



MODIFICATION DE SURFACE D'ACIERS INOXYDABLES PAR EXPOSITION A UN PLASMA D'AIR HUMIDE

B. Benstaali^{1*}, J. M. LeBreton², A. Addou¹, B. G. Cheron³, J. L. Brisset⁴

¹Laboratoire STEVA, Faculté des Sciences ; Université de Mostaganem, Algérie

²UMR 6634, ³UMR 6614 (CORIA et ⁴Laboratoire d'Electrochimie Interfaciale et Chimie Analytique (L.E.I.C.A.) ; Université de Rouen, 76821 Mont Saint Aignan, France

* Corresponding Author. E-mail: benstaal@univ-mosta.dz

Received : 16 April 2001; revised version accepted 29 January 2002

Abstract

Austenitic 304L and 316L stainless steel disks are exposed to the reactive species formed in a low temperature gliding arc plasma in humid air under atmospheric pressure. The plasma treatment which induces corrosion phenomena and phase transformation is electrochemically controlled by following the corrosion parameters E_{corr} and I_{corr} . They respectively increase and decrease with the treatment time t . X-ray diffraction analysis of the treated samples shows a decrease of the amount of the ferrite phase (α -Fe) for the 304L steel vs t , suggesting the transformation of the phase, and its complete disappearance after 1 hour for the 316L steel. The austenitic phase (γ -Fe) remains predominant for both samples.

The gliding arc treatment of stainless steel surfaces in humid air increases their corrosion resistance in aggressive environments by forming improved barrier layers.

Keywords : Glidarc; Plasma; Stainless steel; Oxides.

Résumé

Les aciers inoxydables austénitiques 304L et 316L sont exposés aux espèces réactives créées par un plasma froid d'air humide à pression atmosphérique de type glidarc. Le traitement plasma induit des phénomènes de corrosion et de transformation de phases qui sont contrôlés par les paramètres de corrosion E_{corr} et I_{corr} . Ils augmentent et diminuent respectivement avec le temps de traitement t . L'analyse par diffraction X des échantillons traités montre une diminution de la phase ferritique (α -Fe) pour l'acier 304L avec le temps t , signifiant une transformation de phase et sa disparition complète après 1 heure de traitement pour le 316L. La phase austénitique (γ -Fe) reste prédominante pour les deux aciers.

Le traitement des surfaces d'aciers inoxydables austénitiques par plasma d'air humide de type glidarc augmente leur résistance à la corrosion dans des milieux environnants agressifs en formant des couches barrières.

Mots clés : Couche barrière; Plasma; Acier inoxydable; Oxydes.

1. Introduction

Une décharge électrique d'arc rampant dans l'air humide à pression atmosphérique génère [1] des espèces gazeuses très réactives, telles que $\text{NO}^\bullet$ et principalement $\text{OH}^\bullet$, qui sont susceptibles d'intervenir lors de traitements de surfaces d'aciers inoxydables austénitiques 304L et 316L, et en particulier d'induire des phénomènes d'oxydation. Les méthodes d'investigation utilisées (diffraction X, mesures électrochimiques) permettent de suivre l'évolution de la surface du point de vue de la composition et de la résistance à la corrosion, en fonction de la durée d'exposition t aux entités actives de la décharge. Une telle démarche doit faciliter le choix de matériaux soumis à des contraintes intenses particulières.

2. Matériel et méthodes

Le dispositif d'arc rampant a été décrit par ailleurs [2,3]. L'air pressurisé saturé en vapeur d'eau est envoyé entre deux électrodes divergentes portées à une ddp de 10kV. L'arc électrique généré entre les électrodes au minimum d'écartement engendre un plasma thermique qui est rapidement trempé et présente alors les propriétés d'un plasma hors équilibre.

Les échantillons d'aciers inoxydables 304L et 316L, sous forme de disques de 15mm de diamètre et 5 mm d'épaisseur, sont polis progressivement avec différents abrasifs (400, 800 et 1200) et enfin sur disque diamant 3 μm . Ils sont nettoyés dans l'acétone et séchés à l'azote avant d'être disposés dans la zone non thermique du plasma perpendiculairement au flux gazeux

(débit : $16,25 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$) à une distance de 4,5 cm de la naissance de l'arc électrique.

2.1 Mesures électrochimiques

Les oxydes formés sur la surface métallique sont réduits en milieu NaOH ($0,025 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) par voltamétrie à balayage linéaire de potentiel en régime de diffusion pure. La cellule électrochimique est munie d'une auxiliaire en platine et d'une référence ECS.

2.2 Diffraction de rayons X

Les analyses par diffraction de rayons X ont été réalisées sous incidence rasante. Le générateur est équipé d'une anticathode de cobalt. La longueur d'onde utilisée est celle de la raie $K\alpha$: $0,17909 \text{ nm}$.

3. Résultats et Discussion

3.1 Voltampérométrie d'échantillons non exposés au plasma

Pour les aciers non traités 304L et 316L, des pics rémanents de réduction vers $-0,76 \text{ V/ECS}$ sont attribués [4] à la présence en surface d'une couche mince (environ 1 nm) d'oxyde de chrome ou/et de fer passivant, qui confère aux aciers inoxydables

leur grande résistance à la corrosion. Les intensités des pics confirment la minceur de la couche d'oxyde.

3.2 Exposition au plasma d'air humide des aciers inoxydables 304L et 316L

L'exposition de l'acier au plasma d'air humide provoque une oxydation de la surface qui est confirmée par l'apparition d'un pic de réduction vers $-1,28 \text{ V/ECS}$ (Fig. 1) dont l'intensité varie avec la durée de traitement t . Le pouvoir hautement oxydant des espèces $\text{OH}^\bullet$ ($E^\circ \text{ OH/H}_2\text{O} = 2,85 \text{ V/ENH}$) peut concerner l'ensemble fer et chrome ou le chrome seul, plus facilement oxydable.

- Si l'oxydation du chrome est impliquée, la réduction de Cr_2O_3 ou de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ en CrO a lieu à un potentiel proche de $-1,29 \text{ V}$ [5] voisin du potentiel expérimental ($-1,28 \text{ V}$).

- Si, comme il est probable, l'oxydation concerne aussi le fer, on observe vers $-1,28 \text{ V}$ la réduction de $\alpha\text{-FeOOH}$ en Fe , donnée par McDonald [6] vers $-1,2 \text{ V}$. L'hydroxyde de fer $\text{Fe}(\text{OH})_3$ participe vraisemblablement à l'élargissement du pic de réduction. L'accroissement de l'intensité du pic avec t traduit une augmentation de la quantité d'oxyde formé.

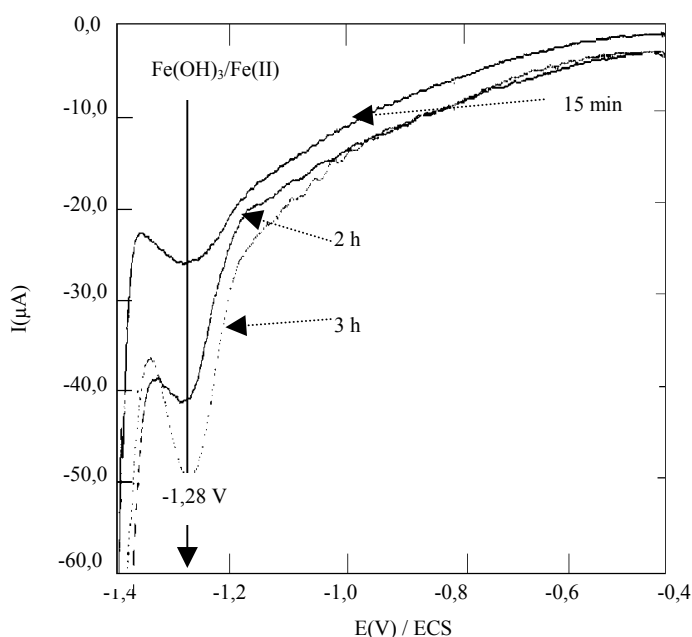


Figure 1 : Influence de la durée de traitement sur les courbes voltampérométriques de l'acier 304L.

L'exposition au plasma de l'acier 316L induit l'apparition d'un pic de réduction à $-0,95 \text{ V}$ pour 3 minutes de traitement seulement, dont la position évolue rapidement dès 5 minutes vers $-1,25 \text{ V}$ et tend même vers $-1,3 \text{ V}$ (Fig. 2). La largeur du pic

assez grande suggère la réduction simultanée de plusieurs oxydes. Il est ainsi possible que le plasma d'air humide oxyde plus facilement les atomes de chrome, puis le fer pour des traitements prolongés.

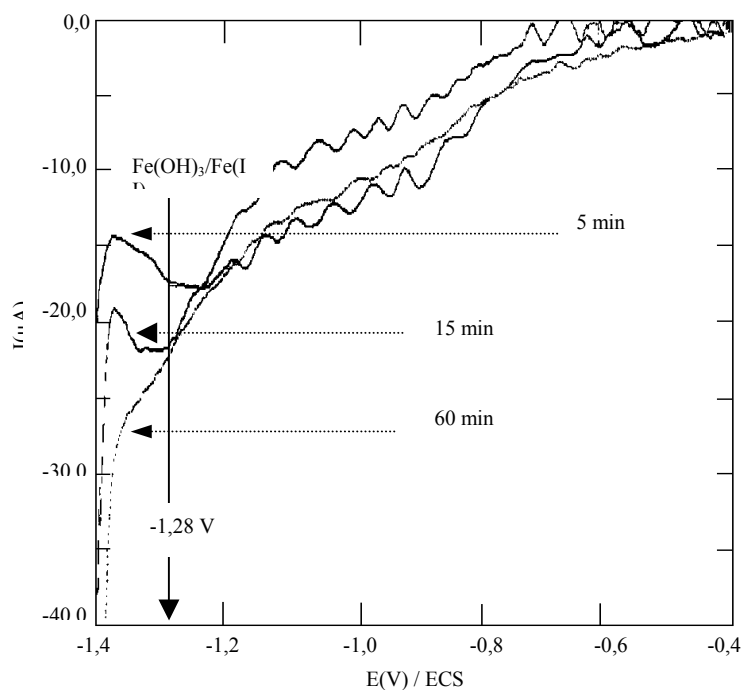


Figure 2 : Influence de la durée de traitement sur les courbes voltampérométriques de l'acier 316L.

3.3 Influence du traitement sur le potentiel et le courant de corrosion

Les courbes de Tafel relatives aux échantillons considérés sont enregistrées entre -300mV et $+300\text{mV/ECS}$ en milieu nitrique ($10^{-2}\text{ mol.L}^{-1}$) pour diverses durées d'exposition au plasma et

fournissent les valeurs caractéristiques de corrosion E_{corr} et I_{corr} . Le potentiel E_{corr} augmente avec t pour les deux échantillons (Fig. 3) et se stabilise au-delà de 30 min vers -36mV pour l'acier 304L et -88mV pour le 316L.

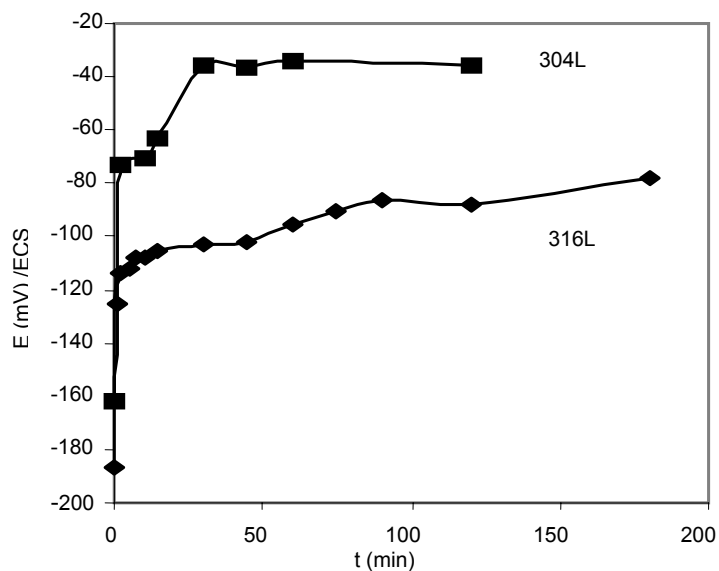


Figure 3 : Variation du potentiel de corrosion des 2 aciers 304L et 316L traités.

La densité du courant de corrosion des deux échantillons diminue quand t croît. Les valeurs obtenues pour $t = 0$ et $t = 120\text{min}$ montrent une diminution de 78% de I_{corr} pour le 304L et seulement de 53% pour le 316L.

3.4 Diffraction de rayons X

L'analyse par diffraction de rayons X met en évidence deux phases dans des échantillons non traités : l'austénite ($\gamma\text{-Fe}$) (cfc ; $a=0,358\text{nm}$) et la ferrite type ($\alpha\text{-Fe}$) (cc ; $a=0,287\text{nm}$) stabilisée par la présence de chrome. La phase ($\alpha\text{-Fe}$) est initialement plus abondante dans le 304L que dans

le 316L, ce qui reflète l'ordre des concentrations en chrome. L'exposition au plasma induit une modification de la répartition des phases (Fig. 4).

Pour l'acier 304L, la phase ($\alpha\text{-Fe}$) est encore présente après 1h de traitement, mais les pics caractéristiques sont moins intenses, ce qui peut suggérer une transformation de la phase ($\alpha\text{-Fe}$) en une autre phase ou celle du chrome en oxyde de chrome. Des traitements prolongés du 304L confirment cette évolution, qui est encore plus sensible sur le 316L.

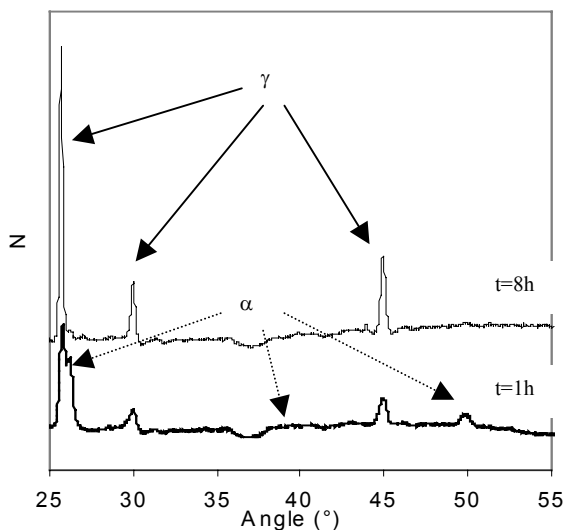


Figure 4 : Spectres de RX pour l'acier 304L traité pour 1h et 8h.

L'apparition d'autres pics à 0,197nm, 0,187nm et 0,129nm non identifiés, en plus de celui de la phase ($\alpha\text{-Fe}$) à 0,203nm peut amener à conclure à la formation de plusieurs oxydes.

4. Conclusion

L'interaction d'un plasma d'air humide de type glidar avec des aciers inoxydables austénitiques 304L et 306L conduit à la formation de fines couches barrières d'hydroxydes de fer $\text{Fe}(\text{OH})_3$ à la surface. Ces hydroxydes résultent des réactions des radicaux oxydants $\text{OH}^\bullet$ avec la phase ($\alpha\text{-Fe}$) plus abondante dans l'acier 304L. Le potentiel de corrosion E_{corr} est amélioré avec la durée d'exposition au plasma, l'augmentation est beaucoup plus importante pour l'acier 304L. Ces hydroxydes de fer améliorent davantage les propriétés anticorrosives des aciers inoxydables austénitiques 304L et 316L déjà connus pour leur

résistance élevée dans des milieux très agressifs.

Ce travail a été réalisé dans le cadre d'un accord programme CMEP 97 MDU384.

Références

- [1] B. Benstaali, P. Boubert, B. G. Chéron, A. Addou, J. L. Brisset, Proc. ISCPC 14, (Prague 1999) 939.
- [2] H. Lesueur, A. Czernichowski, J. Chapelle, Brev. Fr. 2639172 (1988).
- [3] B. Benstaali, D. Moussa, A. Addou, J. L. Brisset, Europ. Phys. J. Appl. Phys., 4 (1998) 171.
- [4] G. Lindberg, D. Simonsson ; Electrochim Acta, 36 (1991) 1985.
- [5] M. Pourbaix, Atlas d'équilibres électrochimiques, Gauthier-Villars, Paris (1963).
- [6] D. MacDonald, B. Roberts, Electrochim. Acta, 23 (1978) 781.