

Annexe 1
APERÇU DES DIFFÉRENTES TECHNIQUES ET
DE CONTRÔLE DU NETTOYAGE.
PROTOCOLE EXPERIMENTAL

Glossaire

<i>sputtering</i>	procédé de dépose ou d'ablation par pulvérisation d'un produit
<i>A.E.S.</i>	Auger electrons spectroscopy
<i>S.I.M.S.</i>	secondary ion mass spectroscopy
<i>V.O.C.</i>	volatil organic compound
<i>G.W.P.</i>	global warming potential
<i>N.V.R.</i>	non volatil residue
<i>C.F.C</i>	chloro fluoro carbon
<i>micelle</i>	particule de matière maintenue en suspension dans un solvant grâce à un enrobage par des couches successives de molécules polaires (ou possédant des extrémités hydrophiles et hydrophobes)
<i>H.C.F.C.</i>	hydro chloro fluoro carbon
<i>E.D.S.</i>	energy dispersive spectroscopy of X ray
<i>P.F.C.</i>	perfluorocarbon
<i>O.D.P.</i>	ozone depleting potential
<i>P.E.H.D.</i>	polyéthylène haute densité
<i>P.M.M.A.</i>	polyméthylméthacrylate
<i>P.F.P.E.</i>	perfluoropolyalkyléther
<i>E.D.a.X.</i>	energy dispersion X-Ray analysis
<i>E.S.C.A.</i>	electron spectroscopy for chemical analysis
<i>H.F.E.</i>	hydro fluoro éther
<i>azéotrope</i>	mélange de deux corps purs se comportant aussi comme un corps pur
<i>H.F.C.</i>	hydro fluoro carbon
<i>C.V.D.</i>	chemical vapor deposition
<i>E.R.A.</i>	evaporation rate analysis
<i>I.S.S.</i>	ion scattering spectroscopy

I- Aperçu des différentes techniques de nettoyage

Parmi les techniques les plus courantes, on trouve l'emploi de détergents, liquides lessiviels, de solvants, des méthodes chimiques, mécaniques. Lorsqu'on ne souhaite pas un nettoyage jusqu'au niveau atomique, c'est-à-dire que la présence de monocouches moléculaires et de particules micrométriques est tolérée, ces techniques sont acceptables et présentent un avantage certain quant à leur coût.

Pour réduire davantage la contamination, d'autres procédés, thermiques le plus souvent, ont fait leur apparition : laser, rayons X, bombardement U.V./ozone, ions lourds (plasma), électropolissage, sputtering, ... Nous commencerons par les dernières citées mais elles seront peu détaillées. Notre effort se portera surtout les procédures basées sur des solvants. Cette technique est celle encore en vigueur au C.N.E.S. [50] et pour laquelle nous disposons du plus de recul et de savoir-faire [182].

1- Nettoyage aqueux

Les solutions aqueuses ne sont pas aussi contraignantes et c'est une des raisons qui ont conduit certains organismes à les utiliser, voire à axer toute la procédure de nettoyage sur ces solutions, bien que demeure le traitement des effluents [51].

Dans les solutions électrolytes détergentes, il existe une concentration de micelles critique, notée C_{mc} . La solution est alors également capable d'émulsionner certains solvants organiques [2]. L'action du détergent augmente quand la concentration en détergent croît, tout en restant inférieure à C_{mc} . Au-delà, elle reste constante. Pour une concentration en détergent supérieure à C_{mc} , de gros agrégats apparaissent (la solution diffuse la lumière).

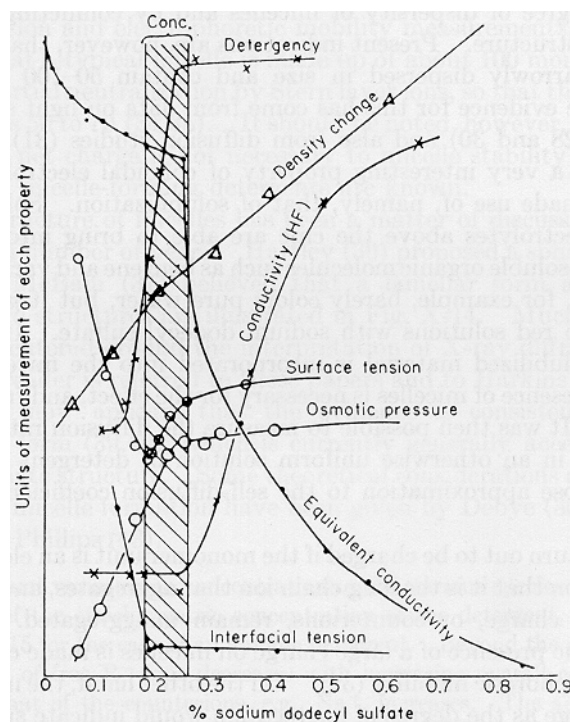


Figure A1-1. : pouvoir détergent d'une solution colloïdale électrolyte [2]

En général, il n'y a pas corrélation entre propriétés détergentes et concentrations de micelles, mais plutôt sur la structure des micelles. On définit trois types de détergents :

- anioniques (M-R), où R est l'anion d'un acide gras (sulfate ou sulfonate),
- cationiques (R-X), où R est un cation (amine par exemple),
- non ioniques, non électrolytes.

Acides et bases

Quitmeyer [187] propose quatre différents types de nettoyants aqueux dont la nature n'est pas précisée. Sa procédure repose sur trois points :

- la nature du produit à ôter,
- la nature du métal à nettoyer,
- la propreté requise.

Selon lui, la technique classique de nettoyage en phase vapeur par du 1,1,1-trichloroéthane, du trichloroéthylène, du perchloroéthylène ou du chlorure de méthylène est efficace pour retirer les résidus (fluides de coupe, graisses, dérivés du pétrole et cires à haute température de fusion), mais pas pour éliminer les traces de doigts, les sels minéraux de l'eau et les films déposés.

Dans un domaine tout aussi sensible à la contamination que l'ultravide, Herbert et *al* [107] ont retenu une solution alcaline de pH=13 et le trichloroéthylène. L'objectif pour eux est d'éliminer toutes les espèces dont la tension de vapeur saturante est supérieure à la pression de travail. Les contaminants sont les fluides d'usinage, les revêtements anti - rouille, les traces de doigts, les encres diverses et les huiles et graisses testées. Le critère de réussite repose sur la faible désorption sous ultravide à température ambiante.

Les tensio - actifs

Hunt et *al*. [115] ont mis en place une procédure de nettoyage de systèmes inertiels de navigation uniquement basée sur l'eau et un détergent. Elle permet l'élimination des particules de diamètre supérieur à 5 μm , qui représente la tolérance des pièces des mécanismes. Selon eux, cette voie est viable dans la mesure où un contrôle sévère des procédures est exercé. Les conditions de travail sont les suivantes :

- salle blanche de classe 10000,
- sol et chaussures adaptés à une dissipation de l'électricité statique,
- fourniture et utilisation d'une eau déminéralisée, de résistivité $\rho=15 \text{ M}\Omega.\text{m}^{-1}$ (si $\rho<10 \text{ M}\Omega.\text{m}^{-1}$, on observe une corrosion des métaux),
- filtration de l'eau à 0,2 μm lorsqu'elle est utilisée à 70°C.

La procédure s'appuie sur une immersion dans un bac à ultrasons d'eau et de détergent puis une aspersion avec une eau à 70°C sous pression. Après nettoyage, les pièces sont ensuite transférées dans une salle blanche de classe 100, sous flux laminaire d'azote. Les pièces sont ensuite étuvées sous pression réduite. Appliquée à des pièces de roulements, la procédure a donné satisfaction tant par l'absence de résidus ou de corrosion que pour le comportement en frottement.

Les autres avantages de cette technique sont le gain de temps (plus de pièces nettoyées en un temps équivalent avec l'ancienne méthode), une plus grande efficacité et une économie substantielle de CFC [48].

Kanegsberg [128] a testé la compatibilité de métaux et de composites avec certains solvants aqueux. Le test repose sur sept jours d'immersion à température ambiante. Il constate qu'aucun polymère n'est indemne après une telle procédure. Il s'avère entre autres qu'une solution détergente sous pression est capable d'entamer le revêtement d'anodisation de l'aluminium.

Les ferrites nettoyées avec un solvant aqueux et des ultrasons sont endommagées. De plus, quand différents métaux sont nettoyés ensemble, il se produit une corrosion électrochimique. Selon l'auteur, les facteurs à considérer pour une amélioration de la procédure sont :

- la préparation des métaux aux effets de la corrosion,
- l'utilisation d'anti-corrodant,
- la complexité des composés,
- la température de rinçage,
- la technique de séchage retenue,
- le contrôle d'ensemble du procédé.

Wittman et *al.* [241] appuient leur procédure sur un solvant aqueux couplé avec un solvant organique. Les critères de sélection sont rassemblés dans le tableau suivant :

Niveau de propreté	Taille des particules (µm)	Nombre maximum de particules par échantillon	N.V.R.* maximum pour 100 ml
classe 100A	< 25	pas de dépôt	1 mg
	25-50	68	
	> 50-100	11	
	> 100, non métalliques	1	
	> 100, métalliques	0	

*N.V.R. : Non Volatile Residue

Tableau A1-2 : critères de propreté particulaire [241]

Les émulsions

D'après Connolly [51], les émulsions savonneuses ou avec surfactants et les solvants organiques sont utilisés pour les mêmes contaminants (huiles, graisses, anti rouille, marques colorées, ...). Cependant, la satisfaction n'est jamais complète et un film résiduel demeure. L'objectif de l'auteur est la protection contre la corrosion en stockage, montage et utilisation des pièces ainsi nettoyées. Il suggère alors l'emploi d'une émulsion de kérosène (ou d'autres fractions du pétrole) dans l'eau, avec des émulsifiants non ioniques, anioniques ou cationiques. Selon lui, plus l'émulsion est fine, plus elle est stable. Mais le nettoyage avec les deux liquides de l'émulsion ne se fera pas aussi bien (la surface de contact avec une zone donnée est insuffisante). Il doit y avoir une quantité suffisante du produit servant à émulsionner les contaminants.

L'émulsion peut être utilisée par trempage ou par pulvérisation. Son action peut être accrue par une élévation de la température mais les risques d'inflammation sont augmentés également. Il existe aussi la possibilité d'ajouter des agents alcalins ou des solvants pour les résidus les plus résistants [51]. On obtient alors un "mélange" de plus en plus complexe dont l'efficacité n'est pas avérée et qui demandera des tests complémentaires. L'inefficacité du nettoyage est corrélée à l'observation de la rupture d'écoulement d'un film fluide. La présence d'une ou plusieurs impuretés empêche la formation d'un film homogène.

2- Utilisation de solvants organiques

Jusqu'à la prise de conscience et la reconnaissance des effets de certains solvants sur l'environnement, les CFC constituaient le principal agent nettoyant pour des organes dont les conditions d'utilisation et le rôle était respectivement sévères et primordial. Ces pièces nécessitaient un niveau de propreté irréprochable. En particulier, le CFC 113 était la base de

la procédure en vigueur au C.N.E.S. [50] et dans d'autres secteurs de l'aéronautique [143]. L'action du solvant est, dans la majorité des cas, renforcée par une action "mécanique" induite par un générateur d'ultrasons, comme le montre le Tableau A1-3 ci-dessous.

Technique de nettoyage	Surface de verre	Surface métallique polie
dégraissage phase vapeur avec Fréon TF	11 - 28%	non donné
nettoyage par bain de Fréon TF avec ultrasons	69 - 92%	85 - 91%
aspersion de Fréon TF pression de 35 bar, 30 s	97%	92 - 95%
aspersion de Fréon TF pression de 70 bar, 5-10 s	99,8 - 99,95%	99,5 - 99,7%
irradiation par photons (10 flashes de 20 J/cm ² de 800 μs)	32 - 34%	33%
air comprimé (690 kPa, 10 s)	non donné	52 - 61%

Tableau A1-3 : taux d'élimination de particules d'alumine (diamètre de plus de 5 μm) sur verre et métal polis [160]

Contrairement aux techniques décrites précédemment, auxquelles on peut ajouter l'électro - polissage, les attaques chimiques, l'ablation laser qui constituent un nettoyage spécifique et au niveau atomique, l'utilisation de solvants reste un procédé assez général. L'emploi de fluides permet de dissoudre, d'émulsionner, de solubiliser les contaminants. La surface nettoyée n'est pas attaquée. Une procédure à base de solvants entre dans la même catégorie que la vaporisation par chauffage des polluants, ou encore une réaction en phase gazeuse, notamment pour l'élimination par oxydation des contaminants organo - carbonés.

Comme nous l'avons noté au I-2 du chapitre 2, on compte généralement quatre types de polluants. Etant donné que le (ou les) solvant(s) utilisé(s) n'attaque(nt) pas ou peu chimiquement la surface, les contaminants éliminés par des solvants sont ceux de types 2 et 4, et donc dans une moindre mesure, ceux de type 1. Ce sont essentiellement ces trois classes de contaminants qui peuvent perturber la lubrification fluide par la modification de la tension de surface, par des avaries provoquées par des grains de matière arrachés, par la modification des propriétés élastiques de surface (formation d'un oxyde de surface plus rigide).

D'une façon générale, les polluants sont constitués par des graisses, acides gras, hydrocarbures et des substances diverses [2]. Ainsi, on provoque un décollement d'une impureté (solide ou liquide) si :

$$\gamma_{\text{impureté-substrat}} \geq \gamma_{\text{solution-impureté}} + \gamma_{\text{substrat-solution}} \quad (\text{A1-1})$$

L'objectif du nettoyage par un solvant est d'augmenter l'affinité de l'impureté pour celui-ci. Cela correspond à une diminution de la tension de surface $\gamma_{\text{substrat-solution}}$ et de $\gamma_{\text{solution-impureté}}$. Le solvant doit donc mouiller le substrat et le corps étranger.

L'emploi d'ultrasons permet d'améliorer l'efficacité d'un solvant [217]. L'énergie fournie par les transducteurs permet de venir facilement à bout des liaisons entre les contaminants et la surface en faisant caviter le solvant dans lequel les pièces à nettoyer sont immergées. Cette technique permet d'éliminer les particules micrométriques insolubles. Cependant, le délai d'action doit demeurer court (quelques secondes à quelques minutes). Il s'avèrerait que de

longues sessions d'ultrasons (au-delà de 30 mn) peuvent entraîner une nouvelle contamination [217].

a- Les solvants seuls

Un solvant agit généralement par dissolution et déplacement chimique des polluants fluides et par dissolution, émulsion et solubilisation des autres. Ces trois dernières caractéristiques sont reliés à la nature du solvant :

- les solvants protoniques (ou protiques) possèdent des molécules plus ou moins polaires et contiennent un (ou plusieurs) atome(s) d'hydrogène lié(s) à un atome électronégatif comme l'oxygène. Ce moment polaire peut permettre de solvater ou de dissoudre certains produits par la création de "ponts hydrogène".
- les solvants polaires aprotiques n'ont pas d'hydrogène associable mais des sites fortement polarisés (acétonitrile $\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}$, diméthyl sulfoxyde DMSO $(\text{H}_3\text{C})_2\text{S}=\text{O}$).

Le déplacement chimique repose sur la tension de surface du fluide nettoyant par rapport à celles des polluants, ainsi que sur la pression d'étalement [29].

Soit γ_a la tension de surface du polluant et γ_b celle du solvant. On considère une surface plane polluée. On définit alors la pression d'étalement F_{ab} comme :

$$F_{ab} = \gamma_a - \gamma_b - \gamma_{ab} \quad (\text{A1-2})$$

avec γ_{ab} tension de surface de l'interface entre a et b, difficile à appréhender.

On démontre que plus les phases a et b sont solubles, plus γ_{ab} tend vers zéro. Dans ce contexte, $F_{ab} = \gamma_a - \gamma_b$, alors déterminable.

Lorsque a et b sont insolubles, la phase b s'étale d'abord radialement à la surface du polluant. Si $\gamma_a < \gamma_b$, les molécules du fluide b parviennent ensuite à "accrocher" la surface entre différents îlots de salissures comme le montre la séquence a à d de la Figure A1-4 a. Le nettoyage est alors incomplet.

Quand les phases a et b sont solubles, dans une proportion donnée, en même temps que l'étalement radial se produit, une partie des molécules de b traverse le film polluant et atteint la surface. Celui-ci est alors progressivement chassé. Si la pression d'étalement est trop importante, le phénomène est trop rapide et l'étalement du fluide nettoyant se fait en laissant de nouveau à la surface des zones polluées et il faut recommencer. Si la pression d'étalement est plus modérée, le déplacement chimique est plus efficace, comme le montre la Figure A1-4 b.

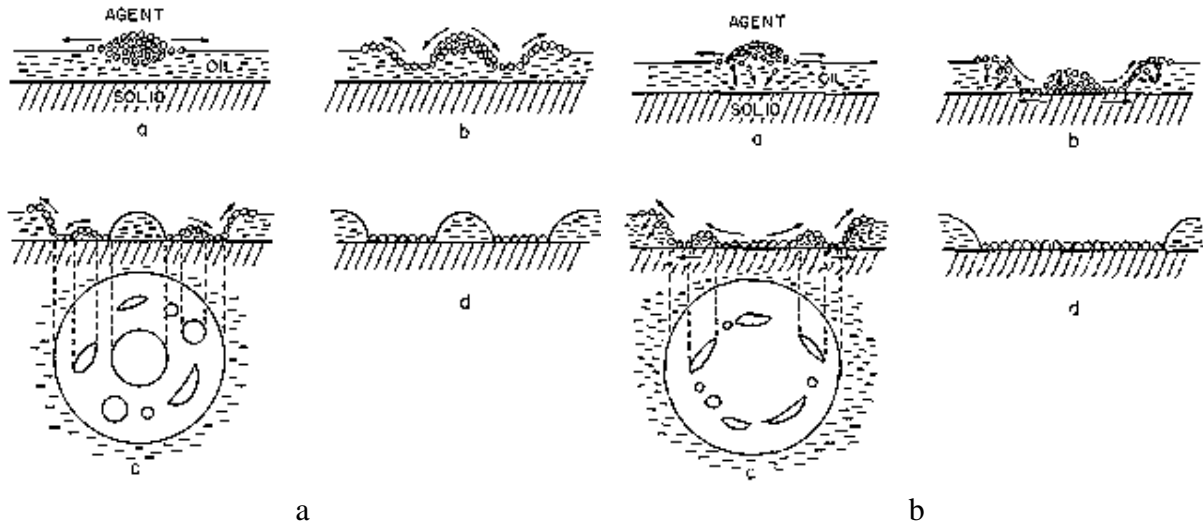


Figure A1-2. : schéma du déplacement chimique [29]
 (a) avec des fluides insolubles, (b) avec des fluides solubles

Le taux de liquide polluant déplacé est proportionnel à la différence des tensions de surface mais inversement proportionnel aux viscosités. La nature du substrat est indifférente tant qu'il est mouillé par les liquides. En revanche, des phénomènes de chimisorption peuvent compliquer la situation et nous ne pouvons pas conclure ici. D'autre part, si le liquide nettoyant est trop volatil et ne s'adsorbe pas au substrat, il s'évapore facilement et le contaminant reprend sa place initiale. Ce phénomène est en général compensé en créant un flux constant de solvant à la surface de l'échantillon pollué, par immersion, par pulvérisation ou par un système d'évaporation condensation.

Une astuce consiste à introduire dans le solvant nettoyant une espèce non volatile qui s'adsorbe à la surface et empêche toute nouvelle contamination. Quelques fractions de pour cent d'un alcool fluoré, selon Bolster [29], créent une couche stoppant le ré-étalement du polluant et facilite le déplacement par solvant non polaire. Cette technique est néanmoins à éviter pour des surfaces dont la finalité est l'adhésion, le revêtement ou la lubrification.

En conclusion, le déplacement chimique d'un polluant fluide par un solvant est possible si :

- la tension de surface du solvant est plus faible que celle du polluant,
- la pression d'étalement est forte,
- le polluant est modérément soluble dans le solvant,
- le solvant est modérément volatil,
- la viscosité du solvant est faible.

b- Les co - solvants

Les co - solvants consistent à employer un fluide de rinçage distinct de celui de lavage [104, 105, 132, 175]. Ce fluide est insoluble dans le solvant de nettoyage. Les pièces à nettoyer sont immergées dans un mélange des deux fluides, miscibles ou non (mélange de deux quantités égales le plus souvent). On poursuit par une immersion dans le bac de rinçage où le fluide élimine les contaminants dissous. Ensuite, les pièces sont transférées dans la phase vapeur du fluide de rinçage. La vapeur se condense sur la surface des échantillons et les derniers contaminants sont ôtés par déplacement chimique. Chacun des bains peut être également pourvu de générateurs d'ultrasons.

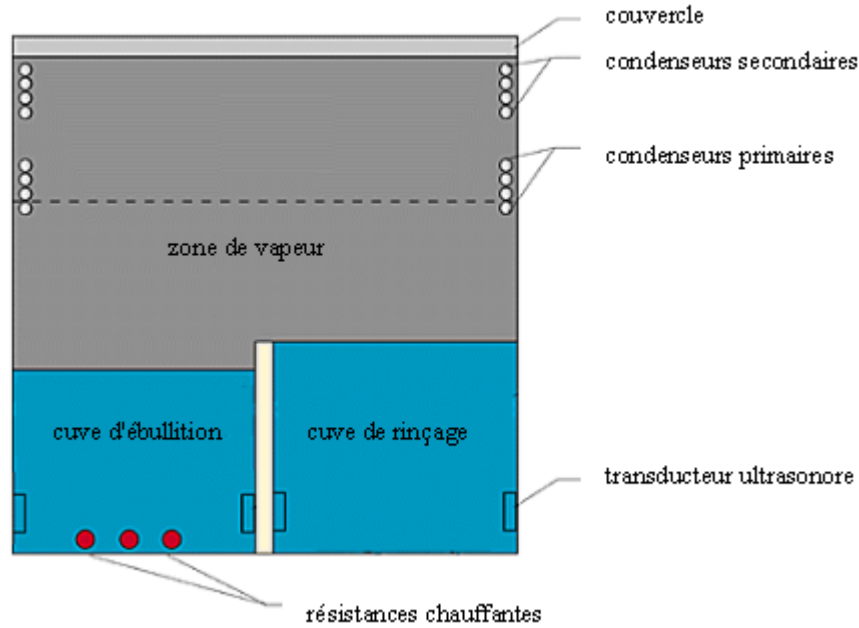


Figure A1-3. : schéma d'un bac à ultrasons avec système de nettoyage par co - solvants par immersion et rinçage en phase vapeur d'après Owens [175]

3- Le bombardement d'ions lourds (plasma)

La surface à nettoyer est soumise à des ions et particules neutres (atomes d'argon ou d'hélium) de haute énergie, ainsi qu'aux radiations du plasma [12, 32, 133, 233]. Dans cette technique, les contaminants de nature organique sont volatilisés par formation de radicaux libres. En revanche, les contaminants non volatils (particules minérales surtout) ne sont pas éliminés.

L'installation comporte une enceinte à vide. La surface soumise au plasma est parfois altérée par la succession d'adsorption - désorption d'espèces chimiques qui modifient son énergie. Qu'en sera-t-il alors de la mouillabilité ? Cette technique permet en outre d'arracher les dernières monocouches de polluants dont l'énergie de liaison au substrat est inférieure à celle des espèces utilisées dans le bombardement. Cependant, un plasma oxydant ne peut pas être utilisé avec les métaux. Les paramètres qui assurent l'efficacité du plasma sont : la puissance et la fréquence servant à ioniser les molécules du gaz, le temps, le flux de gaz.

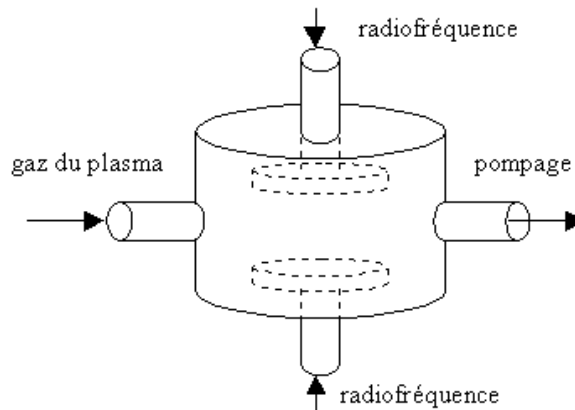


Figure A1-4. : schéma d'un procédé plasma d'après Walters [233]

4- U.V./ozone

Cette technique est capable de produire des surfaces propres jusqu'à un niveau atomique lorsqu'elles ont été préalablement nettoyées par un procédé plus classique. Elle provoque une volatilisation des contaminants organiques en les transformant en gaz de H₂O et CO₂. D'après [32], le traitement U.V./ozone est plus efficace qu'un dégazage à 200°C sous ultra vide. Le traitement U.V./ozone est incapable d'éliminer les sels minéraux des traces de doigts. De plus, lorsque l'épaisseur des résidus organiques est trop importante, il peut se produire une réticulation des radicaux libres créés par la détérioration des produits initiaux.

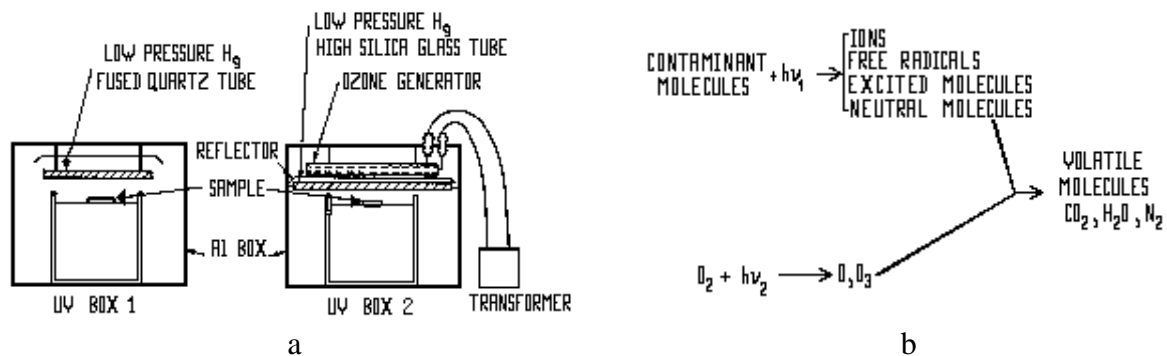


Figure A1-5. : schéma et mécanisme du procédé UV/ozone de Vig [229]

Les paramètres influents du procédé sont : la longueur d'onde émise, la distance entre la source U.V. et l'échantillon à nettoyer, la nature des polluants, le pré - nettoyage, la nature du substrat à nettoyer. Plus la pièce est proche de la source d'U.V./ozone (quelques mm), plus le temps de nettoyage est court.

Les longueurs d'onde, émises par une ampoule à décharge dans de la vapeur de mercure, sont (Figure A1-2 b):

- $\lambda_1=253,9$ nm, qui détruit les molécules d'ozone et génère les oxygènes atomiques. Ces atomes oxydent les composés organiques présents à la surface à nettoyer. Cette technique est plus efficace qu'avec un filtre monochromatique, efficacité évaluée par spectroscopie d'électrons Auger (A.E.S.), tests de mouillage et spectroscopie de masse (S.I.M.S.) [229].
- $\lambda_2=184,9$ nm, qui forme l'ozone à partir de l'oxygène de l'air ambiant. Le taux d'ozone peut être augmenté en travaillant directement sous pression partielle d'oxygène.

Cette méthode s'avère efficace sur les métaux, les céramiques, le saphir, le verre, le mica, les semi-conducteurs et quelques polymères, alors que d'autres subissent des pertes de masse (PTFE, Viton). Pour les métaux ayant subi un pré - nettoyage [229], la procédure est efficace pour une exposition d'environ 1 minute. Au-delà, des phénomènes de corrosion apparaissent. En effet, les impuretés de l'air (NO_x, SO_x) se combinent avec la vapeur d'eau formée pour créer des acides nitriques et sulfuriques.

5- Les fluides supercritiques

Les fluides supercritiques ont été appliqués au nettoyage en raison de leur aptitude à dissoudre certaines huiles. Cette technique a été retenue car elle répondait aux critères suivants:

- absence d'action sur l'ozone,
- faible ou absence de toxicité,
- coefficients V.O.C. (Volatile Organic Compound) et G.W.P. (Global Warning Parameter) en accord avec la législation de l'époque (1991),
- absence d'inflammabilité,
- conditions de stockage et de recyclage

L'objectif de la procédure de Hunt [114, 115] était d'éliminer du phényl méthyl silicone retenu par effet capillaire sur une pièce de géométrie complexe provenant d'un accéléromètre.

Le dioxyde de carbone supercritique est capable de nettoyer les huiles siliconées au-dessous d'une certaine masse moléculaire seulement et en fonction de leurs natures et fonctionnalités. Pour l'éthane supercritique, l'élimination de l'huile siliconée est totale. La technique n'a pas été testée pour les particules et résidus non volatils (N.V.R.). Elle demeure spécifique et n'est *a priori* applicable qu'à des cas particuliers. Certains additifs permettent d'accroître leur polyvalence vis à vis des polluants.

II- Méthodes de contrôle de l'état de propreté

Quelles que soit la nature des contaminants à ôter et la technique retenue pour y arriver, il reste souhaitable de s'assurer que l'opération sera réussie. Cela peut se réaliser de plusieurs manières très différentes et plus ou moins simples. Nous ne parlerons pas des techniques basées sur l'adhésion en raison de leur spécificité.

1- La pesée

Cette technique est extrêmement simple. La précision dépend de celle de la balance employée. Le résultat obtenu demeure cependant global. En effet, la masse obtenue n'indique pas la nature des polluants résiduels, la façon dont ils sont présents et leur localisation. Il est donc préférable de coupler la pesée avec une analyse plus locale. De plus, la pesée n'est pas ou mal adaptée à des contaminants fluides.

2- Le mouillage

Il peut se diviser en deux points :

- **l'étalement d'une goutte** d'un fluide donné dans un temps déterminé [51]. Il permet de se rendre compte qualitativement de la mouillabilité de la surface, et en particulier de la présence de zones où celle-ci est perturbée.

- **la mesure d'angle de goutte** [143]. Le procédé permet d'évaluer l'homogénéité de l'état de surface en reproduisant toujours le même angle de contact d'une goutte à l'autre et la tension de surface du substrat [160, 162, 199]. Elle donne une réponse globale par l'intermédiaire de la tension de surface du substrat et permet de savoir si la technique de nettoyage conduit à un résultat reproductible. On obtient aussi des données très locales par le comportement d'une goutte en une zone donnée.

La tension de surface est caractéristique des espèces chimiques présentes à la surface et donc de la pollution résiduelle. Elle se sépare généralement en deux composantes [52, 225]. La partie dispersive chiffre la tendance du matériau à interagir via les forces de Van der Waals ou London. La seconde est polaire et concerne les liaisons hydrogène, les interactions acide -

base, voire la formation de liaisons chimiques. La détermination de la tension de surface repose sur l'utilisation de deux liquides, l'un polaire, l'autre où les forces de Van der Waals prédominent.

3- Autres méthodes (spectroscopiques, traceurs, ...)

L'analyse du taux d'évaporation (E.R.A.) repose sur l'évaporation d'un solvant adéquat déposé sur la surface nettoyée. Le taux d'évaporation est inversement proportionnel à la concentration de contaminants présents à la surface. L'adjonction d'un traceur radioactif [160] dissous dans le solvant permet de relier le taux de contamination au degré de pollution résiduelle.

Une méthode voisine a été employée par Herbert et *al.* [107] en plaçant les échantillons dans une enceinte à ultravide à température ambiante. Le procédé a également été employé par Foerster et *al.* [73] pour mesurer et enregistrer la pression causée par les molécules désorbées par bombardement de photons.

Parmi les techniques spectroscopiques possibles, nous trouvons essentiellement [160] : A.E.S. (Auger Electron Spectroscopy) [106], ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis), EDaX (Energy Dispersion X-Ray Analysis), ISS/SIMS (Ion Scattering Spectroscopy/Secondary Ion Mass Spectroscopy), infrarouge classique et rasante respectivement du solvant et de la surface nettoyée [181, 241]. Les caractéristiques sont présentées dans le tableau suivant.

	AES	ESCA	ISS/SIMS
limite de détection (une particule parmi _ autres)	10^3	10^4	10^6
topographie	balayage de l'échantillon avec des spots de quelques μm de diamètre	toute la surface	toute la surface
profondeur du profil	quelques centaines d'Å/mn	possible mais lent	5 Å/mn
nature des matériaux possibles	solides (composés organiques dans des conditions très particulières)	la plupart	solides
profondeur sur laquelle le signal est produit	20 Å	50 Å	une monocouche
chimie	sensibilité au degré d'oxydation	sensible au degré d'oxydation et à la structure cristalline	composition moléculaire

Tableau A1-7 : caractéristiques des spectroscopies AES, ESCA et ISS/SIMS [160]

On trouve également comme possibilités:

- **la spectrométrie U.V.**, évaluant le changement d'absorbance du solvant avant et après le nettoyage [181],
- **l'analyse chromatographique** en phase gazeuse du solvant couplée à la spectroscopie de masse [181].
- **la microscopie électronique à balayage**, parfois utilisée pour "compter" les particules résiduelles [162, 241] par unité de surface nettoyée.

Le plus simple, et aussi parfois le plus dangereux, est d'essayer directement les pièces nettoyées. Si une avarie ou un problème survient dans les conditions où elles doivent

fonctionner, la procédure est à revoir [100]. Les autres possibilités citées par Mittal [160] sont :

- l'ellipsométrie,
- la réémission photométrique,
- la mesure du coefficient de frottement,
- la mesure de résistivité du solvant [114, 115].

III- Protocole d'évaluation des remplaçants du CFC 113

1- Matériel utilisé

Le mode de nettoyage sélectionné utilise une machine de nettoyage en phase vapeur, adaptée aux deux types de solvants. Il comporte une cuve d'ébullition, une cuve de rinçage froide. Chaque cuve a un volume de 18 l et est munie de générateurs d'ultrasons de fréquence 40 kHz. Une rehausse surmontée de serpentins condenseurs permet de soumettre les pièces à la vapeur du solvant organique provenant de la cuve d'ébullition (Figure A1-5).

Le système de chauffage de la cuve d'ébullition est constamment en route. Dès que la température d'ébullition du solvant est atteinte et tant que le changement de phase liquide - vapeur peut se faire (i.e. tant qu'il y a du liquide dans la cuve d'ébullition), la température reste constante. Ainsi, la température indiquée croît avec la pollution du bain. Les contaminants fluides se répartissent dans le bac d'ébullition et de rinçage.

D'autre part, les vapeurs de solvant condensées passent, avant de retomber dans la cuve de rinçage, par une cartouche filtrante (filtration nominale 10 μm) et un tamis moléculaire (Siliporite NK 30 B 2,5/5 mm). On élimine ainsi les poussières et les traces d'eau respectivement. Le tamis moléculaire est une zéolithe alumino silicate métallique. Le temps de régénération du solvant (renouvellement du volume de cuve) est d'environ une heure. La cuve de rinçage est donc remplie d'un solvant fraîchement distillé.

2- Protocole expérimental

a- Création d'un état de référence

Toutes les pièces en acier Z100CD17 reçues sont nettoyées selon la procédure suivante, appelée "quatre solvants" afin de les placer dans un état de référence :

- une immersion dans un bac à ultrasons contenant une solution à 1 % en volume de détergent alcalin, pendant 20 mn à 60°C. Cette étape a pour objectif d'éliminer la contamination la plus grossière (particules, polluants organiques moins liés à la surface, ...)
- un rinçage sous courant d'eau froide,
- un rinçage eau bidistillée,
- une immersion dans le bac à ultrasons contenant de l'hexane (pureté : 95 %), pendant 20 mn à 60°C,
- une immersion dans le bac à ultrasons contenant de l'acétone (pureté : 99,7 %), pendant 20 mn à 60°C,
- une immersion dans le bac à ultrasons contenant de l'éthanol (pureté : 99,8 %), pendant 20 mn à 60°C.

- conditionnement sous pression réduite en sac de PEHD classe 100 thermosoudé jusqu'à utilisation.

A la fin de cette étape, un contrôle est effectué pour déterminer la tension de surface de l'acier, le niveau de contamination moléculaire à atteindre. A titre indicatif, le taux de contamination par des particules est également déterminé.

b- Protocole avec les remplaçants du CFC 113

Les échantillons sont séparés en trois lots :

- le premier sert à évaluer l'efficacité de la procédure "quatre solvants" vis à vis des contaminants considérés,
- un second servira à l'évaluation de l'hydrofluoroéther,
- le troisième sera employé avec l'hydrocarbure fluoré.

On considère deux pièces pour chacun des contaminants et chaque procédure évaluée. L'une d'elles servira à la détermination de la tension de surface et l'autre à celle de la contamination moléculaire après la phase de contamination - nettoyage.

Chaque lot de pièces en acier est contaminé. Puis il subit ensuite le nettoyage selon une procédure incluant une solution détergente et un ou des remplaçants des CFC et établie au préalable. Les procédures en question sont exposées ci-après.

Procédure quatre solvants

- nettoyage selon la procédure des "quatre solvants",
- conditionnement sous pression réduite en sac de PEHD classe 100 thermosoudé.

Procédure avec l'hydrofluoroéther ou l'hydrofluorocarbone

- immersion dans un bac à ultrasons contenant une solution à 1% en volume de détergent alcalin RBS 25, pendant 20 mn à 60°C
- rinçage sous courant d'eau froide puis par aspersion d'eau distillée,
- immersion pendant 5 mn dans la cuve de solvant organique en ébullition,
- immersion pendant 5 mn dans la cuve de solvant organique froid pour le rinçage,
- passage de 5 mn dans la phase vapeur du solvant organique (amélioration du déplacement chimique),
- conditionnement sous pression réduite en sac de PEHD classe 100 thermosoudé.

I- Aperçu des différentes techniques de nettoyage	187
1- Nettoyage aqueux.....	187
Acides et bases	188
Les tensio - actifs.....	188
Les émulsions	189
2- Utilisation de solvants organiques.....	189
a- Les solvants seuls	191
b- Les co - solvants.....	192
3- Le bombardement d'ions lourds (plasma).....	193
4- U.V./ozone	194
5- Les fluides supercritiques.....	194
II- Méthodes de contrôle de l'état de propreté	195
1- La pesée.....	195
2- Le mouillage.....	195
3- Autres méthodes (spectroscopiques, traceurs, ..).....	196
III- Protocole d'évaluation des remplaçants du CFC 113	197
1- Matériel utilisé	197
2- Protocole expérimental.....	197
a- Création d'un état de référence	197
b- Protocole avec les remplaçants du CFC 113	198
Procédure quatre solvants	198
Procédure avec l'hydrofluoroéther ou l'hydrofluorocarbone.....	198