

Chapitre 2

LA PREPARATION DES SURFACES

La lubrification fluide de mécanismes spatiaux présente des contraintes qui lui sont propres en termes de pollution résiduelle et de reproductibilité de l'état de surface. A ces exigences viennent se greffer les impératifs liés à la législation, comme l'éradication de solvants chloro-fluoro-carbonés (CFC). Le CFC 113 était largement employé dans les protocoles de préparation des surfaces pour un environnement spatial. Des solutions ont donc dû être trouvées pour le remplacer.

Nous exposerons dans un premier temps quels sont les objectifs et les contraintes du nettoyage des surfaces en vue d'une lubrification fluide. Des solvants susceptibles de remplacer le CFC 113 seront présentés. Dans un second temps, nous évaluerons trois remplaçants potentiels. Les résultats obtenus seront alors discutés et nous en tirerons un choix de remplaçant du CFC et une procédure de préparation des pièces métalliques.

I- Le nettoyage des surfaces. Implication sur la lubrification fluide.

1- Les objectifs du nettoyage. Les contraintes de la législation

Une surface propre n'est définie qu'en fonction des besoins d'un utilisateur donné. Chaque finalité implique un certain degré de tolérance [32, 160].

Des études cristallographiques, de catalyse ou d'adsorption de surface n'admettent que quelques fractions de monocouches de particules étrangères. Dans un cadre général, la jonction ou l'adhésion de surfaces accepte une pollution grossière. Le dépôt d'un produit sur un substrat nécessite quelquefois la présence d'une couche intermédiaire de nature donnée.

Quoi qu'il en soit, la préparation des surfaces demande comme préliminaire la connaissance de leur historique, et donc de la nature des différents polluants potentiels. Cette axiomatique posée, les étapes sont alors les suivantes :

- le choix d'une méthode pour éliminer les contaminants,
- la définition d'une procédure,
- l'utilisation de cette procédure,
- la mise en place d'un (des) critère(s) de réussite,
- la validation de la procédure.

L'objectif est de parvenir à un état de référence reproductible par la procédure validée et de le garantir.

Le protocole de Montréal (1995) et la conférence de Kyoto (1998) ont défini les calendriers généraux d'élimination des solvants entraînant une destruction de la couche d'ozone (CFC, HCFC, ...), ainsi que les critères d'acceptation de leurs successeurs. Dans le cas des CFC, plusieurs problèmes se présentaient [114] : une distillation difficile lorsque pollués, un coût de stockage important car considérés comme dangereux, une menace pour l'environnement. Cette éradication programmée a eu pour conséquence directe de rendre caduques à plus ou moins long terme bon nombre de procédés industriels. Le nettoyage d'organes mécaniques compte parmi ceux-ci, et notamment dans le cas des mécanismes spatiaux. Ce domaine était en effet grand consommateur de CFC 113 (1,1,2 trichloro 1,2,2 trifluoroéthane $\text{CCl}_2\text{F}-\text{CF}_2\text{Cl}$), clé de voûte des procédures de nettoyage de la plupart des agences spatiales (NASA, CNES ...). L'éradication de ce solvant n'a pas été immédiate et de nombreuses dérogations ont été accordées.

La recherche de remplaçants a donc pu se mettre en place de façon certes progressive mais malgré tout précipitée. La production des CFC a en effet été arrêtée. La première attitude des utilisateurs a alors consisté à constituer des stocks [27]. Cela a permis de mener à bien les préparations de mécanismes à venir, de rechercher des successeurs, de les évaluer afin de mettre en place une nouvelle procédure de nettoyage. Un problème majeur demeurerait néanmoins : l'absence ou le faible recul vis-à-vis des nouveaux solvants. Le volume des études conduites sur ces remplaçants et en relation avec le milieu spatial est faible par rapport aux autres secteurs comme l'électronique. De plus, l'expérience acquise dans le nettoyage est principalement basée sur l'utilisation de solvants. Aussi notre étude s'inscrit-elle dans cette continuité.

Les exigences d'une surface en vue d'une lubrification fluide sont les suivantes :

- elle doit être mouillante, i.e. sa tension de surface supérieure à celle du fluide et permettre à ce dernier de former un film,

- elle doit être chimiquement stable. Les espèces présentes ne doivent pas provoquer de modification de la tension de surface, ni être capables de détériorer le lubrifiant,
- elle doit être exempte de particules solides. La tolérance pour certains roulements de précision est inférieure à 5 µm [115], voire plus faible encore [214].

Afin de répondre à ces exigences, la définition des contaminants (potentiels et effectifs) et les paramètres (modification de la chimie de surface, instabilité) incompatibles avec une lubrification fluide est indispensable. Cela concerne :

- les éléments qui empêchent la formation d'un film fluide d'épaisseur suffisante, en premier lieu la mouillabilité.
- les particules solides, d'origines et de formes diverses, indésirables et pouvant causer la détérioration du mécanisme [230].
- les facteurs qui affectent le lubrifiant au sens chimique du terme. Certaines conditions favorisent la dégradation de fluides comme les perfluoropolyalkyléthers [152].
- la stabilité de la surface nettoyée. Les problèmes précédents résolus, la procédure peut laisser la surface dans un état plus fragile (joints de grains attaqués, passivation altérée, ...). Cette remarque s'applique aux techniques de nettoyage trop agressives (nettoyage acide par exemple), ou bien si une nouvelle contamination peut de nouveau survenir.
- la non-reproductibilité de la physico-chimie de la surface nettoyée, et/ou son altération par rapport à l'état originel.

Une solution détergente et un (des) solvant(s) organique(s) permettent d'émulsionner et/ou de solubiliser les différents contaminants décrits ci-dessus. Leurs modes d'action sont définis en Annexe 1.

2- Définition d'une surface. Classification des polluants

On peut décrire une surface (ici principalement métallique) par les espèces présentes et qui en constituent la pollution, illustrée Figure 2-1

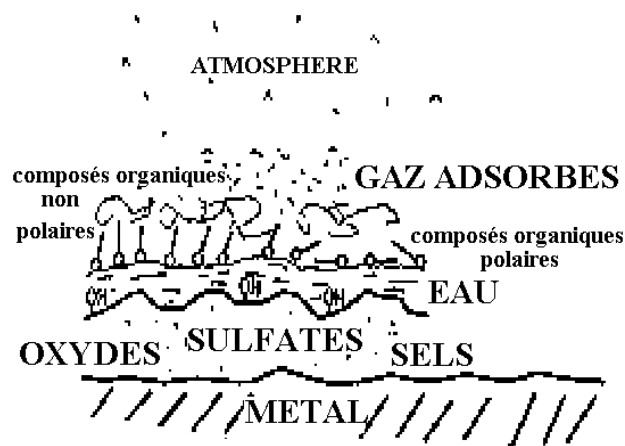


Figure 2-1. : schéma d'une pollution de surface [160]

On distingue quatre types de contaminants [32, 160] :

- **type 1** : les couches de réaction (oxydes, sulfures, carbures, nitrures, hydrures, etc...). Elles proviennent de l'extérieur ou du massif. Elles sont chimiquement liées au substrat. Les oxydes sont inévitables pour les organes métalliques à partir du moment où un contact avec l'air ambiant se produit. L'épaisseur de ces couches s'étend de quelques nanomètres à plusieurs micromètres.

- **type 2** : les couches physi- ou chimisorbés. Leur origine se trouve dans l'environnement ou bien dans la diffusion de surface. Les liens avec le substrat sont moins intimes. Ce sont les hydroxydes métalliques provenant de l'humidité de l'atmosphère, les acides organiques, les constituants laissés par les traces de doigts et les autres produits intervenant dans l'usinage et les manipulations des pièces. Cette contamination peut atteindre quelques dizaines de nanomètres [52].

- **type 3** : les produits de compositions diverses. Il s'agit de régions ou de couches près de la surface. Cela inclut les phases parasites du matériau, les produits ou phases indésirables susceptibles de resurgir par des processus de diffusion ou par abrasion chimique et/ou mécanique. Ces défauts proviennent de l'élaboration et sont généralement répartis de façon aléatoire. Par exemple, les aciers employés dans la technologie ultravide libèrent aux très basses pressions l'hydrogène dissout dans la masse.

- **type 4** : les contaminants isolés. Cette dénomination englobe les contaminants particuliers (poussières, les inclusions de carbure, nitrure selon l'outillage utilisé, les particules arrachées), les fibres de papier et/ou de textiles, les cheveux, les résidus de lubrification sèche. Whitfield [239] a démontré que la poussière, constituée de particules de 1 à 140 µm, était d'autant plus difficile à éliminer que l'atmosphère est humide ($RH \geq 50\%$).

L'objectif du nettoyage pour la lubrification fluide est d'éliminer en particulier deux types de contaminants.

Le **type 2** est constitué d'éléments qui vont influencer la mouillabilité de la surface et la pérennité du lubrifiant en termes de réactivité chimique. On conçoit donc aisément que des résidus de fluide de coupe doivent être éliminés. Leur apparition ou présence est étroitement liée à l'environnement.

Le **type 4** est souvent à l'origine d'indents dans les surfaces. Ces derniers entraînent une fatigue et une décroissance de la durée de vie [230]. De plus, les particules solides retiennent les fluides par capillarité. Les quantités de lubrifiant fluide employées étant faibles, ces pertes ne sont pas négligeables.

Une manière simple et exhaustive de déterminer la provenance des pollutions rencontrées est de retracer la "vie" d'une pièce manufacturée. On obtient un recensement exhaustif résumé dans le Tableau 2-1 :

Type de contaminant	Exemples de polluant de ce type	Cause de la contamination
1	oxydes, sulfures, carbures, nitrures, hydrures	nature du matériau, stockage
2	huiles et graisses (moteur, pompe, lubrification), résidus de soudure, eau, solvants, traces de doigts, cosmétiques, résidus de corrosion	atmosphère de fabrication, nature du matériau, nature de l'outillage, lubrifiant d'usinage, stockage, nettoyage, conditionnement
3	oxydes, gaz dissous	nature du matériau, stockage long
4	poussières, fibres textiles, cheveux, fumées, particules et copeaux métalliques, résidus de lubrification sèche, air ambiant ou air conditionné	atmosphère de fabrication, nature du matériau, nature de l'outillage, lubrifiant d'usinage, stockage, nettoyage, conditionnement

Tableau 2-1 : résumé des types, des causes et d'exemples de pollution

Les techniques les plus courantes s'appuient sur des détergents, des solvants organiques, et des méthodes chimiques et mécaniques [160]. Si la présence de monocouches et de particules micrométriques est tolérée, ces techniques sont acceptables. Notre effort se portera donc surtout sur de celles-ci.

L'emploi d'une solution détergente et d'un solvant organique est encore en vigueur dans le nettoyage d'organes mécaniques au C.N.E.S. [50]. D'autre part, nous disposons de davantage de recul et de savoir-faire avec ces moyens conventionnels [182, 206]. Si le C.N.E.S. s'appuyait encore sur le CFC 113, nous allons exposer ici les possibles substituts fluides. Parmi eux, on trouve les azéotropes. Ils possèdent l'avantage de l'efficacité d'un mélange et ceux d'un corps pur pour le recyclage

La réduction de la contamination s'appuie quelques fois sur des procédés spécifiques, en majorité thermiques : laser, bombardement U.V./ozone, Ils sont présentés en Annexe 1.

3- Les remplaçants potentiels des CFC

a- Les perfluorocarbones (PFC) et hydrofluorocarbones (HCFC)

Slinn [211] présente les HCFC 123, 141b et 225. Ils sont employés à l'occasion du nettoyage et du séchage de précision où des solvants aqueux ne peuvent agir. Cependant, l'utilisation du HCFC 123 présente des soucis de stabilité, de toxicité et de compatibilité. Le HCFC 141b instaure un coefficient de dégradation de la couche d'ozone (O.D.P. : Ozone Depleting Power) proche de celui du CFC 113, donc trop élevé. Ces deux produits sont donc à exclure d'une future procédure, bien que leur utilisation soit permise jusqu'en 2025 environ. L'achat d'un appareil fonctionnant avec ce type de solvant serait sans doute amorti à ce moment-là mais cela impliquerait aussi de recommencer la recherche de substituants.

La solution proposée par Slinn est un mélange alcool - solvant perfluorocarboné (PFC), réduisant le point éclair. Le mélange permet d'avoir une couche de vapeur riche en PFC à la surface de la pièce nettoyée. Ce solvant mixte peut s'employer par immersion ou par pulvérisation. Les systèmes sont proches de ceux présentés auparavant. Cette technique semble surtout développée pour des composants électroniques.

Kitamura et al. [141] présentent le HCFC 225 comme remplaçant potentiel du CFC 113, mélange d'isomères HCFC 225 ca et cb. En général, l'équipement utilisé avec le CFC 113 peut être employé avec les HCFC 225 sans modification majeure de l'installation. Les auteurs conseillent un circuit fermé, les doses limites d'exposition étant assez faibles : 25 ppm/8 h pour le HCFC 225ca, 20 ppm/8 h pour le HCFC 225cb et 50 ppm/8 h pour le AK 225 (évaluation par la méthode NIOSH 1020).

Les solvants AK 225 et AK 225 AES ont une capacité comparable à celle du CFC 113, par exemple pour éliminer l'huile de référence Houghton. Dans le cas des résidus de soudure sur les cartes imprimées, le AK 225 laisse des traces blanches.

Dans l'ensemble, il n'y a pas de problèmes constatés avec les métaux. La compatibilité est plus réduite avec les plastiques et les élastomères. Les différents AK 225 ne sont pas utilisables avec les polyméthacrylates. Des fractures sont apparues avec les polycarbonates sur les zones porteuses de contraintes résiduelles créées lors de l'injection des pièces.

b- Les perfluoropolyalkyléthers

Les informations concernant ces solvants sont moins nombreuses [231]. Il s'agit des fractions de faible masse moléculaire de perfluoropolyalkyléthers (PFPE), de structure analogue aux huiles de même structure chimique. Leur nature fluorée risque de limiter leur solubilité dans certains contaminants. En particulier, ces produits, appelés Galden, sont

faiblement solubles dans les alcanes au-delà de l'hexane. Ils peuvent laisser des résidus non volatils, de faible tension de surface. La mouillabilité de la surface peut être rendue difficile. Cependant, comme les alcanes (cyclohexane, heptane, ...) solubilisent aisément les huiles hydrocarbonées, ce solvant a la même faculté avec les huiles fluorées.

c- Les méthylsiloxanes

Campbell [34] a testé ces solvants, de formule brute $\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{-O}-(\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{-O})_n\text{-Si}(\text{CH}_3)_3$ ($n \geq 0$), en vue de leur utilisation pour le nettoyage de précision des roues inertielles de navigation. Le diamètre des particules polluantes ne doit pas dépasser 5 μm .

Les méthyl siloxanes possèdent un taux de N.V.R. (Non Volatile Residue) inférieur à 1 ppm, sont sans odeur et ne sont pas considérés comme des composés organiques volatils depuis décembre 1994. La présence de dérivés siliconés sur les pièces nettoyées peut avoir un effet néfaste sur le mouillage et en particulier la lubrification. Ces produits ont en effet une tension de surface qui rend les matériaux non mouillants.

L'évaluation conduite par Campbell portait sur cinq points :

- le taux de N.V.R. et la mouillabilité,
- la compatibilité des solvants avec les matériaux,
- le dégazage,
- la combustion et l'inflammabilité,
- la toxicité.

Une quantité connue de solvant est évaporée sur un substrat. Les analyses ont porté sur les substrats et les gaz évaporés par infrarouge, microscopie électronique à balayage, EDax et ESCA (analyse par spectroscopie d'électrons). Il s'avère qu'une espèce cyclique du méthylsiloxane reste présente à la surface des échantillons nettoyés. Un raffinage du solvant permet d'éliminer cette espèce. La compatibilité des solvants OS-10 et OS-30 a été évaluée pour les métaux (béryllium, alliages étain/plomb) et les colles époxy. Les matériaux ont été soumis aux solvants à haute et basse température, puis aux mêmes conditions sous ultrasons. Pour les adhésifs, la tenue au cisaillement, la dureté (Shore D), le changement de masse et la température de transition vitreuse sont vérifiés. Seules l'analyse de surface et la facilité d'usinage sont considérées pour les métaux. Campbell affirme que l'impact sur ces matériaux étudiés est insignifiant.

Moore [162] a conduit de son côté des tests de compatibilité en immergeant 3 heures à 50°C des plastiques et des élastomères dans de l'OS-10. Les acryliques et les polycarbonates donnent satisfaction. Pour les caoutchoucs, les zones non réticulées sont extraites. Les plastifiants et autres additifs sont extraits des élastomères, modifiant la dureté de quelques pour cent. Aucun effet marquant n'a été constaté sur les adhésifs époxy et cinq métaux pour usage aérospatial. Cependant, des pièces nettoyées avec les méthylsiloxanes et placées à une pression de 10^{-8} torr dégazent quatre fois plus qu'avec le CFC 113. Un étuvage de 48 heures permet de tout éliminer.

Du point de vue de l'environnement et de la santé des utilisateurs, Campbell [34] donne les caractéristiques suivantes :

- 10 à 30 jours de durée de "vie" dans l'atmosphère avec formation de CO_2 , H_2O et SiO_2 ,
- exposition limite de 100 ppm pour l'OS-30. Pour les solvants OS-10 et OS-20, leur caractère inflammable oblige à travailler dans des zones ventilées ou avec des appareils adaptés.

Les tests de bio - compatibilité (inhalation orale, respiratoire et contact dermique), l'action sur des cultures de tissus et les tests de génotoxicité ont respectivement montré l'absence de

toxicité, de cytotoxicité, et d'action mutagène. Les résultats concernant l'inhalation chronique ne sont pas donnés.

La capacité à nettoyer, avec une légère agitation de 3 mn à température ambiante, des éprouvettes en acier contaminées a été évaluée. L'efficacité est totale pour les souillures apolaires et les huiles silicones. Pour les huiles très visqueuses, une agitation plus vigoureuse, une augmentation de la température et une immersion plus longue permettent d'obtenir un meilleur résultat [162]. La nature et la viscosité des contaminants testés ne sont cependant pas spécifiées.

La création d'azéotropes est possible par mélange avec des alcools, des éthers, des esters et des siloxanes. Cela permet un ajustement possible des fonctions polaires et non polaires du solvant tout en conservant une température d'ébullition constante.

d- Les hydrofluoroéthers

La molécule contient une partie fluorée et une autre hydrogénée liées entre elles par un atome d'oxygène. Sa miscibilité avec certains autres solvants et polluants fluides est par conséquent plus délicate [175]. Les HFE décrits par Kenyon [132] sont en particulier insoluble dans l'eau [132]. Cependant, il est capable de former des azéotropes avec certains solvants conventionnels.

Les HFE ne sont pas inflammables, peu toxiques (600 ppm de dose admissible) et ne nécessitent pas de modification des installations [104, 105]. Leur efficacité à nettoyer est analogue à celle du CFC 113. La compatibilité avec les métaux et les plastiques ne pose de problèmes majeurs pour une heure d'exposition à température d'ébullition (gonflement réversible par étuvage du PTFE, jaunissement du liquide avec du caoutchouc siliconé, oxydation du cuivre en surface) [157].

Les hydrofluoroéthers semblent plus efficaces avec la technique des co - solvants [104, 105, 175]. Le principe en est donné en Annexe 1. Cependant, la nature du second solvant employé avec le HFE dépend étroitement de la nature du polluant. Le HFE 7100 [27] a été testé pour le nettoyage de roulements pour applications aérospatiales. L'auteur affirme que l'efficacité est analogue au CFC 113, mais aucun test n'est venu étayer cette affirmation. Besson *et al.* [27] ont comparé le HFE 7100 aux CFC 113 et à un azéotrope d'hydrofluorocarbone et de dichloroéthylène. Il semble donner satisfaction, bien que les auteurs ne concluent pas explicitement dans leur article.

e- Les hydrofluorocarbones

Le principal est un mélange d'isomères du $C_5F_{10}H_2$, le HFC 43-10 mee, commercialisé sous le nom Vertrel XF [132]. La présence d'hydrogène dans la molécule permet de décroître sa durée de vie dans l'atmosphère. Il n'attaque pas la couche d'ozone et sa participation aux risques globaux (G.W.P.) est faible. Sa forte teneur en fluor le rend ininflammable (point flash et limite de combustion). Un rapport fluor/hydrogène plus faible rendrait sa combustion possible.

Son aptitude à nettoyer est plus sélective que le CFC 113 (Tableau 2-2), et l'utilisation d'un azéotrope est parfois nécessaire (alcool, trichloroéthylène). Les Vertrel XM et XF sont adaptés aux impuretés polaires, aux particules, traces de doigts et saletés légères. Ils sont utilisables dans le dégraissage en phase vapeur. Le Vertrel MCA est stabilisé avec du nitrométhane. De plus ce solvant ne serait pas autorisé dans tous les pays, notamment en Allemagne. Le Vertrel MCA est employé dans le nettoyage des parties métalliques, optiques, des systèmes avec huiles et graisses, des cires, ... Le Vertrel SMT (contenant du trans-dichloroéthylène et du méthanol) est plus adapté aux résidus ioniques et ceux propres à l'électronique.

La compatibilité vis-à-vis des plastiques n'est pas très bonne lors d'un contact prolongé (deux semaines à 50°C) pour les Vertrel XF, XE, XM, MCA et SMT [60]. Besson et al. [27] ont souligné des problèmes d'inflammabilité du Vertrel MCA stabilisé par le nitrométhane lors d'impact mécanique dans l'oxygène liquide. Ajoutée à sa toxicité, il semble donc poser quelques soucis d'utilisation. Cette conclusion est également celle de Ross [195] qui reconnaît l'efficacité du Vertrel MCA mais affirme que le HFE 7100 semble présenter des qualités analogues.

Enfin, ces solvants ont été évalués dans certaines procédures de nettoyage. Hanson et al. [100] ont comparé le Vertrel SMT avec des mélanges de CFC 113 - chlorure de méthylène, notamment par pulvérisation du solvant sur des "feuilles" métalliques en vue d'un soudage et en phase vapeur sur des substrats d'alumine avant un dépôt C.V.D.. Dans le cas du soudage, les feuilles nettoyées avec le Vertrel présentent plus de fuites à l'hélium que celles traitées avec la technique habituelle. En revanche, les substrats d'alumine ont montré une meilleure adhésion après nettoyage par le Vertrel.

Wittman [241] s'intéresse aux résidus non volatils. La procédure repose sur la contamination, le nettoyage avec un volume donné de solvant (40 ml) et le contrôle par pesée précise. Les pièces sont des parallélépipèdes rectangles d'alliages d'aluminium 6061-T6 souillés par des produits représentatifs de ceux employés par la navette spatiale, et caractéristiques de ce qu'il y a de pire à nettoyer (Tableau 2-2). Les échantillons sont lavés, rincés à l'eau chaude puis séchés. Le contaminant est alors appliqué sur l'éprouvette, puis elle est rincée avec un volume déterminé du solvant à évaluer. Les pièces d'aluminium sont nettoyées avec de CFC 113 et de l'acétone puis, utilisées pour un autre test. Cette étape est d'ailleurs critiquable car l'état de référence est perdu. Le Tableau 2-2 donne les pourcentages de polluants enlevés.

Fluide	DC 33 graisse siliconée	Braycote 601 graisse base PFPE, chargée PTFE	Houghton-draw lubrifiant à base hydrocarbonée pour acier inox
aucun	3	0	0
Fréon TF[®]	80	91	100
hexane	96	1	100
cyclohexane	95	1	99
azéotrope acétate d'éthyle-eau-éthanol	70	4	99
Vertrel XF	7	75	5
Vertrel MCA	43	24	100
HCFC 225	85	87	100
90 % Vertrel XF + 10 % HCFC 225	9	60	11

Tableau 2-2 : pourcentages massiques des polluants enlevés [241]

Bien qu'aucun solvant ne soit totalement efficace, le Fréon TF[®] (CFC), le Vertrel MCA et l'hexane donnent de bons résultats. Cependant, la démarche pose différents problèmes. Les tests restent d'une part grossièrement indicatifs de la solubilité. Ensuite, les formes complexes ne sont pas aussi faciles à nettoyer. Ces tests doivent de plus être complétés par ceux de compatibilité entre le solvant et divers matériaux en immersion. Après la sortie du bain et une semaine de séchage, les tests de dureté doivent être conduits. L'analyse des N.V.R. est faite par spectroscopie infrarouge et E.D.S. (énergie dispersive par spectroscopie de rayons X). Si le faible pouvoir oxydant est retenu comme critère, seuls le Vertrel MCA et le AK 225 sont utilisables [241].

Thom [224] a évalué l'aptitude d'un Vertrel pour enlever les résidus de graisses à base de PFPE, de PTFE et de MoS₂ utilisées dans la lubrification de pièces d'appareils militaires. Les critères sont : l'élimination à température ambiante de l'huile de base PFPE sans autre action, la facilité de recyclage. Le Vertrel a été comparé principalement aux perfluoropolyalkyléthers, à des solutions alcalines, à des hydrocarbures aliphatiques et au HFE. Seuls le Vertrel et un solvant aqueux alcalin ont satisfait aux exigences. Cependant, ce dernier pose des problèmes quant à la durée du séchage et la quantité des effluents pollués.

Didziulis et al. [59] ont comparé l'efficacité du Vertrel XF à celle du Fréon TF[®] et à une solution aqueuse détergente suivie par de l'heptane. Leur démarche consiste à nettoyer des roulements à billes avec chaque solvant puis de vérifier lequel conduit à la plus longue durée de vie. Le principal contaminant est une huile de stockage. La solution détergente donne les plus mauvais résultats (≈2 millions de cycles), puis viennent le Fréon TF (≈5,8 millions de cycles) et enfin le Vertrel XF (≈8 millions de cycles). Cependant, une remarque vient tempérer la conclusion des auteurs. Des analyses par infrarouge et X.P.S. ont montré que le Vertrel XF laissait des traces importantes d'huile de stockage. On obtient un bon résultat malgré la présence d'un polluant résiduel.

f- Autres solvants organiques

Les quatre solvants

Cette procédure type repose sur quatre solvants [56, 206]. Elle consiste en :

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

Elle apparaît pour l'évaluation de l'implantation ionique de l'acier 440C lubrifié par un perfluoropolyalkyléther. Les trois dernières étapes permettent de solubiliser et/ou d'émulsionner les derniers polluants présents grâce aux caractères polaires et protoniques des solvants employés.

Le Shellsol, le Wynn' Solv70

Le Shellsol est un mélange d'hydrocarbures aliphatiques dont les chaînes contiennent de 10 à 12 atomes de carbone (indications du fabricant). Il est dépourvu d'agents aromatiques ou chlorés. D'après la documentation fournie, il est apte à ôter les résidus de lubrifiant (huiles et graisses), la suie, la rouille, goudrons, Compatible avec les métaux, il est sans effet nuisible sur les plastiques et les élastomères.

Pour le Wynn' Solv 70, la nature et les caractéristiques sont sans doute voisines puisqu'il s'agit d'une "coupe" pétrolière, avec des molécules de 10 - 12 atomes de carbone [186].

L'ABZOL

Ce solvant est basé sur le bromure de n-propyle (données du fabricant). Il contient d'autres éléments couverts par le secret de fabrication. Il n'a qu'un faible impact sur la couche

d'ozone et son coefficient GWP est acceptable (14000 fois moins nocif que le CFC 11 et 10 fois moins que le CO₂). Il n'a pas de point éclair mais le pourcentage volumique dans l'air pour la limite d'inflammation ne doit pas dépasser 3 à 8 %. Les résultats donnés ici sont extraits de la documentation commerciale.

Sa capacité à nettoyer semble moins sélective que, par exemple, les Vertrel ou les HFE. Cependant, l'ABZOL est toxique par inhalation et la dose limite d'absorption est de 100 ppm/8 h. Il est conseillé de l'utiliser dans des récipients fermés et avec une ventilation ainsi que des gants et des lunettes de protection. Des tests de compatibilité avec différents matériaux ont été conduits sur les polymères et les métaux.

Ce solvant nécessite des tests de résistance des gants en contact prolongé et intermittent avec le solvant (ASTM F739, ASTM F1383).

Enfin, des essais de nettoyage simples ont été conduits. Des éprouvettes sont immergées dans un polluant donné puis égouttées. Elles sont ensuite séchées à 100°C pendant 30 mn. Les échantillons sont alors lavés avec 3 ml de solvant et le pouvoir détergent est évalué par pesée.

Pour des évaluations plus consistantes, des éprouvettes d'acier recouvertes de polluants sont étuvées à 250°C durant une heure. Les pièces sont alors immergées durant 5 mn dans le solvant en ébullition. Le pouvoir détergent est là encore estimé par pesées.

Ce solvant semble avoir donné satisfaction pour les composants et cartes électroniques, les prothèses, les verres, les stators des moteurs électriques et les boîtiers en aluminium des condensateurs.

Cependant, nous devons admettre que nous manquons énormément de recul pour ces produits (Shellsoll, Wynn'Solv 70, ABZOL), notamment le dernier pourtant prometteur. Hormis leurs documentations commerciales, nous ne disposons pas d'autres informations au travers de publications où le produit aurait été évalué.

g- Récapitulatif

Aucun des solvants organiques présentés ne constitue la solution idéale. Chacun nécessite visiblement un couplage avec une solution détergente aqueuse et/ou un autre solvant organique. En particulier, les Galden, de structure identique à celle des PFPE, semblent avoir une efficacité sélective. D'autre part, certains comme les HCFC (225 et leurs prédécesseurs) sont déjà interdits en production et d'utilisation ou en passe de l'être dans un avenir proche (2000 à 2025). Les méthylsiloxanes, l'ABZOL semblent en revanche les plus efficaces et se rapprochent de solutions conventionnelles (alcane, acétones, éthers, acétates, trichoro et dichloro...).

Les HFE sont essentiellement conseillés en co - solvants. L'efficacité des Vertrel est très dépendante de la nature du contaminant à éliminer, ce qui explique la variété d'azéotropes proposés.

Le Tableau 2-3 ci-dessous rassemble les caractéristiques chimiques générales que doivent remplir des remplaçants des CFC et leurs influences sur leur comportement.

Modification de la structure chimique	Influence sur le comportement du solvant
augmentation du nombre d'atomes d'hydrogène	augmentation de la vitesse de disparition dans l'atmosphère et du caractère combustible du produit, de la polarité de la molécule, tassement de la molécule sur elle-même
élimination du chlore	préservation de la couche d'ozone, baisse de la toxicité, diminution du point d'ébullition
augmentation du nombre d'atomes de fluor	stabilisation de la molécule, diminution du caractère combustible, baisse de la toxicité, solubilité plus spécifique, complexité de la fabrication, augmentation des coûts
augmentation du nombre d'atomes de carbone	augmentation de la taille des molécules, accroissement du point d'ébullition, réduction de la solubilité, augmentation des coûts
ajout d'hétéro atomes (oxygène, azote, soufre)	augmentation de la solubilité, de la miscibilité, de l'inflammabilité et de la toxicité

Tableau 2-3 : relations entre la structure chimique et les propriétés des remplaçants des CFC

Tous posent des problèmes de compatibilité avec les matériaux, notamment les matières plastiques (PTFE surtout), et parfois avec les métaux (détergents, HFE et cuivre). Les questions de sécurité et de toxicité n'ont que très peu été évoquées. La priorité était d'abord de trouver des remplaçants existants et si possibles efficaces. Les critères de toxicité et de sécurité entrèrent en compte lors des choix.

De plus, rien ne garantit un maintien de la législation en vigueur et un durcissement est possible. Auquel cas, certaines des solutions évoquées deviendraient caduques.

II- Evaluation de trois remplaçants aux CFC

1- Approche employée

L'objectif principal de notre travail était d'obtenir des premiers résultats sur l'efficacité des trois remplaçants potentiels du CFC 113. A court terme, il s'agit aussi de mettre en place une procédure de nettoyage des organes mécaniques spatiaux lubrifiés fluide. Celle-ci se doit d'être simple, efficace (autant que celle basée sur les CFC), reproductible et transposable à une échelle industrielle.

Nous nous plaçons dans le cadre d'un nettoyage à l'aide de solvants, en continuité de la technique en vigueur au C.N.E.S.. Nous avons exposé en Annexe 1 comment ces solvants, aqueux ou organiques agissent et éliminent la pollution. Le paragraphe I-3 de ce chapitre a résumé de manière non exhaustive quels solvants organiques sont susceptibles de remplacer le CFC 113.

Les exigences et les objectifs de la lubrification fluide ne peuvent être remplis par l'utilisation de solvant(s) organique(s) uniquement. La contamination la plus grossière,

notamment les particules, est difficilement éliminée par ces solvants. Nous avons alors opté pour une solution plus réaliste et plus largement éprouvée :

- immersion dans un détergent, pendant 20 mn, à 60°C, sous ultrasons, afin d'émulsionner et de solubiliser la pollution la plus grossière.
- rinçage sous eau courante, puis eau distillée pour d'éliminer les sels minéraux et les traces de savon.
- immersion à chaud dans un (plusieurs) solvant(s) organique(s).

La méthode mise en œuvre dans ce travail a porté sur l'aptitude du couple "solution détergente - solvant(s) organique(s)" à éliminer des contaminants déposés sur des substrats. Comme dans les travaux de Thom [224] et Wittman [241], il s'agit de contaminants connus et considérés comme difficiles à éliminer. Les substrats associent des formes géométriques complexes afin de se rapprocher de celles des mécanismes réels. L'efficacité est évaluée par des techniques de contrôle après nettoyage. Elle se base sur un état de référence donné.

a- Sélection des remplaçants des CFC, des substrats et des contaminants

Les solvants retenus

Le remplaçant du CFC 113 doit pouvoir remplacer les trois autres (hexane, acétone, éthanol). Ces solvants permettent de couvrir une palette suffisamment large de solubilisation des contaminants (solvant polaire, présence d'hétéro atomes). Cette procédure basée sur trois solvants organiques n'est cependant pas viable industriellement. L'hexane est métabolisé, l'éthanol est inflammable, et elle est de plus trop lourde. Cependant, comme nous l'avons évoqué, il n'y a pas de solution unique, même si la solution s'oriente vers l'hydrofluoroéther ou l'hydrofluorocarbure. Lorsque ce ne sont pas des obstacles de compatibilité avec des matériaux, ce sont des soucis de sécurité ou de coût qui freinent le choix.

Compte tenu des impératifs d'efficacité, de compatibilité avec les matériaux (polymères notamment), d'écologie et de sécurité (toxicité, inflammabilité), deux seuls ont été retenus :

- un hydrofluoroéther (HFE 7100) utilisé en co-solvant avec un hydrocarbure saturé (Shellsol C153). Les proportions respectives sont de 30 % -70 % en volume.
- le Vertrel MCA+, azéotrope formé d'un hydrocarbure fluoré ($C_5F_{10}H_2$), de trans-dichloroéthylène et de cyclopentane

Leurs formules et caractéristiques sont rassemblées dans le Tableau 2-4 ci-dessous, avec un comparatif par rapport au CFC 113.

Composition	CFC 113 chloro-fluoro- carbone	HFE 7100 hydrofluoroéther	Shellsol C153 mélange d'alcane C ₁₀ à C ₁₂	Vertrel MCA+ hydrofluorocarbone dichloroéthylène
Caractéristiques			co-solvant	azéotrope
formule	C ₂ Cl ₃ F ₃	C ₄ F ₉ OCH ₃		C ₅ F ₁₀ H ₂ trans-1,2 C ₂ H ₂ Cl ₂ cyclopentane C ₅ H ₁₂
point d'ébullition (°C)	47,6	60	184-198	39
masse volumique (g/cm ³)	1,56	1,52	0,78	1,41
tension de vapeur saturante (kPa)	63	28	0,06	464
tension de surface (mN/m)	17,3	13,6	25	15,2
point de congélation (°C)	-35	-135		<-50
chaleur latente de vaporisation à l'ébullition (kJ/kg)	146	125	330	43,3
chaleur spécifique à 20°C (kJ/kg.K)	0,92	1,17	2,0	0,27
viscosité (centipoise)	0,68	0,61	1,65	0,49
Potentiel de destruction de l'ozone (ODP)	0,80	0,00		non donné
Potentiel de réchauffement terrestre (GWP)	5000	500		non donné
Durée de vie dans l'atmosphère (années)	85	4,1		non donné

Tableau 2-4 : caractéristiques physiques des solvants testés par rapport au CFC 113

Si nous considérons les critères pour le choix d'un solvant organique donné en Annexe 1 et ceux du Tableau 2-3, les deux candidats possèdent bien une faible tension de surface, une volatilité correcte (température d'ébullition raisonnable), une faible viscosité et les structures chimiques correspondantes. La solubilité vis-à-vis des polluants est extrêmement difficile à appréhender car il existe trop de contaminants possibles.

Les substrats

Certaines surfaces sont plus propices à la contamination que d'autres. Bien que choisir et évaluer plusieurs matériaux permettraient d'être exhaustif, il nous a donc paru raisonnable de nous borner à l'acier Z100CD17, principal matériau des roulements pour applications spatiales. En effet, en plus de cet acier, il nous faudrait tenir compte de polymères (PTFE, résines phénoliques, polyimide, ...), de céramiques (TiC, SiC, Si₃N₄, ...) et d'autres métaux (cuivre, bronze, autres nuances d'acier,) [214].

La réalité des organes mécaniques est naturellement une combinaison des formes géométriques simples et complexes. Nous avons opté pour des parallélépipèdes comportant une face rectifiée (Ra=0,10 µm), deux rainures et des trous taraudés (débouchants et borgnes) comme représentés sur la Figure 2-2.

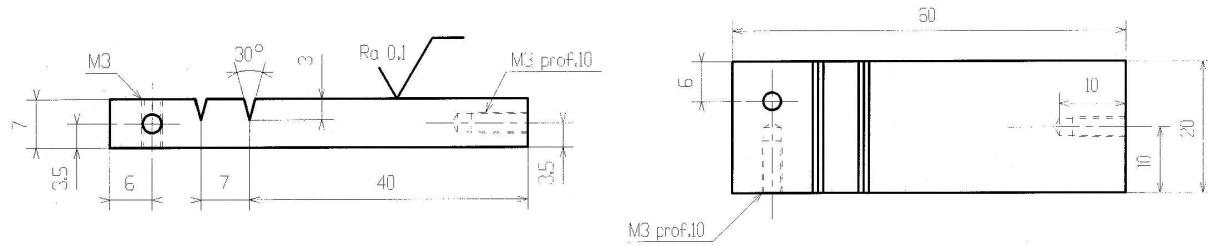


Figure 2-2. : schémas des éprouvettes en acier Z100CD17 à contaminer

Les contaminants

L'une des premières interrogations est le nombre de contaminants à considérer. Ils doivent être représentatifs de ce que nous voulons éliminer : poussières et particules solides, huiles et graisses, cires, feutres indélébiles, vernis, antistatiques, traces de doigts, résidus de cosmétiques. Avec une contamination simultanée, il sera difficile de savoir qui enlève quoi et dans quelle proportion. Il nous paraît donc plus judicieux de les considérer individuellement.

Le choix des contaminants est fonction de leur représentativité dans l'industrie spatiale et mécanique en général, leur difficulté à être éliminés et leur facilité de détection. La sélection comporte alors :

- **deux lubrifiants** : un perfluoropolyalkyléther linéaire (PFPE) (Fomblin Z25), un cycloalpentane ramifié (Pennzane SHF X-2000), tous deux présentés au I du chapitre 3.
- **un fluide de coupe non siliconé** étuvé à 120°C après son application sur la pièce en acier. Il contient une huile minérale paraffinique, un savon d'acides gras d'alcanolamines, des émulseurs anioniques et ioniques, un fongicide, un colorant et de l'eau
- **des traces de doigts** laissées par des manipulations à mains nues.

Les pièces sont contaminées avec 300 µl des produits présentés précédemment, plus les traces de doigts. Ils sont généreusement appliqués sur la face rectifiée et particulièrement dans les rainures et les trous taraudés (sauf pour les traces de doigts). L'état fluide des contaminants n'a pas rendu possible un suivi par pesées sans générer des pertes différentes d'un essai à l'autre.

b- Méthodes d'évaluation de l'efficacité employées

Quelles que soient la nature des contaminants à ôter et la technique retenue pour y parvenir, il convient de s'assurer que l'objectif est atteint. Il existe plusieurs techniques, présentées en Annexe 1. Cependant, compte tenu du type de contaminants et des moyens disponibles, trois seulement ont été prises en compte. Le choix des techniques de contrôle s'est porté sur :

- **des mesures de tension de surface**. Un appareil permet de déterminer la tension de surface par la mesure d'angles de gouttes de fluides étalons déposées sur la surface à analyser. Leurs tensions superficielles sont connues (eau bidistillée et diiodométhane pur à 99,99 %). Pour chaque fluide, 8 gouttes sont déposées en différents endroits de la surface rectifiée.
- **des analyses qualitatives par spectroscopie infrarouge**. Elles sont réalisées à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier. La surface est rincée avec du dichlorométhane CH₂Cl₂, qui agit par déplacement chimique (voir en Annexe 1). Le solvant est recueilli puis

éaporé sur des pastilles de bromure de potassium KBr. L'analyse porte essentiellement sur la contamination moléculaire (résidus d'hydrocarbures, d'esters et de silicones). L'incertitude est de l'ordre de $\pm 10^{-8}$ g.cm⁻². Les résultats sont donnés en pourcentages transmis en rapportant la valeur mesurée à une surface nettoyée de 100 cm². Le seuil admis pour la contamination moléculaire est de 5.10^{-7} g.cm⁻² [186].

- **des mesures de contamination particulaire.** Pour chaque éprouvette, une surface de référence de dimensions connues est rincée avec 200 ml d'alcool isopropylique (filtré à 0,2 µm). Un comptage particulaire est effectué sur trois volumes de 30 ml sur un appareil Nicollet 740 FTIR. Les particules (de 5, 10, 15 µm etc ...) sont assimilées à des disques. Chaque catégorie de particules occupe donc une surface totale égale au produit du nombre de particules dénombrées par la surface du disque auquel la particule est assimilée. Cette surface est ensuite ramenée à celles de la pièce nettoyée. Le résultat est généralement exprimé en ppm en raison de la faible contamination. Cette technique possède une incertitude d'environ 20 %. Le niveau général retenu est de 100 ppm [186]. Cette technique est également employée par Didziulis *et al.* [59]

Pour calibrer l'état de référence, les éprouvettes sont contrôlées par les trois techniques. La mesure de contamination particulaire donne une estimation de ce type de contamination dans un environnement non protégé.

Ensuite, après chaque séquence de contamination-nettoyage, une première éprouvette sera contrôlée par analyse infrarouge afin de déterminer des résidus de contaminants. La seconde subira un test de mouillabilité pour mesurer son énergie de surface et vérifier si on retrouve celle de l'acier. Le contrôle de la contamination particulaire n'a pas été effectué après les opérations de contamination-nettoyage.

2- Evaluation des remplaçants du CFC 113 au nettoyage de surfaces d'acier

a- Mise en place d'un état de référence

L'efficacité d'une procédure et la propreté ne peuvent être déterminées qu'en se basant sur un état de référence donné. Aussi, tous les substrats en acier Z100CD17 ont-ils été nettoyés selon un protocole proposé par Shogrin *et al.* [206] et ne faisant pas appel au CFC 113. Cette procédure s'appuie sur "quatre solvants" (détergent + 3 solvants organiques), et est utilisée pour la mise dans l'état de référence. Elle intervient à deux niveaux dans notre travail :

- **se fixer un "zéro"**, c'est à dire le seuil de propreté à atteindre en termes d'énergie de surface, de contamination moléculaire et de contamination particulaire.
- **évaluer l'aptitude de la procédure à éliminer les contaminants** sélectionnés, et à retrouver cet état de référence.

Ce paragraphe est consacré à l'évaluation du premier niveau.

A la fin du paragraphe I-3-g, nous avons signalé que le nettoyage uniquement basé sur un (plusieurs) solvant(s) organique(s) était insuffisant pour éliminer les contaminants d'une manière générale. Le nettoyage commence donc dans une solution détergente. C'est seulement après cette étape que les solvants organiques (hexane, acétone et éthanol) sont employés.

A la fin du nettoyage en phase aqueuse, le bain détergent ne présente aucune particularité. Au plus une poussière gris foncé, vraisemblablement des copeaux d'acier provenant des trous taraudés, sédimente au fond du bac à ultrasons. Dans le cas des solvants organiques, cette poudre d'acier n'apparaît plus. Les liquides restent limpides.

La tension de surface

Trois éprouvettes avaient été prélevées afin de subir cette évaluation. Les résultats sont consignés dans le tableau suivant.

moillabilité	épreuve n°14	épreuve n°15	épreuve n°16
angle moyen eau bidistillée (°)	91,4	85,9	85,2
angle moyen diiodométhane (°)	49,6	47,0	47,4
énergie de surface γ_c (mN.m ⁻¹)	33,9	35,8	35,7
analyse infrarouge	épreuve n°8	épreuve n°9	épreuve n°10
hydrocarbures	0,68	4,00	0,78
esters	0,22	0,48	0,20
silicones	0,15	<i>aucun signal</i>	0,15
contamination particulaire (ppm)	épreuve n°11	épreuve n°12	épreuve n°13
	65	155	89

Tableau 2-5 : résultats des analyses après la mise dans l'état de référence

La moyenne obtenue est donc une énergie de surface $\gamma_c = 35,1 \text{ mN.m}^{-1}$. Une précédente mesure [153] avait donné une valeur de $36,6 \text{ mN.m}^{-1}$. Le résultat obtenu est donc satisfaisant dans la mesure où les deux aciers ne proviennent pas du même lot.

L'analyse infrarouge

Trois éprouvettes avaient été prélevées pour suivre l'analyse infrarouge. Les résultats sont consignés dans le Tableau 2-5 et expriment les pourcentages transmis pour 100 cm^2 .

La contamination particulaire

Cette mesure est conduite sur trois éprouvettes prélevées à cet effet. Les résultats sont essentiellement indicatifs dans la mesure où il s'agit du seul cas où cette analyse est conduite. Nous avons indiqué que l'incertitude est de 20 %. Cependant, il est à noter qu'aucune précaution particulière visant à se prémunir de la contamination particulaire n'a été prise (salle ou hotte de classe 100, etc ...), exceptions faites des emballages en PEHD classe 100 et du soufflage par air sec.

Le taux de contamination particulaire auquel nous arrivons est par conséquent satisfaisant. De plus, le test n'a pas été conduit sur un nombre suffisant d'éprouvettes pour pouvoir réaliser une étude statistique. Cette dernière nécessite en effet plus de temps et pourrait être envisagée à l'avenir.

La procédure de nettoyage par les quatre solvants et retenue ici pour la mise dans l'état de référence semble donc correcte. Elle permet de retrouver la tension de surface de l'acier et conduit à des taux de contamination moléculaire très faibles et rejoint le seuil de contamination particulaire généralement admis pour un nettoyage dans ces conditions.

b- Résultats avec les remplaçants des CFC 113

Les trois procédures testées pour l'élimination des contaminants sont :

- "quatre solvants" (solution détergente + 3 solvants organiques)
- solution détergente + hydrofluoroéther en co - solvant avec un mélange d'hydrocarbures
- solution détergente + azéotrope d'hydrofluorocarbone et de trans dichloroéthylène

La solution détergente est une solution alcaline à 1 % en volume à 60°C pendant 20 mn, avec ultrasons. Les éprouvettes sont ensuite rincées avec de l'eau courante, puis par aspersion d'eau distillée, et enfin soufflées avec de l'air sec. Les observations suivantes ont été faites pour tous les cas lors du nettoyage alcalin :

Contaminant	Observations de la solution alcaline
perfluoropolyalkyléther linéaire	Le lubrifiant se rassemble en grosses gouttes. Puis il se détache des faces rectifiées, alors qu'il reste piégé dans les sillons et les trous taraudés. Le lubrifiant éliminé forme de grosses gouttes restant au fond du bac d'eau savonneuse. Des traces de PFPE sont encore présentes à la fin du cycle lessiviel près du sillon et du trou taraudé.
cyclopentane ramifié	Ce lubrifiant forme des gouttes laiteuses démoillant la surface d'acier une fois dans le bain. Une sorte de "brouillard" est émis par ses gouttes sous l'action des ultrasons. En revanche, l'huile reste bloquée au niveau des sillons. Les gouttes qui se détachent prennent une teinte laiteuse et flottent à la surface du bac à ultrasons.
fluide de coupe concentré, étuvé à 120°C	Le contaminant, rouge avant étuvage, a pris une teinte bordeaux à la sortie de l'étuve. Lors de l'immersion dans la solution alcaline, il est enlevé par lambeaux et forme ensuite des filaments restant en suspension dans le bac. A la fin du nettoyage alcalin, quelques zones sur les faces rectifiées sont encore contaminées. Après rinçage, des traces de polluant sont observées ponctuellement sur les faces rectifiées.
traces de doigts	De part la nature et le volume de contaminant, aucune modification notable de l'état du bain n'a été observée. Les traces de doigts, visibles sur les faces rectifiées après la contamination, ont disparu après cette phase de nettoyage.

Tableau 2-6 : résumé des observations lors du nettoyage par la solution alcaline

Après ce nettoyage lessiviel et le rinçage, les éprouvettes sont soumises à l'action du solvant organique. Les pièces sont ensuite soufflées avec de l'air sec, puis emballées sous vide dans un sac en PEHD classe 100 thermosoudé. Dans tous les cas, les pièces sorties du nettoyage n'ont présenté aucune trace visible de contamination.

La procédure "quatre solvants"

1- La tension de surface

La tension de surface moyenne est de $40,5 \text{ mN.m}^{-1}$. Nous sommes donc assez éloignés de la valeur obtenue après l'état de référence ($35,1 \text{ mN.m}^{-1}$). Notons que les éprouvettes contaminées avec le perfluoropolyalyléther linéaire et le fluide de coupe concentré présentent en fin de procédure des traces visuelles de contamination. D'autre part, il est surprenant de ne pas retrouver la tension de surface de l'acier avec l'éprouvette contaminée par le cyclopentane ramifié, polluant soluble dans l'hexane.

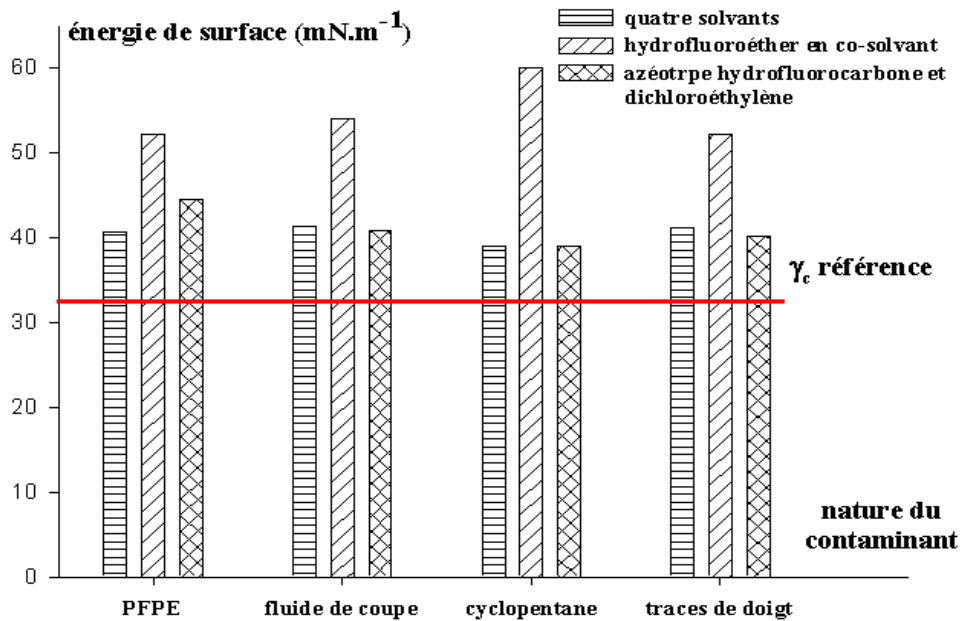


Figure 2-3. : tensions de surface des éprouvettes nettoyées par les remplaçants des CFC

2- L'analyse par infrarouge

Les signaux obtenus sont les pourcentages transmis. Ils sont tous dans la gamme d'incertitude de l'appareil. Cependant, le signal infrarouge obtenu pour l'éprouvette contaminée par le perfluoropolyalyléther linéaire présentait des pics aux nombres d'onde caractéristiques des fonctions fluorées de cette huile (aux alentours de 1200 et 700 cm^{-1}). Ce contaminant n'a donc pas été totalement éliminé.

	éprouvette n°1	éprouvette n°3	éprouvette n°5	éprouvette n°7
contaminant	PFPE linéaire	fluide coupe étuvé	cyclopentane ramifié	traces de doigts
hydrocarbures	0,56	0,97	0,52	1,00
esters	0,34	0,24	0,26	0,20
silicones	<i>aucun signal</i>	0,07	0,07	0,11

Tableau 2-7 : pourcentages transmis en analyse infrarouge des pièces nettoyées par les quatre solvants

L'hydrofluoroéther en co - solvant avec le mélange d'hydrocarbures

La répartition en volume était de 30 % - 70 % d'hydrofluoroéther et de mélange d'hydrocarbures. Cela représente des volumes respectifs de 5,4 l et 12,6 l pour la cuve de lavage.

1- La tension de surface

Une importante dispersion a été constatée sur les angles de gouttes déposées (34°-52° pour l'eau bidistillée, 54°-59° pour le diiodométhane). Néanmoins, la tension de surface moyenne (54,5 mN.m⁻¹) (Figure 2-3) obtenue est très différente de la valeur donnée après l'état de référence. Cette huile avait été mélangée dans un tube à essai avec l'hydrofluoroéther. Ce dernier ne parvient qu'à émulsionner le cyclopentane ramifié, pas à la solubiliser.

2- L'analyse par infrarouge

	éprouvette n°33	éprouvette n°35	éprouvette n°37	éprouvette n°39
contaminant	PFPE linéaire	fluide coupe étuvé	cyclopentane ramifié	traces de doigts
hydrocarbures	1,29	2,00	1,36	1,27
esters	0,07	0,24	0,17	0,17
silicones	0,14	0,27	0,16	0,00

Tableau 2-8 : pourcentages transmis en analyse infrarouge des pièces nettoyées avec l'hydrofluoroéther en co - solvant

Les signaux enregistrés sont là encore extrêmement faibles. Les éléments proches chimiquement des hydrocarbures sont les espèces chimiques les plus présentes mais on demeure dans le domaine des incertitudes de la mesure. Le seuil est de $5 \cdot 10^{-7}$ g.cm².

L'hydrofluorocarbone en azéotrope avec le dichloroéthylène

La cartouche filtrante et le tamis moléculaire de la machine de nettoyage en phase vapeur ont été changés pour l'évaluation de l'hydrofluorocarbone (Vertrel). Il n'y a donc pas de mélange entre les différents solvants.

1- La tension de surface

Comme dans le cas de l'hydrofluoroéther, une dispersion importante sur les mesures d'angle de gouttes a été enregistrée (68°-75° pour l'eau bidistillée, 50°-54° pour le diiodométhane). Cependant, la tension de surface moyenne de l'acier, 41,1 mN.m⁻¹ (Figure 2-3), tout en demeurant supérieure à celle de l'état de référence, est plus proche de celle-ci. La mouillabilité est donc meilleure que celle obtenue avec l'hydrofluoroéther

2- L'analyse infrarouge

La conclusion est la même que dans le cas de l'hydrofluoroéther en co-solvant. Les pourcentages transmis sont très faibles. L'azéotrope d'hydrofluorocarbone et de dichloroéthylène est moins efficace pour éliminer les hydrocarbures que le produit précédent.

	éprouvette n°25	éprouvette n°27	éprouvette n°31	éprouvette n°29
contaminant	PFPE linéaire	fluide coupe étuvé	cyclopentane ramifié	traces de doigts
hydrocarbures	1,78	3,16	2,14	1,42
esters	0,24	0,27	0,12	0,13
silicones	0,15	0,11	0,08	0,05

Tableau 2-9 : pourcentages transmis en analyse infrarouge des pièces nettoyées avec l'hydrofluorocarbone

III- Discussion

Les observations faites lors de la phase de nettoyage en solution alcaline montrent qu'un déplacement chimique des contaminants se produit uniquement si ces derniers ne sont pas bloqués par des géométries particulières (trous taraudés, angles vifs). En revanche, quel que soit le solvant organique considéré, il ne reste aucune trace de polluant détectable à l'œil.

Du point de vue de l'analyse infrarouge, il n'y a pas de différence flagrante entre l'efficacité de l'hydrofluoroéther en co-solvant, et celle de l'hydrofluorocarbone en azéotrope avec le dichloroéthylène. Les deux solvants conduisent à des taux de contamination moléculaires voisins et proches de l'état de référence. Les valeurs de contaminants détectés sont de l'ordre de grandeur de l'incertitude de la mesure ($\pm 10^{-8}$ g.cm⁻²). La spectroscopie infrarouge a montré que les solvants ont une aptitude comparable à éliminer les esters et les silicones. L'hydrofluoroéther en co-solvant ôte mieux les hydrocarbures. L'état de référence a montré ses limites notamment avec le lubrifiant fluoré. Ceci ne constitue pas une surprise car ce type de produit n'est généralement soluble qu'à l'aide d'un fluide de même nature chimique. Il s'agit du seul cas où des traces de contaminant ont été détectées par l'analyse infrarouge. Le perfluoropolyalkyléther linéaire est par contre bien éliminé par les autres remplaçants du CFC 113. Les résidus moléculaires les plus significatifs ont été observés pour le fluide de coupe étuvé. Cela confirme que, malgré son caractère ingrat, le nettoyage des pièces mécaniques doit commencer dès leur cycle de fabrication. La présence de tels résidus peut favoriser la contamination par des particules.

Les mesures de mouillabilité ont conduit à une importante dispersion pour les angles de goutte. Après nettoyage, aucun des trois remplaçants n'a conduit à la tension de surface de l'acier (35,1 mN.m⁻¹). L'hydrofluorocarbone en azéotrope donne une valeur plus proche (41,1 mN.m⁻¹) que l'hydrofluoroéther en co-solvant (54,5 mN.m⁻¹). La valeur trouvée pour l'hydrofluorocarbone se rapproche d'ailleurs de celle donnée par Joanny [120] pour des radicaux chlorocarbonés, et indiquées dans le Tableau 4-1. Il est possible que des traces de trans-dichloroéthylène de l'azéotrope d'hydrofluorocarbone soient encore présentes. Cependant, à titre de comparaison, Wittman [241], avec un autre hydrofluorocarbone, avait eu plus de difficultés pour éliminer l'équivalent du perfluoropolyalkyléther linéaire retenu ici, et aucune pour une huile hydrocarbonée (Tableau 2-4).

La tension de surface de l'acier après nettoyage par les différents solvants de remplacement des CFC est supérieure à celle choisie pour état de référence. Nous obtenons donc une surface plus mouillante qu'au départ. Elle est donc favorable à la formation d'un film lubrifiant. Cette augmentation est soit imputable à une pollution résiduelle ou extérieure, soit

le signe d'un niveau de propreté supérieur à celui de référence sélectionné. Dans le premier cas, la reproductibilité de la procédure de nettoyage est remise en question. Dans le second cas, le choix de la référence n'est pas adapté.

Considérons que l'augmentation de la tension de surface γ_c de l'acier soit due à la présence de contaminants. Même en quantité infime, ils suffisent à modifier ce paramètre. Trois causes peuvent alors être avancées:

- **l'inefficacité du produit et la présence d'une pollution résiduelle.** En raison de la nature très différente des polluants les uns par rapport aux autres, les mesures de tension de surface ou les analyses par infrarouge auraient permis d'identifier leurs traces. Leur efficacité ne semble pas en cause directement. Aucune des techniques de contrôle n'a indiqué la présence de résidus des contaminants.

- **une erreur lors de la mesure des tensions de surface.** Cela serait conforté par la forte dispersion enregistrée lors des mesures. Cependant, les mesures ont été conduites simultanément pour les pièces nettoyées avec l'azéotrope d'hydrofluorocarbone et l'hydrofluoroéther (même eau distillée, même diiodométhane). L'erreur aurait naturellement dû se répercuter sur les deux lots d'échantillons.

- **une contamination par un autre facteur "extérieur".** A l'exception des traces de doigts volontairement laissées, les manipulations et les phases de contamination ont été faites à l'aide de gants non poudrés. Toutes les pièces nettoyées ont connu le même environnement (atmosphère, température) avant d'être conditionnées sous pression réduite. L'origine de la pollution se situe donc dans les solvants eux-mêmes (peu probable) ou dans l'appareil de nettoyage en phase vapeur. Ce dernier est équipé de deux filtrations en série (Annexe 1) : une cartouche filtrante et un tamis moléculaire. La première est un treillis de coton, *a priori* non vecteur de contamination. Le tamis moléculaire est une zéolithe. Il s'agit de granules d'alumino-silicate. Il en existe de très nombreux grades et les données techniques font bien état d'une possible interaction avec les solvants fluorocarbonés. Des traces d'alumino-silicate ont donc bien pu se placer sur les surfaces en acier. Or, une très faible quantité de produit suffit à modifier la tension de surface. Cela reste par conséquent cohérent avec l'absence de détection par spectroscopie infrarouge, renforcée par le caractère minéral des zéolithes. Ces dernières contiennent de plus un ou plusieurs éléments métalliques et sont particulièrement sensibles aux résidus soufrés. Ces derniers se retrouvent notamment dans les mélanges d'hydrocarbures de composition non définie, tels que le co-solvant de l'hydrofluoroéther.

La seconde possibilité est d'avoir un état de surface de meilleure qualité que l'état de référence. Nous avons en effet des surfaces plus mouillantes. Or, la tension de surface de l'acier que nous utilisons comme référence correspond à une mesure effectuée dans des conditions "non idéales" en raison des produits utilisés et des pollutions du milieu ambiant. A titre d'exemple, la tension de surface du fer pur est de 2400 mN.m^{-1} , d'après les travaux d'Israelachvili cités par Prat [182]. La tension de surface d'un acier "propre" devrait donc tendre vers cette valeur élevée. L'hydrofluoroéther en co-solvant et l'azéotrope d'hydrofluorocarbone conduisent donc tous deux à un meilleur état de surface que la procédure des quatre solvants, à la condition que les espèces chimiques rencontrées ne diffèrent pas significativement de celles détectées après la mise dans l'état de référence.

Aussi il conviendrait de mieux quantifier les espèces chimiques à la surface de l'acier, tant pour l'état de référence qu'après contamination-nettoyage, par exemple par TOFF-SIMS. Il serait alors possible de déterminer si l'augmentation de la tension de surface constitue une régression ou une amélioration du niveau de propreté.

IV- Conclusion

Cette évaluation ne constitue pas une étude exhaustive. Cette dernière demandait plutôt une étude statistique, lourde à la fois en temps et en moyens. Notre travail a permis cependant de dégager des tendances. La tension de surface γ_c de l'acier choisie pour référence n'a jamais été retrouvée. Cela pourrait être considéré comme un défaut de reproductibilité de la procédure de nettoyage. Des analyses de surface complémentaires permettraient de déterminer si l'augmentation de la tension de surface peut être considérée comme favorable, compte tenu des conditions dans lesquelles la préparation des surfaces est réalisée. Les résultats de contamination moléculaire font apparaître une efficacité comparable entre l'hydrofluoroéther en co-solvant et l'azéotrope de l'hydrofluorocarbure par rapport à notre état de référence. L'utilisation de l'hydrofluorocarbure est cependant moins contraignante. Elle semble aussi poser moins de problèmes de pureté des produits, comme celle du co-solvant, vis-à-vis du matériel employé. L'utilisation des différents remplaçants sélectionnés est fiable dans les conditions dans lesquelles nous nous sommes placés.

Une tendance en faveur de l'azéotrope de l'hydrofluorocarbure se dessine cependant, comme dans les travaux de Thom [224] et Wittman [241]. Une procédure de nettoyage est proposée en fin de l'Annexe 1.

L'évaluation a porté sur des contaminants "modèles" dont le choix est bien évidemment discutable, notamment pour les lubrifiants. En effet, les mécanismes (roulements, etc ...) font plus souvent appel à une lubrification à la graisse. Ces dernières contiennent des épaississants (savons, poudre de PTFE ou de MoS₂, ...) mélangés intimement à l'huile de base. Les tests possibles sont encore plus vastes que ceux pour les huiles seules. Le comportement du solvant peut s'avérer tout autre, bien que les particules solides puissent être émulsionnées et donc éliminées de manière assez importante lors du cycle lessiviel, quel qu'il soit.

Enfin, nous avons considéré ici une pollution artificielle. Qu'en est-il des cas réels, par exemple le nettoyage de pièces lubrifiées par une graisse où les additifs et épaississants auront créé un film protecteur sur la surface fonctionnelle métallique ? Il est parfois bon de l'y maintenir [224]. Nous nous sommes donc pour l'instant placés dans un contexte assez éloigné d'un mécanisme réel. Mais cela n'en demeure pas moins un passage obligé. Nous proposons dans la dernière annexe une évaluation de l'influence de la technique de nettoyage sur le fonctionnement de roulements lubrifiés fluide. Ce paramètre intervient au même titre que la nature du lubrifiant ou celle de la cage.

Pour finir, la législation a subi des durcissements importants dans le domaine de l'utilisation des solvants et d'autres contraintes peuvent de nouveau survenir. Cependant, les choix effectués et les produits retenus présentent suffisamment de flexibilité. Il existe en effet plusieurs grades d'hydrofluorocarbure, ou d'hydrofluoroéther, pour que la procédure demeure viable durant une période suffisante.

I- Le nettoyage des surfaces. Implication sur la lubrification fluide.....	40
1- Les objectifs du nettoyage. Les contraintes de la législation	40
2- Définition d'une surface. Classification des polluants	41
3- Les remplaçants potentiels des CFC	43
a- Les perfluorocarbone (PFC) et hydrofluorocarbone (HCFC).....	43
b- Les perfluoropolyalkyléthers.....	43
c- Les méthylsiloxanes	44
d- Les hydrofluoroéthers	45
e- Les hydrofluorocarbones	45
f- Autres solvants organiques	47
g- Récapitulatif	48
II- Evaluation de trois remplaçants aux CFC	49
1- Approche employée	49
a- Sélection des remplaçants des CFC, des substrats et des contaminants	50
Les solvants retenus.....	50
Les substrats	51
Les contaminants	52
b- Méthodes d'évaluation de l'efficacité employées	52
2- Evaluation des remplaçants du CFC 113 au nettoyage de surfaces d'acier	53
a- Mise en place d'un état de référence	53
La tension de surface	54
L'analyse infrarouge	54
La contamination particulaire	54
b- Résultats avec les remplaçants des CFC 113	54
La procédure "quatre solvants"	56
L'hydrofluoroéther en co - solvant avec le mélange d'hydrocarbures.....	57
L'hydrofluorocarbone en azéotrope avec le dichloroéthylène	57
III- Discussion	58
IV- Conclusion	60