



(12) **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(21) Numéro de dépôt : **94402726.7**

(51) Int. Cl.⁶ : **C23G 5/00**

(22) Date de dépôt : **29.11.94**

(30) Priorité : **15.12.93 FR 9315108**

(43) Date de publication de la demande :
21.06.95 Bulletin 95/25

(84) Etats contractants désignés :
BE DE ES IT

(71) Demandeur : **L'AIR LIQUIDE, SOCIETE ANONYME POUR L'ETUDE ET L'EXPLOITATION DES PROCEDES GEORGES CLAUDE**
75, Quai d'Orsay
F-75321 Paris Cédex 07 (FR)

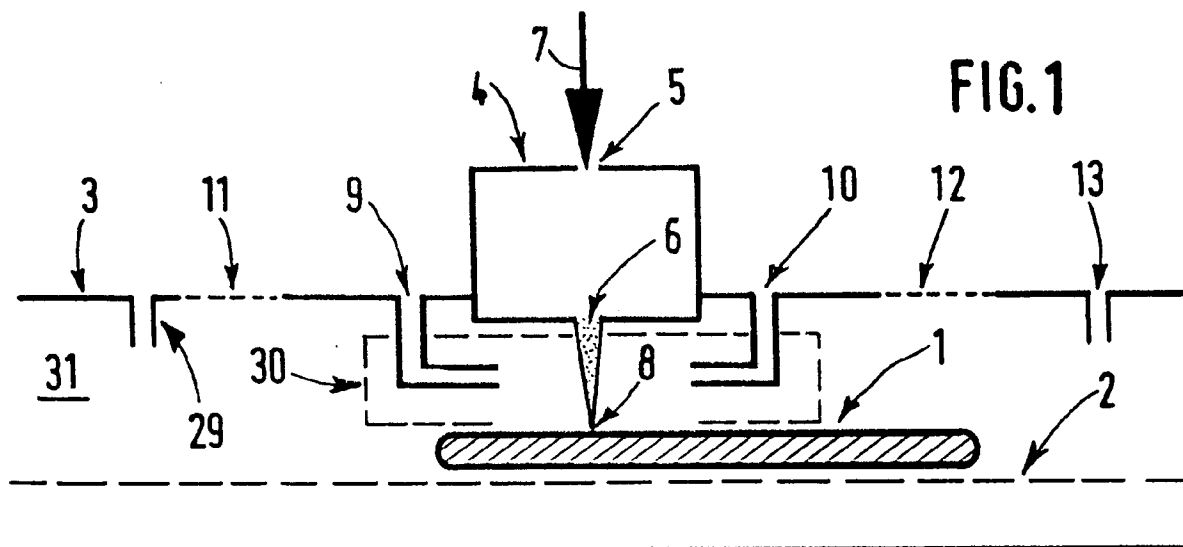
(72) Inventeur : **Sindzingre, Thierry**
33 rue du Loing
F-94230 Cachan (FR)

Inventeur : **Rabia, Stéphane, 14 Rés. du Parc du Château de Courcelles,**
160 Avenue du Général Leclerc
F-91190 Gif sur Yvette (FR)
Inventeur : **Guerin, Daniel, Rés. du Val Fleuri Bât. 33,**
Rue Alexandre Bickart
F-77500 Chelles (FR)
Inventeur : **Larquet, Christian**
55 rue Benoît Frachon
F-78280 Guyancourt (FR)

(74) Mandataire : **Le Moenner, Gabriel et al**
L'AIR LIQUIDE, Société Anonyme
pour l'étude et l'exploitation des procédés Georges Claude
75, Quai d'Orsay
F-75321 Paris Cédex 07 (FR)

(54) **Procédé et dispositif de traitement de surfaces métalliques par voie sèche.**

(57) L'invention concerne un procédé de traitement de surface par voie sèche d'au moins une portion de surface métallique (1), selon lequel la portion est traitée à une pression voisine de la pression atmosphérique par une atmosphère gazeuse de traitement comprenant des espèces excitées ou instables et étant substantiellement dépourvue d'espèces électriquement chargées, obtenue à partir d'un mélange gazeux primaire (8) et le cas échéant d'un mélange gazeux adjacent (9, 10), le mélange gazeux primaire étant obtenu à la sortie (6) de gaz d'au moins un appareil (4) de formation d'espèces gazeuses excitées ou instables, dans lequel a été transformé un mélange gazeux initial (7) comprenant un gaz inerte et/ou un gaz réducteur et/ou un gaz oxydant, le mélange adjacent n'ayant pas transité par l'appareil.



La présente invention concerne les étapes de préparation ou traitement de surfaces métalliques intervenant au cours des procédés de production ou de valorisation de produits plats (comme des tôles métalliques) ou corps creux (bouteilles, vannes...).

Selon l'endroit de la chaîne de fabrication de ces produits où ces étapes interviennent, ces étapes de préparation réalisent des fonctions de nettoyage, de dégraissage ou encore d'activation de la surface, souvent avant un procédé ultérieur, qui peut être par exemple un recuit, l'électrodéposition de zinc, d'aluminium, d'étain ou de leurs alliages ou encore le dépôt de revêtements organiques tels vernis ou peintures, ou inorganiques tels nitrures ou films à base de silicium.

Une telle étape de préparation de surfaces pourra aussi intervenir en bout de chaîne, par exemple juste avant la mise en bobines de telles tôles métalliques.

Selon la destination finale des produits (par exemple l'automobile, l'électroménager, le bâtiment ou encore l'emballage tel que les boîtes de conserve), les produits concernées sont en acier, en acier inoxydable, en cuivre ou encore par exemple en aluminium.

Parmi les méthodes les plus couramment utilisées pour effectuer ces opérations de préparation de surfaces, on trouve en tout premier lieu des méthodes en phase liquide.

On peut citer dans cette catégorie, le cas d'une étape préliminaire de dégraissage effectuée à l'aide de solvants, le plus souvent chlorés ou fluorés (faisant actuellement l'objet de réglementation très stricte), ou encore l'exemple des méthodes consistant à dégraisser la surface métallique dans un bain chimique en milieu aqueux contenant des produits acides, alcalins ou encore neutres, qui présentent des inconvénients liés au retraitement nécessaire des eaux usées après nettoyage.

Dans ce contexte, une deuxième catégorie de méthodes de traitement ou préparation de surfaces métalliques a fait son apparition, elles sont qualifiées de "méthodes par voie sèche". Dans cette catégorie, on peut citer l'exemple du nettoyage de surfaces par plasma gazeux sous basse pression, en utilisant une décharge électrique. Cette méthode est en première approche très attractive, car elle présente l'avantage d'un très bon respect de l'environnement. Elle conjugue deux actions distinctes de la décharge électrique : d'une part, le bombardement ionique intense induit dans certaines conditions par le milieu ionisé, on assiste alors à une action de nettoyage par pulvérisation; d'autre part, la méthode met à contribution la forte réactivité des atomes et des molécules excités présents dans le plasma pour venir former des composés volatils avec les corps à éliminer présents à la surface de la tôle, on assiste alors à une action chimique sur des corps à caractère essentiellement organique. L'atmosphère gazeuse généralement préférée

pour cette méthode de décapage sous décharge électrique contient un fort pourcentage d'argon pour sa qualité de gaz fortement plasmagène et pour la masse élevée de ses ions qui rend ce gaz propice à l'action de pulvérisation, elle est par ailleurs enrichie d'oxygène ou encore d'hydrogène pour tirer partie de l'action chimique de la décharge en éliminant les corps à caractère organique présents à la surface de la tôle par formation de composés légers du type CO_x ou CH_y .

La forte potentialité de ce procédé ne peut occulter ses inconvénients majeurs liés au fait qu'elle est pratiquée sous pression réduite, voire sous vide. Ces conditions de pression constituent incontestablement un frein à son développement, car elles sont relativement incompatibles avec le traitement de grandes surfaces métalliques ou encore avec des cadences de production élevées (comme c'est le cas des productions industrielles de tôles).

La mise en place de telles basses pressions représente par ailleurs un surcoût non négligeable.

Dans un contexte plus général, la demanderesse a, dans la demande de brevet français publiée sous le n° 2,697,456, proposé un procédé de fluxage plasma de surfaces métalliques avant brasage ou étamage, à la pression atmosphérique, utilisant pour créer le plasma une source de micro-ondes ou encore une décharge couronne transférée via des lumières placées de façon adéquate dans une couche diélectrique située au-dessus de la pièce à traiter.

Si cette demande apporte une réponse intéressante au problème du fluxage de surfaces métalliques, la Demanderesse a mis en évidence le fait que le procédé proposé pourrait être amélioré, notamment en ce qui concerne :

- son rendement (rapport de la puissance introduite pour créer le plasma à la densité d'espèces produites qui interagissent effectivement avec le support à traiter), ou encore la densité d'énergie obtenue (dans le cas de la décharge couronne, elle n'atteint que quelques W par unité de surface de diélectrique), qui si ils étaient accrus pourraient permettre des temps de traitement plus courts,
- mais aussi du fait de facteurs "géométriques" limitants : dans le cas de la décharge couronne traditionnelle, la distance électrode/échantillon est tout à fait critique et doit être maintenue très faible, ce qui peut poser problème dans le cas de substrats dont le relief est relativement tourmenté; dans le cas de la décharge micro-ondes, elle donne lieu à la formation d'un spot plasmagène, de dimensions déterminées et limitées par la source plasma,
- par ailleurs, un plasma tel que celui créé dans ce document, contient par définition des espèces ioniques et des électrons (donc des espèces électriquement chargées) pouvant induire

un bombardement ionique et donc un effet de pulvérisation de la surface métallique qui dans certains cas, peut s'avérer préjudiciable (par exemple quand la surface métallique est recouverte d'un revêtement que l'on ne souhaite pas altérer).

En parallèle, la demanderesse a proposé dans la demande de brevet français publiée sous le n° 2,692,730, dont le contenu est supposé intégré ici pour référence, un dispositif de formation de molécules gazeuses excitées ou instables fonctionnant sensiblement à la pression atmosphérique.

Dans ce contexte, la présente invention a pour objet de proposer un procédé amélioré de traitement de surfaces métalliques par voie sèche, permettant:

- d'opérer sensiblement à pression atmosphérique,
- une grande flexibilité de distance entre l'objet à traiter et le dispositif utilisé pour effectuer ce traitement,
- d'éviter le contact des pièces avec des espèces électriquement chargées,
- d'offrir une densité énergétique améliorée permettant une vitesse de traitement accrue.

Pour ce faire, le procédé de traitement de surfaces par voie sèche d'au moins une portion de surface métallique, selon l'invention, se caractérise par le fait que la portion de surface métallique est traitée, à une pression voisine de la pression atmosphérique, par une atmosphère gazeuse de traitement comprenant des espèces excitées ou instables et étant substantiellement dépourvue d'espèces électriquement chargées.

On entend par "surface métallique" selon l'invention, tout type de surface, qu'elle soit par exemple en acier, en inox, en cuivre, ou encore en aluminium, quelque soit la dimension ou l'épaisseur de la pièce comportant la ou les portions de surface métallique à traiter. Leur application industrielle finale peut être très variée, que ces surfaces métalliques soient par exemple utilisées dans le domaine de l'électroménager, de l'automobile, des gaz industriels ou encore dans l'industrie du bâtiment ou de l'emballage.

On entend par l'expression "traitement de surface" selon l'invention, toute étape de préparation, nettoyage, activation ou encore dégraissage de la portion de surface métallique, cette étape pouvant intervenir à des endroits très divers de la chaîne de fabrication des produits utilisant de telles surfaces métalliques (qu'ils soient plats tels que par exemple des tôles, ou creux tels que par exemple des bouteilles), cette étape pouvant intervenir en bout de chaîne (avant par exemple la mise en bobine de telles tôles métalliques) ou encore en cours de fabrication, avant un procédé ultérieur, qui peut être par exemple un recuit, une opération telle que l'électrodéposition de zinc, d'aluminium, d'étain ou de leurs alliages, ou encore le dépôt de revêtements organiques tels qu'un

verniss ou une peinture, ou inorganiques tels nitrure ou films à base de silicium.

L'application du procédé de traitement de surface selon l'invention aura alors notamment pour objectif de faciliter l'application du procédé ultérieur, par exemple, faciliter l'accrochage d'un revêtement de peinture.

L'application du procédé de traitement de surface selon l'invention pourra alors intervenir seule ou en complément d'une autre méthode de préparation de surface, effectuée antérieurement ou postérieurement à l'application du procédé selon l'invention.

On entend par le terme "pression voisine de la pression atmosphérique" selon l'invention une pression qui se situe dans l'intervalle $[0,1 \times 10^5 \text{ Pa}, 3 \times 10^5 \text{ Pa}]$.

L'atmosphère de traitement selon l'invention se distingue des atmosphères plasma classiques par le fait qu'elle est substantiellement dépourvue d'espèces électriquement chargées, c'est à dire d'ions ou d'électrons.

L'atmosphère gazeuse de traitement est obtenue à partir d'un mélange gazeux primaire et le cas échéant d'un mélange gazeux adjacent, le mélange gazeux primaire étant obtenu à la sortie de gaz d'au moins un appareil de formation d'espèces gazeuses excitées ou instables dans lequel a été transformé un mélange gazeux initial comprenant un gaz inerte et/ou un gaz réducteur et/ou un gaz oxydant, le mélange adjacent n'ayant pas transité par l'appareil.

L'appareil selon l'invention est constitué par tout dispositif permettant "d'exciter" un mélange gazeux initial, pour obtenir, en sortie de gaz de l'appareil, un autre mélange gazeux comportant des espèces gazeuses instables ou excitées, ce dernier mélange gazeux étant substantiellement dépourvu d'espèces électriquement chargées. Une telle excitation pourra par exemple être obtenue par une décharge électrique, par exemple du type décharge couronne.

On peut qualifier cette configuration de "post-décharge" puisque la composante primaire de l'atmosphère de traitement, qui comprend des espèces gazeuses excitées ou instables, est obtenue en sortie d'appareil, ce qui assure l'absence substantielle de toute espèce électriquement chargée dans cette composante primaire. La composante adjacente de l'atmosphère de traitement, qui n'a pas transité par l'appareil, en est à fortiori dépourvue.

Par ailleurs, cette configuration permet de nettement séparer le lieu de la génération de la composante primaire de l'atmosphère du lieu de son utilisation, ce qui présente un avantage non négligeable en terme de pollution de l'appareil (éviter que les dégagements divers résultant de l'opération de traitement de surface n'aillent polluer l'intérieur de l'appareil, par exemple ses électrodes). Enfin, la pièce, qui n'est pas traitée au sein de l'appareil (par exemple au sein de la décharge entre les électrodes), bénéficie d'une

bien meilleure flexibilité sur l'aspect "distance" évoqué plus haut.

Le gaz inerte peut par exemple consister en de l'azote, de l'argon, de l'hélium ou un mélange de tels gaz inertes. Le gaz réducteur peut par exemple consister en de l'hydrogène, du CH_4 , du gaz naturel, du propane ou encore de l'ammoniac ou un mélange de tels gaz réducteurs. Le gaz oxydant peut quant à lui par exemple consister en de l'oxygène, ou du CO_2 , ou encore du N_2O , H_2O ou un mélange de tels gaz oxydants. La liste de gaz donnés dans chaque catégorie n'étant bien entendu qu'indicative, nullement limitative.

Comme il apparaîtra clairement à l'homme du métier, le mélange gazeux initial selon l'invention est traité ou transformé dans au moins un appareil de formation d'espèces gazeuses excitées ou instables, de façon à obtenir en sortie de gaz dudit appareil, un mélange gazeux dit primaire comprenant des espèces gazeuses excitées ou instables.

Comme il apparaîtra aussi clairement à l'homme du métier, la pièce comprenant la ou les portions de surfaces à traiter pourra être mise en contact avec le mélange gazeux primaire obtenu en sortie de gaz d'un seul appareil de formation d'espèces gazeuses excitées ou instables ou de plusieurs appareils placés en parallèle sur la largeur de la pièce ou successivement avec les mélanges gazeux primaires obtenus aux sorties de gaz de plusieurs appareils de formation d'espèces gazeuses excitées ou instables placés en série.

Le procédé selon l'invention s'applique selon les besoins exprimés par l'utilisateur tant au traitement d'une seule des faces de la pièce à traiter, qu'au cas où l'on doit traiter la pièce sur ses deux faces. Dans ce dernier cas, il conviendra de disposer les appareils requis en regard de chaque face de la pièce.

Le mélange adjacent, selon l'invention, pourra être constitué de tout gaz ou mélange de gaz, par exemple d'un gaz inerte ou mélange de gaz inertes permettant de maintenir, le cas échéant, une atmosphère protectrice autour des pièces, ou encore d'un gaz réducteur ou d'un gaz oxydant, voire d'un mélange de gaz appartenant à l'une de ces trois catégories.

Selon un des aspects de l'invention, le mélange adjacent contient du silane SiH_4 . Un tel mélange adjacent contenant du silane est avantageusement utilisé pour son action réductrice vis-à-vis de certains oxydes métalliques présents à la surface de la pièce, mais aussi, selon le mélange gazeux initial utilisé, comme "guetter" (ou piègeur) d'oxygène, c'est-à-dire dans son interaction avec l'oxygène résiduel de l'atmosphère présente au-dessus de la pièce, dans le but de réduire à un minimum ce niveau d'oxygène résiduel.

Selon une des mises en oeuvre de l'invention, la portion de surface métallique à traiter est portée à une température n'excédant pas 600°C , typiquement

comprise entre la température ambiante et 600°C .

Selon une des mises en oeuvre de l'invention, la pièce comportant la portion à traiter est amenée en regard de la sortie de gaz dudit appareil, le cas échéant en regard des sorties de gaz de plusieurs appareils placés en parallèle sur la largeur de la pièce et/ou successivement en regard des sorties de gaz de plusieurs appareils placés en série, par un système de convoyage traversant un espace intérieur délimité par un tunnel ou un ensemble de capotage, isolé de l'atmosphère environnante, ledit tunnel ou ensemble étant raccordé de façon étanche audit appareil ou incluant le dit appareil.

La même remarque déjà effectuée plus haut s'applique ici, sur le traitement en double faces (ici encore, il suffit de mettre en oeuvre les appareils requis, en nombre et en disposition, en regard de chaque face de la pièce).

Le convoyeur selon l'invention pourra, selon l'industrie considérée, par exemple consister en un tapis ou encore dans le cas de tôles métalliques par des rouleaux.

Selon une des mises en oeuvre de l'invention, l'appareil, dans lequel est transformé ledit mélange gazeux initial est le siège d'une décharge électrique créée entre une première électrode et une seconde électrode, une couche d'un matériau diélectrique étant disposée sur la surface d'au moins une des électrodes, en regard de l'autre électrode, le mélange gazeux initial traversant la décharge transversalement aux électrodes.

Selon un des aspects de l'invention, l'énergie mise en oeuvre dans l'appareil, ramenée à l'unité de surface de diélectrique sera alors avantageusement supérieure à un $1\text{W}/\text{cm}^2$, préférentiellement supérieure à $10\text{W}/\text{cm}^2$.

Selon une des mises en oeuvre de l'invention, on réalise un zonage de l'atmosphère de traitement rencontrée successivement par la pièce à traiter le long du convoyeur, de la façon suivante :

a) au moins un des appareils de formation d'espèces gazeuses excitées ou instables, transforme un mélange gazeux initial différent de celui transformé par l'appareil le précédant dans le dit tunnel ou ensemble, et/ou

b) le mélange gazeux adjacent mis en oeuvre au niveau d'au moins un des appareils de formation d'espèces gazeuses excitées ou instables est différent de celui mis en oeuvre au niveau de l'appareil le précédant dans le dit tunnel ou ensemble.

Selon une des mises en oeuvre de l'invention, les étapes a) et b) ci-dessus pourront concerner un même appareil.

On pourra ainsi par exemple utiliser des mélanges de pouvoir réducteur croissant, d'un appareil à l'autre.

L'invention concerne aussi un dispositif de traite-

ment de surface par voie sèche d'au moins une portion de surface métallique, convenant notamment pour la mise en oeuvre du procédé selon l'invention, comprenant un tunnel ou un ensemble de capotage définissant un espace intérieur traversé par des moyens de convoyage des pièces comportant la ou les portions de surfaces à traiter, étanche vis-à-vis de l'atmosphère environnante, se raccordant de façon étanche ou incluant un ou plusieurs appareils de formation d'espèces gazeuses excitées ou instables montés en série et/ou parallèle comprenant au moins un passage de gaz tubulaire ayant un axe, formé entre une électrode extérieure et une électrode intérieure, l'une au moins des électrodes comportant, en regard de l'autre, un revêtement diélectrique, les électrodes étant reliées à une source haute tension et haute fréquence, l'électrode extérieure entourant le diélectrique et comportant une entrée de gaz dit initial et une sortie de gaz dit primaire allongées, parallèles à l'axe et sensiblement diamétralement opposées, ladite sortie de gaz débouchant à l'intérieur dudit tunnel ou ensemble, le dit tunnel ou ensemble étant le cas échéant muni d'au moins un moyen d'injection d'un gaz dit adjacent n'ayant pas transité par le ou les dits appareils, le dispositif comprenant de plus, le cas échéant, un moyen de chauffage des pièces à traiter.

On pourra par exemple envisager, pour ce moyen de chauffage, des lampes infra rouge présentes dans le tunnel, ou un chauffage par convection (parois chaudes du tunnel) ou encore le fait que la pièce soit posée sur un porte-substrat chauffant.

D'autres caractéristiques et avantages de la présente invention ressortiront de la description suivante de modes de réalisation, donnés à titre illustratif mais nullement limitatif, faits en relation avec les dessins annexés sur lesquels :

- la figure 1 est une vue schématique d'une installation convenant pour la mise en oeuvre du procédé selon l'invention.
- la figure 2 représente schématiquement en coupe un exemple d'appareil de formation d'espèces gazeuses excitées ou instables convenant pour la mise en oeuvre du procédé selon l'invention.

On reconnaît sur la figure 1, la présence d'une pièce 1 comportant la ou les portions de surface métalliques à traiter, amenée grâce à un moyen de convoyage 2, en regard de la sortie de gaz 6 d'un appareil 4 de formation d'espèces gazeuses excitées ou instables.

Le système de convoyage 2 traverse un espace intérieur 31, délimité par un tunnel 3, raccordé avantageusement de façon étanche à l'appareil 4.

On a schématisé en 8 le mélange gazeux primaire obtenu en sortie de l'appareil 6. Le mélange gazeux primaire 8 est obtenu à partir d'un mélange gazeux initial 7 entrant dans l'appareil au niveau de son entrée de gaz 5.

On note aussi sur le mode de réalisation représenté sur la figure 1 la présence d'entrées de mélanges gazeux adjacents 9, 10. L'atmosphère gazeuse comprenant les mélanges gazeux adjacents 9, 10 et le mélange gazeux primaire 8 constitue l'atmosphère de traitement 30 selon l'invention.

On note sur le mode de réalisation représenté sur la figure 1, la présence d'appareils de formation d'espèces gazeuses excitées ou instables supplémentaires, non représentés, en 11 et 12, en série avec le premier appareil 4 et que rencontre successivement la pièce 1.

L'installation peut se compléter alors par d'autres entrées de mélanges de gaz adjacents telles que celles représentées en 13 et 29.

L'installation est par ailleurs pourvue, le cas échéant, d'un moyen de chauffage de la pièce 1, non représenté sur la figure 1. On pourra par exemple envisager, pour ce moyen de chauffage, des lampes infra rouge présentes dans le tunnel, ou un chauffage par convection (parois chaudes du tunnel) ou encore le fait que la pièce soit posée sur un porte-substrat chauffant.

Comme représenté sur le mode de réalisation de la figure 2, l'appareil pour ce mode de réalisation est de géométrie cylindrique, il comprend une première électrode tubulaire 14, formée par exemple par une face interne d'un bloc métallique 15, et dans laquelle est disposé concentriquement un ensemble d'un tube en matériau diélectrique 16, par exemple en céramique, sur la face interne duquel est déposée, par métallisation, une deuxième électrode 17, exagérément épaissie sur la figure 2 pour une meilleure compréhension.

L'ensemble du diélectrique 16 et de la deuxième électrode 17 défini ainsi, avec la première électrode 14, un passage tubulaire de gaz 18, et, intérieurement, un volume interne 19 dans lequel on fait circuler un réfrigérant, avantageusement un Fréon pour son caractère électro-négatif, ou encore de l'eau permuetée. Le passage de gaz interne 18 a une extension axiale inférieure à 1 m, typiquement inférieure à 50 cm, et son épaisseur radiale e n'excède pas 3 mm et est typiquement inférieure à 2,5 mm.

Le bloc 15 comporte, diamétralement opposées, deux fentes longitudinales 20 et 21 formant respectivement l'entrée du gaz initial à exciter dans le passage 18 et la sortie du flux de gaz primaire comportant des espèces gazeuses excitées ou instables.

Les fentes 20 et 21 s'étendent sur toute la longueur axiale de la cavité 18 et ont une hauteur qui, pour le mode de réalisation représenté, n'excède pas l'épaisseur e et est typiquement sensiblement identique à cette dernière. Le corps 15 comporte avantageusement, à la périphérie de la première électrode 14, une pluralité de conduits 22 pour le passage d'un réfrigérant, par exemple de l'eau. L'entrée de gaz 20 communique avec une chambre ou plénum d'hom-

généisation 23 formée dans un boîtier 24 accolé au bloc 15 et comportant une tubulure 25 d'amenée de gaz initial, à une pression comprise entre $0,1 \times 10^5$ Pa et 3×10^5 Pa, en provenance d'une source de gaz initial 26. Les électrodes 14 et 17 sont reliées à un générateur électrique haute tension et haute fréquence 27, fonctionnant à une fréquence avantageusement supérieure à 15 kHz, délivrant une puissance par exemple de l'ordre de 10 kW. On pourra d'ailleurs avantageusement exprimer cette puissance délivrée par le générateur en la ramenant à la surface de diélectrique (donc à l'unité de surface de l'électrode diélectrique).

Le flux gazeux contenant les espèces excitées, disponible à la sortie de gaz 21, est adressé à un poste utilisateur 28, par exemple pour le traitement de surfaces métalliques.

Une installation telle que celle décrite en relation avec la figure 1 a été utilisée pour la réalisation d'un exemple de mise en oeuvre de l'invention.

L'installation comprenait un seul appareil de formation d'espèces gazeuses excitées ou instables en 4, tel que celui décrit en relation avec la figure 2. Pour cet exemple de mise en oeuvre, on a traité des tôles d'acier bas carbone laminées à froid de 0,2 mm d'épaisseur. Les échantillons traités étaient de forme carrée (de 10 cm de côté).

L'atmosphère de traitement utilisée comportait l'apport d'un mélange adjacent constitué d'azote, et un mélange gazeux primaire obtenu à partir d'un mélange initial azote/hydrogène à 40 % d'hydrogène.

Le mélange initial était obtenu par des débits respectifs en azote et en hydrogène de $10 \text{ m}^3/\text{h}$ et $7 \text{ m}^3/\text{h}$. Durant le traitement, les pièces d'acier étaient portées à une température de 150°C par l'intermédiaire d'un porte-substrat chauffant. La pression à l'intérieur du tunnel était maintenue sensiblement au niveau de la pression atmosphérique. La densité d'énergie mise en oeuvre par centimètre carré de diélectrique était de $15 \text{ W}/\text{cm}^2$. La distance entre la pièce et la sortie de gaz de l'appareil était de 10 mm.

Chaque pièce d'acier était traitée au défilé, grâce au moyen de convoyage 2, en 2 mn. La qualité du nettoyage de surface ainsi obtenu a été testée par un dépôt ultérieur de silice dont on a évalué l'adhérence sur les pièces d'acier ainsi traitées. On a évalué l'adhérence d'un dépôt de 5.000 Angström de silice sur de telles pièces d'acier par la méthode dite "du scotch" représentant un test classique dans la profession.

Le test du scotch a été ici appliqué de la façon suivante :

- le dépôt de silice a été effectué, et gravé de façon à créer 100 carreaux sur une surface de 1 cm^2 de l'échantillon d'acier (de 10 cm par 10 cm), chaque carreau ayant une surface approximative de 1 mm^2 . Après dépôt, un ruban adhésif était collé proprement sur ce cm^2 de la surface de l'échantillon de tôle, puis décollé. Le test consistait alors à compter les

carreaux arrachés et fixés sur la face intérieure du ruban. Les résultats obtenus après nettoyage de surface comme précédemment décrit dans cet exemple de mise en oeuvre ont montré un résultat de 100 % de carreaux de silice demeurant en place sur chaque pièce de tôle métallique correspondant à un arrachage de zéro carreau sur la face intérieure du ruban. Ce résultat est à comparer avec le cas où la pièce métallique n'a pas été nettoyée par le procédé selon l'invention, elle a simplement été dégraissée à l'aide d'un solvant tel que l'hexane. On obtient alors pour ces pièces métalliques non traitées un résultat de 100 % de carreaux arrachés, correspondant à zéro carreau de silice demeurant en place sur la pièce métallique.

Quoique la présente invention ait été décrite en relation avec des modes de réalisation particuliers, elle ne s'en trouve pas limitée pour autant mais est au contraire susceptible de modifications et de variantes qui apparaîtront à l'homme de l'art dans le cadre des revendications ci-après.

Revendications

1. Procédé de traitement de surface par voie sèche d'au moins une portion de surface métallique, caractérisé en ce que la portion est traitée à une pression voisine de la pression atmosphérique par une atmosphère gazeuse de traitement comprenant des espèces excitées ou instables et substantiellement dépourvue d'espèces électriquement chargées, obtenue à partir d'un mélange gazeux primaire (8), ledit mélange gazeux primaire étant obtenu à la sortie (6) de gaz d'au moins un appareil (4) de formation d'espèces gazeuses excitées ou instables, dans lequel a été transformé un mélange gazeux initial (7) comprenant un gaz inerte et/ou un gaz réducteur et/ou un gaz oxydant.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la dite atmosphère gazeuse de traitement est obtenue à partir dudit mélange gazeux primaire et d'un mélange gazeux adjacent (9, 10) n'ayant pas transité par le dit appareil.
3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que le mélange adjacent contient du silane SiH_4 .
4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la pièce comportant la portion métallique à traiter est portée à une température n'excédant pas 600°C .
5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4 caractérisé en ce que la pièce (1) comportant la portion métallique à traiter est amenée en regard de

la sortie (6) de gaz dudit appareil (4), le cas échéant en regard des sorties de gaz de plusieurs appareils placés en parallèles sur la largeur de la pièce et/ou successivement en regard des sorties de gaz de plusieurs appareils (11, 4, 12) placés en série, par un système de convoyage (2) traversant un espace intérieur (31) délimité par un tunnel (3) ou un ensemble de capotage, isolé de l'atmosphère environnante, ledit tunnel ou ensemble étant raccordé de façon étanche audit appareil ou incluant le dit appareil.

6. Procédé selon la revendication 5 caractérisé en ce que le dit appareil, dans lequel est transformé ledit mélange gazeux initial, est le siège d'une décharge électrique créée entre une première électrode (14) et une seconde électrode (17), une couche (16) d'un matériau diélectrique étant disposée sur la surface d'au moins une des électrodes (17), en regard de l'autre électrode, et en ce que le dit mélange gazeux initial traverse la décharge transversalement aux électrodes.

7. Procédé selon la revendication 6 caractérisé en ce que l'énergie mise en oeuvre dans le dit appareil, ramenée à l'unité de surface de diélectrique est supérieure à 1 W/cm², préférentiellement supérieure à 10 W/cm².

8. Procédé selon l'une des revendications 5 à 7 dans leur rattachement à la revendication 1, caractérisé en ce que l'on réalise un zonage de l'atmosphère de traitement rencontrée successivement par la pièce à traiter le long du convoyeur, de la façon suivante : au moins un des appareils (11, 4, 12) de formation d'espèces gazeuses excitées ou instables, transforme un mélange gazeux initial (7) différent de celui transformé par l'appareil le précédant dans le dit tunnel (3) ou ensemble.

9. Procédé selon l'une des revendications 5 à 7 dans leur rattachement à la revendication 2, caractérisé en ce que l'on réalise un zonage de l'atmosphère de traitement rencontrée successivement par la pièce à traiter le long du convoyeur, de la façon suivante :

a) au moins un des appareils (11, 4, 12) de formation d'espèces gazeuses excitées ou instables, transforme un mélange gazeux initial (7) différent de celui transformé par l'appareil le précédant dans le dit tunnel (3) ou ensemble, et/ou

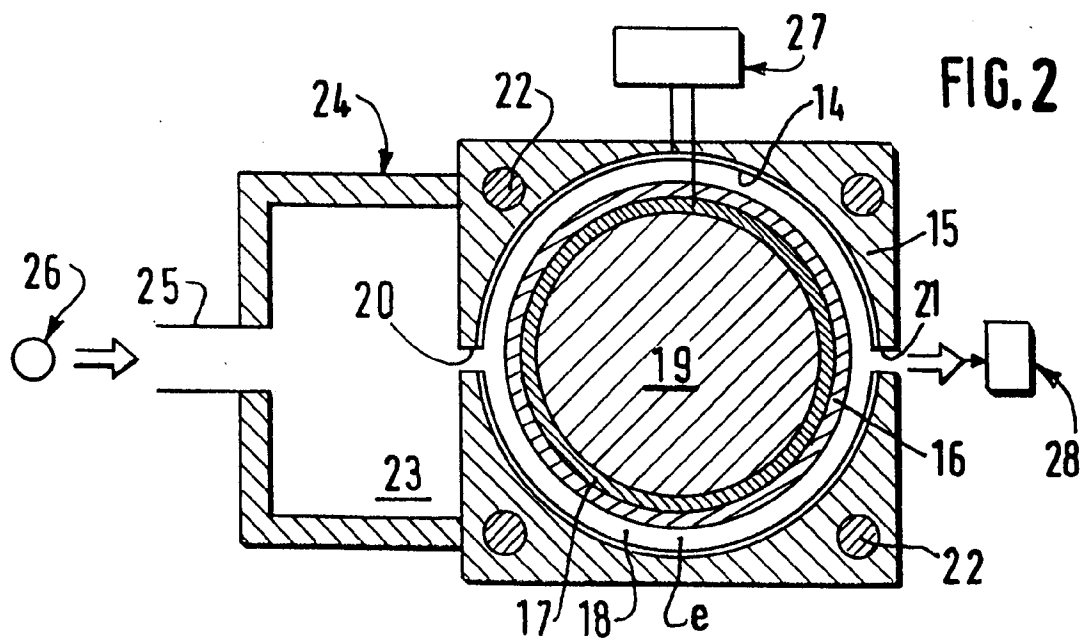
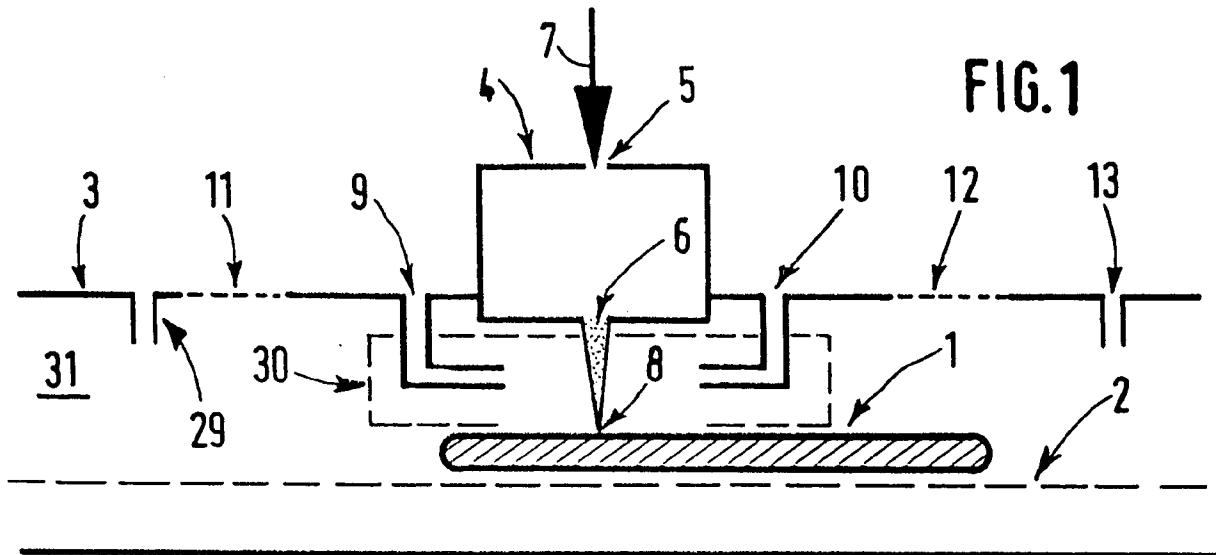
b) le mélange gazeux adjacent (9, 10) mis en oeuvre au niveau d'au moins un des appareils (11, 4, 12) de formation d'espèces gazeuses excitées ou instables est différent de celui mis en oeuvre au niveau de l'appareil le précédant

dans le dit tunnel ou ensemble.

10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que les étapes a) et b) ont lieu au niveau d'un même appareil.

11. Dispositif de traitement de surface par voie sèche d'au moins une portion de surface métallique, convenant notamment pour la mise en oeuvre du procédé selon l'une des revendications 1 à 10, comprenant un tunnel (3) ou ensemble de capotage définissant un espace intérieur (31) traversé par des moyens de convoyage (2) des pièces (1) comportant la ou les portions à traiter, isolé de l'atmosphère environnante, se raccordant de façon étanche à ou incluant un ou plusieurs appareils (11, 4, 12) de formation d'espèces gazeuses excitées ou instables montés en série et/ou parallèle, comprenant au moins un passage (18) de gaz tubulaire ayant un axe, formé entre une électrode extérieure (14) et une électrode intérieure (17), l'une au moins des électrodes comportant, en regard de l'autre, un revêtement diélectrique (16), les électrodes étant reliées à une source haute tension et haute fréquence, l'électrode extérieure (14) entourant le diélectrique (16) et comportant une entrée (20) de gaz dit initial et une sortie (21) de gaz dit primaire allongées, parallèles à l'axe et sensiblement diamétralement opposées, ladite sortie de gaz débouchant à l'intérieur dudit tunnel ou ensemble.

12. Dispositif selon la revendication 11, caractérisé en ce que le dit tunnel ou ensemble est muni d'au moins un moyen d'injection (9, 10, 13) d'un gaz dit adjacent n'ayant pas transité par le ou les dits appareils.





Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande
EP 94 40 2726

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.6)
A	EP-A-0 510 503 (ABB PATENT) * revendications 1,6 * ---	1	C23G5/00
A	US-A-5 236 512 (ROGERS ET AL) * abrégé * * colonne 7, ligne 21 - ligne 27 * ---	1	
A	EP-A-0 508 833 (BRIDGESTONE CORPORATION) * abrégé * * figure 1 * ---	1,11	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 15, no. 361 (C-0867) 12 Septembre 1991 & JP-A-03 143 930 (BRIDGESTONE CORP) 19 Juin 1991 * abrégé * ---	1,11	
A	DATABASE WPI Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 93-141307 & SU-A-1 421 249 (ERMOKHIN) 30 Mai 1992 * abrégé * -----	1	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)
			C23G
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 14 Février 1995	Examineur Ashley, G
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

EPO FORM 1503 03.92 (P04C02)