilleure reproductibilité des résultats. Enfin, et c'est non négligeable dans notre cas, cette technique permet d'accéder à des données autant quantitatives, telles que la force de rupture ou l'énergie d'adhésion, que qualitatives par les analyses visuelles des faciès de rupture.

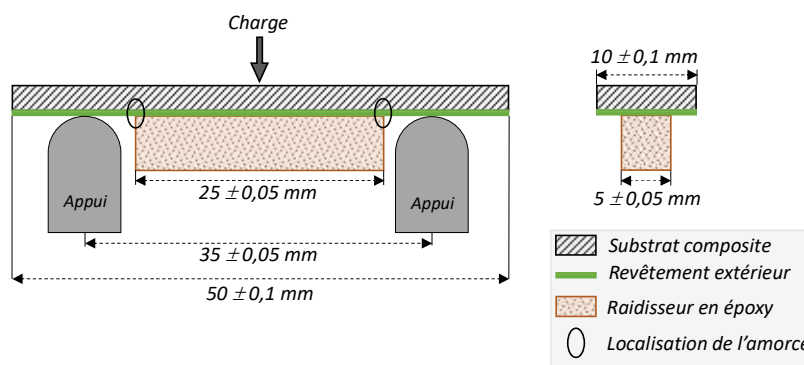


Figure II-24 Schéma de principe d'un essai de flexion trois points.

Pour effectuer les essais de flexion trois points, nous nous sommes servis du moyen de l'équipe SURF du laboratoire CIRIMAT. Il s'agit d'une machine de traction de la société INSTRON modèle 3367, équipée d'un module de flexion trois points et d'un capteur de force de 5000 N (de sensibilité égale à 0,1%). La vitesse de déplacement de la traverse est de 0,5 mm/min. Huit spécimens par

série d'essais ont été fabriqués. Le dispositif expérimental est conforme à la norme NFT 30-010 :1992 [28] à l'exception de la distance entre les appuis qui est de 35 mm au lieu de 33 mm préconisé dans la norme, et des appuis eux-mêmes de 10 mm de diamètre au lieu de 6 mm.

### II.2.3.B.a Principe de l'essai

L'essai consiste à appliquer, via un poinçon de 12mm de diamètre (représenté par la flèche sur la Figure II-24), une sollicitation (charge) à vitesse constante au centre de l'éprouvette reposant sur deux points d'appuis. La réaction à la déformation de l'éprouvette est alors mesurée par un capteur de force associé à une chaîne de mesure et d'acquisition des données. La courbe de réponse, dont un exemple est montré sur la Figure II-25, est enregistrée et visualisée en temps réel. Nous obtenons une courbe exprimant la force en fonction du déplacement. Pour caractériser la tenue mécanique de l'assemblage, nous avons relevé parmi l'ensemble des paramètres accessibles la force maximale à la rupture ( $F_{max}$ ) lue sur l'axe des ordonnées et la pente de la partie linéaire, correspondant à la réponse mécanique du système complet : capacité de déformation du substrat revêtu + capacité de déformation du raidisseur + force d'adhérence ou de cohésion selon le lieu d'amorçage.

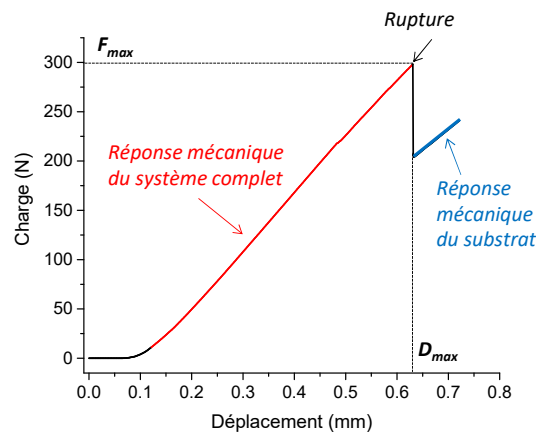


Figure II-25 Exemple d'une courbe de force en fonction du déplacement obtenue par flexion trois points.

D'autres informations qualitatives sont relevées par observations visuelles afin de compléter les données quantitatives, à savoir la nature de l'amorce (cohésive, adhésive ou mixte) et la vitesse et le mode de propagation de la rupture.

### II.2.3.B.b Préparation des échantillons

Les préconisations de la norme NFT 30-010 :1992 ont été suivies pour la fabrication des échantillons de flexion trois points. Le dépôt du mélange de résine époxy est réalisé à l'aide d'une seringue graduée afin de déposer un volume constant de 0,5 ml dans un moule en silicone prévu à cet effet. Il donne ainsi la forme parallépipédique aux raidisseurs. Le moule est ensuite pressé sur le substrat par serrage de deux plaquettes métalliques. Une fois le mélange époxy déposé, la polymérisation est effectuée dans une étuve selon le cycle thermique approprié au système, à savoir 3h à température ambiante puis 3h à  $60 \pm 5^\circ\text{C}$ .

**CHAPITRE III**  
CARACTERISATION DU PROCEDE DE TORCHE PLASMA FROID  
POUR L'ACTIVATION DE SURFACE

---

---





## CHAPITRE III. CARACTERISATION DU PROCEDE DE TORCHE PLASMA FROID POUR L'ACTIVATION DE SURFACE

L'équipement UL-SCAN est utilisé dans ce travail de thèse pour induire à la surface de matériaux composites des modifications d'ordre chimique et/ou physique. Ces modifications proviennent de l'action des espèces énergétiques de la post-décharge. Dans l'objectif de mieux appréhender les mécanismes d'activation plasma et l'influence des paramètres opératoires, il est primordial dans un premier temps d'améliorer la compréhension du dispositif et la connaissance des caractéristiques du plasma et de sa post-décharge. Il s'agit du sujet de ce chapitre, divisé en deux sections. La première se consacre aux diagnostics de la décharge et de la post-décharge par des mesures électriques et de la spectroscopie d'émission optique. Ensuite, la seconde section présente les caractéristiques de l'UL-SCAN en tant que procédé industriel.

### III.1 DIAGNOSTICS DE LA PHASE PLASMA

Cette première section concerne la caractérisation physique de la décharge par des diagnostics électriques, mais aussi de la post-décharge par de la Spectroscopie d'Émission Optique (OES). Les résultats font l'objet du premier et du second paragraphe. Sans aller jusqu'à la détermination de la température électronique de la post-décharge, l'objectif reste de mieux définir les caractéristiques du plasma créé afin de le situer parmi les différentes familles (*cf.* paragraphe I.1.4.A.b) et les procédés existants (*cf.* paragraphe I.2.3.B).

#### III.1.1 Diagnostic électrique de la décharge

Dans le cas de notre équipement UL-SCAN, le milieu actif responsable de l'activation de surface est une post-décharge, formée elle-même par l'action d'un flux de gaz sur un arc électrique. Il nous semble alors intéressant de caractériser le comportement de cet arc dans la cellule de décharge. Après une observation générale des caractéristiques électriques en instantanée de la décharge, nous utilisons un modèle de type circuit afin d'avoir une vision macroscopique de la décharge. Cette procédure a déjà été mise en place par Naudé *et al.* [105]. En faisant cela, nous tentons de mieux comprendre les phénomènes physiques opérant dans la décharge lors de son fonctionnement.

##### III.1.1.A Signature électrique des décharges obtenues dans l'air et dans l'azote

Le comportement électrique d'une décharge dans un gaz peut être défini à partir du courant  $I$  et de la tension  $U$  appliquée entre les électrodes. Nous avons mesuré les valeurs temporelles pour différentes configurations de paramètres opératoires, sous air et sous azote. Les résultats sur une période sont présentés sur la Figure III-1 pour un cas de fonctionnement à 780 W sous air et 1090 W sous azote. D'une manière générale, les plasmas froids hors équilibre thermodynamique sont caractérisés par des faibles courants, de l'ordre du mA, et des fortes tensions, autour du kV [106].

D'un autre côté, les plasmas thermiques, où un arc électrique est établi entre deux électrodes, se distinguent par des courants plus forts, quelques ampères et plus, et des tensions faibles, de l'ordre de la dizaine de volt.

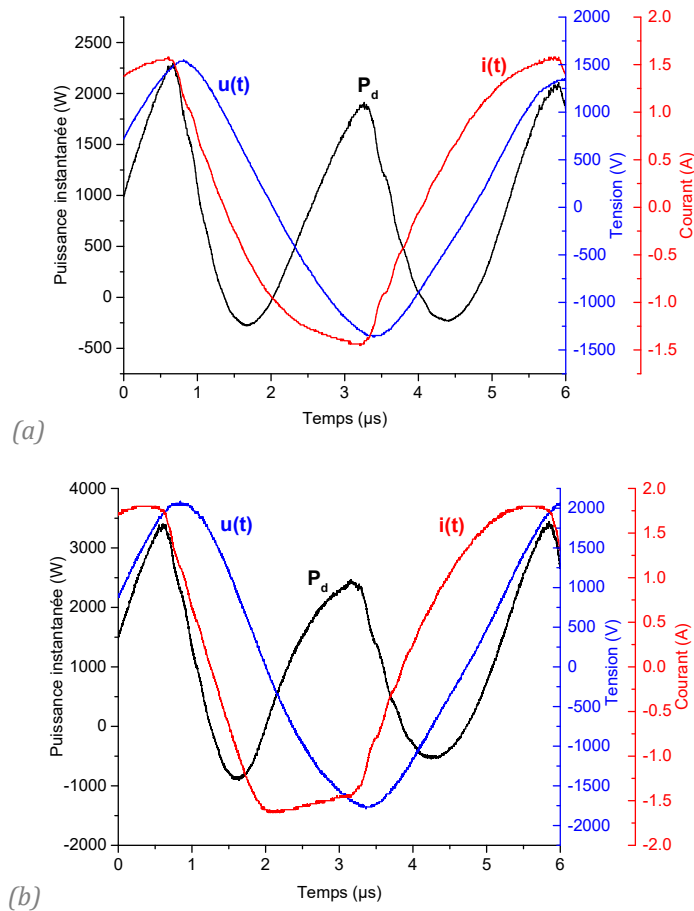


Figure III-1 Evolution temporelle du courant, de la tension et de la puissance (a) sous air - 780 W et (b) sous azote - 1090 W.

Les oscillogrammes sous air et sous azote montrent que l'équipement UL-SCAN fonctionne sur des gammes de courant et de tension plutôt importantes. La tension maximale se situe aux alentours de 2 kV tandis que le courant électrique maximal est compris entre 1 et 2 A. Cela indique que nous sommes a priori en présence d'un arc électrique qui n'atteint pas l'équilibre thermodynamique et qui reste, par conséquent, plus froid qu'une torche plasma alimentée en courant continu par exemple [107]. De plus, la fréquence d'excitation de la décharge étant relativement élevée, entre 80 et 200 kHz (cf. Tableau II-1), le cycle d'allumage et d'extinction de l'arc entre les électrodes est très court. Dans notre cas d'étude, l'utilisation d'une telle source alimentée en courant alternatif favorise la conservation d'un plasma froid hors équilibre thermodynamique puisque l'arc n'a pas le temps de s'établir entre les électrodes. Nous pouvons donc supposer que la température du gaz dans la décharge reste bien inférieure à celle des électrons, rendant possible l'activation de surfaces thermosensibles.

### III.1.1.B *Analyse de l'évolution des caractéristiques électriques de la décharge*

Le paragraphe précédent présentait les caractéristiques globales et instantanées de la décharge lors d'un cycle d'activation. Pour aller plus loin, nous allons maintenant modéliser son comportement par un ensemble d'éléments de type circuit (résistance, capacité, inductance, etc.), comme cela a été présenté au chapitre II. Ce modèle, associé à plusieurs acquisitions électriques servira de support pour le calcul de grandeurs intrinsèques à la décharge, non mesurables directement sur les courbes de courant et de tension.

#### III.1.1.B.a *Détermination de la résistance équivalente de la décharge*

Pour rappel des données expérimentales, le circuit électrique équivalent de l'équipement UL-SCAN associe le câble blindé à une capacité  $C_{eq}$  et l'arc électrique à une résistance  $R_{eq}$ . Le schéma est représenté sur la Figure III-2. L'étude de l'évolution de ces valeurs, à partir des acquisitions électriques, permet d'étudier de manière macroscopique le comportement de la décharge en fonction de la puissance fournie par l'alimentation. Dans cette méthode, nous calculons les valeurs du circuit équivalent au travers des mesures de courant et de tension, conformément à la méthode de calcul présentée dans le paragraphe II.1.3.A (Figure II-5). Une acquisition électrique a été faite pour vingt-cinq conditions différentes, correspondant chacune à un couple fréquence/débit de gaz. Ainsi, la gamme complète de variation de la puissance  $P_a$  consommée par l'alimentation est couverte.

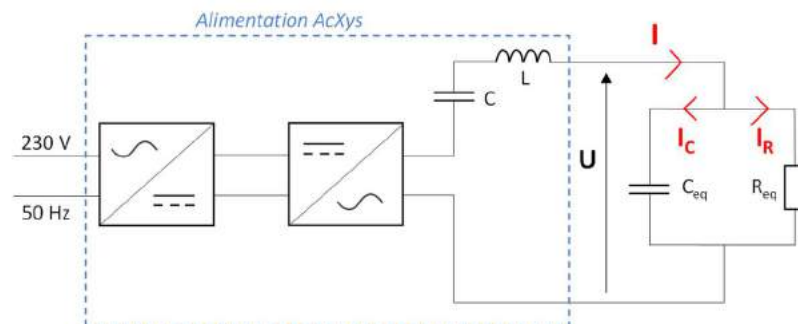


Figure III-2 Schéma électrique équivalent du dispositif UL-SCAN (Rappel de la Figure II-4).

L'évolution de la  $R_{eq}$  de la décharge est tracée sur la Figure III-3 lorsque la décharge est allumée (a) dans l'air et (b) dans l'azote. Dans les deux cas, l'augmentation de la puissance mène à une diminution de la résistance équivalente de la décharge, à l'échelle de la période. La gamme de variation de  $R_{eq}$  se situe entre 300 et 2300  $\Omega$ , ce qui reste relativement important pour un arc électrique. En effet, en présence d'un arc thermique, cette valeur se situe plutôt entre quelques ohms et quelques dizaines d'ohms [93]. Il s'agit là d'un élément supplémentaire témoignant de la présence d'un plasma froid hors équilibre thermodynamique entre les électrodes.

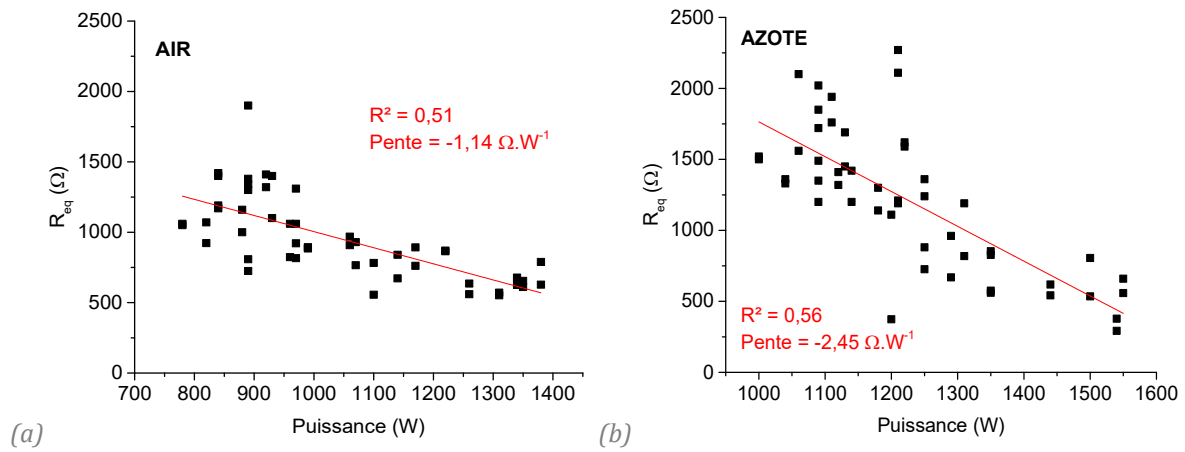


Figure III-3 Diminution de la résistance équivalente  $R_{eq}$  avec la puissance (a) sous air et (b) sous azote.

Quant à la capacité équivalente  $C_{eq}$ , elle est similaire entre l'air et l'azote et reste constante en fonction de la puissance. Pour cette raison, elle n'est pas représentée ici. La valeur moyenne relevée est d'environ 600 pF, ce qui est en cohérence avec les données fournies par le fabricant AcXys Technologies et avec l'utilisation d'un câble haute tension blindé de cette longueur et de ce diamètre.

Connaissant la valeur de la capacité équivalente  $C_{eq}$ , il est possible de l'utiliser pour calculer le courant d'arc  $I_R(t)$  (cf. Éq. II-2). Par la suite, en utilisant l'équation ci-dessous, nous sommes en mesure de remonter à la valeur moyenne de l'arc, que l'on nommera  $R_{arc}$ .

$$R_{arc} = \frac{u(t)}{I_R(t)} \quad \text{Éq. III-1}$$

Nous avons tracé, sur la Figure III-4,  $I_R(t)$  et  $u(t)$  afin de suivre leur évolution sur plusieurs périodes, dans deux cas de puissances différentes. Les données présentées sont celles obtenues sous plasma d'air mais les mêmes tendances sont observées dans le cas de l'azote. Nous remarquons que pour une puissance de 890 W (Figure (a)), le déphasage entre les courbes est nul avec une forme quasi-sinusoidale similaire entre  $u(t)$  et  $I_R(t)$ . Nous en déduisons que, dans ces conditions, le comportement de l'arc électrique peut bel et bien se modéliser par une résistance dont la valeur  $R_{arc}$  est constante au cours de la période.

En augmentant la puissance à 1070 W, l'oscillogramme diffère et nous remarquons que le courant n'est plus parfaitement en phase avec la tension. En plus de présenter quelques instabilités à l'échelle de la période, le caractère sinusoidale des signaux a disparu. Nous pouvons en conclure qu'à fortes puissances, le comportement électrique de l'arc n'est plus linéaire dans le temps et donc, que la résistance  $R_{arc}$  varie à l'échelle de la période. Le modèle RC linéaire ne permet plus de décrire correctement le comportement électrique.

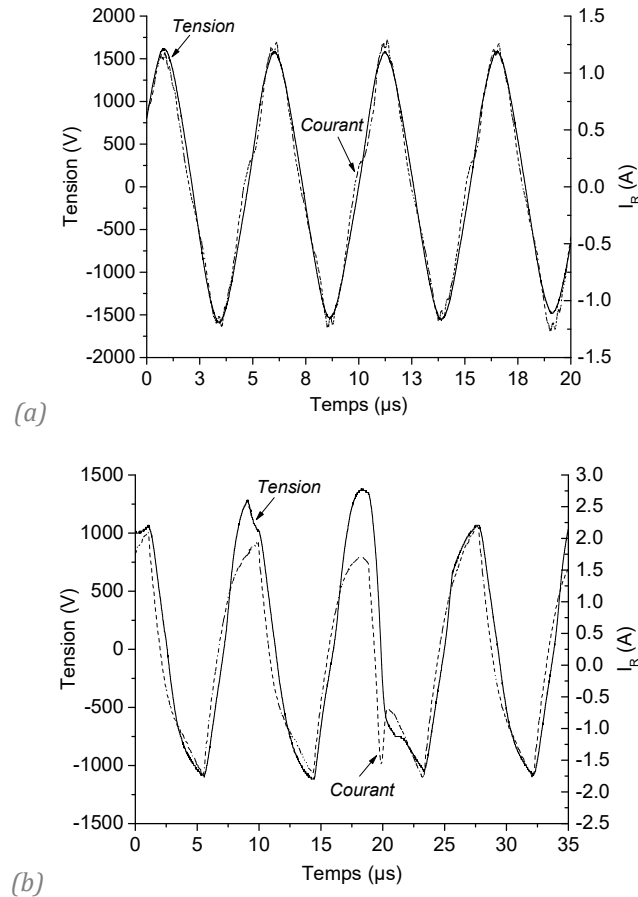


Figure III-4 Evolution temporelle du courant de décharge  $I_R$  et de la tension pour (a) une faible puissance - 890 W et (b) une forte puissance - 1070 W.

### III.1.1.B.b Origine des fluctuations de l'arc électrique

Cette variation de la résistance correspond donc à une fluctuation des propriétés électriques et/ou physiques de l'arc durant la décharge. L'expression de la résistance dans l'Éq. III-2 nous laisse penser qu'il peut s'agir aussi bien d'une variation de la conductivité électrique  $\sigma$  que d'une variation de la longueur  $L$  de l'arc entre les électrodes. En effet, compte tenu de la géométrie interne fixe de la torche, la section de l'arc peut difficilement varier entre les électrodes. En complément, des observations visuelles de l'orifice de sortie du pion (cf. Figure II-1) nous confortent dans l'hypothèse d'une variation de  $L$  puisqu'une érosion progressive et irréversible se développe après plusieurs cycles d'activation à fortes puissances. Cela se traduit par une déformation de la fente de sortie, initialement oblongue, vers une forme de plus en plus ovale, probablement due à l'accrochage de l'arc jusqu'au pion.

$$R_{arc} = \frac{L}{\sigma \times S} \quad \text{Éq. III-2}$$

avec  $L$  longueur de l'arc en m,  $\sigma$  la conductivité électrique du milieu en S/m et  $S$  la section de l'arc en  $m^2$ .

Afin de caractériser plus finement le comportement de l'arc en fonction de la puissance, nous sommes servis du courant de décharge  $I_R(t)$  précédemment caractérisé et de la tension dans le circuit électrique pour calculer la valeur moyenne de la résistance  $R_{arc}$  à différentes puissances. Les valeurs sont représentées sur la Figure III-5 par des signes pleins pour le cas de l'air et des signes creux pour le cas de l'azote. Nous remarquons que l'augmentation de la puissance mène à une diminution de la valeur de la résistance, plus importante sous azote que sous air, jusqu'à un plateau qui semble être atteint dans le cas des deux gaz, aux alentours des 600  $\Omega$ . Il pourrait s'agir d'une valeur limite propre à la géométrie de la cellule de décharge et à la conductivité électrique du milieu.

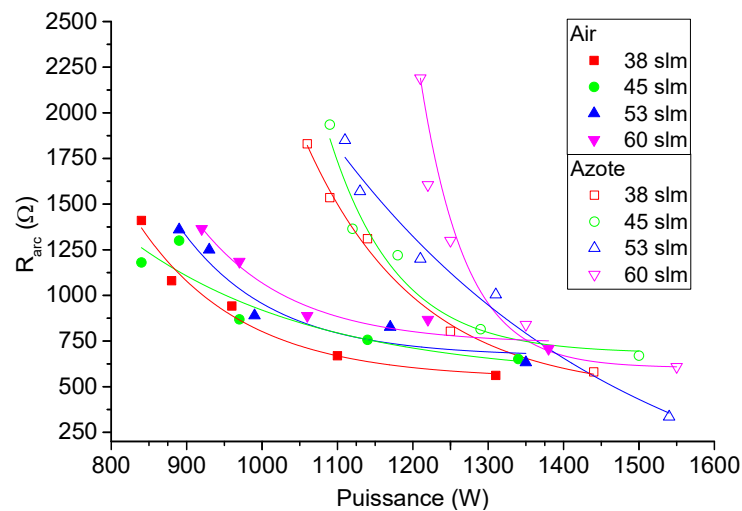


Figure III-5 Variation de la résistance  $R_{arc}$  représentant l'arc entre les électrodes en fonction de la puissance et du flux de gaz.

Le flux de gaz est aussi un paramètre influant sur la valeur de  $R_{arc}$ . En effet, en augmentant ce dernier de 38 à 60 l/min, les courbes subissent un déplacement vers les fortes valeurs de puissances suivant l'axe X, et vers les fortes valeurs de  $R_{arc}$  suivant l'axe Y. Ces observations peuvent trouver leurs explications dans deux phénomènes physiques, survenant dans l'espace inter-électrodes. La première explication peut venir des dimensions physiques de l'arc électrique [108]. En augmentant le flux de gaz, nous sommes en mesure de penser que la longueur  $L$  de l'arc augmente, conséquence des forces dynamiques qui poussent le spot de l'arc le long de la buse, vers l'orifice de sortie. Le second phénomène rend compte d'un refroidissement de la décharge par le passage des espèces, froides, entre les électrodes. Plus le flux de gaz est important, plus le phénomène de refroidissement est marqué, ce qui résulte en une diminution de la conductivité électrique  $\sigma$  du milieu. Dans les deux cas, cela conduit à une augmentation de  $R_{arc}$  (Éq. III-2).

Il est à noter qu'une première approximation de la conductivité électrique dans la décharge a été faite, en considérant un *cas-pire* équivalent à une grande longueur d'arc ( $> 4$  cm) et une section minimale (de l'ordre de 1 mm). De la sorte, ces données sont en concordance avec les dimensions

géométriques des pièces qui constituent la torche. On obtient alors une conductivité de l'ordre de 0,05 S/m, ce qui traduit d'un milieu très peu conducteur. D'après les courbes de conductivité électrique de l'air disponibles dans les références [109]–[111], la valeur de  $\sigma$  obtenue dans notre cas d'étude correspond à des températures de gaz inférieures à 6000 K dans la décharge.

### III.1.2 Spectroscopie d'émission optique (OES)

Les résultats du paragraphe précédent nous ont permis de connaître les caractéristiques du plasma créé dans la décharge au travers de l'étude du circuit électrique équivalent. Nous nous intéressons dans le paragraphe qui suit à l'étude de la post-décharge par spectroscopie d'émission optique. En identifiant les raies d'émission, il est possible d'accéder à la nature et au niveau d'excitation des espèces en présence. Après avoir comparé les signatures optiques des post-décharges d'air et d'azote, nous étudions l'évolution des spectres en fonction de la position de la fibre optique dans la post-décharge.

#### III.1.2.A *Signature optique des post-décharges*

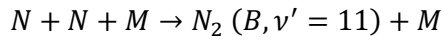
Les acquisitions des Spectres d'Émission Optique (OES) dans la post-décharge d'air et d'azote ont dans un premier temps été effectuées sur une large gamme de longueurs d'ondes allant de 430 à 865 nm. Pour cela, nous avons utilisé comme détecteur la caméra ICCD PIMAX 3, selon les conditions expérimentales présentées dans le paragraphe II.1.3.B. La Figure III-6 présente les signatures optiques d'une post-décharge d'air et d'azote, mesurées directement en sortie de post-décharge et perpendiculairement à celle-ci. Les conditions opératoires sont identiques dans les deux cas, à savoir un flux de gaz de 45 l/min et une fréquence du signal électrique de 200kHz, correspondant à une puissance de 840 W dans l'air, et 1080 W dans l'azote.

Dans le cas de la post-décharge d'azote, nous pouvons observer des bandes moléculaires représentatives des espèces dans la post-décharge. Avant même leur identification, cela nous donne une indication sur le taux de collisions entre espèces qui doit être plus faible que dans un plasma thermique à l'équilibre où, par conséquent, des raies atomiques seraient observables. Dans notre cas, l'absence de raies atomiques nous laisse penser que la température du gaz est très inférieure à la température électronique [112], ce qui est cohérent avec les valeurs de conductivités électriques déterminées précédemment.

Les bandes d'émissions visibles sur le spectre de l'azote correspondent au premier système positif de l'azote  $N_2$  ( $B^3\Pi_g - A^3\Sigma_u^+$ ) [113], [114]. Nous avons identifié sur la Figure III-6 les gammes de transitions de ces bandes, notées  $N_2$  (B-A). Un comportement spécifique est noté pour les bandes à 540,7 et 580,4 nm, dont les intensités sont plus importantes. Ces deux émissions proviennent de la désexcitation du niveau vibrationnel  $v' = 11$  de l'état  $N_2$  (B) vers les niveaux :

- $N_2$  (B,  $v'' = 6$ ) à 540,7 nm ;
- $N_2$  (B,  $v'' = 7$ ) à 580,4 nm ;

Cette surexcitation vibrationnelle du niveau  $v' = 11$  traduit la présence d'azote atomique, qui se recombine selon la réaction Éq. III-3 [115], [116]. L'azote créé est une source d'énergie pour les réactions chimiques dans la post-décharge et en surface du matériau traité.



Éq. III-3

avec  $M$  : troisième corps.

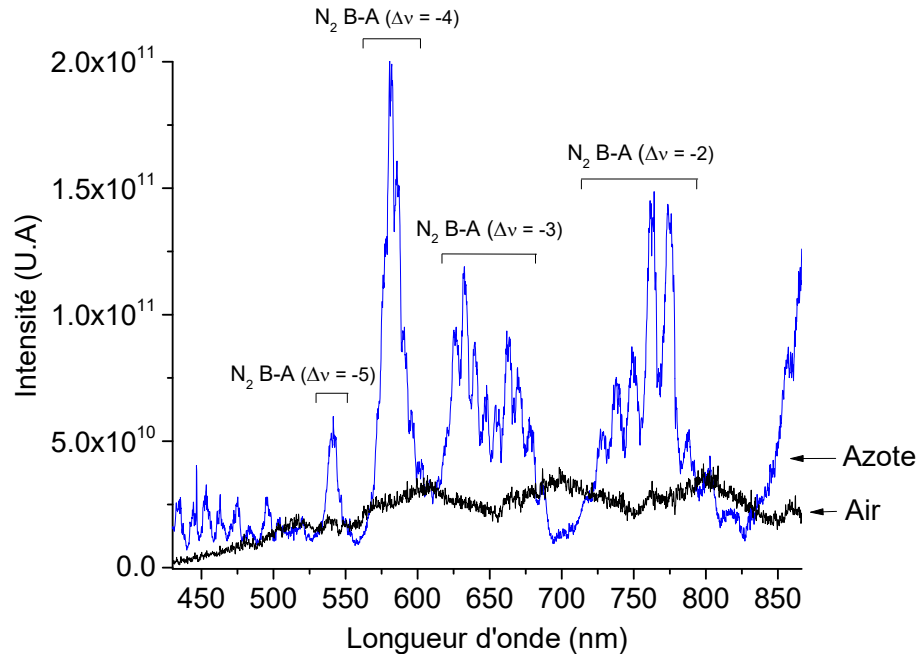


Figure III-6 Signature optique des post-décharges d'air et d'azote.

En revanche, le spectre obtenu lors de l'analyse de la post-décharge d'air diffère complètement de ce que l'on obtient sous azote puisque qu'il correspond à un continuum d'émission. Celui-ci est plus ou moins marqué selon les conditions opératoires (flux de gaz et fréquence) et nous empêche d'identifier la nature des espèces dans la post-décharge, quelle que soit la puissance. Dans leurs tables, Pearse et Gaydon attribuent cette large émission à la structure  $NO_2 (A^2B_1 - X^2A_1)$  dans le cas des post-décharges d'air [117].

### III.1.2.B Etude de la post-décharge

Nous analysons dans ce paragraphe l'évolution du spectre d'émission optique en fonction de la position de la fibre optique dans la post-décharge. Les mesures ont été faites avec la caméra CCD Pixis 100 selon les conditions expérimentales décrites au paragraphe II.1.3.B. Sous air, les spectres ont montré un continuum d'émission, identique à celui de la Figure III-6, dont seule l'intensité variait en fonction de la distance. C'est la raison pour laquelle nous ne montrons pas ces résultats ici. Nous nous concentrerons par la suite sur les résultats obtenus sous azote.



## III.1.2.B.a Etude des spectres en fonction de la position dans la post-décharge d'azote

Nous étudions dans un premier temps l'évolution du premier système positif de l'azote à 580 nm en fonction de la position de la fibre optique. La Figure III-7 schématise les cinq positions prises par la fibre optique par rapport à la sortie de la torche. La position D5 se situe à l'extérieur de la post-décharge visible, tandis que la position D1 est la plus proche de la sortie de la torche et correspond aux spectres de la Figure III-6.

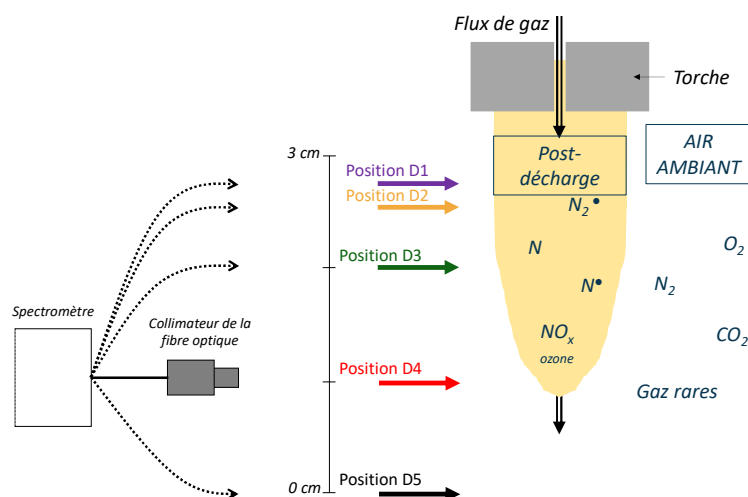


Figure III-7 Localisation de la fibre optique par rapport à la post-décharge durant les acquisitions des spectres d'émission.

Pour un flux de gaz de 60 l/min, les spectres représentés sur la Figure III-8 correspondent aux signatures électroniques des positions D1, D2, D3, D4 et D5. L'intensité de la raie à 580 nm est importante pour les positions intermédiaires D2 et D3, et tend à diminuer lorsque l'on s'éloigne de la torche (positions D4 et D5). Ce phénomène est également observé par Ni *et al.* pour le second système positif de l'azote [108]. Aux positions les plus éloignées, voire à l'extérieur de la post-décharge, les émissions de l'azote disparaissent au profit de courbes similaires à celles obtenues sous air. L'émission de  $\text{NO}_2$  prédomine alors le spectre [117].

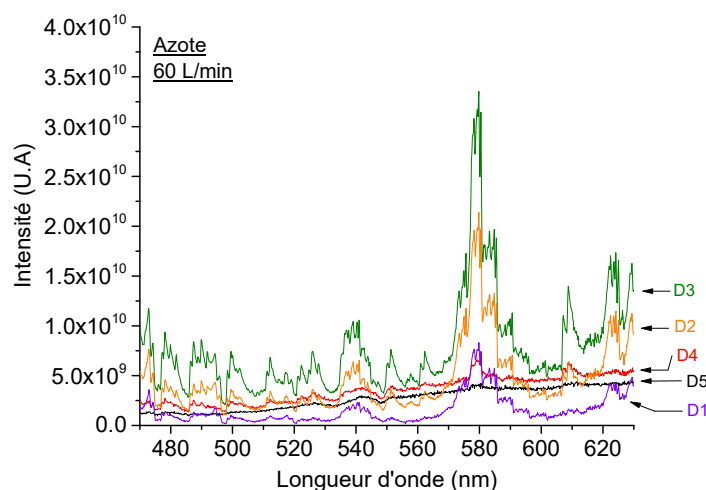


Figure III-8 Diminution de l'intensité des spectres d'émission sous azote en s'éloignant de la torche.

Nous tentons dans la suite de ce paragraphe d'expliquer la diminution de l'intensité du système N<sub>2</sub> (B, v' = 11) dans la post-décharge lorsque l'on s'éloigne de la sortie de la torche.

Dans un plasma d'azote pur, la réaction de recombinaison à l'origine de l'émission à 580 nm est la suivante :



avec *M* : troisième corps.

Dans notre cas, la post-décharge d'azote se trouve dans un environnement contaminé par l'oxygène puisqu'elle se forme à l'air libre. Il est alors intéressant de regarder l'écoulement hydrodynamique du jet d'azote dans un tel environnement.

La gamme de débit de gaz à laquelle nous avons accès sur notre équipement UL-SCAN varie de 30 à 60 l/min. Il s'agit de valeurs plutôt importantes, qui peuvent naturellement entraîner un des turbulences dès la sortie de la buse. Par conséquent, nous avons calculé le nombre de Reynolds décrivant le régime d'écoulement en sortie de post-décharge. Celui-ci s'exprime selon l'équation Éq. III-5. Dans le cas de l'air, le Tableau III-1 donne les valeurs permettant le calcul du nombre de Reynolds pour un flux de gaz minimal de 30 l/min et maximal de 60 l/min.

$$Re = \frac{v \times d \times \rho}{\mu} \quad \text{Éq. III-5}$$

avec *v* : vitesse du gaz (m/s), *d* : dimension caractéristique (m), *ρ* : masse volumique du gaz (kg/m<sup>3</sup>) et *μ* : viscosité dynamique du gaz (kg/m/s).

Flux de gaz	Vitesse du gaz	Longueur de l'orifice de sortie	Masse volumique de l'air (à 20°)	Viscosité dynamique de l'air (à 20°)	Nombre de Reynolds Re
Φ <sub>p</sub> = 30 l/min	132 m/s	1 mm	1,2 kg/m <sup>3</sup>	1,83.10 <sup>-5</sup> kg/m/s	<b>8756</b>
Φ <sub>p</sub> = 60 l/min	263 m/s				<b>17246</b>

Tableau III-1 Données expérimentales pour le calcul du nombre de Reynolds en sortie de post-décharge.

Les valeurs obtenues sont bien supérieures aux limites d'un régime laminaire, qui se situent entre 2000 et 3000. Ces turbulences peuvent être à l'origine de l'incorporation d'oxygène dans la post-décharge, dès la sortie de la torche. De plus, elles sont probablement de plus en plus marquées au fur et à mesure que l'on s'en éloigne. En fin de post-décharge, la composition chimique du gaz (hors composition due au plasma) est alors très proche de celle de l'air. En présence d'un substrat solide dans le sillage de la torche, un deuxième phénomène concurrence les turbulences précédemment citées. Il s'agit de recirculations lors de la rencontre entre les espèces soufflées de la post-décharge et le substrat solide. Cela a pour conséquence possible d'accroître l'incorporation d'oxygène dans la post-décharge par la présence d'impuretés. La Figure III-9 schématise les possibles phénomènes hydrodynamiques discutés plus haut [118].

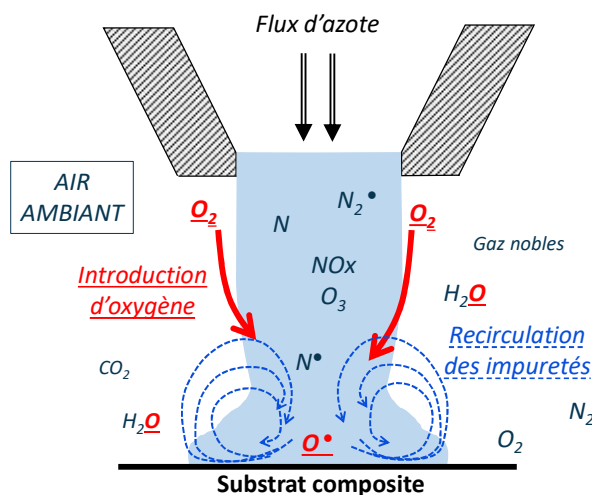
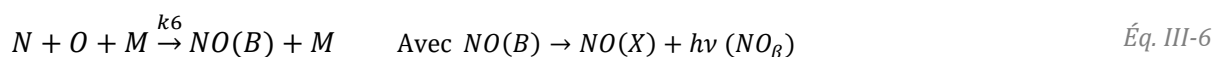


Figure III-9 Représentation des phénomènes hydrodynamiques potentiels, expliquant l'incorporation d'oxygène dans la post-décharge d'azote.

La recombinaison de l'oxygène, incorporé dans la post-décharge, avec les molécules d'azote atomique se décrit selon l'équation suivante :



La littérature montre que les constantes de temps des deux réactions précédemment citées peuvent se classer comme suit :  $k_5 \gg k_4$  [114], [119]. Dans une post-décharge d'azote contaminée par l'air, la formation des molécules de type NO devient beaucoup plus rapide que la formation de  $N_2^*$ , ce qui explique la diminution de l'intensité de l'émission à 580 nm. À cela s'ajoute les phénomènes hydrodynamiques cités précédemment. Nous verrons dans le chapitre IV que cette contamination oxygénée a un impact direct sur la fonctionnalisation de surface lors de l'activation de nos substrats d'étude.

L'état électronique NO(B) formé par la réaction de l'Éq. III-6 constitue l'origine de l'émission  $NO_\beta$  dans la post-décharge [114]. Celle-ci se situe entre 300 et 400 nm et est étudiée dans le paragraphe suivant, en fonction du flux de gaz.

### III.1.2.B.b Etudes des spectres en fonction du flux d'azote

En étudiant les émissions dans l'ultraviolet de la post-décharge d'azote, nous pouvons observer sur la Figure III-10 des structures à double tête, dégradées vers les plus hautes valeurs de longueurs d'onde. Il s'agit de la signature du système  $NO_\beta$  ( $B^2\Pi - X^2\Pi$ ), couramment présent dans les post-décharges d'azote contenant des traces d'oxygène [117]. Comme discuté précédemment, ces espèces sont créées dans la post-décharge selon l'Éq. III-6.

Dans le cas à 45 l/min (a), l'intensité du système  $NO_\beta$  est maximale à la distance D2. Puis, la position D3 montre une émission moins intense, jusqu'à être quasiment nulle pour une distance D4. En revanche, lorsque le flux de gaz atteint les 60 l/min (cas (b)), les spectres indiquent que

l'intensité du système est maximale à la position D4. Cela nous indique que la distance parcourue par les espèces de la post-décharge est plus importante dans le cas d'un flux de gaz plus important.

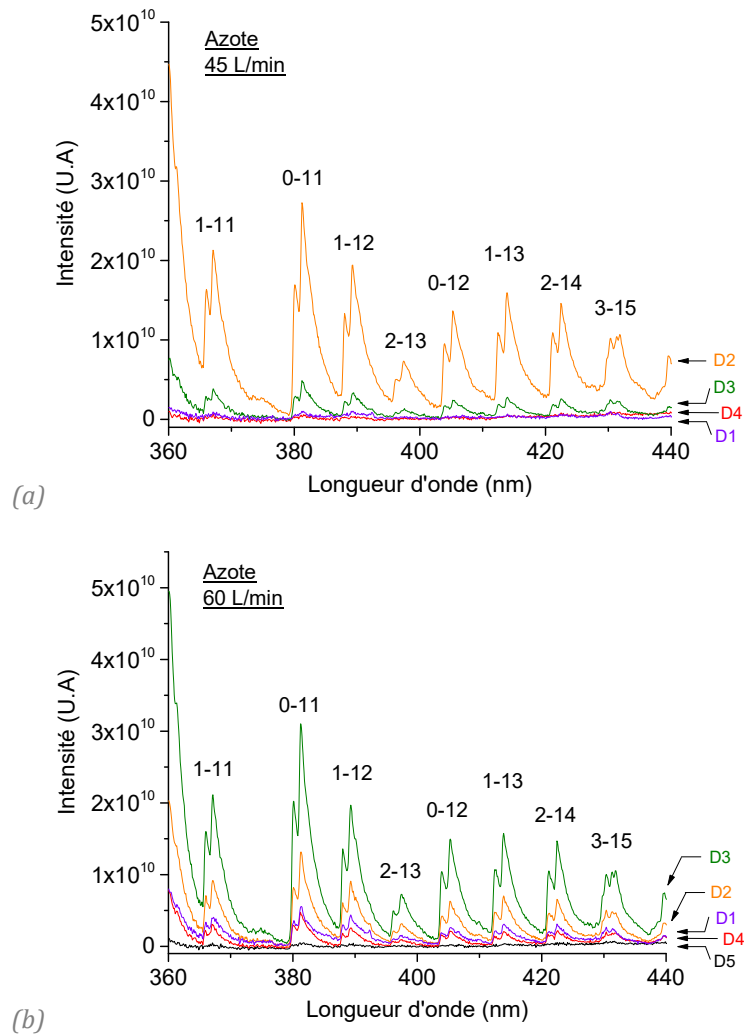


Figure III-10 Spectres d'émission du système  $\text{NO}_\beta$  sous azote en fonction de la position de la fibre optique à (a) 45 l/min et (b) 60 l/min.

Bien que cela n'ait pas été étudié plus précisément, il est très probable que la diminution de l'intensité  $\text{N}_2$  (B-A) à 580 nm (Figure III-8) soit corrélée à l'augmentation de l'émission  $\text{NO}_\beta$  (Figure III-10 étant donné que la perte de l'azote atomique dans la post-décharge, est à l'origine de la formation du système  $\text{NO}_\beta$  (Éq. III-6).

### III.1.2.C Synthèse sur le diagnostic de la post-décharge

Ces analyses OES clôturent la section qui concerne le diagnostic de la décharge et de la post-décharge de l'UL-SCAN. Si les spectres n'ont pas montré de raies atomiques, ils renseignent sur des différences majeures entre l'utilisation de l'air ou de l'azote en tant que gaz plasmagène. Dans le premier cas, le continuum d'émission est attribué au système  $\text{NO}_2$ , tandis que dans le deuxième cas, les bandes moléculaires représentent les réactions de recombinaison de l'azote atomique avec lui-même en début de post-décharge. Lorsque l'on s'éloigne de la sortie de la torche, l'intensité du

système  $N_2$  (B-A) diminue au profit du système  $NO_2$ , traduisant d'une incorporation rapide d'oxygène dans la post-décharge. En fin de post-décharge, les spectres d'air et d'azote sont similaires, dominés par le continuum d'émission.

L'OES couplée à des diagnostics électriques de la décharge sont en concordance avec nos premières hypothèses, à savoir que nous sommes en présence d'un plasma relativement froid, hors équilibre thermodynamique. Malgré la configuration de torche, souvent assimilée à des plasmas thermiques, le plasma étudié ne présente pas les caractéristiques de cette famille (relatives faibles puissances, fréquences d'excitation élevées, débits de gaz importants).

## **III.2 CARACTERISATION DU PROCEDE INDUSTRIEL**

Cette deuxième section se consacre à la caractérisation de l'équipement UL-SCAN en tant que procédé industriel. Trois paragraphes, correspondant chacun à trois angles d'étude différents, sont présentés dans l'objectif de favoriser la compréhension de l'équipement et de permettre une meilleure utilisation de celui-ci.

Dans une première partie nous étudions l'évolution de la puissance en fonction des paramètres opératoires. Grâce à deux mesures de puissance à différents endroits dans le montage UL-SCAN, nous sommes en mesure de calculer le rendement de l'alimentation électrique. Ensuite, nous présentons dans une seconde partie des observations visuelles que nous avons faites sur le vieillissement de l'électrode au cours du temps. Enfin, une troisième partie est consacrée à une analyse du profil de la post-décharge par des photographies en fonction du gaz utilisé et des paramètres opératoires.

### **III.2.1 Puissance de la décharge et rendement de l'alimentation**

Nous nous intéressons dans ce paragraphe à l'étude de deux puissances caractérisant le procédé plasma UL-SCAN. La première, nommée  $P_a$  représente la puissance consommée par l'alimentation électrique, affichée en temps réel sur l'Interface-Homme-Machine (IHM). La deuxième,  $P_d$ , est la puissance dissipée dans la décharge lors d'un cycle d'activation. Cette dernière est mesurée à l'aide de l'oscilloscope selon les conditions décrites dans le paragraphe II.1.3.A. La valeur de  $P_d$  se rapproche de la puissance réellement déposée dans l'espace inter-électrodes puisqu'elle s'affranchit des pertes additionnelles liées au circuit haute-tension.

Le Tableau III-2 représente les abaques de puissance  $P_a$  et  $P_d$  exprimées en Watt sous plasma d'air et d'azote, en fonction du flux de gaz et de la fréquence du signal électrique. Elles montrent que l'utilisation de l'azote mène à des gammes de puissances consommées et délivrées dans la décharge plus importantes qu'en utilisant l'air. Dans ce dernier cas,  $P_a$  prend des valeurs allant de 750 à 1400 W tandis que sous azote,  $P_a$  varie entre 950 et 1550 W. L'augmentation du flux de gaz est corrélée positivement aux valeurs de puissance. L'allongement de l'arc dû aux flux de gaz

importants, avec pour conséquence une augmentation de la tension, pourrait être une explication de la variation de  $P_a$ . Concernant l'influence de la fréquence, nous observons une corrélation négative entre celle-ci et la puissance. Ce phénomène peut être expliqué par les caractéristiques propres de l'alimentation utilisée. Comme décrit dans le chapitre expérimental, la fréquence de résonance du circuit est inférieure à 80 kHz. Par conséquent, augmenter la fréquence revient à s'éloigner de la fréquence de résonance et résulte en une diminution de l'amplitude de la tension appliquée sur l'électrode. La puissance est donc inversement proportionnelle à la fréquence d'oscillation du signal électrique.

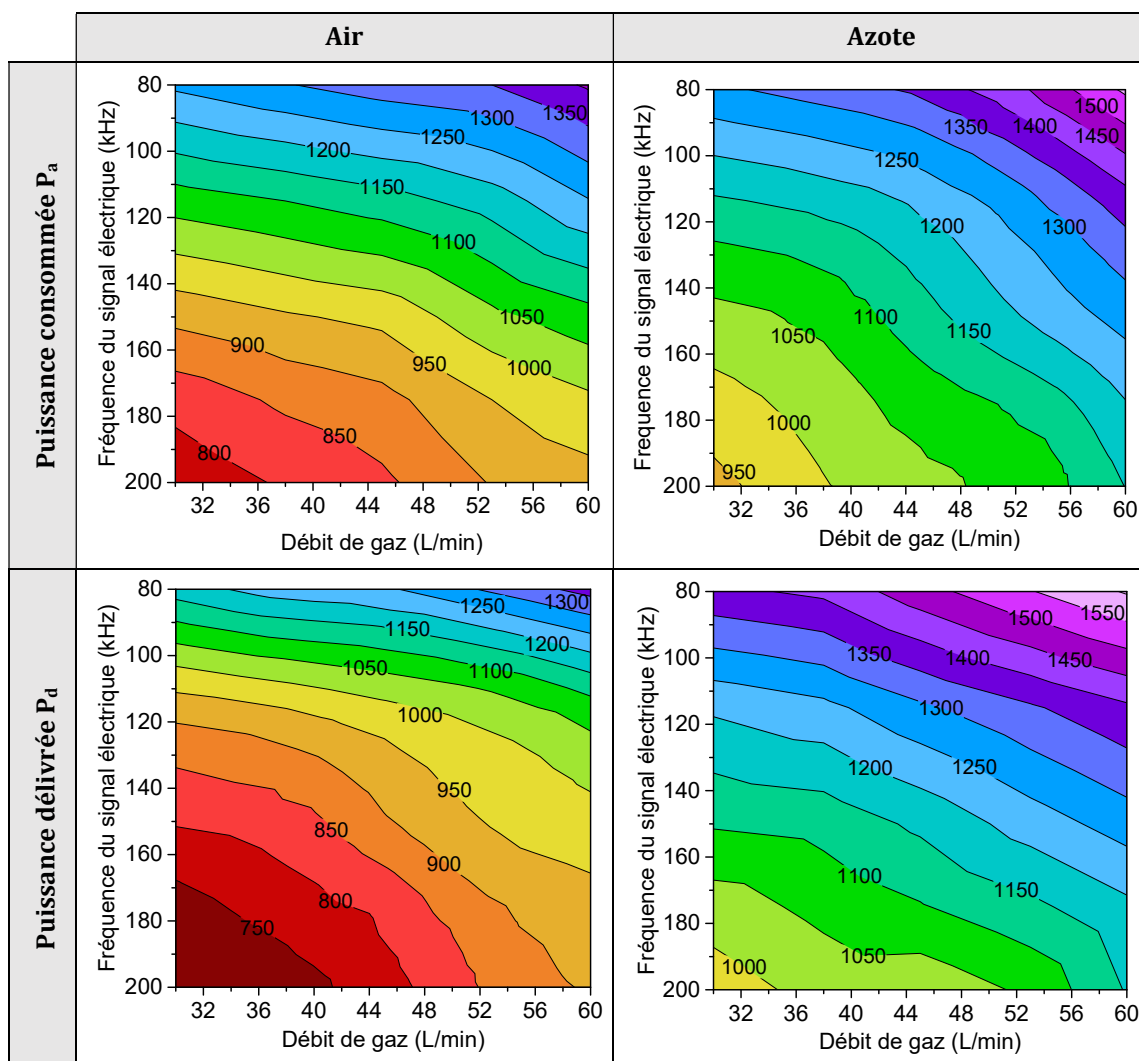


Tableau III-2 Lignes d'iso-puissances (en Watt) lors d'une décharge d'air et d'azote.

La comparaison des deux puissances  $P_a$  et  $P_d$  nous permet de quantifier le rendement de conversion  $\eta$  de notre alimentation électrique. Il est calculé à partir du ratio entre la puissance mesurée à la sortie de l'alimentation  $P_d$  et celle consommée dans le bus continu  $P_a$  :

$$\eta = \frac{P_d}{P_a}$$

Éq. III-7

Le calcul du rendement sur toute la gamme de variations des puissances  $P_a$  et  $P_d$  affiche un  $\eta = 0,91 \pm 4\%$  sous plasma d'air et  $\eta = 0,97 \pm 3\%$  sous plasma d'azote. Les dispersions relevées sont liées à l'incertitude de la mesure de puissance par l'oscilloscope et l'IHM. Ces taux de conversion traduisent de pertes quasiment inexistantes dans le montage et sont en concordance avec les rendements que l'on rencontre dans les alimentations à résonance. La différence de rendement entre les décharges dans l'air et dans l'azote peut provenir de la valeur du courant moyen, en général plus faible dans l'azote que dans l'air. Ceci a pour conséquence d'entraîner moins de pertes par effet joules dans le circuit.

Compte tenu de l'excellent rendement et afin de simplifier l'étude, nous faisons le choix de n'utiliser que la grandeur  $P_a$  dans le reste de cette étude, celle qui est lue sur l'IHM, pour caractériser l'effet de l'activation plasma sur les modifications de surface.

### III.2.2 Effet de l'usure de l'électrode sur le comportement de l'arc

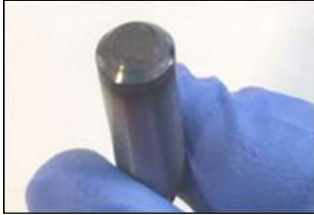


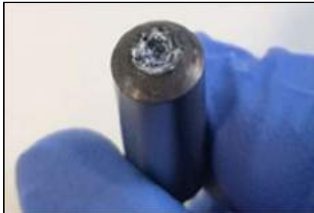
Les résultats précédents ont montré que la longueur de l'arc pouvait varier entre les électrodes en fonction des paramètres opératoires (paragraphe III.1.1.B.b). Ceci s'est traduit par des variations de la valeur de la résistance équivalente dans le circuit RC. Nous allons dans ce paragraphe relever les valeurs de  $R_{eq}$  en fonction des caractéristiques d'usure de l'électrode haute tension.

Lors d'un cycle d'activation de surface par l'UL-SCAN, les phases d'allumage et de fonctionnement de l'arc n'ont pas le même impact sur la durabilité de l'électrode. La première induit une dégradation au point d'amorçage de l'arc afin de rompre la couche d'oxyde naturellement formée sur l'électrode métallique. Cette altération est visuellement observable sur l'électrode comme en témoignent les images du Tableau III-3. Une fois l'arc établi, le fonctionnement en continu de la torche n'induit probablement que des dégradations mineures. Ainsi, un nombre important d'allumage et d'extinction de l'arc aura pour conséquence de diminuer la durée de vie de l'électrode. L'état visuel de l'électrode après 1720 cycles d'allumage et seulement 16h40 de fonctionnement atteste d'une usure significative de celle-ci, comparativement à des plus faibles nombres d'allumage.

Les dimensions de l'électrode, et donc son état d'usure, impactent directement les caractéristiques physiques de l'arc au travers de l'Éq. III-2. C'est pourquoi nous avons relevé les valeurs de  $R_{eq}$  à différents stades d'érosion de l'électrode. Ces valeurs sont associées aux photos de l'électrode dans le Tableau III-3. La première électrode d'origine, nommée *électrode 1*, a été utilisée jusqu'à ce qu'elle présente visuellement un état dégradé, comme celui observé après 1720 cycles. Elle nous a permis d'effectuer les mesures à 500 et 1720 cycles. Puis, nous l'avons remplacé par une électrode neuve, nommée *électrode 2* qui nous a servis pour les mesures à 26 et 350 cycles.

A partir des valeurs de  $R_{eq}$ , il semblerait qu'une légère tendance se dégage lorsque l'usure de l'électrode est de plus en plus marquée.  $R_{eq}$ , dont on a montré dans le paragraphe III.1.1.B qu'elle

était une image des caractéristiques de l'arc, augmentent avec le nombre de cycles d'allumage, passant de 1,94 à  $2,37.10^3 \Omega$ . En accord avec les discussions du paragraphe III.1.1.B.b, un possible allongement (avec ou sans variation de sa section) ainsi qu'une modification de la zone d'accroche de l'arc pourraient expliquer cette augmentation.

Nombre de cycle d'allumage	Valeur de $R_{eq}$ ( $\Omega$ )	Etat visuel de l'électrode
1	Non mesurée	
26** (40min)	$1,94.10^3$	
350** (3h15)	$1,76.10^3$	
500* (non mesuré)	$2,13.10^3$	
1720* (16h40)	$2,37.10^3$	

\* Mesures effectuées sur l'électrode 1

\*\* Mesures effectuées sur l'électrode 2

Tableau III-3 Caractéristiques électriques de l'électrode lors d'une activation sous plasma d'azote en fonction de son état d'usure visuel.

Sans l'avoir étudié de façon plus approfondie, il est envisageable qu'un état d'usure différent de l'électrode ne garantisse pas la même reproductibilité de l'activation de surface au cours du temps, notamment au travers d'une variation de la puissance.

### III.2.3 Dimensions de la post-décharge

Dans notre optique de mieux comprendre le fonctionnement de notre procédé UL-SCAN, l'étude des dimensions de la post-décharge selon les conditions opératoires est nécessaire puisqu'elles influencent la surface d'interaction avec l'échantillon. Le Tableau III-4(a) et (b-c) représentent le



profil des post-décharges dans le cas de l'azote et de l'air respectivement, à iso-puissance (1235 W) et iso-débit de gaz (60 l/min). Toutes proportions gardées, les photographies montrent clairement que l'utilisation de l'air mène à une post-décharge plus longue que sous azote. En première approximation, cela peut correspondre à un nombre moins important de recombinaisons radiatives des espèces de la post-décharge. Cette différence entre l'air et l'azote est également visible sur la Figure III-11 qui représente l'évolution de la longueur de la post-décharge en fonction de la puissance pour différents débits de gaz (iso-fréquence de 115 kHz).

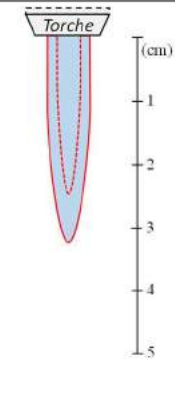



Représentation schématique	Photographies		
	Azote	Air	
	Sens transversal	Sens transversal	Sens longitudinal
 <p>(a)</p>	 <p>(b)</p>	 <p>(c)</p>	 <p>(d)</p>

Tableau III-4 Schéma et photographies des post-décharges d'azote et d'air à iso-puissance et iso-débit dans les sens transversal et longitudinal.

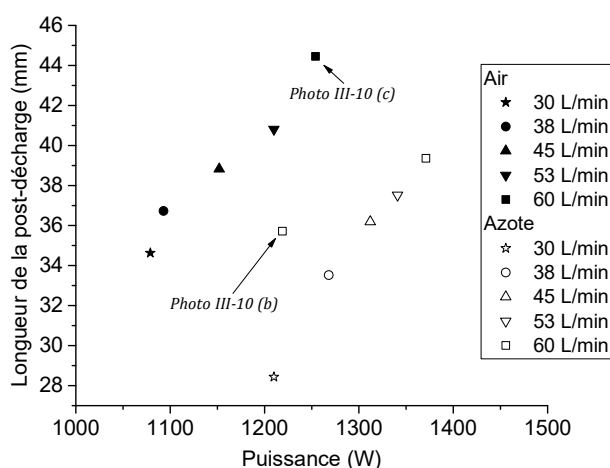


Figure III-11 Profil d'évolution de la longueur des post-décharges (sens transversal) d'air et d'azote en fonction de la puissance et du flux de gaz.

Lorsque l'on compare les points à iso-débit un à un, la longueur de la post-décharge est toujours plus grande sous air que sous azote. Cette différence est d'autant plus marquée que les puissances sont importantes (toutes les données ne sont pas montrées ici afin de simplifier leur lisibilité). De

manière assez intuitive, l'augmentation du flux de gaz, quel que soit la nature du gaz utilisé et pour tout autre paramètre fixe, mène à une augmentation de la longueur visible de la post-décharge. Cela a une conséquence sur les profils de concentration et de nature des espèces en présence qui seront différents selon la position où se trouve la surface à traiter dans la post-décharge.

Comme présenté sur la Figure II-1, l'orifice de sortie de la buse n'étant pas circulaire, la forme visuelle de la post-décharge n'est pas la même suivant l'axe de vision de l'appareil photo numérique. Dans le sens de vision longitudinal, le Tableau III-4(c) montre une plume plus fine, due à la géométrie de l'orifice de sortie, que dans le cas du sens transversal. Ces résultats laissent également penser que l'ensemble des points de rencontre entre la post-décharge et la surface du matériau que l'on souhaite traiter se définit par une surface projetée de forme elliptique. Ce point important sera discuté plus en détails dans le chapitre V suite à la caractérisation des dimensions de la surface activée.

### III.3 SYNTHÈSE

L'équipement UL-SCAN, basé sur la technologie ULS développée par AcXys Technologie, est un dispositif d'activation de surface utilisant un arc électrique soufflé au travers d'une buse par l'action d'un flux de gaz. En partant de ces données fournisseur, les diagnostics mis en place dans ce chapitre ont apporté de nombreuses informations supplémentaires sur le fonctionnement de l'UL-SCAN dans le cas de l'air et de l'azote.

Les caractéristiques électriques de la décharge montrent que nous sommes en présence d'un arc électrique qui n'atteint pas l'équilibre thermodynamique local (gamme de courants plutôt faibles et de tensions fortes). Nous pouvons penser que le plasma créé conserve des températures relativement froides, permettant l'activation de surfaces thermosensibles (conductivité électrique faible, absence de raies atomique). Dans ce sens, un parallèle peut être fait avec les arcs entravés et les arcs soufflés (*cf.* paragraphe I.2.3.B).

L'utilisation d'un modèle électrique simple a permis d'expliquer certains comportements de l'arc au travers de l'étude des caractéristiques électriques de la décharge. Bien que le modèle utilisé présente des limites pour notre cas d'étude (comportement non linéaire de l'arc pour des gammes de puissances au-delà de 1000 W), nous avons mis en avant un possible allongement de l'arc dans la torche et/ou une diminution de la conductivité électrique du milieu dans le cas d'un flux de gaz important.

En complément, l'analyse des spectres d'émissions optiques de la post-décharge d'azote a montré la présence de molécules, laissant penser que l'énergie échangée n'est pas suffisante pour dissocier totalement le milieu. L'identification des bandes d'émission dans l'azote a révélé une forte signature du premier système positif  $N_2$  (B-A), en parallèle de la présence d'oxygène sous la forme

$\text{NO}_\beta$ . Toujours dans le cas de l'azote, l'éloignement de la zone d'étude par rapport à la torche montre des signatures électroniques de plus en plus similaires au continuum d'émission rencontré pour une post-décharge d'air. Il sera intéressant de regarder dans les chapitres suivants si la nature des modifications de surface est également similaire entre l'air et l'azote pour des distances supérieures à la longueur visible de la post-décharge.

La dernière section de ce chapitre était consacrée à la caractérisation de l'équipement en tant que procédé d'activation de surface. Cela nous a permis d'une part, de quantifier les gammes de puissances de l'alimentation électrique en fonction du gaz utilisé, et d'autre part, d'observer l'usure de l'électrode due au claquage du gaz ainsi que le profil des post-décharges d'air et d'azote.

---

**CHAPITRE IV**  
CONTRIBUTION A LA COMPREHENSION DES INTERACTIONS  
PLASMA/SURFACE

---

---



## **CHAPITRE IV. CONTRIBUTION A LA COMPREHENSION DES INTERACTIONS PLASMA/SURFACE**

Ce chapitre porte sur l'identification des phénomènes de surface induits à la suite d'une activation par plasma atmosphérique. L'objectif principal est de permettre une meilleure compréhension des interactions plasma/surface dans le but d'améliorer l'adhésion avec un futur revêtement. Pour cela, nous présentons dans les sections IV.1, IV.2 et IV.3, les résultats des caractérisations physico-chimiques, chimiques et physiques respectivement, induites par plasma atmosphérique. Les paramètres opératoires de l'équipement UL-SCAN, mais également la nature du gaz plasmagène, sont autant de facteurs étudiés dans ces trois parties pour mieux comprendre l'influence d'une activation plasma sur un composite à matrice polymère. La quatrième section de ce chapitre est dédiée à l'étude du vieillissement de l'activation plasma sous diverses conditions de stockage. L'évolution dans le temps des propriétés hydrophiles de la surface après traitement plasma est suivie par des mesures d'angle de contact à l'eau afin de compléter les données obtenues dans les trois premières sections.

### **IV.1 MODIFICATIONS DES PROPRIETES DE MOUILLAGE**

L'amélioration de la mouillabilité rend compte d'une possible meilleure réactivité de la surface avec un revêtement, et en particulier d'un meilleur étalement de celui-ci sur une surface. Cela se traduit par un accroissement du nombre de liaisons fortes et/ou faibles disponibles pour réagir avec le revêtement. Le moyen de caractériser cette énergie libre de surface est la mesure d'angle de contact via différents liquides de référence. Nous allons étudier, dans cette partie, l'influence des différents paramètres opératoires de notre équipement plasma, ainsi que du gaz de traitement sur les propriétés physico-chimiques de la surface. Pour cela, des mesures de mouillabilité sont faites et deux modèles sont utilisés afin de consolider nos résultats.

#### **IV.1.1 Analyses préliminaires**

Nous présentons brièvement dans ce paragraphe les propriétés de mouillabilité de nos substrats composites à l'état initial, c'est-à-dire après nettoyage et avant activation. Cette analyse est nécessaire pour avoir un état de référence de nos substrats et de ce fait, mieux appréhender les modifications induites lors d'une activation de surface par plasma. Une étude paramétrique en utilisant l'air comme gaz de traitement va permettre de discerner les paramètres influents du procédé.

##### *IV.1.1.A Propriétés à l'état initial*

Dans un premier temps nous avons étudié le caractère hydrophile ou hydrophobe à l'état initial de nos composites industriels à matrice PEEK. Ces surfaces ont subi un nettoyage de surface,

comme décrit dans l'annexe 1, afin d'éliminer la contamination de surface due aux procédés de fabrication et de découpe des composites et aux nombreuses étapes de manipulation. Dans le Tableau IV-1 est représentée la forme d'une goutte d'eau déposée sur la surface du composite à température ambiante, associée aux caractéristiques relevées, à savoir l'angle de contact statique  $\theta_{\text{eau}}$  et l'énergie de surface  $\gamma_s$  (utilisation des 5 liquides de référence pour la calculer, dont les caractéristiques ont été décrites dans le chapitre expérimental).

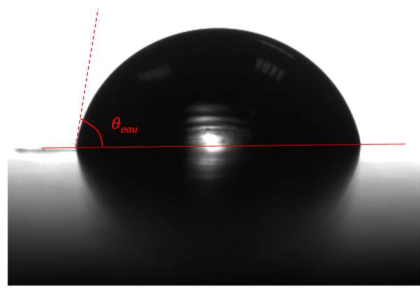
Composite à matrice PEEK	
Profil de la goutte déposée sur notre substrat non nettoyé, non activé	
Caractéristiques de mouillabilité	$\theta_{\text{eau}} = 68 \pm 3^\circ$ $\gamma_s = 51 \pm 2 \text{ mJ/m}^2$

Tableau IV-1 Profil d'une goutte d'eau déposée sur nos substrats d'étude.

Ces valeurs d'angle de contact à l'eau attestent que la surface présente un faible caractère hydrophile à l'état initial : angle de contact plutôt important, associé à une énergie de surface trop faible pour garantir le mouillage d'un futur revêtement. Il s'agit de valeurs que l'on retrouve communément lors de l'utilisation de ce polymère thermoplastique qui est considéré comme inerte chimiquement dans la littérature [120]. Ce comportement peut être attribué à la présence des trois cycles aromatiques dans le motif polymère qui en font un très mauvais sujet pour les problématiques d'adhésion (mise en forme en tant que matrice d'un composite ou à l'état pur, non mélangé) [121].

#### IV.1.1.B *Etude paramétrique sous plasma d'air*

Comme décrit dans le chapitre expérimental, notre moyen plasma UL-SCAN se compose de plusieurs paramètres opératoires permettant d'adapter le procédé à différentes formes de pièces et différents matériaux. Dans la suite de ce paragraphe, nous présentons les résultats d'une étude paramétrique sous plasma d'air dont la finalité était de comprendre l'évolution des propriétés de mouillabilité globales du composite, en fonction des conditions d'activation. Le Tableau IV-2 liste les valeurs discrètes des variables étudiées (le pas étant fixé à 5 mm pour ne pas favoriser une hétérogénéité dans l'activation).

Chaque variable est étudiée séparément en conservant les autres fixes. La variable fixe est soulignée dans le Tableau IV-2. Le choix des valeurs de vitesse s'est fait dans une logique de réalité industrielle où une valeur inférieure à 60 mm/s ne pouvait pas être envisageable pour des



questions de durée de cycle. Les Figure IV-1(a), (b), (c), et (d) représentent les valeurs d'angle de contact à l'eau relevés après activation en fonction des paramètres opératoires.

<b>Variabes</b>	<b>Valeurs discrètes</b>	<b>Représentation des résultats</b>
Gaz principal	<i>Air</i>	/
Pas (mm)	5	/
Débit du gaz (l/min)	30, 40, <u>45</u> , 50, 60	<i>Cf. Figure IV-1(a)</i>
Fréquence (kHz)	80, 110, 140, 170, <u>200</u>	<i>Cf. Figure IV-1(b)</i>
Vitesse (mm/s)	60, 90, 120, <u>150</u> , 180, 210, 240, 270, 300	<i>Cf. Figure IV-1(c)</i>
Distance (mm)	5, <u>15</u> , 25, 35, 45, 55, 60, 70, 80, 90	<i>Cf. Figure IV-1(d)</i>

Tableau IV-2 Variables et valeurs de variables utilisées pour l'étude préliminaire sur l'équipement UL-SCAN.

Comparativement à une référence nettoyée, non activée, la tendance générale montre une amélioration de la mouillabilité de surface du composite à matrice PEEK avec des valeurs d'angle de contact globalement inférieures à 30°. Cette faible valeur indique une surface à caractère plutôt hydrophile, traditionnellement plus favorable à une grande quantité d'interactions entre la goutte et la surface comparativement à un état non activé. Ces interactions peuvent être de nature polaire (liaisons covalentes, liaisons hydrogène) ou dispersive (interactions de Van der Waals). En première approche, la variation des paramètres *débit* et *vitesse* ne semblent pas impacter significativement la mouillabilité de surface, contrairement à la fréquence où les angles de contact peuvent descendre autour des 10° à 80 kHz. Comme expliqué dans le paragraphe III.2.1, la fréquence est un des deux paramètres qui définit la puissance consommée dans l'alimentation électrique  $P_a$ . Elle est donc liée à cette grandeur et ce que l'on voit sur la Figure IV-1(b) est en réalité l'influence de la puissance  $P_a$ .

Le dernier paramètre étudié est la distance entre le substrat activé et l'orifice de sortie de la buse. La Figure IV-1(d) illustre bien l'importance de cette grandeur dans le degré de modification de la surface. En effet, pour des distances inférieures à 25 mm, les valeurs d'angle de contact à l'eau mettent en évidence une très bonne mouillabilité de la surface du composite PEEK, préjugant de modifications physico-chimiques importantes. Entre 25 et 45 mm, une augmentation brusque et rapide de la valeur de  $\theta_{eau}$  traduit une modification de surface de plus en plus faible avec l'augmentation de l'espacement buse/substrat, et donc une réactivité de surface probablement insuffisante avec un revêtement ultérieur. Nous pouvons penser qu'en raison de l'augmentation de la distance à parcourir, les espèces actives du plasma ont une probabilité plus élevée de se recombiner avec les molécules de l'air ambiant plutôt qu'avec le substrat. Ce point sera discuté plus précisément dans le paragraphe IV.2.2. Au-delà de 45 mm, l'angle de contact est similaire à celui

que l'on mesure sur un échantillon non activé, indiquant qu'aucune modification des propriétés de mouillabilité de surface n'est présente en surface.

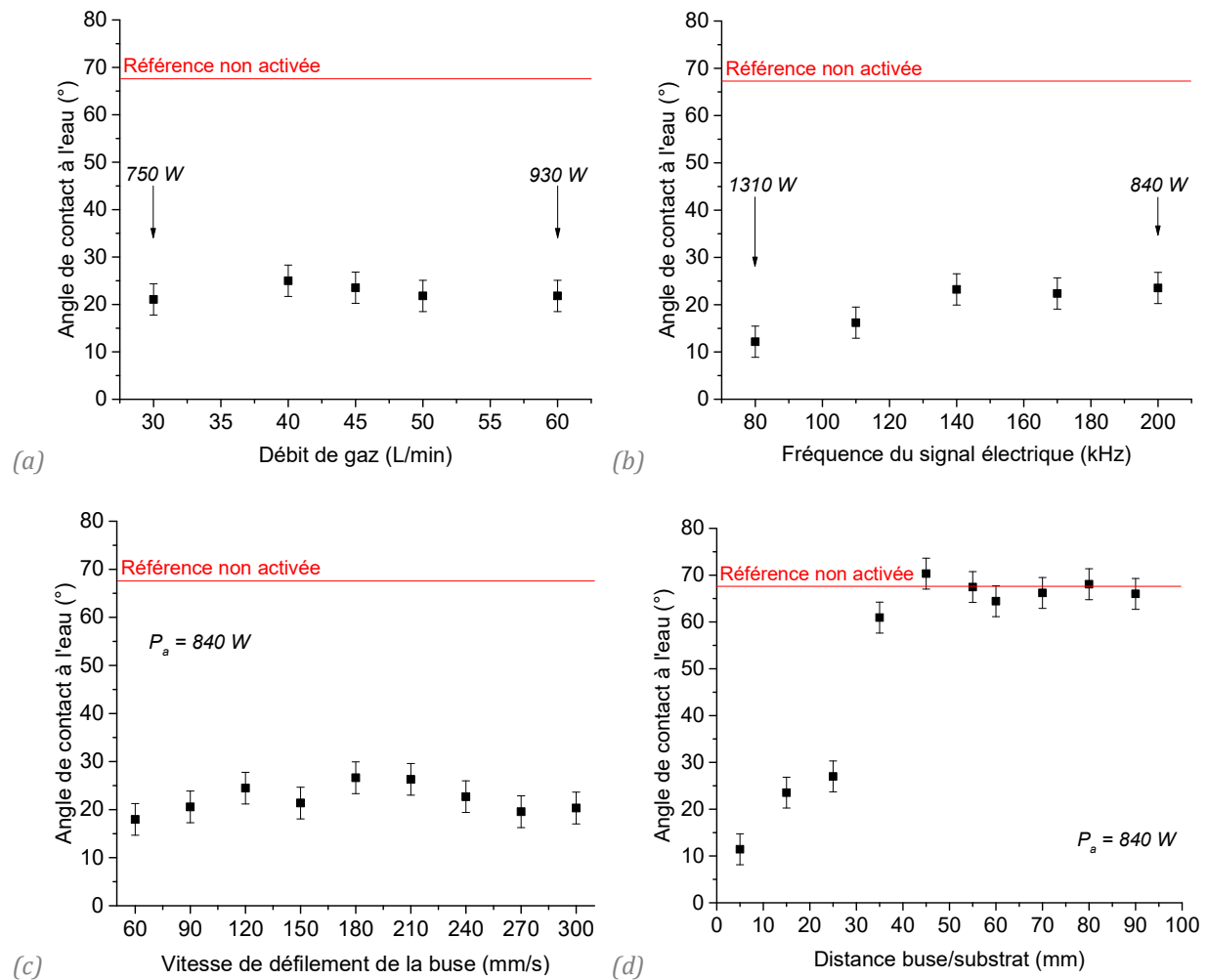


Figure IV-1 Evolution de l'angle de contact en fonction des différents paramètres opératoires de l'UL-SCAN. (a) Variation du débit de gaz. (b) Variation de la fréquence électrique. (c) Variation de la vitesse de défilement de la buse. (d) Variation de la distance entre la buse et le substrat.

Cette zone de transition est à corrélérer avec les dimensions de la post-décharge du chapitre III (cf. paragraphe III.2.3). L'analyse des photographies a montré que la longueur visible de la post-décharge pouvait varier entre 35 et 45 mm environ sous plasma d'air. Selon les paramètres opératoires, si la distance entre la buse et le substrat est supérieure à la longueur visible de la post-décharge, on peut s'attendre à ce que toutes les espèces réactives du plasma aient réagi avec l'air environnant avant d'arriver jusqu'à la surface [122]. Elles perdent ainsi toute leur énergie pour engendrer des sites actifs (radicaux libres).

#### IV.1.2 Influence du gaz de traitement sur la mouillabilité

Le paragraphe précédent a montré qu'il était possible d'activer la surface et d'améliorer les propriétés hydrophiles des substrats de notre étude. Néanmoins, l'importance de chaque paramètre semble relative et la décorrélation apparaît alors comme une étape difficile. Il faut donc

aller plus loin qu'une étude paramétrique. Nous avons donc choisi d'étudier l'influence du dernier paramètre accessible sur notre équipement UL-SCAN, à savoir la puissance  $P_a$ . Deux gaz ont été sélectionnés dès le début de cette étude, en concertation avec le client final : l'air sec et l'azote. Le premier reste peu onéreux et ne nécessite pas l'utilisation de bouteilles ou d'installation particulière. Le second peut améliorer l'adhérence au travers des groupes fonctionnels spécifiques qu'il apporte lors d'une activation [123]. Dans une problématique industrielle comme celle de notre étude, l'azote pourrait favoriser une meilleure et/ou plus durable réactivité de surface malgré un coût à prendre en compte et des normes de sécurité plus contraignantes que dans le cas de l'utilisation de l'air (risque d'anoxie à contrôler).

#### IV.1.2.A *Caractérisation par la méthode des angles de goutte*

Les angles de contact à l'eau, mesurés après activation plasma, sont représentés sur la Figure IV-2 en fonction de la puissance  $P_a$  de l'alimentation électrique.

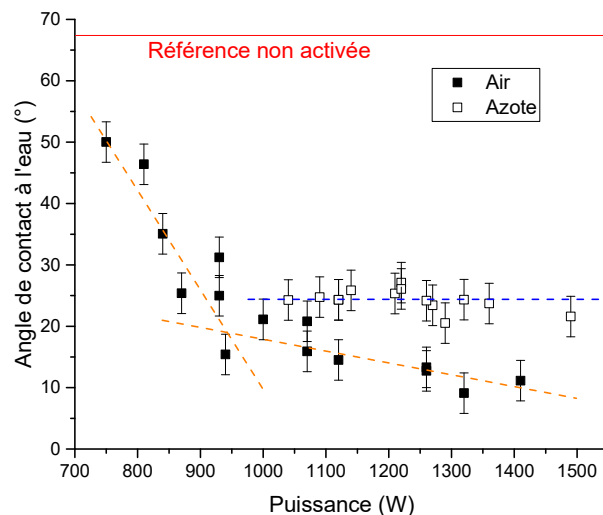


Figure IV-2 Evolution de l'angle de contact en fonction de la puissance après activation par plasma d'air et plasma d'azote.

Comparativement à une référence non traitée, les substrats activés par plasma présentent une remarquable diminution de leur angle de contact avec l'eau, dans le cas de l'air et de l'azote. Pour des fortes puissances supérieures à 1200 W,  $\theta_{\text{eau}}$  descend jusqu'à une valeur minimale d'environ 10° sous air et 20° sous azote. Les surfaces peuvent être considérées comme étant hydrophiles puisque la goutte d'eau mouille correctement le substrat. Cependant, une différence majeure apparaît selon le gaz plasmagène utilisé. Sous air, il est possible de faire varier l'angle de contact en modulant la puissance, ce qui n'est pas possible sous azote, dans la limite de la gamme de puissance accessible. Dans ce dernier cas, tous les points sont alignés le long d'une asymptote, d'ordonnée 25°. Nous verrons par la suite que les propriétés de mouillabilité obtenues après plasma d'azote peuvent être modulées en utilisant un autre paramètre opératoire que la puissance (cf. Figure IV-14).

A partir des angles de contact mesurés à l'aide des liquides de référence (eau, diiodométhane, formamide, éthylène glycol et diméthylesulfoxyde), le calcul de l'énergie libre de surface  $\gamma_s$  est possible en utilisant différents modèles de mouillabilité.

#### IV.1.2.B *Energie de surface en fonction des modèles de mouillabilité*

La Figure IV-3 représente l'évolution de l'énergie de surface  $\gamma_s$  en fonction de la puissance sous plasma d'air (a) et plasma d'azote (b). Elle a été décomposée en une composante polaire  $\gamma_s^P$  et une composante dispersive  $\gamma_s^D$  selon le modèle d'Owens-Wendt-Rabel-Kaelble (OWRK). De la même manière que l'angle de contact précédemment étudié, nous pouvons observer une évolution de l'énergie de surface en fonction de la puissance sous plasma d'air, jusqu'à ce qu'un palier de 1000 W soit atteint. Les valeurs varient d'environ 50 mJ/m<sup>2</sup> à l'état initial jusqu'à 75 mJ/m<sup>2</sup> après activation. Sous plasma d'azote, la valeur maximale  $\gamma_s \approx 75$  mJ/m<sup>2</sup> est atteinte dès les plus faibles puissances. Cette augmentation de l'énergie de surface provient de l'augmentation franche de la composante polaire de surface, passant de moins de 10 à environ 27 mJ/m<sup>2</sup>. Celle-ci traduit une plus grande concentration en groupements réactifs polaires en surface de nos substrats d'étude. En revanche, la composante dispersive est très faiblement modifiée lors d'une activation plasma, même si sous air la tendance serait à la diminution lorsqu'on augmente la puissance.

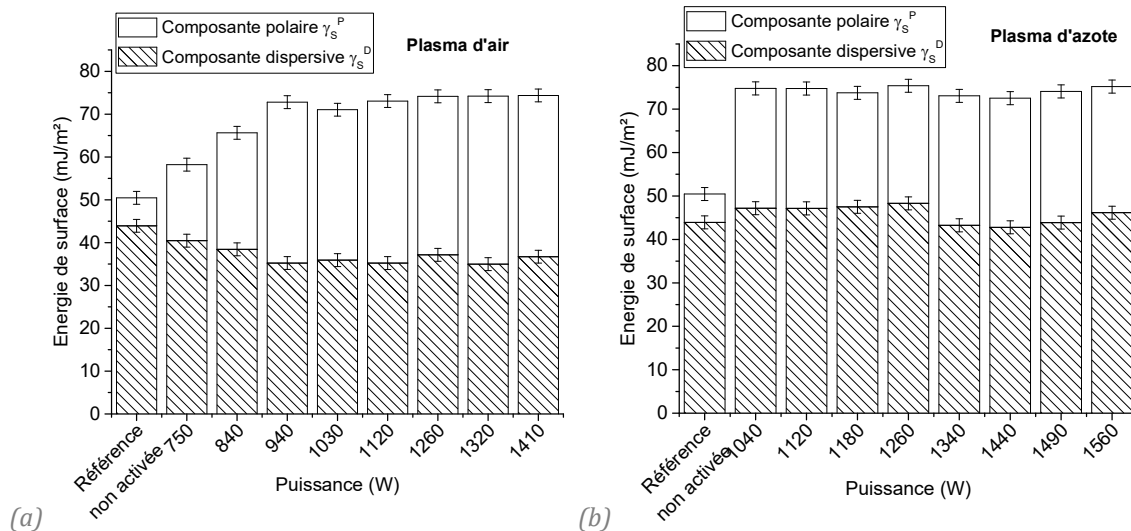


Figure IV-3 Evolution de l'énergie de surface selon le modèle OWRK et des composantes polaire et dispersive en fonction de la puissance après (a) plasma d'air et (b) plasma d'azote.

Ces résultats illustrent une amélioration des propriétés hydrophiles de la surface des composites PEEK après activation par plasma au travers d'une augmentation de la polarité de surface. Cependant, les interprétations restent, selon nous, limitées puisque nous n'avons pas de franches variations des composantes  $\gamma_s^P$  et  $\gamma_s^D$  en fonction de la puissance. C'est pourquoi nous avons choisi d'utiliser un autre modèle de mouillabilité, celui de Van Oss-Good-Chaudhury (VOGC). De la même manière que le précédent modèle OWRK, VOGC décompose l'énergie de surface  $\gamma_s$  en deux composantes, l'une de Lifshitz-Van der Waals (LW)  $\gamma_s^{LW}$  et l'autre Acide-Base (AB)  $\gamma_s^{AB}$  (cf.

paragraphe I.1.2.B). L'avantage de ce modèle par rapport à un autre réside dans le fait qu'il permet de décomposer  $\gamma_{s^{AB}}$  en deux sous-composantes basique  $\gamma_{s^-}$  et acide  $\gamma_{s^+}$ . Par conséquent, une meilleure caractérisation de l'évolution de la surface est attendue en utilisant ce modèle à trois composantes. Selon la représentation de Lewis, les liaisons sont considérées comme des échanges de doublets électroniques entre un substrat acide et un revêtement basique et vice-versa.

A partir des mêmes valeurs d'angles de contact qu'utilisées précédemment, nous allons caractériser les propriétés acido-basiques de nos substrats composites avec le modèle VOGC.

#### IV.1.2.C *Approche acido-basique*

Tout matériau possède un caractère acido-basique plus ou moins marqué. Celui-ci dépend des molécules présentes en surface et de leur capacité à former des liaisons de courte portée de type covalentes ou hydrogènes. Dans le concept d'acido-basicité de surface au sens de Lewis, l'adhésion est envisagée sous l'angle de l'attraction entre deux surfaces de caractère acido-basique différent. Ainsi, deux matériaux mis en contact, ayant chacun un comportement opposé, forment entre eux un complexe acide-base d'autant plus fort que leurs propriétés sont antagonistes [124]. Nous nous concentrons dans cette partie à caractériser ces interactions au moyen de mesures de mouillabilité et du modèle adéquat, celui de VOGC.

L'évolution de la composante acide-base de l'énergie de surface des substrats composite est représentée sur la Figure IV-4 en fonction de la puissance  $P_a$ , avant et après activation (a) par plasma d'air et (b) par plasma d'azote. Cette composante traduit le potentiel acido-basique des substrats d'étude, à savoir la contribution des liaisons hydrogènes et covalentes dans les phénomènes d'adhésion aux interfaces. À l'état initial, la surface de la matrice PEEK présente un caractère monopolaire basique avec un  $\gamma_{s^-} = 23 \pm 1,5 \text{ mJ/m}^2$ , par similarité avec les travaux de Joud [125]. Nous observons une franche augmentation du caractère basique de surface, avec des valeurs environ deux fois plus importantes après activation [126]. Ces résultats suggèrent que notre substrat PEEK présentera une forte réactivité de surface avec un composé dont le caractère acide est prédominant. En parallèle, l'activation plasma apporte un très léger caractère acide, inférieur à  $2 \text{ mJ/m}^2$ . Bien que cette valeur soit très faible par rapport à la variation de  $\gamma_{s^-}$ , il n'est pas adéquat de comparer le caractère basique et acide d'un même substrat, mais plutôt, de comparer la composante basique (ou acide) d'un substrat X à cette même composante d'un substrat Y [127].

Contrairement aux données représentées sur la Figure IV-3, nous observons sur la Figure IV-4(a), une évolution relativement plus marquée en fonction de la puissance dans le cas de l'utilisation de l'air. En augmentant  $P_a$ ,  $\gamma_{s^-}$  augmente d'environ  $40 \text{ mJ/m}^2$  pour des faibles puissances, à presque  $50 \text{ mJ/m}^2$  pour des fortes puissances. Il s'agit de valeurs importantes, qualifiées parfois de « surévaluées » dans la littérature [126], lorsque l'échelle de l'eau choisie est celle de Van Oss, c'est-à-dire avec un caractère amphotère ( $\gamma^- = \gamma^+ = 25,5 \text{ mJ/m}^2$ ), comme cela a été

le cas dans notre étude. Cela traduit néanmoins un nombre croissant de sites basiques au sens de Lewis créée en surface. La présence de paires d'électrons dans les groupes de type oxygénés en sont des exemples (fonctions éthers, carbonyles, carbonates). Sous plasma d'azote, cette évolution n'est pas visible. La Figure IV-4(b) montre en effet une possible saturation des modifications des propriétés basiques dès les plus faibles puissances, et en accord avec les mesures d'angle de contact présentées sur la Figure IV-2(b).

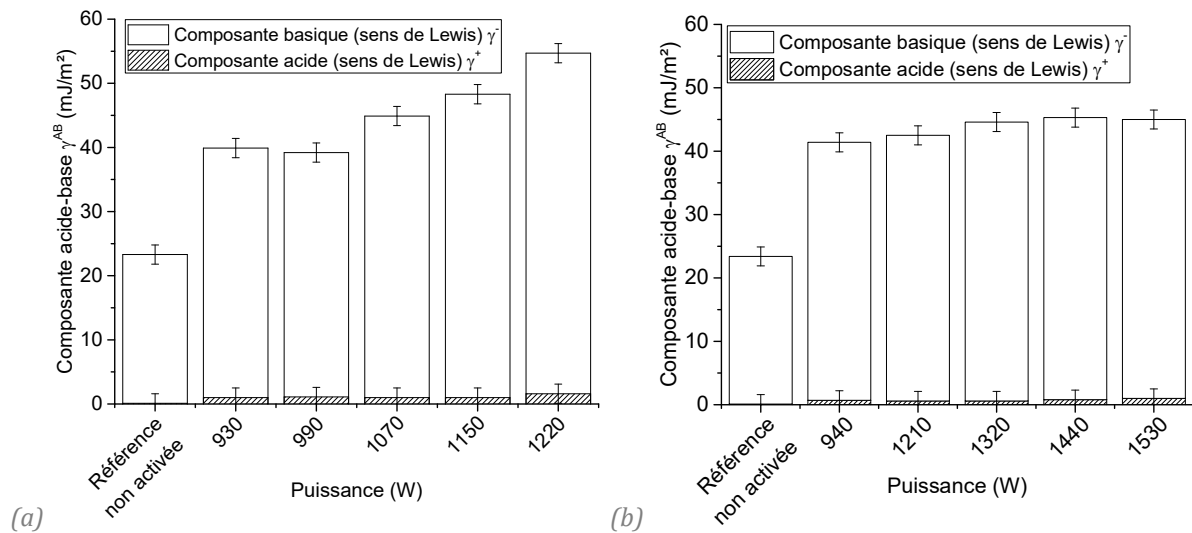


Figure IV-4 Evolution de la composante acide-base de l'énergie de surface selon le modèle VOGC en fonction de la puissance après (a) plasma d'air et (b) plasma d'azote.

L'étude des surfaces par la méthode de titration avec différentes solutions de pH connus permet de caractériser les sites réactionnels acides ou basiques de la surface, et ceci d'un point de vue de Lewis. Bien que cette étude n'est pas été menée dans ce travail de thèse, nous pouvons nous reporter à la littérature pour avoir des points de comparaison avec nos résultats. Dans son livre, Darque-Ceretti [12] compare l'évolution de l'angle de contact à l'eau de différentes solutions pH sur deux échantillons, l'un traité par plasma d'air, l'autre par plasma de NH<sub>3</sub>. De la même manière que nous l'avons observé précédemment, l'activation par plasma d'azote mène à une forte diminution de l'angle de contact. De plus, une dépendance de ce dernier est observée vis-à-vis du pH mettant en avant une hydrophilie accrue pour des solutions basiques. Dans le cas d'un traitement par NH<sub>3</sub>, l'angle de contact diminue pour des solutions tant acides que basiques. Ces variations, en lien avec nos résultats de la Figure IV-4, illustrent la présence à la surface de sites réactionnels basiques et révèlent la contribution des interactions faisant intervenir des échanges de doublets électroniques.

Afin de conforter nos précédentes hypothèses et de caractériser les groupes à l'origine du comportement basique de notre substrat, une analyse chimique est nécessaire pour identifier les groupements fonctionnels effectivement greffés en surface à la suite de l'activation. C'est le sujet du prochain paragraphe.

## IV.2 MODIFICATIONS CHIMIQUES INDUITES EN SURFACE

Il est bien connu que la fonctionnalisation de surface par plasma induit des modifications physiques et chimiques inférieures à quelques dizaines de nanomètres. Ces modifications, de très faibles dimensions, conditionnent et expliquent les phénomènes observés à une échelle plus importante, telle que la mouillabilité de surface. Nos échantillons industriels n'étant, par nature, pas compatibles avec la spectroscopie d'Infrarouge à Transformée de Fourier en mode Réflectance Totale Atténuée (FTIR-ATR) (nombreux défauts de surface inhérents au procédé de fabrication), la Spectroscopie de Photoélectrons X (XPS) est utilisée dans ce paragraphe pour suivre l'évolution de la composition chimique d'extrême surface. Différents angles d'incidence sont utilisés afin de quantifier l'ordre de grandeur de la profondeur des modifications chimiques.

### IV.2.1 Fonctionnalisation de surface

Nous nous intéressons, dans cette partie, aux mécanismes chimiques menant au greffage des groupes fonctionnels de nature polaire à la surface de nos substrats d'étude après activation plasma. Pour mieux comprendre, nous allons faire varier la puissance d'activation et étudier les spectres de survol et les spectres haute résolution.

#### IV.2.1.A *Spectres généraux*

Les spectres de survol obtenus en incidence normale, pour les surfaces activées par plasma d'air et plasma d'azote, sont d'apparence semblable (Figure IV-5) si bien que seul deux spectres sont représentés.

Comparativement à un échantillon non activé (cf. Figure II-17), nous pouvons observer que l'activation plasma entraîne une forte augmentation de l'élément oxygène à environ 530 eV, et une faible augmentation de l'élément azote à environ 400 eV. Le carbone C1s reste l'élément majoritairement observé, malgré une faible diminution de la raie atomique correspondante ( $\approx 280$  eV) après activation. D'autres contributions sont également relevées sur les spectres de survol correspondant à de la contamination de surface (calcium, sodium, soufre et silicium). Celle-ci reste présente après le nettoyage car nous sommes en présence d'un matériau industriel comme présenté dans le chapitre expérimental. Cependant, sa concentration est faible puisqu'elle représente moins de 1% des atomes en surface. Elle reste donc acceptable pour nos conditions d'essais. Nous ne prendrons pas en compte cette contamination pour la suite de l'étude.

A partir de ces spectres, les concentrations élémentaires des différents éléments détectés ont été calculées afin de suivre l'évolution de la composition chimique d'extrême surface en fonction de la puissance  $P_a$  de l'équipement UL-SCAN, dans le cas d'un plasma d'air et d'un plasma d'azote.

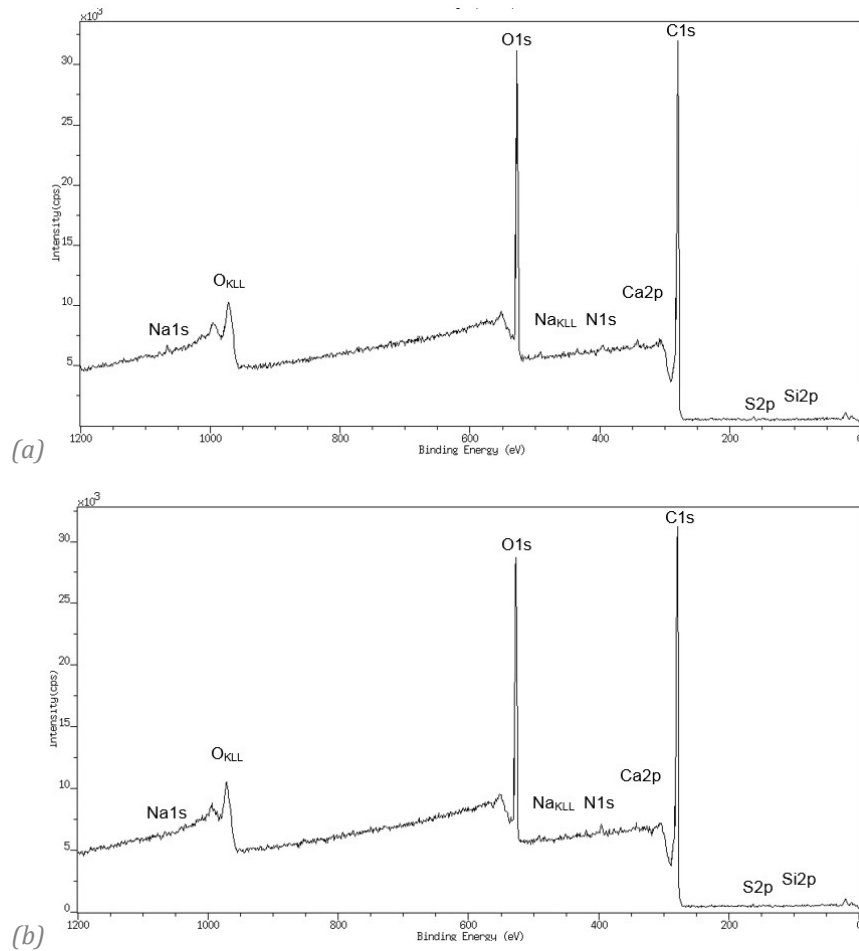


Figure IV-5 Spectres de survol des échantillons après activation par (a) plasma d'air à 960 W et par (b) plasma d'azote à 1250 W.

#### IV.2.1.B Influence d'une activation plasma sur la composition chimique de surface

Les données issues des analyses élémentaires réalisées en incidence normale sont récapitulées dans le Tableau IV-3. Les pourcentages atomiques relatifs à la surface de la matrice PEEK non activée indiquent des concentrations en carbone et en oxygène proches des données théoriques que l'on retrouve dans la littérature [95]. Le rapport O/C est en accord avec la stœchiométrie attendue pour un matériau PEEK. De manière générale, le Tableau IV-3 montre qu'une activation plasma entraîne une augmentation de la teneur en oxygène (de 13,5 à 19% atomique), associée à une diminution de la teneur en carbone (de 85,8 à 79,9% atomique). Le rapport O/C est ainsi fortement augmenté, ce qui traduit une oxydation de la surface du PEEK. Cet enrichissement en oxygène est largement décrit dans la littérature [128], [129] et est en cohérence avec l'augmentation de la polarité de surface mise en évidence dans le paragraphe IV.1.2.B. En raison du caractère électronégatif de l'atome d'oxygène, l'augmentation de sa concentration atomique en surface du PEEK induit une amélioration du caractère hydrophile du PEEK après plasma.

L'augmentation de la puissance sous plasma d'air entraîne une légère augmentation du ratio O/C traduisant un greffage croissant en fonctions oxygénées, jusqu'à ce qu'un palier d'environ 0,28 soit



atteint. La concentration atomique en azote semble également croissante (mais faible) avec la puissance, passant de 0,4% à 800 W à 0,9% à 1320 W.

L'augmentation de la puissance sous plasma d'azote semble avoir le même impact sur les teneurs en oxygène et en azote lors de l'utilisation de l'air. Les ordres de grandeur des concentrations sont similaires, environ 21% pour l'oxygène et 0.7% pour l'azote, ce qui confirme que la surface est principalement modifiée par l'incorporation d'oxygène. Il s'agit de résultats plutôt surprenants puisque nous nous attendions à greffer un plus grand nombre d'atomes d'azote en surface, comme la littérature le décrit [130], [131]. Des hypothèses seront avancées dans le paragraphe IV.2.2 pour expliquer ce faible taux de greffage.

	Concentrations atomiques relatives			
	%C	%O	%N	O/C
PEEK théorique	86,4	13,6	0	0,16
PEEK non activé	85,8	13,5	0,2	0,16
<b>Plasma d'air</b>				
800 W	79,9	19	0,4	0,24
960 W	76,5	21,9	0,8	0,29
1320 W	77,1	21,5	0,9	0,28
<b>Plasma d'azote</b>				
1150 W	78,3	20,4	0,7	0,26
1250 W	78,5	20,3	0,8	0,26
1320W	77	21,9	0,7	0,28

Tableau IV-3 Concentrations atomiques relatives des éléments détectés et ratio O/C à la surface des substrats PEEK avant et après activation plasma.

Cette analyse élémentaire en incidence normale a montré que les compositions d'extrême surface après activation plasma restaient plutôt similaires entre l'air et l'azote. Ceci est en bon accord avec les données de mouillabilité qui n'ont pas démontrées l'apport d'un gaz par rapport à l'autre dans le cas de notre équipement UL-SCAN (ordre de grandeur des énergies de surface similaires). Nous pouvons supposer que la déconvolution des spectres de survol ne donnera pas non plus de différence dans la nature des groupes greffés en surface entre les deux gaz mais permettra néanmoins d'identifier les groupes fonctionnels polaires, à l'origine de l'augmentation de la composante  $\gamma_s^p$  de l'énergie de surface.

#### IV.2.1.C Mécanismes d'oxydation et greffage de groupes polaires

L'étude des fonctions greffées après une activation plasma est largement répertoriée dans la littérature [129], [132], par conséquent la déconvolution des pics est relativement aisée. Dans notre

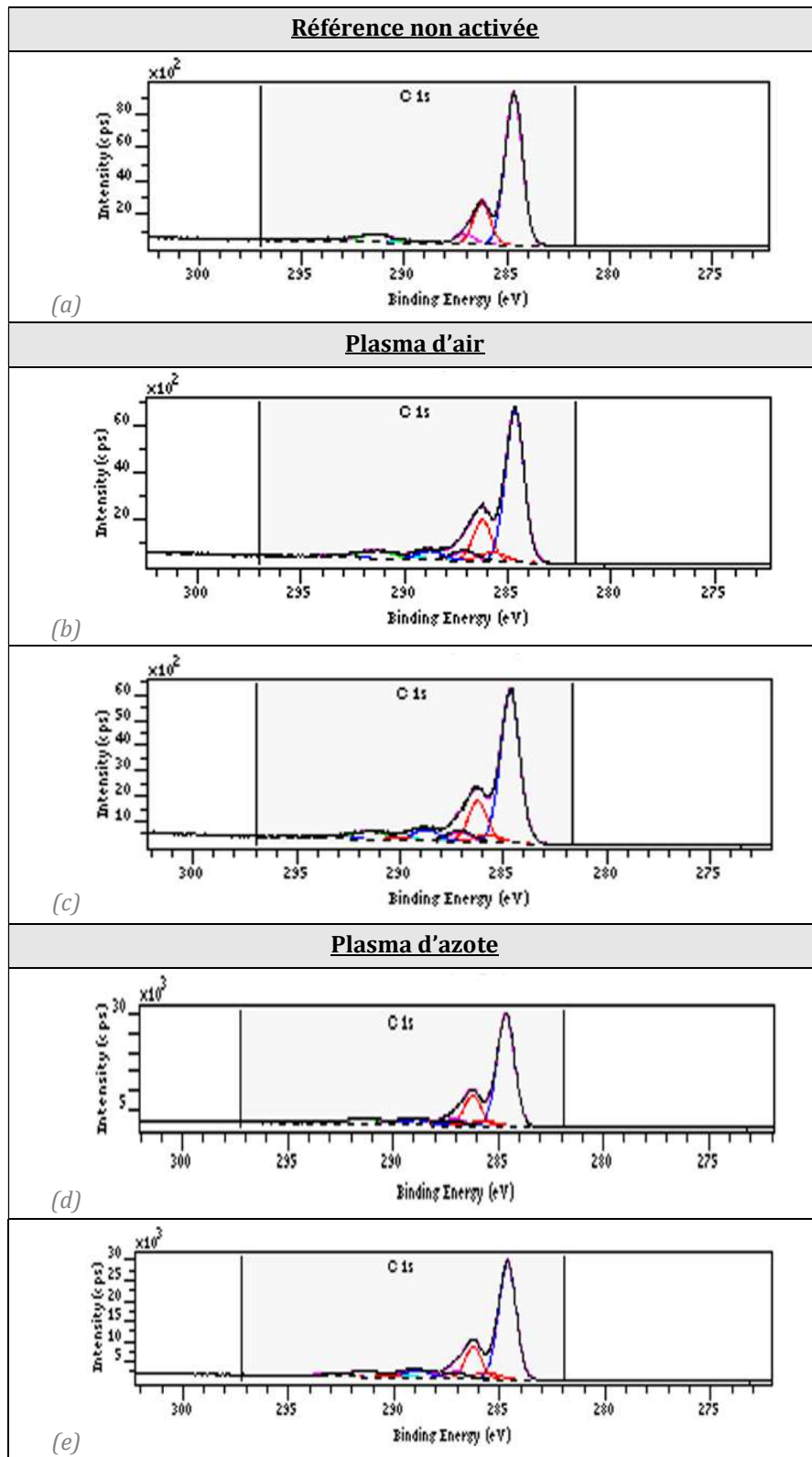


Figure IV-6 Spectres C1s de la surface PEEK (a) non activée et activée par plasma d'air à (b) 950 W, (c) 1320 W et plasma d'azote à (d) 1250 W et (e) 1320 W. Les différentes couleurs représentent les contributions du pic C1s.

étude, le modèle utilisé pour la décomposition du pic C1s a été validé par comparaison des distributions relatives des trois principales contributions (C=C aromatique, C-O-C et C=O) d'un échantillon référence nettoyé non activé aux valeurs de la littérature attendues pour un substrat

PEEK. Il s'agit de la méthode mise en place par la société Tescan Analytics qui a effectué les essais et les analyses de données.

La Figure IV-6(a) montre la décomposition du pic C1s d'une surface PEEK non activée. Un pic de haute intensité, correspondant aux atomes de carbone dans le noyau aromatique (C=C), est visible à 284,7 eV alors qu'un épaulement est attribué aux liaisons éther à 286,3 eV (C-O-C) et carbonyle à 287,1 eV (C=O). Egalement, plusieurs shake-up apparaissent vers les plus hautes énergies de liaisons (> 291 eV), caractéristiques de la transition  $\pi \rightarrow \pi^*$  des électrons dans le noyau aromatique [133], [134].

La décomposition du pic C1s pour des échantillons activés par plasma d'air et plasma d'azote est représentée dans les Figure IV-6(b), (c), (d) et (e). Sous air et sous azote, quatre contributions principales confirment l'incorporation de groupes fonctionnels oxygénés à la surface du PEEK après activation plasma. Les formes chimiques liées au greffage (position moyenne des formes chimiques décalée vers les plus hautes énergies de liaison) à savoir, les fonctions carbonyles (C-O à 285,8 eV ; C=O à 287,2 eV ; O-C=O à 288,8 eV) et carbonates (CO<sub>3</sub> à 290 eV), traduisent une augmentation du taux de greffage avec l'augmentation de la puissance. Nous observons également une diminution de l'intensité des shake-up sur la Figure IV-7 lors d'un traitement sous air (courbe rouge), ce qui n'est pas le cas pour un traitement sous azote (courbe bleue). Dans ce dernier cas, l'intensité reste très proche de celle relevée pour un échantillon non activé (courbe noire). Ha *et al.* ont également observé dans les cas des plasmas oxygénés et ont attribué cette diminution à un endommagement des cycles aromatiques suite à leur ouverture [135].

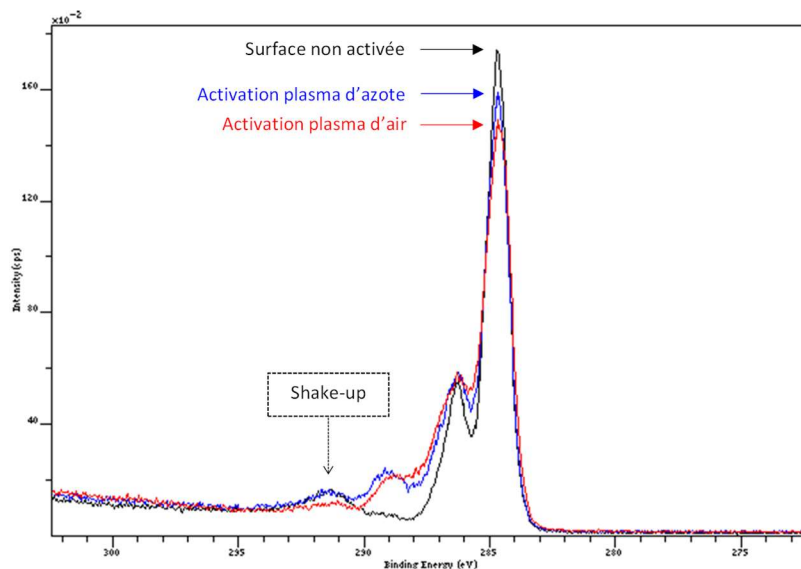


Figure IV-7 Diminution de l'intensité des shake-up après plasma d'air (courbe rouge) comparativement à un échantillon non traité (courbe noire) ou traité par azote (courbe bleue).

La décomposition du pic O1s indique également la présence des contributions liées au greffage, telles que les liaisons O=C à 531,1 eV et O-C à 533,3 eV. De plus, des shake-up ont été

observés vers les plus hautes énergies. Ces données sont en accord avec la décomposition du pic C1s.

Sous plasma d'azote, la décomposition du pic N1s de l'azote fait apparaître une contribution principale, celle du groupe amide N-C=O à 400,2 eV. En revanche, comme nous l'avons remarqué dans le paragraphe précédent, l'augmentation de la puissance ne permet pas d'augmenter le taux de greffage en groupes azotés.

Les concentrations relatives en groupes chimiques après activation plasma à faible (colonne « P<sub>a</sub> min ») et forte puissance (colonne « P<sub>a</sub> max ») sont récapitulées dans le Tableau IV-4 afin de mieux visualiser les tendances. Nous souhaitons ainsi identifier les mécanismes chimiques à l'origine de l'oxydation de surface et du greffage discutés précédemment. Pour chaque pic, nous avons représenté l'évolution des concentrations par une flèche ascendante (augmentation de la concentration), descendante (diminution de la concentration) ou horizontale (pas d'évolution). Nous avons également différencié les contributions provenant de la signature de la matrice PEEK ou du greffage, dans le cas du pic C1s.

Pics	Fonction chimique	Plasma d'air (Concentration en % du pic total)		Plasma d'azote (Concentration en % du pic total)	
		Valeurs relevées à P <sub>a</sub> min	Valeurs relevées à P <sub>a</sub> max	Valeurs relevées à P <sub>a</sub> min	Valeurs relevées à P <sub>a</sub> max
C1s du PEEK	<u>C</u> =C	66 ↘	62,8	64,9 ↘	63,1
	<u>C</u> -O- <u>C</u>	17,5 ↘	16,7	17,2 ↘	16,9
	<u>C</u> =O	4,5 ↘	4,3	4,5 ↘	4,3
C1s du greffage	<u>C</u> -O	4 ↔	4	4,1 ↗	4,9
	<u>C</u> =O	5,1 ↗	5,6	3,7 ↗	4,5
	O- <u>C</u> =O	2,9 ↗	5,6	4,3 ↗	5,5
	<u>C</u> O <sub>3</sub>	0 ↗	1	1,3 ↘	0,8
O1s	<u>O</u> -C	36,3 ↘	30,2	35,8 ↘	28,8
	<u>O</u> =C	17,9 ↘	15,3	18,1 ↘	14,2
N1s	<u>N</u> -C=O	50 ↘	44,4	71,4 ↘	42,9

Tableau IV-4 Sens de variation des concentrations relatives des fonctions chimiques en % du pic total. Comparaison entre une puissance minimale et maximale après plasma d'air et plasma d'azote (cf. Tableau IV-3). Les flèches représentent le sens de variation des compositions relatives.

La diminution de la composante principale du pic C1s à 284,7 eV passant de 66% à 62,8% après plasma d'air, et de 64,9% à 63,1% après plasma d'azote, correspond à une ouverture des cycles aromatiques lors de l'activation. Ce phénomène est très souvent rencontré lors d'une activation de surface de polymères aromatiques, associé à une transition caractéristique  $\pi \rightarrow \pi^*$  des électrons du noyau aromatique [132], [136]. Dans notre cas, l'intensité des shake-up reste importante même

après activation, témoignant de la bonne conservation du motif monomère en surface. L'ordre de grandeur de la dégradation est ainsi inférieur à la profondeur de la poire d'interaction en XPS, soit moins de 10 nm. Enfin, l'oxydation par plasma entraîne une légère perte des liaisons  $\underline{O}-C$  et  $\underline{O}=C$ , probablement converties en groupes carboxyles.

Dans notre cas d'étude, l'activation par plasma, quel que soit le gaz utilisé, mène à une forte oxydation de surface liée à un greffage de fonctions de nature polaire tels que C-O, C=O, N-C=O, O-C=O et CO<sub>3</sub>. Ces groupes, présentant un comportement basique au sens de Lewis, expliquent l'augmentation de  $\gamma_s^-$  et donc de la composante acide-base de l'énergie de surface (cf. Figure IV-4). Néanmoins, à partir de ces premières données, il n'a pas été possible de conclure sur l'importance d'un gaz plasmagène d'air ou d'azote. La formation des groupes polaires en surface de notre matrice PEEK est provoquée par la scission des chaînes polymères, contribuant à former des sites actifs (radicaux libres) en bout de chaînes ou sur un groupement latéral [137]. Cependant, les lieux de greffage préférentiels de l'oxygène dans le motif monomère n'ont pas pu être identifiés. Des analyses XPS en incidence rasante ont été menées mais ne sont pas présentées ici puisqu'elles n'ont pas permis d'apporter plus de conclusions.

#### **IV.2.2 Limitation de l'action de la post-décharge dans un environnement non contrôlé**

Nous avons remarqué d'après les analyses XPS qu'une activation sous plasma d'azote ne permettait pas de greffer autant d'atomes d'azote que l'on pourrait espérer. Les concentrations atomiques relatives ne dépassent pas les 1% et ne varient pas en fonction de la puissance  $P_a$ . Cet état de fait est en accord avec les mesures réalisées par spectroscopie d'émission optique (OES).

En effet, l'OES nous a montré que la génération de la post-décharge d'azote dans un environnement d'air induit une incorporation croissante d'oxygène au sein de la post-décharge au fur et à mesure que l'on s'éloigne de la buse, cette incorporation d'oxygène pouvant d'ailleurs être accentuée par la recirculation d'impuretés lors de la rencontre entre les espèces du flux de gaz à forte vitesse et le substrat [138]. Ainsi, dans la configuration de post-décharge utilisée pour notre étude, les espèces azotées excitées générées dans la post-décharge interagissent dans une atmosphère contaminée par l'air, ce qui a pour conséquence la génération d'espèces excitées oxydées, comme illustré par la présence d'émissions du système NO( $\beta$ ). Par ailleurs, nous avons calculé que le régime d'écoulement en sortie de buse était turbulent. Van Deynse *et al.* ont mis en avant le rôle négatif que ce genre de régime avait sur l'efficacité d'une activation par un plasma d'argon (configuration de jet plasma) [59]. Visuellement, dans leur étude, le régime turbulent induit en effet une post-décharge plus courte, ce qui conduit à une quantité d'oxygène greffé en surface de leur polymère polyéthylène (PE-LD) plus faible.

En conséquences, on relève finalement peu de greffage d'azote au profit de groupes oxydés tels que C=O ou O-C=O. Ceux-ci se retrouvent dans les analyses XPS et améliorent néanmoins l'hydrophilicité de surface du PEEK. Morphologies des surfaces activées

### **IV.3 MORPHOLOGIES DES SURFACES ACTIVEES**

Afin de compléter les analyses chimiques et physico-chimiques effectuées sur nos substrats d'étude, nous caractérisons dans ce paragraphe les modifications morphologiques induites par plasma en utilisant un microscope à force atomique (AFM). Selon la littérature, l'impact de la topographie de surface sur l'étalement de tout liquide, comme les revêtements industriels par exemple, est non négligeable dans les phénomènes de mouillage [54]. Les modifications de rugosité peuvent favoriser une plus grande surface d'ancrage et donc un plus grand nombre de liaisons chimiques et/ou physiques par unité de surface. Dans cette partie, nous étudions les modifications des profils de surface après activation en fonction des paramètres opératoires. Différentes grandeurs sont utilisées pour caractériser les modifications, tels que les paramètres de rugosité, mais également l'aspect visuel des profils de surface. Nous verrons également que l'utilisation de l'azote en tant que gaz plasmagène sur l'UL-SCAN mène à des profils totalement différents comparativement à ceux obtenus sous air. Des discussions sont menées sur les potentielles origines de ces différences.

#### **IV.3.1 Analyses préliminaires**

Dans un premier temps, nous comparons les profils obtenus et leurs caractéristiques morphologiques avant et après activation plasma dans l'air et dans l'azote. Il est alors possible d'estimer l'apport d'un gaz par rapport à l'autre au regard des modifications souhaitées.

##### ***IV.3.1.A Influence du gaz de traitement***

Afin d'observer la topographie à petite échelle, des images de  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$  ont été réalisées sur nos échantillons avant et après activation. Les profils obtenus, associés aux paramètres de rugosité relevés par le logiciel, sont répertoriés dans le Tableau IV-5. À l'état initial, la surface du composite PEEK paraît relativement lisse. La surface développée et la rugosité sont très faibles, seulement  $25,1 \mu\text{m}^2$  et  $3,7 \text{ nm}$  respectivement. Quelques rayures sont visibles, dues aux nombreuses étapes de manipulation du matériau industriel. L'activation par plasma d'azote fait apparaître un profil très particulier se traduisant par de nombreuses proéminences d'une hauteur approximative d'une vingtaine de nanomètres. Cela entraîne une hausse de la surface développée et donc du ratio  $S_{\text{dr}}$  qui atteint 3,11%. En revanche la rugosité ne subit qu'une faible augmentation, passant de  $3,7$  à  $5,22 \text{ nm}$ . Cette configuration semble favorable à un grand nombre de sites d'accroche potentiels entre le substrat et le revêtement, contribuant à l'amélioration de l'adhérence du système [139]. Cette nanorugosité n'est pas visible sur les échantillons activés par plasma d'air, dont le profil reste très

similaire à la référence non traitée, quelle que soit la puissance  $P_a$  sélectionnée. En témoignent la surface développée et le ratio  $S_{dr}$  qui sont très proches de ceux relevés sur la référence.

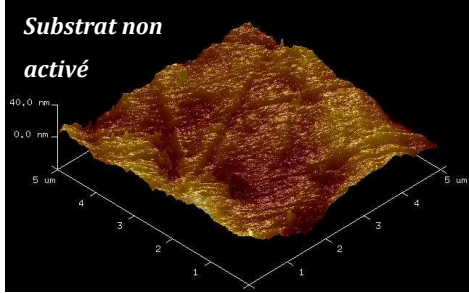
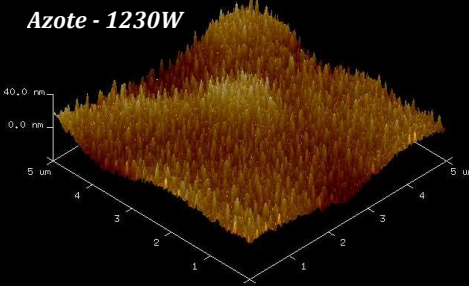
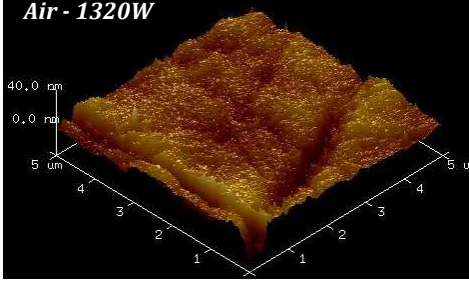
<p><b>Substrat non activé</b></p> 	<p>Surface analysée = <b>25 <math>\mu\text{m}^2</math></b>            Surface développée = <b>25,1 <math>\mu\text{m}^2</math></b>            Ratio <math>S_{dr}</math> = <b>0,37%</b>            Rugosité <math>R_a</math> = <b>3,7 <math>\pm</math> 1,19 nm</b>            Rugosité <math>R_q</math> = <b>5,08 <math>\pm</math> 1,09 nm</b></p>
<p><b>Azote - 1230W</b></p> 	<p>Surface analysée = <b>25 <math>\mu\text{m}^2</math></b>            Surface développée = <b>25,8 <math>\mu\text{m}^2</math></b>            Ratio <math>S_{dr}</math> = <b>3,11%</b>            Rugosité <math>R_a</math> = <b>5,22 <math>\pm</math> 1,22 nm</b>            Rugosité <math>R_q</math> = <b>6,61 <math>\pm</math> 1,45 nm</b></p>
<p><b>Air - 1320W</b></p> 	<p>Surface analysée = <b>25 <math>\mu\text{m}^2</math></b>            Surface développée = <b>25,13 <math>\mu\text{m}^2</math></b>            Ratio <math>S_{dr}</math> = <b>0,53%</b>            Rugosité <math>R_a</math> = <b>5,65 <math>\pm</math> 3,03 nm</b>            Rugosité <math>R_q</math> = <b>7,28 <math>\pm</math> 3,47 nm</b></p>

Tableau IV-5 Images AFM ( $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ ) et paramètres de rugosité du PEEK avant et après activation plasma.

Il se pose alors la question de l'impact de cette nanorugosité sur les performances du substrat. Il est possible que nous ayons créé un profil particulier et durable mais une couche de faible cohésion en surface du substrat a pu également se former. Nous tentons de donner des pistes d'interprétation dans le paragraphe suivant.

#### IV.3.1.B Couche de faible cohésion ou texturation de surface

Dans les problématiques industrielles liées à l'adhésion, la formation d'une couche potentielle de faible cohésion est un point critique. Bien qu'elle puisse avoir un intérêt dans sa nature polaire, si elle est trop instable, les chaînes moléculaires du revêtement appliqué peuvent réagir avec les groupements faiblement liés au substrat et favoriser ainsi une adhérence plus faible et/ou moins durable dans le temps [140]. Afin de connaître la nature de la couche supérieure de notre matrice PEEK après activation par plasma d'azote, nous avons effectué un rinçage à l'eau claire avant des caractérisations complémentaires par mesures d'angle de contact à l'eau, analyses AFM et XPS.



### Topographie de surface

Après rinçage à l'eau, les images obtenues par AFM n'ont montré aucune diminution de la rugosité ni modification du profil de surface. Deux profils de surface d'un échantillon activé par plasma d'azote à forte puissance (1530 W) sont présentés sur la Figure IV-8. Sur l'image (a) nous pouvons distinguer de nombreuses taches plus ou moins claires, correspondant aux nanopics mis en évidence précédemment. Après rinçage à l'eau, (image (b)), ces derniers restent visibles, en proportion quasi similaire à un échantillon non rincé. De plus, les paramètres de rugosité, non présentés ici, nous confortent dans nos observations visuelles puisqu'ils sont du même ordre de grandeur dans les deux cas. La texturation de surface non-contrôlée semble ainsi être conservée après rinçage.

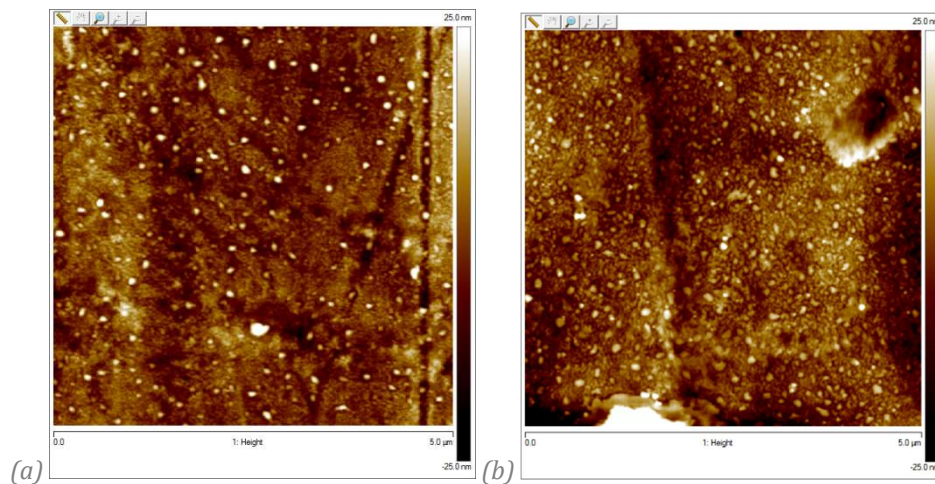


Figure IV-8 Images AFM ( $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ ) d'un échantillon activé par plasma d'azote à 1530 W (a) sans rinçage à l'eau et (b) après rinçage à l'eau.

### Mouillabilité de surface

Les mesures d'angles de contact à l'eau après un rinçage permettent de caractériser les groupements chimiques retirés par (ou ayant réagis avec) un solvant polaire tel que l'eau claire et déionisée. La Figure IV-9 présente l'évolution de  $\theta_{\text{eau}}$  au cours du temps d'un échantillon activé suivi ou non d'un rinçage. Comparativement à un échantillon simplement activé par plasma d'air, celui qui a été rincé, présente des propriétés hydrophiles plus faibles. L'augmentation de l'angle de contact approximativement de  $15^\circ$  à  $25^\circ$  confirme qu'il s'agit d'une couche polaire créée en surface. Il s'agit d'un phénomène assez répandu lors d'une activation par plasma atmosphérique [56], [123]. Cependant,  $25^\circ$  reste une valeur relativement basse, indiquant un caractère hydrophile de la surface conservé, même après rinçage.



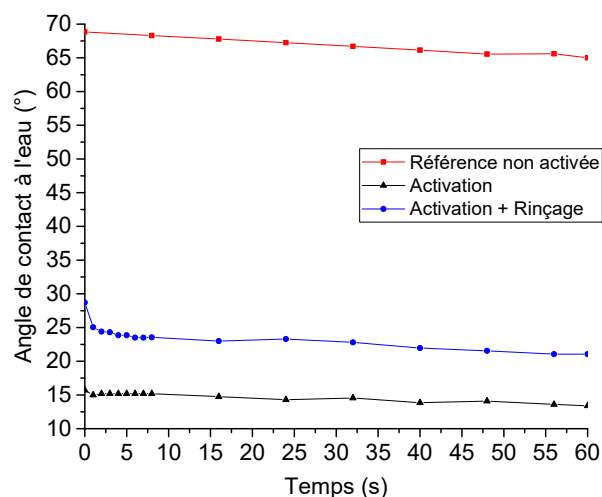


Figure IV-9 Evolution de l'angle de goutte au cours du temps sur une surface activée et sur une surface activée puis rincée.

### Composition chimique de surface

Enfin, des analyses XPS après rinçage ont été menées afin de confirmer la nature chimique des groupements retirés (ou ayant réagis). Le Tableau IV-6 présente la composition élémentaire et chimique du PEEK dans trois cas de figure, à l'état initial non activé, après activation par plasma d'azote (extrait des données obtenues en page 101) et après rinçage à l'eau de l'échantillon activé. Les données semblent corroborer les mesures de mouillabilité précédentes.

D'une part, la concentration en atome d'oxygène diminue après le rinçage, passant de 21,9 à 18,2 %. Cela impacte directement le ratio O/C qui traduit une oxydation bien moindre comparativement à un échantillon non rincé. L'augmentation du nombre de liaisons C=C, ainsi que des autres composantes du PEEK C-O-C et C=O non présentées dans ce tableau, atteste d'un recouvrement des propriétés initiales par la surface après rinçage, probablement dû à la dissolution des espèces oxydées greffées. En effet, le nombre de liaisons attribuées au greffage (telles que O-C-O mais aussi C-O/C-N, O-C=O et C=O/N-C=O) diminue fortement comparativement à un échantillon activé qui n'aurait pas subi de rinçage. Ces fragments de molécules, générés à la surface par l'activation plasma, plus légers, ont été observés sur les matériaux polyoléfiniques tels que le PE, PP, etc. et sont appelés LMWOM pour *Low Molecular Weight Oxidies Materials* [67], [141].

	Concentrations atomiques relatives			Concentration en % du pic total	
	%C	%O	O/C	C=C du PEEK	O-C=O de greffage
Référence non activée	85,8	13,5	0,16	75	-
Activation 1320 W (cf. Tableau IV-3)	77	21,9	0,28	63,1	5,5
Activation 1320 W + rinçage à l'eau claire	79,1	18,2	0,23	67,8	1,4

Tableau IV-6 Effet du rinçage à l'eau déionisée sur les concentrations atomiques et les distributions des formes chimiques d'un échantillon PEEK activé par plasma d'air.

Pour résumer les données obtenues dans ce paragraphe, il semblerait qu'après plasma d'azote nous soyons en présence d'une couche fortement oxydée, dont les propriétés polaires ressemblent aux composés LMWOM. Cependant, les profils AFM couplés à un angle de contact relativement faible laissent supposer que la surface conserve cette texturation de surface après rinçage et donc sa grande surface spécifique, bénéfique pour une bonne adhésion avec un futur revêtement. Bien que des essais d'adhérence soient nécessaires pour lever les doutes, nous pouvons penser que cette couche n'impactera pas ou peu l'adhérence d'un assemblage collé ou revêtu.

### IV.3.2 Influence de la puissance sur les paramètres de rugosité

Dans l'objectif de quantifier l'évolution des paramètres de rugosité telles que les grandeurs  $R_a$ , mais surtout  $S_{dr}$  qui témoigne d'une augmentation de la surface spécifique, nous les avons relevés pour différentes puissances d'activation sous plasma d'air et plasma d'azote. La Figure IV-10 et la Figure IV-11 retracent respectivement la rugosité  $R_a$  et le ratio  $S_{dr}$  en fonction de  $P_a$ . Concernant les valeurs obtenues sous plasma d'air, quelle que soit la puissance, les valeurs relevées restent très proches de la référence non activée, sans évolution significative. En revanche, nous pouvons observer une légère augmentation de la rugosité sous plasma d'azote avec les fortes puissances et un accroissement non négligeable de la surface spécifique, en accord avec les précédentes observations visuelles.

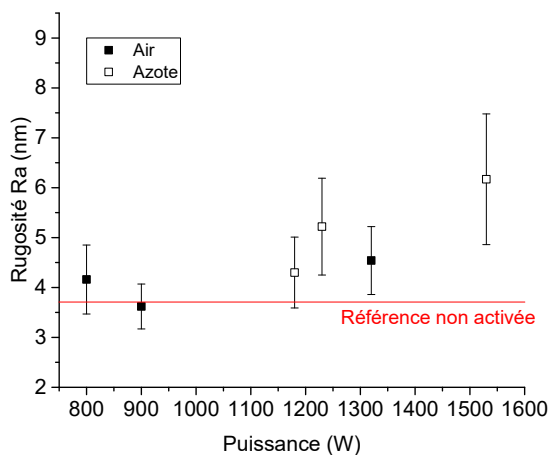


Figure IV-10 Evolution de la rugosité  $R_a$  relevée par AFM après activation en fonction de la puissance.

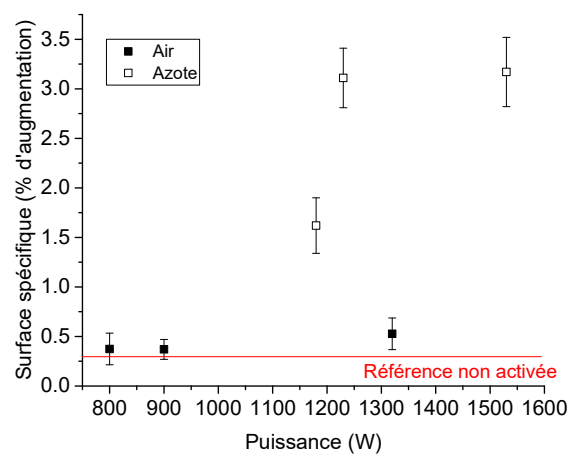


Figure IV-11 Evolution du ratio  $S_{dr}$  relevé par AFM après activation en fonction de la puissance.

Les valeurs d'angle de goutte à l'eau, présentées sur la Figure IV-2 (paragraphe IV.1.2.A), n'ont montré aucune évolution significative de  $\theta_{eau}$  en fonction de la puissance sous plasma d'azote. Ces résultats ne sont pas en concordance avec l'augmentation de la surface spécifique visible sur la Figure IV-11. En effet, la littérature montre que les modifications topographiques de surface induites par une activation plasma affectent les propriétés de mouillabilité de cette même surface [142]. Un caractère hydrophile ou hydrophobe peut être obtenu d'après les modèles de Wenzel et de Cassie-Baxter [143], [144]. Busscher *et al.* [145] ont étudié l'influence d'une rugosité variable

sur la mouillabilité de plusieurs polymères (angles de contact à l'équilibre, à l'avancée et au retrait). Leurs conclusions ont montré que la morphologie d'une surface n'affectait pas sensiblement ces valeurs d'angles dans les cas particuliers d'une rugosité  $R_a$  inférieure à  $0,1 \mu\text{m}$ . Nous savons de l'étude bibliographique que selon le modèle de Wenzel, le caractère hydrophile ou hydrophobe peut être accentué par la rugosité. Busscher *et al.* ont montré dans leur étude que cette loi n'était pas applicable sur leurs polymères présentant un angle de contact à l'eau à l'initial compris entre  $60^\circ$  et  $86^\circ$ . Dans cette gamme de valeur, la rugosité n'a pas d'influence sur la mouillabilité.

Deux hypothèses peuvent alors être formulées pour expliquer nos résultats décorrélés entre la mouillabilité et la rugosité. Premièrement, si nous appliquons les conclusions de Busscher *et al.* à notre cas d'application, nous pouvons supposer que l'ordre de grandeur nanométrique de la rugosité créée après plasma d'azote n'est pas suffisante pour participer à l'amélioration des propriétés hydrophiles de la matrice PEEK. Deuxièmement, un effet de saturation pourrait être à l'origine de cette évolution linéaire de l'angle de contact. La plupart des molécules disponibles en extrême surface ont été modifiées par les espèces énergétiques de la post-décharge, soit par coupure de chaînes, soit par greffage de groupes fonctionnels oxydés, menant à cette texturation décrite plus haut. Une augmentation de la puissance mène alors à une surface spécifique plus importante mais, la mouillabilité n'y étant pas sensible, seule la contribution chimique peut jouer un rôle. Bien que nous ne l'ayons pas testé, une étude des angles dynamiques (à l'avancée et au retrait) pourrait permettre de répondre à ces questions. D'ailleurs, la littérature montre de nombreux exemples d'utilisation de cette méthode pour la caractérisation de la rugosité, et notamment pour les surfaces hydrophobes ou superhydrophiles [27], [146].

### **IV.3.3 Relation entre topographie et mouillabilité sous plasma d'azote**

Le paragraphe précédent a mis en évidence le lien étroit entre le gaz plasmagène utilisé sur notre équipement UL-SCAN et les modifications morphologiques induites à l'échelle nanométrique. Sous plasma d'azote, ce profil caractéristique formé d'une multitude de pics inférieurs à  $30 \text{ nm}$  de hauteur semble encourager une meilleure adhésion entre notre substrat composite et un revêtement au travers d'une plus grande surface spécifique. Nous allons donc dans ce paragraphe caractériser l'évolution de cette nanorugosité en fonction des paramètres opératoires de l'équipement et tenter de faire varier la mouillabilité suite à une activation sous azote, influence qui n'avait pas pu être caractérisée dans le paragraphe IV.1.2.A.

#### **IV.3.3.A Gravure chimique de la surface sous azote**

La Figure IV-12 représente les profils obtenus par AFM après plasma d'azote à différentes puissances,  $1180 \text{ W}$ ,  $1230 \text{ W}$  et  $1530 \text{ W}$  et différentes distances entre le substrat et la buse,  $15 \text{ mm}$ ,  $27 \text{ mm}$  et  $45 \text{ mm}$ . L'augmentation de  $P_a$  ou la diminution de la distance semble amplifier la surface spécifique au travers de nanopics de plus en plus prononcés. L'image du bas, à  $15 \text{ mm}$  de distance,

montre une très grande densité de pic à la surface, tandis que l'image de droite, à forte puissance, représente des pics plus espacés mais très effilés. À des distances plus importantes, typiquement 27 mm, nous pouvons constater que les pics se raréfient, voire disparaissent à 45 mm, malgré une puissance intermédiaire de 1230 W. Le profil de surface est alors très ressemblant à celui que l'on rencontre après un traitement par plasma d'air (cf. Tableau IV-5). Sur la base de ces observations, nous pouvons établir un parallèle avec les résultats présentés au chapitre III. Pour rappel, en s'éloignant de la sortie de la buse, la signature optique de la post-décharge d'azote converge vers celle que l'on relève sous plasma d'air, jusqu'à devenir identique au-delà de 30 mm environ. En cause, une homogénéisation grandissante de la post-décharge d'azote avec l'air ambiant, au fur et à mesure que l'on s'éloigne de la sortie de la torche. Il n'est donc pas surprenant d'obtenir un profil de surface similaire entre l'air et l'azote à fortes distances puisque les espèces en présence sont semblables.

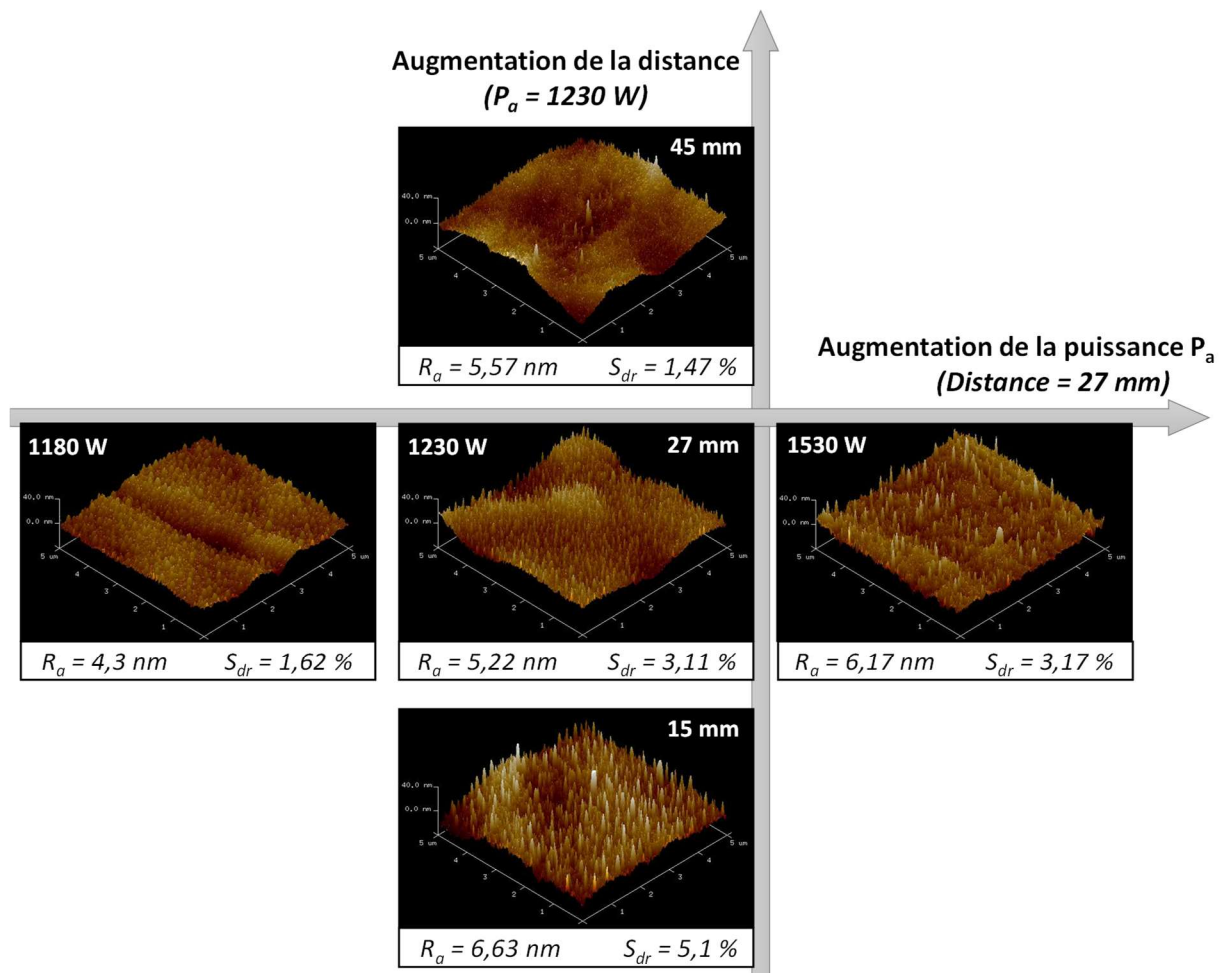


Figure IV-12 Images AFM ( $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ ) de surface PEEK activées par plasma d'azote en fonction de la puissance et de la distance buse/substrat.

Des essais complémentaires, non présentés ici, ont été menés sur des échantillons de films de Polyéthylène Téréphtalate (PET) amorphes, à la différence de notre PEEK qui est semi-cristallin. L'objectif était de comprendre si cette nanorugosité témoignait d'une érosion sélective des phases

cristallines ou amorphes par les espèces du plasma d'azote. Après activation des films PET, le même profil typique a été retrouvé sur toute la surface, indiquant que ce comportement est lié au gaz que nous utilisons.

Cela nous mène à confronter nos résultats à la littérature pour tenter d'expliquer l'origine de ces nanopics. Dans leurs récents travaux, Kuzminova *et al.* ont également remarqué par AFM un changement significatif de la morphologie de surface de feuilles de nylon 6,6 après activation par Décharge à Barrières Diélectriques dans l'air [147]. Ils attribuent la formation de ces « bosses », qui sont similaires à celles que nous obtenons à 1180 W (Figure IV-12), à une vitesse de gravure plus importante sur les phases amorphes que sur les phases cristallines de la surface polymère. D'autres références appuient ces hypothèses et notamment celle des zones amorphes plus sensibles à la gravure chimique que les zones cristallines [148], [149]. Il est d'ailleurs assez bien connu que l'activation par plasma atmosphérique en configuration de torche froide ou de jet associée à la fonctionnalisation de surface un phénomène de gravure chimique [150]. Il se crée une coupure des chaînes macromoléculaires en surface du matériau polymère. Les atomes et molécules de faible masse moléculaire peuvent être soit éjectés de la surface, soit regroupés entre eux pour former des agglomérats de chaînes polymères [151]. Dans les deux cas, cela entraîne une modification topographique plus ou moins sévère du profil de surface.

Kuzminova *et al.* ont complété leur étude en montrant que cette texturation ne pouvait pas être due à un effet thermique car ils ne retrouvaient pas les bosses lors d'un échauffement volontaire et contrôlé de la surface en nylon. Nous pouvons ajouter que, dans notre cas d'étude, les mesures de températures faites sous la torche en fonctionnement (*cf.* Figure II-22) restaient acceptables vis-à-vis des limites d'utilisation de la matrice PEEK ( $T_g$  non atteinte).

#### IV.3.3.B Leviers d'action pour l'amélioration de l'hydrophilicité de surface

La Figure IV-12 a montré la relation de dépendance entre les paramètres opératoires de l'UL-SCAN et le profil de surface de la matrice PEEK, de plus en plus prononcé sous plasma d'azote. Dans le but de consolider nos résultats, nous avons caractérisé ces mêmes surfaces par des mesures d'angle de goutte au diiodométhane. Ce liquide étant totalement dispersif, il n'est pas sensible aux groupements polaires greffés en surface et nous permet donc de caractériser, indépendamment de la chimie, l'apport de la surface spécifique sur le nombre d'interactions de Van der Waals [152]. Nous avons ainsi relevé les angles de contact de plusieurs gouttes de diiodométhane déposées sur des substrats PEEK, activés à différentes puissances  $P_a$  et différentes distances. Les valeurs de  $\theta_{\text{diiodométhane}}$  sont reliées sur la Figure IV-13 au ratio d'augmentation de la surface spécifique  $S_{dr}$ , mesuré par AFM.

La droite de corrélation, dont le coefficient  $R^2$  est de 0,9, indique clairement un lien de dépendance entre l'augmentation de la surface spécifique et la diminution de l'angle de contact au

diiodométhane. Ce dernier est sensible à un plus grand nombre de liaisons dispersives par unité de surface disponibles sur la matrice PEEK activée.

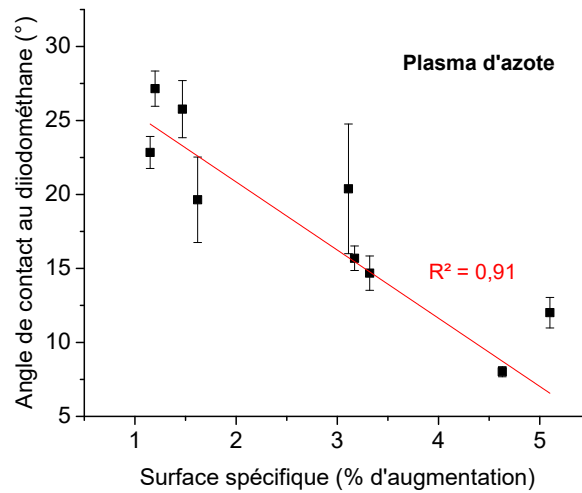


Figure IV-13 Relation entre l'angle de goutte du diiodométhane et le ratio  $S_{dr}$  des substrats PEEK activés par plasma d'azote.

Pour terminer ce paragraphe sur l'étude des modifications physiques, nous avons mis en évidence qu'il est néanmoins possible de faire varier les propriétés hydrophiles de surface sous plasma d'azote. La puissance n'étant pas un paramètre opératoire pertinent (cf. Figure IV-2) pour l'amélioration de la réactivité de surface sous azote, nous avons étudié l'influence d'un autre paramètre, à savoir, la distance. En effet, les profils de surface (cf. Figure IV-12) ont montré que les nanopics étaient d'autant plus important que la distance entre le substrat et la buse était faible. Nous avons donc effectué une nouvelle campagne de mesure d'angle de goutte à l'eau sur des échantillons activés à trois distances différentes, 15, 27 et 45 mm.

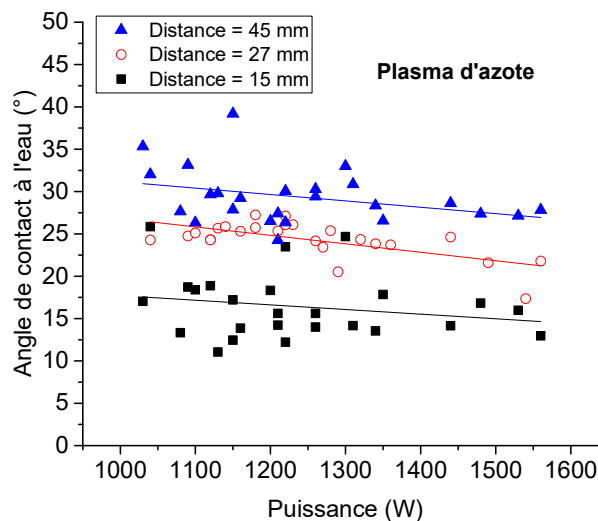


Figure IV-14 Diminution de l'angle de goutte à l'eau des substrats PEEK activés par plasma d'azote en diminuant la distance buse/substrat.

La Figure IV-14 reflète la possibilité de favoriser l'hydrophilicité de la matrice PEEK en utilisant un plasma d'azote. L'angle de contact  $\theta_{\text{eau}}$  passe ainsi d'environ 30° à 45 mm, à 15° pour une distance plus faible de 15 mm. Il est alors possible de combiner l'effet de la nanorugosité de surface à l'augmentation des liaisons polaires de surface. Des analyses XPS en incidence rasante (45° pour 7 nm sondés) nous confortent dans nos analyses précédentes. Le Tableau IV-7 montre que les concentrations atomiques relatives en oxygène et azote sont d'autant plus importantes que la distance est faible.

Distance d'activation	Concentrations atomiques relatives		
	%C	%O	%N
Référence non activée	85,8	13,5	0,2
15 mm	70	27	1,5
27 mm	69,9	27,1	1,2
45 mm	75,4	22,4	0,7

Tableau IV-7 Concentrations atomiques relatives des éléments détectés en surface du PEEK avant et après activation plasma d'azote à différentes distances ( $P_a = 1230 \text{ W}$ ). Les analyses ont été menées en incidence rasante (45°).

#### IV.4 VIEILLISSEMENT DE L'ACTIVATION

Les paragraphes précédents de ce chapitre ont montré que l'activation plasma par l'UL-SCAN permettait d'améliorer les propriétés hydrophiles des surfaces de nos matériaux composites et de créer une texturation de surface sous azote, propice à une bonne adhésion composite/peinture. Néanmoins, dans un contexte industriel, il n'est pas toujours possible d'appliquer le revêtement directement après la phase de préparation de surface, rendant nécessaire l'étude du vieillissement de l'activation dans le temps. Ce paragraphe est dédié à la compréhension des mécanismes menant à une perte de la réactivité de surface apportée par plasma. Les essais sont réalisés dans différentes conditions, plus ou moins dégradantes pour la surface modifiée et sur une durée de 7 jours.

##### IV.4.1 Influence des conditions de stockage

Afin d'étudier l'influence du stockage et le vieillissement des modifications induites par plasma, nous avons sélectionné quatre conditions environnementales, représentatives d'un contexte industriel. En effet, en chaînes de production, il n'est pas toujours aisé de contrôler l'environnement ambiant d'une pièce ou d'un hangar, et c'est d'autant plus difficile que les saisons hivernales et estivales impliquent des variations importantes des températures et d'hygrométrie. Les quatre conditions de stockage de nos échantillons post-plasma sont donc les suivantes :

- Stockage à l'air libre, sans contrôle des conditions environnementales.  $15 < T(^{\circ}\text{C}) < 35$  et  $20\% < \text{HR} < 80\%$  ;

- Stockage dans une feuille d'aluminium (type alimentaire) sans contrôle des conditions environnementales.  $15 < T(^{\circ}\text{C}) < 35$  et  $20\% < \text{HR} < 80\%$  ;
- Stockage à faible humidité relative et température ambiante.  $T = 25 \pm 2^{\circ}\text{C}$  et  $\text{HR} = 15 \pm 3\%$  ;
- Stockage à forte humidité relative et température ambiante.  $T = 25 \pm 2^{\circ}\text{C}$  et  $\text{HR} = 80 \pm 7\%$ .

Les mesures d'angles de contact ont été réalisées durant les 7 jours de stockage, à intervalles de temps réguliers. Les données sont regroupées sur la Figure IV-15. Un agrandissement a été fait sur les huit premières heures afin de faciliter la lecture des données. Comme nous pouvions nous y attendre, la conservation des échantillons activés dans une atmosphère saturée en humidité impacte directement les propriétés hydrophiles de surface. L'environnement agit comme un nettoyage à l'eau en détruisant tous les groupes polaires disponibles en surface qui réagissent avec les molécules de  $\text{H}_2\text{O}$  gazeuses. L'effet est quasi-immédiat puisque dès  $T_0+30$  min,  $\theta_{\text{eau}}$  passe de  $12,2^{\circ}$  à environ  $30^{\circ}$ . À contrario, une faible humidité relative aura pour conséquence une plus longue conservation des modifications de surface induites par plasma. L'angle de contact mesuré reste inférieur à  $20^{\circ}$  durant toute la durée de l'étude [153], [154].

Nous n'observons pas de différences significatives entre un stockage à l'air libre ou emballé dans une feuille d'aluminium. Les courbes restent proches tout au long des 7 jours, tandis que l'échantillon subit un vieillissement croissant. Nous pouvons cependant préciser que le fait de ne pas contrôler les conditions environnementales (cas de l'air ambiant et de l'emballage aluminium) mène à des variations dans les valeurs d'angles de contact entre deux mesures (fluctuation de la courbe de tendance).

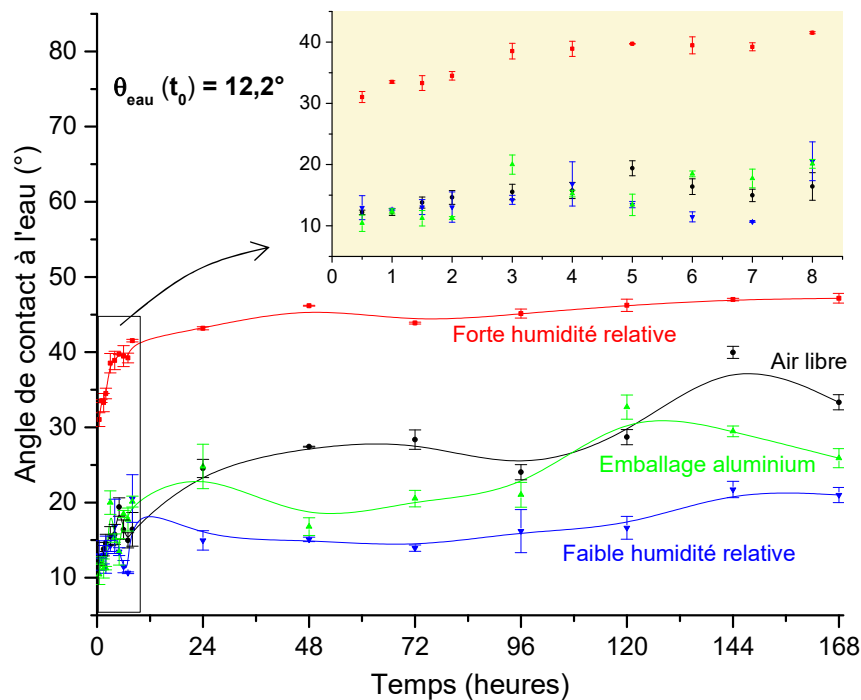


Figure IV-15 Vieillissement de l'activation plasma d'air (1250 W) durant 7 jours sous différentes conditions de stockage.



De manière générale, quelles que soient les conditions de stockage d'un échantillon activé par plasma atmosphérique, un vieillissement des surfaces débute dès leur remise à l'air ambiant. Les surfaces évoluent de manière inévitable vers un nouvel état d'équilibre, proche de l'état d'origine mais sans jamais l'atteindre, afin de minimiser leur énergie libre de surface. Les mécanismes menant à ce nouvel état sont discutés dans le prochain paragraphe.

#### **IV.4.2 Mécanismes de vieillissement des surfaces polymères activées**

La littérature liste deux phénomènes majeurs expliquant la perte des propriétés hydrophiles au cours du temps d'une surface activée par plasma [155], [156]. Le premier est la formation d'une couche de faible cohésion, composée de fragments de molécules instables et sensibles au nettoyage (LMWOM). Le sujet a déjà été abordé aux paragraphes I.2.2.C et IV.3.1.B. Le deuxième est également largement étudié et se décrit comme une mémoire hydrophobique de la surface modifiée [56], [132]. D'un point de vue thermodynamique, toute surface polymère a tendance à minimiser son énergie libre de surface  $\gamma_s$ . Cela se traduit par une diminution constante de cette valeur jusqu'à une valeur minimale représentative des premières couches moléculaires à l'état d'équilibre.

Différents mécanismes peuvent être envisagés pour expliquer cette augmentation de l'angle de contact au cours du temps [157] :

- Diffusion des LMWOM dans la matrice ;
- Réorientation et/ou migration des chaînes polymères et des groupes fonctionnels greffés mobiles vers la masse ;
- Perte des espèces oxydées/azotées greffées par recombinaison avec l'air ambiant,
- Adsorption de contaminants de façon non intentionnelle (présents dans l'air ambiant) ;
- Migration des additifs de la matrice en extrême surface.

Dans notre cas d'étude, la migration des additifs n'est pas plausible car nous n'avons relevé aucune trace en surface des matériaux composite par analyses XPS, même après 2 années de stockage en conditions ambiantes normales. Les autres points en revanche, sont crédibles et des analyses XPS complémentaires après vieillissement de l'activation pourraient permettre de statuer sur le ou les phénomène(s) prépondérant(s). Cependant, la littérature montre que la recombinaison des radicaux en surface avec les molécules de l'air ambiant et la réorientation des chaînes polymères vers la masse du matériau sont les deux phénomènes les plus souvent rencontrés [132]. Au vu de la très faible évolution de mouillabilité dans le cas des échantillons stockés en atmosphère sèche (courbe bleue), nous pouvons présumer que le phénomène de réorientation reste négligeable dans le vieillissement de l'activation de surface.

## IV.5 SYNTHÈSE

Cette étude a été menée dans l'objectif de mieux comprendre les modifications de surface induites lors d'une activation par plasma atmosphérique. Elle a permis de montrer que l'interaction plasma/surface impliquait deux phénomènes majeurs dans le cas de l'utilisation de notre équipement UL-SCAN :

- L'augmentation de la polarité de surface, au travers de greffage de groupes fonctionnels oxygénés ;
- La modification du profil morphologique de la surface.

Ces phénomènes favorisent la réactivité du matériau modifié et par conséquent, présument d'une amélioration de l'adhérence avec un revêtement appliqué *a posteriori*.

Les différentes caractérisations de surface ont révélé un comportement différent du substrat polymère sous la post-décharge en fonction du gaz plasmagène utilisé. Sous air, il semblerait que les contributions physico-chimiques et chimiques prédominent dans l'établissement des liaisons à courte et longue portées (propriétés basiques de la surface et polarité de surface respectivement). En revanche, sous azote, autant les modifications chimiques que physiques semblent contribuer à favoriser une bonne réactivité de la surface. À ce titre, nous pouvons rappeler les profils AFM typiques rencontrés uniquement sous azote qui semblent considérablement avantager un ancrage mécanique du futur revêtement dans les anfractuosités du substrat.

Les nombreux paramètres opératoires de notre équipement UL-SCAN témoignent de la possibilité d'adapter les modifications de surface à nos substrats, mais également de répondre à des considérations industrielles (durée de cycle, consommation électrique). L'inconvénient lié à cela est qu'il devient vite compliqué de comparer les performances obtenues au regard des critères industriels précédemment mentionnés. Avec autant de paramètres qui influent sur la fonctionnalisation et la texturation de surface, la détermination d'une configuration de paramètres optimaux semble loin de la réalité. C'est pour cela qu'il nous a semblé pertinent dans cette étude de ne garder qu'un seul paramètre, représentatif de l'énergie échangée dans la décharge et de la surface modifiée par l'activation plasma. Le prochain chapitre de ce manuscrit sera consacré à cette approche dont les retombées, à terme, pourront être une comparaison entre plusieurs équipements de torche plasma à la pression atmosphérique et une meilleure maîtrise de ces outils industriels d'activation de surface.

## **CHAPITRE V**

### **LA DOSE PLASMA : ENJEUX ET PROBLEMATIQUES**

---

---



## CHAPITRE V. LA DOSE PLASMA : ENJEUX ET PROBLEMATIQUES

L'étude de l'influence des paramètres opératoires de notre équipement UL-SCAN (cf. chapitre IV) a montré la pertinence d'un tel procédé pour l'amélioration des propriétés de mouillabilité de surface d'un matériau composite avant sa mise en peinture. Cependant, dans une démarche de simplification et de développement de ce procédé plasma, il paraît intéressant d'utiliser un paramètre tel que la dose plasma, qui recoupe l'influence combinée des différents paramètres du procédé. Cette notion de dose plasma a démontré son utilité dans les procédés Corona par exemple, permettant une comparaison équitable de différentes configurations d'activation. C'est pourquoi nous souhaitons consacrer ce chapitre à cette notion de dose plasma et aux perspectives qu'elle pourrait apporter dans notre volonté d'améliorer la compréhension du procédé actuel. Pour cela, nous présentons dans ce chapitre les spécificités propres des procédés plasmas de post-décharge et nous décrivons comment les prendre en compte pour l'expression de la dose plasma.

### V.1 DONNEES BIBLIOGRAPHIQUES SUR LA NOTION DE DOSE

Nous présentons dans cette première section les notions générales nécessaires au calcul de la dose dans différents domaines d'applications, puis, dans les procédés plasmas froids. Pour cela, nous illustrons nos propos de quelques exemples issus de la littérature, témoignant de l'intérêt et de la pertinence de cette notion pour quantifier l'énergie mis en jeu lors d'une activation de surface.

La dose est une notion mathématique utilisée depuis plusieurs années dans les procédés plasmas, et spécifiquement ceux dédiés au traitement de pièces à deux dimensions (précédemment présentés dans le paragraphe I.2.3.A). À l'origine, c'est le développement des procédés Corona dans l'industrie du traitement de surface qui a fait émerger le besoin d'utiliser un seul paramètre pour définir les conditions de traitement. Dans ce domaine, la notion de dose est en effet particulièrement appropriée pour traduire l'énergie mise en jeu lors d'une activation. Elle représente la quantité d'énergie électrique appliquée à une surface de dimensions connues, celles des électrodes, pour en modifier ses propriétés de mouillabilité. Elle s'exprime en  $J/m^2$ . Bien que les surfaces d'interaction et les puissances consommées puissent varier entre plusieurs équipements Corona, l'expression de la dose plasma permet de mener des études comparatives justes et fiables. En effectuant le calcul inverse, il est aussi possible de dimensionner un équipement industriel à partir de sa consommation électrique, préalablement définie.

Cette grandeur largement répandue et donc de plus en plus maîtrisée s'est ensuite développée pour des problématiques différentes de l'activation de surface, menant à des modifications de son expression selon le procédé, les paramètres, la nature de l'énergie mise en jeu, etc. Néanmoins, la finalité reste la même, celle de vouloir rendre compte d'un ensemble de paramètres opératoires au travers d'une seule grandeur, la dose. On peut citer par exemple le traitement de surface par laser

[158] où l'on parle d'irradiation laser (ou fluence) exprimée en  $W.cm^{-2}$ . Dans les applications de bombardement ionique, la densité d'énergie appliquée se définit comme une quantité d'ions par unité de surface ( $ion.cm^{-2}$ ) [159]. Un autre exemple est le séchage par UV, où la dose UV représente l'énergie totale émise par un revêtement ou une encre humide. Elle s'exprime de la même manière que la dose plasma, en  $J/m^2$  [160]. Enfin, un dernier exemple de l'utilisation du concept de dose que nous abordons est le paramètre de Yasuda, développé pour les applications de polymérisation plasma [161]. L'objectif auquel tente de répondre son groupe de recherche est la corrélation de la structure du polymère plasma avec les paramètres opératoires du procédé durant la déposition. Le paramètre de Yasuda se définit non pas comme une énergie électrique, mais comme une énergie apportée par unité de masse de précurseur (Éq. V-1). L'intérêt de cette approche est qu'elle donne des informations sur le rendement de production de radicaux lors d'une réaction de polymérisation en fonction de la nature du précurseur monomère utilisé. Il est alors possible de les classer au regard des performances obtenues.

$$\text{Paramètre de Yasuda } (J.kg^{-1}) = \frac{\text{Puissance } (W)}{F \text{ (mol.min}^{-1}) \times M \text{ (g.mol}^{-1})} \quad \text{Éq. V-1}$$

avec  $F$  et  $M$  le débit moléculaire et la masse moléculaire du précurseur monomère.

Pour ces mêmes problématiques, Hegemann *et al.* [162] sont allés plus loin en proposant un nouveau paramètre appelé *energy conversion efficiency ECE*, que l'on pourrait traduire par efficacité énergétique. Dans leur étude, ils mettent en avant la possibilité, à partir de l'ECE, de comparer directement les résultats obtenus entre un plasma à la pression atmosphérique de type Décharges à Barrières Diélectriques et un plasma à basse pression.

Pour revenir à la dose plasma en tant que telle, durant les deux dernières décennies, les travaux l'utilisant pour caractériser les équipements plasmas à la pression atmosphérique sont donc de plus en plus nombreux. On peut citer les travaux d'Akishev *et al.* qui ont utilisé des plasmas froids hors équilibre dans deux configurations, l'une est une décharge luminescente continue tandis que l'autre est une Décharge à Barrière Diélectrique (DBD) [163]. Dans leur article, ils ont étudié les propriétés physiques de ces décharges ainsi que leurs caractéristiques énergétiques. Le concept de dose plasma a été appliqué afin de quantifier les différentes énergies mises en jeu entre les électrodes et le substrat à traiter. L'approche est intéressante car elle permet d'exprimer la dose totale reçue par le substrat  $E_{sb}$  comme une somme d'une énergie déposée dans le volume de décharge  $E_v$  et d'une énergie dissipée à la surface des électrodes  $E_s^*$ .

$$\text{Dose } E_{sb} (J.cm^{-2}) = E_v + E_s^* \quad \text{Éq. V-2}$$

De nombreux autres exemples font intervenir la dose plasma pour quantifier l'énergie mise en jeu lors d'une activation de surface [56], [164]–[166]. La relation mathématique alors utilisée

s'obtient à partir de la puissance électrique déposée dans la décharge. Les notions de surface et de durée de traitement sont ensuite incorporées au calcul afin d'obtenir une énergie par unité de surface. On obtient la dose plasma, utilisée dans les articles précédemment référencés et exprimée selon l'équation suivante :

$$Dose (J.m^{-2}) = \frac{Puissance (W)}{Surface (m^2)} \times Temps (s) = \frac{Energie (J)}{Surface (m^2)} \quad \text{Éq. V-3}$$

La dose plasma peut également s'appliquer de manière efficace aux configurations de DBD soufflées en permettant, par exemple, la comparaison des densités de puissance fournies sur un substrat dans le cas d'un régime luminescent ou d'un régime filamentaire [167].

En conclusion, la diversité des domaines d'applications présentés dans cette première section illustre les possibilités qu'offre le concept de dose plasma dans le développement des procédés plasmas. Les échanges énergétiques entre la décharge et le substrat peuvent être étudiés d'un point de vue global et être mis en relation avec les paramètres opératoires. Ainsi, les différents groupes de recherche qui travaillent sur le sujet sont en mesure de mener des études comparatives sur les résultats obtenus. Dans les applications pour l'amélioration de l'hydrophilicité de surface, l'angle de contact à l'eau et l'énergie de surface sont les deux grandeurs les plus couramment reliées à la dose pour caractériser l'efficacité de l'activation de la surface par plasma.

La quantification de la dose plasma (ou des échanges énergétiques) est largement répandue. Elle est d'ailleurs bien maîtrisée dans le domaine des procédés Corona où son calcul reste aisé du fait de la surface d'échange énergétique étant bien définie. Nous avons vu que, récemment, des groupes de recherche ont tenté d'élargir le concept à d'autres procédés plasmas dans l'objectif de favoriser leur développement. C'est dans cette même optique que nous avons souhaité quantifier la dose plasma sur notre équipement UL-SCAN.

## V.2 CONTEXTE DE NOTRE ETUDE ET PROBLEMATIQUES ASSOCIEES

Ces dernières années ont connu une utilisation grandissante des procédés plasmas en tant que préparation de surface pour des problématiques industrielles (cf. paragraphe I.2.1). Les applications sont variées : taille et nature des substrats, conditions environnementales, durée de traitement, etc., ce qui implique un nombre croissant d'équipements plasmas répondant à des cahiers des charges initiaux différents. Pour satisfaire les besoins industriels, nous voyons apparaître des équipements disposant de toujours plus de paramètres opératoires, certains ayant une influence sur d'autres, et par conséquent, rendant l'étude très complexe. Ce sont donc des enjeux industriels clairs et définis qui nous ont poussés à considérer la dose plasma comme une notion unique rendant compte de l'influence combinée de plusieurs paramètres opératoires pour

notre équipement UL-SCAN. En effet, dans l'objectif de faire monter en maturité la technologie des torches plasma froids à la pression atmosphérique, il est nécessaire de pouvoir comparer les performances industrielles du procédé sur la base de paramètres communs. On trouve peu de travail dans ce sens, probablement car la quantification des échanges énergétiques et la prise en compte des diverses variables liées à cette famille de procédé sont complexes. C'est pourquoi nous rappelons au lecteur qu'il s'agit là de travaux précurseurs, de réflexions et de méthodes qui se veulent être un premier pas vers une expression robuste de la dose, représentative d'un procédé complet. Nous ferons le point dans la synthèse de ce chapitre sur ce que ces travaux nous ont permis ou ne nous permettent pas encore de faire.

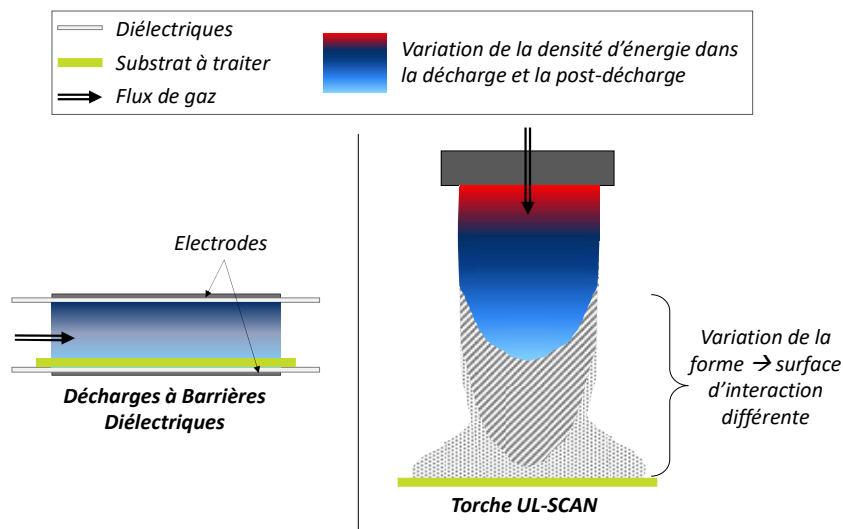


Figure V-1 Comparaison entre une configuration de plasma direct (type DBD) et la torche UL-SCAN de l'étude.

Dans le cas des procédés plasmas en configuration directe (type DBD ou Corona), la surface d'interaction entre la décharge et le substrat est bien définie, il s'agit de la surface des électrodes. Tandis que pour les configurations indirectes, comme les jets ou les torches, les phénomènes hydrodynamiques, liés aux gradients de concentrations en espèces actives dans la post-décharge rendent beaucoup plus compliquée l'expression de la dose plasma reçue par le substrat. Cette comparaison entre la dose plasma appliquée aux procédés directs et ce qu'elle pourrait être dans le cas des procédés indirects est le point de départ de nos hypothèses et de notre méthodologie, que nous allons présenter dans les prochaines lignes.

Afin de bien définir la dose plasma propre à notre cas d'étude, à savoir l'UL-SCAN, il est nécessaire de bien comprendre les particularités qu'implique une configuration indirecte (torche) comparativement à une configuration directe (DBD). Pour rappel, la dose plasma dans le cas des DBD est exprimée par le quotient de la puissance consommée sur la surface traitée, le tout multiplié par une durée de traitement (cf. Éq. V-3). Toutes ces données sont directement accessibles par mesures dimensionnelles (surface des électrodes) et électriques (courant et tension). Le temps de traitement peut également être mesuré si le substrat est fixe sous les électrodes ou calculé à partir



de sa vitesse de défilement s'il se déplace dans la décharge. Dans notre configuration, la principale difficulté qui ne se rencontre pas dans les DBD par exemple, est la définition correcte de la surface d'interaction entre la post-décharge et le substrat. Ces différences sont schématisées sur la Figure V-1. Dans le premier cas, le substrat, représenté par un trait vert épais, se trouve dans le volume de décharge et la surface activée équivaut à la surface des électrodes. En revanche, dans le cas de l'UL-SCAN, la vitesse du flux, la puissance et même la distance entre la torche et le substrat sont autant de facteurs influençant la surface d'interaction et donc la dose perçue par le matériau à traiter.

On comprend bien alors que la difficulté majeure dans notre cas d'étude est la définition de cette surface activée, qui sera dépendante des paramètres opératoires. Celle-ci se caractérise par des propriétés hydrophiles différentes de l'état initial mais aussi suffisantes pour que le substrat présente une bonne réactivité chimique et/ou physico-chimique avec le futur revêtement. Cette particularité la différence d'une *surface d'interaction* où les modifications pourraient ne pas être suffisantes. La définition du niveau minimal de modifications pour que la surface soit considérée comme activée sera détaillée dans le paragraphe V.3.

Un autre aspect important des torches plasma à prendre en compte pour le calcul de la dose est la variation des propriétés au sein même de la post-décharge. Ces variations peuvent par exemple être représentées par les variations de température (ou densité d'énergie) au sein de la post-décharge. Cette fluctuation est représentée sur la Figure V-1 par un dégradé de couleur. Elle rend le calcul beaucoup plus complexe qu'il ne l'est déjà puisque la position du substrat dans la post-décharge déterminera la nature et la concentration des espèces qui interagiront avec celui-ci [168]. Dans une optique de simplification, nous avons décidé dans cette partie de notre étude de fixer la distance entre la torche et le substrat.

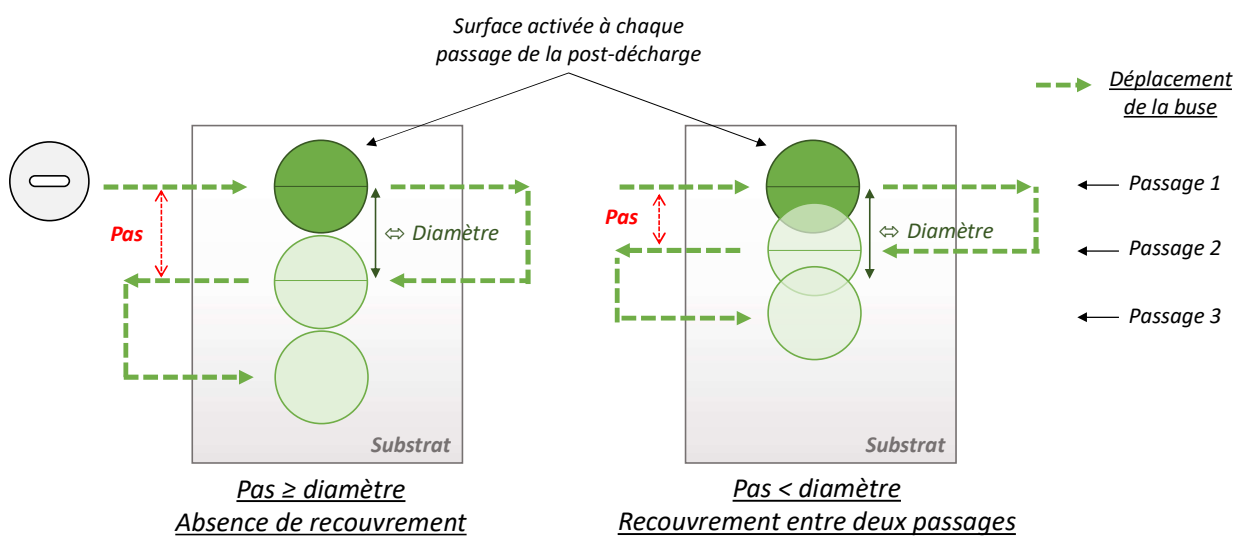


Figure V-2 Représentation du recouvrement lors d'une activation en fonction du pas sélectionné sur l'équipement UL-SCAN.

Enfin, une conséquence directe du déplacement de la buse au-dessus du substrat, qui n'apparaît pas dans les DBD de façon aussi problématique, est le possible recouvrement total ou partiel à chaque passage sur le substrat. Cet effet est illustré sur la Figure V-2. En fonction des paramètres opératoires, une certaine surface est activée. Si le pas que l'on définit entre chaque passage de la buse est inférieur au diamètre de cette surface, on peut considérer que certaines zones seront activées au minimum deux fois. Cela a bien sûr un impact direct sur la dose qui est alors doublée. Nous tenterons dans le prochain paragraphe de quantifier ce taux de recouvrement en fonction du pas et de la surface activée pour l'inclure dans notre équation finale.

### V.3 QUANTIFICATION DE L'APPORT ENERGETIQUE DE L'UL-SCAN PAR LA NOTION DE DOSE PLASMA

Après avoir identifié précédemment les spécificités d'une configuration plasma indirect, nous tentons de les prendre en compte dans l'expression de la dose plasma. Pour cela, nous décrivons successivement la méthodologie de calcul de la surface d'interaction entre la post-décharge et le substrat et celle du taux de recouvrement à chaque passage de la buse. Enfin, nous regroupons l'ensemble des termes pour arriver à l'expression de notre « dose plasma ».

#### V.3.1 Caractérisation de la surface activée

Les observations visuelles, corroborées par les caractérisations optiques de la post-décharge en mode statique (*cf.* III.2.3) ont montré que la surface activée présentait une forme elliptique, projection de l'orifice de sortie de la buse de forme oblong. Ainsi, en fonction de l'orientation de la buse par rapport à son sens de déplacement, la largeur de la zone traitée sera différente. Nous avons représenté sur la Figure V-3 les deux cas considérés, correspondant à la zone traitée dans le sens de déplacement ou perpendiculairement.  $S_{act}$  désigne la surface activée tandis que  $L_{act}$  et  $L_{buse}$  sont les deux diamètres de cette ellipse. Ils représentent respectivement la longueur activée perpendiculairement au sens de déplacement et la longueur activée dans le sens de déplacement. Dans le cas d'une orientation de la buse longitudinalement par rapport aux flèches, la valeur de  $L_{act}$  est égale au petit diamètre de l'ellipse, tandis que lorsqu'elle est orientée transversalement,  $L_{act}$  est égale au grand diamètre de l'ellipse.

Le calcul de la surface elliptique  $S_{act}$  s'exprime par :

$$S_{act} = \pi \times \text{petit rayon} \times \text{grand rayon} = \pi \times \frac{L_{act}}{2} \times \frac{L_{buse}}{2} \quad \text{Éq. V-4}$$

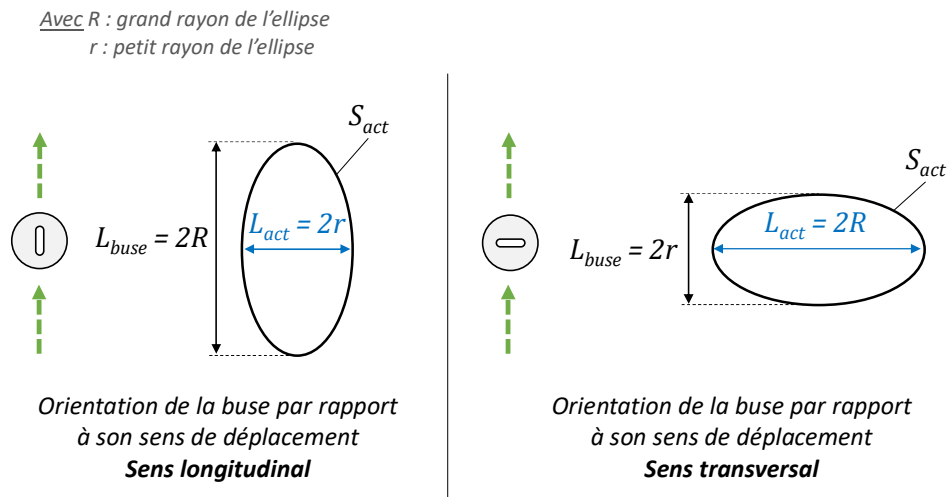


Figure V-3 Représentation de la surface activée lors d'une activation en fonction de l'orientation de la buse.

Le point crucial de l'expression de la dose est alors de bien définir la limite de cette surface activée selon les configurations de paramètres opératoires. Pour cela, nous avons choisi de réaliser un profil de mouillabilité de la surface traitée après un passage de la post-décharge au-dessus du substrat, puis de reconstituer l'ellipse à partir des résultats. La méthodologie est schématisée sur la Figure V-4. Seuls quelques cas ont été représentés pour faciliter la lecture mais cette méthodologie a été appliquée pour chaque valeur des paramètres de procédé. Le profil de mouillabilité est obtenu par des mesures d'angle de contact à l'eau tous les 5 mm sur les 4 cm qui suivent la ligne activée par la post-décharge. La position des gouttes, en bleu, représente l'endroit de la mesure par rapport à la ligne en pointillés qui, elle, symbolise le passage de la buse. Les campagnes de mesure sont effectuées deux fois, afin de mesurer la longueur activée pour les deux orientations de la buse considérées précédemment.

En corrélant les données de mouillabilité obtenues avec des analyses préliminaires d'adhésion (dont nous discuterons dans le chapitre VI), nous avons déterminé un seuil de modification maximal acceptable de  $45^\circ$ . Cette valeur de  $\theta_{\text{eau}}$  correspond à des grades d'adhérences à l'état activé et non vieilli acceptables au test de quadrillage à la griffe, soit GT1 ou GT0. On s'assure ainsi que la surface présente une réactivité suffisante pour garantir une bonne accroche en conditions normales. En traçant la limite d'acceptation  $\theta_{\text{eau}} = 45^\circ$  sur le graphique de la Figure V-4, il est alors possible d'obtenir les rayons de l'ellipse au croisement de la droite et des courbes de mouillabilité. Dans le sens longitudinal on obtient le petit rayon  $r$  tandis que dans le sens transversal on obtient le grand rayon  $R$  de l'ellipse, les deux correspondant à la distance maximale pour laquelle  $\theta_{\text{eau}} \leq 45^\circ$ . Cette méthodologie a été reproduite pour différentes configurations de paramètres opératoires.

C'est ainsi que l'on peut suivre l'évolution de la surface activée en fonction des paramètres tels que le flux de gaz, la vitesse de déplacement de la buse ou encore la puissance. Par exemple, les graphiques de la Figure V-4 montrent l'influence du flux de gaz sur l'augmentation des dimensions

de l'ellipse. Le phénomène est particulièrement visible dans le sens transversal, où la demi-longueur activée augmente d'environ 1,2 cm pour  $\Phi_p = 30$  l/min, à 1,8 cm pour un flux plus important,  $\Phi_p = 55$  l/min.

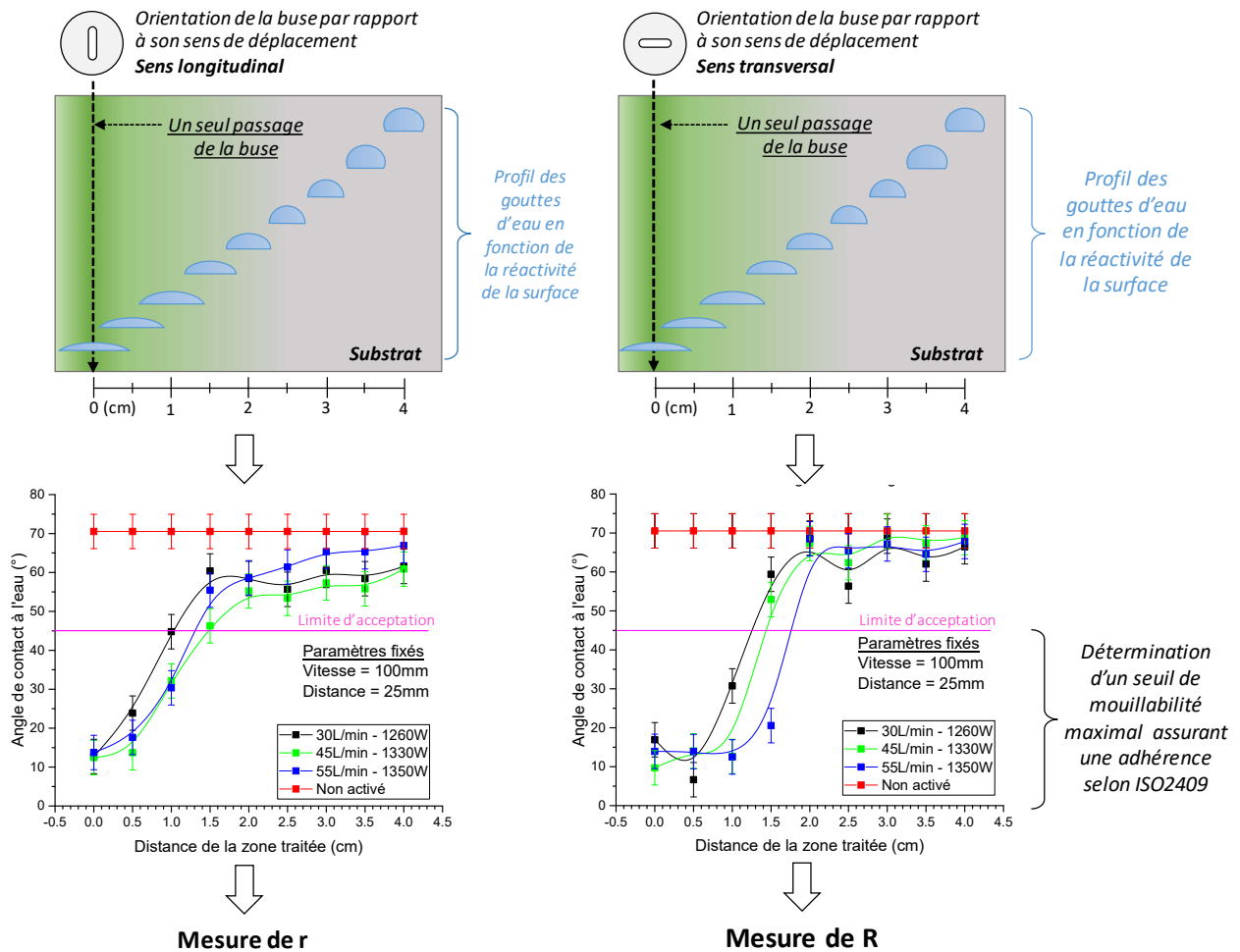


Figure V-4 Méthodologie suivie pour le calcul des dimensions de la surface activée.

### V.3.2 Prise en compte du recouvrement

Le recouvrement est un phénomène qui apparaît dans les procédés plasmas de type indirects, dont la post-décharge est en mouvement au-dessus d'un substrat. Il n'est pas directement mesurable car il dépend de la surface activée précédemment décrite, mais également dans notre cas d'étude, de l'orientation de la buse et du pas du déplacement de la torche. Afin de l'incorporer au calcul de la dose, il est important que le terme reste sans dimension de manière à respecter les unités.

Nous avons exprimé ce taux de recouvrement dans l'Éq. V-5 comme étant le rapport entre la longueur activée  $L_{act}$  et le pas, paramètre fixé sur l'équipement :

$$\text{Taux de recouvrement} = \frac{L_{act} (m)}{Pas (m)} \quad \text{Éq. V-5}$$

Comme nous l'avons observé sur la Figure V-3, la longueur activée  $L_{act}$  peut soit représenter le grand diamètre de l'ellipse, si la buse est dans le sens transversal, soit le petit diamètre de l'ellipse, si elle est dans le sens longitudinal par rapport à son sens de déplacement.

Deux cas de figures découlent de cette équation (cf. Figure V-2) :

- Si  $L_{act} < pas$  alors il n'y a pas de recouvrement entre chaque passage de la buse et des zones peuvent ne pas être activées ;
- Si  $L_{act} \geq pas$  alors il y a présence d'un recouvrement et certaines zones de la surface sont activées au minimum deux fois.

### V.3.3 La dose plasma pour l'équipement UL-SCAN

En tenant compte du taux de recouvrement, nous obtenons l'expression suivante pour la dose plasma :

$$DOSE\ PLASMA_{UL-SCAN} (J.m^{-2}) = \frac{Puissance (W)}{S_{act} (m^2)} \times Temps (s) \times \frac{L_{act} (m)}{Pas (m)} \quad \text{Éq. V-6}$$

Après avoir exprimé le taux de recouvrement dans le paragraphe précédent, le dernier terme qu'il reste à étudier de l'Éq. V-6 est le temps de traitement. Celui-ci est fonction de la vitesse de déplacement de la buse et de la longueur de la zone d'activation dans le sens du défilement, soit  $L_{buse}$ . Il est exprimé comme suit :

$$Temps (s) = \frac{L_{buse} (m)}{Vitesse (m.s^{-1})} \quad \text{Éq. V-7}$$

Cependant, puisque la surface activée est de forme elliptique et non circulaire, nous prenons en compte dans l'équation de la dose une longueur moyenne d'activation, que l'on nomme  $L_{moy}$ . Celle-ci représente la longueur du rectangle de largeur  $L_{act}$  et de surface  $S_{act}$ . La Figure V-5 schématise cette approche. Dans chacun des deux cas présentés, l'ellipse et le rectangle (en pointillés) ont une surface et une largeur activée équivalentes, seule la longueur moyenne de la zone d'activation dans le sens de défilement change. Cette nouvelle grandeur  $L_{moy}$  correspond à la longueur de la zone d'activation que nous pouvons intégrer dans l'Éq. V-7.

Finalement, le temps de traitement s'exprime comme suit :

$$Temps (s) = \frac{L_{moy} (m)}{Vitesse (m.s^{-1})} = \frac{S_{act}/L_{act}}{Vitesse} = \frac{S_{act}}{L_{act} \times Vitesse} \quad \text{Éq. V-8}$$

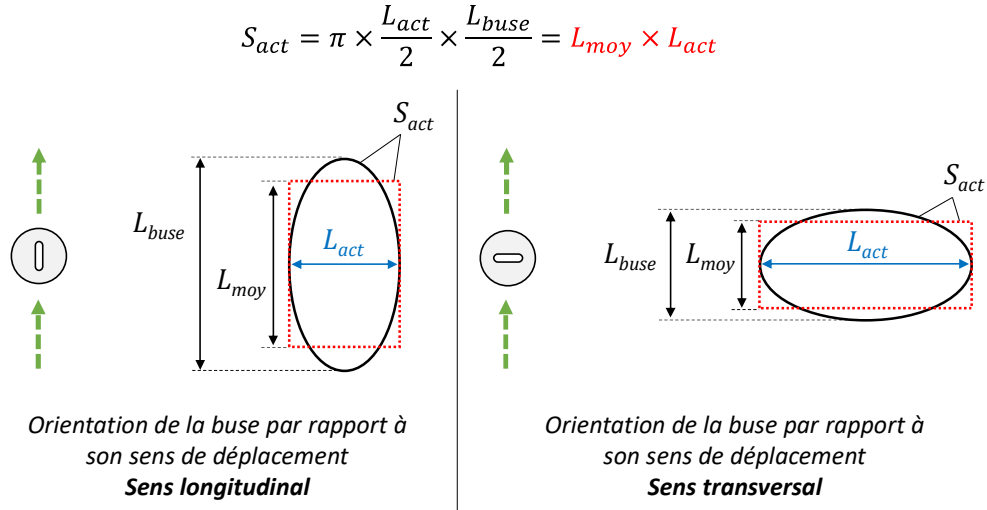


Figure V-5 Représentation de la surface équivalente activée pour le calcul de la dose plasma.

En incorporant cette dernière équation dans l'Éq. V-6, on obtient l'expression finale de la dose plasma appliquée à notre équipement :

$$DOSE\ PLASMA_{UL-SCAN} (J \cdot cm^{-2}) = \frac{P_a (W)}{L_{act} (cm) \times v (cm \cdot s^{-1})} \times \frac{L_{act} (cm)}{\delta (cm)} \quad \text{Éq. V-9}$$

↑  
Recouvrement

Avec :

$P_a$  : puissance électrique fournie par le générateur,

$L_{act}$  : longueur activée dans le sens de déplacement de la buse (cas où  $L_{act} = 2r$ ) ou perpendiculairement (cas où  $L_{act} = 2R$ ),

$v$  : vitesse de déplacement de la buse au-dessus du substrat,

$\delta$  : l'espacement entre deux passages de la buse (paramètre pas).

Nous avons volontairement gardé intact l'expression du recouvrement pour la suite de l'étude afin de bien différencier les cas où la longueur activée équivaut au petit ou au grand diamètre de l'ellipse (cf. Figure V-5).

#### V.4 SYNTHÈSE ET DISCUSSIONS

Nous avons présenté dans ce chapitre les enjeux auxquels nous tentons de répondre en utilisant l'expression de la dose plasma pour caractériser notre équipement UL-SCAN. Dans le contexte industriel actuel de performance et de rentabilité accrues, les applications sont parfois limitées en raison de trop nombreux paramètres opératoires interdépendants (vitesse, flux de gaz, etc.). Dans une logique de simplification pour l'utilisateur, notre approche se base sur la dose plasma comme paramètre clé du procédé.

Nos travaux ont pris en compte les spécificités des procédés plasmas en post-décharge au travers du taux de recouvrement et de la définition de la surface activée en fonction des paramètres opératoires. L'expression de la dose plasma est ici établie dans le cas particulier de l'UL-SCAN et ce,

pour une distance entre la buse et le substrat figée. Les ordres de grandeur de la dose plasma obtenus avec notre équipement UL-SCAN sont présentés dans le Tableau V-1. Il s'agit de valeurs calculées dans le cas de l'utilisation de l'air. Nous avons étudié l'influence de l'augmentation de la puissance fournie par le générateur de 830 à 1350 W au travers des cas 1 à 4. Le cas 5, quant à lui, montre l'influence d'une augmentation du pas (2 cm) par rapport aux autres cas (1 cm). La vitesse et la distance buse/substrat sont maintenues constantes durant les essais.

Lorsque la puissance augmente, nous avons vu dans le chapitre III que le volume de la post-décharge augmente également (*cf.* Figure III-11). Cela se traduit par une augmentation de la longueur activée et donc par l'apparition d'un recouvrement à partir du cas 2. Etant donné que tous les autres paramètres restent constants, la dose plasma augmente, passant de 83 J/cm<sup>2</sup> à plus de 130 J/cm<sup>2</sup> dans le cas de fortes puissances.

A titre d'information, Coating Plasma Industrie et le Laplace utilisent dans leurs études des dosages allant de 0,6 à 8,4 J/cm<sup>2</sup> pour améliorer l'hydrophilicité de films de PET par DBD dans l'azote [169]. Pour les mêmes applications, Guimond *et al.* [170] ainsi que Croquesel *et al.* [166] ont chacun obtenu des doses plasma aux alentours de la dizaine de J/cm<sup>2</sup> dans des DBD d'azote ou des procédés Corona. Il s'agit de valeurs plus faibles que celles que nous obtenons dans le Tableau V-1, mais adaptées et suffisantes à l'activation de matériaux de type films polymères.

		INFLUENCE DE LA PUISSANCE			INFLUENCE DU PAS	
		Cas 1	Cas 2	Cas 3	Cas 4	Cas 5
Puissance	<i>W</i>	<u>830</u>	<u>1260</u>	<u>1330</u>	1350	
Pas	<i>cm</i>	1			<u>1</u>	<u>2</u>
Vitesse	<i>cm/s</i>	10				
Lact	<i>cm</i>	1	2	2,96	2,6	2,6
Taux de recouvrement	/	1	2	2,96	2,6	1,3
<b>Dose plasma</b>	<b>J/cm<sup>2</sup></b>	<b>83</b>	<b>126</b>	<b>133</b>	<b>135</b>	<b>67,5</b>

Tableau V-1 Calcul de la dose plasma dans le cas d'activations sous air sur l'UL-SCAN en fonction des paramètres opératoires (distance = 25 mm).

L'approche que nous avons mise en place dans cette étude préfigure la définition d'une dose plasma représentative de notre procédé et de ses différents paramètres opératoires. Comme discuté plus haut dans ce paragraphe, l'expression établie ne prend pas encore en compte la distance entre la buse et la surface à traiter. De plus, la méthode de détermination de la surface activée au travers de mesures de mouillabilité reste limitante d'un point de vue de la compréhension scientifique, mais aussi pour le développement des procédés plasmas dans l'industrie. Premièrement, elle ne permet pas encore de considérer le cas d'une « mauvaise » activation car la détermination de la longueur activée serait alors impossible. En effet, si l'angle de

contact à l'eau est inférieur à la limite des 45° définie (cf. Figure V-4), la longueur activée  $L_{act}$ , et avec elle la surface activée, seraient nulles. L'équation ne permettrait pas dans ces cas-là d'exprimer la dose correspondante qui traiterait de manière insuffisante la surface. Deuxièmement, dans cette méthodologie, il est nécessaire de mesurer au préalable  $L_{act}$  pour chaque condition opératoire que l'on souhaite étudier, et ce dans les deux cas d'orientation de la buse. L'opérateur ne peut donc pas avoir directement accès aux valeurs de doses, si ce n'est que par l'établissement d'abaques en amont d'une utilisation industrielle. Néanmoins, l'utilisation d'une notion connue et fiable telle que la mouillabilité reste censée pour un industriel. De plus, celle-ci garantit l'obtention d'une activation totale de la surface.

D'autres pistes de calcul de la surface activée peuvent être discutées, même si elles présentent leurs propres limites au regard de notre configuration de post-décharge. Par exemple, le calcul du volume de la post-décharge au moyen de photographies (cf. III.2.3) permettrait d'estimer  $S_{act}$  à une distance donnée. Il pourrait être intéressant alors de regarder si un lien existe entre la longueur activée  $L_{act}$  mesurée par mouillabilité et les dimensions de la post-décharge. Dans un autre exemple, le raisonnement pourrait être revu en ne considérant plus une surface activée mais une puissance volumique délivrée dans la cellule de décharge.

Afin de valider notre approche de la dose, il est nécessaire de poursuivre l'étude avec la caractérisation de l'adhérence entre nos substrats activés et un revêtement industriel. Nous souhaitons par ce biais pouvoir relier les trois grandeurs listées sur la Figure V-6 à savoir la dose plasma, les modifications de surface apportées par l'activation et l'amélioration de l'adhérence après activation.

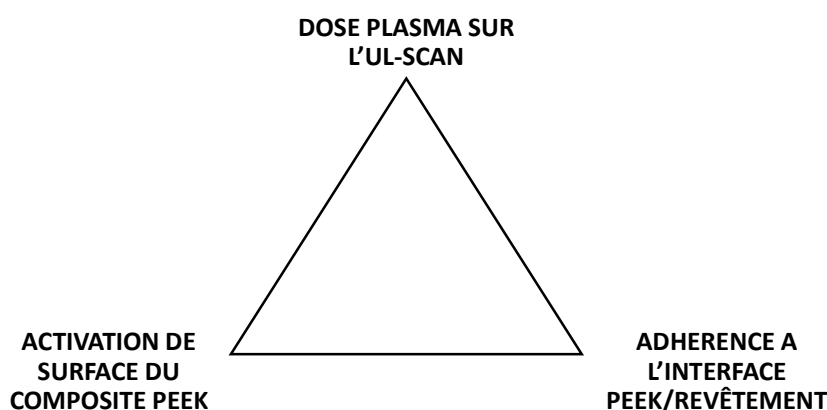


Figure V-6 Triangle de validation de la dose plasma pour le cas de l'équipement UL-SCAN.



**CHAPITRE VI**  
**APPROCHE INDUSTRIELLE : APPLICATION A L'AMELIORATION**  
**DE L'ADHERENCE**

---

---



## **CHAPITRE VI. APPROCHE INDUSTRIELLE : APPLICATION A L'AMELIORATION DE L'ADHERENCE**

Nous nous intéressons ici aux propriétés adhésives de nos systèmes d'étude avant et après activation par plasmas atmosphériques. Pour étudier l'influence des configurations d'activation, nous utilisons l'un des paramètres clés exprimé dans le chapitre précédent : la dose plasma.

Nous mettons ensuite en relation les résultats d'adhérence avec les caractérisations chimiques, physiques et physico-chimiques présentées dans le chapitre IV. Puis, nous considérons les conséquences d'une approche industrielle telle que la nôtre sur l'équation de la dose. Nous identifions les acquis et les limites de cette approche dans l'objectif final de contribuer à une meilleure définition d'une gamme industrielle d'activation de surface par plasma atmosphérique UL-SCAN.

### **VI.1 CARACTERISATION DE L'AMELIORATION DE L'ADHERENCE**

Dans cette section nous caractérisons l'adhérence entre nos composites PEEK activés par plasma et la peinture polyuréthane (décrits plus précisément dans le chapitre II). Pour cela, différents essais mécaniques sont utilisés, avant et après vieillissement à l'eau, afin d'asseoir les résultats issus du chapitre IV. Nous présentons dans une première partie les résultats obtenus après des essais de quadrillage à la griffe, technique très couramment utilisée dans l'industrie et permettant de caractériser la propagation d'une fissure artificielle dans un revêtement. Puis, dans une seconde partie, nous utilisons une technique plus favorable à la compréhension des phénomènes aux interfaces : la flexion trois points avec raidisseur. Celle-ci se concentre sur la caractérisation de l'amorçage d'une fissure dans la zone interfaciale. Il est ainsi pertinent de regarder la complémentarité des deux techniques vis-à-vis de nos résultats.

#### **VI.1.1 Résultats d'essais d'adhérence par quadrillage à la griffe**

Dans l'optique de répondre aux attentes industrielles, nous avons, dans un premier temps, caractérisé l'adhérence de nos systèmes par une méthode normée, largement répandue dans l'industrie. Il s'agit du quadrillage à la griffe selon la norme ISO 2409:2013 [103], dont le principe de mesure et les conditions d'essais ont été décrits dans le paragraphe II.2.3.A. Cette technique de caractérisation qualitative et semi-quantitative de l'adhérence est basée sur des observations visuelles du profil de surface, préalablement entaillé jusqu'au substrat. Il est possible alors d'attribuer un grade d'adhérence à ce profil et de le classer par rapport aux autres échantillons, selon la correspondance avec le tableau de la norme. Ainsi, après avoir activé nos substrats industriels composites selon diverses configurations de paramètres opératoires, nous avons appliqué le revêtement polyuréthane dans les 24h suivantes selon les préconisations d'application

du fournisseur. De plus, certains systèmes ont subi un vieillissement à l'eau afin de vérifier la durabilité dans des conditions normées. Nous rappellerons alors à ce moment les conditions du vieillissement (déjà présentées au chapitre II). Enfin, les essais d'adhérence au quadrillage à la griffe ont été effectués sur les systèmes complets, vieillis et non vieillis.

#### VI.1.1.A *Caractérisation à l'état initial sans vieillissement*

Les données de ce paragraphe correspondent à des échantillons caractérisés après activation par plasma avant vieillissement. La Figure VI-1 donne les grades obtenus dans le cas d'activation par plasma d'air et par plasma d'azote, en fonction de la dose plasma. Pour rappel, nous considérons que l'adhérence est suffisante pour une utilisation en conditions industrielles si le grade GT prend la valeur de 0 ou de 1. Cette zone est représentée par les encadrés en pointillé dans la figure ci-dessous.

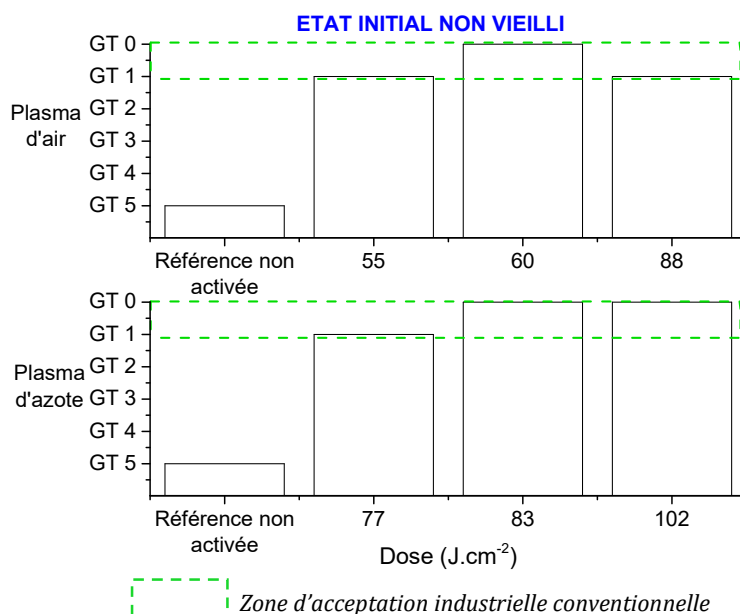


Figure VI-1 Grades d'adhérence selon la norme ISO 2409 mesurés sur les systèmes PEEK/revêtement avant (référence) et après activation du composite.

La référence, qui correspond à une surface PEEK non activée avant application du revêtement présente une très faible adhésion avec le revêtement comme le traduit le grade maximal de GT5 relevé. Industriellement, il est communément considéré comme témoin d'une absence d'adhésion car il correspond visuellement à un décollement total du film de peinture du substrat (cf. annexe 2). Ce grade est en accord avec les propriétés chimiques et physico-chimiques relevées dans le chapitre IV, et qui témoignent d'une surface très peu réactive avant toute phase de préparation de surface. Après plasma d'air ou d'azote, l'adhésion semble être considérablement améliorée puisque les surfaces correspondent visuellement à des grades GT1 ou GT0 selon la norme. Ceci confirme l'amélioration de la réactivité de surface, d'un point de vue chimique par le greffage de groupes polaires, la formation de radicaux, et/ou d'un point de vue physique par l'augmentation de la

surface spécifique favorisant l'ancrage du revêtement dans les anfractuosités de la surface. Cependant, les données étant toujours acceptables selon nos exigences, elles ne permettent pas de distinguer l'influence d'un gaz par rapport à l'autre, ni même d'observer une variation de l'adhérence en fonction de la dose appliquée. C'est la raison pour laquelle nous avons choisi de vieillir nos systèmes peints selon la norme ISO 2812-2:2007 [97]. Il s'agit également d'éléments de vieillissement accélérés conventionnellement considérés dans l'industrie aéronautique et, par conséquent, d'une exigence requise lors de qualifications produits.

### VI.1.1.B *Caractérisation après vieillissement*

Pour rappel, il s'agit d'immerger les échantillons dans de l'eau à 40°C pendant 7 jours (cf. II.2.1.B.c). Ce vieillissement correspond à ce qui est conventionnellement utilisé dans l'industrie aéronautique pour tester par exemple l'efficacité ou la durabilité d'un assemblage collé ou un revêtement. L'action de l'eau est de différentes natures et peut mener à une accélération du vieillissement chimique et/ou physique du substrat, dépendant de la cinétique de pénétration des molécules d'eau dans le matériau [171]. Les propriétés physico-chimiques, la structure du motif monomère ou encore la présence d'interfaces sont autant de facteurs qui influencent l'absorption de l'eau dans un matériau. Dans l'optique de faciliter la mise en évidence des phénomènes à l'interface PEEK/revêtement, nous avons donc choisi de mener des essais de vieillissement à l'eau avant de caractériser l'adhérence des systèmes.

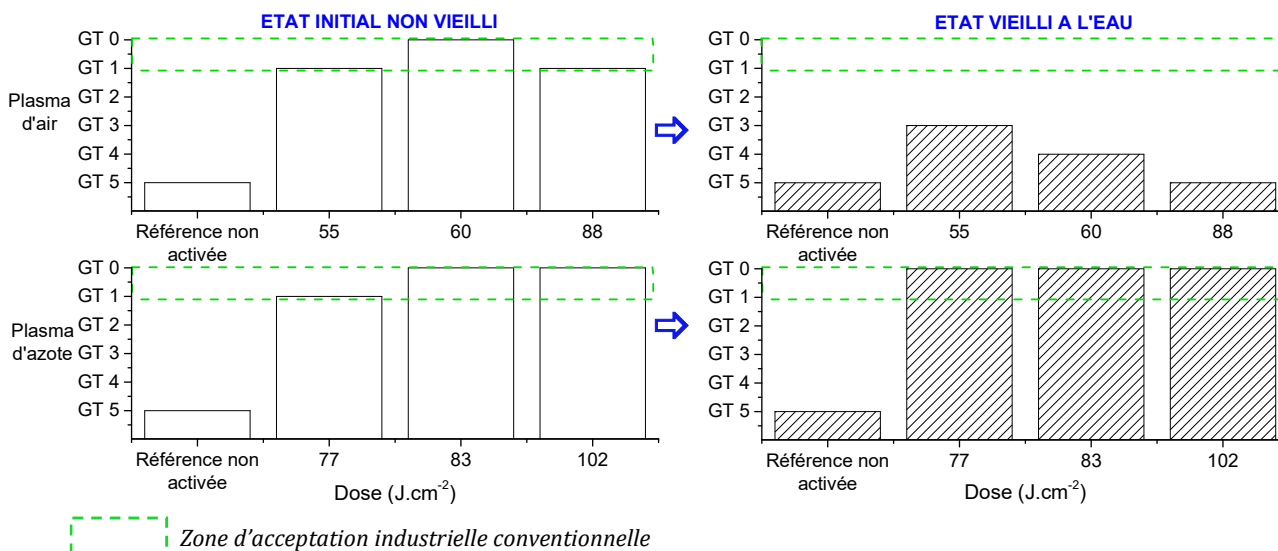


Figure VI-2 Evolution des grades d'adhérence selon la norme ISO 2409 après vieillissement à l'eau (moyenne de trois échantillons). Les mesures ont été faites sur des systèmes PEEK/revêtement avant (référence) et après activation du composite.

La Figure VI-2 reprend les grades d'adhérence présentés précédemment sur la Figure VI-1 (histogrammes blancs) et associe ceux obtenus après vieillissement à l'eau du système complet pour les mêmes cas d'activation (histogrammes hachurés). Le graphique de droite montre clairement un comportement différent de l'adhérence selon que le substrat PEEK ait été activé par

plasma d'air ou plasma d'azote. Dans le premier cas, l'eau est nuisible pour la tenue de l'interface puisque les grades obtenus sont tous inférieurs au minimum requis. Nous remarquons de plus une dégradation des performances avec l'augmentation de la dose, un grade GT5 étant même obtenu pour la plus forte dose, ce qui correspond au grade obtenu sur l'échantillon de référence. Les molécules d'eau pourraient agir comme des agents hydrolysants durant le vieillissement en coupant les chaînes formées entre le substrat activé et le revêtement [171]. Il pourrait également s'agir d'une absorption d'eau dans les hétérogénéités du composite revêtu, hétérogénéités préexistantes ou formées à la suite de l'activation de surface. Dans les deux cas, il y a une dégradation de la cohésion mécanique du système par le biais d'une interface moins adhérente après vieillissement.

Dans le cas d'un traitement en azote et pour notre gamme de dose étudiée, le grade GT0 est constamment atteint, traduisant une excellente adhérence, à faibles comme à fortes doses plasma. Ces résultats appuient l'hypothèse de mécanismes d'adhésion différents selon le gaz utilisé. Les substrats activés sous plasma d'air présentent une interface très sensible à l'absorption des molécules d'eau. Cela mène à une adhérence faible après activation, quelles que soient les conditions opératoires. En revanche, l'interface PEEK/revêtement créée à la suite de l'activation sous azote ne semble pas être sensible au vieillissement hydrique dans nos conditions d'essais.

Ainsi la caractérisation de l'adhérence par le test de quadrillage à la griffe permet de mettre en évidence deux comportements distincts suite au vieillissement hydrique des systèmes PEEK/revêtement. Ils semblent prendre leurs origines dans des contributions qui seraient différentes selon la nature du gaz plasmagène utilisé (mécaniques, chimiques, etc.). Cependant, la technique ne permettant qu'une caractérisation semi-quantitative, il est difficile de tirer plus de conclusions à partir des grades d'adhérence seuls. C'est la raison qui nous a amené à considérer une seconde technique pour compléter les résultats d'adhérence sur nos systèmes.

### **VI.1.2 Résultats d'essais d'adhérence par flexion trois points avec raidisseur**

La caractérisation de l'adhérence par la technique de flexion trois points avec raidisseur est principalement utilisée pour caractériser l'adhérence d'un revêtement polymère de faible épaisseur sur un substrat solide qui aurait subi une transformation de surface [30]. Pour rappeler les données du paragraphe II.2.3.B, le système substrat/revêtement soumis en flexion trois points subit des discontinuités de contraintes le long des arrêtes du raidisseur. Comme schématisée sur la Figure VI-3, l'amorce de la rupture est ainsi favorisée dans le plan en pointillés, à différentes localisations selon les propriétés physico-chimiques des interfaces en présence. Cette technique permet de caractériser l'adhérence du revêtement de manière reproductible et fiable, d'une part au travers des courbes de charge acquises durant les essais, et d'autre part par l'observation visuelle des faciès de rupture. Les données quantitatives relevées durant ces essais sont la force maximale

avant propagation de la rupture ( $F_{max}$ ) et la pente de la zone linéaire durant la montée en charge. Contrairement au test de quadrillage à la griffe précédemment utilisé qui caractérise la propagation d'une fissure artificielle, la flexion trois points rend compte uniquement de l'initiation de la fissure, de sorte que les observations visuelles doivent être menées au niveau de l'amorce [172].

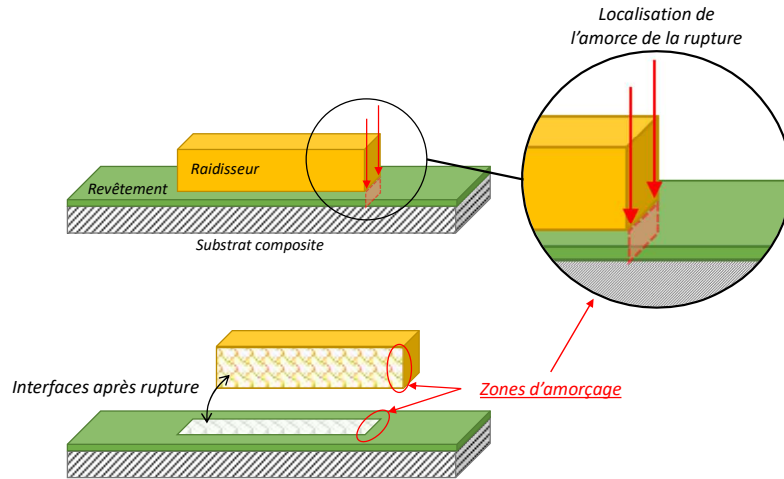


Figure VI-3 Localisation présumée de l'amorce de la rupture lors d'un essai de flexion trois points.

#### VI.1.2.A Observations générales

Afin de lever toute ambiguïté sur les observations visuelles, le Tableau VI-1 présente les deux natures de faciès de rupture type que nous avons rencontrés dans cette étude. Ils sont obtenus après rupture du système soumis en flexion.

Le cas 1 correspond à une amorce de type adhésive entre le revêtement polyuréthane et le substrat PEEK. L'aspect visuel de la matrice est brillant, aucune marque de peinture sur le substrat ni fibres du composite sur le revêtement n'est observée au microscope (grossissement X100). La localisation de l'amorce à l'interface PEEK/revêtement est schématisée dans cette même colonne. Dans le cas 2, les observations visuelles du substrat montrent clairement que des fibres ont été arrachées, fibres que l'on retrouve sur le morceau de raidisseur cassé durant l'essai. Il s'agit d'une amorce de type cohésive dans le composite PEEK, comme représenté dans le schéma correspondant. Nous avons vérifié au microscope la localisation de l'amorce dans les fibres de verre, représenté par un cercle en pointillés sur l'image.

Dans la plupart des cas, nous avons également observé une bonne répétabilité des allures de courbes de charge pour une amorce adhésive et pour une amorce cohésive. Dans le cas 1, la rupture apparaît de manière soudaine et se propage le long de l'interface substrat/revêtement (chute brutale de la courbe), tandis que dans le cas d'une amorce cohésive, la rupture se propage de fibres en fibres, avec un profil de courbe plutôt discontinu.

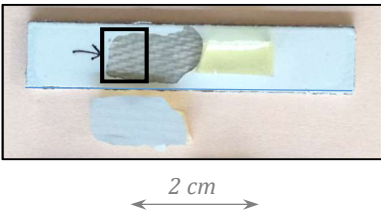
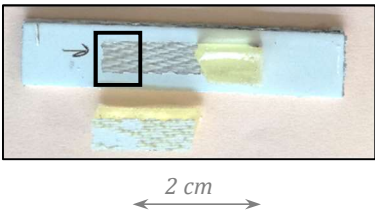

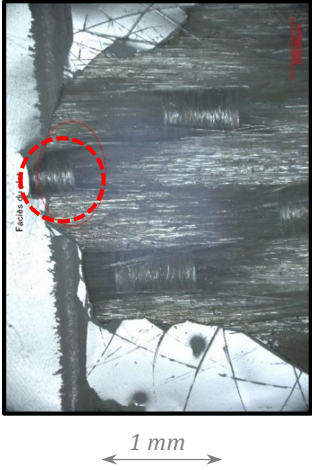
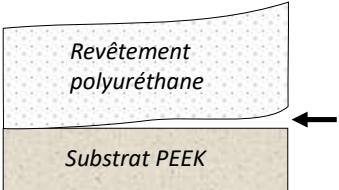
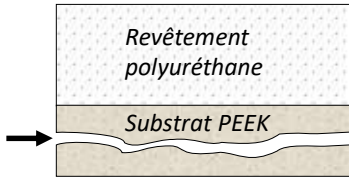
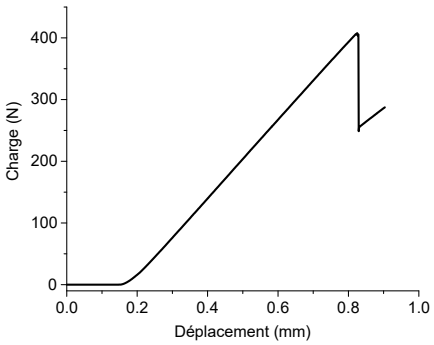
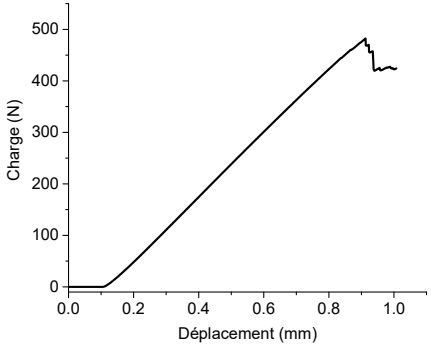
	CAS 1 : AMORCE DE TYPE ADHESIVE	CAS 2 : AMORCE DE TYPE COHESIVE
<p><b>Eprouvettes <i>post-mortem</i></b></p> <p>□ Localisation de l'analyse au microscope</p>		
<p><b>Analyses <i>post-mortem</i> au microscope de la zone d'amorçage X100</b></p> <p>○ Zone d'amorce</p>		
<p><b>Représentation schématique de la localisation de l'amorce</b></p>		
<p><b>Exemples de courbes de charge obtenues durant un essai</b></p>		

Tableau VI-1 Caractéristiques des amorces adhésives et cohésives obtenues après flexion trois points.

Il est important de clarifier pour la suite de l'étude ce qu'implique une amorce de type adhésive ou cohésive sur l'interprétation des données relevées. L'amorce cohésive reflète la cohésion du composite PEEK, à contrario de l'amorce adhésive qui caractérise, elle, l'adhérence de l'interface composite/revêtement. La valeur d'adhérence obtenue rend compte de la force à fournir au système pour le séparer en deux matériaux distincts. Sous cet angle, il est évident que l'obtention d'amorces cohésives dans le composite PEEK associées à des valeurs de forces les plus élevées possibles indiquent une très bonne tenue de l'assemblage complet. Cependant, d'un point de vue pratique, cela revient en réalité à caractériser la force de cohésion du matériau lui-même et non la



tenue de l'interface créée entre ce dernier et le revêtement. D'une autre manière, dans les cas d'amorces adhésives, la comparaison des valeurs de forces maximales à rupture  $F_{max}$  obtenues permet de quantifier et de classer les énergies d'adhésion et donc, la tenue de l'assemblage spécifiquement au niveau de l'interface. C'est aussi la raison pour laquelle nous avons vieilli nos systèmes car nous cherchions à obtenir des amorces adhésives et ainsi discriminer les configurations testées.

Nous considérerons donc pour la suite de l'étude que les valeurs de forces relevées à partir des courbes de charge seront toujours égales (cas des amorces de type adhésives) ou inférieures ou égales (cas des amorces de type cohésives) à la valeur d'adhérence de l'interface composite/revêtement.

### VI.1.2.B *Comportement en fonction de la nature du gaz utilisé*

La comparaison des énergies d'adhérence en fonction du couplet gaz utilisé/dose plasma pour notre équipement UL-SCAN n'est valide que si nous pouvons affirmer que les propriétés de notre système sont reproductibles à chaque échantillon et conservées après le vieillissement à l'eau. Dans un premier temps, il est donc important de vérifier nos conditions avant de présenter et de discuter des résultats obtenus.

#### VI.1.2.B.a *Validation des éprouvettes de travail*

Pour rappel, la force maximale avant rupture  $F_{max}$  mesurée représente la déformation du plot + la déformation du substrat + l'adhérence (cf. paragraphe II.2.3.B.a). Sachant que les plots ont été fabriqués après l'étape de vieillissement et selon un procédé robuste normalisé, nous considérons qu'ils sont tous identiques. En revanche, une variation de la rigidité des substrats composites revêtus influencerait directement les valeurs de  $F_{max}$  relevées et fausserait les conclusions. Nous avons donc vérifié que les variations mesurées correspondent uniquement à des variations d'adhérence. Pour cela, nous avons relevé la pente de la partie linéaire des courbes de charge.

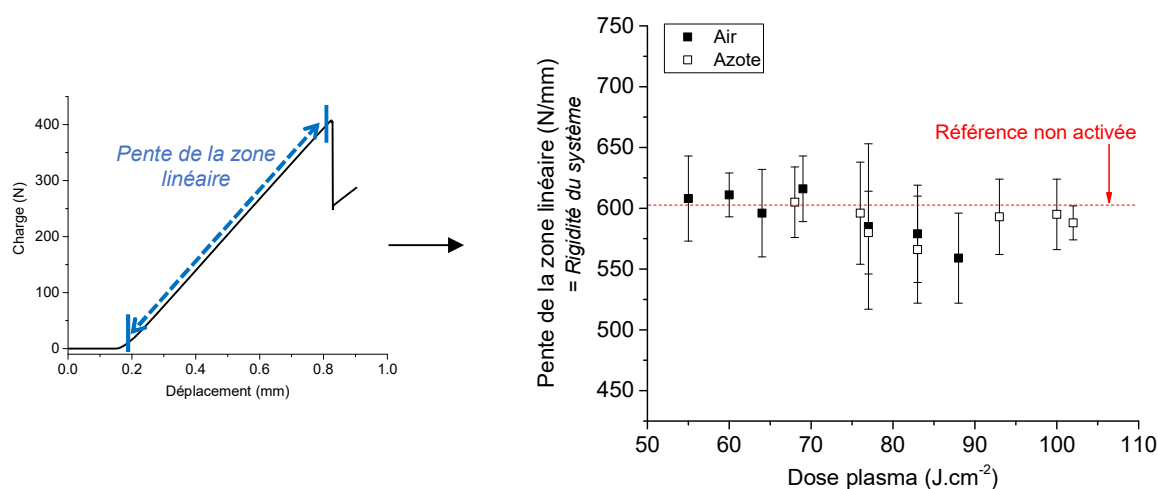


Figure VI-4 Courbe charge/déplacement type et rigidité des systèmes complets vieillis à l'eau en fonction de la dose plasma.

Ces données sont exprimées sur la Figure VI-4 pour différentes doses. Après plasma d'air comme après plasma d'azote, les pentes de la partie linéaire des courbes sont similaires à celles que l'on obtient sur une référence non activée, c'est-à-dire environ 600 N/mm. De plus, aucune variation notable des valeurs en fonction de la dose plasma n'est observée. Ceci indique qu'il n'y a pas d'altération de la rigidité du système après vieillissement à l'eau, que les propriétés mécaniques générales sont conservées et que les échantillons mis en œuvre pour l'essai sont reproductibles. Cette pré-étude nous confirme également que les valeurs de force que l'on mesurera dans le paragraphe suivant correspondront bien à des variations d'adhérence à l'interface composite/revêtement, dans les deux cas d'amorces adhésives ou cohésives (qui seront équivalentes à des forces minimales dans ce dernier cas).

#### *VI.1.2.B.b Adhérence à l'interface composite/revêtement*

Maintenant que nous avons vérifié la reproductibilité de nos échantillons fabriqués en laboratoire et leur intégrité malgré un vieillissement hydrique, nous pouvons discuter les résultats obtenus.

Nous avons vu, lors des essais de quadrillage à la griffe que les assemblages qui n'ont pas subi de vieillissement présentaient tous une adhérence parfaite. La même tendance a été relevée après flexion trois points puisque nous avons relevé des amorces cohésives dans le composite PEEK, et ce, quelle que soit la dose plasma utilisée. Ces amorces sont toutes associées à des valeurs de forces maximales de l'ordre de  $450 \pm 70$  N, correspondant finalement à la cohésion du composite. Nous pouvons dire que l'adhérence à l'interface PEEK/revêtement se caractérise donc par une valeur supérieure à ces 450 N. Afin de favoriser les amorces de types adhésives, nous avons de nouveau vieilli l'ensemble de nos systèmes et relancé la campagne de mesure par flexion trois points (comme précédemment, immersion dans de l'eau à 40°C pendant 7 jours).

Nous représentons sur la Figure VI-5 l'évolution des forces maximales avant rupture relevées juste avant le décrochage des courbes de flexion. L'objectif était de relier la dose plasma à l'évolution de l'adhérence. Comme pour le quadrillage à la griffe, les résultats après flexion trois points montrent, là encore, deux tendances selon que les substrats aient été activés par plasma d'air ou plasma d'azote. L'adhérence des systèmes activés par plasma d'air (carrés noirs) semble diminuer légèrement avec l'augmentation de la dose plasma. Au-delà de 75 J/cm<sup>2</sup>, les valeurs sont similaires à celle de la référence non activée. Par ailleurs, des amorces de types adhésives à l'interface composite/revêtement sont rencontrées quelle que soit la dose plasma. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par quadrillage à la griffe, corroborant la thèse d'une possible dégradation de l'interface composite/revêtement durant le vieillissement à l'eau. Ce phénomène pourrait être dû à l'action des molécules d'eau agissant comme des plastifiants entre les chaînes polymères, comme déjà observé par ailleurs [173].

Notons que les incertitudes de mesures obtenues durant les essais sont du même ordre de grandeur que celles rencontrées dans la littérature [172].

Les valeurs d'adhérence relevées sur les échantillons activés par plasma d'azote sont environ deux fois plus élevées que sous air. Malgré les incertitudes, une légère augmentation de l'adhérence avec l'augmentation de la dose plasma est observable. Cette différence de comportement entre l'air et l'azote est également visible sur les profils de rupture des substrats. Ainsi, dans le cas de l'azote, tous les échantillons ayant reçu une dose supérieure à  $75 \text{ J/cm}^2$  présentent une amorce de type cohésive dans le composite PEEK. L'ordre de grandeur des valeurs concorde, dans ces cas-là, avec la valeur moyenne de rupture obtenue pour les mêmes systèmes qui n'ont pas été vieillis à l'eau. Dans les autres cas du graphique où la dose est inférieure à  $75 \text{ J/cm}^2$ , une amorce de type adhésive a été relevée. Ces observations confirment bien le fait que l'activation par plasma d'azote améliore significativement les phénomènes d'adhésion à l'interface composite/revêtement.

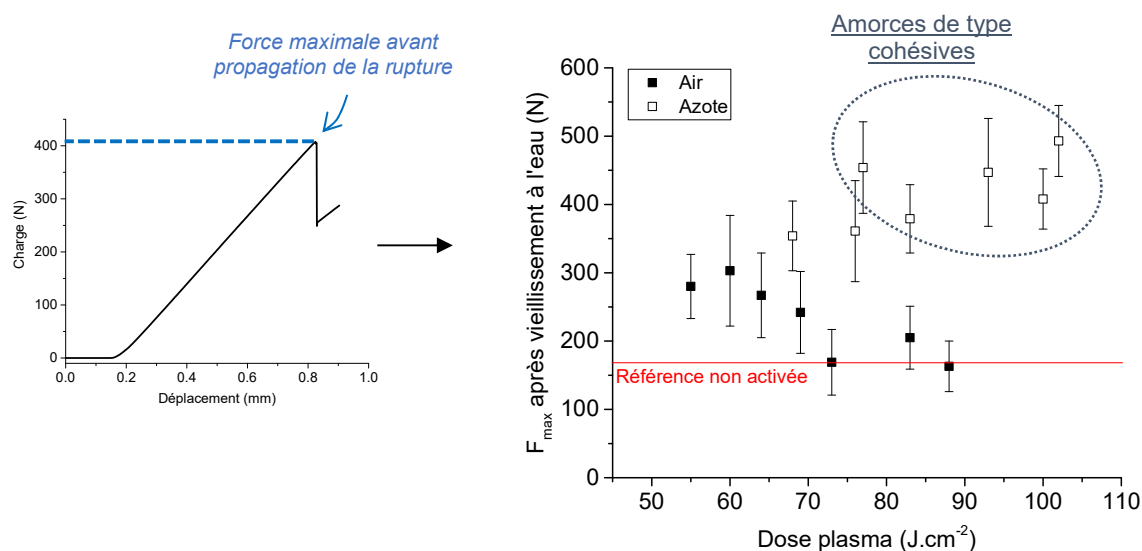


Figure VI-5 Courbe charge/déplacement type et valeurs d'adhérence maximales avant rupture des échantillons vieillis à l'eau en fonction de la dose plasma. Le cercle représente les amorces cohésives où, par conséquent,  $F_{\text{max}}$  correspond à une adhérence minimale.

Ainsi, les mêmes tendances sont observées suite aux essais par quadrillage à la griffe et par flexion trois points, et la complémentarité des deux techniques permet l'obtention de résultats concordants et fiables. Ils confirment des mécanismes d'activation de surface différents selon l'utilisation de l'air ou de l'azote dans la décharge.

## VI.2 DISCUSSIONS

Cette section, consacrée à l'analyse et à la discussion des résultats obtenus dans ce chapitre, se divise en trois parties. La première met en relation les résultats d'adhérence précédents avec les modifications de surface caractérisées dans le chapitre IV. La deuxième partie est consacrée à la dose plasma que nous avons utilisée comme paramètre prépondérant lors des essais d'adhérence.

Nous orientons les discussions sur les implications de la dose plasma dans la compréhension des phénomènes plasma/surface. Enfin, la dernière partie considère la valeur ajoutée de la dose plasma dans la définition d'une gamme industrielle et plus particulièrement dans l'optimisation des configurations d'activation de surface par la torche plasma froid UL-SCAN.

### **VI.2.1 L'activation de surface à l'origine des phénomènes d'adhésion**

Dans cette discussion, nous tentons de mieux comprendre les mécanismes opérant lors d'une activation plasma et menant à une amélioration de l'adhérence dans le cas d'un système PEEK recouvert d'un revêtement polyuréthane. Pour cela nous avons effectué de nombreuses caractérisations de la surface activée par plasma dans le chapitre IV, que nous examinons maintenant au regard des données d'adhérence obtenues dans ce chapitre. Les résultats ont montré que le choix du gaz plasmagène est d'une importance capitale dans la nature et le degré de modification de surface de la matrice PEEK.

Après plasma d'air, les modifications chimiques sont prépondérantes, comme l'oxydation de surface et le greffage de fonctions polaires. Elles sont reliées à des faibles adhérences après vieillissement à l'eau, dont les valeurs de forces à rupture sont inférieures à 300 N (amorces adhésives). En revanche, sous plasma d'azote, bien que des modifications chimiques soient observables par XPS, les transformations physiques de l'extrême surface, caractérisées par AFM, semblent prépondérantes avec la formation de nanopics et l'augmentation de la surface spécifique. Au cours des essais d'adhérence par flexion trois points, les forces maximales à rupture sont, quant à elles, élevées, même après vieillissement à l'eau. Elles atteignent des valeurs supérieures à 350 N, allant jusqu'à 500 N. Dans le cas de doses plasmas supérieures à  $75 \text{ J/m}^2$ , les amorces des ruptures sont mêmes toujours de type cohésives, et ont lieu dans le substrat PEEK.

Ces résultats croisés illustrent une certaine complémentarité des théories de l'adhésion (*cf.* paragraphe I.1.3.B) pour expliquer les phénomènes à l'interface matrice/revêtement.

#### **VI.2.1.A Cas de l'activation sous air**

Les deux théories chimique et thermodynamique, qui prévoient l'établissement de liaisons interatomiques et intermoléculaires, semblent expliquer l'adhésion du revêtement polyuréthane sur les échantillons activés par plasma d'air. En effet, les espèces énergétiques de la post-décharge favorisent la formation de radicaux qui sont des lieux préférentiels de greffage de groupes polaires lors de la remise à l'air des échantillons. Cependant, une limite qui semblerait propre au procédé est atteinte puisque les taux de greffage d'oxygène plafonnent rapidement autour des 20% à fortes puissances (résultats XPS du chapitre IV). La formation d'interactions moléculaires de type Van der Waals entre les groupes polaires est limitée aux sites actifs créés durant l'activation. L'accroissement des phénomènes d'adhésion à l'état non vieilli s'explique par l'amélioration du caractère polaire de la surface. En revanche, ceci n'est plus valide pour des échantillons vieillis

puisque les résultats après immersion montrent une perte considérable des propriétés d'adhésion. Cela est la conséquence du vieillissement qui se produit durant les 7 jours d'immersion. Il y a alors une possibilité d'altération de la structure chimique des macromolécules (vieillissement chimique), ou une modification de la configuration spatiale du réseau sans altération chimique (vieillissement physique). Dans ce dernier cas, deux types d'absorption d'eau peuvent être en cause dans cette chute de l'adhérence. Les molécules d'eau étant de petites tailles, elles peuvent être soit absorbées dans la matrice et jouer le rôle de plastifiants, soit être absorbées aux interfaces, provoquer des gonflements locaux et ainsi mettre en exergue les hétérogénéités et les défauts. Cette double absorption entraîne une réorganisation du réseau polymère et dégrade la qualité des interactions secondaires entre groupes polaires greffés comme cela est schématisé sur la Figure VI-6.

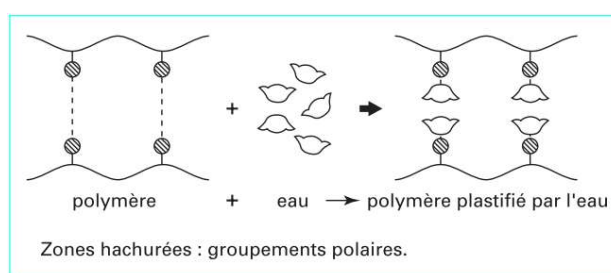


Figure VI-6 Effet de la plastification dans une macromolécule [171].

Ces défauts, mis en évidence par le vieillissement hydrique que nous avons effectué et probablement à l'origine d'une diminution de la cohésion mécanique du système, peuvent être liés à un début de dégradation de l'extrême surface de la matrice PEEK. En effet, les valeurs de forces maximales avant rupture dans le cas d'une activation sous air diminuent avec la dose plasma. Il s'agit d'une tendance faible mais qui concorde avec les observations faites suite au quadrillage à la griffe, et que l'on peut corrélérer à la diminution de l'intensité des structures de shake-up (observée par XPS en incidence rasante *cf.* Figure IV-7). Ceux-ci traduisant l'intégrité des cycles aromatiques, il n'est pas exclu que les premières couches moléculaires (2 à 3 nm d'épaisseurs) aient subi un endommagement suite à une trop forte énergie des espèces de la post-décharge. Cependant, la dégradation n'apparaît pas à grande échelle puisque les relevés de températures subies par le composite (*cf.* Figure II-22) ont montré des valeurs inférieures à la température de transition vitreuse  $T_g$  de la matrice PEEK. Par conséquent, ces données ne remettent pas en considération l'intégrité mécanique du composite dans un environnement donné.

Dans l'industrie il est généralement requis pour les revêtements extérieurs, tel que celui que nous utilisons dans notre étude, d'avoir une bonne tenue au vieillissement à l'eau. Cependant, nous n'obtenons pas des résultats satisfaisants dans les cas d'activation par plasma d'air (grades faibles au quadrillage à la griffe associés à des amorces adhésives). Il faut néanmoins prendre en compte l'absence d'apprêt ou de promoteurs d'adhésion entre le composite activé et le revêtement de finition. Comme expliqué dans le chapitre I (paragraphe I.1.1.A.d), ceux-ci ont pour fonction

d'améliorer la compatibilité entre substrat et adhésif (peinture dans notre cas), et surtout d'améliorer les performances du système en vieillissement humide. Des essais complémentaires, en utilisant une des deux technologies susmentionnées, permettraient d'une part de reproduire les conditions industrielles actuellement déployées et d'autre part, d'obtenir probablement une meilleure adhérence après immersion dans l'eau. Dans notre étude, nous avons volontairement omis cette couche intermédiaire afin de favoriser la compréhension des phénomènes d'adhésion après activation plasma.

VI.2.1.B *Cas de l'activation sous azote*

Après plasma d'azote, les résultats XPS du chapitre IV montrent une oxydation de surface du même ordre de grandeur que celle obtenue sous air (ratio O/C autour des 0,27) et un faible greffage d'azote, inférieur à 1%. En première approche, la chimie de surface relevée suite à l'activation sous azote est assez similaire à celle créée lors d'un traitement sous air. Cependant la diminution de l'intensité des shake-up visibles sous air n'a pas été relevée dans le cas de l'azote. Ceci nous indique une absence de dégradation des cycles aromatiques et donc une bonne conservation de la matrice PEEK. Enfin, nous avons mis en évidence dans le chapitre IV une forte modification physique de l'extrême surface après plasma d'azote, à la différence de l'air où les profils ne subissaient pas de modifications majeures. Ce dernier point a probablement un rôle supplémentaire dans la faible durabilité de l'adhérence suite au vieillissement à l'eau des échantillons. La surface spécifique restant similaire après traitement sous air, il est difficile d'augmenter le nombre d'interactions par unité de surface, ni de permettre un ancrage mécanique du revêtement et ainsi pallier le vieillissement physique de la matrice.

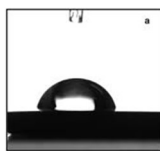
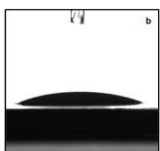
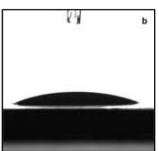
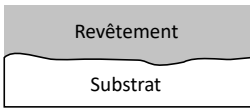
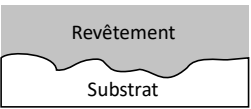
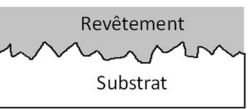
Caractéristiques	Etat initial non activé	Etat activé sous plasma d'air	Etat activé sous plasma d'azote
Mouillabilité de surface			
Rugosité de surface			

Figure VI-7 Prépondérance de la nature des modifications de surface selon le gaz plasmagène utilisé.

Ceci n'est pas le cas lors de l'utilisation de l'azote. En effet, l'augmentation des valeurs d'adhérence par flexion trois points est en bon accord avec l'augmentation de la surface spécifique et les profils de plus en plus prononcés, observés par AFM. Pour faire le corollaire avec les échantillons activés sous air, dans le cas d'un traitement sous azote, la théorie de l'ancrage mécanique semble être prépondérante pour expliquer l'amélioration de l'adhérence avant

vieillessement. De plus, la combinaison de cette contribution mécanique aux modifications chimiques observées (oxydation de surface principalement) semble être à l'origine de la bonne durabilité de l'adhérence entre le composite activé et le revêtement après vieillissement à l'eau.

### VI.2.2 La dose plasma dans le cas de l'air et de l'azote

L'objectif de notre approche par la dose plasma est d'utiliser un nombre limité de paramètres de procédé afin, d'une part, de pouvoir comparer les performances de plusieurs équipements différents, et d'autre part, de favoriser le développement industriel de ces procédés par la simplification des conditions opératoires à quelques paramètres clés. Après avoir introduit notre démarche de définition de l'équation de la dose plasma pour notre équipement UL-SCAN (cf. chapitre V), les résultats d'adhérence ont montré qu'il était possible de comparer plusieurs configurations d'activation au travers de la dose plasma (cf. Figure VI-5). Nous nous proposons d'aller plus loin dans les discussions en nous intéressant au taux de recouvrement selon le gaz utilisé. Cette notion, propre aux procédés plasmas en configuration indirecte comme les torches, peut donner des pistes d'interprétations supplémentaires concernant les variations d'adhérence après vieillissement.

Il est particulièrement intéressant de comparer les valeurs des taux de recouvrement sous plasma d'air avec ceux obtenus sous plasma d'azote. Pour rappel, le taux de recouvrement s'exprime par le quotient de la longueur activée  $L_{act}$  sur le paramètre  $pas$ . Ainsi, dans les figures qui suivent, l'évolution de la largeur activée suite à l'augmentation de la puissance ou de la vitesse de déplacement de la buse nous permet d'étudier la relation entre le taux de recouvrement et les valeurs de forces obtenues lors des essais de flexion trois points. Nous précisons qu'il s'agit des cas où les substrats sont activés puis vieillis à l'eau.

Dans le cas des traitements sous air, nous observons que pour des taux de recouvrement inférieurs ou égaux à  $1 \pm 0,3$ , les valeurs d'adhérence sont parmi les plus importantes, supérieures à 250 N (carrés noirs pleins sur la Figure VI-8). Lorsque le recouvrement entre chaque passage augmente au-delà de 2, ce qui signifie que la surface subit au minimum deux activations, les forces mesurées semblent diminuer jusqu'à atteindre la valeur de la référence non traitée, soit 168 N. Ces observations confortent nos hypothèses sur la présence d'un effet thermique local nuisible pour l'extrême surface de la matrice PEEK lorsque le nombre de passage de la buse est important dans des délais ne permettant pas à la surface de revenir à sa température nominale. Nous remarquons d'ailleurs que le point de forme triangulaire, aligné sur un taux de recouvrement presque égal à 1, coïncide avec une valeur d'adhérence plutôt faible, environ 180 N. Ce point correspond en réalité à une configuration d'activation à faible vitesse de déplacement de la buse, 150 mm/s, comparativement aux autres points qui ont été activés à 300 mm/s. Cela confirme l'apparition d'un effet thermique à la surface du composite dû à un temps d'interaction deux fois plus important avec

la post-décharge. La conséquence en est une diminution de l'adhérence entre le composite et le revêtement, bien que le taux de recouvrement soit adapté.

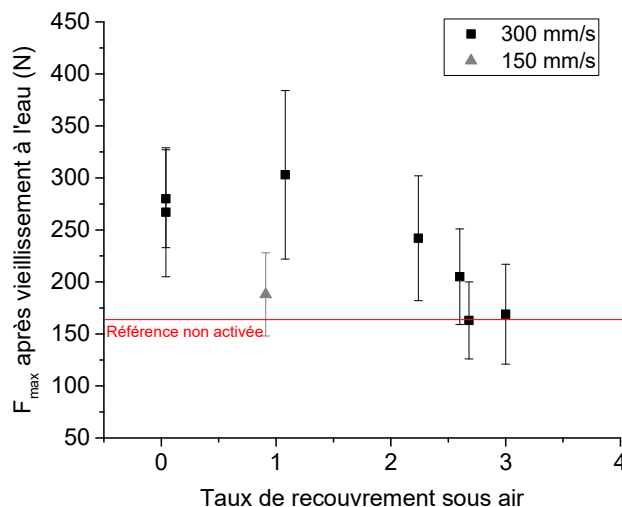


Figure VI-8 Classement des valeurs d'adhérence à l'interface composite/revêtement obtenues par flexion trois points par rapport au taux de recouvrement lors de l'activation (plasma d'air). Pour rappel, le pas est maintenu constant.

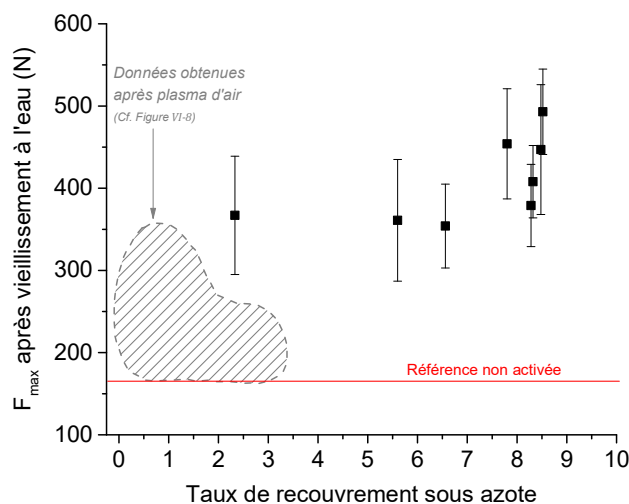


Figure VI-9 Classement des valeurs d'adhérence à l'interface composite/revêtement obtenues par flexion trois points par rapport au taux de recouvrement lors de l'activation (plasma d'azote). Les taux de recouvrement sous air ont été ajoutés au graphique dans la zone hachurée. Pour rappel, le pas est maintenu constant.

Par comparaison, dans le cas des échantillons activés par plasma d'azote, les taux de recouvrement sont bien plus importants, comme le montre la Figure VI-9. Excepté deux points qui se situent environ à 2 de taux de recouvrement, les autres données présentent des taux supérieurs à 5 et allant même jusqu'à 8,5. Cela signifie que la surface subit plusieurs activations consécutives à chaque passage de la post-décharge. Cependant, aucune détérioration n'est observée puisque les valeurs de forces associées augmentent avec le taux de recouvrement. Ces résultats appuient nos hypothèses faites au paragraphe IV.3.1.B. La texturation de surface, visible après plasma d'azote et de plus en plus marquée avec l'augmentation de la puissance, ne semble pas se définir comme une



couche de faible cohésion puisque sa présence n'altère pas l'adhésion à l'interface composite/revêtement.

En schématisant les surfaces d'interaction dans le cas de l'air et de l'azote, il est facile de se rendre compte des différences de recouvrement selon le gaz utilisé. Pour une dose identique de 80 J/cm<sup>2</sup> le taux de recouvrement sous air est de 3, tandis que sous azote il s'élève à 7,8. Les surfaces activées correspondantes sont représentées sur la Figure VI-10, en respectant les tailles relatives de chacune pour une juste comparaison. Le rayon de la surface activée par plasma d'azote étant bien supérieur à la valeur du pas, chaque point du substrat subit jusqu'à 8 passages successifs de la post-décharge. La dose plasma fournie par la torche est donc répartie sur une assez grande surface avec pour conséquence, un traitement plutôt doux et modéré pour le substrat. En revanche, sous plasma d'air, les surfaces activées étant bien plus petites, le nombre de passage en chaque point varie entre 2 et 3.

Dans le cas de l'air, contrairement à l'azote, toute l'énergie est localisée sur une petite surface, avec pour conséquence probable un plus grand nombre de rupture de chaînes polymères en extrême surface (résultats XPS et intensités des structures shake-up). Bien que les températures moyennes mesurées sur la Figure II-22 soient similaires entre l'air et l'azote, nous pouvons supposer que dans le cas de l'air, l'amplitude de variation des températures en extrême surface soit plus forte.

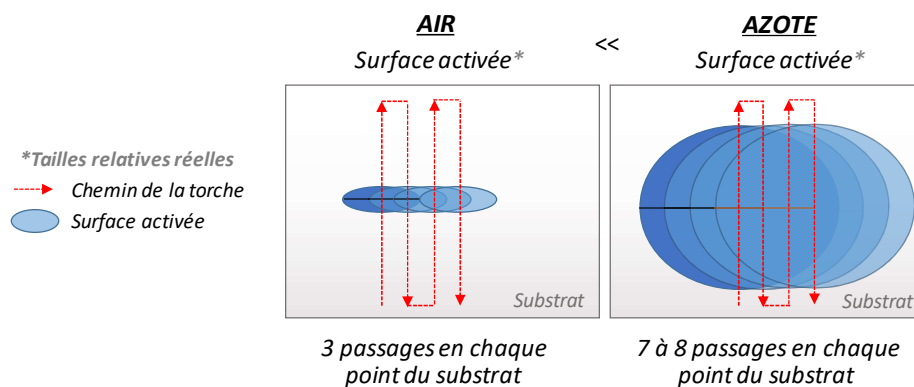


Figure VI-10 Comparaison des dimensions de la surface activée selon le gaz utilisé (tailles relatives réelles).

Cette analyse illustre également le potentiel d'optimisation de l'étape d'activation de surface dans le cas précis de l'utilisation de l'azote. Les surfaces activées mesurées étant de grandes dimensions, il est tout à fait envisageable de diminuer le temps total du cycle en augmentant par exemple le pas sélectionné entre chaque passage. Une validation par des essais complémentaires serait cependant nécessaire afin de s'assurer que l'homogénéité de l'activation sur toute la surface est conservée et que la nanorugosité propre à l'utilisation de l'azote reste présente.

### VI.2.3 Considérations industrielles

Dans une volonté de simplifier au quotidien l'utilisation de la dose plasma, nous proposons dans ce paragraphe des pistes de discussions supplémentaires pour une meilleure définition de la gamme industrielle du procédé.

Afin que l'opérateur final puisse moduler le degré de modification de ses surfaces en fonction de son besoin, l'intégration d'un nombre de passage dans le protocole peut être envisagée. Ce paramètre supplémentaire présente un double intérêt dans l'amélioration de la couverture de la surface par la torche lors d'une activation et dans le rapport puissance consommée/temps de cycle. Différents cas sont étudiés dans ce paragraphe.

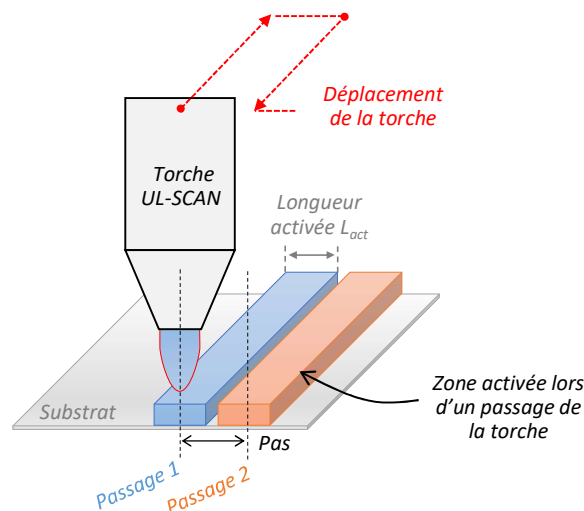


Figure VI-11 Représentation de la zone activée par une bande de largeur la longueur activée  $L_{act}$  afin de faciliter son étude lors de la variation du facteur de déplacement de la torche.

Nous avons schématisé sur la Figure VI-11 des bandes en relief représentant la zone activée à chaque passage de la torche. Elles possèdent une largeur équivalente à la longueur activée  $L_{act}$ . Pour rappel, lors d'une activation, si  $L_{act}$  est inférieure au pas sélectionné sur l'équipement, une zone du substrat n'est pas activée, comme représenté dans cette même figure. En utilisant cette représentation schématique, nous allons pouvoir suivre le degré de modification de la surface en fonction du nombre de passage. Différents cas sont évoqués sur la Figure VI-12, selon la valeur du taux de recouvrement.

Le cas n°1 représente une activation où la valeur du pas est supérieure à la longueur activée  $L_{act}$ . Le taux de recouvrement est ainsi inférieur à 1, traduisant des zones non traitées sur la surface. Cela peut mener à des défauts d'adhérence sur une pièce, conséquences directes d'une hétérogénéité dans les propriétés de la surface. En choisissant un pas identique à la longueur activée (cas n°2), on obtient un taux de recouvrement de 1, ce qui correspond à une couverture totale de la surface à traiter. Cependant, bien que ce dernier cas semble plus avantageux pour

l'homogénéisation de l'activation, il existe toujours un « effet de bord » à la jonction entre chaque passage de la torche. Pour pallier les risques, nous augmentons encore la valeur du pas afin d'obtenir un taux supérieur à 1. Deux cas se distinguent alors ; si le taux n'est pas un nombre entier (cas n°3), toutes les zones de la surface ne sont pas activées le même nombre de fois ; si le taux est un nombre entier (cas n°4), la couverture est identique en chaque point de la surface et les « effets de bord » sont évités.

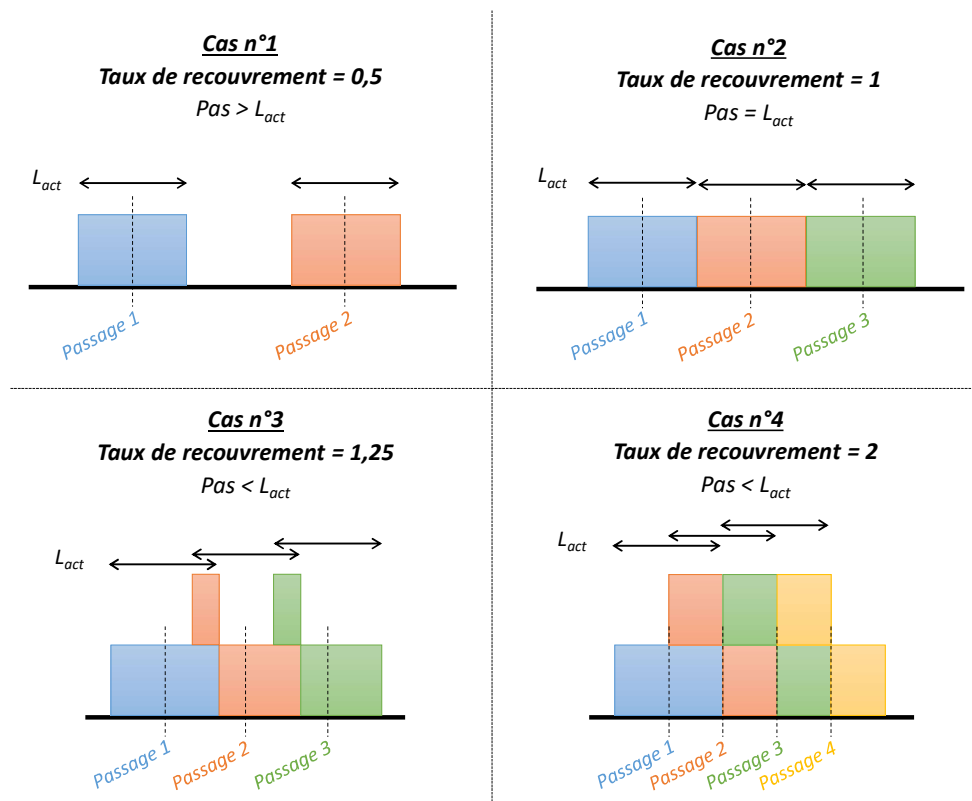


Figure VI-12 Etude de l'homogénéité du traitement durant un cycle d'activation en fonction du taux de recouvrement.

D'un point de vue de l'industrie, il est primordial de se placer dans des configurations qui évitent toute source potentielle d'erreur ou d'aléa, en lien ou non avec un mauvais recouvrement. En plus des raisons techniques, la volonté de garantir la qualité de l'activation amènent à considérer des taux de recouvrement entiers, supérieurs à 2. Il s'agit alors d'un bon compromis entre une homogénéisation suffisante de l'activation et une diminution du temps de cycle total.

Ce raisonnement, qui donne des perspectives d'optimisation d'une gamme industrielle d'activation de surface par plasma atmosphérique, n'a de sens que si l'ensemble des conditions opératoires sont prises en compte : le temps d'interaction qui est fonction de la vitesse et de la surface activée, ainsi que la puissance délivrée sur la surface qui est fonction du débit du gaz et de la fréquence. L'utilisation du paramètre « dose plasma » pour caractériser notre équipement UL-SCAN montre ainsi sa pertinence pour une meilleure compréhension des phénomènes d'activation par plasma.

### VI.3 SYNTHÈSE

Les résultats d'adhérence présentés dans ce chapitre, notamment par flexion trois points, ont permis d'appuyer les observations et les premières hypothèses faites à la suite des différentes caractérisations de la surface activée (chapitre IV). La préparation de surface par plasma à la pression atmosphérique avant application peinture a permis d'augmenter l'adhérence entre notre substrat composite PEEK et le revêtement, et ce de manière durable pour les besoins industriels.

L'approche par la dose plasma est une approche globale qui présente le potentiel de prendre en compte plusieurs paramètres opératoires. Dans le cas de notre équipement UL-SCAN, nous avons pu intégrer dans une seule grandeur la puissance consommée, le temps d'interaction entre la post-décharge et le substrat, mais aussi le taux de recouvrement lors de l'activation du substrat. Cela a abouti à une meilleure compréhension des mécanismes d'activation de surface du PEEK menant à une amélioration des phénomènes d'adhésion :

- Sous plasma d'air, il semblerait que l'activation soit localisée et donc très énergétique pour la surface. Les résultats issus du chapitre IV concernant les mesures de mouillabilité à l'eau et les analyses de la composition chimique d'extrême surface témoignent principalement de modifications chimiques et physico-chimiques après activation. Ces deux contributions pourraient expliquer les bonnes propriétés d'adhérence à l'état non vieilli, mais les très faibles modifications topographiques de surface associées à une possible dégradation des premières couches moléculaires de la matrice semblent être à l'origine d'une mauvaise adhésion après vieillissement à l'eau.
- L'utilisation de l'azote en tant que gaz plasmagène mène à des surfaces d'interaction avec le substrat beaucoup plus grandes que dans le cas de l'air, avec pour conséquence un recouvrement important de la surface activée mais une variation de température moindre. Les modifications de la topographie de surface décrites dans le chapitre IV (nanotexturation) couplées aux mesures de mouillabilité au diiodométhane (composante dispersive) soulignent la possibilité d'améliorer l'ancrage mécanique de la peinture dans les sinuosités du substrat. La combinaison des modifications physiques à celles d'origine chimiques ou physico-chimiques pourrait expliquer la conservation de l'adhérence après le vieillissement hydrique.

En poursuivant la méthodologie schématisée par la Figure V-6, ces deux derniers points nous permettent de compléter le lien entre l'adhérence d'un côté et l'activation et la dose plasma de l'autre (ajouté sur la Figure VI-13). En effet, la Figure VI-5 a montré qu'en augmentant la dose plasma, il était possible d'améliorer les phénomènes d'adhésion aux interfaces, à la condition de ne pas créer de variations de températures trop importantes en extrême surface (cas de l'air à fortes doses). De plus, en complément de la littérature sur laquelle nous nous sommes appuyés durant

cette étude, les modifications de surface engendrées par l'activation plasma ont mené à une amélioration de l'adhérence par une meilleure réactivité de surface et une surface d'ancrage accrue.

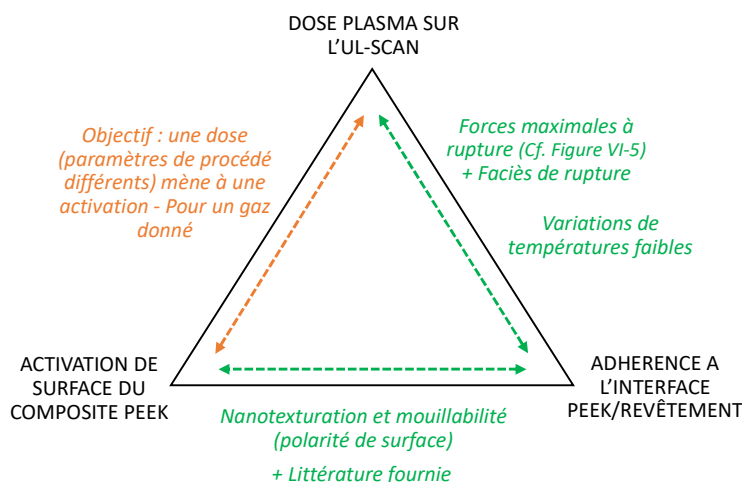


Figure VI-13 Triangle de validation de la dose plasma pour le cas de l'équipement UL-SCAN enrichi des résultats obtenus dans cette étude.

Cependant, les limites de notre travail se situent dans la mise en relation entre la dose plasma et l'activation de surface pour un gaz donné. En effet, la concrétisation de notre approche passe par l'obtention de résultats similaires en termes de modifications de surface (branche *activation* du triangle) pour une même valeur de dose. L'intérêt étant que celle-ci soit obtenue indépendamment des paramètres opératoires sélectionnés (effet de la vitesse, du pas et de la puissance dans notre cas). Cette troisième et dernière étape, qui n'a pas été menée dans le cadre de cette étude pour des questions de temps, pourra se justifier par les résultats prometteurs des deux premières étapes. Des travaux sont actuellement en cours à l'IRT Saint-Exupéry sur ce point.

Nous rappelons également que les conclusions issues de ces calculs et de ces caractérisations n'ont de sens que pour notre équipement UL-SCAN et nos substrats d'étude. Mais la philosophie a été pensée pour être transposable à d'autres équipements de type torches froides. L'utilisation de la dose plasma comme paramètre prépondérant donne des perspectives d'amélioration d'une potentielle gamme industrielle d'activation de surface, et ce, en réponse à des problématiques actuelles existantes (gain de cycle, diminution de la consommation énergétique). Par exemple, afin de pallier les possibles dégradations de l'extrême surface de la matrice PEEK (cf. première puce de cette synthèse) lors d'un traitement sous air, il paraît envisageable d'effectuer des activations à plus faibles doses unitaires (pour diminuer l'échauffement local) et en plusieurs passages. D'une autre manière, l'augmentation du paramètre *pas* lors d'un traitement sous azote permettrait de diminuer le temps de cycle total si on garantit un recouvrement optimal de la surface et la création d'une nanotexturation. Sur ce dernier point, une étude complémentaire aurait le potentiel de justifier ou non la suppression d'étapes intermédiaires (telle que l'application des promoteurs d'adhérence par exemple) suivant les gains industriels qui en découleraient.

---

## **CONCLUSION GENERALE**

---

---





## CONCLUSION GENERALE

Ce travail a porté sur l'étude des mécanismes d'interaction entre un plasma froid à la pression atmosphérique et des surfaces industrielles composites à matrice PEEK. Dans la gamme actuellement déployée dans l'aéronautique, l'obtention d'une surface propre et favorable à l'application d'un revêtement passe par des étapes de dégraissage, ponçage ou dérochage. Celles-ci présentent des inconvénients majeurs puisque les liquides de nettoyage utilisés peuvent contenir des solvants toxiques et que les poussières générées après ponçage peuvent être dangereuses pour les voies respiratoires. De plus, du fait de leur mise en œuvre manuelle, leur reproductibilité ne peut pas être maîtrisée. En ce sens, la préparation de surface par plasma atmosphérique à l'aide d'un moyen robotisé (donc plus fiable et plus robuste) présente un potentiel non négligeable dans le remplacement de la phase de ponçage et de dégraissage post-ponçage (cf. Introduction).

Cette étude a donc été menée dans le cadre d'un besoin industriel clair et défini, qui nous a amené à considérer l'équipement plasma UL-SCAN de la société AcXys Technologie.

Il s'agit d'une configuration de plasma en post-décharge, c'est-à-dire que ce dernier est généré à partir d'un arc électrique, soufflé sur la surface au travers d'une buse. Cette configuration est plus communément rencontrée dans les procédés de plasmas thermiques pour la découpe/soudure de métaux par exemple. L'étude du plasma et de la post-décharge par des analyses électriques et optiques (OES, imageries) a montré que nous étions en présence d'un arc froid dont les caractéristiques étaient similaires à celles des arcs soufflés ou entravés. Compte tenu des valeurs de courants et de tensions, nous pouvons penser que ce dernier n'atteint pas l'équilibre thermodynamique local entre les électrodes, ce qui le différencie des plasmas thermiques. De plus, les mesures de températures de surface pendant l'interaction avec la post-décharge ont révélé que l'on se situait en dessous de la valeur de température de transition vitreuse  $T_g$  de la matrice polymère PEEK. Par conséquent, l'équipement UL-SCAN est favorable à l'activation de matériaux polymères thermosensibles. Ceci est d'autant plus vrai que de nombreux paramètres opératoires permettent à l'opérateur d'adapter le traitement à la sensibilité thermique du substrat.

Les objectifs de ce travail étaient d'abord d'identifier les mécanismes d'activation engendrés lors d'un traitement en fonction des paramètres opératoires (puissance et distance principalement) mais aussi du gaz de traitement (air ou azote). La démarche adoptée a consisté en une caractérisation fine de l'extrême surface avant et après activation plasma pour comparer l'évolution des propriétés hydrophiles, de la composition chimique et de la topographie à l'échelle nanométrique.

Les résultats ont montré qu'une activation par plasma d'air permettait d'augmenter considérablement la polarité de surface et donc ses propriétés hydrophiles au travers du greffage

de fonctions oxygénées principalement. Les analyses XPS ont également laissé entrevoir une possible dégradation des premières couches moléculaires de la matrice PEEK, mais qui n'impacte pas les propriétés volumiques à plus grande échelle. En revanche, dans le cas d'un traitement sous azote, alors que les modifications chimiques sont très similaires à celles obtenues sous air, les profils de surface caractérisés par AFM font apparaître une texturation de surface bien particulière. Celle-ci est d'ailleurs de plus en plus marquée avec l'augmentation de la puissance ou la diminution de la distance, mais tend à disparaître dans les cas opposés. Notons qu'aucune dégradation de surface n'est détectée avec ce gaz plasmagène.

Des relations ont été établies entre ces précédents résultats et les analyses optiques par OES effectuées au chapitre III. Au vu des modifications de surfaces plutôt similaires entre l'air et l'azote et des spectres OES convergeant vers un continuum d'émission, un traitement sous azote dans les cas de fortes distances équivaut en pratique aux performances d'un traitement sous air. Les phénomènes hydrodynamiques inhérents à l'utilisation d'une configuration de jet de plasma, qui plus est en régime turbulent, appuient l'hypothèse d'incorporation de l'air ambiant (et donc d'oxygène) dans la post-décharge d'azote. Cela a également été montré lors de l'analyse des spectres XPS après activation.

L'étude des modifications de surface a permis de mettre en évidence que le procédé d'activation de surface par plasma avait le potentiel de préparer des substrats composites à matrice polymère en vue d'une application d'un revêtement ou d'une colle. Ceci est valable dans la configuration industrielle de notre étude. Les phénomènes identifiés et reconnus dans la littérature pour améliorer la réactivité d'une surface ont bien été amplifiés après traitement (augmentation de la surface spécifique et de la polarité de surface, création de sites réactionnels basiques).

Cependant, face à la diversité croissante des équipements plasma à la pression atmosphérique, l'orientation vers une solution ou une autre en réponse à des problématiques industrielles peut s'avérer compliquée en raison des nombreux paramètres accessibles. Pour répondre à cette problématique, nous avons souhaité proposer une démarche de simplification opérationnelle de l'utilisation du procédé UL-SCAN dans un contexte industriel. Nous nous sommes ainsi inspirés de la dose plasma utilisée, entre autres, dans les procédés de type Corona. Nous l'avons transposée à notre équipement UL-SCAN pour aboutir à une équation qui dépend de l'énergie fournie par l'alimentation électrique et du temps d'interaction entre la post-décharge et le substrat. La méthodologie a consisté à étudier et comprendre les spécificités de notre configuration de post-décharge telles que la variation de la surface d'interaction et la fonction de recouvrement, phénomènes qui n'apparaissent pas dans les procédés Corona.

L'équation définie pour le cas de l'UL-SCAN nous a servi dans l'étude des variations d'adhérence suite à une activation plasma. Dans un premier temps, nous avons utilisé une technique qualitative,

largement répandue dans l'industrie, le quadrillage à la griffe. Afin de mieux discriminer les configurations d'activation, nous nous sommes ensuite orientés vers une technique quantitative, plus favorable à la compréhension des phénomènes aux interfaces, la flexion trois points avec raidisseur. Cette technique de caractérisation de l'adhérence est beaucoup plus riche, sous réserve que l'on maîtrise les conditions de préparation des échantillons puis d'essais. Elle offre un potentiel important dans les cycles de maturation (échelles TRL) d'une solution d'assemblage (composite/revêtement organique) et peut également avoir du sens en Recherche et Développement. La concordance des résultats issus des deux techniques nous a permis d'appuyer les conclusions suite aux caractérisations de surface du chapitre IV. Dans le cas d'une activation par plasma d'air ou plasma d'azote, la tenue de l'interface composite PEEK/revêtement se trouve améliorée puisque nous obtenons des forces maximales à rupture supérieures à 470 N et des ruptures cohésives dans le composite. Les modifications de surface induites lors d'un traitement favorisent les phénomènes d'adhésion avec le revêtement polyuréthane appliqué.

Après vieillissement à l'eau durant 7 jours des systèmes composites revêtus (méthode conventionnelle dans l'industrie), l'évolution de l'adhérence est différente selon le gaz utilisé. Dans le cas de l'azote, et pour la gamme de valeurs de dose utilisée dans notre étude, des forces à rupture importantes sont maintenues, associées à des amorces de type cohésives principalement (amorces adhésives pour des doses plasma inférieures à  $75 \text{ J/cm}^2$ ). L'amélioration de l'adhérence peut principalement être attribuée à la présence d'une nanorugosité favorable à l'ancrage physique du revêtement dans les aspérités du substrat. Les substrats activés sous air présentent une faible durabilité avec le revêtement, caractérisée par des amorces adhésives et des valeurs de forces maximales à rupture proches d'un échantillon non activé. L'absence de modifications majeures de rugosité après notre traitement sous air, associée à un début de dégradation du motif monomère en extrême surface peuvent être des explications possibles de cette perte d'adhérence.

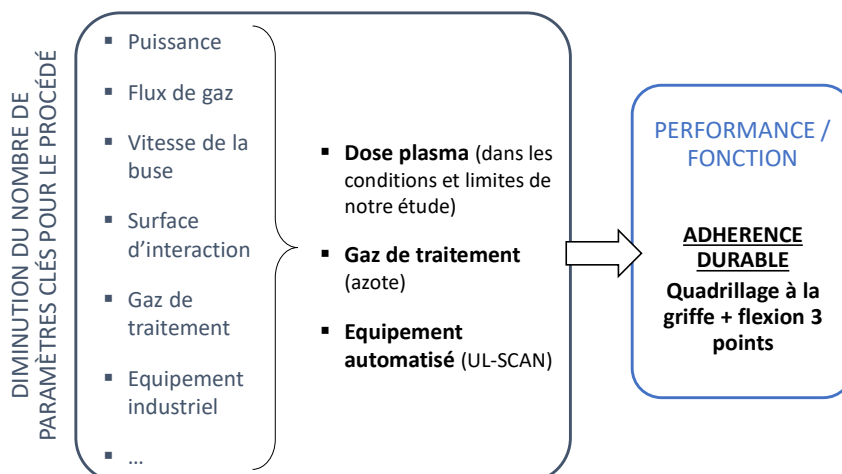
Lors d'un traitement par plasma de post-décharge, comme c'est le cas de l'UL-SCAN, la torche se déplace au-dessus du substrat via des axes linéaires robotisés. De plus, le volume de la post-décharge n'étant pas perceptible par simple observation, l'apparition d'un recouvrement entre chaque passage est obligatoire selon les paramètres opératoires (puissance électrique, distance buse/substrat, etc.). Son étude s'est faite au travers de la mesure de la surface activée pour chaque configuration testée. Cela a permis là encore de dégager deux phénomènes, propres au gaz de traitement. Lors de l'utilisation de l'air, les surfaces d'interaction entre la post-décharge et le substrat sont relativement réduites, quelle que soit la puissance. L'énergie fournie par la torche est donc très localisée, induisant des variations de température importantes en extrême surface d'un point à un autre du substrat. Cela n'a pas été relevé dans le cas d'un traitement par plasma d'azote, où les surfaces d'interaction sont beaucoup plus grandes. L'activation est alors plus « douce » pour

la surface puisque répartie sur une plus grande surface. Malgré le recouvrement qui est, de fait, important, les variations de températures ne sont pas suffisantes pour casser les chaînes des cycles aromatiques de la matrice PEEK. Le choix du gaz de traitement pour l'activation plasma présente alors un potentiel non négligeable dans l'amélioration de l'adhérence et de sa durabilité dans le temps.

L'approche par la dose plasma a montré son intérêt pour l'étude des interactions plasma/surface dans notre cas d'étude. Cependant, il s'agit là d'une première étape vers la définition d'une dose plasma représentative du procédé complet et de l'ensemble de ses paramètres. En effet, en première approche, nous avons fixé la distance entre la buse et le substrat et nous avons défini une méthodologie de mesure de la surface activée. Cette dernière doit encore être améliorée de manière à correspondre aux conditions requises pour un procédé industriel.

De plus, des prochaines études complémentaires pourront servir à démontrer le lien de dépendance entre la dose plasma et l'activation de surface, chose qui n'a pas été faite dans ce travail de thèse. Afin de valider notre équation de la dose plasma, il est important de vérifier que, pour des configurations d'activation à iso-doses, nous obtenons une activation de surface identique en termes de chimie et/ou de morphologie de surface. L'obtention de ces valeurs de doses devra se faire indépendamment des paramètres procédés sélectionnés, à savoir la puissance, le pas ou encore la vitesse de déplacement de la torche. Concernant ce dernier point, nous renvoyons le lecteur à la Figure VI-13.

En considérant des aspects industriels, cette étude a permis de diminuer le nombre de paramètres procédé clés à trois : la dose plasma dans la gamme de valeurs utilisée dans cette étude, le gaz de traitement et le moyen UL-SCAN d'AcXys Technologies (figure ci-dessous). Ainsi, une adhérence durable du système composite PEEK/revêtement polyuréthane a été relevée. A terme, cette approche pourrait donner des possibilités d'optimisation des performances en regard d'exigences industrielles, telles que la durée de cycle (par l'augmentation des valeurs de vitesse ou de pas) ou encore la consommation d'énergie (par la diminution de la puissance consommée).



## **ANNEXES**

---

---



## ANNEXES

### 1. Procédure de nettoyage représentative des conditions industrielles (issu du document IRT IL-M-003-V1).

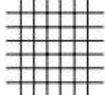
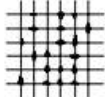
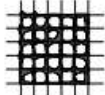
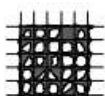
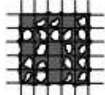
#### Réactifs et produits

- Chiffon blanc non pelucheux sec (utilisation des chiffons approvisionnés par le laboratoire LAPLACE) ;
- Gants en vinyle ou nitrile (références autorisées *Solvex Premium, Conform+, Touch N Puff*). Fournisseur : *France Sécurité* ;
- Diestone DLS sous forme de lingettes non pelucheuses déjà imbibées de solvant (Frs SOCOMORE), à utiliser par chiffonnage de la surface ;
- Papier d'aluminium (rouleau d'emballage alimentaire).

#### Procédure

- a. S'installer sous la hotte de la salle chimie pour éviter de respirer les vapeurs des solvants ;
- b. Utiliser une lingette DLS déjà imbibées ;
- c. Frotter la surface de l'échantillon en décrivant un geste circulaire, couvrir la totalité de la surface de l'échantillon. Répéter cette étape jusqu'à ce que la lingette blanche ne présente visuellement plus de traces de contaminants ou de poussières ;
- d. Jeter les chiffons usés dans la poubelle réservée aux produits contaminés ;
- e. → *Les étapes b à d sont à effectuer 3 fois pour éviter toutes traces de contaminants de surface qui fausserait les résultats des analyses.*
- f. Laisser évaporer le solvant à l'air libre pendant au minimum 45s. La surface du substrat ne doit pas présenter visuellement de morceaux de fibres ou de poussières et doit être exempte de toutes traces de dégraissant qui ne se serait pas évaporé.
- g. L'échantillon nettoyé devra être emballé et stocké dans du papier aluminium pour éviter une recontamination avec l'air au maximum 4 heures avant activation par plasma. Si ce délai est dépassé, un second nettoyage est nécessaire afin d'assurer une propreté de la surface suffisante.

**2. Tableau de correspondance des grades d'adhérence en fonction de l'apparence de la zone quadrillée (issu de la norme NF EN ISO 2409:2013).**

Classification	Description	Appearance of surface of cross-cut area from which flaking has occurred <sup>a</sup> (Example for six parallel cuts)
0	The edges of the cuts are completely smooth; none of the squares of the lattice is detached.	
1	Detachment of small flakes of the coating at the intersections of the cuts. A cross-cut area not greater than 5 % is affected.	
2	The coating has flaked along the edges and/or at the intersections of the cuts. A cross-cut area greater than 5 %, but not greater than 15 %, is affected.	
3	The coating has flaked along the edges of the cuts partly or wholly in large ribbons, and/or it has flaked partly or wholly on different parts of the squares. A cross-cut area greater than 15 %, but not greater than 35 %, is affected.	
4	The coating has flaked along the edges of the cuts in large ribbons and/or some squares have detached partly or wholly. A cross-cut area greater than 35 %, but not greater than 65 %, is affected.	
5	Any degree of flaking that cannot even be classified by classification 4.	—

<sup>a</sup> The figures are examples for a cross-cut within each step of the classification. The percentages stated are based on the visual impression given by the pictures and the same percentages will not necessarily be reproduced with digital imaging.



## **REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

---

---



---

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] "NF A91-01 Revêtements métalliques et traitements de surface des métaux – Terminologie – Classification – Symbolisation," Collection AFNOR, 1984.
- [2] J. Cognard, *Sciences et Technologie du Collage*. Lausanne: Presses polytechniques et universitaires romandes, 2000.
- [3] E. Bergmann, "Dépôts sous vide par procédés plasma - Principes," *Tech. l'ingénieur*, 2014.
- [4] N. M. Zain, S. H. Ahmad, and E. S. Ali, "Effect of surface treatments on the durability of green polyurethane adhesive bonded aluminium alloy," *Int. J. Adhes. Adhes.*, vol. 55, pp. 43–55, 2014.
- [5] R.-S. Yu and D.-H. Hu, "Formation and characterization of p-type semiconductor CuCrO<sub>2</sub> thin films prepared by a sol-gel method," *Ceram. Int.*, vol. 41, pp. 9383–9391, 2015.
- [6] F. Fanelli and F. Fracassi, "Atmospheric pressure non-equilibrium plasma jet technology: general features, specificities and applications in surface processing of materials," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 322, pp. 174–201, 2017.
- [7] R. Foerch, *et al.*, "Nitrogen plasma treatment of polyethylene and polystyrene in a remote plasma reactor," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 40, pp. 1903–1915, 1990.
- [8] D. Ta, *et al.*, "Nanosecond laser textured superhydrophobic metallic surfaces and their chemical sensing applications," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 357, pp. 248–254, 2015.
- [9] A. Kietzig, *et al.*, "Laser-Patterned Super- Hydrophobic Pure Metallic Substrates: Cassie to Wenzel Wetting Transitions," *J. Adhes. Sci. Technol.*, vol. 25:20, pp. 2789–2809, 2011.
- [10] I. Sutherland, *et al.*, "Modification of polypropylene surfaces by flame treatment," *Surf. Interface Anal.*, vol. 17, pp. 507–510, 1991.
- [11] V. Belaud, "Structuration de surfaces au moyen d'un traitement laser femtoseconde : applications à la fonctionnalisation de surface du polypropylène en vue de sa métallisation," Thèse de doctorat de l'université de Lyon, 2014.
- [12] E. Darque-Ceretti and E. Felder, *Adhésion et adhérence*. CNRS Editions: Paris, 2003.
- [13] G. Lafoy, "Etude bibliographique : préparation de surface avant collage par laser," Projet ALPhANOV, 2016.
- [14] M. Tatoulian, F. Arefi-khonsari, and J. Amouroux, "Préparation des surfaces plastiques par plasma," in *Manuel des Peintures et Vernis, des concepts à l'application*, A. Revillon and P.-C. Lacaze, Eds. Hermann, 2005, pp. 431–457.
- [15] NAE, "Etat de l'art sur les traitements plasma pour l'amélioration de l'adhésion," 2016.
- [16] G. Beranger and H. Mazille, "Approche scientifique des surfaces et de leurs traitements. Introduction," *Tech. l'ingénieur*, 2005.
- [17] T. Young, "An Essay on the Cohesion of Fluids," *Philos. Trans.*, vol. 95, no. January, pp. 65–87, 1805.
- [18] F. M. Fowkes, "Determination of interfacial tensions, contact angles, and dispersion forces in surfaces by assuming additivity of intermolecular interactions in surfaces," *J. Phys. Chem.*, vol. 66, p. 382, 1962.
- [19] F. Fowkes, D. McCarthy, and M. Mostafa, "Contact angles and the equilibrium spreading pressures of liquids on hydrophobic solids," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 78, no. 1, pp. 200–206, 1980.
- [20] D. K. Owens and R. C. Wendt, "Estimation of the surface free energy of polymers," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 13, no. 8, pp. 1741–1747, 1969.

- [21] C. J. Van Oss, M. K. Chaudhury, and R. J. Good, "Interfacial Lifshitz-van der Waals and polar interactions in macroscopic systems," *Chem. Rev.*, vol. 88, no. 6, pp. 927–941, 1988.
- [22] G. N. Lewis, *Valence and the structure of atoms and molecules*, The Chemist. New York, 1923.
- [23] M. Bouteau, "Propriétés de mouillage de surfaces chimiquement hétérogènes," Thèse de doctorat de l'université de Cergy-Pontoise, 2007.
- [24] R. Wenzel, "Resistance of solid surfaces to wetting by water," *Ind. Eng Chem*, vol. 28, pp. 988–994, 1936.
- [25] A. Cassie and S. Baxter, ".,," *Trans. Faraday Soc.*, vol. 40, p. 546, 1944.
- [26] Y. Yuan and T. R. Lee, "Contact Angle and Wetting properties," in *Surface Science Techniques*, vol. 51, Springer Berlin Heidelberg, 2013.
- [27] K. Grundke, *et al.*, "Experimental studies of contact angle hysteresis phenomena on polymer surfaces - Toward the understanding and control of wettability for different applications," *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 222, pp. 350–376, 2015.
- [28] "Peintures et vernis - Evaluation de l'adhérence ou de la cohésion. Méthode par flexion trois points," AFNOR NF T 30-010, 1992.
- [29] A. Backelandt, "Etude des mécanismes d'adhésion à l'interface résine/ciment en vue de la réparation des ouvrages de génie civil," Thèse de doctorat de l'INSA de Lyon, 2005.
- [30] M. Aufray, "Caractérisation physico-chimique des interphases époxyde-amine / oxyde ou hydroxyde métallique, et de leurs constituants," Thèse de doctorat de l'INSA de Lyon, 2005.
- [31] V. Deryagin and Y. Toprov, "Role of the molecular and electrostatic forces in the adhesion of polymers," *Physico-chemical aspect of polymer surface*, K.L. Mittal Editors. Plenum press: New-York, pp. 605–626, 1983.
- [32] J. Mac Bain and D. Hopkins, "On adhesives and adhesive action," *J. Phys. Chem.*, vol. 29, no. 2, pp. 188–204, 1926.
- [33] S. Voyutskii, ".,," *Autoadhesion and adhesion of high polymers. Collection Wiley and Sons*, New-York, 1963.
- [34] J. Bikerman, ".,," *The sciences of adhesives joints, 2nd edition*, New-York, 1968.
- [35] S. Buchan and W. Rae, "Chemical nature of the rubber to glass bond," *Trans. Inst. Rubb. Ind.*, vol. 20, pp. 205–216, 1946.
- [36] H. Schonhorn and L. Sharpe, "Thermodynamic adhesion," *Chem. Eng. News*, vol. 41, no. 15, pp. 67–88, 1963.
- [37] M. Coulaud, "Rôle des interfaces et interphases dans les assemblages collés," Thèse de doctorat de l'INSA Lyon, 2007.
- [38] J. Briant, *Phénomènes d'interface, agents de surface. Principes et modes d'action*, Ed. Techip. Publications de l'institut français du pétrole ec., 1989.
- [39] I. Langmuir, "Oscillations in ionized gases," *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, vol. 14, no. 8, pp. 627–637, 1928.
- [40] L. Bárdos and H. Baránková, "Cold atmospheric plasma: Sources, processes, and applications," *Thin Solid Films*, vol. 518, no. 23, pp. 6705–6713, 2010.
- [41] A. Tilmatine, *Chapitre 2 : Phénomènes d'ionisation dans les gaz.* .
- [42] J.-L. Delcroix and A. Bers, *Physique des plasmas, volume 1*. 1994.
- [43] A. Pointu, J. Perrin, and J. Jolly, "Plasmas froids de décharge - Applications et diagnostic," in *Techniques de l'ingénieur*, D2835, 1997.
- [44] H. Rauscher, M. Perucca, and G. Buyle, *Plasma technology for Hyperfunctional Surfaces*, Wiley VCH. 2010.

- [45] P. Fauchais, "Gaz ionisés et plasmas," in *Techniques de l'ingénieur*, Editions T., 2000.
- [46] U. Kogelschatz, "Dielectric-barrier Discharges : Their History , Discharge Physics , and Industrial Applications," *Plasma Chem. Plasma Process.*, vol. 23, no. 1, pp. 1–46, 2003.
- [47] F. Paschen, "Sur la différence de potentiel nécessaire à la formation d'arc électrique dans de l'air, de l'hydrogène et du gaz carbonique sous différentes pressions," *Ann. Phys. (Paris)*, vol. 37, pp. 69–96, 1889.
- [48] M. Aguet and M. Ianoz, *Traité d'électricité. Haute tension. Volume XXII*, Dunod. Lausanne: Presses polytechniques et universitaires romandes, 2001.
- [49] R. M. Thurston, J. D. Clay, and M. D. Schulte, "Effect of Atmospheric Plasma Treatment On Polymer Surface Energy and Adhesion," *J. Plast. Film Sheeting*, vol. 23, no. 1, pp. 63–78, 2007.
- [50] R. H. Hansen, *et al.*, "Effect of atomic oxygen on polymers," *J. Polym. Sci. Part A*, vol. 3, no. 6, pp. 2205–2214, Jun. 1965.
- [51] H. Schonhorn and R. Hansen, "H., J. Appl. Polym. Sci. 11 (1967) 1461," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 11, p. 1461, 1967.
- [52] C. Sarra-bournet, "Fonctionnalisation de surface de polymères par plasma à la pression atmosphérique. Animation de surface et dépôt de couches minces par un procédé de décharge par barrière diélectrique," Thèse de doctorat de l'université de Toulouse, 2009.
- [53] K. H. Becker, *et al.*, *Non-equilibrium air plasmas at atmospheric pressure. Series in Plasma Physics*. London, England: IOP Publishing, 2005.
- [54] H. Luo, *et al.*, "Air DBD plasma treatment on three-dimensional braided carbon fiber-reinforced PEEK composites for enhancement of in vitro bioactivity," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 242, pp. 1–7, 2014.
- [55] S. Zhang, *et al.*, "Autohesion of plasma treated semi-crystalline PEEK: Comparative study of argon, nitrogen and oxygen treatments," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 374, pp. 88–95, 2011.
- [56] S. Guimond and M. R. Wertheimer, "Surface degradation and hydrophobic recovery of polyolefins treated by air Corona and nitrogen atmospheric pressure glow discharge," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 94, pp. 1291–1303, 2004.
- [57] A. Sarani, *et al.*, "Surface modification of PTFE using an atmospheric pressure plasma jet in argon and argon+CO<sub>2</sub>," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 206, no. 8–9, pp. 2226–2232, Jan. 2012.
- [58] N. De Geyter, *et al.*, "Treatment of polymer films with a dielectric barrier discharge in air, helium and argon at medium pressure," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 201, no. 16–17, pp. 7066–7075, 2007.
- [59] A. Van Deynse, *et al.*, "Surface activation of polyethylene with an argon atmospheric pressure plasma jet: Influence of applied power and flow rate," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 328, pp. 269–278, 2015.
- [60] F. Massines, *et al.*, "Experimental and theoretical study of a glow discharge at atmospheric pressure controlled by dielectric barrier," *J. Appl. Phys.*, vol. 83, no. 6, p. 2950, 1998.
- [61] M. R. Sanchis, *et al.*, "Characterization of the surface changes and the aging effects of low-pressure nitrogen plasma treatment in a polyurethane film," *Polym. Test.*, vol. 27, pp. 75–83, 2008.
- [62] N. Encinas, *et al.*, "Extreme durability of wettability changes on polyolefin surfaces by atmospheric pressure plasma torch," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 205, pp. 396–402, 2010.
- [63] R. Morent, *et al.*, "Study of the ageing behaviour of polymer films treated with a dielectric barrier discharge in air, helium and argon at medium pressure," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 201, pp. 7847–7854, 2007.
- [64] F. Arefi-Khonsari, *et al.*, in: *Plasma processing of polymers*. The Netherlands: Kluwer Academics, 1997.
- [65] C. Borcia, I. Punga, and G. Borcia, "Post-treatment stability of aromatic polymers modified by helium atmospheric-

- pressure plasma," in *Conference Proceedings of the 22nd International Symposium on Plasma Chemistry. Antwerp, BELGIUM, 2015*, pp. 1–5.
- [66] N.-Y. Cui, *et al.*, "Surface oxidation of a Melinex 800 PET polymer material modified by an atmospheric dielectric barrier discharge studied using X-ray photoelectron spectroscopy and contact angle measurement," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 253, no. 8, pp. 3865–3871, 2007.
- [67] A. Jordá-Vilaplana, *et al.*, "Surface modification of polylactic acid (PLA) by air atmospheric plasma treatment," *Eur. Polym. J.*, vol. 58, pp. 23–33, 2014.
- [68] M. Tatoulian, *et al.*, "Role of helium plasma pretreatment in the stability of the wettability, adhesion, and mechanical properties of ammonia plasma-treated polymers. Application to the Al-polypropylene system," *J. Adhes. Sci. Technol.*, vol. 9, no. 7, pp. 923–934, 1995.
- [69] L. J. Gerenser, "XPS studies of in situ plasma-modified polymer surfaces," *J. Adhes. Sci. Technol.*, vol. 7, no. 10, pp. 1019–1040, 1993.
- [70] M. Strobel, *et al.*, "A comparison of gas-phase methods of modifying polymer surfaces," *J. Adhes. Sci. Technol.*, vol. 9, no. 3, pp. 365–383, 1995.
- [71] B. Eliasson and U. Kogelschatz, "Nonequilibrium Volume Plasma Chemical Processing," *IEEE Trans. Plasma Sci.*, vol. 19, no. 6, pp. 1063–1077, 1991.
- [72] R. Dorai and M. J. Kushner, "A model for plasma modification of polypropylene using atmospheric pressure discharges," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 36, pp. 666–685, 2003.
- [73] E. H. W. M. Smulders, B. E. J. M. Van Heesch, and S. S. V. B. Van Paasen, "Pulsed power Corona discharges for air pollution control," *IEEE Trans. Plasma Sci.*, vol. 26, no. 5, pp. 1476–1484, 1998.
- [74] T. Lampe, S. Eisenberg, and E. Rodriguez Cabeo, "Plasma surface engineering in the automotive industry — trends and future perspectives," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 174–175, pp. 1–7, 2003.
- [75] Z. Liu, *et al.*, "Atmospheric air plasma treated PBO fibers: Wettability, adhesion and aging behaviors," *Vacuum*, vol. 92, pp. 13–19, 2013.
- [76] C. Tendero, "Torche plasma micro-onde à la pression atmosphérique : application au traitement de surfaces métalliques," Thèse de doctorat de l'université de Limoges, 2005.
- [77] L. Podgorski, B. Chevet, and L. Onic, "Modification of wood wettability by plasma and Corona treatments," *Int. J. Adhes. Adhes.*, vol. 20, pp. 103–111, 2000.
- [78] M. D. Romero-Sánchez, M. Mercedes Pastor-Blas, and J. M. Martín-Martínez, "Treatment of a styrene-butadiene-styrene rubber with Corona discharge to improve the adhesion to polyurethane adhesive," *Int. J. Adhes. Adhes.*, vol. 23, pp. 49–57, 2003.
- [79] VETAPHONE, "Corona and plasma for coating," 2016. [Online]. Available: <http://www.vetaphone.com/products/coating/>. [Accessed: 01-Sep-2017].
- [80] Systèmes et Technologies de Traitement de Surface, "Corona type Céramique." [Online]. Available: <http://www.stts-surface.fr/solution-technique-le-traitement-de-surface/Corona/type-ceramique>. [Accessed: 01-Sep-2017].
- [81] P. Fauchais, "Plasmas thermiques : aspects fondamentaux," *Tech. l'ingénieur*, 2005.
- [82] AcXys Technologies, "UL - SCAN EQUIPEMENT CLE EN MAIN," 2017. [Online]. Available: <https://www.acxys.com/fr/products/turnkey-equipments/ul-scan.html>. [Accessed: 01-Sep-2017].

- [83] Diener Electronics, "Système plasma atmosphérique (Plasmabeam)," 2009. [Online]. Available: <http://www.plasmabeam.de/50-2-plasmabeam.html>. [Accessed: 01-Sep-2017].
- [84] P. Förnsel, *et al.*, "Methode and device for plasma coating surfaces," 2004.
- [85] I. A. Melamies, "PRÉPARATION DE SURFACE: Plasma-Openair, une brillante prestation. Les dossiers de l'automobile," *Organo Galvano*, n°766, pp. 30–32, 2007.
- [86] "Techniques de l'Ingénieur. 'Chez Volkswagen, le plasma froid simplifie le collage' article paru le 15/08/2010," 2010. [Online]. Available: Permalien : [http://www.techniques-ingenieur.fr/actualite/recherche-innovation-espace-thematique\\_89432/chez-volkswagen-le-plasma-froid-simplifie-le-collage-article\\_7436/](http://www.techniques-ingenieur.fr/actualite/recherche-innovation-espace-thematique_89432/chez-volkswagen-le-plasma-froid-simplifie-le-collage-article_7436/).
- [87] Tigres-Plasma, "Corona T-JET two channels," 2015. [Online]. Available: <https://www.tigres-plasma.de/en/oberflaechentechnik-2/t-jet-technology/tmpl-eine-technologie>. [Accessed: 01-Sep-2017].
- [88] Plasmatreat, "Technologie plasma Openair," 2017. [Online]. Available: [https://www.plasmatreat.fr/technologie\\_plasma/openair-technique-plasma.html](https://www.plasmatreat.fr/technologie_plasma/openair-technique-plasma.html). [Accessed: 01-Sep-2017].
- [89] A. Czernichowski, "Gliding arc: Applications to engineering and environment control," *Pure Appl. Chem.*, vol. 66, no. 6, pp. 1301–1310, 1994.
- [90] A. Indarto, *et al.*, "Gliding arc plasma processing of CO<sub>2</sub> conversion," *J. Hazard. Mater.*, vol. 146, no. 1–2, pp. 309–315, 2007.
- [91] W. Ua-amnueychai, S. Kodama, and H. Sekiguchi, "Effect of applied voltage on coating process of zinc coated PMMA with combined gliding arc discharge and spouted bed condition using solid precursor," in *22nd International Symposium on Plasma Chemistry*, 2015.
- [92] J.-P. Boeuf, "Absorption et dissipation d'énergie dans un plasma hors équilibre," in *Plasmas froids : génération, caractérisation et technologies*, Saint-Etienne: Publications de l'Université de Saint-Etienne, 2004.
- [93] A. Belinger, *et al.*, "Plasma synthetic jet actuator: electrical and optical analysis of the discharge," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 47, p. 345202, Aug. 2014.
- [94] P. Lucas and G. Zanella, "Mise en œuvre des composites TP. Compounds à fibres continues," in *Techniques de l'ingénieur*, Editions T., 2007.
- [95] G. Beamson and D. Briggs, *High resolution XPS of Organic Polymers. The scienta ESCA300 Database*, John Wiley. West Sussex, 1992.
- [96] A. Revillon and P. C. Lacaze, *Manuel de peinture et vernis. Des concepts à l'application*. 2005.
- [97] "Peintures et vernis - Détermination de la résistance aux liquides. Partie 2 : Méthode par immersion dans l'eau," AFNOR NF EN ISO 2812-2, 2017.
- [98] S. Kranias, "Effect of drop volume on static contact angles."
- [99] C. J. Van Oss, *Interfacial Forces in Aqueous Media*, 2nd editio. Londres, 2006.
- [100] B. Friedrich and T. Bergmann, "[Patent] Kruss GmbH. Contact angle measurement apparatus," 29-Jul-2015.
- [101] "NF EN ISO 4287 Spécification géométrique des produits (GPS) - Etat de surface : méthode du profil - Termes, définitions et paramètres d'état de surface," Collection AFNOR, 1998.
- [102] "Technical data Sheet. Thermoplastic Composite PEEK."
- [103] "Peintures et vernis - Essai de quadrillage," AFNOR EN ISO 2409, 2013.
- [104] A. A. Roche, A. K. Behme, and J. S. Solomon, "A three-point flexure test configuration for improved sensitivity to metal/adhesive interfacial phenomena," *Int. J. Adhes. Adhes.*, vol. 2, no. 4, pp. 249–254, 1982.

- [105] N. Naude, "Etude électrique de la physique d'une décharge de Townsend à la pression atmosphérique et de son interaction avec un générateur : modèle et expérience," Thèse de doctorat de l'université de Toulouse, 2005.
- [106] Y. P. Raizer, *Gas discharge physics*. Berlin: Springer, 1991.
- [107] W. Zhu and J. L. Lopez, "A dc non-thermal atmospheric-pressure plasma microjet," *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 21, no. 3, p. 034018, 2012.
- [108] G. Ni, *et al.*, "Alternating current-driven non-thermal arc plasma torch working with air medium at atmospheric pressure," *J. Phys.*, vol. 46, pp. 455–204, 2013.
- [109] M. Capitelli, *et al.*, "Transport properties of high temperature air in local thermodynamic equilibrium," *Eur. Phys. J. D*, vol. 1, pp. 279–289, 2000.
- [110] I. Boulos, P. Fauchais, and E. Pfender, *Thermal plasmas : Fundamentals and applications. Volume 1*. New-York: Plenum Press, 1994.
- [111] A. B. Murphy, "Transport Coefficients of Air, Argon-Air, Nitrogen-Air, and Oxygen-Ar Plasmas," *Plasma Chem. Plasma Process.*, vol. 15, no. 2, pp. 279–280, 1995.
- [112] C. O. Laux, *et al.*, "Optical diagnostics of atmospheric pressure air plasmas," *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 12, pp. 125–138, 2003.
- [113] Z. Machala, *et al.*, "Emission spectroscopy of atmospheric pressure plasmas for bio-medical and environmental applications," *J. Mol. Spectrosc.*, vol. 243, no. 2, pp. 194–201, 2007.
- [114] A. Ricard, *et al.*, "Active species in N<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> afterglows for surface treatments," *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 207, p. 012006, 2010.
- [115] M. K. Boudam, *et al.*, "Characterization of the flowing afterglows of an N<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> reduced-pressure discharge: setting the operating conditions to achieve a dominant late afterglow and correlating the NO<sub>β</sub> UV intensity variation with the N and O atom densities," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 40, pp. 1694–1711, 2007.
- [116] T. Czerwiec, *et al.*, "Determination of N and O atom density in Ar-H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> and Ar-O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> flowing microwave post discharges," *J. Phys. III*, vol. 6, pp. 1205–1212, 1996.
- [117] R. Pearse and A. Gaydon, *The identification of molecular spectra*, 4th ed. Londres: Chapman and hall Ltd, 1976.
- [118] E. Pfender, J. Fincke, and R. Spores, "Entrainment of cold gas into thermal plasma jets," *Plasma Chem. Plasma Process.*, vol. 11, no. 4, pp. 529–543, 1991.
- [119] I. A. Kossyi, *et al.*, "Kinetic scheme of the non-equilibrium discharge in nitrogen-oxygen mixtures," *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 1, pp. 207–220, 1992.
- [120] S. Jha, *et al.*, "Experimental Investigation into the Effect of Adhesion Properties of PEEK Modified by Atmospheric Pressure Plasma and Low Pressure Plasma," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 118, pp. 173–179, 2010.
- [121] B. R. K. Blackman, A. J. Kinloch, and J. F. Watts, "The plasma treatment of thermoplastic fibre composites for adhesive bonding," *Composites*, vol. 25, no. 5, pp. 332–341, 1994.
- [122] M. Noeske, *et al.*, "Plasma jet treatment of five polymers at atmospheric pressure: surface modifications and the relevance for adhesion," *Int. J. Adhes. Adhes.*, vol. 24, no. 2, pp. 171–177, Apr. 2004.
- [123] K. Gotoh, *et al.*, "Surface modification of PET films by atmospheric pressure plasma exposure with three reactive gas sources," *Colloid Polym. Sci.*, vol. 290, no. 11, pp. 1005–1014, 2012.
- [124] L. Lavielle, J. Schultz, and K. Nakajima, "Acid-base surface properties of modified poly(ethylene terephthalate) films and gelatin. Relationship to adhesion," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 42, no. 10, pp. 2825–2831, 1991.



- [125] J.-C. Joud and M.-G. Barthés-Labrousse, *Physico-chimie des surfaces et acido-basicité*. London, England: ISTE Edition, 2015.
- [126] A. Bismarck, M. E. Kumru, and J. Springer, "Characterization of Several Polymer Surfaces by Streaming Potential and Wetting Measurements: Some Reflections on Acid-Base Interactions," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 217, no. 2, pp. 377–387, 1999.
- [127] C. Della Volpe and S. Siboni, "Some Reflections on Acid-Base Solid Surface Free Energy Theories," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 195, pp. 121–136, 1997.
- [128] C. Jama, *et al.*, "Treatment of poly (ether ether ketone (PEEK) surfaces by remote plasma discharge . XPS investigation of the ageing of plasma-treated," *Surf. interface Anal.*, vol. 18, pp. 751–756, 1992.
- [129] D. J. Pawson, *et al.*, "An Investigation of the Surface Chemistry of Poly(ether etherketone). I. The effect of Oxygen Plasma Treatment on Surface Structure," *Surf. interface Anal.*, vol. 18, pp. 13–22, 1992.
- [130] F. Arefi-Khonsari, J. Kurdi, M. Tatoulian, and J. Amouroux, "On plasma processing of polymers and the stability of the surface properties for enhanced adhesion to metals," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 142–144, pp. 437–448, 2001.
- [131] R. Foerch, "XPS and SSIMS Analysis of Polymers: the Effect of Remote Nitrogen Plasma Treatment on Polyethylene, Poly(ethylene vinyl alcohol) and Poly(ethylene terephthalate)," *Surf. interface Anal.*, vol. 17, pp. 847–854, 1991.
- [132] Q. T. Le, J. J. Pireaux, and R. Caudano, "XPS study of the PET film surface modified by CO<sub>2</sub> plasma: Effects of the plasma parameters and ageing," *J. Adhes. Sci. Technol.*, vol. 11, no. 5, pp. 735–751, 1997.
- [133] N. Bhatnagar, *et al.*, "Physico-chemical characteristics of high performance polymer modified by low and atmospheric pressure plasma," *Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, vol. 48, no. 2, pp. 117–126, 2012.
- [134] E. Gonzalez, *et al.*, "Remote atmospheric-pressure plasma activation of the surfaces of polyethylene terephthalate and polyethylene naphthalate," *Langmuir*, vol. 24, pp. 12636–12643, 2008.
- [135] S.-W. Ha, *et al.*, "Surface analysis of chemically-etched and plasma-treated polyetheretherketone (PEEK) for biomedical applications," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 96, pp. 293–299, 1997.
- [136] A. Lafabrier, "Etude de l'adhérence de revêtements poudre appliqués sur substrats composites à matrice polymère," Thèse de doctorat de l'université de Toulon, 2014.
- [137] N. Gherardi, "Physico-chimie et régimes de décharges contrôlées par barrière diélectrique en mélanges azote-gaz oxydant-silane. Application à l'activation de surfaces polymères et aux dépôts," Thèse de doctorat de l'université de Toulouse, 2000.
- [138] W. Pan, *et al.*, "Generation of long, laminar plasma jets at atmospheric pressure and effects of flow turbulence," *Plasma Chem. Plasma Process.*, vol. 21, no. 1, pp. 23–35, 2001.
- [139] E. Occhiello, *et al.*, "Adhesion properties of plasma-treated carbon/PEEK composites," *Composites*, vol. 23, no. 3, pp. 193–200, 1992.
- [140] M. Strobel and C. S. Lyons, "The role of low-molecular-weight oxidized materials in the adhesion properties of Corona-treated polypropylene film," *J. Adhes. Sci. Technol.*, vol. 17, no. 1, pp. 15–23, 2003.
- [141] K. G. Kostov, *et al.*, "Surface modification of polymeric materials by cold atmospheric plasma jet," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 314, pp. 367–375, 2014.
- [142] S. J. Hitchcock, N. T. Carroll, and M. G. Nicholas, "Some effects of substrate roughness on wettability," *J. Mater. Sci.*, vol. 16, no. 3, pp. 714–732, 1981.

- [143] E. Yoon, S. Ho, H. Kong, and K. Kim, "The effect of topography on water wetting and micro / nano tribological characteristics of polymeric surfaces," *Tribol. Lett.*, vol. 15, no. 2, pp. 145–154, 2003.
- [144] H. Nakae, *et al.*, "Effects of surface roughness on wettability," *Acta Mater.*, vol. 46, no. 7, pp. 2313–2318, 1998.
- [145] H. J. Busscher, *et al.*, "The effect of surface roughening of polymers on measured contact angles of liquids," *Colloids and Surfaces*, vol. 9, no. 4, pp. 319–331, 1984.
- [146] A. Gauthier, *et al.*, "Finite size effects on textured surfaces: Recovering contact angles from vagarious drop edges," *Langmuir*, vol. 30, pp. 1544–1549, 2014.
- [147] A. Kuzminova, *et al.*, "Study of the effect of atmospheric pressure air dielectric barrier discharge on nylon 6,6 foils," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 110, pp. 378–388, 2014.
- [148] T. Jacobs, *et al.*, "Plasma modification of PET foils with different crystallinity," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 205, pp. S511–S515, 2011.
- [149] R. Morent, *et al.*, "Plasma surface modification of biodegradable polymers: A review," *Plasma Process. Polym.*, vol. 8, pp. 171–190, 2011.
- [150] A. Dupuis, *et al.*, "Improving adhesion of powder coating on PEEK composite: Influence of atmospheric plasma parameters," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 357, pp. 1196–1204, 2015.
- [151] M. O. Oteyaka, *et al.*, "Low pressure radio frequency ammonia plasma surface modification on poly(ethylene terephthalate) films and fibers: Effect of the polymer forming process," *Plasma Chem. Plasma Process.*, vol. 32, pp. 17–33, 2012.
- [152] C. J. Van Oss, R. J. Good, and M. K. Chaudhury, "Additive and nonadditive surface tension components and the interpretation of contact angles," *Langmuir*, vol. 4, no. 4, pp. 884–891, 1988.
- [153] C. Borcia, I. L. Punga, and G. Borcia, "Surface properties and hydrophobic recovery of polymers treated by atmospheric-pressure plasma," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 317, pp. 103–110, 2014.
- [154] A. Van Deynse, *et al.*, "Influence of ambient conditions on the aging behavior of plasma-treated polyethylene surfaces," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 258, pp. 359–367, 2014.
- [155] T. Yasuda, M. Miyama, and H. Yasuda, "Dynamics of the Surface Configuration Change of Polymers in Response to Changes in Environmental Conditions. 2. Comparison of Changes in Air and in Liquid Water," *Langmuir*, vol. 8, pp. 1425–1430, 1992.
- [156] J. M. Strobel, *et al.*, "Aging of air-Corona-treated polypropylene film," *J. Adhes. Sci. Technol.*, vol. 5, no. 2, pp. 119–130, 1991.
- [157] F. Garbassi, M. Morra, and E. Occhiello, *Polymer surfaces: from physics to technology*, Edition I. John Wiley & sons, 1998.
- [158] F. Costache, M. Henyk, and J. Reif, "Surface patterning on insulators upon femtosecond laser ablation," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 208–209, pp. 486–491, 2003.
- [159] N. Vandencastele, "Etude du rôle des espèces constitutives d'un plasma pour la fonctionnalisation de surfaces polymériques," Thèse de doctorat de l'université Libre de Bruxelles, 2008.
- [160] J. R. Bolton and K. G. Linden, "Standardization of Methods for Fluence (UV Dose). Determination in Bench-Scale UV Experiments," *J. Environ. Eng.*, vol. 129, pp. 209–215, 2003.
- [161] H. Yasuda and C. R. Wang, "Plasma Polymerization Investigated by the Substrate Temperature Dependence," *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, vol. 23, pp. 87–106, 1985.

- 
- [162] D. Hegemann, *et al.*, "Energy Conversion Efficiency in Low- and Atmospheric-Pressure Plasma Polymerization Processes, Part II: HMDSO," *Plasma Chem. Plasma Process.*, vol. 37, pp. 257–271, 2017.
- [163] Y. Akishev, *et al.*, "Novel AC and DC Non-Thermal Plasma Sources for Cold Surface Treatment of Polymer Films and Fabrics at Atmospheric Pressure," *Plasmas Polym.*, vol. 7, no. 3, pp. 261–289, 2002.
- [164] F. Massines, *et al.*, "The role of dielectric barrier discharge atmosphere and physics on polypropylene surface treatment," *Plasmas Polym.*, vol. 6, no. 1–2, pp. 35–49, 2001.
- [165] M. S. Hedenqvist, *et al.*, "Adhesion of microwave-plasma-treated fluoropolymers to thermoset vinyl ester," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 98, pp. 838–842, 2005.
- [166] E. Croquesel, *et al.*, "Polypropylene surface activation by atmospheric pressure nitrogen glow dielectric barrier discharge," in *15th International Symposium on Plasma Chemistry*, 2001, pp. 2355–2360.
- [167] E. Temmerman, *et al.*, "Surface modification with a remote atmospheric pressure plasma: dc glow discharge and surface streamer regime," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 38, no. 4, pp. 505–509, 2005.
- [168] M. Fröhlich, *et al.*, "Determination of the Energy Flux of a Commercial Atmospheric-Pressure Plasma Jet for Different Process Gases and Distances Between Nozzle Outlet and Substrate Surface," *Contrib. to Plasma Phys.*, vol. 54, no. 2, pp. 155–161, 2014.
- [169] "Rapport d'avancement annuel du projet BATIR," BPI Financement, 2013.
- [170] S. Guimond, *et al.*, "Polypropylene surface modifications in atmospheric pressure dielectric barrier discharges (DBD)," in *15th International Symposium on Plasma Chemistry*, 2001, pp. 593–598.
- [171] J. Verdu, "Action de l'eau sur les plastiques," in *Techniques de l'ingénieur*, AM3165, 2000.
- [172] J.-B. Sauvage, *et al.*, "Using the 3-point bending method to study failure initiation in epoxide-aluminum joints," *Int. J. Adhes. Adhes.*, vol. 75, pp. 181–189, 2017.
- [173] B. Fayolle and J. Verdu, "Vieillessement physique des matériaux polymères," in *Techniques de l'ingénieur*, vol. AM3150, AM3150, 2005.





**TITRE : Interaction entre un plasma froid à la pression atmosphérique et des surfaces thermoplastiques industrielles : application à l'activation de surface**

**RESUME DE THESE :** Le développement dans l'industrie aéronautique des composites à matrices organiques renforcés par des fibres de carbone se justifie entre autres par leur très bonne capacité à transférer les efforts mécaniques élevés en rapport de leur faible masse. Les matrices Poly-EtherEtherCétone (PEEK) sont des candidates idéales pour les applications structurales en raison de leurs bonnes propriétés chimiques, mécaniques, ainsi que d'une stabilité thermique supérieure à d'autres polymères. Cependant celles-ci présentent des inconvénients majeurs pour la phase de mise en peinture, à savoir une faible réactivité de surface et une inertie chimique importante qui impliquent le développement d'un procédé d'activation de surface avant toute étape de revêtement. Ce travail se concentre sur une technologie de plasma froid à la pression atmosphérique développée par la société AcXys Technologie® : le module ULS en post-décharge. Cette technologie, choisie sur la base de considérations industrielles et environnementales, vise à garantir une activation de surface efficace, sans détérioration des propriétés intrinsèques de la matrice polymère. L'objectif de ce travail est alors d'améliorer la compréhension des mécanismes d'activation par plasma menant à une meilleure adhésion à l'interface composite PEEK/revêtement industriel. Des caractérisations électriques et optiques de la décharge et de la post-décharge nous permettront de mieux comprendre le fonctionnement intrinsèque de l'équipement. Tandis que la caractérisation des modifications de surface (de nature chimiques, physiques et/ou physico-chimiques), notamment au travers de la mouillabilité et de l'acido-basicité, permet d'appréhender l'influence des paramètres opératoires et du gaz plasmagène utilisé. Dans la perspective de mieux spécifier les conditions optimales d'utilisation industrielles, nous évaluons dans cette étude la pertinence de l'utilisation de la notion de dose plasma pour ce procédé, notion représentative de l'ensemble des paramètres opératoires. Cette notion, communément rencontrée dans d'autres procédés, est revue et développée pour correspondre à notre cas d'étude. Son utilisation permet une juste comparaison entre des configurations d'activation différentes puisqu'elle rend compte à la fois de la puissance dissipée sur le substrat et du temps d'interaction plasma/surface. Afin de valider la dose plasma exprimée pour notre équipement, nous introduisons des mesures d'adhérence effectuées entre le composite activé et le revêtement. Les résultats laissent entrevoir des perspectives d'améliorations dans les procédés industriels d'activation de surface.

**MOTS-CLES :** Plasma froid, PEEK, pression atmosphérique, adhérence, dose plasma, industrie aéronautique.

---

**TITLE: Interaction between a cold atmospheric pressure plasma and industrial thermoplastic surfaces: relevance to surface activation**

**SUMMARY:** Carbon Fiber Reinforced Polymer (CFRP) using thermoplastic polymer matrices as Poly-EtherEtherKetone (PEEK) for example, are increasingly being used in structural engineering due to their light weight coupled with good mechanical properties. In aeronautic industry, the adhesive bonding of these composites is often required. However, their low surface energy motivates the development of robust and reliable surface activation treatments aiming at increasing the surface reactivity before painting. For this reason, we have used an atmospheric pressure plasma torch developed by AcXys Technologies®. It is a remote plasma, well known to be an effective process to improve surface reactivity without deterioration of the bulk matrix properties. This easily implementable technology attracts many industries looking for a cost-effective and eco-friendly surface activation process. The aim of this work is to contribute to the understanding of plasma activation mechanisms leading to a greater and a more durable adhesion between PEEK matrix and an industrial painting. This study provides some insight into the effects of process parameters (device power, distance between nozzle and substrate, etc) on adhesion improvement. Mechanisms which are attributed to it are investigated by means of three point bending and crosscut adhesion standard tests. Results are discussed with respect to surface properties characterized by wettability measurements including acid-base approach, X-ray Photoelectrons Spectroscopy and Atomic Force Microscopy. In order to facilitate industrialization of atmospheric pressure remote plasma as surface activation technique, this study proposes a new approach aiming at allowing a better and more equitable comparison between atmospheric pressure plasma processes. This comparison is made through the "plasma dose" expression, similar to the one commonly used in Corona process. It is applicable for one plasma gas and accounts for both received energy and interaction time of the post-discharge with the surface. Mechanisms assigned to improvement of adhesion will be more appreciated and their characterization will contribute to a greater definition of industrial surface preparation range by remote plasma.

**KEY WORDS:** Cold plasma, PEEK, atmospheric pressure, adherence, plasma dose, aeronautical industry.