

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) Numéro de publication:

**0 340 077 B1**

(12)

## FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

(45) Date de publication de fascicule du brevet: **11.08.93** (51) Int. Cl.<sup>5</sup>: **C23C 8/36**

(21) Numéro de dépôt: **89401071.9**

(22) Date de dépôt: **18.04.89**

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

(30) Priorité: **18.04.88 FR 8805091**

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

(45) Mention de la délivrance du brevet:  
**11.08.93 Bulletin 93/32**

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

(56) Documents cités:  
**EP-A- 0 159 222**  
**DD-C- 159 350**  
**DE-A- 2 508 907**  
**FR-A- 886 820**  
**GB-A- 2 192 196**

**CHEMICAL ABSTRACTS**, vol. 96, no. 16, avril 1982, Columbus, OH (US); I.M.AKSENOV et al., p. 283, no. 127177a, "Nitride coatings on steels produced by the vacuum arc degassing method", & Fiz. Khim. Obrab. Mater. 1981, (5), 100-4

**CHEMICAL ABSTRACTS**, vol. 99, no. 8, août 1983, Columbus, OH (US); p. 214, no. 57309f; & DE-A-3235670 (Kymi Kymmene Oy) 21-04-1983

(73) Titulaire: **INSTITUT DE RECHERCHES 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)**  
Inventeur: **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)**

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet européen, toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est réputée formée qu'après paiement de la taxe d'opposition (art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, vol. 6, no. 94 (C-105)[972], 02 juin 1982; & JP-A-5726159 (Hitachi Seisakusho K.K.) 12-02-1982

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, vol. 10, no. 219 (C-363)[2275], 31 juillet 1986; & JP-A-6156273 (Hitachi Ltd.) 20-03-1986

CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 97, no. 10, septembre 1982, Columbus, OH (US); T.ARIYASU et al., p. 298, no. 77034z: "Surface hardening of metals with irradiation by carbon dioxide gas plasma", & Koon Gakkaishi 1982, 8(2), 67-76

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, vol. 8, no. 56 (C-214)[1493], 14 mars 1984; & JP-A-58213868 (Toyoda Chuo Kenkyusho K.K.) 12-12-1983

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, vol. 9, no. 228 (C-303)[1951], 13 septembre 1985; JP-A-6086263 (Mitsubishi Kinzoku K.K.) 15-05-1985

THIN SOLID FILMS, vol. 107, 1983; pp. 3, 6&NUM;

## Description

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  $\text{Ar}^+$ , 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 base 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 selon lequel on soumet le matériau métallique maintenu à une température inférieure à  $100^\circ\text{C}$  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 en pratique à une température inférieure à  $100^\circ\text{C}$ , par exemple 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  $\text{N}_2/\text{O}_2$ , y compris l'air, le gaz carbonique,  $\text{N}_2/\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2/\text{Ar}$ .

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 thermochimiques 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.

#### 5 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  
10 ainsi que l'anode étant refroidis par une circulation d'eau.

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.

15 Ce test consiste à déposer pendant 5 minutes une goutte de la solution suivante

17 ml  $FeCl_3$  à 28%

2,5 ml HCl

5 g NaCl

188,5 ml d'eau distillée

20 Après examen visuel on cote l'attaque du métal de 1 à 3 dans un ordre croissant d'attaque du métal.

TABLEAU I

25	-----		
	Gaz	Examen	Résistance à la corrosion
		après traitement	
	-----		
30	pas de		attaque (cote 3)
	traitement		
	-----		
35	N <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> 80/20	l'aspect n'est pas modifié	amélioration de la résistance (cote 0)
40	Ar	érosion	attaque plus forte que pour le métal non traité (cote >>3)
45	-----		

#### Exemple 2 :

50 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.

Les résultats sont donnés dans le tableau II.

TABLEAU II

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

#### 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 a) Traitement par l'argon pour comparaison,  
b) Traitement par N<sub>2</sub> + O<sub>2</sub> (80/20)

On a examiné avant et après traitement le matériau.

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.

50 Seuil de détection des piqûres : 100 uA.

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 N<sub>2</sub> + O<sub>2</sub>. (La résistance à la corrosion est d'autant plus grande que le potentiel de piqûre est élevé).

55

TABLEAU III

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

20 Potentiels en mV/E.C.S.  
Epm : potentiel moyen de piqûre.

#### 25 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 10<sup>3</sup> Pa.

- 30 - 5 mn sous plasma froid N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> (90/10)  
- 5 mn sous plasma froid N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> (80/20)

Les tôles ont été laissées à l'air ambiant.

Après 5 mois on observe des disparités importantes :

Les tôles traitées par N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> ne présentent aucune amorce de rouille.

- 35 Les tôles ayant subi un traitement N<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> 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.

#### 40 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.

- 45 La figure 1 présente différentes courbes caractéristiques déterminant les concentrations en surface d'éléments comme par exemple C, P, S, N<sub>2</sub>, 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  
50 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.

- 55 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, selon lequel on soumet le matériau métallique, maintenu à une température inférieure à 100 °C, à un traitement superficiel par plasma à basse température, à une pression de 1 à 10<sup>3</sup> 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.
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.
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.
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.
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.
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.

## Claims

1. Process for improving the corrosion resistance of a metallic material, according to which the metallic material, kept at a temperature less than 100 °C, is subjected to a surface treatment by a low temperature plasma, at a pressure of from 1 to 10<sup>3</sup> Pa in an atmosphere comprising at least one gas chosen from oxygen, ozone, nitrogen, hydrogen, air, carbon dioxide, carbon monoxide, the nitrogen oxides, water, combustion gases and mixtures of these with a neutral gas.
2. Process according to claim 1, characterised in that the treatment time is from 1 second to 10 minutes.
3. Process according to claim 1 or claim 2, characterised in that the operating voltage is from 100 to 5000 V.

4. Process according to claim 1, characterised in that the atmosphere is composed of a mixture of oxygen and nitrogen.

5. Process according to claim 1, characterised in that the atmosphere is composed of carbon dioxide.

6. Process according to any one of claims 1 to 5, characterised in that the metallic material is stainless steel.

7. Process according to any one of claims 1 to 5, characterised in that the metallic material is ordinary or weakly alloyed steel, carbon steel, heat-treatable steel or refractory steel.

8. Process according to any one of claims 1 to 5, characterised in that the metallic material is of aluminium or an aluminium alloy.

9. Process according to any one of claims 1 to 5, characterised in that the metallic material is of titanium or a titanium alloy.

10. Process according to any one of claims 1 to 5, characterised in that the metallic material is of zirconium or a zirconium alloy.

11. Process according to any one of claims 1 to 5, characterised in that the metallic material is of zinc or a zinc alloy.

12. Process according to any one of claims 1 to 5, characterised in that the metallic material is a nickel-based or cobalt-based alloy.

13. Process according to any one of claims 1 to 5, characterised in that the metallic material is of copper or a copper alloy.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit eines Metallwerkstoffes, nach welchem der bei einer Temperatur unter 100 °C gehaltene Metallwerkstoff einer Oberflächenbehandlung durch Plasma bei niedriger Temperatur, einem Druck von 1 bis 103 Pa in einer Atmosphäre, die wenigstens ein Gas, ausgewählt aus Sauerstoff, Ozon, Stickstoff, Wasserstoff, Luft, Kohlendioxid, Kohlenmonoxid, Stickoxiden, Wasser, Verbrennungsgasen und Gemischen derselben mit einem Neutralgas enthält, unterworfen wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Behandlungszeit zwischen 1 Sekunde und 10 Minuten liegt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man bei einer Spannung von 100 bis 5000 V arbeitet.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Atmosphäre durch ein Gemisch aus Sauerstoff und Stickstoff gebildet ist.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Atmosphäre durch Kohlendioxid gebildet ist.

6. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Metallwerkstoff aus rostfreiem Stahl ist.

7. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Metallwerkstoff aus gewöhnlichem oder schwach legiertem Stahl, Kohlenstoffstahl, Vergütungsstahl oder hochschmelzendem Stahl ist.



## EP 0 340 077 B1

8. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Metallwerkstoff Aluminium oder eine Aluminiumlegierung ist.

5 9. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Metallwerkstoff Titan oder eine Titanlegierung ist.

10. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Metallwerkstoff Zirkon oder eine Zirkonlegierung ist.

10 11. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Metallwerkstoff Zink oder eine Zinklegierung ist.

12. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Metallwerkstoff eine Nickelbasis- oder Kobaltbasislegierung ist.

15 13. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Metallwerkstoff Kupfer oder eine Kupferlegierung ist.

20

25

30

35

40

45

50

55

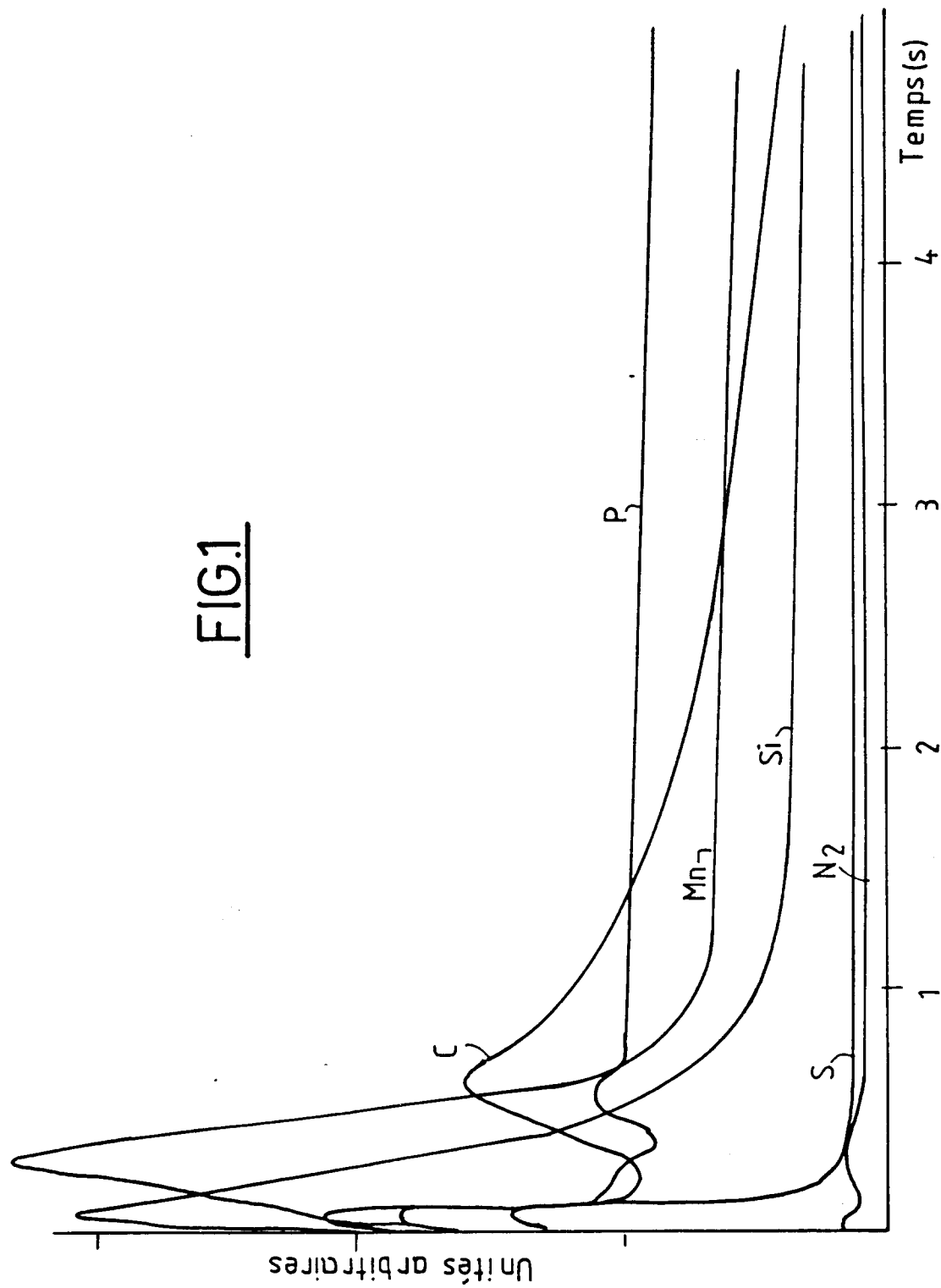
FIG.1

FIG.2