

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
—
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
—
PARIS
—

①1 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 631 258

②1 N° d'enregistrement national :

88 06607

⑤1 Int Cl⁴ : B 08 B 7/00; H 05 H 1/24; C 23 F 4/00; G 21 F 9/28.

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 10 mai 1988.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la demande : BOPI « Brevets » n° 46 du 17 novembre 1989.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : Société de Prestations de Services, S.P.S. — FR.

⑦2 Inventeur(s) : Odile Dessaux; Brigitte Mutel; Daniel Szurmiski.

⑦3 Titulaire(s) :

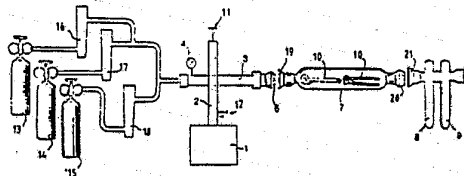
⑦4 Mandataire(s) : Cabinet Beau de Loménie.

⑤4 Procédé de nettoyage en surface par plasma différé.

⑤7 L'invention consiste à soumettre l'objet 10 à nettoyer à l'action d'un plasma froid différé, en le plaçant dans la chambre d'expansion 7 d'une installation produisant un plasma froid, par exemple sous l'action d'une décharge micro-onde.

Le gaz plasmagène est de préférence un mélange d'azote et d'oxygène comportant une faible proportion d'un composé fluoré ou chloré, en particulier le trifluorure d'azote.

L'invention s'applique au nettoyage d'objets en acier inoxydable, céramique, porcelaine, verre, par dégradation de leur matières polluantes, par exemple huiles ou graisses mécaniques. Elle s'applique en particulier à la décontamination d'outils de l'industrie nucléaire.



FR 2 631 258 - A1

D

PROCEDE DE NETTOYAGE EN SURFACE PAR PLASMA DIFFERE

La présente invention concerne le nettoyage en surface d'objet, par exemple le décapage de surfaces métalliques par élimination des huiles ou des graisses qui les recouvrent en totalité ou en partie, par exemple le nettoyage d'objet en céramique ou de fibres, 5 optiques à base de verre, cette énumération n'étant pas limitative. La présente invention concerne plus particulièrement le traitement de tels objets en vue du nettoyage de leur surface par un plasma.

L'appellation plasma est donnée à divers milieux contenant 10 simultanément des particules neutres - atomes ou molécules - des ions positifs et des électrons. On peut réaliser artificiellement un plasma en portant un gaz à haute température ou en le soumettant à un champ électrique intense.

Le plasma de type I, couramment appelé plasma sans autre 15 qualificatif, est un milieu fortement ionisé, au sein duquel il règne une température très élevée, et qui est en équilibre thermodynamique. Il est obtenu par exemple à l'aide d'un matériel de type torche à plasma. Sa température est de l'ordre de 10.000 à 15.000°K. Le nettoyage en surface d'objets par des plasmas du type 20 I est obtenu par l'action destructrice due aux hautes températures. Ces plasmas étant confinés dans le volume restreint de la décharge, seules de petites surfaces peuvent être traitées.

Le plasma de type II, couramment appelé plasma froid, est un milieu peu ionisé. Sa température est plus faible, puisqu'elle 25 est inférieure à 1000°K. Elle est toutefois mal définie car le milieu est en fort déséquilibre thermodynamique. Le plasma froid est obtenu dans des décharges électriques avec ou sans électrodes, dans un gaz sous faible pression, inférieure à 100 mbar, par exemple dans des décharges électriques, des décharges micro-onde 30 ou haute fréquence.

Le plasma de type III sera appelé dans la suite du présent texte plasma différé; dans la littérature scientifique, on le désigne parfois sous le terme "gaz activé" ou encore de

"postluminescence" quand le gaz plasmagène est l'azote. Le plasma différé est obtenu par expansion en régime dynamique d'un plasma froid en dehors de la décharge. Cette expansion peut être réalisée dans des volumes très importants, de l'ordre de 5 plusieurs mètres cubes. Il est en général formé à des pressions inférieures à 100 mbar mais peut être obtenu jusqu'à des pressions supérieures à la pression atmosphérique. Il s'agit d'un milieu en état de très fort non-équilibre thermodynamique, où la température moyenne est celle de l'atmosphère ambiante, par 10 exemple 298°K.

Le plasma différé est connu dans les traitements des surfaces plastiques, notamment par les demandes de brevets européens N°84.101.926.8 et 84.101.935.9, en vue d'augmenter le pouvoir d'accrochage desdites surfaces, se traduisant en 15 particulier par une augmentation de la mouillabilité, se caractérisant par une diminution de l'angle de contact de l'eau à la surface du matériau. Par contre, en dehors des matériaux plastiques, on ne connaît pas d'applications particulières des plasmas différés.

20 Or on a trouvé et c'est ce qui fait l'objet de l'invention que, de manière tout-à-fait inattendue, le plasma différé a une action de nettoyage en surface de certains objets qui ne sont pas eux-mêmes altérés ou modifiés par ledit plasma, notamment les objets en acier inoxydable, en céramique, porcelaine, verre. Il a 25 été trouvé que les matières polluantes, du type huiles, graisses, matières organiques, déposées à la surface desdits objets étaient dégradées lorsqu'on les soumettait à l'action d'un plasma différé pendant un temps donné. Ce temps est fonction de la pression régnant dans l'enceinte d'expansion du plasma et de l'état de 30 surface de l'objet. Cette dégradation intervient alors même que la température du plasma est proche de la température ambiante.

Les plasmas différés utilisés dans le cadre de l'invention font intervenir des gaz purs ou en mélange, en particulier l'argon, le dioxygène (O_2), le diazote (N_2) et même l'air, appelé 35 gaz plasmagène.

De préférence, le milieu plasmagène est un mélange de gaz, comportant dans une proportion au plus égale à 5 % un composé fluoré ou chloré. Il a en effet été remarqué que la présence d'un tel gaz avait un effet amplificateur de l'action de nettoyage du plasma différé. Le composé fluoré est en particulier choisi parmi le trifluorure d'azote (NF_3), le tétrafluorure de carbone (CF_4), l'hexafluorure de soufre (SF_6) ou le fluor (F_2). Le composé chloré est en particulier choisi parmi le trichlorure d'azote (NCl_3), le tétrachlorure de carbone (CCl_4), le trichlorométhane (CHCl_3), le dichlorométhane (CH_2Cl_2) ou le chlore (Cl_2).

La composition préférée du milieu plasmagène est la suivante : dioxygène 75 %, diazote 23,5 % et trifluorure d'azote 1,5 % pour une pression de 12 mbar.

Dans une telle composition et à une telle pression, pour des objets en acier inoxydable le temps de traitement nécessaire au nettoyage complet de la surface de l'objet est de l'ordre de 1 à 15 minutes si ladite surface est lisse ; il est de l'ordre de 90 à 100 minutes si la surface est granitée. Ce temps est suffisant pour réaliser la dégradation complète de toutes les matières polluantes déposées à la surface de l'objet, quelle que soit la forme de l'objet et quand bien même les matières polluantes seraient situées dans des échancrures ou cavités intérieures.

Ainsi le nettoyage complet d'un objet est obtenu sans manipulation difficile, simplement en plaçant ledit objet dans l'enceinte d'expansion où il est soumis à l'action du plasma froid différé. Ceci est particulièrement intéressant dans le cas de la décontamination d'outils de l'industrie nucléaire souillés par des graisses ou des huiles contenant des éléments radioactifs.

L'invention sera mieux comprise, ainsi que les avantages qu'elle procure, à la lecture de la description qui va maintenant être faite d'un exemple de mise en oeuvre du procédé de nettoyage d'objet en surface, dans l'enceinte d'expansion d'une installation de production de plasma froid, illustré par le dessin annexé dans lequel la figure 1 est une vue schématique de ladite

installation et la figure 2 est une vue schématique d'une chambre d'expansion de grande capacité.

L'installation de nettoyage de l'invention comporte un générateur 1 de plasma. Il s'agit ici d'un générateur micro-onde, 5 fonctionnant à une fréquence de 2450 MHz et débitant une puissance variable, réglable, jusqu'à 1500 W. Entre le générateur 1 et le tube de quartz 3, dans lequel est produite la décharge induite par l'énergie électrique micro-onde, est placé un coupleur 2, de forme parallélépipède, qui permet une très bonne adaptation, grâce 10 au piston 11, aux vis 12, et à un iris intérieur non représenté sur la figure. Ce coupleur est décrit avec précision dans J.Phys.E.Sc.inst.16-1983 pages 1160-1161. Le tube de quartz 3 a un diamètre de 15 mm.

Le plasma produit dans le tube 3 est un plasma froid du 15 type II. A l'une de ses extrémités, à gauche sur la figure, le tube 3 est relié à trois bouteilles 13,14,15 de gaz : respectivement d'azote, d'oxygène et de trifluorure d'azote dans la composition préférée de l'invention. Entre chacune de ces bouteilles 13,14,15 et le tube 3 sont disposés trois régulateurs, respectivement 20 16,17,18, de débits massiques destinés à réguler et connaître les débits de gaz alimentés dans le tube 3 et donc leurs proportions. Le tube 3 comporte de plus une jauge 4 de mesure de la pression.

L'autre extrémité du tube 3, à droite sur la figure, est raccordée, à la chambre d'expansion 7 grâce aux raccords 25 sphériques mâle 6 et femelle 19. Cette chambre 7 est par ailleurs raccordée, grâce aux raccords sphériques mâle 20 et femelle 21, à un piège 8 renfermant une éponge de cuivre et à un second piège 9 à azote liquide placé en série après le premier piège 8, et reliée à une pompe à vide non représentée. La pompe à vide a un débit de 30 35 m³/h à la pression atmosphérique.

Les raccords sphériques permettent d'interchanger les chambres d'expansion en fonction du volume des objets à nettoyer. La chambre 7 d'expansion, montrée sur la figure 1, a une capacité de 2,5 l, elle est adaptée pour des objets de petites 35 dimensions, par exemple des pinces ou autres outils à main. Dans

le cas d'objets plus volumineux par exemple un corps de pompe 10, on utilise avantageusement la chambre 7 d'expansion, montrée sur la figure 2, qui a une capacité de 125 l. Cette chambre est composée de deux parties distinctes, séparables pour permettre 5 l'introduction du ou des objets à nettoyer, chaque partie étant équipée de moyens de fermeture aptes à préserver l'étanchéité de la chambre d'expansion 7 une fois que le ou les objets y ont été introduits.

L'opération de nettoyage consiste à introduire dans la 10 chambre d'expansion 7 l'outil 10 souillé à nettoyer, à raccorder la chambre 7 par ses raccords sphériques 19 et 20 d'une part au tube 3 et d'autre part aux pièges 8 et 9, à alimenter le tube 3 avec l'un et/ou l'autre des gaz, dans la proportion souhaitable en agissant sur les régulateurs 16, 17, 18, et à créer le plasma froid 15 dans le tube 3 en actionnant le générateur 1 et en ajustant le coupleur 2. Le plasma froid, généré dans le tube 3, est de façon dynamique, par le flux gazeux qui traverse le tube 3, transféré dans la chambre d'expansion 7. Là, le plasma différé attaque les matières organiques, les huiles ou graisses souillant la surface 20 de l'outil. Il faut maintenir l'outil 10 dans le flux gazeux activé pendant un temps suffisant pour que toutes les matières en surface soient dégradées et soient elles-mêmes évacuées de la chambre 7 et retenues par les deux pièges successifs 8 et 9.

Parmi tous les mélanges gazeux qui ont été essayés sur 25 l'installation décrite ci-dessus, à partir d'azote, d'air, d'oxygène, d'argon, avec ou sans composé halogène, la composition optimale du gaz plasmagène est la suivante, à une pression totale de 12 mbar :

oxygène (O_2)	75 %
30 azote (N_2)	23,5 %
trifluorure d'azote	1,5 %

La puissance micro-onde introduite par l'intermédiaire du coupleur 2 était inférieure à 160W.

Le trifluorure d'azote, de manière surprenante, favorise le 35 décapage des surfaces notamment en acier inoxydable, en diminuant

le temps de traitement nécessaire à l'élimination des matières polluantes. Pour des outils ayant une surface lisse et souillée par des graisses et huiles mécaniques, la durée du traitement a été de 15 mn ; pour des outils dont la surface est granitée, 90 mn ont été nécessaires. Pour des objets en céramique ou en verre, le temps nécessaire est beaucoup plus court, inférieur à la minute et dans certains cas inférieur à la seconde.

L'invention n'est pas limitée à l'exemple de réalisation qui vient d'être décrit, mais en couvre toutes les variantes. Ce qui a été dit pour le décapage des surfaces métalliques est également vrai pour le nettoyage des matériaux céramiques, porcelaines, objets en verre (notamment fibres de verre), composites céramiques - verres-métaux. De même il est possible sans sortir de l'invention de modifier les conditions d'obtention du plasma différé : pression, puissance, volume de la chambre d'expansion, plasma généré par décharge électrique, micro-onde ou haute fréquence. Enfin, les huiles et graisses ne sont pas les seules matières polluantes dégradables par le plasma différé, il peut s'agir d'encres, plus généralement de matières organiques, voire même de certains dépôts métalliques.

REVENDICATIONS

1. Procédé de nettoyage en surface d'objet caractérisé en ce que, ledit objet (10) étant en acier inoxydable, en verre, porcelaine, céramique, en pur ou en mélange, il consiste à soumettre ledit objet (10) à l'action d'un plasma froid différé, pendant un temps
5 suffisant pour décomposer les matières polluantes déposées sur la surface de l'objet.
2. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que le gaz plasmagène est un mélange de dioxygène et de diazote.
3. Procédé selon l'une des revendications 1 et 2 caractérisé
10 en ce que le gaz plasmagène est un mélange comportant un composé fluoré ou chloré dans une proportion au plus égale à 5 %.
4. Procédé selon la revendication 3 caractérisé en ce que le composé fluoré est choisi parmi le trifluorure d'azote, le tétrafluorure de carbone, l'hexafluorure de soufre ou le fluor.
- 15 5. Procédé selon la revendication 3 caractérisé en ce que le composé chloré est choisi parmi le trichlorure d'azote, le tétra ou le tri ou le dichlorométhane, ou le chlore.
6. Procédé selon l'une des revendications 2 à 5 caractérisé en ce que le gaz plasmagène est à une pression de l'ordre de 12 mbar et
20 est un mélange de 75 % environ de dioxygène, de 23,5 % environ de diazote et de 1,5 % environ d'un composé fluoré ou chloré.
7. Procédé selon la revendication 6 caractérisé en ce que, l'objet étant en acier inoxydable, le temps de traitement est de l'ordre de une à 100 minutes en fonction de son état de surface.
- 25 8. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que les matières polluantes sont des matières organiques, notamment des graisses ou des huiles mécaniques.
9. Procédé de décontamination d'outils de l'industrie nucléaire selon la revendication 1 caractérisé en ce que les matières
30 polluantes comportent des éléments radioactifs.

