

Dépôt de couches minces comme barrière au transport gazeux

D. Chapelle^a, L. Feng^{a,b}, J-Y. Rauch^c, P. Nardin^a

a. Institut FEMTO ST, Dép. Méc'Appli, 24 rue de l'Épitaphe, 25030 Besançon Cedex

b. National Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University,
710072 Xi'an, P.R. China

c. Institut FEMTO ST, Dép. Optique, route de Gray, 25030 Besançon Cedex

Résumé :

L'étude vise à modifier les propriétés de perméation au gaz d'un polymère par dépôt d'une couche mince. Le substrat impose des techniques de dépôt en basse température afin d'assurer son intégrité. Il convient de relever deux défis : le premier est de parvenir à réaliser un dépôt à porosité réduite afin d'en garantir la fonctionnalité. La perméation à l'hydrogène permet de l'étudier. Le second réside dans la tenue mécanique : l'adhésion sous sollicitations sévères, mécaniques mais aussi environnementales, est un paramètre critique qu'il nous faut qualifier et quantifier. Une des applications visées est la conception de liner de Type 4 pour le stockage hydrogène.

Abstract:

The paper aims at studying the gas permeation properties of polymeric membranes on which a thin coating is deposited. Ensuring the integrity of such substrates requires the use low temperature techniques for deposition. The first challenge lies on getting a deposition for which the porosity is low in order to warranty the functionality. This can be controlled by permeation measurements. The second challenge concerns the mechanical strength of the thin coating. Adhesion under severe loadings, whether it be mechanical or environmental constraints, is a critical parameter which we aim to qualify and quantify. One expected application deals with the development of liners for the Type 4 hydrogen storage vessel.

Mots clefs : polymère, couche mince, perméation

1 Introduction

La problématique visant à modifier les propriétés physiques d'une membrane afin de la rendre compatible à des applications spécifiques (alimentaire, mécanique...) ne constitue pas une nouveauté. A titre d'exemple, de nombreux travaux sont entrepris pour étudier et caractériser les dépôts de type DLC (Diamond Like Carbon), pour leur vertu tribologique [1]. On notera également les traitements réalisés sur certains plastiques alimentaires afin de limiter la circulation des gaz et assurer ainsi une plus grande longévité aux aliments [2]. Une autre application consiste à encapsuler les cellules photovoltaïques des panneaux solaires afin de les protéger des agressions de l'oxygène et ainsi accroître leur durée de vie [3].

En revanche, à notre connaissance, moins de travaux ont été entrepris sur des membranes épaisses, pour lesquelles le film mince métallique ou céramique tend à stopper la circulation gazeuse, voire à contrôler la cinétique lorsque le 'composite' obtenu est soumis à des sollicitations sévères, tant environnementales que mécaniques. Les travaux ([4], [5]) mettent nettement en évidence l'effet de barrière à l'hydrogène des couches minces, plutôt du type oxydes, mais peu s'intéresse à l'évolution des propriétés physiques (perméation) et des propriétés mécaniques (en particulier d'adhésion sur substrat) lorsque le matériau est sollicité mécaniquement dans des environnements potentiellement agressifs. On notera toutefois les travaux de Hirakata et al. [6] qui montrent suivant le type de dépôt utilisé un effet tantôt bénéfique tantôt préjudiciable de l'hydrogène sur l'adhésion des couches minces.

Nous avons développé des moyens expérimentaux nous permettant d'étudier les phénomènes de diffusion et leur évolution suivant les caractéristiques du film (matériau, épaisseur, traitement préalable...) et s'ouvrant vers des essais de caractérisations mécaniques des films minces (essai de gonflement par pilotage en débit,

essais dit ‘Bulge’ et ‘Blister’). Ces essais peuvent être couplés avec des essais plus traditionnels comme des essais de traction ou de flexion, mais aussi couplés avec des essais de scratch test à l’aide d’un nano-indenteur.

Nous présentons ici quelques résultats mettant en évidence la diminution d’un facteur 4 du coefficient de perméation d’une membrane suite au dépôt de 200 nm d’aluminium sur sa surface et introduisons la technique optique retenue en vue d’obtenir la hauteur de gonflement de la membrane.

2 Approche théorique et expérimentale

2.1 Rappels théoriques

2.1.1 Perméation

La perméation est le phénomène se traduisant par le passage d’un fluide (gaz ou liquide) à travers une paroi solide. La technique, consistant à mesurer la quantité de fluide ayant traversée la paroi, qualifiée de test de perméation, permet de déterminer la perméabilité du matériau vis-à-vis du fluide utilisé. Cet essai peut être réalisé sur tous les types de matériaux, avec n’importe quel type de fluide.

Dans la littérature, on trouve une approche de cette diffusion [7, 8], et le schéma de principe ainsi que la courbe caractéristique d’un essai de perméation est présentée en figure 1.

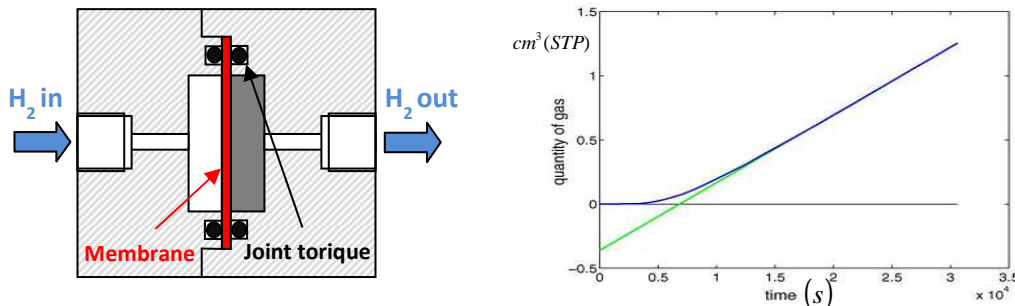


FIG. 1 – Schéma de principe (gauche) et courbe caractéristique (droite) du phénomène de perméation à travers une plaque.

La relation permettant de rendre compte du régime permanent de la perméation du fluide à travers une plaque est la suivante :

$$Q(t) = \frac{DC}{e} \left(t - \frac{e^2}{6D} \right) \quad (1)$$

$$P = DS \quad (2)$$

$$C = Sp \quad (3)$$

Les grandeurs sont (*STP* : Standard Pressure and Temperature) :

- Q : quantité du fluide qui a traversé la plaque au temps t , unité : $cm^3(STP)$
- D : coefficient de diffusion, unité : $cm^2 s^{-1}$
- e : épaisseur de la plaque, unité : cm
- C : concentration de gaz à la surface, unité : $cm^3(STP) cm^{-3}$
- P : coefficient de perméabilité, unité : $cm^3(STP) bar^{-1} cm^{-1} s^{-1}$
- S : coefficient de solubilité du fluide dans la plaque, unité : $cm^3(STP) bar^{-1} cm^{-3}$
- p : pression du gaz, unité : bar

Le time-lag, défini graphiquement comme le point d’intersection entre la droite de régime permanent et l’axe des abscisses, s’exprime sous la forme :

$$L = \frac{e^2}{6D} \quad (4)$$

2.1.2 Bulge et blister

L'essai de gonflement d'une membrane en liaison avec un support se décompose en deux parties (figure 2) : la première permet de caractériser le comportement mécanique de la membrane par mesure de la hauteur h fonction de la pression p appliquée (équation 5), la seconde permet de mesurer l'énergie d'adhésion ou force de propagation de fissure G lorsque la membrane se désolidarise de son support (équation 6).

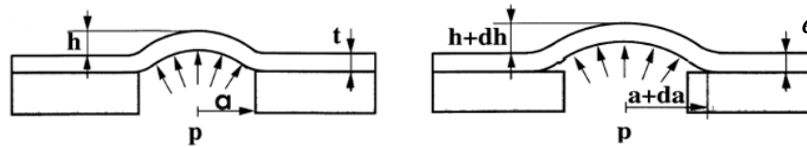


FIG. 2 – Schéma des essais bulge (à gauche) et blister (à droite) [9].

$$p = C_1 \frac{\sigma_0 e h}{a^2} + C_2 \frac{E e h^3}{a^4} + C_3 \frac{E e^3 h}{a^4} \approx C_2 \frac{E e h^3}{a^4} \quad (\sigma_0 = 0, h \gg e \text{ ou } e \ll a) \quad (5)$$

- p : pression du gaz, unité : MPa
- e : épaisseur, unité : cm
- h : déplacement vertical, unité : cm
- a : rayon de l'ouverture plaque, unité : cm
- σ_0 : contrainte résiduelle, unité : MPa
- E : module élastique biaxial, unité : MPa
- C_1, C_2, C_3 : coefficients adimensionnels fonction de la théorie de déflexion utilisée ; pour un gonflement à géométrie sphérique [10], $C_2 = \frac{8}{3}$

$$G = \frac{1}{2\pi a} \left(\frac{\partial W_{fluid}}{\partial a} - \frac{\partial U_{strain}}{\partial a} - \frac{\partial U_{loss}}{\partial a} \right) \approx (0,5 - 0,625) p h \quad (6)$$

- G : énergie libérée (J/m^2) ou force de propagation de fissure (N/m)
- W_{fluid} : énergie fournie par l'augmentation de volume, unité : J
- U_{strain} : énergie nécessaire à la déformation du film, unité : J
- U_{loss} : pertes énergétiques (dues au système de pressurisation), unité : J

2.2 Approches expérimentales

2.2.1 Perméation

Les échantillons testés sont des disques de PET (polyéthylène téréphtalate) de 50 mm de diamètre pour 1 mm d'épaisseur. Ce polymère est retenu pour sa température de transition vitreuse de 70 °C , autorisant l'utilisation de technique de dépôt sous vide sans détérioration du substrat pour cause d'échauffement et à condition d'utiliser des paramètres de dépôt adaptés. Après une campagne d'essais étendue en termes de métal déposé (Al, Ti, Cr), d'absence de prétraitement, de prétraitement plasma ou argon, de dépôt par pulvérisation (PLASSYS MP 500) ou par évaporation (Alliance Concept EVA 450), nous avons privilégié une poursuite des investigations en exploitant le potentiel du dépôt Al par pulvérisation. La figure 3 montre

la cellule de perméation et le banc d'essais, le pilotage de la pression amont et la mesure de la pression aval (0-250 mbar) sont effectués par une interface Labview.

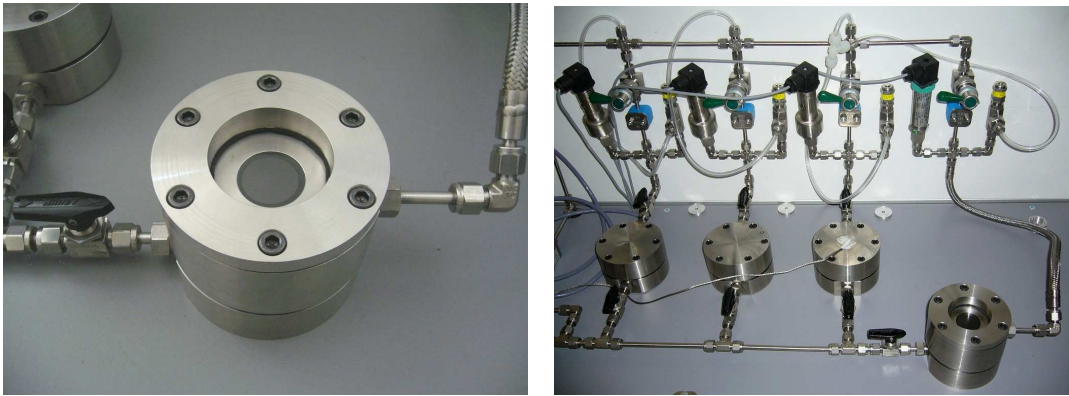


FIG. 3 – Cellule de perméation et banc d'essais.

La table 1 répertorie les paramètres utilisés pour les prétraitements sur les échantillons de PET, ainsi que les paramètres de dépôt.

	Puissance ou Intensité	Pression (Pa)	Temps (min)
Prétraitement Plasma Argon	200 W	$6 \cdot 10^{-3}$	2
Paramètres de dépôt	1 A	$7 \cdot 10^{-3}$	2 + 2 + 1

TAB. 1 – Paramètres de préparation des échantillons.

Les essais de perméation entrepris sous une pression amont $p = 6 \text{ bar}$ d'hydrogène, et une comparaison entre éprouvette brute et éprouvette recouverte, ont permis de mettre en évidence une réduction d'un facteur 4 de la cinétique de transfert de masse. La figure 4 montre deux courbes de suivi de pression de la chambre aval au cours du temps. On retrouve la forme classique pour ce type d'essai (augmentation de la pression aval et quantité de gaz), puis l'on remonte aux grandeurs caractéristiques à partir d'une évaluation préliminaire du volume aval, ici 10 cm^3 .

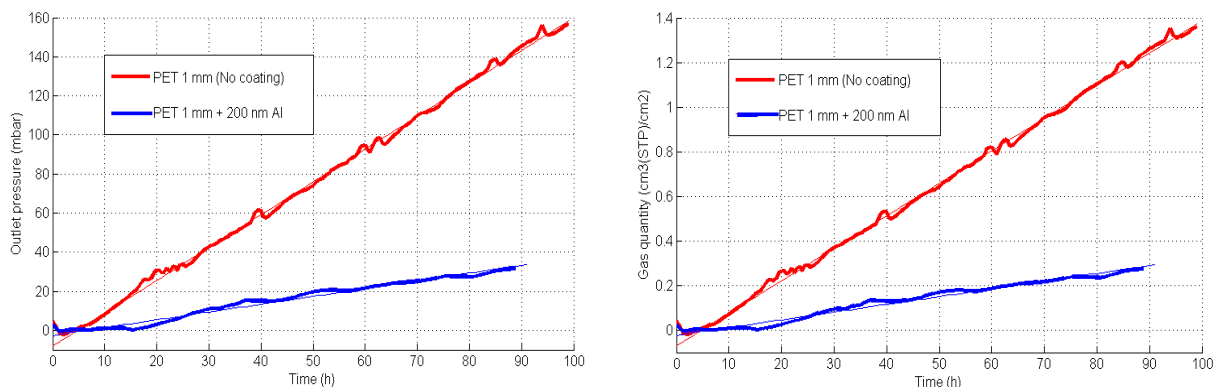


FIG. 4 – Courbes de perméation d'une membrane PET sans dépôt et avec dépôt de 200 nm d'aluminium.

Dans la littérature, on trouve de nombreuses unités différentes pour évoquer le coefficient de perméation, mais peu de valeur effective de ce paramètre quelle que soit la classe de matériaux. A titre d'exemple, dans [11], le coefficient de perméation du polyester (PET) à 25°C est de $39,4 \text{ cm}^3(\text{STP})\text{mm atm}^{-1}\text{m}^{-2}\text{day}^{-1}$, soit $4,56 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3(\text{STP})\text{bar}^{-1}\text{cm}^{-1}\text{s}^{-1}$ alors que dans [4], on trouve une valeur pour le PET à 50°C de 1,31 Barrer ($10^{-10} \text{ cm}^3(\text{STP})\text{cmHg}^{-1}\text{cm}^{-1}\text{s}^{-1}$), soit $9,96 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3(\text{STP})\text{bar}^{-1}\text{cm}^{-1}\text{s}^{-1}$. Ceci tendrait à montrer que nous surévaluons ce coefficient de perméation du polyéthylène téréphtalate. Il demeure qu'un effet de

réduction conséquent de la circulation gazeuse est manifeste.

La table 2 répertorie les pentes et ordonnées à l'origine du régime permanent, issu de l'analyse du graphe précédent, et fournit les propriétés intrinsèques du matériau brut ou propriétés homogénéisées du composite constitué.

	Pente <i>mbar / h</i>	Ordonnée <i>mbar</i>	<i>L</i> <i>heure</i>	<i>D</i> <i>cm²s⁻¹</i>	<i>C</i> <i>cm³(STP)cm⁻³</i>	<i>S</i> <i>cm³(STP)bar⁻¹cm⁻³</i>	<i>P</i> <i>cm³(STP)bar⁻¹cm⁻¹s⁻¹</i>
PET 1 mm	1,68	-8,11	4,8	9,64.10 ⁻⁸	4,20	0,7	6,75.10 ⁻⁸
PET + 200 nm Al	0,40	-2,64	6.6	7,01.10 ⁻⁸	1,37	0,23	1,61.10 ⁻⁸

TAB. 2 – Analyse des courbes de diffusion et calcul des paramètres matériaux.

2.2.2 Mesure de déplacement vertical

Les équations (5) et (6) montrent, qu'hormis un contrôle précis de la pression au cours des essais de type 'Bulge' et 'Blister' ou plus exactement du volume injecté en amont, la quantification des grandeurs caractéristiques nécessite la mesure du gonflement de la membrane. La technique utilisée, dérivée des méthodes de Hartmann et de Ronchi, qualifiée de 'technique des mires', consiste à projeter sur la surface un motif plus ou moins régulier et à observer sa réflexion perpendiculairement à l'axe de gonflement. L'analyse optique d'un tel montage permet d'établir une corrélation entre l'image résultante et le rayon *R* de la portion de sphère, hypothèse déjà évoquée et que nous justifions par les épaisseurs faibles des membranes étudiées et par des déflexions d'amplitudes réduites. Il est alors possible de connaître la hauteur de déflexion à partir de la relation :

$$h = \frac{a^2}{2R} \quad (7)$$

La spécificité de la cellule de perméation (Figure 3) est de permettre une observation verticale au travers d'une fenêtre optique B270 d'épaisseur 5 mm. Nous garantissons ainsi l'étanchéité de la chambre aval, l'accessibilité au déplacement vertical par la 'technique des mires' et nous relevons également la surpression induite par le gonflement par un capteur de pression.

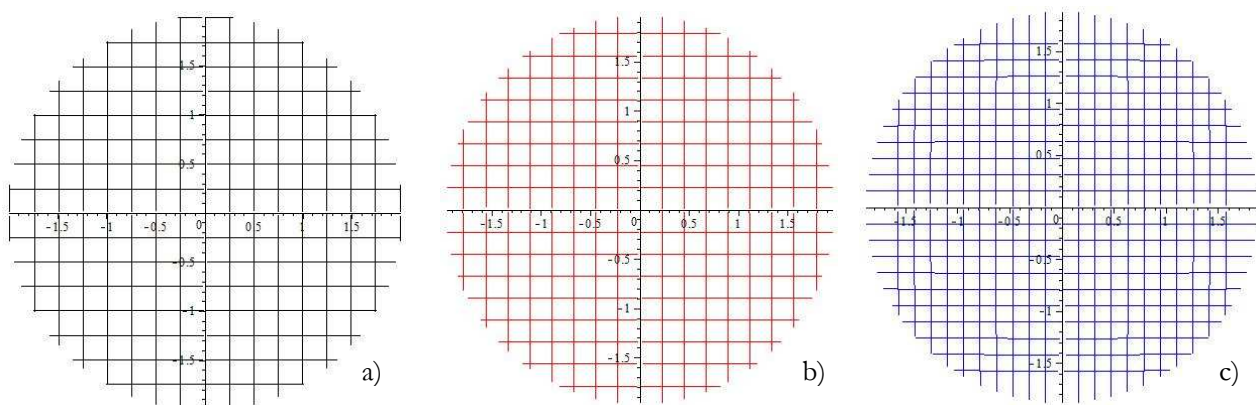


FIG. 5 – Evolution théorique d'un quadrillage régulier de pas 2 mm en fonction du gonflement :
a) Rayon infini, b) Rayon 800 mm , c) Rayon 160 mm .

Le dispositif optique est constitué d'une caméra AVT STINGRAY F-125B, CCD 1/3", de résolution 1296*966, couplé à un objectif Megapixel à faible distorsion, de focal 25 mm. La mire est constituée d'un réseau régulier de ligne de pas 2 mm, positionnée à 80 mm au-dessus de la membrane, l'objectif étant

rehaussé de 37 mm. La figure 5 montre l'évolution théorique de ce réseau, observé par ce dispositif optique, alors que la membrane, de diamètre utile 30 mm, subit un gonflement, induisant une déflexion de 0,14 mm pour un rayon de 800 mm et de 0,70 mm pour un rayon de 160 mm.

3 Conclusion

Nous avons présenté dans cette communication l'état d'avancement des travaux concernant la caractérisation de membranes 'composites', polymère et couche mince. L'une des applications visées par la fonctionnalisation par couche mince est la réduction du coefficient de perméation au gaz, plus spécialement à l'hydrogène, pour la conception d'enveloppe étanche destinée au stockage sous pression. Nous disposons à ce jour des outils expérimentaux et analytiques permettant de mettre en évidence l'impact des dépôts sur les phénomènes de transport, tout en remontant aux grandeurs physiques caractéristiques. Nous avons montré qu'un dépôt de 200 nm d'aluminium provoque une réduction d'un facteur 4 de la perméation. En parallèle, il nous faut garantir la durabilité de cette fonctionnalité lorsque la membrane est soumise à des sollicitations sévères, c'est pourquoi nous poursuivons nos développements afin de caractériser mécaniquement ces membranes 'composites' par des essais de gonflement. Nous avons introduit la méthode retenue, dite 'technique des mires', méthode optique pour estimer la déflexion verticale.

Nous remercions la Région Franche-Comté pour son soutien pour ce projet, au travers du financement des moyens d'essais et le financement d'un stage post-doctoral.

Références

- [1] Vanhulsel A., Velasco F., Jacobs R., Eersels L., Havermans D., Roberts E.W., Sherrington I., Anderson M.J., Gaillard L., DLC solid lubricant coatings on ball bearings for space applications, *Tribology International*, Volume 40, Issue 7, July 2007, Pages 1186-1194
- [2] Erlat A.G., Henrya B.M., Ingrama J.J., Mountaina D.B., McGuigana A., Howsonb R.P., Grovenor C.R.M., Briggs G.A.D., Tsukahara Y., Characterisation of aluminium oxynitride gas barrier films, *Thin Solid Films* 388 (2001) 78-86
- [3] Fahlteich J., Fahland M., Schönberger W., Schiller N., Permeation barrier properties of thin oxide films on flexible polymer substrates, *Thin Solid Films* 517 (2009) 3075–3080
- [4] Mercea P., Permeation of gases through poly(ethylene terephthalate) membranes metallized with palladium, *J. Membrane Science*, 1988, 35: 291
- [5] Yamada-Takamura Y., Koch F., Maier H., Bolt H., Hydrogen permeation barrier performance characterization of vapordeposited amorphous aluminum oxide films using coloration of tungsten oxide, *Surface and Coatings Technology* 153 (2002) 114–118
- [6] Hirakata H., Yamada T., Nobuhara Y., Yonezu A., Minoshima K., Hydrogen effect on fracture toughness of thin film/substrate interface, *Engineering Fracture Mechanics* 77 (2010) 803–818
- [7] Crank J., *The mathematics of diffusion*, Oxford University Press 1975, Royaume-Uni, ISBN 0 19 853344 6, p 44-56
- [8] Scheichl R., Klopffer M.-H., Benjelloun-Dabaghi Z., Flaconnèche B., Permeation of gases in polymers: parameter identification and non-linear regression analysis, *Journal of Membrane Science* 254 (2005), p 275–293.
- [9] Bosseboeuf A., Dupeux M., Boutry M., Bourouina, T., *Proceedings of Mechanical Behaviour of PVD Coated Materials*, (Edited by H. Oettel, S. Hogmark and J. V. Stebut) Freiberg, 169–181 (1998)
- [10] Small M.K., Nix W.D., Analysis of the accuracy of the Bulge test in determining the mechanical properties of thin films, *Journal of Materials Research*, 7, 1553-1563 (1992)
- [11] Massey L.K., *Permeability properties of plastics and elastomers. A guide to packaging and barrier materials*, *Plastics Design Library*