

**Croissance de couches minces Ti/TiO₂ et Cr/CrN sur des fils en acier inoxydable par
pulvérisation cathodique magnétron au défilé
et étude de la résistance à la corrosion de ces fils revêtus**

Carolina ESPARZA CONTRO

Sous la direction de M. Mantel (Ugitech) et L. Laru-Romain
Co-encadrée par G. Berthomé

Jeudi 10 décembre 2020 à 10h00

Vidsio-conférence (contact : carolina.esparzo-control@grenoble-inp.fr)

Jury:

Christine BLANC, PROFESSEUR DES UNIVERSITES, INP-ENSIACET - TOULOUSE	Rapporteur
Thierry CZERWIEC, PROFESSEUR DES UNIVERSITES, UNIVERSITE DE LORRAINE	Rapporteur
Krzystof WOLSKI, PROFESSEUR, ENSM ST ETIENNE	Examineur
Michel PONS, DIRECTEUR DE RECHERCHE, CNRS DELEGATION ALPES	Examineur

Résumé :

L'objectif de ce travail est d'étudier la croissance de films minces de Ti, TiO₂, Cr et CrN sur des fils en acier inoxydable 316L, afin de conférer des nouvelles propriétés à ces fils. Une technologie originale a été développée pour revêtir ces fils au défilé avec la mise au point d'une chambre de nettoyage, suivie d'une chambre de dépôt constituée par un magnétron cylindrique inversé, afin d'assurer l'uniformité des dépôts sur un substrat de géométrie circulaire. Des couches minces de TiO₂ ont été déposées afin d'obtenir des couleurs d'interférence de ces fils utilisés dans l'architecture. Les revêtements CrN ont été étudiés en vue de remplacer le chromage électrolytique. Les analyses XPS, DRX, MEB et MET-ASTAR mettent en évidence la complexité des structures obtenues sur le plan morphologique, chimique et structural.

Les structures obtenues au défilé sont corrélées aux paramètres du procédé tels que la température et le champ magnétique. Pour une cathode avec un champ magnétique hétérogène, un empoisonnement partiel de la cible est alors constaté lors de l'augmentation du flux de dioxygène, permettant l'élaboration de multicouches (Ti/TiO₂) lors d'un seul passage dans la cathode. Les revêtements à base de TiO_x présentent des gradients chimiques et structuraux en section transverse dus aux hétérogénéités du plasma au sein de la cathode cylindrique. La mise au point d'une seconde cathode comportant un champ magnétique plus homogène a permis l'obtention de couches métalliques de chrome plus homogènes dans l'épaisseur d'un point de vue chimique et structural. La pulvérisation réactive a été validée avec des dépôts de CrN restant également homogènes dans l'épaisseur lors de l'augmentation du flux d'azote.

L'influence de la température de dépôt sur la microstructure du Ti, TiO₂, Cr et CrN a été étudiée. Des cartographies de phases et d'orientation MET-ASTAR, combinées avec des études par DRX et EDS, ont permis l'identification de phases atypiques lors de l'élaboration de dépôts à des températures voisines de 550 °C. Ainsi, ces dépôts de Ti présentent des phases de Laves ; tandis que ceux de Cr présentent du Cr quasi-amorphe, du FeCr tantôt stable (DRX), tantôt métastable (MET). L'étude des dépôts de TiO₂ élaborés à des températures > 500 °C révèlent une oxydation de la surface de l'acier.

Enfin, les propriétés d'usage comme la coloration, les propriétés mécaniques ou la durabilité sont présentées. Le résultat marquant de cette thèse est de montrer expérimentalement que la résistance à la corrosion localisée en milieu chloruré de ces fils revêtus est pilotée au premier ordre par le substrat. Les revêtements déposés, bien que plus nobles que le substrat, ne constituent pas une barrière efficace car ils comportent des défauts comme des porosités ou encore des manques de recouvrement. Il a été aussi mis en évidence des modifications du film passif de l'acier inoxydable 316L lors d'études utilisant la pulvérisation de ces fils pour simuler les modifications de la surface de l'acier lors de la croissance des couches minces. Ces modifications dégradent la résistance à la corrosion par piqûre des fils d'autant plus que la température est élevée et que l'atmosphère est réactive. Pour des températures > 500 °C et dans une atmosphère d'argon et d'oxygène, la surface de l'acier est constituée d'une couche d'oxyde de plusieurs dizaines de nm alors qu'elle est constituée d'une couche d'oxyde de fer dans une atmosphère d'argon et d'azote. Les études électrochimiques montrent une dégradation de la résistance à la corrosion de ces fils d'acier inoxydable, cette dégradation devient même catastrophique lorsque ces fils sont pulvérisés dans des atmosphères réactives et à des températures élevées. La résistance à la corrosion localisée des substrats revêtus montrent la même évolution validant ainsi l'importance des modifications des films passifs en fonction de la température et des atmosphères de pulvérisation lors de l'élaboration des revêtements.