

(12) BREVET D'INVENTION

(11) N° de publication : **MA 52143 B1** (51) Cl. internationale : **C23C 8/02**

(43) Date de publication :
31.08.2022

(21) N° Dépôt :
52143

(22) Date de Dépôt :
15.03.2019

(30) Données de Priorité :
15.03.2018 FR 20180052240

(86) Données relatives à la demande internationale selon le PCT:
PCT/FR2019/050583 15.03.2019

(71) Demandeur(s) :

- **Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives, Bâtiment "Le Ponant D" 25 rue Leblanc 75015 Paris (FR)**
- **Mannesmann Precision Tubes France, Z.I. Sud La Saunière Chéu 89600 St-Florentin (FR)**

(72) Inventeur(s) :
RACCURT, Olivier ; GENTZBITTEL, Jean-Marie ; SICARDY, Olivier ; BOURGUIGNON, Francis ; MARCHAIS, Pierre-Jean

(74) Mandataire :
CABINET CHARDY - PATENTMARK

(86) N° de dépôt auprès de l'organisme de validation: EP19742418.7

(54) Titre : **PROCEDE POUR FORMER UNE COUCHE D'OXYDE MONOPHASE (FE, CR)₂O₃ DE STRUCTURE RHOMBOEDRIQUE SUR UN SUBSTRAT EN ACIER OU EN SUPER ALLIAGE**

(57) Abrégé : Procédé pour former une couche d'oxyde monphasé (30) (Fe, Cr)₂O₃ de structure rhomboédrique sur un substrat (10) en acier ou en super alliage comprenant les étapes successives suivantes: a) fourniture d'un substrat (10) en acier ou en super alliage recouvert par une couche superficielle, l'acier comprenant au moins 2% en poids de chrome, b) retrait de la couche superficielle sous une atmosphère contenant au moins 0,2atm de dioxygène, engendrant un niveau de microdéformations dans le réseau cristallin de l'acier ou du super alliage supérieur à 1,0.10⁻³ et un échauffement selon une cinétique supérieure à 400°C/s, de manière à former une couche d'oxyde (30) (Fe, Cr)₂O₃ rhomboédrique, c) réalisation d'un traitement thermique, sous air, à une pression partielle en eau inférieure à 10.000ppm, et à une température allant de 400°C à 1000°C, de

manière à faire croître la couche d'oxyde (30) rhomboédrique formée à l'étape b) jusqu'à une épaisseur allant de 70nm à 150nm.

WO 2019/186024

23

PCT/FR2019/050583

REVENDEICATIONS

- 5 1. Procédé pour former une couche d'oxyde monophasé (30) (Fe, Cr)₂O₃ de structure rhomboédrique sur un substrat (10) en acier ou en super alliage comprenant les étapes successives suivantes :
- a) fourniture d'un substrat (10) en acier ou en super alliage recouvert par une couche superficielle (20), l'acier comprenant au moins 2% en poids de chrome,
- 10 b) retrait de la couche superficielle (20) jusqu'à atteindre le substrat (10), par une étape de soustraction, avantageusement une étape de soustraction mécanique, sous une atmosphère contenant au moins 0,2atm de dioxygène, l'étape de soustraction engendrant un niveau de microdéformations dans le réseau cristallin de l'acier ou du super alliage supérieur à $1,0 \cdot 10^{-3}$ et un échauffement local selon une cinétique supérieure à 400°C/s, de manière à former une couche d'oxyde monophasé (30) (Fe, Cr)₂O₃ rhomboédrique,
- 15 c) réalisation d'un traitement thermique, sous air, à une pression partielle en eau inférieure à 10.000ppm, et à une température allant de 400°C à 1000°C, de manière à faire croître la couche d'oxyde monophasé (30) rhomboédrique formée à l'étape b) jusqu'à une épaisseur allant de 70nm à 150nm.
- 20 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'étape de soustraction mécanique de l'étape b) est réalisée à une température allant de -10°C à 400°C.
- 25 3. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que l'étape de soustraction mécanique de l'étape b) est réalisée à une température allant de -10°C à 100°C.
- 30 4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la teneur en eau lors de l'étape b) est inférieure à 20.000ppm, de préférence inférieure à 500ppm et encore plus préférentiellement inférieure à 3ppm.

WO 2019/186024

PCT/FR2019/050583

24

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le niveau de microdéformations engendrées dans le réseau cristallin de l'acier ou du super alliage à l'étape b) est supérieur à $1,5 \cdot 10^{-3}$, et de préférence supérieur à $3 \cdot 10^{-3}$.

5

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la cinétique d'échauffement est comprise entre 400°C/s à 900°C/s .

10

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le traitement thermique est réalisé pendant une durée allant de 5s à 2h, et de préférence, de 1min à 60minutes.

15

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la pression partielle en eau, lors de l'étape c), est inférieure à 600ppm, et de préférence inférieure à 500ppm.

20

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'épaisseur de la couche (30) d'oxyde rhomboédrique obtenue à l'étape c) va de 70 à 150nm.

25

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le pourcentage de chrome de l'acier va de 2 à 25% en poids, et de préférence, de 5 à 16% en poids.

30

11. Procédé de fabrication d'un absorbeur solaire comprenant les étapes successives suivantes :

- formation d'une couche d'oxyde monophasé (30) $(\text{Fe}, \text{Cr})_2\text{O}_3$ de structure rhomboédrique sur un substrat (10) en acier ou en super alliage, selon les étapes a) à c) telles que définies dans la revendication 1,

- application d'une couche antireflet (40) sur la couche d'oxyde monophasé (30).

WO 2019/186024

PCT/FR2019/050583

25

12. Absorbeur solaire obtenu selon le procédé tel que défini dans la revendication 11, comprenant un substrat (10) en acier ou en super alliage recouvert successivement par une couche d'oxyde monophasé (30) $(\text{Fe, Cr})_2\text{O}_3$ rhomboédrique, ayant une épaisseur allant de 70nm à 150nm, et par une couche antireflet (40).

5

13. Absorbeur solaire selon la revendication précédente, caractérisé en ce que la couche d'oxyde (30) a une épaisseur allant de 80nm à 120nm.

10