

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
5 mars 2009 (05.03.2009)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2009/027497 A2

(51) Classification internationale des brevets :

C23C 4/06 (2006.01) **C23C 30/00** (2006.01)
C23C 4/08 (2006.01) **B05D 3/06** (2006.01)
C23C 4/12 (2006.01) **B23K 26/00** (2006.01)
C23C 24/10 (2006.01) **C01G 25/00** (2006.01)

Véronique [FR/FR]; 1, square Jean Viollet, F-92260 Fontenay-aux-Roses (FR). **DUCOS, Maurice** [FR/FR]; Route d'Uchaux, F-84550 Mornas (FR). **GOUBOT, Nadine** [FR/FR]; Chemin de l'Entrepôt, F-30130 Pont Saint Esprit (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/EP2008/061373

(74) Mandataires : **ILGART, Jean-Christophe** etc.;

Brevalex, 3, rue du Docteur Lancereaux, F-75008 Paris (FR).

(22) Date de dépôt international : 29 août 2008 (29.08.2008)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :

0757292 31 août 2007 (31.08.2007) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : **COM-MISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE** [FR/FR]; 25 rue Leblanc, Bâtiment "Le Ponant D", F-75015 Paris (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) :

AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **DAVID, Thierry** [FR/FR]; L'Estagnet, F-84100 Uchaux (FR). **AUBERT, Philippe** [FR/FR]; 13 Avenue Boudon, F-75016 Paris (FR). **ROYET, Vincent** [FR/FR]; 11 Lotissement Petite Vigne, Chemin des Sablières, F-26130 Saint Paul Trois Châteaux (FR). **FAUVET, Pierre, Didier, Alain** [FR/FR]; 8, Place Falguière, F-75015 Paris (FR). **ROBIN, Raphaël** [FR/FR]; 5 rue des Cyprès, F-91220 Bretigny sur Orge (FR). **AUBRY, Pascal** [FR/FR]; 217 rue Saint Denis, F-75002 Paris (FR). **LORENTZ,**

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) :

ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport

(54) Title: METHOD FOR THE ANTI-CORROSION PROCESSING OF A PART BY DEPOSITION OF A ZIRCONIUM AND/OR ZIRCONIUM ALLOY LAYER

(54) Titre : PROCEDE DE TRAITEMENT ANTI-CORROSION D'UNE PIECE PAR DEPOT D'UNE COUCHE DE ZIRCONIUM ET/OU D'ALLIAGE DE ZIRCONIUM

(57) Abstract: The invention relates to a method for the anti-corrosion processing of a part that comprises the step of spray deposition of a zirconium and/or zirconium alloy layer onto the surface thereof.

(57) Abrégé : L'invention a trait à un procédé de traitement anti-corrosion d'une pièce comprenant une étape de dépôt par projection à la surface de celle-ci d'une couche en zirconium et/ou en alliage de zirconium.

WO 2009/027497 A2

**PROCEDE DE TRAITEMENT ANTI-CORROSION D'UNE PIECE PAR
DEPOT D'UNE COUCHE DE ZIRCONIUM ET/OU D'ALLIAGE DE
ZIRCONIUM**

DESCRIPTION

DOMAINE TECHNIQUE

L'invention a trait à un procédé de
5 traitement anti-corrosion d'une pièce, par dépôt d'une
couche de zirconium et/ou d'alliage de zirconium sur
celle-ci.

Ce procédé est particulièrement adapté à la
protection de pièces destinées à être mises en contact
10 avec des milieux acides, tels que les milieux contenant
de l'acide nitrique, rencontrés notamment dans les
industries chimiques en général et en particulier dans
le domaine nucléaire.

Le domaine général de l'invention est donc
15 celui de la corrosion.

ÉTAT DE LA TECHNIQUE ANTÉRIEURE

La corrosion désigne, suivant la norme ISO
8044, l'interaction physico-chimique entre un métal et
son milieu environnant entraînant des modifications
20 dans les propriétés du métal et souvent une dégradation
fonctionnelle du métal, de son environnement ou du
système chimique constitué par les deux facteurs.

Plus communément, la corrosion désigne
l'altération d'un objet par réaction avec l'oxygène,
25 les exemples les plus connus étant les altérations
chimiques des métaux dans l'eau, telles la rouille du

fer ou la formation de vert-de-gris sur le cuivre et ses alliages, tels que le bronze et le laiton.

Pour lutter contre la corrosion, la première idée peut consister à choisir un matériau qui ne se corrode pas dans l'environnement considéré. Un tel matériau peut être, par exemple, l'acier inoxydable, contenant notamment du chrome. La formation d'oxydes de chrome à la surface va ainsi gêner la progression de l'oxygène, et par voie de conséquence, la propagation en profondeur du phénomène de corrosion. Toutefois, l'acier inoxydable présente une résistance à la corrosion limitée aux milieux faiblement oxydants et acides. Il est donc peu adapté à des milieux fortement acides, tels que des milieux contenant de l'acide nitrique, que l'on rencontre dans le domaine nucléaire et dans l'industrie chimique.

Il peut être également envisageable de jouer sur la conception de la pièce, afin d'éviter les zones de confinement, les contacts entre matériaux différents et les hétérogénéités en général, qui constituent souvent le point de départ de la corrosion. Une autre solution peut consister à maîtriser les caractéristiques de l'environnement, notamment en modifiant les paramètres ayant une influence sur la corrosion, telles que la composition chimique (comme l'acidité, la température et le pouvoir oxydant). Toutefois, ce type de solution n'est envisageable que dans un nombre limité de cas, notamment dans un milieu fermé.

Enfin, une dernière solution peut consister à isoler la pièce de l'environnement corrosif, notamment en protégeant la pièce par une couche de peinture, en matière plastique ou encore en introduisant une autre pièce pour perturber la réaction (principe de l'anode sacrificielle), cette nouvelle pièce se corrodant à la place de la pièce à protéger. Toutefois, ces solutions ne sont pas adaptées à un environnement très acide, tel que ceux que l'on rencontre dans le domaine nucléaire.

Il existe donc un véritable besoin pour un procédé de traitement anti-corrosion, permettant une protection des pièces efficace dans des milieux très corrosifs, notamment des milieux acides, tels que les milieux contenant de l'acide nitrique, que l'on rencontre dans le domaine nucléaire, et qui plus est, qui soit un procédé de mise en œuvre simple et peu coûteux.

EXPOSÉ DE L'INVENTION

Les Inventeurs ont découvert, de façon surprenante, qu'en déposant sur la pièce à protéger une fine couche d'un élément métallique particulier et/ou d'un alliage de celui-ci dans des conditions particulières, il était possible de répondre efficacement au besoin susmentionné.

Ainsi, l'invention a trait à un procédé de traitement anti-corrosion d'une pièce comprenant une étape de dépôt par projection à la surface de celle-ci d'une couche en zirconium et/ou en alliage de zirconium, ladite pièce étant, avantageusement,

maintenue, pendant l'étape de dépôt, à une température inférieure à 200°C.

On précise que, par alliage de zirconium, on entend, classiquement, un mélange de zirconium en
5 quantité prédominante (plus de 50% en masse) et d'un autre élément métallique choisi, par exemple, parmi l'hafnium, le fer, le chrome, l'étain, le nickel, le niobium, le cuivre et les mélanges de ceux-ci.

10 Ce procédé de traitement anti-corrosion est particulièrement avantageux, en ce sens que le zirconium est un élément présentant des propriétés de tenue en corrosion très intéressantes dans la plupart des milieux aqueux agressifs. L'inaltérabilité du
15 zirconium tient à sa très grande affinité pour l'oxygène et aux caractéristiques du film d'oxyde formé, ce film présentant une couverture et une adhérence importantes ainsi qu'une grande stabilité chimique.

20 Ce procédé est de mise en œuvre simple, car il ne nécessite pas, avantageusement, d'étapes ultérieures de traitement après l'étape de dépôt. Ainsi, le procédé de l'invention consiste, avantageusement, uniquement en une étape de dépôt par
25 projection à la surface d'une pièce d'une couche en zirconium et/ou en alliage de zirconium, ladite pièce étant, avantageusement, maintenue, pendant l'étape de dépôt, à une température inférieure à 200°C.

30 Plus spécifiquement, le zirconium et ses alliages présentent, en milieu oxydant du type acide

nitrique, une excellente tenue à la corrosion, et ce sur un très large domaine de concentrations et de températures. Par exemple, pour une mise en contact avec une solution d'acide nitrique jusqu'à 24 mol/L à l'ébullition, la vitesse de corrosion du zirconium reste inférieure à $4,5 \text{ mg.dm}^{-2}.\text{j}^{-1}$ (soit $25 \text{ }\mu\text{m/an}$), avec une morphologie de corrosion généralisée. Pour une mise en contact avec une solution d'acide sulfurique jusqu'à 14 mol/L à l'ébullition, la vitesse de corrosion reste inférieure à $18 \text{ mg.dm}^{-2}.\text{j}^{-1}$ (soit $100 \text{ }\mu\text{m/an}$).

Le zirconium et ses alliages sont donc particulièrement avantageux pour constituer un revêtement pour des pièces destinées à être en contact avec un milieu aqueux agressif.

Avantageusement, la couche déposée est en zirconium (c'est-à-dire pas en alliage de zirconium), le zirconium pur étant encore plus efficace que ses alliages en termes de tenue à la corrosion.

Ce procédé peut être destiné à revêtir des pièces neuves ou encore à recharger des pièces corrodées (notamment en environnement nucléaire).

Cette couche de zirconium et/ou d'alliage de zirconium peut présenter une épaisseur allant jusqu'à 2 mm et est, avantageusement, dépourvue d'oxyde(s).

L'étape de dépôt peut être avantageusement réalisée par une technique choisie parmi la projection par arc électrique, la projection HVOF, la projection plasma, la projection à froid.

Tout particulièrement, l'étape de dépôt est réalisée par la technique privilégiée de projection à froid.

Ces techniques sont particulièrement
5 adaptées pour obtenir une couche en zirconium et/ou alliage de celui-ci dense, avantageusement exempte d'oxyde(s) et présentant une bonne adhérence sur la pièce.

10 Ainsi, selon un premier mode de réalisation, l'étape de dépôt de la couche de zirconium et/ou d'alliage de zirconium est réalisée par projection par arc électrique (technologie connue également sous la terminologie anglo-saxonne de procédé
15 « Arc Spray »).

Le principe de la projection par arc électrique consiste à faire jaillir un arc électrique entre deux fils consommables et conducteurs (en l'occurrence ici, des fils de zirconium et/ou d'alliage
20 de zirconium), qui remplissent à la fois une fonction d'électrode et une fonction de matériau d'apport pour constituer la couche. En particulier, les fils peuvent être des fils recuits de zirconium et/ou d'alliage de zirconium présentant un diamètre de 1,6 mm. Le métal
25 fondu, issu de la fusion des fils consommables et conducteurs suite au contact avec l'arc, est ensuite projeté sur la pièce à traiter par un jet de gaz neutre, tel que de l'argon.

Ce mode de réalisation est particulièrement
30 approprié à la réalisation de revêtements sur des pièces destinées à être soumises à un environnement

acide, tel qu'un milieu comprenant de l'acide nitrique à 11 mol.l⁻¹ à une température de 60°C, que ce revêtement soit destiné à revêtir une pièce neuve ou à réaliser des réparations sur une pièce ayant subi des
5 dommages.

Selon un second mode de réalisation, l'étape de dépôt de la couche en zirconium et/ou d'alliage de zirconium peut être réalisée par
10 projection HVOF (acronyme correspondant à « High Velocity Oxygen Fuel » appelée également en français « Projection à flamme oxygène-carburant à haute vitesse).

La projection HVOF est un procédé de
15 projection à la flamme supersonique, dans lequel l'énergie nécessaire à la fusion et à l'accélération du produit d'apport (ici le zirconium ou alliage de zirconium) est obtenue par la combustion d'un carburant sous forme gazeuse (par exemple, propane, propylène,
20 hydrogène, acétylène, gaz naturel) ou liquide (tel que le kérosène) et d'oxygène, le carburant et l'oxydant étant, par exemple, en mélange stoechiométrique. Il peut être utilisé, également, en plus du mélange susmentionné, un gaz propulseur, de préférence, un gaz
25 neutre, tel que l'argon. Le produit d'apport se présente classiquement sous forme de fils de zirconium et/ou alliage de zirconium. En particulier, les fils peuvent être des fils recuits de zirconium et/ou d'alliage de zirconium présentant un diamètre de
30 1,6 mm.

Les gaz brûlés dans une chambre de combustion s'écoulent généralement dans une buse, où ils sont accélérés pour atteindre une vitesse supersonique en sortie de buse (par exemple, de l'ordre
5 de 700 m/s) et vont contribuer au transport du zirconium injectée dans la même buse.

Les températures (par exemple allant de 2000 à 4000°C) et les vitesses atteintes par le jet de gaz (par exemple allant de 1800 à 2200 m.s⁻¹) permettent
10 au contact du zirconium de le fondre et de le projeter à grande vitesse sur la pièce à revêtir. Il s'ensuit un excellent accrochage du zirconium et/ou de l'alliage de zirconium sur la pièce, une faible porosité et une faible rugosité de surface de la couche déposée.

15 Il peut être avantageux de maintenir la pièce à revêtir à une température inférieure à 100°C, pour améliorer encore la qualité de l'accrochage.

Selon un troisième mode de réalisation,
20 l'étape de dépôt de la couche en zirconium et/ou d'alliage de zirconium peut être réalisée par projection plasma.

Le principe de la projection plasma consiste à projeter des particules fondues qui, sous
25 l'effet de la température et de la vitesse, s'écrasent sur la surface de la pièce à traiter, où elles s'accrochent mécaniquement.

De façon plus précise, entre une cathode (généralement de forme axiale, et en un matériau tel
30 que le tungstène) et une anode (généralement en forme de tuyère et en un matériau tel que le cuivre), qui

sont toutes deux refroidies par un système de refroidissement (tel que l'eau), un arc électrique est amorcé par haute fréquence et entretenu par une source de courant à basse tension dans un flux de gaz
5 plasmagène. Le gaz plasmagène peut être de l'argon, de l'azote, des mélanges de ceux-ci, éventuellement en présence d'hydrogène et/ou d'hélium. Sous l'effet des températures élevées, il y a dissociation des molécules de gaz puis ionisation de celui-ci et obtention d'un
10 milieu très conducteur permettant l'entretien d'un arc électrique entre la cathode et l'anode présentant une différence de potentiel.

Lors de son passage au travers de l'anode, le gaz plasmagène, par ailleurs soumis à une dilatation
15 considérable (pouvant aller jusqu'à plus de 100 fois son volume initial), contribue à la constriction de l'arc, ce qui a pour effet d'élever la température et de forcer le gaz à sortir de l'anode sous forme de plasma. Le plasma constitué de gaz dissociés et
20 partiellement ionisés, émerge de l'anode en forme de tuyère à grande vitesse (pouvant être de l'ordre de Mach 1) et à haute température (par exemple, allant de 10 000 K à 14 000 K).

Le zirconium et/ou l'alliage de zirconium
25 sous forme de poudre, préalablement mis en suspension dans un gaz support, est injecté dans le plasma dans l'anode tuyère ou plus généralement à la sortie de celle-ci. Accélérées et fondues, les particules sont projetées sur la surface de la pièce à revêtir avec une
30 énergie cinétique très importante, ce qui permet un accrochage optimal.

Ce mode de réalisation est particulièrement adapté à la réalisation de revêtements sur des pièces neuves destinées à être soumises à un environnement acide, tels qu'un milieu comprenant de l'acide nitrique
5 à 11 mol.l⁻¹ à une température de 60°C.

Selon un quatrième mode de réalisation, l'étape de dépôt de la couche en zirconium et/ou en alliage de zirconium peut être réalisée par projection
10 à froid (correspondant à la terminologie anglo-saxonne « Cold Spray »), qui est la technique privilégiée de l'invention.

Le principe de la projection à froid consiste à accélérer un gaz (tel que l'azote, l'hélium, l'argon), chauffé à une température pouvant aller de
15 100 à 700°C, à des vitesses supersoniques dans une buse du type « De Laval » puis la poudre de matériau à projeter (ici, la poudre de zirconium et/ou d'alliage de zirconium) est introduite dans la partie haute
20 pression (entre 10 et 40 bars) de la buse et est projetée à « l'état non fondu » vers la surface de la pièce à revêtir à une vitesse pouvant aller de 600 à 1200 m/s. Au contact de la pièce, les particules subissent une déformation plastique et forment à
25 l'impact un revêtement dense et adhérent.

L'intérêt de ce mode de réalisation réside dans la non fusion des particules, donc dans un risque d'oxydation très faible et une possible intégration en milieu hostile.

30 Ce mode de réalisation est particulièrement adapté à la réalisation de revêtements sur des pièces

destinées à être soumises à un environnement acide, tel qu'un milieu acide nitrique à 11 mol.l^{-1} à une température de 60°C ou 14 mol.L^{-1} à 120°C , que ce revêtement soit destiné à être mis en place sur une
5 pièce neuve ou à réaliser des réparations sur une pièce ayant subie des dommages.

Quel que soit le mode de réalisation envisagé, l'étape de dépôt est réalisée également
10 avantageusement en atmosphère de gaz neutre (tel que de l'argon), de façon à réduire notamment les risques de pyrophoricité du zirconium en poudre.

L'étape de dépôt peut être réalisée en présence d'un système de refroidissement ou de
15 propulsion sous gaz neutre.

Avantageusement, la pièce à revêtir, en particulier hormis pour le dépôt par voie laser, est maintenue, pendant l'étape de dépôt, à une température inférieure à 200°C , afin d'assurer une bonne cohésion
20 avec le substrat.

Les pièces métalliques susceptibles d'être traitées par le procédé de l'invention peuvent être des pièces en acier, des pièces en zirconium ou en alliages à base de zirconium, des pièces en fer ou en alliages à
25 base de fer.

En particulier, les pièces métalliques, lorsqu'elles sont en acier, peuvent être des pièces en acier inoxydable ferritique, martensitique et, en particulier, à durcissement par précipitation,
30 austénitique, en acier ferritique-martensitique ou en acier austéno-ferritique, correspondant aux nuances

décrites dans la norme NF EN 10088 (telles que l'acier X 2 CN 18 10, X 2 CND 17 13, X 2 CN 25 20 ou X 2 CNS 18 15).

Les pièces métalliques susceptibles d'être
5 traitées par le procédé de l'invention peuvent être aussi des pièces en zirconium ou en alliages à base de zirconium. Dans ce cas, la finalité du procédé peut être, outre celle de protéger la pièce de la corrosion, de recharger ladite pièce en zirconium, par exemple, de
10 réaliser des réparations sur ladite pièce ayant subi un dommage.

Ce procédé de traitement trouve son application pour les pièces soumises à un environnement
15 corrosif, telles que celles utilisées dans des équipements destinés aux étapes du procédé de traitement du combustible usé, ou plus généralement telles que celles utilisées dans les industries chimiques mettant en œuvre des acides oxydants (tels
20 que l'acide nitrique, l'acide sulfurique).

L'invention va maintenant être décrite par rapport aux modes de réalisations suivants donnés à titre illustratif et non limitatif.

25 **EXPOSÉ DÉTAILLÉ DE MODES DE RÉALISATION PARTICULIERS**

Les exemples suivants illustrant différents modes de réalisation de l'invention, chacun de ces modes illustrant une technique de projection particulière.

EXEMPLE 1

Cet exemple illustre le dépôt d'une couche
5 de zirconium par projection par arc électrique sur une
pièce en acier inoxydable 304L ou en zirconium.

L'appareil utilisé pour cette projection
est un appareil Arc Spray TAFA 9000. Il est constitué
d'un module générateur comprenant des bobines de fils
10 intégrés et un pistolet. Le pistolet est embarqué sur
un robot permettant une meilleure homogénéité du
recouvrement des différentes passes. Le gaz propulseur
utilisé est de l'argon. Le pistolet est équipé d'un
dispositif « Arc Jet », qui permet d'augmenter la
15 vitesse des particules, et de mieux gainer les
particules dans une atmosphère d'argon jusqu'à la pièce
formant substrat.

Préalablement au dépôt, un décapage de la
pièce à traiter est réalisé par impact avec de
20 l'abrasif (corindon blanc) et la pièce ainsi décapée
est ensuite soufflée à l'air puis dégraissée à
l'alcool.

La température de la pièce est inférieure à
200°C lors de la projection.

25 Les conditions de projection sont
regroupées dans le tableau I suivant :

Caractéristique	Valeur
Intensité	140 A
Tension	23 V
Distance de tir	0,1 m
Vitesse de translation du pistolet	1m/s
Pression de l'Arc Jet	413685 Pa
Nombre de passes	55
Epaisseur déposée	0,002 m

5 L'utilisation de l'argon en tant que gaz propulseur et refroidisseur a permis d'obtenir un dépôt homogène, dense, avec un faible taux d'oxyde et une adhérence d'environ 11 MPa. La dureté du dépôt est d'environ 200 Hv et est comparable à celle du zirconium massif (190 Hv).

10

Les tests en corrosion par immersion dans une solution d'acide nitrique de 11 moles/litre à une température de 60°C pendant 800 heures n'ont pas mis en évidence de dégradation de la couche précédemment
 15 déposée. La variation de la masse est inférieure à 2 mg/dm².

EXEMPLE 2

20 Cet exemple illustre le dépôt d'une couche de zirconium par projection HVOF sur une pièce en zirconium ou en acier 304L.

L'appareil utilisé pour cette projection est un HV WIRE System model 2000. Le pistolet de projection est monté sur un chariot linéaire motorisé dont la vitesse peut être ajustée, les décalages entre chaque passe se faisant manuellement. Le fil est amené au niveau du pistolet par un dispositif classique (« tiré-poussé »), qui permet de faire varier la vitesse du fil, et donc de connaître la quantité de matière consommée.

10

Les conditions de projection sont regroupées dans le tableau II suivant.

Caractéristique	Valeur
Oxygène	Pression : 600 000 Pa Débit : 1,06 L/s
Propylène	Pression : 500 000 Pa Débit : 0,2 L/s
Argon	Pression : 600 000 Pa Débit : 0,1 L/s
Distance de tir	0,15 m
Vitesse de translation du pistolet	0,05 m/s
Vitesse du fil	0,01 m/s Débit : 0,67 g/s
Nombre de passes	40
Epaisseur déposée	0,0014 m

15

L'originalité dans l'utilisation de ce procédé a été d'utiliser l'argon comme gaz propulseur, de travailler avec un mélange stoechiométrique de gaz

de combustion, de maintenir la température de la pièce à moins de 200°C par un refroidissement adapté et de limiter l'épaisseur par passe la plus faible possible.

Les dépôts obtenus sont homogènes, denses.

5 La dureté de cette couche est identique à celle du zirconium massif (190 Hv).

Les tests en corrosion par immersion dans une solution d'acide nitrique de 11 moles/litre à une température de 60°C pendant 800 heures n'ont pas mis en
10 évidence de dégradation de la couche précédemment déposée. La variation de masse est inférieure à 2 mg/dm².

EXEMPLE 3

15

Cet exemple illustre le dépôt d'une couche de zirconium par projection plasma sur une pièce en acier inoxydable 304L ou en zirconium.

L'appareil utilisé est une torche classique
20 (F4 de chez Metco) dans une enceinte de 18 m³, qui est placée en atmosphère contrôlée (argon). Un robot 6 axes est intégré dans la cabine permettant la réalisation de pièces de formes complexes. L'intérêt de réaliser des dépôts avec ce type d'installation réside dans
25 l'utilisation d'une atmosphère sous argon, qui va limiter l'oxydation du zirconium.

Un décapage de la pièce à traiter est réalisé par impact avec un abrasif (corindon blanc, présentant une granulométrie de 700 µm) sous une
30 pression de 4,5 bars et avec un angle de 45°, afin de minimiser les incrustations dans le substrat.

Afin de diminuer le taux d'oxyde dans le dépôt, l'enceinte est prévue plusieurs fois avant la projection, et il a été ajouté un refroidisseur supplémentaire (refroidisseur à fente FENWICK) en sortie de torche en plus des deux buses EMANI, ce qui permet d'éviter la combinaison de l'oxygène résiduel avec la poudre en fusion pendant la projection. Ce système permet également de diminuer la température de la pièce.

Les conditions de projection sont regroupées dans le tableau III suivant.

Type de torche	F4 buse 6 mm
Pression de l'enceinte	110 000 Pa
Intensité	650 A
Tension	67,8 V
Puissance	44,1 kW
Débit Argon	0,78 L/s
Débit hydrogène	0,3 L/s
Débit de poudre	0,42 g/s
Distance de projection	0,075 m
Vitesse de torche//Pas	0,2 m/s // 5 mm
Nombre de passes	65
Epaisseur déposée	0,002 m

Le dépôt obtenu est homogène, dense, dépourvu d'oxyde, d'épaisseur millimétrique et sans fissuration entre la couche et la pièce. L'adhérence est comprise entre 31 et 43 MPa. La dureté de la couche est identique à celle du zirconium massif (190 Hv).

Les tests en corrosion par immersion dans une solution d'acide nitrique de 11 moles/litre à une température de 60°C pendant 800 heures n'ont pas mis en évidence de dégradation notable de la couche. La
5 variation de masse est inférieure à 2 mg/dm².

EXEMPLE 4

Cet exemple illustre le dépôt d'une couche
10 de zirconium par projection à froid (dite projection « Cold Spray ») sur une pièce en acier inoxydable 304 L ou en zirconium.

L'appareil utilisé est composé d'une cabine de projection, d'un robot, d'un pistolet, d'un
15 générateur, d'un distributeur de poudre et d'un réchauffeur de gaz.

Les conditions de projection sont regroupées dans le tableau IV suivant.

Caractéristique	Valeur
Gaz	Azote
Pression du gaz	390 000 Pa
Débit du gaz	0,025 m ³ /s
Température du gaz	390 °C
Distance de projection	0,04 m
Vitesse de torche	0,666 m/s // 1,5 mm
Nombre de passes	40
Epaisseur déposée	0,002 m

20

Les dépôts réalisés sont homogènes, denses et ne contiennent pas d'oxydes.

La dureté de la couche déposée est d'environ 350 Hv, cette valeur étant supérieure à celle du zirconium massif. Cela provient du procédé, car l'élaboration de la couche se fait par empilage de sous
5 couches successives et la vitesse élevée des particules provoque un phénomène d'écrouissage, qui augmente la dureté de la couche. Cela présente un intérêt, en ce sens que la couche peut assurer à la fois une fonction anti-corrosion et une fonction anti-usure.

10 Les tests en corrosion par immersion dans une solution d'acide nitrique de 11 moles/litre à une température de 60°C pendant 800 heures n'ont pas mis en évidence de dégradation de la couche déposée. Un autre essai de 168 heures dans une solution d'acide nitrique
15 de 14 moles/litre à une température de 120°C n'a pas mis également en évidence de dégradation de la couche déposée. La variation de masse est inférieure à 3 mg/dm².

REVENDICATIONS

1. Procédé de traitement anti-corrosion d'une pièce comprenant une étape de dépôt par projection à la surface de celle-ci d'une couche en zirconium et/ou en alliage de zirconium, ladite pièce étant maintenue, pendant l'étape de dépôt, à une température inférieure à 200°C.

2. Procédé de traitement anti-corrosion selon la revendication 1, consistant uniquement en une étape de dépôt telle que mentionnée à la revendication 1.

3. Procédé de traitement selon la revendication 1 ou 2, dans lequel la couche en zirconium et/ou en alliage de zirconium présente une épaisseur allant jusqu'à 2 mm.

4. Procédé de traitement selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la couche en zirconium et/ou en alliage de zirconium est dépourvue d'oxyde(s).

5. Procédé de traitement selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la couche est en zirconium.

6. Procédé de traitement selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'étape de dépôt est réalisée par une technique choisie parmi la projection par arc électrique, la projection HVOF, la projection plasma et la projection à froid.

7. Procédé de traitement selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'étape de dépôt est réalisée par projection à froid.

5

8. Procédé de traitement selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'étape de dépôt est réalisée en atmosphère de gaz neutre.

10

9. Procédé de traitement selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la pièce à traiter est choisie parmi les pièces en acier, les pièces en zirconium ou en alliages à base de zirconium, les pièces en fer ou en alliages à base de fer.

15

10. Procédé de traitement selon la revendication 9, dans lequel, lorsque la pièce à traiter est en acier, est en acier inoxydable ferritique, martensitique, austénitique, ferritique-martensitique ou austéno-ferritique.

20