

⑫

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

⑲ Numéro de dépôt: **89401071.9**

⑤ Int. Cl.4: **C 23 C 8/36**

⑳ Date de dépôt: **18.04.89**

⑳ Priorité: **18.04.88 FR 8805091**

④③ Date de publication de la demande:
02.11.89 Bulletin 89/44

⑧④ Etats contractants désignés:
AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI LU NL SE

⑦① Demandeur: **INSTITUT DE RECHERCHE DE LA
SIDERURGIE FRANCAISE (IRSID)**
19 Le Parvis
F-92072 La Défense Cédex 35 (FR)

⑦② Inventeur: **Berneron, Roger**
4 rue Daniel Casanova
F-78440 Gargenville (FR)

De Gelis, Pierre
4 ter rue Bonnemain
F-78100 Saint Germain en Laye (FR)

⑦④ Mandataire: **Le Guen, Gérard et al**
CABINET LAVOIX 2, place d'Estienne d'Orves
F-75441 Paris Cédex 09 (FR)

⑤④ **Procédé pour l'amélioration de la résistance à la corrosion de matériaux métalliques.**

⑤⑦ L'invention a pour objet un procédé pour améliorer la résistance à la corrosion d'un matériau métallique, caractérisé en ce que l'on soumet le matériau métallique à froid à un traitement superficiel par plasma à basse température, à une pression de 1 à 10³ Pa dans une atmosphère comprenant au moins un gaz choisi parmi l'oxygène, l'ozone, l'azote, l'hydrogène l'air, le gaz carbonique, le monoxyde de carbone, les oxydes d'azote, l'eau, les gaz de combustion et les mélanges de ceux-ci avec un gaz neutre.

Description

Procédé pour l'amélioration de la résistance à la corrosion de matériaux métalliques

La présente invention concerne un procédé pour améliorer la résistance à la corrosion de matériaux métalliques tels que les aciers inoxydables, les aciers ordinaires, les aciers faiblement alliés, les aciers au carbone, les aciers de traitement, les aciers réfractaires, les alliages à base nickel et à base cobalt, l'aluminium et ses alliages, le titane et ses alliages, le zirconium et ses alliages, le zinc et ses alliages, le cuivre et ses alliages.

Les traitements, de la surface de matériaux métalliques se font jusqu'à présent par des réactions chimiques classiques (oxydation, réduction, traitements de conversion).

Il est par ailleurs connu de soumettre la surface de matériaux métalliques à un traitement superficiel par plasma dans une atmosphère constituée par un gaz rare tel que l'argon. Dans un tel traitement la surface du matériau métallique polarisé négativement est bombardé par des ions tels que Ar^+ , ce qui provoque un arrachement des atomes superficiels et une érosion préférentielle et conduit à une très grande réactivité vis-à-vis de l'atmosphère et à une augmentation de la rugosité.

On a maintenant trouvé que si l'on remplace le gaz neutre monatomique par certains gaz de type moléculaire, oxydants ou réducteurs, il est possible, par un traitement superficiel par plasma à basse température (c'est-à-dire à température ambiante), d'améliorer la résistance à la corrosion de matériaux métalliques.

La présente invention a en conséquence pour objet un procédé pour améliorer la résistance à la corrosion d'un matériau métallique, caractérisé en ce que l'on soumet le matériau métallique à froid à un traitement superficiel par plasma à basse température, à une pression de 1 à 10^3 Pa, dans une atmosphère comprenant au moins un gaz choisi parmi l'oxygène, l'ozone, l'azote, l'hydrogène, l'air, le gaz carbonique, le monoxyde de carbone, les oxydes d'azote, l'eau, les gaz de combustion et les mélanges de ceux-ci avec un gaz neutre.

Par plasma à basse température ou plasma "froid" on désigne généralement un plasma obtenu par décharge luminescente dans une atmosphère à faible pression (inférieure à 10^3 Pa). La décharge est obtenue dans une enceinte entre une anode et le matériau métallique polarisé négativement qui sert de cathode. Le matériau métallique à traiter est maintenu "à froid", c'est-à-dire que sa température est maintenue en pratique à une température inférieure à $100^\circ C$. Ceci peut être obtenu grâce à l'utilisation d'une cathode et d'une anode refroidies par une circulation d'eau.

Sous l'influence du champ électrique, les molécules du gaz sont dissociées, excitées ou ionisées ; dans la décharge électrique ainsi créée, un plasma de basse énergie balaie la surface du matériau et les diverses espèces gazeuses réagissent avec les atomes de surface suivant leur affinité chimique. Un grand nombre d'éléments disparaissent de la surface traitée selon que les gaz sont oxydants ou réducteurs. Après traitement, la surface est généralement passive vis-à-vis de l'atmosphère, c'est-à-dire, des éléments de pollution classiques C, S, P O,...

Une des caractéristiques les plus intéressantes d'un nettoyage par plasma moléculaire est de ne pas changer la rugosité superficielle du matériau même sur des couches à bas point de fusion étant donné la température du plasma. En effet il n'y a pas d'érosion avec un gaz moléculaire, alors que l'érosion est importante avec les gaz rares.

Les produits de réaction, pour une grande part, certainement sous forme gazeuse, sont évacués par le pompage et d'autres, chargés positivement peuvent se redéposer sur la cathode, par exemple le calcium, mais sans toutefois, perturber la surface.

Dans la présente invention on entend par gaz neutre des gaz rares tels que l'argon, le néon et l'hélium.

Des atmosphères gazeuses qui conviennent en particulier sont des mélanges N_2/O_2 , y compris l'air, le gaz carbonique, N_2/H_2 , H_2/Ar .

Les temps de traitement peuvent être d'environ 1 seconde à 10 minutes. On opère avantageusement sous des tensions de 100 à 5000 V.

Il est certain que les résultats précédemment indiqués peuvent être obtenus par des champs électriques ou électromagnétiques générés par les techniques classiques de plasma "froid" habituellement utilisés pour les dépôts physiques en phase vapeur (magnétron, canons à ions ou à électrons, dépôts ioniques classiques) ou les traitements thermo-chimiques par bombardement ionique.

Les matériaux métalliques traités peuvent être notamment des aciers inoxydables martensitiques, ferritiques, austénitiques et austénoferritiques, des aciers ordinaires ou faiblement alliés, des aciers au carbone, des aciers de traitement, des aciers réfractaires, des alliages à base de nickel et à base de cobalt; l'aluminium et ses alliages, le titane et ses alliages, le zirconium et ses alliages, le zinc et ses alliages, le cuivre et ses alliages ...

La figure 1 présente une courbe d'analyse par spectrométrie à décharge luminescente (SDL) d'un acier inoxydable non traité.

La figure 2 présente, à titre de comparaison, une courbe d'analyse par SDL du même matériau de la fig. 1 après traitement sous N_2/O_2 selon le procédé de l'invention.

Les exemples suivants, non limitatifs, illustrent la présente invention.

EP 0 340 077 A1

Exemple 1 :

On a effectué des essais sur un acier inoxydable ferritique à 17% de chrome.
 Le matériau a été soumis à un traitement par plasma dans les conditions suivantes : pression 10^3 Pa intensité imposée 100 mA, tension 250 V avec une durée de 4 minutes, le matériau servant de cathode ainsi que l'anode étant refroidis par une circulation d'eau. 5
 Le gaz utilisé a été un mélange N_2/O_2 80/20. A titre de comparaison on a utilisé une atmosphère d'argon.
 On a examiné avant et après traitement le matériau.
 On a par ailleurs évalué la résistance à la corrosion par le test à la goutte.
 Ce test consiste à déposer pendant 5 minutes une goutte de la solution suivante 10
 17 ml $FeCl_3$ à 28%
 2,5 ml HCl
 5 g NaCl
 188,5 ml d'eau distillée
 Après examen visuel on cote l'attaque du métal de 1 à 3 dans un ordre croissant d'attaque du métal. 15

TABLEAU I

Gaz	Examen après traitement	Résistance à la corrosion
pas de traitement		attaque (cote 3)
N_2/O_2 80/20	l'aspect n'est pas modifié	amélioration de la résistance (cote 0)
Ar	érosion	attaque plus forte que pour le métal non traité (cote >>3)

Exemple 2 :

On a effectué des essais similaires à ceux effectués à l'exemple 1 sur un acier inoxydable ferritique contenant 17% Cr et 1% Mo (référence FMo). Les conditions étant les mêmes, sauf avec CO_2 où la tension a été choisie égale à 400 V pour que la décharge puisse être établie. 45
 Les résultats sont donnés dans le tableau II. 50

50

55

60

65

TABLEAU II

5	gaz	Examen après traitement	Résistance à la corrosion
10	pas de traitement		pas d'attaque (cote 0) mais nombreuses piqûres
15			
20	air	l'aspect n'est pas modifié	pas d'attaque (cote 0) quelques piqûres
25	N ₂ /O ₂ 80/20	l'aspect n'est pas modifié	pas d'attaque (cote 0) pas de piqûres
30	CO ₂	l'aspect n'est pas modifié	pas d'attaque (cote 0) quelques piqûres
35	Comparai- son : Ar	érosion	attaque (cote 3)

40

Exemple 3

On effectue des essais similaires à ceux effectués à l'exemple 1 sur un acier inoxydable ferritique à 17% de chrome et 1% de molybdène dans les conditions suivantes :

45

- Traitement par l'argon pour comparaison,
- Traitement par N₂ + O₂ (80/20)

On a examiné avant et après traitement le matériau.

50

On a par ailleurs évalué la résistance à la corrosion par des mesures électrochimiques de potentiel de piqûres (Ep) en milieu moyennement chloruré (NaCl 0,02 M). On effectue un balayage en potentiel depuis le potentiel libre (Ec) à la vitesse de 10 mV/mn. L'apparition d'un courant indique la formation de piqûres. Seuil de détection des piqûres : 100 uA.

55

Les résultats sont donnés dans le tableau III. La comparaison avec l'acier non traité montre une très faible amélioration de la résistance à la corrosion avec le traitement par l'argon et une nette amélioration dans le cas du traitement par N₂ + O₂. (La résistance à la corrosion est d'autant plus grande que le potentiel de piqûre est élevé).

60

65

TABLEAU III

	EC	1ère piqûre	Ep m Prob. 50%	Ecart type	
					5
					10
pas de traitement	+20	244	440	60	
Argon	+20	317	500	120	15
N ₂ /O ₂	+50	425	560	90	

Potentieux en mV/E.C.S.

Epm : potentiel moyen de piqûre.

Exemple 4

Un essai de traitement a été réalisé comme à l'exemple 1 sur des tôles nues en acier doux et traitées sous une tension de 400 volts avec un courant de 200 mA dans différents gaz sous une pression de 10³ Pa.

- 5 mn sous plasma froid N₂/H₂ (90/10)

- 5 mn sous plasma froid N₂/O₂ (80/20)

Les tôles ont été laissées à l'air ambiant.

Après 5 mois on observe des disparités importantes :

Les tôles traitées par N₂-H₂ ne présentent aucune amorce de rouille.

Les tôles ayant subi un traitement N₂-O₂ présentent de nombreuses piqûres.

La référence simplement dégraissée au chlorotène est attaquée sur quasiment toute sa surface.

Ces résultats mettent en évidence l'efficacité du traitement réducteur vis-à-vis d'une corrosion dans le cas d'une exposition simple à l'air.

Analyse comparative par spectrométrie à décharge lumineuse sur un acier inoxydable

Des mesures par spectrométrie à décharge lumineuse (SDL) permettent d'analyser la composition élémentaire, en surface, d'un matériau traité et de la comparer avec la composition d'un matériau de référence non traité.

La figure 1 présente différentes courbes caractéristiques déterminant les concentrations en surface d'éléments comme par exemple C, P, S, N₂, Si et Mn.

On remarque, sur les courbes caractéristiques d'un matériau non traité une forte concentration en C, P, S, Si et Mn caractérisée par des pics émis dès la première seconde de l'analyse SDL.

La figure 2 présente les courbes caractéristiques des mêmes éléments relevées, en SDL, sur un même matériau traité par le procédé selon l'invention.

On remarque que les pics de concentrations émis dès la première seconde de l'analyse SDL sont beaucoup moins intenses.

On en déduit que le traitement élimine les contaminants de surface du matériau comme par exemple P et Si.

Le traitement est limité à la couche passivée dans le cas des aciers inoxydables (50 à 100 A). Il n'y a ni nitruration, ni cémentation, ni implantation (comme le prouve l'analyse par SDL). Le traitement consiste en une modification de l'état de surface : passivation et/ou amorphisation.

Revendications

1. Procédé pour améliorer la résistance à la corrosion d'un matériau métallique, caractérisé en ce que l'on soumet le matériau métallique à froid à un traitement superficiel par plasma à basse température, à une pression de 1 à 10³ Pa dans une atmosphère comprenant au moins un gaz choisi parmi l'oxygène, l'ozone, l'azote, l'hydrogène, l'air, le gaz carbonique, le monoxyde de carbone, les oxydes d'azote, l'eau, les gaz de combustion et les mélanges de ceux-ci avec un gaz neutre.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le temps de traitement est de 1 seconde à 10

minutes.

3. Procédé selon la revendication 1 ou la revendication 2, caractérisé en ce que l'on opère sous une tension de 100 à 5000 V.

5 4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'atmosphère est constituée par un mélange d'oxygène et d'azote.

5. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'atmosphère est constituée par du gaz carbonique.

10 6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le matériau métallique est en acier inoxydable.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le matériau métallique est en acier ordinaire ou faiblement allié, en acier au carbone, en acier de traitement ou en acier réfractaire.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le matériau métallique est de l'aluminium ou un alliage d'aluminium.

15 9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le matériau métallique est du titane ou un alliage de titane.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le matériau métallique est du zirconium ou un alliage zirconium.

20 11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le matériau métallique est du zinc ou un alliage de zinc.

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le matériau métallique est un alliage à base nickel ou à base cobalt.

25 13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le matériau métallique est du cuivre ou un alliage de cuivre.

25

30

35

40

45

50

55

60

65

FIG.1

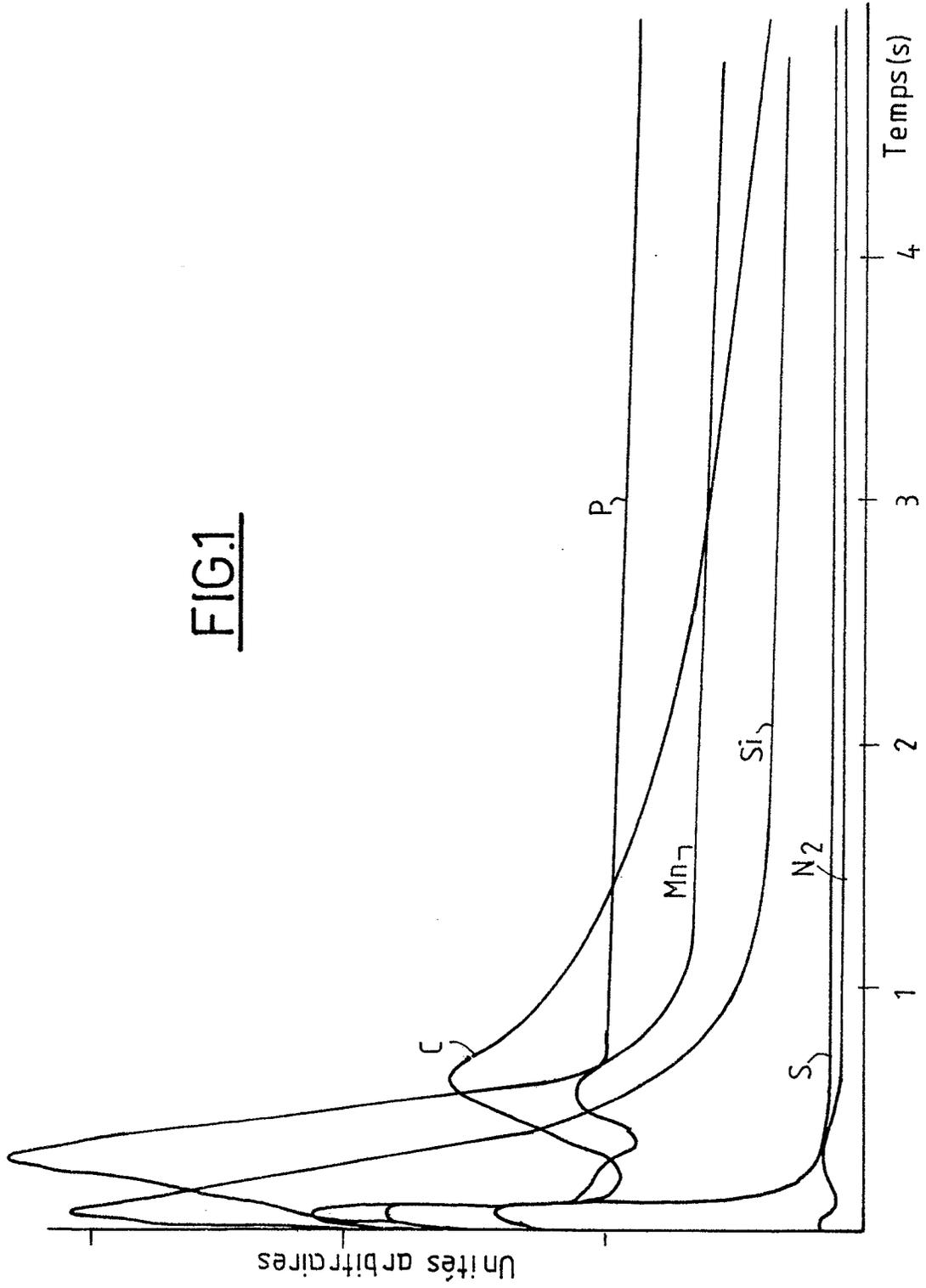
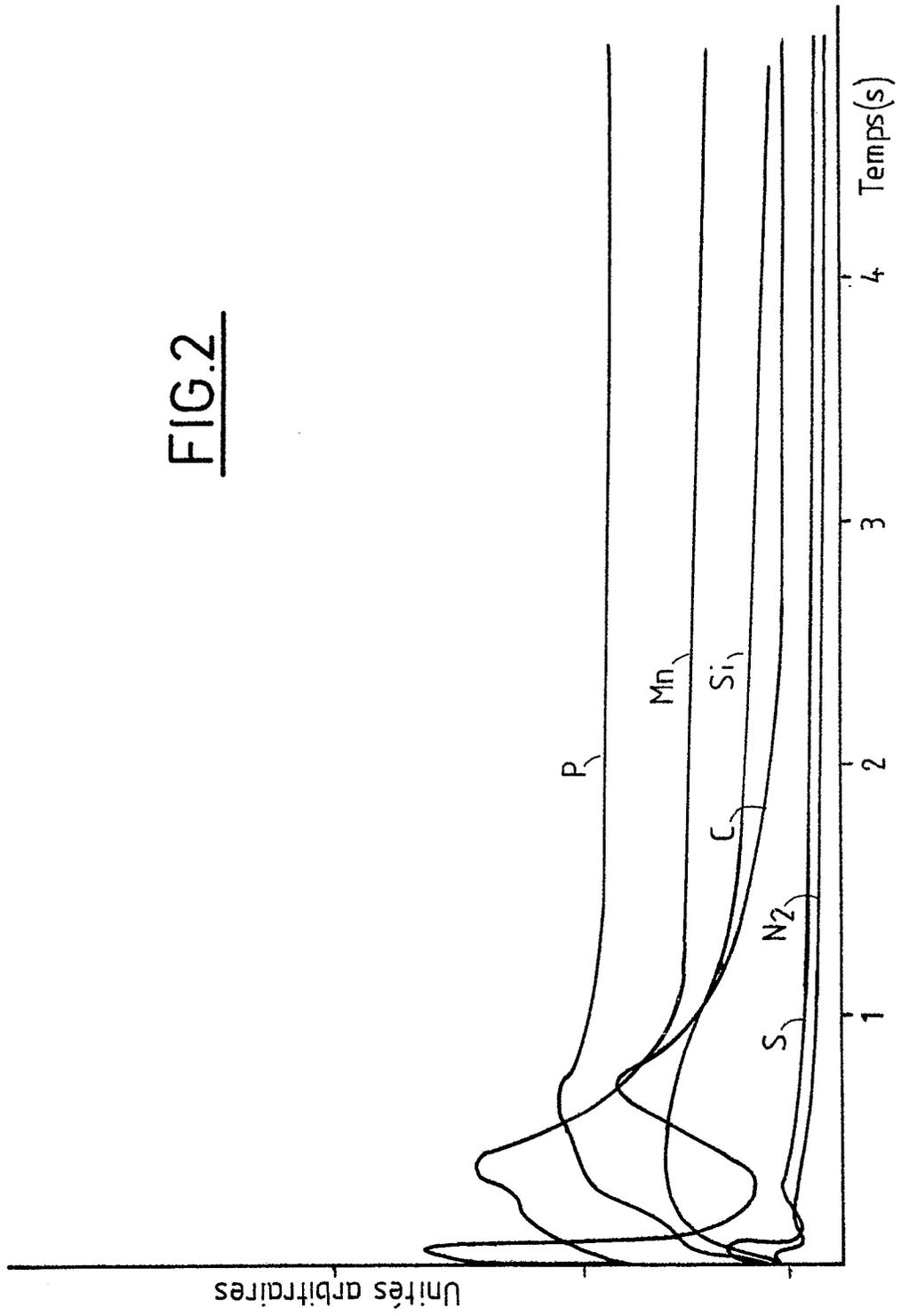


FIG.2





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.4)
Y	DE-A-2 508 907 (INSTITUTUL DE CERCETARI SI PROIECTARI TECHNOLOGICE PENTRU SECTOARE CALDE) * Revendication 1; page 5, ligne 16 * ---	1,7	C 23 C 8/36
Y	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 96, no. 16, avril 1982, page 283, abstract no. 127177a, Columbus, Ohio, US; I.M. AKSENOV et al.: "Nitride coatings on steels produced by the vacuum arc degassing method", & FIZ. KHIM. OBRAB. MATER. 1981, (5), 100-4 * Résumé * ---	1,7	
A	DD-C- 159 350 (VEB HOCHVAKUUM DRESDEN) * Page 3 * ---	1,7	
A	FR-A- 886 820 (B. BERGHAUS) * Page 2, colonne 9, lignes 36-52 * ---	1	
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 99, no. 8, août 1983, page 214, abstract no. 57309f, Columbus, Ohio, US; & DE-A-3 235 670 (KYMI KYMMENE OY) 21-04-1983 * Résumé * ---	1,7	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.4) C 23 C
A	GB-A-2 192 196 (BALZERS) * Résumé * ---	1,6,7	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, vol. 6, no. 94 (C-105)[972], 2 juin 1982; & JP-A-57 26 159 (HITACHI SEISAKUSHO K.K.) 12-02-1982 * Résumé * --- -/-	2	
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 26-07-1989	Examineur ELSEN D.B.A.
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	



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.4)
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, vol. 10, no. 219 (C-363)[2275], 31 juillet 1986; & JP-A-61 56 273 (HITACHI LTD) 20-03-1986 * Résumé *	3	
A	EP-A-0 159 222 (AUTOMOBILES PEUGEOT) * Page 3, lignes 22-28; revendication 1 *	4	
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 97, no. 10, septembre 1982, page 298, abstract no. 77034z, Columbus, Ohio, US; T. ARIYASU et al.: "Surface hardening of metals with irradiation by carbon dioxide gas plasma", & KOON GAKKAISHI 1982, 8(2), 67-76 * Résumé *	5,9	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, vol. 8, no. 56 (C-214)[1493], 14 mars 1984; & JP-A-58 213 868 (TOYODA CHUO KENKYUSHO K.K.) 12-12-1983 * Résumé *	8	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, vol. 9, no. 228 (C-303)[1951], 13 septembre 1985; & JP-A-60 86 263 (MITSUBISHI KINZOKU K.K.) 15-05-1985 * Résumé *	12	
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.4)
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 26-07-1989	Examineur ELSEN D.B.A.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		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	
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			