

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①1 N° de publication : **2 630 133**  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **88 05091**

⑤1 Int Cl<sup>4</sup> : C 23 F 15/00.

①2 **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

A1

④2 Date de dépôt : 18 avril 1988.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la  
demande : BOPI « Brevets » n° 42 du 20 octobre 1989.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux appa-  
rentés :

⑦1 Demandeur(s) : *INSTITUT DE RECHERCHE DE LA SIDE-  
RURGIE FRANÇAISE « IRSID »*. — FR.

⑦2 Inventeur(s) : Roger Berneron ; Pierre de Gelis.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : Cabinet Lavoix.

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 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.

FR 2 630 133 - A1

D

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 monoatomique 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, caractérisé en ce que l'on soumet le matériau métallique 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.

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.

5 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,  $N_2/H_2$ ,  $H_2/Ar$ ,  $CO/N_2$ ,  $CO/Ar$ .

10 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.

20 Les matériaux métalliques traités peuvent être notamment des aciers inoxydables martensitiques, ferritiques, austénitiques et austéno-ferritiques, 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 ...

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

Exemple 1 :

On a effectué des essais sur un acier inoxydable ferritique à 17% de chrome.

4

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.

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.

10 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

15 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.

TABLEAU I

Gaz	Examen	Résistance à la corrosion
	après traitement	
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<sub>2</sub> 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

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

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 :

- a) Traitement par l'argon pour comparaison,
- b) Traitement par  $N_2 + O_2$  (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 ( $E_p$ ) en milieu moyennement chloruré ( $NaCl$  0,02 M). On effectue un balayage en potentiel depuis le potentiel libre ( $E_c$ ) à la vitesse de 10 mV/mn. L'apparition d'un courant indique la formation de piqûres. Seuil de détection des piqûres : 100  $\mu A$ .

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  $N_2 + O_2$ . (La résistance à la corrosion est d'autant plus grande que le potentiel de piqûre est élevé).

TABLEAU III

	EC	1ère piqûre	$E_p$ m Prob. 50%	Ecart type
pas de traitement	+20	244	440	60
Argon	+20	317	500	120
$N_2/O_2$	+50	425	560	90

Potentiels en mV/E.C.S.

$E_p$  : potentiel moyen de piqûre.

REVENDEICATIONS

5 1. Procédé pour améliorer la résistance à la corrosion d'un matériau métallique, caractérisé en ce que l'on soumet le matériau métallique 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, 10 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.

15 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. 20

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. 25

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. 30

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.

5 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.

10 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.

15 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.