



HAL
open science

Modifications des propriétés physico-chimiques et de la microstructure de l'aluminium après nitruration par implantation d'ions multichargés

Simon Thibault

► **To cite this version:**

Simon Thibault. Modifications des propriétés physico-chimiques et de la microstructure de l'aluminium après nitruration par implantation d'ions multichargés. Mécanique [physics.med-ph]. Université de Caen, 2009. Français. NNT: . tel-00403112

HAL Id: tel-00403112

<https://theses.hal.science/tel-00403112>

Submitted on 9 Jul 2009

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Université de Caen
Basse-Normandie

UNIVERSITE DE CAEN/BASSE-NORMANDIE

**U.F.R. de Sciences
Laboratoire CRISMAT / ENSICAEN
Ecole Doctorale SIMEM**



THESE

Présentée par :

Simon THIBAUTL
Ingénieur E.N.I.M.

En vue de l'obtention du
DOCTORAT de l'UNIVERSITE de CAEN

Spécialité : Mécanique des solides, des matériaux, des structures et des surfaces

Arrêté du 07 août 2006

Modifications des propriétés physico-chimiques et de la microstructure de l'aluminium après nitruration par implantation d'ions multichargés

- Thèse soutenue le 16 juin 2009 à Caen -

Membres du jury :

M. Daniel TREHEUX	<i>Professeur des Universités - Ecole Centrale de Lyon (Rapporteur)</i>
M. Ivan GUILLOT	<i>Professeur des Universités - Université de Paris 12 (Rapporteur)</i>
M ^{elle} Sophie EVE	<i>Maître de Conférences - ENSICAEN</i>
M. Laurent MAUNOURY	<i>Docteur - GANIL - QUERTECH Ingénierie</i>
M. Gérard MAUVOISIN	<i>Maître de Conférences - Université de Rennes 1</i>
M. Eric HUG	<i>Professeur des Universités - Université de Caen/Basse Normandie (Directeur de Thèse)</i>

Remerciements

Ce travail a été effectué au Laboratoire CRISMAT de l'ENSICAEN ainsi qu'au sein de la société QUERTECH Ingénierie. Je tiens donc tout d'abord à remercier Antoine MAIGNAN, directeur du CRISMAT, ainsi que Frédéric GUERNALEC, Président Directeur Général de QUERTECH Ingénierie pour m'avoir accueilli dans leur structure respective.

Je remercie également Daniel TREHEUX (ECL) et Ivan GUILLOT (Paris XII) d'avoir rapporté mon manuscrit, ainsi que Sophie EVE (ENSICAEN), Laurent MAUNOURY (GANIL - QUERTECH) et Gérard MAUVOISIN (Rennes 1) d'avoir fait partie de mon jury de thèse.

Je tiens également à remercier vivement mon directeur de thèse Eric HUG. Professionnellement tout d'abord, il a su me transmettre son goût pour la métallurgie, une (petite) partie de ses connaissances, et a toujours été de bon conseil. Humainement ensuite, il a toujours été présent malgré ses nombreuses obligations et m'a systématiquement soutenu lors des coups durs que j'ai connus pendant ces trois années.

Mes remerciements vont également aux personnels du CRISMAT/CNRT (thésards, post-docs, techniciens, ingénieurs, professeurs, ...) pour leur aide ou tout simplement pour les bons instants passés en leur compagnie. Parmi eux Clément KELLER, Driss KENFAOUI, Karine CHARLET, Jérôme CHOTTIN, Hugo RENARD, David BLOND, Natalia BELLIDO, Jérôme BAZIN, Fanny DESTAING, Matthieu RUDLOFF, Jean-Pierre BURNOUF, Eric HUG, Moussa GOMINA, Sophie EVE, Daniel CHATEIGNER, Karim OUARI, François-Xavier LEFEBVRE, Jérôme LECOURT, Julien GEORGES, Stéphane LEJUEZ, Olivier DESMURS.... et ceux que j'oublie.

De même, merci à mes collègues de QUERTECH Ingénierie pour leur collaboration de près ou de loin à mes travaux de recherche ainsi que pour leur bonne humeur et surtout pour avoir supporté mes incessantes râleries. Je pense tout particulièrement à Guillaume PLANCHENAULT, Delavand OVONO OVONO, Marine MIDY, Mickaël MELOT, Guillaume LESCALIE, Gilles GASQUET, Jean-Marc LECLERE, Christophe PIERRET, Séverin HUBERT et Laurent MAUNOURY.

Cette étude n'aurait pas été possible sans l'aide précieuse de Daniel CHATEIGNER du CRISMAT (Diffraction des Rayons X), d'Anne-Sophie MAMEDE de l'UCCS-Lille 1 (Analyses XPS) de Guillaume BERTHOUT de la société CSM Instruments (Essais tribologiques) et d'Alexis QUENTIN du Laboratoire CIMAP (Imagerie AFM). Merci à eux.

Une pensée pour ma fidèle Ford Fiesta qui aura payé de sa vie cette thèse.

Merci à Mme NEDELEC, professeur au Lycée Charles de Gaulle (Caen) qui m'a redonné le goût des mathématiques quand je l'avais perdu.

Merci Perrine de m'avoir supporté et soutenu pendant ces trois années.

Sommaire

Introduction - Contexte industriel de l'étude.....	7
I/ Etude Bibliographique.....	11
1 Généralités sur les alliages d'aluminium et les traitements de surface disponibles pour ces alliages	12
1.1 L'aluminium et ses alliages	12
1.2 Traitements de surface.....	13
2 L'implantation ionique.....	15
2.1 Principe.....	15
2.2 Phénomènes d'interaction entre les ions incidents et le matériau cible	16
2.3 Conséquence d'une implantation sur les matériaux	18
2.4 Avantages et limites	19
3 Conséquences de l'implantation d'azote sur la microstructure et les propriétés de l'aluminium.....	19
3.1 Evolution de la microstructure.....	19
3.2 Evolution des propriétés	29
4 Bilan de l'étude bibliographique et enjeux de la Thèse.....	37
II/ Présentation du matériau d'étude et des conditions d'implantation.....	41
1 Matériau d'étude.....	42
1.1 Choix du matériau et de la nuance.....	42
1.2 Préparation des échantillons.....	42
1.3 Etats métallurgiques étudiés.....	43
1.4 Compléments d'analyse.....	46
2 Conditions d'implantation ionique.....	46
2.1 Présentation du microimplanteur.....	46
2.2 Paramètres d'implantations retenus.....	47
III/ Caractérisations des surfaces implantées	51
1 Etat de surface après implantation.....	52
1.1 Aspect macroscopique - coloration des surfaces.....	52
1.2 Aspect microscopique.....	53
1.3 Synthèse de l'état de surface après implantation	56
2 Résistance à l'usure des surfaces implantées.....	57
2.1 Présentation du dispositif d'essais.....	57
2.2 Influence de la dose implantée	58
2.3 Influence d'une baisse d'énergie d'implantation.....	65
2.4 Essais sur l'alliage 2024.....	65
2.5 Rôle de l'oxygène.....	67
2.6 Synthèse des essais tribologiques.....	67
3 Résistance à la corrosion des surfaces implantées.....	69
3.1 Présentation des dispositifs d'essai.....	69
3.2 Résultats des essais d'immersion.....	70
3.3 Résultats des essais de corrosion électrochimiques sur l'aluminium 1050.....	71
3.4 Résultats des essais de corrosion électrochimique sur l'aluminium 2024.....	78
3.5 Résultats des essais en brouillard salin.....	83
3.6 Synthèse des essais de corrosion.....	83

4	Tenue mécanique d'éprouvettes implantées.....	85
4.1	Présentation du dispositif d'essais.....	85
4.2	Résultats des essais de traction.....	86
4.3	Endommagement des couches implantées.....	88
4.4	Synthèse des essais de traction.....	89
5	Analyse chimique de la couche implantée par spectroscopie des photoélectrons (XPS).....	91
5.1	Présentation du dispositif d'analyses.....	91
5.2	Analyse des spectres des échantillons implantés.....	92
5.3	Synthèse des analyses XPS	102
6	Discussions sur les origines du renforcement de l'aluminium par implantation ionique.....	103
IV/ Etude des mécanismes de durcissement mis en jeu lors de l'implantation.....		107
1	Influence des paramètres d'implantation sur le durcissement.....	108
1.1	Présentation des dispositifs d'essais	108
1.2	Caractérisation avant implantation.....	108
1.3	Influence de la dose.....	109
1.4	Influence de l'énergie d'implantation.....	112
1.5	Influence d'un vieillissement thermique.....	114
2	Influence de la microstructure initiale sur le durcissement par implantation.....	115
2.1	Influence de la taille de grain	115
2.2	Influence de l'orientation cristallographique.....	118
2.3	Influence de la composition de l'alliage.....	119
3	Analyse cristallographique de la couche implantée par diffractométrie des rayons X en incidence rasante (GIXRD)	121
3.1	Protocole expérimental.....	121
3.2	Analyses en GIXRD des échantillons modèles.....	123
3.3	Analyses en GIXRD des échantillons implantés.....	124
4	Discussion sur les mécanismes de durcissement mis en jeu lors de l'implantation.....	130
4.1	Corrélation des mesures de dureté et des résultats de GIXRD - Analogies avec le durcissement structural.....	130
4.2	Comparaison des mesures de dureté réalisées sur les différents grains avec une déformation plastique virtuelle d'un matériau polycristallin.....	133
4.3	Discussion sur l'influence de la microstructure initiale de l'aluminium sur les effets de l'implantation d'azote.....	137
Conclusion générale - Perspectives		141
Références Bibliographiques.....		147
Symboles utilisés.....		153
Acronymes utilisés.....		155
Annexes.....		157
Table des illustrations		187

Introduction

Contexte Industriel de l'étude

Depuis le développement récent (début du 20^{ème} siècle) des alliages d'aluminium performants, l'utilisation de ce métal n'a cessé de croître (transport, bâtiment, énergie, sport, emballage...), à tel point qu'il occupe la seconde place des métaux les plus utilisés après le fer. Les alliages d'aluminium, en plus d'être légers, peuvent en effet présenter d'excellentes caractéristiques mécaniques ainsi qu'une résistance à la corrosion nettement meilleure que celle des aciers. Cette utilisation massive a rapidement engendré des besoins des industriels en traitements de surface adaptés à ces alliages. Une revue des traitements de surface disponibles sera faite dans le premier chapitre de cette étude. Elle révélera que compte tenu des faibles tolérances thermiques des alliages d'aluminium, notamment des alliages à durcissement structural, les procédés de traitements thermo-chimiques très largement appliqués aux aciers, ne conviennent pas, dans leur forme classique, aux alliages d'aluminium. En effet ces techniques requièrent des montées en température très élevées susceptibles de détruire les propriétés obtenues lors de l'élaboration de l'alliage. Les techniques d'anodisation développées spécialement pour l'aluminium s'avèrent être très efficaces mais également très polluantes. Le développement durable est désormais un facteur incontournable pour tous les secteurs industriels qui cherchent donc des traitements alternatifs propres. C'est dans cette voie qu'ont été développés les techniques de dépôt sous vide ainsi que les technologies par voies ioniques.

La société Quertech Ingénierie, consciente de l'intérêt industriel de ces techniques, en particulier des traitements par voie ionique, commence en 2004 son activité de développement de traitement de surfaces des métaux par implantation ionique. Il est en effet admis depuis de nombreuses années que l'implantation d'ions, notamment d'azote, dans les métaux a pour effet de renforcer leur surface. Le développement de ces techniques a cependant été stoppé par la lourdeur des installations nécessaires à sa mise en œuvre (dimension des accélérateurs, maintenance importante, vide). Créant une réelle rupture technologique, Quertech Ingénierie propose une nouvelle technique d'implantation utilisant des accélérateurs de particules miniaturisés, requérant peu de maintenance et permettant une ionisation des gaz optimisée. Les progrès récents réalisés dans le domaine du vide industriel rendent également envisageable le traitement de pièces de taille importante ainsi que le traitement de produits au défilé. Compte tenu des considérations précédentes sur les alliages d'aluminium, c'est tout naturellement que Quertech Ingénierie a choisi ce métal pour ses premières applications industrielles potentielles. En plus d'une expertise sur la technologie des microimplanteurs, il était indispensable de maîtriser les interactions ions-matières occasionnées par le traitement en vue de l'optimiser. C'est dans ce contexte qu'il a été décidé de mener la présente étude portant sur les modifications physico-chimiques et microstructurales de l'aluminium induites par implantation d'azote. Ces travaux de recherche ont été menés grâce à une collaboration entre Quertech Ingénierie et le laboratoire CRISMAT (ENSICAEN) dans le cadre d'une thèse CIFRE.

Après un état de l'art de l'implantation d'azote dans l'aluminium, cette étude s'articulera autour de deux parties expérimentales. Le premier chapitre sera consacré à l'étude des surfaces implantées tant sur le plan fonctionnel que sur le plan structural. Nous nous intéresserons dans un

premier temps aux effets de l'implantation sur l'état de surface de l'aluminium, puis nous évaluerons l'impact de l'implantation sur la résistance à l'usure, la résistance à la corrosion ainsi que sur la tenue mécanique des surfaces implantées. Des analyses de composition des couches implantées réalisées par XPS seront également présentées. Nous tâcherons de confronter les résultats afin de comprendre les origines du renforcement ou de la dégradation des surfaces implantées.

Dans le second chapitre, l'accent sera mis sur les modifications microstructurales, en l'occurrence cristallographiques, induites par l'implantation. Appuyées par des mesures de nanoindentation réalisées sur ces mêmes surfaces, ces analyses microstructurales nous permettront de formuler des hypothèses sur les mécanismes de durcissement mis en jeu lors de l'implantation.

Enfin nous conclurons ce travail par un récapitulatif des résultats de cette étude ainsi qu'en présentant les axes de recherche à privilégier pour la suite des travaux.

Chapitre I

Etude Bibliographique

***Chapitre I :** Ce premier chapitre sera consacré à l'étude bibliographique nécessaire à la compréhension des expérimentations menées lors de ce travail de thèse. Afin de bien situer le contexte de l'étude, il nous a paru essentiel de présenter brièvement l'aluminium et ses alliages ainsi que les traitements de surface disponibles. Parmi eux, le procédé d'implantation ionique sera particulièrement détaillé. Enfin, nous présenterons une synthèse des différentes études réalisées sur l'implantation d'azote dans l'aluminium et ses conséquences. Ainsi nous aborderons aussi bien les modifications microstructurales engendrées par cette nitruration que les modifications des propriétés de l'aluminium constatées par les différents auteurs.*

1 Généralités sur les alliages d'aluminium et les traitements de surface disponibles pour ces alliages

1.1 L'aluminium et ses alliages

L'aluminium est un élément chimique de symbole Al et de numéro atomique 13. Il est extrait de la bauxite, où il est présent sous forme d'oxyde hydraté dont on extrait l'alumine (Al_2O_3). Il peut également être extrait d'autres minéraux : néphéline, leucite, sillimanite, andalousite, muscovite. Il cristallise dans le réseau c.f.c, et son paramètre de maille a est de 0,404 nm comme indiqué Figure 1. Ses principales propriétés sont présentées dans le Tableau 1.



Figure 1 : Maille élémentaire

Propriétés atomiques	
Numéro atomique	13
Rayon atomique	142 pm
Masse molaire	27 g/mole
Structure cristalline	c.f.c.
Groupe d'espace	Fm3m
Paramètre de maille	0.404 nm

Propriétés physiques	
Masse volumique	2698 kg/m ³
Point de fusion	660 °C
Coefficient de dilatation	2.5.10 ⁻⁵ / °C
Conductivité thermique	237 W/m.K

Tableau 1 : Principales propriétés de l'aluminium

Les faibles propriétés mécaniques de l'aluminium non allié font qu'il ne présente pratiquement aucun intérêt industriel. En effet l'aluminium est un métal extrêmement ductile (A% jusqu'à 70% pour l'aluminium pur à 99,99% à l'état recristallisé) et possède une limite d'élasticité très basse (Rp 0.2 de 15 à 20 MPa pour la nuance précédemment citée) [1]. Cependant, l'intérêt suscité par la légèreté de ce métal a conduit les métallurgistes à développer des alliages d'aluminium plus résistants. Ces alliages sont classés en deux grandes familles ; les alliages de corroyage (ou de forgeage) et les alliages de fonderie (ou de moulage).

Les alliages de corroyage sont destinés à être modifiés par des techniques de forge (laminage, tréfilage, matriçage etc...). On distingue parmi eux les alliages à durcissement par écrouissage (séries 1000, 3000, 5000) et les alliages à durcissement structural (ou alliages trempants) (séries 2000, 4000, 6000, 7000).

Les alliages d'aluminium de fonderie sont destinés à être transformés par des techniques de fonderie (moulage sable, cire perdue, coquille, coulée sous pression). La composition de ces alliages est un compromis entre propriétés de mise en forme (coulabilité, retrait volumique...) et propriétés d'usage de la pièce (résistance mécanique, aspect de surface, résistance à la corrosion...). Ces alliages ne subissant par définition aucun traitement de forgeage, l'obtention de leurs caractéristiques mécaniques est toujours le fruit d'un durcissement structural.

1.2 Traitements de surface

Comme son nom l'indique, le traitement de surface a pour but « d'améliorer » la surface des matériaux, en augmentant ses propriétés mécaniques (dureté, résistance à l'usure), chimiques (résistance à la corrosion), physiques (résistivité, pouvoir réfléchissant) ou même ses caractéristiques esthétiques.

Les traitements anticorrosion et anti-usure représentent les plus grosses part de marché des traitements de surface avec respectivement 45 et 24%. Les industries les plus concernées sont l'automobile, les télécommunications, l'électronique l'aérospatiale, la bijouterie ou encore la quincaillerie [2].

Nous distinguerons trois grandes familles de traitements de surface pour l'aluminium :

- Les traitements anodiques
- Les dépôts sous vide
- Les traitements thermochimiques

1.2.1 Traitements anodiques

On appelle traitement anodique, ou anodisation, l'ensemble des traitements où un matériau à base d'aluminium est placé comme anode dans un électrolyte et soumis à un potentiel électrique élevé. Le phénomène d'anodisation provoque sur la surface de l'alliage la formation d'oxydes divers dépendant de la nature de l'électrolyte et des conditions expérimentales.

Limites industrielles :

- Plusieurs étapes pré et post-traitement sont nécessaires à l'anodisation de l'aluminium. Il en résulte que les infrastructures d'anodisation sont lourdes.
- Les différentes étapes (dégraissage, anodisation, colmatage) nécessitent l'emploi de produits chimiques polluants. Ces effluents doivent être stockés et traités. Des techniques de régénération des bains ont été développées dans ce sens mais requièrent des installations supplémentaires.
- L'épaisseur des couches formées étant parfois très importantes, il est indispensable de prendre en compte la variation des côtes due à l'anodisation lors de la réalisation de la pièce traitée
- L'anodisation faisant intervenir des réactions chimiques, il existe autant de conditions d'anodisation que de nuances d'aluminium, ce qui réduit la polyvalence des chaînes de production.

Limites physiques :

- La couche d'oxyde formée en surface étant très dure, elle est également plus fragile que le substrat et est soumise à des risques de cassure.
- Les coefficients de dilatation thermique de l'aluminium et de l'oxyde formé sont différents. Cet écart de comportement pose des problèmes lors d'utilisation à chaud.

1.2.2 Dépôts sous vide

Les principales techniques de dépôt sous vide sont :

- Dépôts par évaporation (PVD)
- Dépôts par pulvérisation cathodique (PVD)
- Dépôts chimiques à partir d'une phase gazeuse (CVD)

Les principaux avantages des traitements sous vide sont d'ordre tribologiques. En effet les dépôts effectués sur les métaux présentent une résistance à l'usure très importante ainsi que des coefficients de frottement très faibles. Certains de ces revêtements présentent aussi une excellente tenue à la corrosion. De plus ces traitements de surface contrairement aux traitements d'anodisation sont non polluants.

Les limites industrielles de ces procédés sont liées à la technologie complexe des installations de traitement de surface sous vide. En effet ces techniques requièrent des montées en température importantes (parfois jusqu'à 900 °C), d'atteindre un vide secondaire (de l'ordre de 10^{-6} mbar) et nécessitent une instrumentation très précise. Elles s'avèrent donc très coûteuses. De plus, ces traitements sont réservés à des pièces de petite taille. Le grand handicap de ces techniques reste l'adhérence souvent insuffisante du dépôt sur le substrat, il existe en effet des problèmes de délaminage des dépôts.

1.2.3 Traitements thermochimiques - La nitruration

Les traitements thermochimiques font entrer en jeu des atomes étrangers, formant des solutions solides le plus souvent interstitielles ainsi que des précipités nitrurés, qui distordent les réseaux cristallins et augmentent la dureté superficielle en créant des contraintes résiduelles de compression, ce qui améliore la résistance à la corrosion et à l'oxydation.

Il existe plusieurs sortes de traitements thermochimiques (cémentation, carbonituration, nitruration, sulfonitrocarburation, boruration etc.) mais nous nous intéresserons uniquement aux traitements de nitruration. En effet les autres procédés thermochimiques ont été développés principalement pour le traitement des aciers, et seule la nitruration est réellement adaptée à l'aluminium.

Les quatre principaux procédés de nitruration sont : la nitruration en milieu liquide, la nitruration gazeuse, la nitruration plasma et la nitruration par implantation ionique.

- La nitruration en milieu liquide est réalisée en immergeant la pièce dans des bains de sels. A haute température (500-550°C pour les aciers) il est possible d'obtenir une réaction de nitruration à partir de la décomposition thermique d'un cyanure alcalin (potassium ou sodium). La nitruration est dans ce cas très lente et est exclusivement utilisée pour le traitement des aciers à outils. Ce procédé n'est pas adapté au traitement de l'aluminium compte tenu des maintiens à haute température nécessaires [3].

- La nitruration gazeuse est réalisée en plaçant le matériau à haute température dans une atmosphère nitrurante (N_2). Cette technique est utilisée sur l'aluminium mais requiert de porter le matériau préalablement à $\sim 600^\circ C$ puis de nitrurer ce dernier à une température de $1200-1400^\circ C$ [4-6] (températures nécessaires à la formation de nitrures du point de vue thermodynamique) dépassant largement la température de fusion de l'aluminium. Il s'agit en réalité d'une technique de synthèse d' AlN , utilisé dans ce cas pour ses propriétés électriques ou optiques et non d'un traitement de surface destiné à prolonger la durée de vie d'une pièce.

- La nitruration assistée par plasma ou nitruration ionique [3] est réalisée en plaçant la pièce à traiter dans une atmosphère nitrurante sous faible pression. Une différence de potentiel est appliquée entre une anode (paroi de l'enceinte) et une cathode (pièce) ce qui a pour effet d'ioniser le gaz. Lorsque ce dernier est totalement ionisé on parle de plasma. Ce plasma est un milieu actif très énergétique et permet :

- de chauffer la pièce par dissipation de l'énergie cinétique des ions en énergie thermique
- de pulvériser les atomes de la surface, la nettoyant et la rendant ainsi plus réactive
- de générer des espèces réactives avec la surface qui vont favoriser la diffusion

Cette technique présente l'avantage d'être réalisée à une température inférieure à la température de fusion de l'aluminium, permettant ainsi le traitement de pièces finies ou semi-finies. Cette technique permet la formation de nitrures d'aluminium à basse température et de dépasser largement la limite de solubilité de l'azote dans l'aluminium (0.004% entre 1200° et $1500^\circ C$).

- La nitruration par implantation ionique sera détaillée dans la seconde partie de cette étude bibliographique.

Les pièces en aluminium nitrurées (par implantation ou par immersion plasma) présentent une dureté très élevée (Dureté AlN : $1200Hv$) ainsi qu'un coefficient de frottement faible (de l'ordre de 0.2), une résistance à l'usure et à la corrosion accrue. Les avantages technologiques de la nitruration sont :

- La très faible voire inexistante modification des dimensions de la pièce après traitement.
- Le caractère non polluant de ces techniques
- Le caractère athermique des procédés
- Le gradient de concentration de l'azote dans le substrat qui écarte tout risque du aux interfaces dépôt/substrat (délaminage, différence de coefficient de dilatation, ...).

La nitruration des pièces en aluminium est cependant limitée à certains usages du fait des faibles épaisseurs traitées (quelques centaines de nm.). Elle est également difficilement intégrable à une ligne de production du fait du vide poussé qui doit régner dans l'enceinte. Il est également difficile de traiter des pièces de grande dimension pour les mêmes raisons.

2 L'implantation ionique

2.1 Principe

L'implantation ionique est une technique maîtrisée depuis les années 1950. Principalement utilisée pour le dopage des semi-conducteurs, ce n'est que dans les années 1970 que des applications sur des pièces mécaniques apparaissent.

Pour ce qui est de l'aluminium, les applications visées par ce traitement se situent dans le domaine de la motorisation (culasses, pistons,...), de la plasturgie (moules d'injection), ou encore de l'outillage. Toutes ces applications nécessitent des duretés superficielles importantes, une haute résistance à l'usure ainsi qu'à la corrosion.

Ce procédé consiste, comme son nom l'indique, à implanter des ions dans le matériau cible. Cette implantation d'ions va conduire à des réarrangements structuraux desquels vont découler des modifications des propriétés du matériau traité.

L'implantation est divisée en trois étapes [7]:

- L'ionisation : l'élément à implanter (en l'occurrence l'azote) est introduit dans la chambre d'ionisation sous forme gazeuse. Ce gaz est ionisé afin d'obtenir un plasma. Dans la plupart des implanteurs, l'utilisation d'une cathode et d'un filament à durée de vie limitée est nécessaire à l'ionisation.
- L'extraction et l'accélération: une différence de potentiel haute tension fournit aux ions l'énergie nécessaire pour s'extraire de la source et accélérer vers le matériau cible après avoir été focalisés. La plupart des implanteurs comportent des séparateurs de masse permettant de sélectionner les espèces à implanter.
- L'implantation : suivant leur énergie cinétique, les ions vont pénétrer dans le matériau cible. Une fois leur énergie épuisée, ils vont s'arrêter dans la cible et y demeurer, on parle d'implantation.

2.2 Phénomènes d'interaction entre les ions incidents et le matériau cible

Lors de la pénétration de l'ion incident dans le matériau cible, plusieurs phénomènes entrent en jeu. Deux types de collisions ont lieu ; des collisions ion/électrons (inélastiques) et des collisions ion/atome (élastique). Ces collisions sont responsables de la perte d'énergie et donc de l'arrêt de l'ion incident. On définit le pouvoir d'arrêt électronique $-(dE/dx)_e$ et le pouvoir d'arrêt nucléaire $-(dE/dx)_n$ où E est l'énergie de l'ion incident et x la distance parcourue par ce dernier. La somme de ces deux termes correspond au pouvoir d'arrêt total $-(dE/dx)$.

Les collisions électroniques sont prépondérantes à haute énergie d'implantation alors que les collisions atomiques ont lieu pour de basses énergies.

Les ions très énergétiques vont donc avoir au début de leur parcours un trajet quasiment rectiligne, n'étant freiné que par les cortèges électroniques. Le passage des ions provoque l'excitation voire l'ionisation des atomes cibles. Ces espèces ionisées de charge positive vont se repousser mutuellement et se réarranger après le passage des ions. Ce réarrangement peut être très différent de l'arrangement original et conduit parfois même à l'amorphisation du matériau.

Quand l'énergie diminue suffisamment, les interactions sont limitées aux collisions ions/atomes. Ce sont ces interactions qui provoquent les plus gros défauts dans le matériau. En effet les atomes délogés de leur site se retrouvent en position interstitielle et des lacunes apparaissent. Le déplacement de ces atomes cibles provoque à leur tour des collisions, cette fois atome/atome, on parle alors de cascade de collisions. L'énergie dissipée par le freinage des atomes déplacés se manifeste notamment sous forme thermique, provoquant des effets analogues à ceux d'une trempe de 10^{12} °C/s.

Enfin, lorsque l'énergie devient insuffisante pour permettre leur déplacement, les ions sont immobilisés dans les lacunes précédemment formées ou dans des sites interstitiels du réseau cible. Les électrons de valence interviennent pour former des liaisons chimiques. L'état d'excitation des atomes cibles engendrée par l'étape collisionnelle entraîne la création de liaisons chimiques métastables [8]. Les défauts créés par les collisions, les atomes implantés et les phases formées créent des contraintes très importantes qui provoquent un durcissement superficiel.

Un autre phénomène appelé pulvérisation a lieu lors de l'implantation. Il s'agit de l'éjection des atomes cibles appartenant aux premières couches atomiques. La pulvérisation est due aux collisions entre ces atomes et les ions dont l'énergie est déjà faible dès leur entrée en contact avec la surface du matériau implanté. La Figure 2 illustre ces différents phénomènes et présente également le profil de concentration associé à l'implantation. Compte tenu des faibles énergies utilisées, aucune réaction nucléaire ne peut intervenir lors de l'implantation.

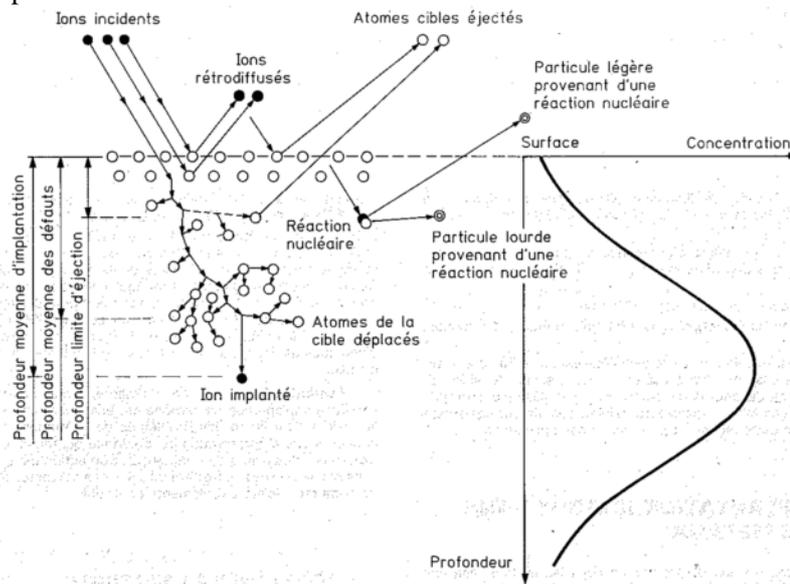


Figure 2 : Phénomènes d'interaction ion/matière lors d'une implantation [7]

Les ions sont implantés dans le matériau autour d'un libre parcours moyen appelée R_p (projected range). Le profil obtenu est une gaussienne, la déviation standard autour de R_p est appelée ΔR_p (straggle).

La distribution des ions implantés est donnée par l'équation (1) :

$$C(x) = \frac{\Phi}{\sqrt{2\pi N \Delta R_p}} \cdot \exp\left(-\frac{(x - R_p)^2}{2\Delta R_p^2}\right) \quad (1)$$

Où $C(x)$ est la concentration à la profondeur x

N est la densité atomique du matériau cible

Φ est la fluence d'implantation en ions/cm² (correspond à la quantité d'ions implantée), on parle aussi de dose implantée.

En pratique on utilise des logiciels de simulation pour déterminer les profils d'implantation. La simulation présentée ci-après, obtenue par le logiciel S.R.I.M. 2006, représente une implantation d'ions

d'azote N^+ à 100 keV dans l'aluminium. La Figure 3 représente le trajet des ions et la Figure 4 la distribution obtenue.

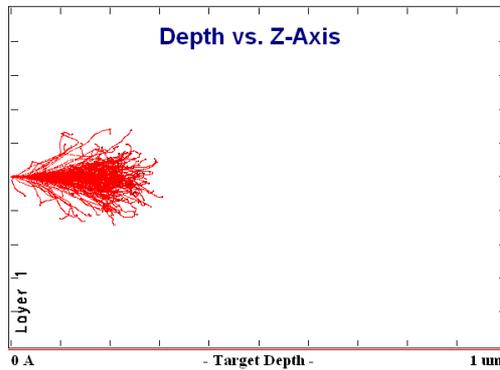


Figure 3 : Simulation S.R.I.M. Parcours d'ions N^+ implantés dans Al à 100 keV

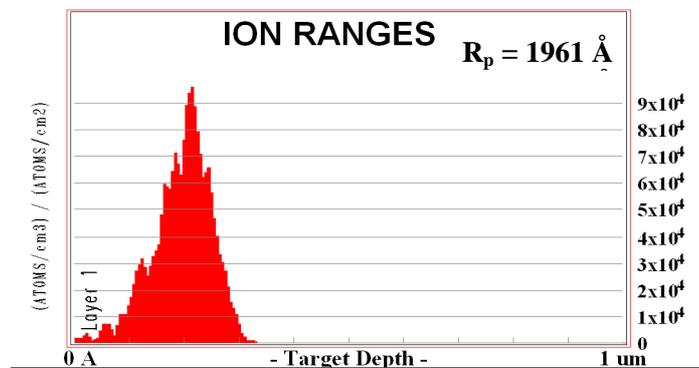


Figure 4 : Simulation S.R.I.M. Distribution des ions N^+ implantés dans Al à 100 keV

2.3 Conséquences d'une implantation sur les matériaux

On a vu précédemment que l'irradiation d'un matériau peut y causer un certain nombre de dégâts. L'implantation ionique est donc utilisée dans certains cas dans un but préventif. En effet cette technique permet de simuler l'endommagement des structures, qu'elles soient mécaniques ou électroniques, dans certains domaines d'utilisation bien spécifiques (par exemple l'endommagement des cuves de refroidissement dans les centrales nucléaires, l'endommagement des systèmes électroniques embarqués dans les engins spatiaux).

Très tôt, on s'est rendu compte que l'on pouvait mettre à profit les modifications dues à l'implantation ionique sur les matériaux. En effet, un grand nombre d'améliorations des propriétés des matériaux ont été constatées après implantation. Les plus importantes pour les métaux sont [9]:

- Le durcissement
- La diminution ou l'augmentation de la résistivité
- L'augmentation de la résistance à la corrosion

D'autres améliorations indirectes peuvent apparaître dans certaines conditions. Dans le cas de l'implantation d'azote dans l'aluminium par exemple, les nitrures d'aluminium formés conduisent à une diminution du coefficient de frottement. Cet effet est dit indirect car il n'est pas proprement du à

l'implantation mais aux propriétés intrinsèques des nitrures. Nous reviendrons plus en détail sur les améliorations apportées à l'aluminium par l'implantation d'azote.

On utilise également le phénomène de pulvérisation pour modifier la géométrie des matériaux. C'est une application dérivée étant donné que l'on ne tire pas profit des ions implantés mais uniquement de la pulvérisation. Les applications sont diverses ; nanofiltration (création de trous nanoscopiques), abrasion ionique, nettoyage de surface, fonctionnalisation des surfaces (augmentation de la surface active pour catalyse). On utilise généralement des ions lourds et neutres (classiquement l'argon), ils causent plus de dégâts du fait de leur poids atomique et ne peuvent créer de composés chimiques avec les atomes de la cible.

L'implantation sur d'autres types de matériaux (polymères, céramiques, verres) [7] est également utilisée. Comme pour les métaux les applications peuvent être la simulation d'endommagement ou l'amélioration des propriétés des matériaux. Ces applications sortent du cadre de cette étude.

2.4 Avantages et limites

L'implantation ionique, dans le cadre d'une utilisation sur les métaux présente de nombreux avantages :

- Conservation des propriétés du substrat
- Les solubilités limites peuvent être dépassées, obtention de produits nouveaux à température ambiante, jusqu'alors interdits par les lois d'équilibre thermodynamiques.
- Aucune variation dimensionnelle des pièces après traitement
- Pas de problème d'adhérence de la couche étant donné qu'il n'y a pas d'interface nette
- Pratiquement tous les métaux peuvent être traités
- Procédé athermique

Les limites de cette technique sont :

- L'effet de la pulvérisation qui peut être néfaste pour de grandes doses implantées (formation de cavités voire de bulles)
- Son caractère directif. La pièce doit être en vue du faisceau ce qui rend difficile le traitement de pièces de géométrie complexe (congés, alésages...)
- Les faibles épaisseurs traitées qui limitent l'utilisation de l'implantation à certaines applications.
- Les problèmes liés au vide nécessaire au procédé, déjà évoqué pour les dépôts sous-vide.

3 Conséquences de l'implantation d'azote sur la microstructure et les propriétés de l'aluminium

3.1 Evolution de la microstructure

La nouvelle microstructure relève principalement des différentes espèces constituant la partie implantée. Nous nous intéresserons donc à la composition élémentaire de la zone implantée (profils d'implantation), aux phases formées et à la morphologie de la surface. Enfin nous étudierons les modifications microstructurales engendrées par des phénomènes thermiques.

3.1.1 Profils d'implantation

Il est indispensable, pour étudier la microstructure du matériau implanté, de connaître le profil d'implantation résultant du traitement. Le profil d'implantation est généralement déterminé par simulation (code S.R.I.M. par exemple) et est confirmé par une analyse chimique de surface. Les techniques d'analyse les plus couramment utilisées sont la RBS (Rutherford BackScattering Spectroscopy), l'XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy) l'AES (Auger Electron Spectroscopy) ou encore la SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy).

Comme nous l'avons dit précédemment, la profondeur d'implantation est directement fonction de l'énergie d'implantation. Pour les applications mécaniques, on utilise toujours la plus grande énergie disponible afin d'atteindre des profondeurs raisonnables. Ces profondeurs sont typiquement de 300 nm. Elles correspondent à une implantation monoénergétique (une charge pour une énergie d'extraction) réalisée à 100 KeV (exemple présenté en Figure 5).

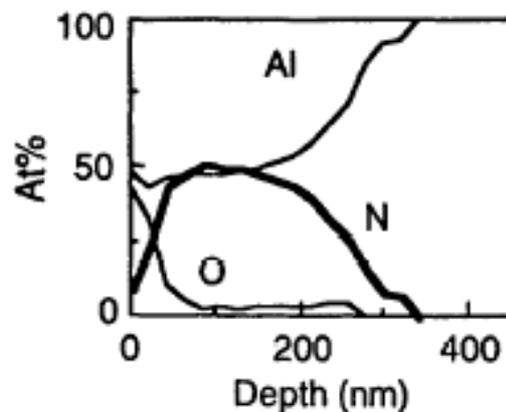


Figure 5 : Profil d'implantation d'azote dans l'aluminium déterminé par AES [10]

Le but visé est généralement d'obtenir un plateau de concentration à 50% atomique en azote afin d'atteindre la stoechiométrie sur la plus grande plage possible. Ceci est réalisable en prolongeant l'implantation jusqu'à saturation, le profil initial de forme gaussien prend petit à petit une forme rectangulaire. Miyagawa *et al.* [11] ont étudié en détail ces phénomènes de saturation et ont déterminé par simulation et expérimentalement les fluences et profondeurs de saturation de l'azote dans différents métaux et pour différentes énergies (cf. Figure 6). Les figures ci-après illustrent les phénomènes de saturation pour l'implantation de l'azote dans l'aluminium.

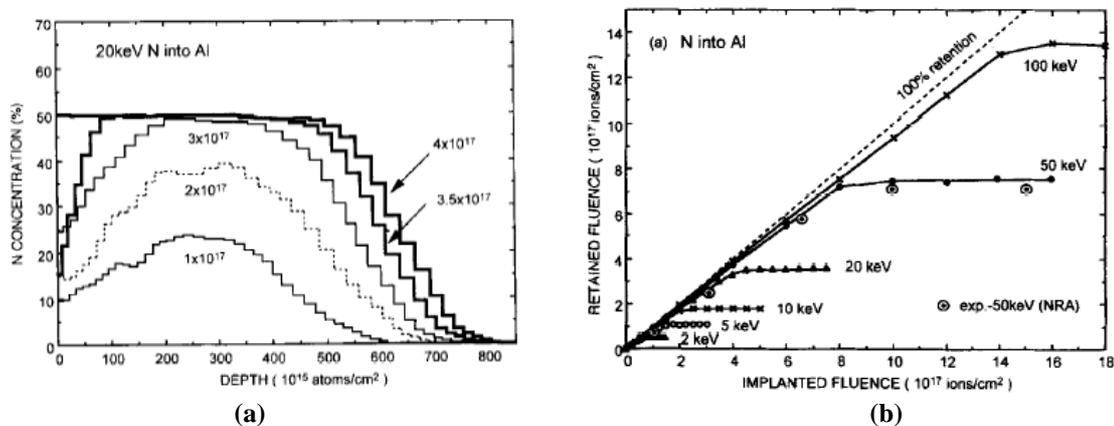


Figure 6: (a) Evolution du profil de concentration avec l'augmentation de la fluence, (b) fluences de saturation en fonction des fluences implantées pour différentes énergies d'implantation [11]

La saturation est un phénomène lié à la densité atomique du réseau. On comprend bien que plus l'énergie d'implantation augmente, plus la profondeur d'implantation augmente. L'azote dispose alors de plus de volume pour s'implanter et les doses retenues (doses de saturation) augmentent. Les fluences utilisées sont systématiquement de l'ordre de 10^{16} à 10^{19} ions/cm².

Une autre technique permettant d'obtenir un plateau de concentration est de réaliser plusieurs implantations successives à différentes énergies [11, 12]. Un des avantages de cette méthode est de s'affranchir des dégâts d'irradiation (bulles, dégradation de la surface) qui interviennent lorsqu'une zone se sature. Plus on s'approche de la saturation plus l'implantation est difficile. Une implantation monoénergétique sera rapidement freinée et les doses nécessaires à la saturation devront être très importantes. Une implantation multi-énergétique, plus étalée, ne sera freinée que très tard. Pour une même fluence, on obtiendra un plateau plus long et les dégâts d'irradiation seront moindres. C'est ce qu'illustre la Figure 7.

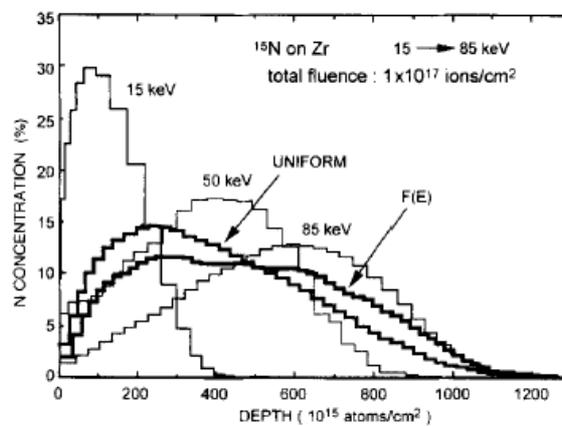


Figure 7: Implantation de N dans Zr fluence. Profils d'implantations monoénergétiques (15, 50 et 85 keV) ; Profils d'implantation multiénergétique, répartition uniforme et optimisée f(E)) [11]

Un certain nombre d'analyses expérimentales des couches nitrurées met en évidence l'implantation de carbone et d'oxygène simultanément à l'implantation de l'azote [10, 13]. Cette pollution est due à l'environnement dans lequel est réalisée l'implantation. Il est également envisageable que l'oxygène présent initialement (couche d'alumine) soit déplacé suite aux collisions atomiques vers le cœur du substrat. La plupart des implantations sont précédées d'un bombardement ionique d'Argon permettant de pulvériser la couche d'oxyde avant d'implanter l'azote. La figure ci-dessous met en évidence la pollution due à l'implantation.

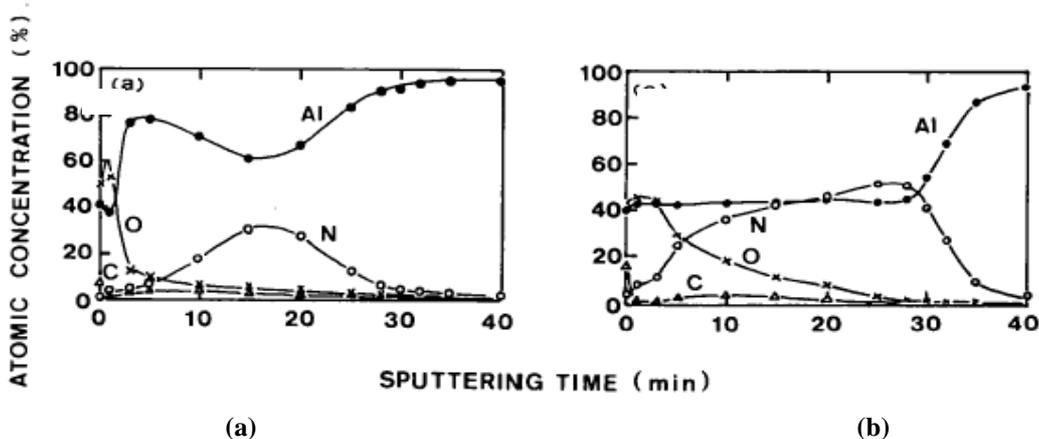


Figure 8 : Evolution du profil d'implantation de N, C, O Al avec une augmentation de la dose entre (a) et (b) [13]

3.1.2 Nitrures d'aluminium

Les nitrures d'aluminium sont généralement présentés comme étant les principaux responsables du durcissement de l'aluminium après implantation d'azote. C'est pourquoi l'étude bibliographique de l'évolution de la microstructure après implantation sera focalisée sur ces précipités.

Du point de vue thermodynamique, il est impossible d'obtenir une solution solide d'Al-N à température ambiante. En effet la solubilité de l'azote dans l'aluminium est pratiquement nulle. La synthèse de nitrure d'aluminium passe donc généralement par l'utilisation de poudre d'aluminium que l'on fait réagir avec de l'azote à haute température.

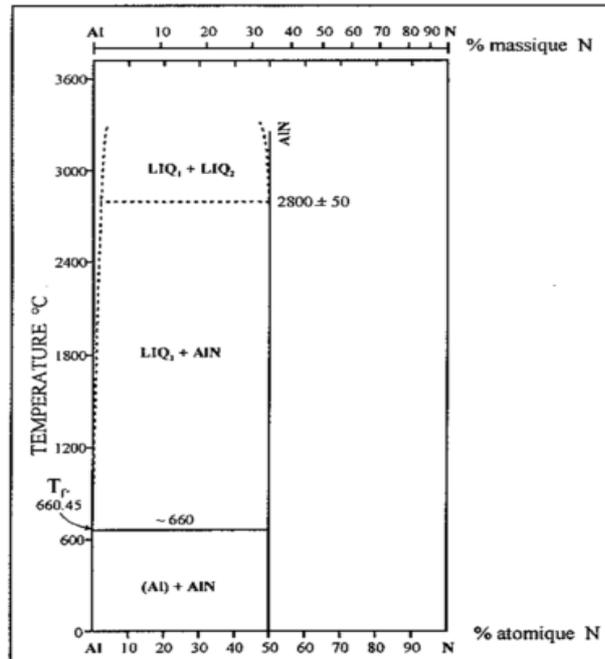


Figure 9 : Diagramme d'équilibre Al-N [14]

Cependant, nous avons vu précédemment que les solubilités limites peuvent être dépassées lors d'une implantation. Le nitrure d'aluminium AlN est le seul composé chimique qu'il est possible de former (pas de bi ou trinitrure) comme le montre le diagramme d'équilibre Al-N présenté en Figure 9. On peut donc créer des nitrures d'aluminium par implantation à température ambiante. L'AlN cristallise dans un réseau de type wurtzite (ex : sulfure de zinc), représenté Figure 10. Ses paramètres de maille sont $a = 3.111 \text{ \AA}$ et $c = 4.979 \text{ \AA}$ [15].

3.1.2.1 Mécanismes de formation

Pavlov [9] et Lucas *et al.* [16] expliquent la formation de nitrures d'aluminium par le mécanisme suivant. Au fur et à mesure de l'implantation, la densité de lacunes et d'interstitiels augmente, en particulier sur les plans $\{111\}$, – les sites préférentiels d'insertion dans les c.f.c. appartiennent à ces plans – à tel point que des boucles de dislocations lacunaires et interstitielles apparaissent, et s'accumulent sur ces plans. Le champ de contraintes s'accroît et donne lieu à une plastification du réseau. Sous l'action de cette plastification, la structure c.f.c. est cisailée suivant les plans $\{111\}$, et passe ainsi d'un empilement ABCABC... caractéristique de la structure c.f.c. à un empilement ABABAB... caractéristique d'une structure h.c. minimisant ainsi l'énergie du système. Des mesures de déformation réalisées au cours d'implantation d'azote dans l'aluminium [17] ont d'ailleurs révélé qu'une chute des contraintes internes

apparaissait à partir d'une certaine dose. Cette relaxation du réseau correspondrait à la transition c.f.c. → h.c. La Figure 10 représente les structures cristallines de l'aluminium et de l'AlN.

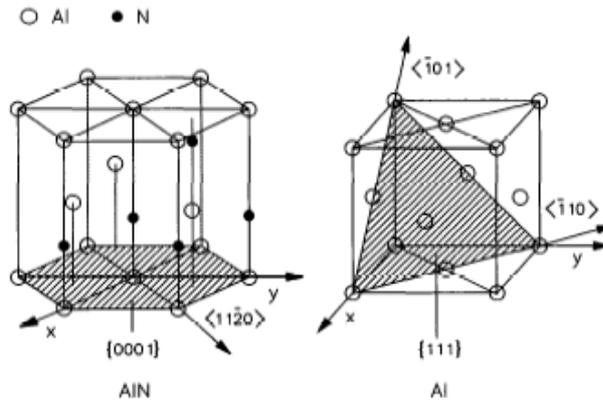


Figure 10 : Structure cristalline du nitride d'aluminium et de l'aluminium

Le scénario de Rauschenbach [18] est légèrement différent. La présence de nombreux interstitiels et lacunes favoriserait une précipitation et une croissance cohérente de l'AlN sans réarrangement nécessaires des dislocations. Par la suite, la coalescence des nitrures conduirait à une croissance incohérente qui générerait un champ de contrainte important et donc l'apparition de nouvelles structures de dislocations.

La première théorie considère la plastification comme l'origine de la précipitation d'AlN alors que la deuxième la présente comme une conséquence de la croissance incohérente des nitrures.

3.1.2.2 Fluences requises

Les fluences d'implantation requises pour la formation de nitrures ne sont pas aisées à déterminer et ce pour deux raisons. La première est d'ordre technologique. En effet, la présence d'un certain nombre de nitrures de taille conséquente est nécessaire pour qu'ils puissent être détectés par les instruments d'analyse. On peut en effet considérer que des nitrures se forment dès le début de l'implantation, mais ces nitrures ne seront pas détectés. De plus, les profondeurs d'implantation sont relativement faibles, ce qui complique ces analyses.

La seconde raison est qu'il y a autant de fluences critiques que de conditions d'implantation. La microstructure initiale, la tension d'extraction, les états de charge sont autant de paramètres qui ont une influence sur le profil d'implantation et donc sur la formation des nitrures. La fluence requise pour obtenir des nitrures lors d'une implantation à 100 keV sera approximativement 2 fois plus importante que celle requise pour une implantation à 50 keV. La littérature fait donc généralement état de fluence permettant la formation d'une couche continue d'AlN (50% at.) sur une certaine profondeur. Ces fluences sont généralement comprises entre 10^{16} et 10^{19} ions/cm².

3.1.2.3 Autres phases nitrurées

L'implantation d'azote dans l'aluminium ne devrait théoriquement conduire qu'à la formation exclusive de nitride d'aluminium dit AlN α (h.c.). Cependant, nous avons évoqué le fait qu'une pollution (oxygène, carbone ou autres) est inévitable lors de l'implantation. La présence de ces éléments permet par exemple la formation d'oxynitrures d'aluminium (Al₃O₃N, Al₉N₇O₃...). Ces éléments sont très difficiles à identifier, et n'ont à notre connaissance, jamais été clairement mis en évidence après

implantation. Leblond *et al.* [12] ainsi que Mac Cune *et al.* [19] ont attribué certains résultats non expliqués de spectroscopie (XPS ou RX) à ces oxynitrides.

Comme nous l'avons déjà mentionné, l'implantation ionique permet la formation de composés hors équilibre, voire de nouveaux composés. En l'occurrence, l'implantation d'azote dans l'aluminium peut conduire à la formation de nitrure d'aluminium métastable $\text{AlN}\beta$ (c.f.c.). Cette phase a été mise en évidence par de nombreux auteurs, [12, 20-23] par diffraction des rayons X. Il s'agit d'une structure cubique à faces centrées, proche de la structure NaCl. Elle est généralement présentée comme une phase de transition entre Al et $\text{AlN}\alpha$. Son identification est rendue difficile par les très faibles différences entre ses distances interréticulaires et celles de l'aluminium c.f.c. Cette phase peut être interprétée comme une solution solide de N dans Al, inexistante du point de vue thermodynamique.

Enfin, l'implantation d'azote dans des alliages d'aluminium engendre la formation de nitrures faisant entrer en jeu les éléments d'alliages (nitrures de cuivre par exemple). Ces nitrures n'entrent pas dans le contexte de cette étude.

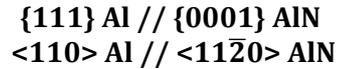
3.1.2.4 Caractéristiques des précipités formés

Les caractéristiques des nitrures formés par implantation ainsi que les conditions d'implantation correspondantes sont reportées dans le Tableau 2. Tous les auteurs s'accordent à dire que la taille des précipités augmente avec la fluence d'implantation. Les précipités formés par implantation de fluence de l'ordre de 10^{17} ions/cm² ont un diamètre de l'ordre de la dizaine de nm, pour les fluences de l'ordre de 10^{18} ions/cm², on peut atteindre des précipités allant jusqu'à 200 nm de diamètre. Il s'agit alors selon l'auteur de précipités incohérents [18]. Les deux données [24, 25] concernant les dispersions des précipités sont cohérentes. En effet elles penchent en faveur d'une diminution de la distance interprécipités avec l'augmentation de la taille des cristallites. Elles mettent également en évidence le fait qu'à dose égale (3.10^{17} ions/cm²), une implantation 'faible' énergie (100 keV contre 150) conduit plus rapidement à la précipitation et croissance de nitrures et à une répartition dense. Ceci s'explique aisément par le profil de concentration attendu, ce dernier sera en effet plus dense pour une implantation faible énergie que pour une implantation haute énergie (R_p plus faible). Seuls Lucas *et al.* [16, 26] ont pu déterminer que l' AlN précipitait sous forme de plaquettes. Toutes les autres études ont conclu que les précipités formés étaient sphériques.

Energie d'implantation en keV	Fluence en ions/cm ²	Taille des précipités en nm	Distance interprécipités en nm	Réf
50	1E+16 à 1E+18	20 à 200	-	[18]
80	1 à 6E+17	5 à 20	-	[27]
100	1.00E+17	2	-	[10]
100	1 à 2E+17	<10	-	[28]
100	1 à 3E+17	5 à 15	20	[24]
100	3 à 10E+17	2 à 8	-	[16]
150	3.00E+17	2 à 5	50 - 100	[25]
150	1 à 5E+17	10 à 60	-	[29]
150	1.00E+18	10 à 100	-	[13]
200	5 à 28E+17	10 à 200	-	[22]
multi-énergie	6.50E+17	9	-	[12]

Tableau 2 : Taille des précipités et distances interprécipités pour différentes conditions d'implantation de N dans Al.

Des relations d'épitaxie entre phase mère (Al) et phase précipitée (AlN) ont pu être établies par MET par différents auteurs [16, 19, 24, 28]. On trouve systématiquement (cf. Figure 10) :



3.1.3 Couches formées

Des observations en MET ainsi que des analyses XPS couplées à un dispositif d'abrasion ionique permettent de déterminer la composition des couches de surfaces présentes sur l'aluminium après implantation. Tous les auteurs ayant eu recours à ces analyses rapportent la présence d'une couche d'alumine reposant sur une couche de nitrure d'aluminium, elle-même reposant sur le substrat aluminium. La Figure 11, représente une image obtenue en MET de cette superposition de couches obtenue par implantation de 1.10^{17} ions/cm² à 100 keV. L'analyse XPS effectuée sur le même échantillon présentée en Figure 12 confirme l'existence de cette structure multicouche [28].

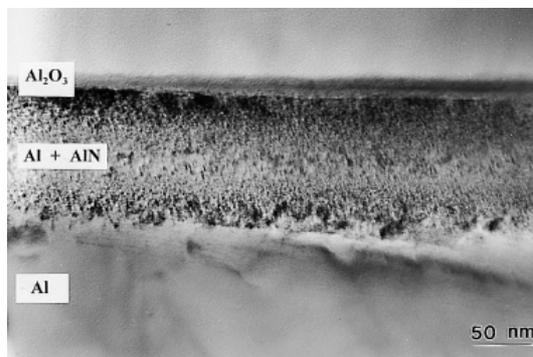


Figure 11 : Cliché MET sur section transverse après implantation de N dans Al (100 keV, 1.10^{17} ions/cm²) [28].

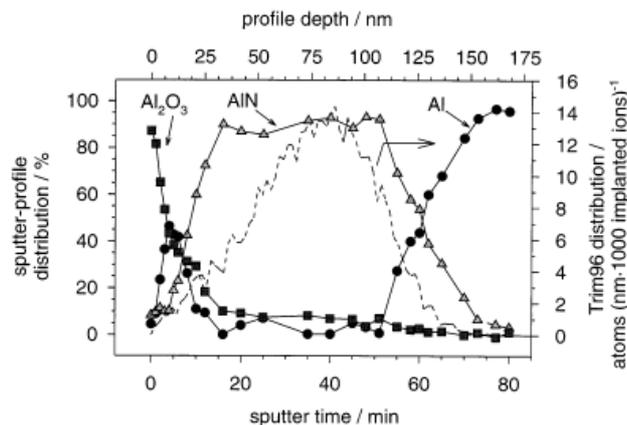


Figure 12 : Analyse XPS après implantation de N dans Al (100 keV, 1.10^{17} ions/cm²) [28].

3.1.4 Structures de dislocations

Peu d'études ont été consacrées à l'évolution des structures de dislocations dans l'aluminium après implantation d'azote. Rauschenbach *et al.* [18], en se basant sur des observations réalisées en MET, font état d'une augmentation de la densité de dislocations qui intervient uniquement lors de la croissance incohérente de l'AlN (doses importantes). Ces dislocations se concentrent principalement sur les plans (111) de la structure c.f.c. de l'aluminium.

Un effet longue distance a été observé par Sharkeev *et al.* [30]. Des structures de dislocations apparaîtraient après implantation, bien au-delà des épaisseurs implantées à savoir jusqu'à 100 μm de la surface. Ce phénomène serait dû au très haut champ de contraintes présent dans la zone irradiée. Ce champ de contraintes pourrait engendrer une déformation plastique qui s'étendrait au-delà de la zone implantée comme le montre la Figure 13.

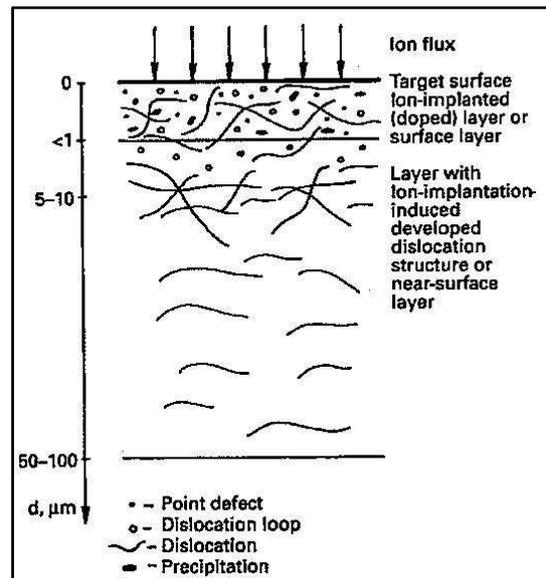


Figure 13 : Schéma représentatif des différents effets de l'irradiation.[30]

Enfin, on sait que les hautes densités de lacunes et d'interstitiels engendrées par irradiation ont pour effet de créer des boucles de dislocations [31, 32]. Cependant, elles n'ont, à notre connaissance, jamais été étudiées dans le cas d'implantation d'azote dans l'aluminium.

3.1.5 Morphologie de surface

L'implantation est souvent présentée comme un traitement de surface ne modifiant pas les côtes des pièces. Effectivement aucune surépaisseur n'apparaît après le traitement étant donné que rien n'est déposé en surface. Cependant, sous certaines conditions, l'implantation peut conduire à des modifications de surface. Ces modifications se manifestent sous deux formes : la formation de bulles/cloques et une modification du relief.

La pulvérisation qui se produit lorsque des ions de faible énergie entrent en contact avec la cible a pour effet d'atténuer la rugosité initiale des métaux. Seghrouchni [23] a étudié la rugosité de l'aluminium après implantation d'azote et a observé une diminution de la rugosité pour des doses de 1.10^{17} à 3.10^{17} ions/cm² à 60 keV. En revanche, il a remarqué que la rugosité, à partir de 5.10^{17} ions/cm², devenait plus élevée que celle de l'échantillon non implanté. Les graphiques 3D de la Figure 14 représentent l'évolution de la topographie de l'aluminium en fonction de la dose implantée dans le cas d'une implantation assistée par plasma (PIII pour Plasma Immersion Ion Implantation) qui donne aussi lieu à un phénomène de pulvérisation [33]. L'auteur attribue le phénomène de diminution de rugosité à une pulvérisation d'une surface homogène, composée uniquement de la solution solide $\text{AlN}\beta$ (c.f.c.). La remontée de la rugosité pour des doses plus importantes est selon lui due à l'apparition en surface d'une structure hétérogène (cristaux de $\text{AlN}\alpha$ (h.c.)) et donc d'une pulvérisation préférentielle. Cet auteur n'a pas constaté de remontée de rugosité à partir d'une certaine dose.

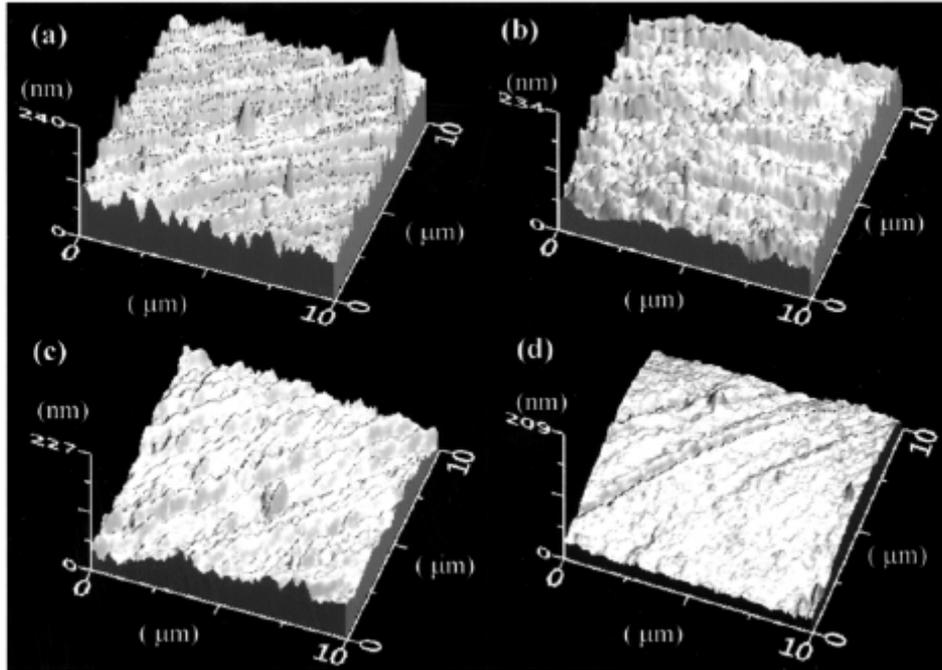


Figure 14 : Images 3D AFM montrant l'influence de la dose implantée (la dose augmente de (a) à (d)) sur la rugosité de l'aluminium¹. [34]

L'évolution de la rugosité peut être différente selon le grain considéré. C'est ce qu'ont remarqué Leblond *et al.* [8, 12] par observation MEB de la surface d'échantillons d'aluminium après implantation à 40 keV. La microstructure a été révélée par la pulvérisation. Les grains sont clairement distinguables. Chaque grain, selon son orientation présente une topographie différente. Cet effet a également été mis en évidence par Manova *et al.* [35] après nitruration assistée par plasma¹. L'auteur explique ce phénomène par une pulvérisation préférentielle. En effet, la pulvérisation est inversement proportionnelle à l'énergie de surface et proportionnelle à l'énergie déposée par le bombardement qui sera différente suivant les plans cristallographiques et donc suivant l'orientation du grain.

Les auteurs qui se sont intéressés à l'état de surface après implantation ont reporté la présence de défauts sphériques, tantôt qualifiés de bulles, vides ou cloques. Matthews *et al.* [21] et MacCune *et al.* [19] constatent que la taille de ces bulles, comprise entre 0,2 et 1 μm , augmente avec l'énergie d'implantation. Ils mettent également en évidence l'existence d'une fluence critique en dessous de laquelle aucune bulle/cloque n'est visible. Cette fluence critique augmente avec l'énergie d'implantation ; elle est de 2.10^{17} ions/cm² à 50 keV [19] et de 8.10^{17} ions/cm² à 75 keV [21]. Si Maccune *et al.* [19] se sont focalisés sur la taille des cloques qui augmente avec la dose, Matthews *et al.* [21] ont porté leurs observations sur la concentration de bulles en surface, qui augmente avec la dose, mais diminue quand l'énergie d'implantation augmente. La formation des cavités est expliquée par l'accumulation de lacunes ou par la formation *in situ* de gaz.

¹ Le procédé PIII diffère légèrement du procédé d'implantation ionique, c'est pourquoi nous ne considérerons que les effets de la pulvérisation sans les relier aux conditions d'implantation.

3.1.6 Influence de la température

De nombreuses études font référence à des implantations complétées par des traitements thermiques. Ces expériences ont été menées principalement dans le but d'obtenir des profondeurs de nitruration plus importantes par diffusion, ainsi que pour déterminer l'évolution des nitrures formés à haute température. On distingue deux types d'expériences : le chauffage de la pièce simultanément à l'implantation et le vieillissement thermique après implantation.

Il ressort principalement des travaux effectués [8, 11, 18, 26, 36-39] que l'apport de chaleur doit intervenir pendant l'implantation pour qu'elle puisse avoir un effet sur la structure obtenue. Il a également été constaté que l'effet de la température, qu'il soit simultané ou postérieur à l'implantation, est principalement effectif pour de faibles fluences et a pour principal conséquence la coalescence des nitrures. Cependant, les effets attendus de diffusion à cœur n'ont pas été observés et font de l'implantation à haute température et des recuits post implantation des procédés sans grand intérêt. Notons également qu'une variable très importante a été négligée par les différents auteurs pour ce qui est des implantations à haute température : le temps d'implantation. En effet aucune indication n'est donnée sur les temps de diffusion mis en jeu, paramètre qui a un impact direct sur les distances de diffusion des atomes. Enfin, les vieillissements thermiques n'ont pas permis de détruire les nitrures d'aluminium, qui sont donc stables à haute température (T° inférieure à T_f de l'aluminium).

3.1.7 Oxydation

Rauschenbach *et al.* [38] ainsi que Ohira *et al.*[13] se sont penchés sur l'évolution du profil d'oxygène présent dans l'aluminium après implantation d'azote et ont abouti à des conclusions opposées. Les premiers auteurs constatent un recul de l'oxydation du matériau alors que les seconds mettent en évidence une teneur en oxygène plus élevée après implantation. Ces faits relèvent plus de problèmes de pollution liés aux dispositifs d'implantation utilisés déjà abordés en 0. En réalité, seul Leblond [8] a étudié l'oxydation post-implantation et a conclu sur une réduction de celle-ci. Comme le montre la Figure 15, l'oxydation évolue plus rapidement dans l'échantillon non implanté après des recuits de plusieurs heures à 500°C.

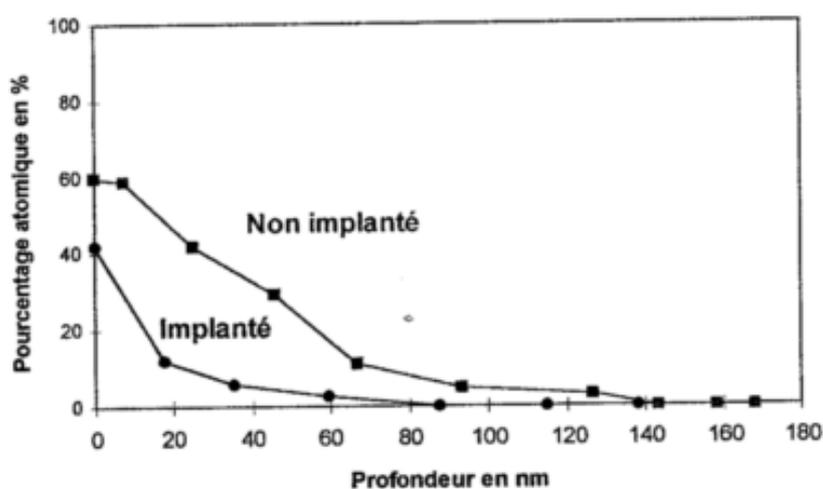


Figure 15 : Profils de concentration de l'oxygène après recuit d'une heure à 500°C [8]

3.2 Evolution des propriétés de l'aluminium

Comme cela a été évoqué précédemment, l'implantation d'azote dans l'aluminium est utilisée, dans le cas présent, dans le but d'améliorer ses propriétés de surface et donc d'augmenter la durée de vie du matériau. Les principales améliorations qui suivent l'implantation d'azote sont une augmentation de la dureté, de la résistance au frottement et à l'usure, ainsi qu'une résistance accrue face à la corrosion.

3.2.1 Augmentation de la dureté

C'est le phénomène le plus significatif qui apparaît suite à l'implantation d'azote dans l'aluminium (ainsi que dans la plupart des métaux). La dureté n'est pas révélatrice du comportement que peut avoir un métal face à une sollicitation quelconque. En effet, celle-ci permet uniquement d'évaluer la résistance à la pénétration d'une pointe en diamant de géométrie donnée dans le matériau. Cependant, de nombreuses propriétés des matériaux (résistance mécanique, résistance au frottement,..) peuvent être corrélées plus ou moins directement à la dureté. De plus, les mesures de dureté séduisent par leur simplicité de réalisation et par leur caractère « local ». Elles sont donc l'outil le plus fréquemment utilisé comme indicateur de l'efficacité d'une implantation.

3.2.1.1 Causes du durcissement

Dans le cadre général de l'irradiation des métaux, le durcissement est attribué à la modification de la structure d'obstacles aux mouvements des dislocations. Cette modification est due à la formation de solutions solides, de précipités, de boucles de dislocations (formées par condensation des interstitiels ou des lacunes) et de bulles [40].

Le durcissement de l'aluminium après implantation d'azote est lui, expliqué systématiquement par la formation de nitrure d'aluminium [9, 16]. La dureté du nitrure d'aluminium s'étend de 1000 Hv [41] à 1500 Hv [12] selon les sources. La microstructure subit un durcissement structural provoqué par la présence de précipités de taille nanométrique et finement répartis dans la matrice d'Al.

Même si la présence d'azote non lié à l'aluminium, donc en position d'insertion ou de substitution, est mise en évidence [26, 38, 42], le durcissement par solution solide n'est jamais évoqué. La solubilité de N dans Al est quasi-nulle à température ambiante, cependant on sait que les solubilités limites peuvent être dépassées lors de l'implantation. De même, la plastification de la matrice d'aluminium pendant l'implantation, qui a été mise en évidence par différents auteurs [16-18] n'est jamais présentée comme contribuant au durcissement de l'aluminium.

3.2.1.2 Duretés mesurées

Le Tableau 3 présente les différents résultats obtenus en terme de dureté suite à des implantations d'azote dans différentes nuances d'aluminium. Dans le cas où plusieurs implantations ont été réalisées, seules sont reportées les duretés les plus élevées.

Il est assez difficile de dégager une augmentation de dureté moyenne à partir de ces résultats. En effet, la dureté obtenue après implantation varie en fonction des conditions d'implantation utilisées, en particulier en fonction de l'énergie et de la dose d'implantation. De plus, la technique utilisée a une influence sur la pertinence des résultats.

On notera en effet que les mesures de microdureté sont systématiquement inférieures aux mesures de nanodureté. Ceci s'explique par le fait que, en réalité, on mesure, avec ces deux techniques deux caractéristiques complètement différentes. Dans le cas de la microdureté, les charges utilisées sont systématiquement trop importantes pour que la pointe ne dépasse pas la profondeur d'implantation. Il en résulte que la dureté mesurée est en fait celle de l'ensemble couche implantée + substrat. Bien que la zone implantée soit très dure, la contribution du substrat mou dans la mesure de microdureté est très importante.

Nuance	Conditions d'implantation (Energie d'implantation, Dose en ion/cm ²)	Type de mesure, Charge	Dureté Avant Implantation	Dureté après implantation	Réf
1099	200 keV, 1,5E+18 + 100 keV 1,1E+18	Nanodureté	n.c.	X 5,5	[43]
1099	Multi-énergie	Nanodureté	40 Hv	1200 Hv	[12]
1050	120 keV, 1E+18	Microdureté, 5g	n.c.	X 1,6	[44]
1050	150 keV, 1E+18	Microdureté, 5g	17 Hv	32 Hv	[29]
1050	400 keV, 1E+17	Microdureté, 5g	n.c.	X 2.2	[17]
1050	100 keV, 1E+18	Nanodureté	50 Hv	800 Hv	[16]
1050	100 keV, 1E+18	Nanodureté	50 Hv	500 Hv	[36]
2024	180 keV, 6E+17	Microdureté, 5g	n.c.	X 7	[45]
2024	200 keV, 8E+17	Nanodureté	150 Hv	250 Hv	[46]
2011	150 keV, 3E+17	Microdureté, 5g	120 Hv	175 Hv	[25]
5xxx	80 keV, 5E+17	Microdureté, 500g	80 Hv	130 Hv	[33]
6082	200 keV, 8E+17	Nanodureté	120 Hv	200 Hv	[46]
6061	200 keV, 1,5E+18 + 100 keV 1,1E+18	Nanodureté	n.c.	X 6,5	[43]
7075	200 keV, 8E+17	Nanodureté	170 Hv	260 Hv	[46]
7075	150 keV, 3E+17	Microdureté, 5g	140 Hv	225 Hv	[25]
?	50 keV, 1E+17	Microdureté, 15g	100 Hv	128 Hv	[47]

Tableau 3: Dureté (ou augmentation de dureté) avant et après implantation ionique d'azote dans l'aluminium. n.c.= non communiqué

Les mesures de nanodureté, compte tenu charges minimales appliquées au début de l'essai (jusqu'à 0,1 g, contre 5 g pour les essais de microdureté), permettent de déterminer une dureté plus proche de celle de la zone implantée. On se concentrera donc sur les valeurs obtenues grâce à cette technique.

L'augmentation de dureté la plus élevée, de 40 à 1200 Hv, est obtenue par Leblond *et al.*[12] après une implantation multi-énergie (implantations successives de $4 \cdot 10^{17}$ ions/cm² à 40 keV, $1,5 \cdot 10^{17}$ ions/cm² à 25 keV et $1 \cdot 10^{17}$ ions/cm² à 10 keV). Ce durcissement est dû à la présence de précipités d'AlN de 5 à 7nm. Suivent ensuite les implantations réalisées par Lucas *et al.* [16, 36] qui ont permis de passer de 50 à 800Hv au maximum. Les implantations réalisées par les autres auteurs sont beaucoup moins performantes en terme de dureté. On retiendra tout de même que les doses conduisant aux duretés les plus élevées se situent systématiquement aux alentours de 10^{18} ions/cm².

3.2.1.3 Profils de dureté

Les profils réalisés grâce aux essais de nanoindentation ont systématiquement la même forme : la dureté augmente rapidement sur les premiers nanomètres pour atteindre un maximum, puis chute lentement jusqu'à atteindre la dureté initiale du matériau. Tous les essais de nanodureté mettent en évidence un pic de dureté qui est localisé plus près de la surface que le pic de concentration d'azote. Plus précisément, la distance à la surface de ce pic de dureté est situé en moyenne à un tiers de la distance à la surface du pic de concentration [8, 12, 16, 43, 46]. C'est ce qu'illustrent les Figure 16.

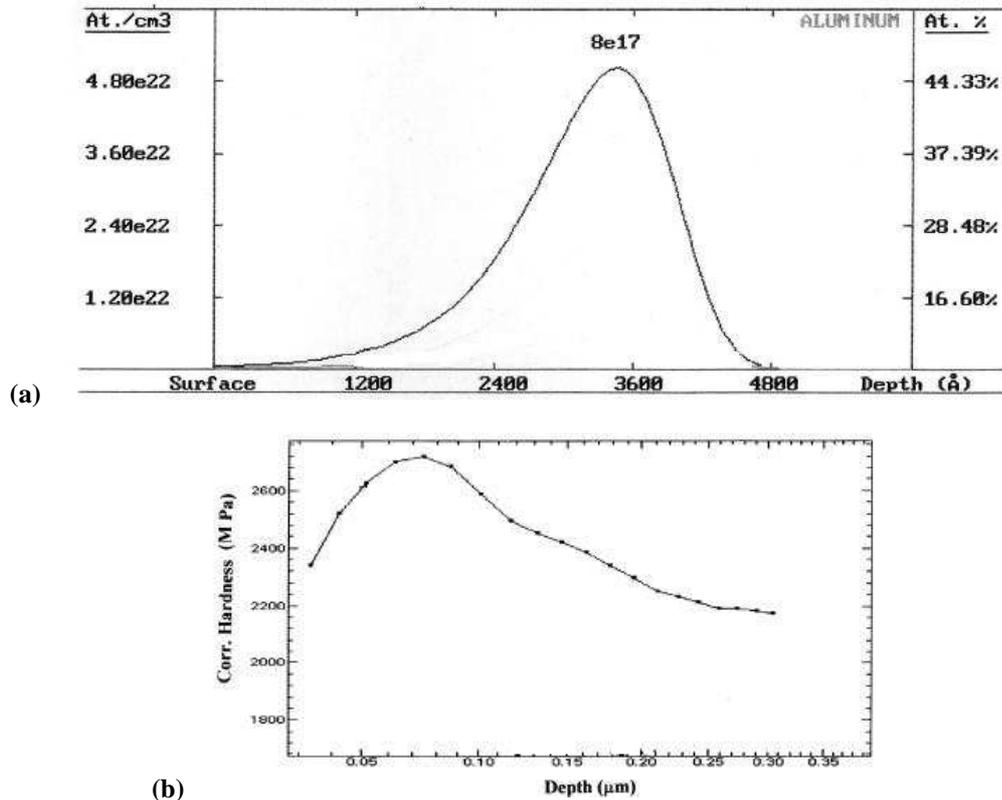


Figure 16 : (a) Profil d'implantation 200 keV, 10^{18} ions/cm² (simulation S.R.I.M.) (b) profil de nanoindentation correspondant [46].

Ce phénomène s'explique aisément par le fait que la mesure correspond à la réponse combinée du couple zone implantée/zone non implantée. En effet, la zone plastifiée lors de l'essai s'étend au-delà de la profondeur d'indentation.

Dans le cas de film déposé sur substrat, on considère qu'au-delà de 10% de l'épaisseur du dépôt, la mesure de nanodureté ne correspond plus à la dureté réelle du dépôt. Dans le cas de l'implantation, il est plus délicat de déterminer un tel seuil étant donné que contrairement au dépôt, il existe un gradient réel de dureté en surface du matériau.

On retombe, à une autre échelle, dans la problématique des mesures de microdureté qui fournissent des informations « diluées » par le substrat. Idéalement, pour déterminer le profil réel de dureté, il faudrait réaliser des essais sur une section transverse d'un échantillon implanté, en s'éloignant à chaque indentation de la surface. Ce type de mesure est rendu très délicat par la faible épaisseur implantée.

3.2.1.4 Tendances

La plupart des auteurs se sont intéressés à l'évolution de la dureté en fonction de la dose. Une tendance générale ressort de ces expériences. La dureté augmente avec la dose. C'est ce qu'illustre la Figure 17.

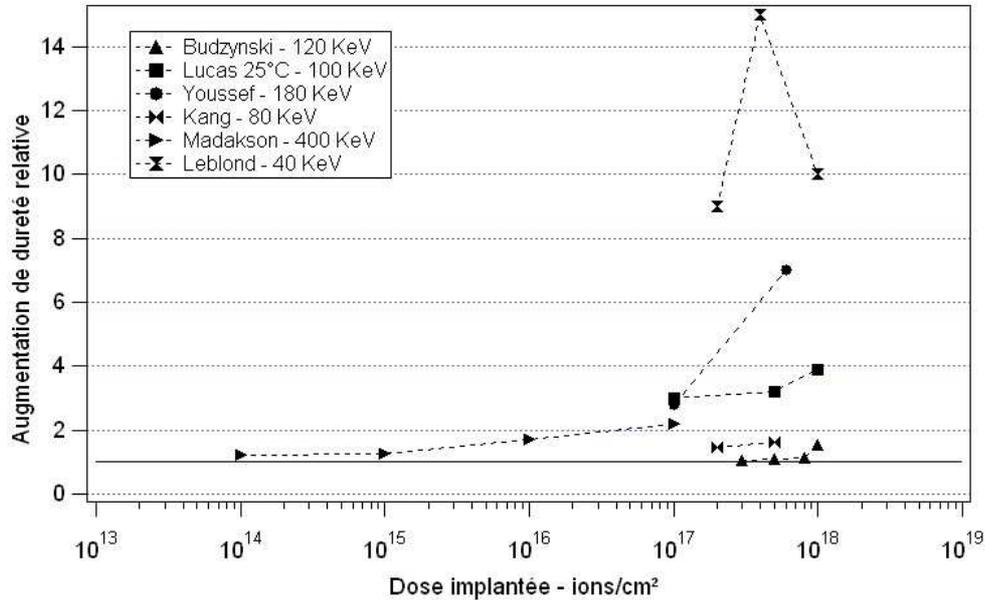


Figure 17 : Augmentation de dureté relative en fonction de la dose (conditions d'implantations et de mesures différentes [16, 17, 33, 44, 45])

On peut également constater sur ce graphique que l'augmentation de dureté présente (quand les données sont suffisantes pour observer le phénomène) deux paliers. On assiste d'abord à une augmentation assez lente de la dureté, suivie d'une augmentation plus rapide. Si plusieurs auteurs s'accordent à dire que l'augmentation de dureté stagne (voire chute) à partir d'une dose dite de saturation [46, 48], seuls Leblond *et al.* présentent des valeurs de cette chute de dureté. Cette dernière passe d'une augmentation de 15 à 10 en passant de $4 \cdot 10^{17}$ à 10^{18} ions/cm² [12].

Seuls Madakson *et al.* [17] se sont intéressés à l'évolution de la dureté en fonction de l'énergie d'implantation en fixant la dose implantée à 10^{17} ions/cm². Leurs résultats sont présentés en Figure 18.

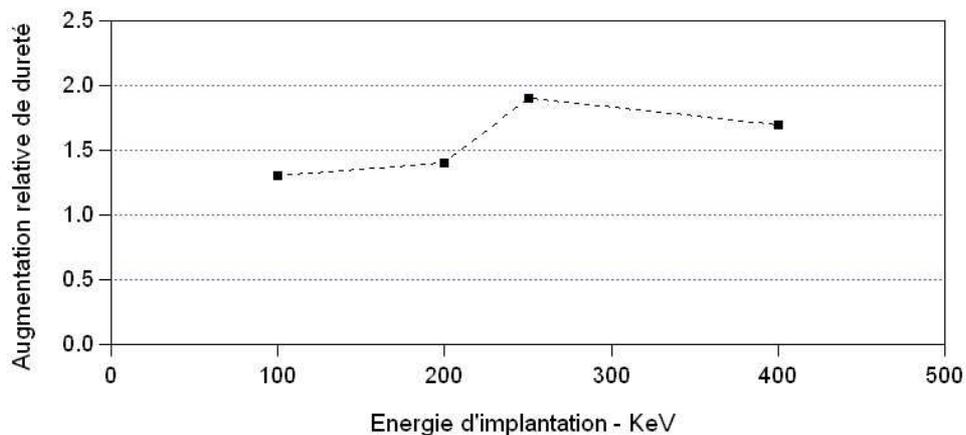


Figure 18 : Influence de l'énergie d'implantation sur l'augmentation relative de dureté [17]

Les auteurs expliquent cette évolution par la localisation des précipités d'AlN. Lors de l'implantation à 200 keV, les précipités formés sont plus nombreux mais très proches de la surface. Les précipités formés à 400 keV en sont plus loin et donc plus facilement détectables pour le microduromètre. Les mesures sont toutes réalisées avec la même charge (5g). Il s'agit donc plus d'une différence plus d'ordre instrumentale que représentative d'une réelle influence de l'énergie d'implantation.

Enfin, le rôle de la température d'implantation a également été étudié. En particulier, Lucas *et al.* [16] ont réalisé une série d'implantation, faisant varier les doses de 10^{17} à 10^{18} ions/cm² et la température de 25 à 500 °C. Afin de s'affranchir des éventuels phénomènes de restauration ou de recristallisation du substrat, les mesures de dureté ont été normées par rapport à la dureté de la zone non implantée. Les résultats sont consignés dans la Figure 19 :

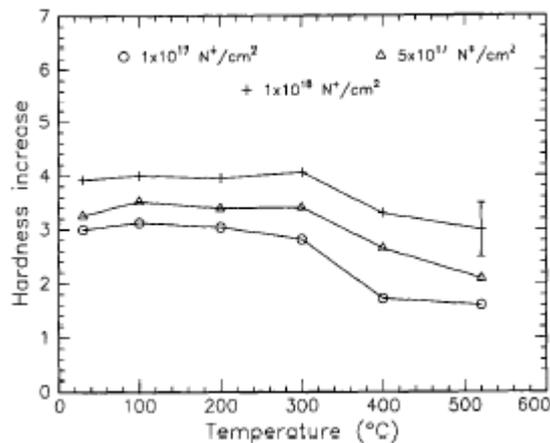


Figure 19 : Influence de la température d'implantation et de la dose implantée sur l'augmentation relative de dureté

Il apparaît clairement que la dureté augmente de manière moins importante quand la température est supérieure à 300 °C. Les hautes températures favoriseraient la formation de précipités moins nombreux et plus grands (cf. 3.1.6.). L'évolution de la dureté en fonction de la dose, ne semble pas, elle, dépendre de la température. Leblond *et al.* [12] ont également constaté une dégradation de l'augmentation de dureté lorsque l'implantation est réalisée à 400 °C.

3.2.2 Résistance à l'usure

Les traitements de surface sont réalisés dans la plupart des cas dans le but d'obtenir une protection des pièces contre l'usure. Usure et frottement sont étroitement liés ; un faible coefficient de frottement retarde l'usure. L'implantation d'azote dans l'aluminium a pour effet de former une couche dure en surface, présentant un faible coefficient de frottement, l'usure de la pièce traitée s'en trouve donc freinée. Si l'implantation d'azote dans le titane a été largement étudiée en terme de résistance à l'usure, c'est moins le cas pour l'aluminium.

3.2.2.1 Origines de l'augmentation de la résistance à l'usure

Chez les auteurs ayant étudié le phénomène, la nuance est généralement difficile à établir entre « couche » d'AlN et précipités d'AlN dans une matrice d'Al. Les auteurs ayant recours aux analyses de surface type AES et XPS parlent plutôt de couche alors que les utilisateurs de MET préfèrent parler de zone riche en précipités d'AlN. Quoi qu'il en soit, tous s'accordent à dire que l'amélioration du comportement en frottement est due à la simple présence d'AlN [12, 25, 33, 39, 45, 46]. En effet, l'AlN à l'état massif possède un coefficient de frottement très faible, de l'ordre de 0,17 [12].

3.2.2.2 Résultats obtenus

Comme c'est le cas pour les mesures de dureté, les résultats des essais de frottement dépendent des conditions d'implantation et d'essai. On peut tout de même conclure, pour la majorité des expériences, que le coefficient de frottement de l'aluminium passe de 1 à 0,2 après implantation [12, 33, 39, 46]. L'effet est observable jusqu'à rupture de la couche nitrurée qui apparaît plus ou moins tôt selon le type d'essai et les conditions d'implantation, et qui se traduit par une remontée brutale du coefficient de frottement. La Figure 20 représente l'évolution caractéristique du coefficient de frottement en fonction du nombre de cycles pour différentes doses implantées.

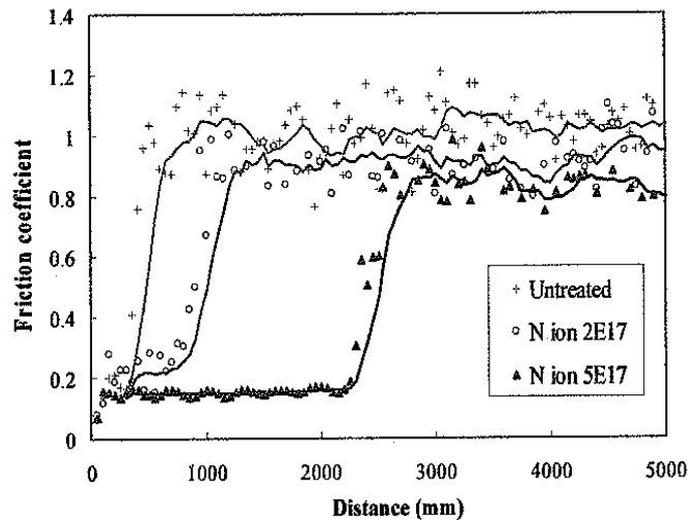


Figure 20 : Evolution de μ en fonction de la distance de frottement [33]

3.2.2.3 Tendances

Deux tendances ressortent clairement des résultats disponibles. Premièrement, le coefficient de frottement n'est en rien modifié tant que qu'une dose minimum n'est pas atteinte. Rodriguez *et al.* [46] ne constate aucune amélioration avant une dose de $8 \cdot 10^{17}$ ions/cm² (à 200 keV). Une fois cette dose atteinte, le comportement de l'échantillon face au frottement est radicalement différent. Deuxièmement, le nombre de cycles précédant la rupture de la couche (μ passe brutalement de 0,2 à 1) augmente avec la dose [12, 33, 39]. On notera qu'en revanche, la valeur du coefficient de frottement avant rupture de la couche implantée n'évolue pas avec la dose.

Un recuit post-implantation (100 °C – 30 min) a permis de diminuer ce coefficient de frottement. C'est ce qu'ont mis en évidence Rodriguez *et al.* [46]. Enfin, l'implantation à 400 °C conduit, selon Leblond *et al.* [12] à une réduction du nombre de cycles avant rupture de la couche par rapport à l'implantation à température ambiante.

3.2.3 Résistance à la corrosion

Au même titre que la résistance à l'usure, une augmentation de la résistance à la corrosion est attendue des traitements de surface. Il est clairement établi que l'implantation d'azote freine la corrosion des pièces en aluminium.

3.2.3.1 Causes de l'augmentation de la résistance à la corrosion

Le nitrure d'aluminium étant un composé chimiquement très stable, la formation d'une couche d'AlN en surface a pour effet de ralentir la corrosion des pièces implantées. Comme c'était le cas pour la résistance à l'usure, ici aussi l'amélioration est due aux propriétés intrinsèques du nitrure d'aluminium. Seghrouchni [23] avance lui l'hypothèse que l'amélioration de la résistance à la corrosion après implantation est due principalement à la rugosité résultante de l'implantation elle-même fonction des phases en présence, toujours selon Seghrouchni.

3.2.3.2 Résultats obtenus

Walter *et al.* [10] ont réalisé des essais en milieu salin (NaCl 3,5 % en masse) sur de l'aluminium 1099. Les mesures révèlent un anoblissement de la surface. En effet le potentiel de corrosion passe de -1,043 V à -0,540 V, et le potentiel de piqûration de -0,8 V à -0,2 V. Le courant de corrosion est également nettement diminué après implantation.

Seghrouchni [23] a effectué des tests dans un électrolyte à 9 g/l de NaCl et reporte une évolution moins prononcée du potentiel de corrosion, qui passe de -0,62 V pour l'échantillon non implanté à -0,50 V après implantation. L'implantation a pour effet de rendre le matériau moins sensible à la corrosion.

Ces phénomènes ont également été observés par Massiani *et al.* [49] mais dans un autre électrolyte et sur un alliage de la série 2xxx. Les essais électrochimiques ont été réalisés dans trois milieux différents. Un premier milieu acide de Na₂SO₄ à 0,1M ajusté à un pH 3 par addition de H₂SO₄, un milieu plus basique Na₂SO₄ à 0,1M ajusté à un pH 10 par addition de NaOH, et un milieu basique NaOH de pH 12. Ces tests révèlent que l'implantation d'azote est particulièrement efficace dans un milieu acide. Le graphique ci-dessous représente les valeurs caractéristiques du comportement de l'échantillon face à la corrosion, à savoir le courant de corrosion mesuré à E=0 V (où E est le potentiel imposé) en fonction du potentiel de corrosion. Plus le point est situé vers les potentiels électronégatifs et les courants élevés, plus le matériau est sensible à la corrosion. Si le test en milieu basique ne donne lieu qu'à une très faible amélioration, celui effectué en milieu acide révèle une diminution du courant de corrosion d'un facteur 100 et un anoblissement flagrant. Ces résultats sont représentés sur la Figure 21.

L'auteur explique ce comportement par la stabilité de l'AlN vis-à-vis des milieux acides. L'implantation ne suffit pas, dans un milieu basique, pour s'opposer à la dissolution rapide de la barrière protectrice d'Al(OH)₃.

Des essais de brouillard salin, plus proches des conditions réelles de corrosion, sur un aluminium 1100 et 2014, n'ont pas permis à Williams *et al.* [50] de mettre en évidence une quelconque influence bénéfique de l'implantation. Le même auteur reporte pourtant des résultats satisfaisants de potentiométrie dans le cas du 1100.

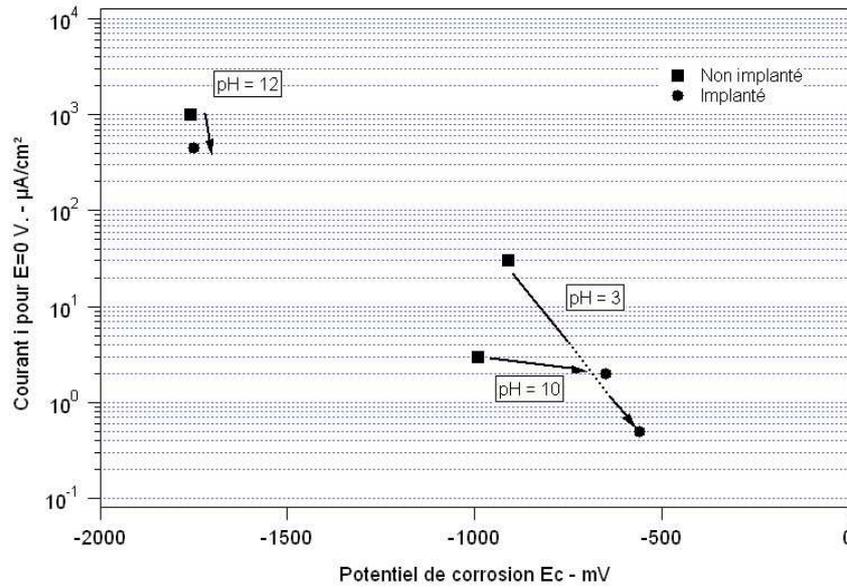


Figure 21 : Résultats d'essais potentiométriques réalisés dans différents milieux sur un alliage 2xxx implanté et non implanté. Représentation du courant de corrosion à $E=0$ V, en fonction du potentiel de corrosion [49]

3.2.4 Propriétés de masse

A une certaine échelle, les modifications engendrées par l'implantation au sein du matériau peuvent avoir un effet sur les propriétés de masse de l'aluminium, en plus de celui qu'elles ont sur sa surface. De plus, comme nous l'avons vu précédemment l'implantation peut avoir un impact au-delà des profondeurs implantées.

3.2.4.1 Comportement en déformation monotone

L'irradiation produit des modifications importantes de la microstructure des métaux qui provoquent un durcissement et une fragilisation. En termes de propriétés mécaniques, ceci se traduit par une augmentation de la limite d'écoulement et par une diminution de l'allongement à la rupture. [32, 40]. Dans le cas d'irradiation par des protons ou neutrons à très hautes énergies (plusieurs MeV), le seuil de plasticité σ_e suit une évolution décrite par l'équation (2) :

$$\Delta\sigma_e = \alpha\Phi^{-\frac{1}{2}} \quad (2)$$

Où : $\Delta\sigma_e$ est l'accroissement du seuil de plasticité après implantation

Φ est la dose retenue

α est un coefficient dépendant du matériau cible et des conditions d'irradiation

A notre connaissance, une seule étude a été réalisée pour déterminer l'influence de l'implantation ionique d'azote dans l'aluminium sur ses propriétés mécaniques. Il s'agit de l'étude de Suri *et al.* [47] où des essais de flexion 4 points ont été effectués sur de l'aluminium avant et après implantation de 10^{17} ions/cm² à 50 keV. Pour l'éprouvette non implantée, la contrainte de tension (fibre externe) était de 572 MPa lorsque la déformation maximale a été atteinte (déformation max. imposée par le dispositif d'essai). L'échantillon implanté s'est rompu avant d'atteindre la déformation maximale autorisée, et la contrainte de tension au moment de la rupture était de 669 MPa. Ces résultats vont dans le sens d'une augmentation de la contrainte d'écoulement plastique et de la diminution de l'allongement à rupture après implantation.

Toutes proportions gardées, on observe le même comportement sur un alliage d'aluminium série 5xxx irradié utilisé dans les réacteurs nucléaires comme le montre la Figure 22.

D'une manière générale, l'irradiation a pour effet de fragiliser les métaux. On assiste, notamment sur les aciers, à une augmentation de la température de transition ductile-fragile avec la dose [31].

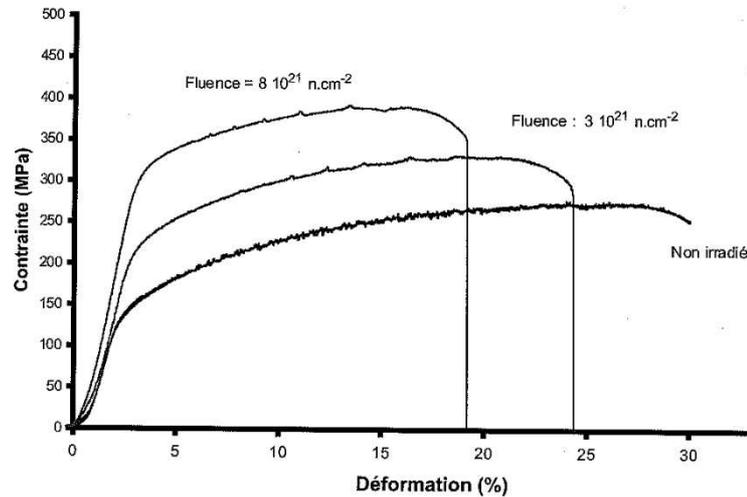


Figure 22 : Evolution du comportement mécanique de l'AG3 après irradiation [31]

3.2.4.2 Comportement en fatigue

Une étude concernant le comportement en fatigue a été menée par Mendez *et al.* [27]. Ces derniers ont mis en évidence l'amélioration de la durée de vie en fatigue du cuivre pur grâce à l'implantation d'azote de $3 \cdot 10^{17}$ ions/cm² à 180 keV. La même étude a été réalisée sur un aluminium de la série 2xxx sans résultats concluants. Cependant, le peu de points expérimentaux ainsi que la faible énergie d'implantation utilisée (80 keV pour l'aluminium contre 180 keV pour Cu) pourraient expliquer qu'aucune différence n'ait été notée avant et après implantation.

4 Bilan de l'étude bibliographique et enjeux de la Thèse

Cet état de l'art concernant l'implantation d'azote dans l'aluminium nous a confirmé l'intérêt de ce procédé de traitement de surface. En effet, une quantité pléthorique de publications en vante les mérites. La nitruration de l'aluminium par implantation ionique est donc une technique connue, et son utilité reconnue.

Cependant, de par sa complexité de mise en œuvre (vide, accélérateurs de particules surdimensionnés, maintenance importante, ...) cette technique est restée cantonnée aux laboratoires de physique nucléaire. Stoppés dans le développement de cette technique par des limites technologiques, la passerelle entre physiciens et utilisateurs n'a jamais vraiment été bâtie (contrairement aux domaines du dopage des semi-conducteurs ou de celui de l'endommagement des matériaux soumis à de très fortes irradiations dans les centrales nucléaires par exemple). Les premiers se sont concentrés sur l'évolution des « défauts » au sein du matériau sans se préoccuper des améliorations apportées aux propriétés de surface. Les seconds ont constaté les améliorations sans vraiment s'intéresser ou comprendre les mécanismes induits par l'implantation qui en étaient responsables. Il est effectivement rare de trouver des travaux ou sont corrélées microstructure et propriétés. Rauschenbach *et al.* [18, 38] par exemple ont fortement contribué à la compréhension des changements microstructuraux provoqués par l'implantation,

sans établir de liens entre ces modifications et l'amélioration de certaines propriétés fonctionnelles. Au contraire Guzman *et al.* [25] ou Khan *et al.* [33] se sont penchés sur les modifications de comportement des surfaces implantées sans prêter une grande importance à l'origine de ces changements, à savoir les modifications microstructurales. Les rares travaux qui proposent une corrélation étroite propriétés/microstructures sont Lucas *et al.* [16, 26, 36, 37, 51] et Leblond *et al.* [8, 12]. Un des objectifs de cette étude sera donc de créer cette corrélation entre propriétés de surface et microstructure ainsi que d'apporter une approche phénoménologique de l'endommagement des surfaces avant et après implantation. Nous avons également constaté un manque d'informations concernant les modifications des propriétés mécaniques de l'aluminium. En effet Suri *et al.*, dès 1979 [47] ont mis en évidence l'augmentation de résistance à la flexion d'éprouvettes en aluminium nitrurées par implantation ionique. A notre connaissance, aucune suite n'a été donnée à ces travaux et le comportement mécanique de l'aluminium après implantation d'azote reste inconnu. Nous nous y sommes donc intéressés.

Une des principales lacunes des études consacrées à l'implantation d'azote dans l'aluminium réside dans l'absence totale d'investigations sur l'éventuelle influence que pourrait avoir la microstructure initiale de l'aluminium sur les effets de l'implantation. Les études sont très souvent axées sur les paramètres d'implantation. Il s'agit généralement de prendre un matériau unique, le plus souvent un alliage, que l'on irradie de différentes façons et auquel on fait subir différents essais. Les caractéristiques du matériau initial sont très souvent ignorées voire inconnues des auteurs. Cela pose différents problèmes. Premièrement, il est très difficile de comparer des résultats provenant d'alliages très différents. L'implantation d'un aluminium 1050 pur à 99,5% ne conduira certainement pas aux mêmes résultats que l'implantation d'un alliage 7022 ne contenant que ~88% d'aluminium. La présence d'éléments d'alliage par exemple peut favoriser la formation d'autres phases, modifiant ainsi les propriétés de l'alliage. Deuxièmement, même si l'implantation a lieu sur un seul et même alliage, son histoire thermomécanique peut modifier considérablement sa microstructure et ses propriétés et donc très vraisemblablement les conséquences de l'implantation. Il nous a paru primordial de vérifier si la microstructure initiale a un impact sur les effets de l'implantation.

Enfin, même si le procédé Hardion+ est basé sur le principe bien maîtrisé de l'implantation ionique d'azote, l'utilisation d'un micro-accélérateur de particules permettant la formation d'un plasma d'ions multichargés (cf. Chapitre II) en fait une technologie nouvelle et mérite donc à ce titre une étude spécifique. Le premier impératif est de cibler les paramètres d'implantation - propres au microimplanteur utilisé - qui permettent d'obtenir les meilleurs résultats. Par la suite, cette étude doit nous aider à comprendre les modifications structurales engendrées par l'implantation. On pourra donc, *in fine*, jouer sur les conditions d'implantation de manière à obtenir la microstructure voulue, pour les propriétés recherchées.

Chapitre II

Présentation du matériau d'étude et des conditions d'implantation

***Chapitre II :** Ce chapitre sera consacré à la présentation du matériau d'étude. Après avoir détaillé les différents modes de préparation des échantillons, nous présenterons les microstructures initiales utilisées lors des différentes expérimentations. Enfin nous présenterons le procédé d'implantation Hardion+ ainsi que les conditions d'implantation retenues pour cette étude.*

1 Matériau d'étude

1.1 Choix du matériau et de la nuance

Le procédé d'implantation ionique peut être appliqué à la plupart des métaux, cette étude aurait donc pu être focalisée sur n'importe quel métal ou alliage, ou encore englober plusieurs matériaux. Cependant, le caractère athermique du traitement nous a fait nous concentrer sur l'aluminium. Appréciés dans l'industrie de la construction mécanique pour leur faible poids et leurs propriétés mécaniques élevées, les alliages d'aluminium présentent cependant le désavantage de ne pas supporter des températures élevées. Premièrement, le point de fusion de l'aluminium est relativement bas (660 °C). Il en résulte que des phénomènes de recristallisation peuvent entrer en jeu dès les 300 °C. Ces derniers entraînent une modification du comportement mécanique. Deuxièmement, les alliages à durcissement structural peuvent être très sensibles à la température. Les alliages de la famille 7xxx notamment peuvent être détériorés par simple maintien de 10 heures à 120 °C. Les traitements de surface classiquement utilisés pour les aciers (cémentation, nitruration, ...) ne peuvent pas être appliqués aux aluminiums entre autres à cause de leur température de mise en œuvre. Les traitements thermochimiques sont très limités pour les aluminiums. C'est donc tout naturellement que le développement de ce traitement de surface à froid s'est centré sur l'aluminium et ses alliages. Enfin, d'un point de vue purement économique, l'aluminium occupe la première place mondiale en termes de consommation des métaux non-ferreux [52].

S'agissant des premiers travaux de recherche sur ce nouveau procédé, il était nécessaire dans un premier temps de comprendre les mécanismes de formation du nitrure d'aluminium, principal responsable du durcissement et des améliorations détaillées dans l'étude bibliographique. Il a donc été décidé de travailler essentiellement sur de l'aluminium pur. Débuter cette étude par des investigations sur l'implantation d'azote dans un alliage d'aluminium commercial aurait été problématique. On comprend aisément que la présence initiale de précipités ou de solution solide aurait pu perturber les analyses et les interprétations des résultats.

C'est la nuance 1050 qui a été choisie pour cette étude. Il s'agit d'un aluminium dit de « pureté commerciale ». Il titre au minimum 99,5% d'aluminium. Cette nuance est utilisée notamment pour le packaging et dans l'industrie agroalimentaire. Sa composition est présentée dans le Tableau 4.

Zn	Mg	Cu	Mn	Fe	Si	Al
0,07	0,05	0,05	0,05	0,40	0,25	Reste

Tableau 4 : Composition chimique nominale (maximum % masse). Source Euralliage [53]

Le matériau a été livré sous forme de plaque d'épaisseur 1 mm. L'état métallurgique de livraison est O/H111 qui correspond à un état recuit puis légèrement laminé.

1.2 Préparation des échantillons

Il est nécessaire pour la plupart des analyses ou essais d'avoir une surface d'échantillon la plus propre et la plus plane possible. Les échantillons ont donc, de façon quasi systématique, été polis de manière à obtenir une surface poli-miroir. On distinguera deux types de préparation d'échantillon pour cette étude.

- Une préparation que nous appellerons PM pour polissage mécanique
- Une préparation que nous appellerons PME pour polissage mécanique et électrolytique

1.2.1 Préparation PM

L'échantillon est découpé à l'aide d'une cisaille dans la tôle de microstructure I ou E. Les dimensions de l'échantillon dépendent du type d'analyse réalisé par la suite. L'échantillon, fixé sur un plot, est tout d'abord poli mécaniquement à l'aide de papier SiC de granulométries différentes : 800, 1200, 2400 grains/cm². La finition du polissage est réalisée grâce à des suspensions diamantées contenant des particules de 3 puis 0,25 µm. L'échantillon est ensuite rincé à l'eau puis à l'éthanol. Un nettoyage aux ultrasons dans l'acétone est ensuite effectué de manière à ce qu'aucune particule ne reste incrustée sur l'échantillon.

1.2.2 Préparation PME

L'échantillon subit, en plus du processus décrit ci-dessus, un polissage électrolytique. Le dispositif utilisé est une polisseuse LECTROPOL de la marque STRUERS. L'électrolyte utilisé est le modèle A2 des électrolytes STRUERS. La tension appliquée est de 20 V, le temps de polissage a été fixé à 20 secondes. Ce polissage supplémentaire est principalement réalisé dans le but de supprimer les contraintes résiduelles dues au PM. Il est indispensable pour les essais de nanoindentation et les analyses en DRX et EBSD.

1.3 Etats métallurgiques étudiés

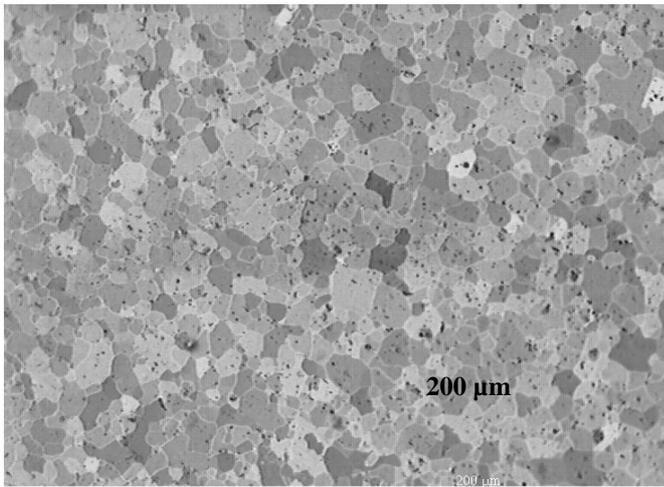
Deux états métallurgiques principaux ont été étudiés. Un état recristallisé appelé I (pour initial), un état écroui E (pour écroui). Certaines expériences secondaires ont nécessité l'élaboration de microstructures différentes qui seront détaillées conjointement aux protocoles expérimentaux.

- L'état I a été obtenu après recuit de 10 heures à 400 °C du matériau livré. La microstructure obtenue est constituée de grains de forme assez régulière. La taille de grain a été déterminée par observation en microscopie optique après polissage/attaque électrolytique, puis confirmée par analyse EBSD (Technique détaillée en Annexe 8) (cf. Figure 23).

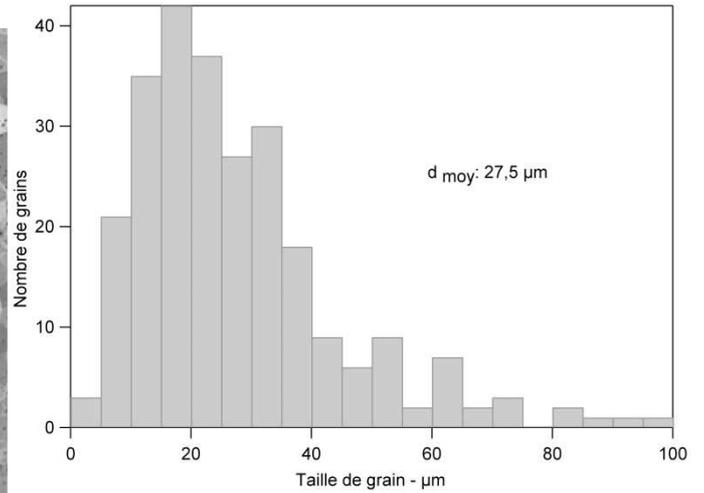
On notera que la taille moyenne des grains obtenue par analyse EBSD est inférieure à celle obtenue par observation en MO (microscopie optique). Ceci semble logique puisqu'il est difficile de repérer des grains de très petite taille en MO. L'observation en MO s'avère être assez fiable et représentative. En effet, seuls 258 grains ont été mesurés en MO contre plus de 15000 en EBSD. Les deux analyses conduisent quasiment au même résultat, une taille de grain moyenne de 25 µm. Comme on peut le voir sur la Figure 23, la répartition de la désorientation des grains est quasiment uniforme, ce qui indique une faible texturation.

Observation en microscopie optique

(a)

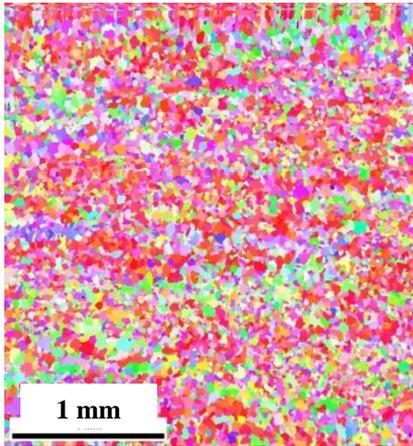


(b)

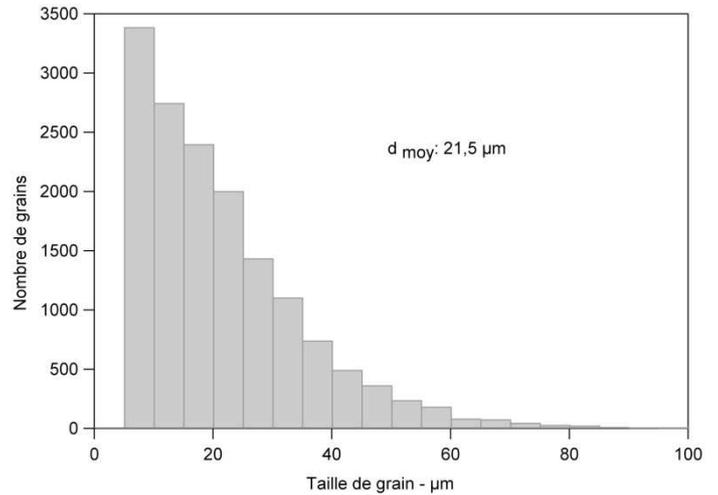


Analyse EBSD

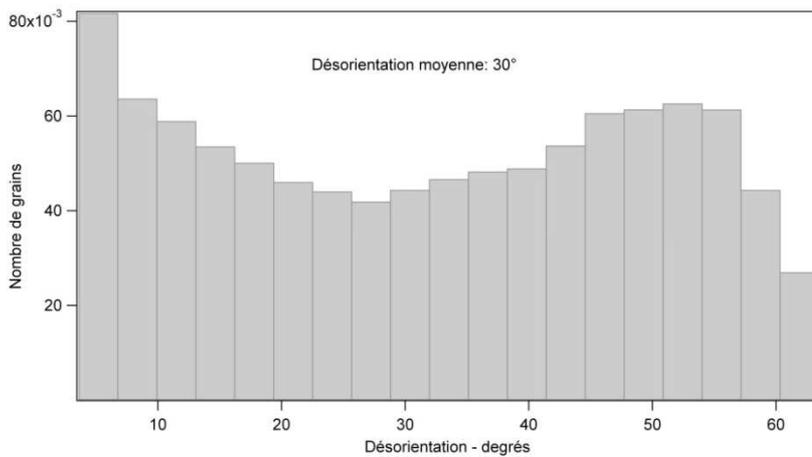
(c)



(d)



(e)



(f)

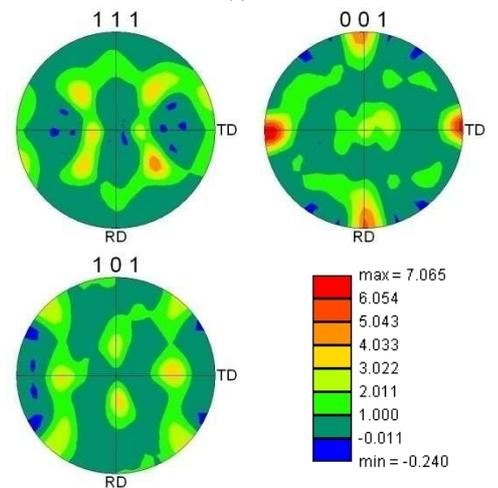


Figure 23 : **Analyse par microscopie optique** : (a) Observation après polissage/attaque électrolytique de l'échantillon I et (b) répartition de taille de grain correspondante. **Analyse EBSD** : (c) Cartographie et (d) répartition de taille de grain correspondante. (e) Histogramme représentant la désorientation des grains et (f) figures de pôles des plans {111}, {001} et {101}.

- L'état E correspond à l'état de livraison de la tôle. Sa microstructure n'est pas observable en MO même après attaque. Seule une analyse EBSD a permis d'obtenir des informations sur la microstructure. La taille de grain moyenne est de 8 μm . Comme on peut le voir en Figure 24, la microstructure est composée de colonies de grains d'orientation très proche.

Analyse EBSD

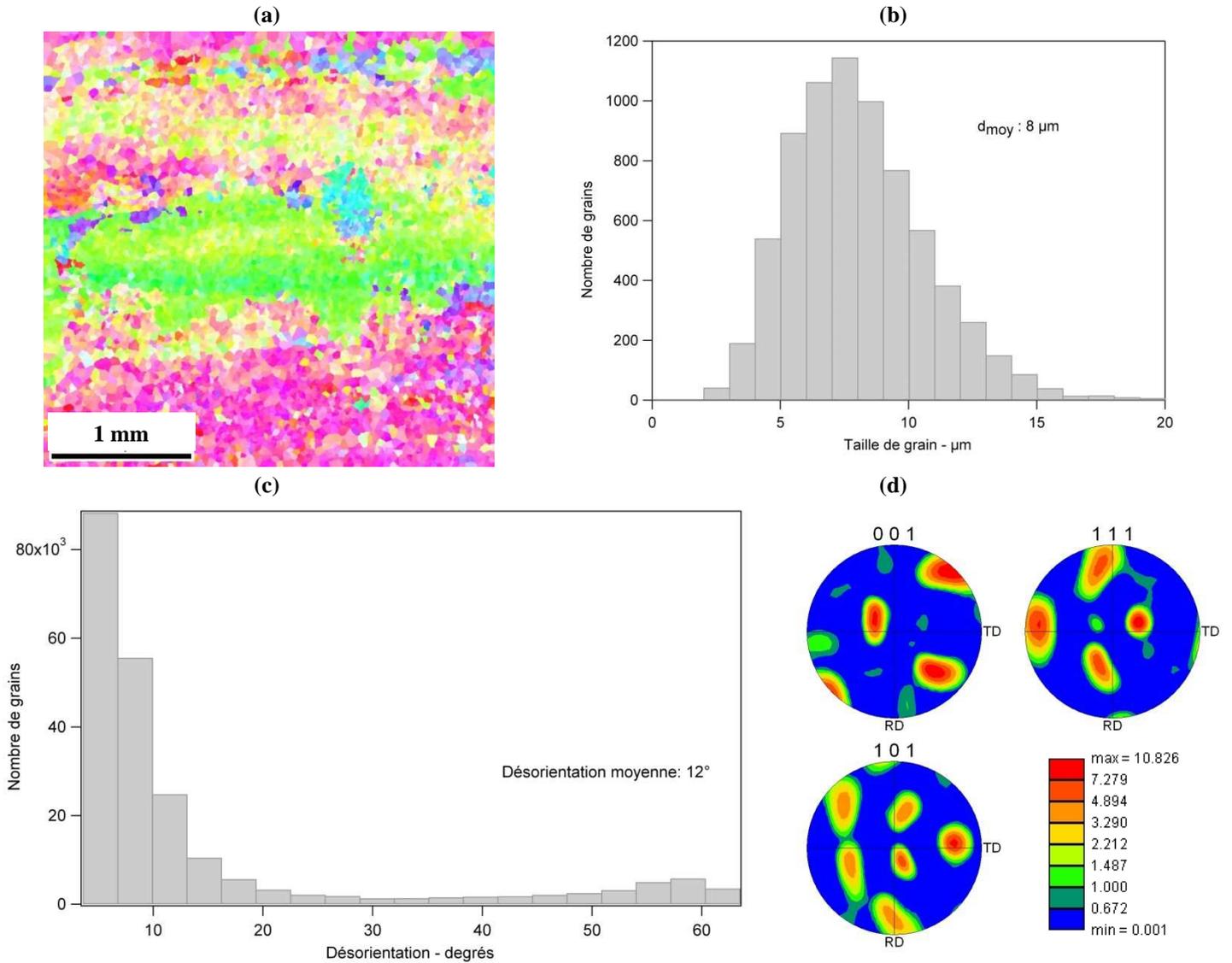


Figure 24 : Analyse EBSD sur échantillon E. (a) Cartographie et (b) répartition de taille de grain correspondante. (c) Histogramme représentant la désorientation des grains et (d) figures de pôles des plans {001} {111} et {101}.

Contrairement à la répartition des désorientations des grains de l'échantillon I, celle de l'échantillon E indique clairement que le matériau est hautement texturé. En effet l'histogramme présenté en Figure 24, indique que la désorientation moyenne est seulement de 12° et sa répartition présente un pic pour les faibles désorientations. Cette texture est le résultat de l'opération de laminage. Comme le confirment les figures de pôles des échantillons I et E, le recuit effectué sur l'échantillon I a eu pour effet d'estomper la forte texture présente initialement.

1.4 Compléments d'analyse

Dans un souci de lisibilité industrielle, certaines analyses et mesures ont également été réalisées sur des alliages largement utilisés dans l'industrie ; le 2024 et le 7022. L'alliage 2024 (Dural, Duralumin, AU4G) est l'alliage le plus utilisé dans la construction mécanique tous secteurs confondus. L'alliage 7022 est particulièrement apprécié des fabricants de moules de plasturgie en aluminium.

Des essais ont également été effectués sur des échantillons de céramique AlN fournis par la société Goodfellow. Le produit a été livré sous forme de plaquette de 1mm d'épaisseur.

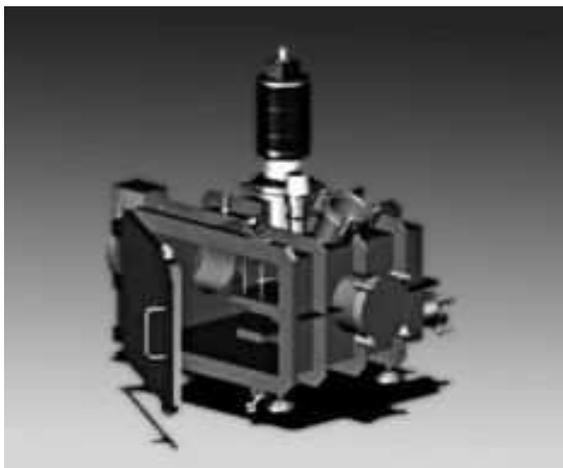
2 Conditions d'implantation ionique

2.1 Présentation du microimplanteur

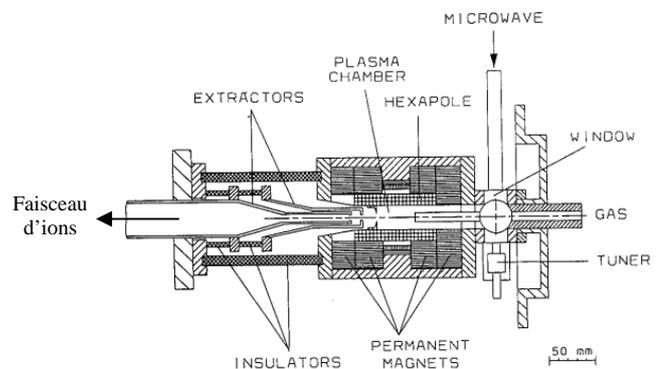
Toutes les implantations sans exceptions ont été réalisées grâce au microimplanteur développé par la société QUERTECH Ingénierie présenté en Figure 25 . Cette technologie a fait l'objet d'un dépôt de brevet [54]. Il s'est agi dans tous les cas d'implantation d'azote.

2.1.1 Particularités de la technologie Hardion+

La grande majorité des implantations réalisées par d'autres auteurs sont des implantations d'ions monochargés. C'est-à-dire que le faisceau incident est composé uniquement d'ions N^+ et irradient tous la surface de l'échantillon avec la même énergie. Ces implantations se traduisent donc par un profil d'implantation autour du libre parcours moyen R_p et s'étalant peu en profondeur. La technique utilisée pour pallier cet effet est de réaliser successivement des implantations à énergies différentes le profil obtenu était alors plus étendu [8, 11]. L'innovation du traitement Hardion+ réside dans le fait que le faisceau incident est constitué d'ions multichargés allant de N^+ à N^{4+} . On obtient donc un profil étendu en une seule implantation. Il est même possible d'obtenir un plateau de concentration suivi d'une chute de concentration. On comprend bien le gain de temps qui découle de cette innovation. De plus, le fait d'augmenter les états de charge permet de gagner en profondeur d'implantation. En effet un ion chargé 4^+ ira environ 4 fois plus loin qu'un ion monochargé.



(a)



(b)

Figure 25 : (a) Microimplanteur développé par QUERTECH Ingénierie. (b) Schéma d'une source R.C.E.[55]

2.1.2 Ionisation - Extraction

Pour obtenir un faisceau d'ions d'azote, il est nécessaire de casser la molécule N_2 et d'ioniser l'azote. Cette ionisation est réalisée grâce à une source d'ions. Dans le cas du microimplanteur utilisé, la source utilisée est une source R.C.E. (pour résonance cyclotronique électronique) schématisé en Figure 25. C'est l'utilisation de cette source qui permet d'obtenir plusieurs états de charge, mais aussi de s'affranchir de l'utilisation de sources à filaments (à durée de vie limitée), de produire un flux ionique (intensité) important (quelques mA contre quelques μA pour les implanteurs « traditionnels »), et enfin et surtout de limiter la taille du microimplanteur (dimensions source hauteur : 30 cm, diamètre : 15 cm, poids : 10 kg).

Le gaz, en l'occurrence l'azote, est injecté dans la chambre plasma. Une onde haute fréquence (HF) est envoyée dans la chambre et va fournir de l'énergie aux électrons. Ceci permet l'ionisation pas à pas des atomes et ions présents. Un confinement magnétique favorise l'augmentation des états de charge. D'un état neutre N_2 , on va donc obtenir des ions allant de N^+ jusqu'à N^{4+} .

Ces ions vont être extraits de la source par le biais d'une différence de potentiel (HT). La source étant portée à HT, les ions chargés positivement vont se diriger vers la pièce dont le potentiel est de 0V. On comprend bien que plus l'état de charge sera important, plus l'énergie d'implantation sera élevée.

2.1.3 Vide

Pour que le faisceau d'ions produit par ce dispositif atteigne le matériau cible, il est nécessaire qu'il ne rencontre aucun obstacle sur sa route. Les implantations sont donc réalisées sous vide secondaire. La valeur de ce vide pour les implantations présentées dans cette étude était en moyenne de 1.10^{-6} mbar.

2.2 Paramètres d'implantation retenus

Cette étude portant uniquement sur l'aspect matériau du procédé, nous nous sommes uniquement intéressés à l'influence de deux paramètres : la dose implantée et l'énergie d'implantation. Ces deux paramètres ont une influence directe sur le matériau puisque ce sont elles qui vont déterminer la quantité d'azote implantée et la profondeur d'implantation de l'azote dans le matériau. La puissance de l'onde haute fréquence ainsi que le débit de gaz sont des paramètres qui ont une influence directe sur la constitution du faisceau (états de charge, intensité, forme, ...) et donc indirecte sur le matériau. Ces paramètres sortent donc du cadre de cette étude.

2.2.1 Doses implantées

Les doses implantées ont été choisies à partir des simulations d'implantations réalisées par Denis BUSARDO (Quertech Ingénierie). La Figure 26 présente les profils de concentration en azote obtenus après implantation dans l'aluminium à des doses et des tensions d'extractions données. Les doses sélectionnées permettent d'obtenir des profils allant de concentration en azote très basses, à des profils correspondant aux profils de saturation présentés dans l'étude bibliographique, et donc ainsi d'étudier l'évolution des propriétés de l'aluminium à toutes les étapes de l'implantation. Généralement ces doses sont exprimées en ions/cm², cependant, dans un souci de confidentialité mais aussi de lisibilité industrielle, elles seront exprimées dans cette étude en sec/cm².

Ces deux expressions de doses implantées sont directement reliées par l'intensité du courant du faisceau d'ions. Cette intensité étant constante tout au long d'une implantation, ces deux doses sont directement proportionnelles.

Une nuance doit également être faite entre dose implantée et dose retenue. En effet, les doses implantées, qui correspondent aux doses « envoyées » vers la cible, évoluent de manière linéaire avec le temps d'implantation, ce qui n'est pas le cas des doses retenues qui correspondent à la quantité réelle de particules implantées dans le matériau. Cette différence est entre autre due à la rétrodiffusion de certains ions ainsi qu'aux phénomènes de saturation évoqués dans le Chapitre I. Nous ne considérerons dans notre cas que les doses implantées.

2.2.2 Tensions d'extraction

Au cours de cette étude, le microimplanteur a subi de multiples modifications, notamment destinées à pousser au maximum la tension d'extraction. En effet, nous avons déjà évoqué le fait que plus cette tension est élevée plus la profondeur de pénétration des ions sera importante, et la couche nitrurée d'autant plus épaisse. Nous avons donc travaillé avec des tensions d'extraction et par conséquent des énergies d'implantation différentes. De manière à conserver le caractère confidentiel des paramètres d'implantation, nous exprimerons ces énergies en Unités Energie, ou UE. Cette unité est donc directement proportionnelle à des keV. Pour donner un ordre de grandeur au lecteur, les énergies d'implantations utilisées sont dans le domaine de ce que l'on nomme les « basses » énergies d'irradiation, à savoir comprises entre 1 et 500 keV. Nous nous situons donc dans les plages d'énergies utilisées lors des différents travaux présentés dans le Chapitre I.

La tension d'extraction maximale au début de cette étude était de 35 UE. La plupart des implantations a donc été réalisée avec cette tension. Par la suite, une augmentation de ce paramètre à 46 UE nous a permis de déterminer son influence sur certaines modifications engendrées en surface par l'implantation. Enfin des implantations ont été réalisées à 10 UE dans le but de mettre en évidence une éventuelle accélération des phénomènes induits par l'implantation.

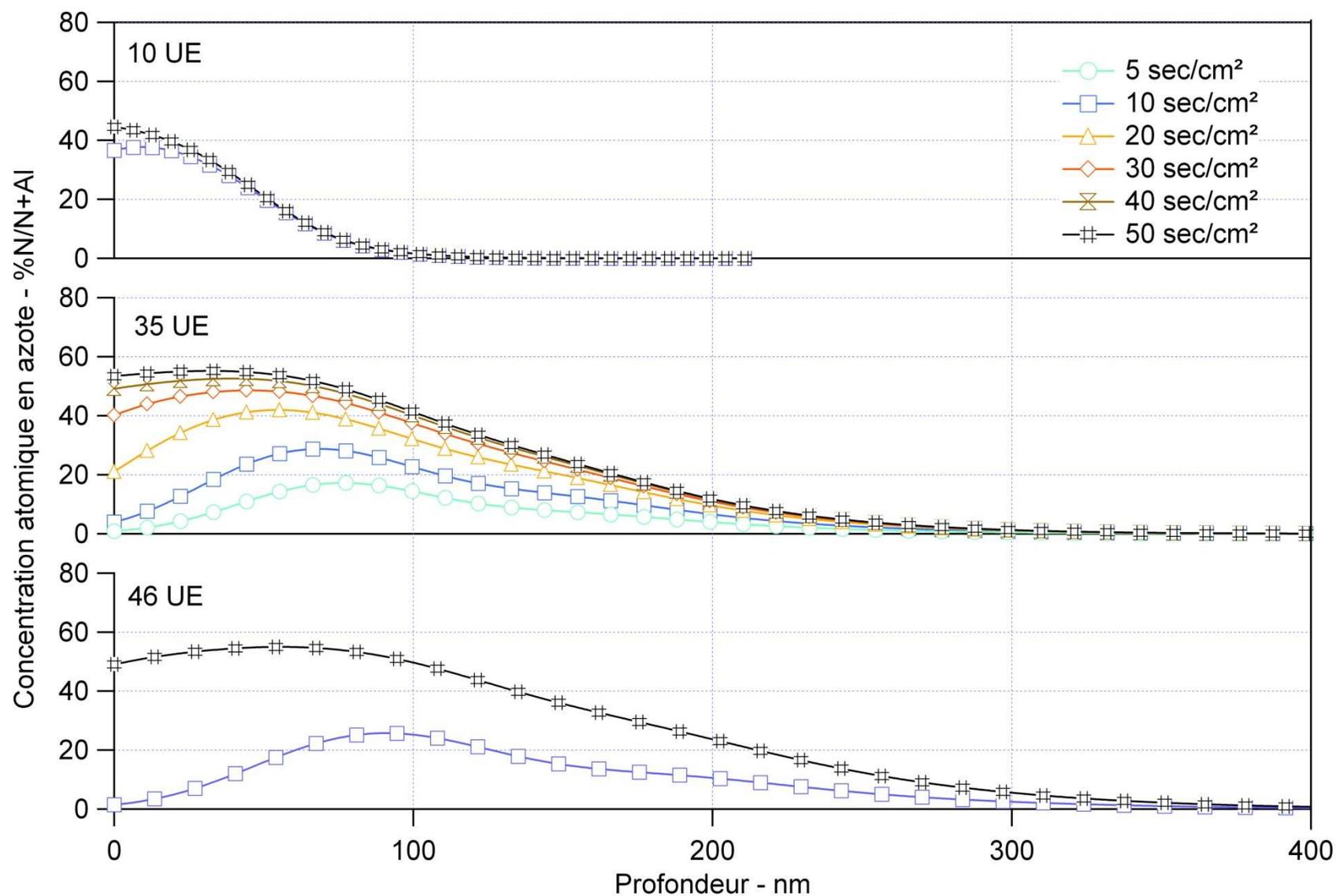


Figure 26 : Simulations des profils d'implantation d'azote dans l'aluminium, obtenus dans différentes configurations (dose et tension d'extraction)

Chapitre III

Caractérisation des surfaces implantées

***Chapitre III :** Dans ce premier chapitre expérimental seront étudiées les modifications de comportement engendrées par l'implantation sur l'aluminium face à l'usure et à la corrosion. Diverses expériences ont été menées qui penchent en faveur d'une amélioration des propriétés fonctionnelles de la surface de l'aluminium. Dans les deux cas, corrosion et usure, les modes d'endommagement des surfaces sont modifiés par l'implantation et ont été étudiés puis confrontés aux études structurales réalisées. Ces études consistent en une analyse topographique (MEB, AFM) de la surface ainsi qu'en une analyse de composition chimique (XPS) des structures de couches formées. Une brève étude de la tenue mécanique d'éprouvettes implantées sera également proposée.*

1 Etat de surface après implantation

L'étude bibliographique nous a appris que l'état de surface de l'aluminium pouvait être modifié suite à l'implantation d'azote. Avant toute autre analyse, il nous a paru judicieux d'effectuer une brève inspection des surfaces implantées. Nous nous sommes donc intéressés à l'aspect macroscopique et microscopique des échantillons implantés.

1.1 Aspect macroscopique - Coloration des surfaces

Les photographies présentées dans la Figure 27 ont été prises suite à différentes implantations. D'une manière générale, la surface des échantillons s'obscurcit avec l'augmentation de la dose implantée. La couleur passe alors d'un gris clair à un gris plus foncé, par la suite l'échantillon bleuit pour enfin prendre une couleur dorée pour les hautes doses. Ce changement de couleur peut trouver plusieurs explications. Il peut être dû aux modifications microscopiques d'état de surface dues à la pulvérisation, aux modifications microstructurales induites par l'implantation, ou enfin à la formation de nouveaux composés en surface (on notera que l'implantation de deux nuances différentes conduit à une coloration différente cf. Figure 27 (e) et (f)). Le caractère esthétique du traitement n'entrant pas dans le cadre de cette étude, nous n'avons pas recherché les origines précises de ce phénomène de coloration.

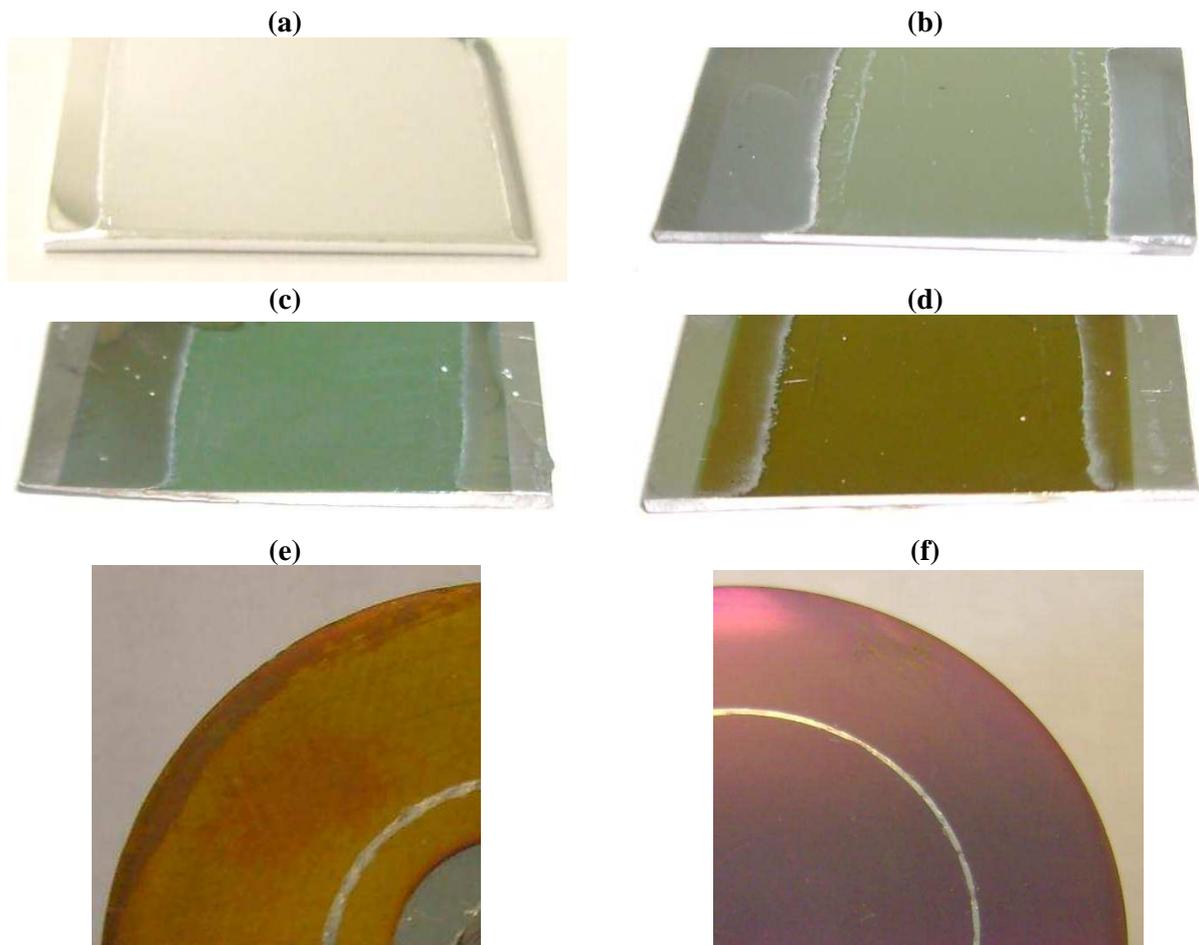


Figure 27 : Photographies d'échantillons implantés. Aluminium 1050 (a) non implanté, (b) implanté 10 sec/cm² à 35 UE, (c) implanté 20 sec/cm² à 35 UE, (d) implanté 40 sec/cm² à 35 UE. Echantillons utilisés pour les essais tribologiques (e) aluminium 1050 implanté 40 sec/cm² à 35 UE, (f) aluminium 2024 implanté dans les mêmes conditions.

1.2 Aspect microscopique

On sait que l'état de surface d'un matériau peut avoir une influence non négligeable sur ces propriétés, qui plus est de ces propriétés fonctionnelles de surface telles que la résistance à l'usure et à la corrosion. Nous avons donc étudié l'impact de l'implantation sur l'état de surface microscopique de l'aluminium. Toutes les observations réalisées en MEB ont été réalisées sur le dispositif ZEISS du laboratoire CRISMAT. Les acquisitions de topographie des surfaces ont été réalisées sur un AFM NanoScope du laboratoire CIMAP. Les mesures d'AFM réalisées dans cette étude ont été effectuées en mode « tapping ». Une pointe en Si_3N_4 dont l'extrémité est large de quelques atomes, est approchée de la surface de l'échantillon. Cette pointe est située à l'extrémité d'un bras de levier qui va osciller, venant ainsi au contact de la surface. L'échantillon se déplace sous la pointe en mouvement de manière à balayer la surface d'intérêt. Une mesure de déflexion du bras de levier est effectuée par réflexion d'un faisceau laser dirigé vers la pointe. On obtient ainsi une cartographie du relief de la surface étudiée [56]. Les échantillons I ont été préparés par PM avant implantation.

1.2.1 Mise en évidence du phénomène de pulvérisation

Dans un premier temps nous nous sommes intéressés à l'évolution de l'état de surface avec la dose implantée. Des échantillons I ont été implantés à 35 UE 10, 20 et 40 sec/cm^2 .

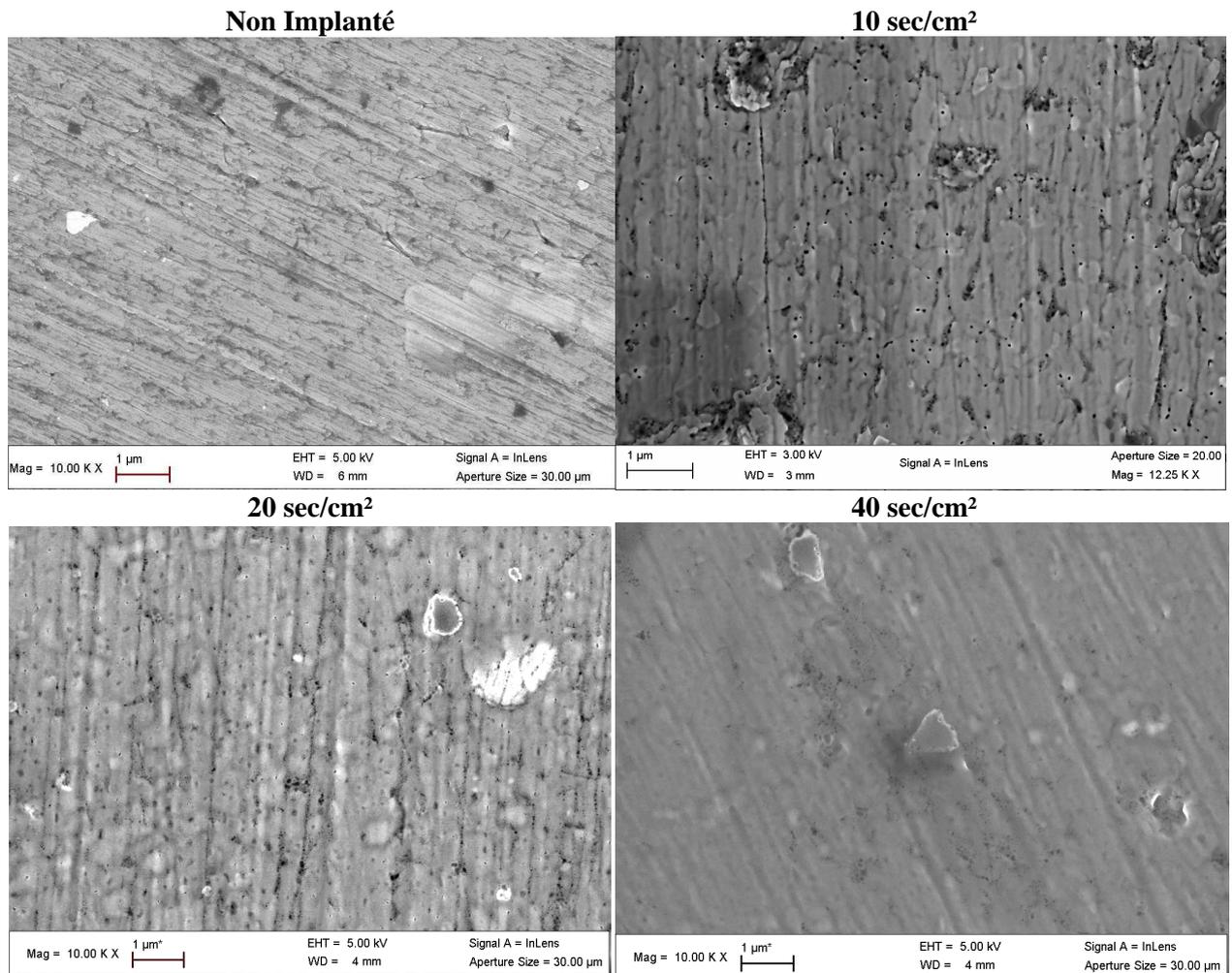


Figure 28 : Observations en microscopie électronique à balayage de la surface d'échantillons non implanté, implantés à 35 UE 10, 20 et 40 sec/cm^2

Les observations réalisées en MEB présentées en Figure 28 mettent en évidence le phénomène de pulvérisation évoquée dans l'étude bibliographique. Les stries dues à l'arrachement de matière par les abrasifs de polissage disparaissent progressivement avec l'augmentation de la dose. La surface est lissée par la pulvérisation.

1.2.2 Sensibilité de la surface aux variations d'énergie d'implantation

La pulvérisation d'atomes en surface a lieu lorsque l'ion incident n'a pas assez d'énergie pour être implanté dans le matériau cible. Une implantation réalisée à faible énergie doit donc théoriquement modifier de manière plus importante la surface d'un matériau qu'une implantation haute énergie. Nous avons souhaité connaître la sensibilité du matériau face à un changement de l'énergie d'implantation - dans la plage d'énergies utilisées par le procédé Hardion+ - et avons donc comparé les observations MEB de surfaces implantées avec des énergies d'implantation de 10, 35 et 46 UE présentées en Figure 29.

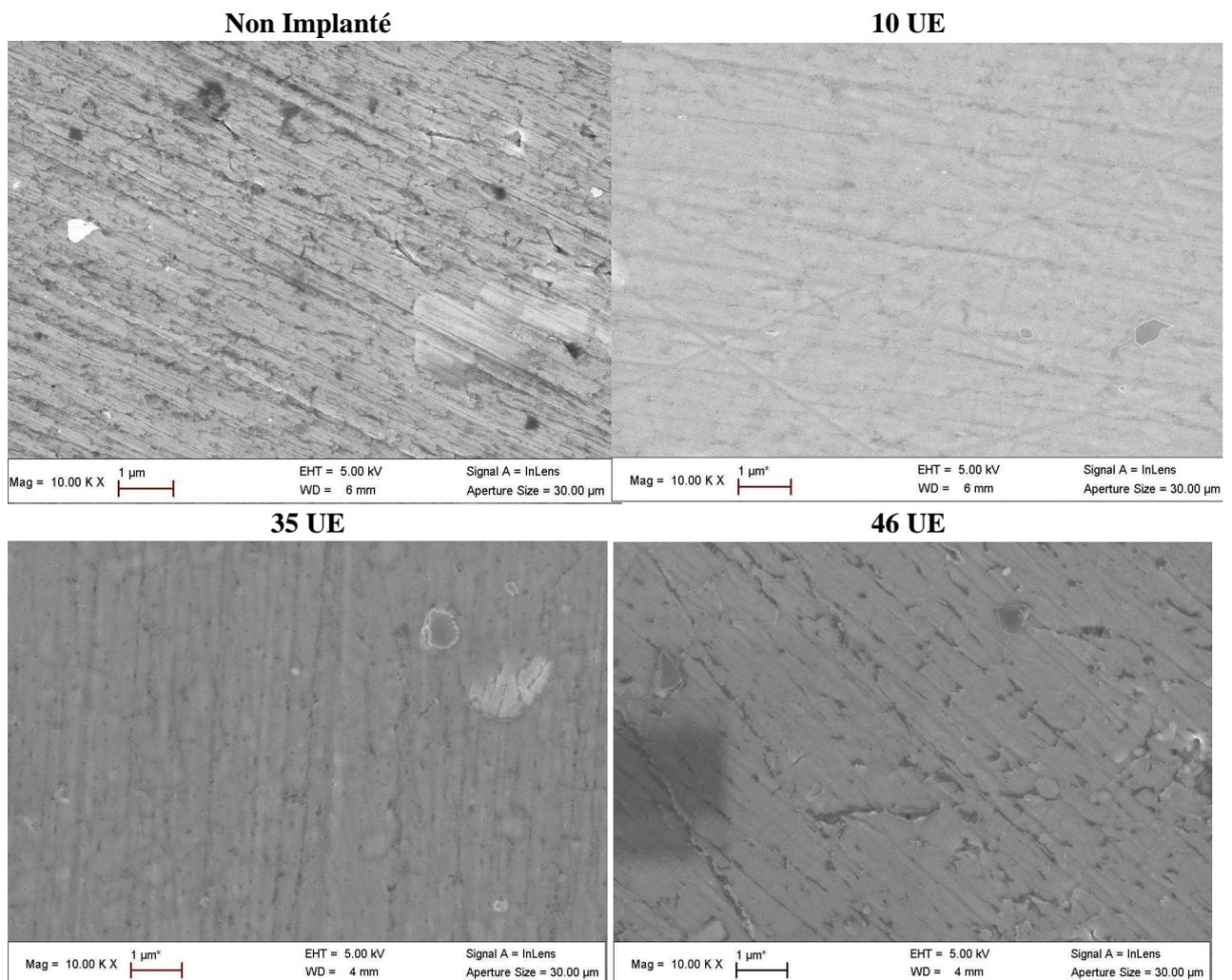


Figure 29 : Observations en microscopie électronique à balayage de la surface d'échantillons implantés à 10, 35 et 46 UE, 20 sec/cm²

La variation d'énergie d'implantation a eu un impact certain sur l'importance de la pulvérisation. Si l'implantation de 20 sec/cm² à 10 UE a permis d'effacer totalement les aspérités résultantes du polissage, celle à 46 UE a uniquement eu pour effet d'aplanir la surface sans que les stries aient disparues.

Des analyses en AFM présentées en Figure 30 ont été effectuées dans le but de conforter ces observations.

Les observations MEB n'avaient révélé que le lissage de la surface, se traduisant par une atténuation des stries dues à l'arrachement de matière lors du polissage. Ces analyses AFM mettent en évidence la présence d'un deuxième phénomène dû à la pulvérisation. On observe après implantation, en particulier à 10 UE, l'apparition d'une ondulation de la ligne moyenne du relief (définie en Figure 31), inexistante sur le matériau vierge, illustrée en Figure 32.

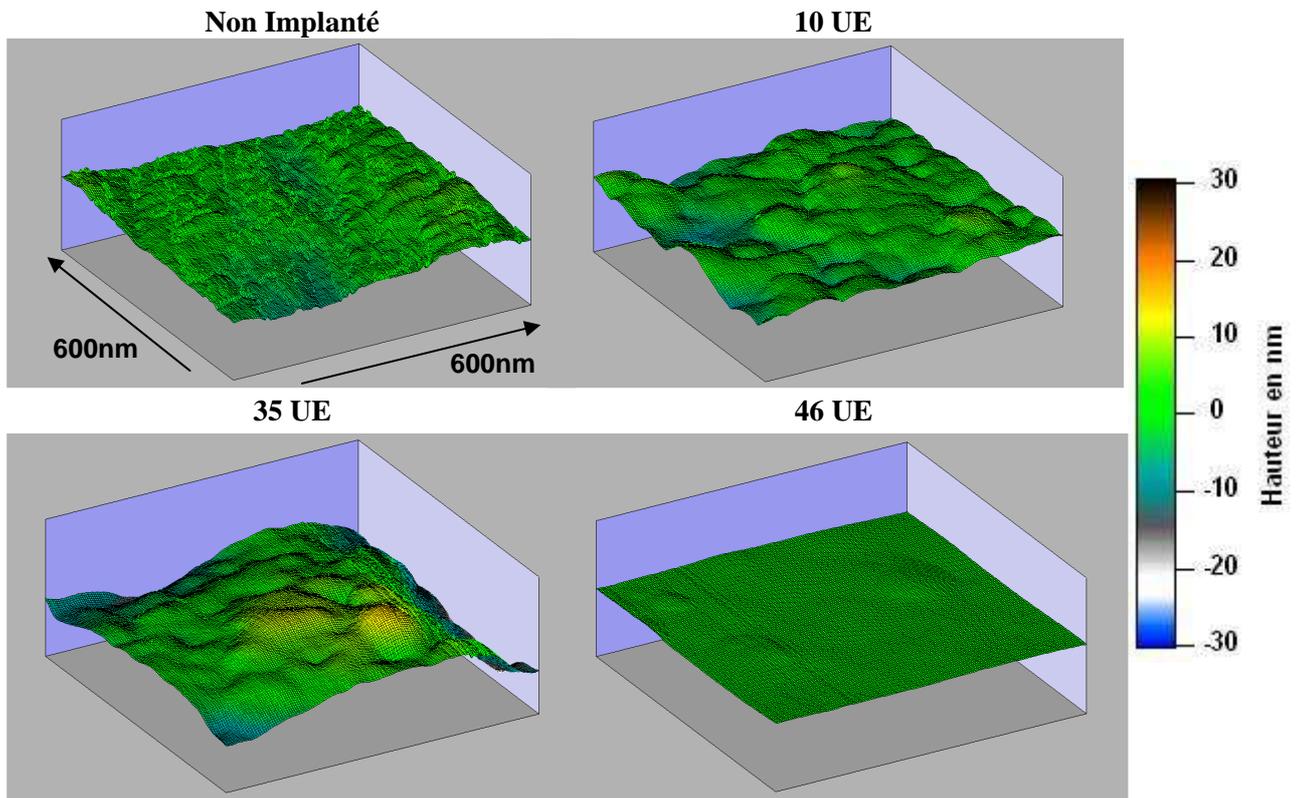


Figure 30 : Images AFM de la surface des échantillons non implantés, implantés à 10, 35 et 46 UE, 20 sec/cm².

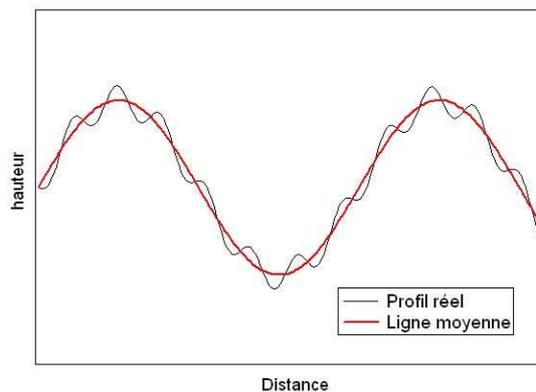


Figure 31 : Schématisation de la ligne moyenne d'un relief

A 10 UE, la pulvérisation est telle que les stries disparaissent et que des sortes de « cratères » se forment provoquant ainsi une ondulation forte de la ligne moyenne. Les deux phénomènes sont encore visibles pour une implantation à 35 UE. En revanche, à 46 UE, seule la disparition des stries est observable. La pulvérisation est alors trop faible pour affecter la ligne moyenne.

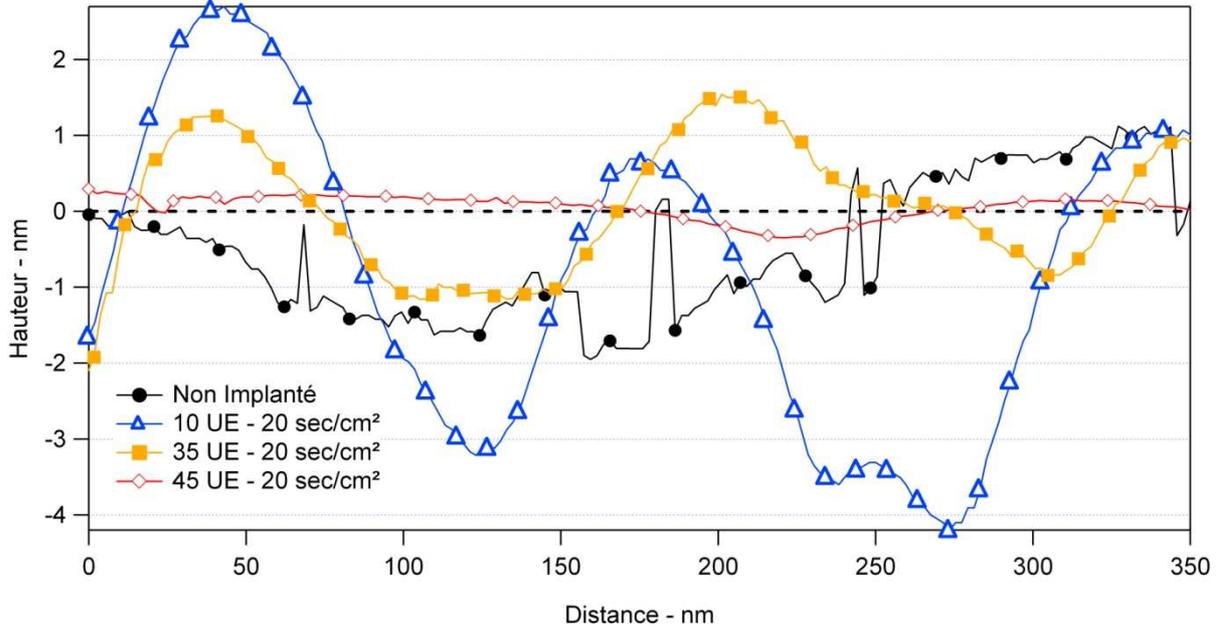


Figure 32 : Profils AFM des échantillons implantés 20 sec/cm² à 10, 35, 46 UE et non implanté

1.3 Synthèse de l'état de surface après implantation

Conformément à ce qui a été dit dans l'étude bibliographique, l'implantation a un effet non négligeable sur l'état de surface de l'aluminium. La pulvérisation de la surface a été mise en évidence, et nous avons démontré qu'elle était sensible aux variations d'énergie d'implantation et de dose implantée, dans nos plages d'utilisation du microimplanteur. Elle est d'autant plus importante que l'énergie d'implantation est faible. Elle peut parfois être assez importante pour effacer totalement le relief initial de l'échantillon et donc jouer un rôle certain dans le comportement de l'aluminium face à des sollicitations de surface, en particulier face à la corrosion ou l'usure. Nous reviendrons sur ce point lors de la discussion concernant les mécanismes de renforcement de l'aluminium mis en jeu après implantation.

Les analyses AFM ont de plus permis de démontrer l'apparition d'un phénomène d'ondulation de la ligne moyenne du relief. Ce phénomène, à notre connaissance, jamais mentionné dans la littérature, est particulièrement visible pour les faibles énergies d'implantation et semble être de second ordre par rapport au premier phénomène de lissage. En effet, tous les échantillons observés sont concernés par le lissage, contrairement à l'ondulation qui n'est visible que sur certains échantillons implantés.

Enfin, contrairement à Leblond *et al.* [8] dans le cas d'une implantation ionique et à Manova *et al.* [35] dans le cas d'une nitruration PIII, aucune différence de topographie entre les différents grains n'a été constatée.

2 Résistance à l'usure des surfaces implantées

On estime entre 10 et 30%, la part d'énergie produite mondialement consommée par frottement [57]. Avec la résistance à la corrosion, la résistance à l'usure constitue donc un des objectifs primordiaux des traitements de surface. Les résultats présentés dans l'étude bibliographique tendent tous à attribuer à l'implantation ionique des vertus anti-usure. Nous avons donc étudié le comportement de l'aluminium nitruré par implantation face à l'usure grâce à des tests tribologiques classiques.

2.1 Présentation du dispositif d'essais

Tous les essais tribologiques ont été réalisés sur un tribomètre rotatif CSM Instruments. Les tests ont été réalisés dans les locaux de la société CSM Instruments (Neuchâtel, Suisse). L'essai le plus classique en tribologie est l'essai dit « ball-on-disk » qui consiste à faire se déplacer l'échantillon testé sous une bille (en acier 100C6 le plus souvent), par l'intermédiaire de laquelle est exercée une force normale. Le coefficient de frottement μ est alors déterminé en calculant le rapport de l'effort tangentiel F_t , exercé par la résistance au frottement du couple bille-échantillon, sur l'effort normal appliqué. (cf. Figure 33).

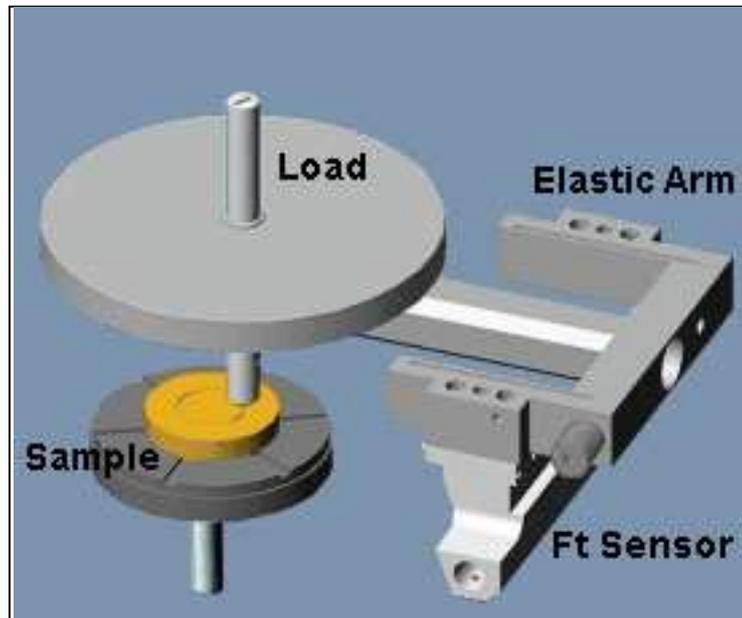


Figure 33 : Schéma du dispositif d'essai ball-on-disk [58].

Les essais de type ont été réalisés dans les conditions décrites sur le Tableau 5:

Force appliquée en N	Diamètre bille en mm	Matériau bille	Vitesse de frottement en mm/s
0.25	6	Acier 100C6	10

Tableau 5 : Conditions expérimentales des essais ball-on-disk

La pression maximale de contact entre la bille et l'échantillon P_{max} est déterminée selon la théorie du contact sphère/plan de Hertz. On a (3) :

$$P_{max} = \frac{3F}{2\pi r_c^2} \quad (3)$$

Où F est la force appliquée

r_c est le rayon de contact entre la bille et le plan avec (4) :

$$r_c = \left(\frac{3Fr_b}{4E^*} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (4)$$

Où r_b est le rayon de la sphère

E^* est le module équivalent des deux matériaux en contact et s'exprime par la relation (5) :

$$\frac{1}{E^*} = \frac{1 - \nu_1^2}{E_1} + \frac{1 - \nu_2^2}{E_2} \quad (5)$$

Où E_1 et E_2 sont les modules élastiques du matériau 1 et 2

ν_1 et ν_2 sont les coefficients de Poisson du matériau 1 et 2

Dans le cas du couple 1050/100C6, avec $E_{Al} = 70\,000$ MPa et $E_{100C6} = 206\,000$ MPa, $\nu_{Al} = 0.33$ et $\nu_{100C6} = 0.3$, on a $P_{max} = 240$ MPa. Cette valeur est très largement supérieure à la limite élastique du matériau I qui est de 18 MPa.

2.2 Influence de la dose implantée

De manière à cibler les paramètres permettant d'obtenir le meilleur comportement face à l'usure, des implantations à des doses différentes ont été effectuées sur les échantillons 1050 I préparés par PM.

2.2.1 Essais préliminaires

Un échantillon vierge et 3 échantillons implantés à 10, 30 et 40 sec/cm² à 35 UE ont été testés sur le tribomètre. Un échantillon d'AIN synthétisé a également subi le test ball-on-disk. L'évolution du coefficient de frottement des différents couples testés au cours de l'essai est présentée en Figure 34.

Le coefficient de frottement de l'échantillon vierge prend sa valeur maximale au début de l'essai. Le signal est très irrégulier et la valeur de μ chute progressivement au cours de l'essai pour atteindre une valeur minimale de 1. Les résultats des essais réalisés sur les échantillons ayant reçu une dose de 10 et 30 sec/cm² sont représentés dans l'encart en haut à droite. Aucune différence significative n'est à signaler entre ces échantillons et l'échantillon non implanté. L'échantillon implanté 40 sec/cm² présente un comportement face au frottement radicalement différent de celui des autres échantillons. Le signal est très régulier voire périodique. La valeur de μ , contrairement aux autres essais, croît de 0,25 à 0,3. Ce comportement est très proche de celui de l'AIN synthétisé comme on peut le voir sur le graphique.

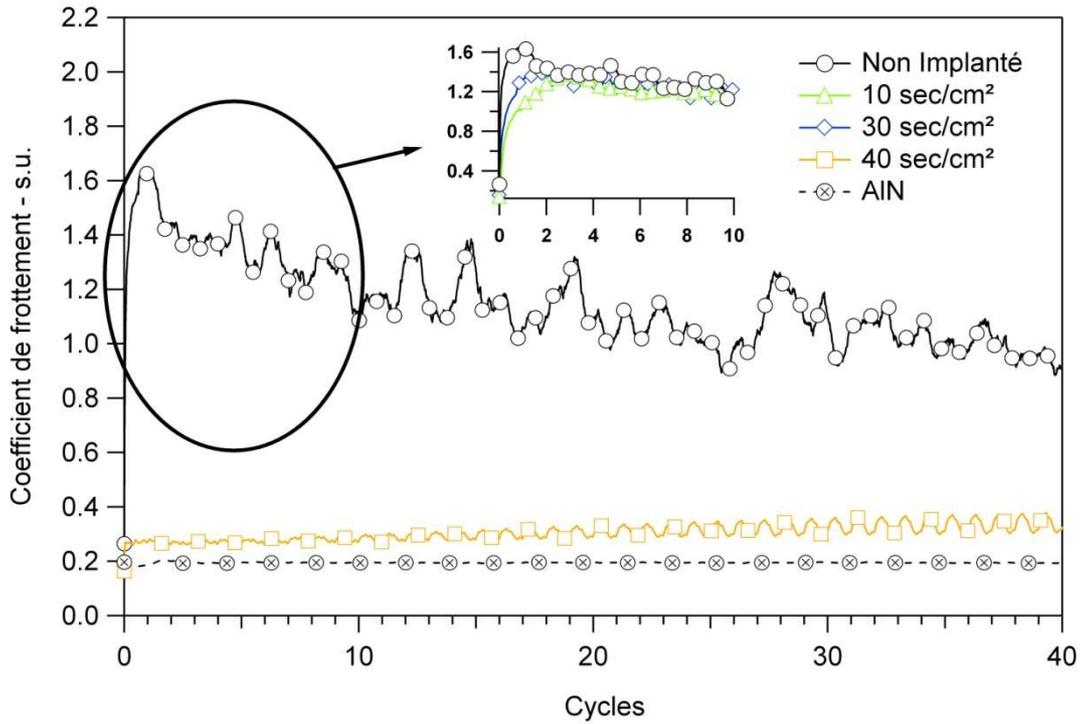


Figure 34 : Evolution du coefficient de frottement du couple 100C6/1050 non implanté, du couple 100C6/1050 implanté à 10, 30 et 40 sec/cm² à 35 UE, et du couple 100C6/AIN.

Une fois l'essai terminé, on est venu mesurer, à l'aide d'un profilomètre, l'aire de la trace laissée par la bille (schéma en Figure 35). Cette aire est intégrée sur tout le cercle décrit par la trace d'usure, ramenée à la distance totale parcourue par la bille sur l'échantillon et à l'effort appliqué. On détermine ainsi le taux d'usure en mm³/N/m. Les valeurs de ces taux d'usure pour les différents échantillons sont reportées dans le Tableau 6.

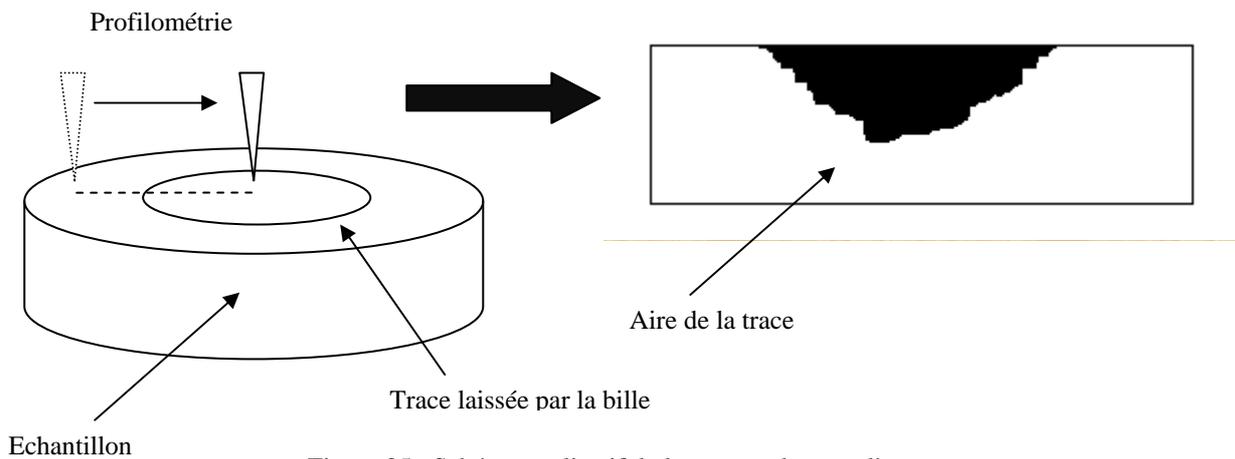


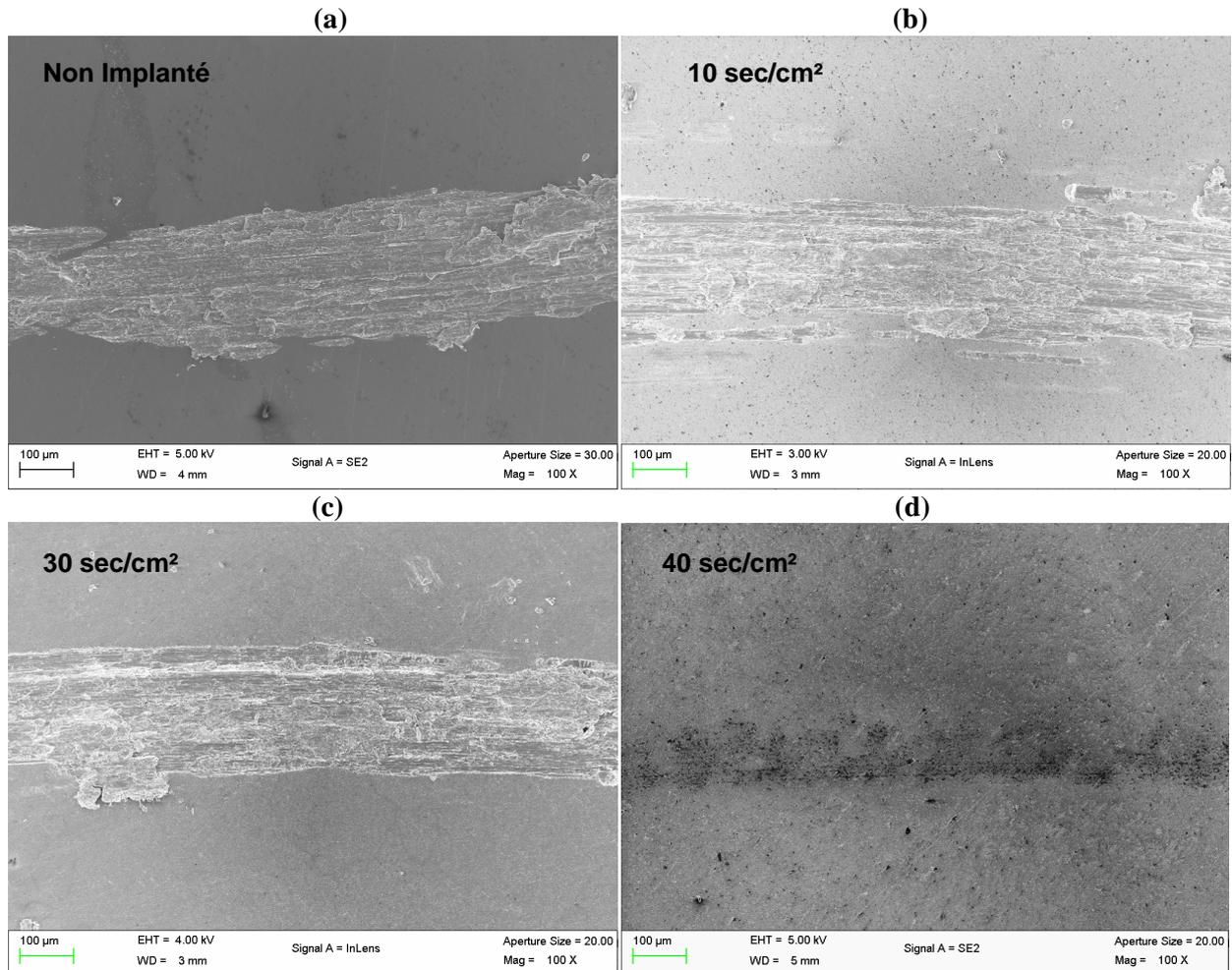
Figure 35 : Schéma explicatif de la mesure du taux d'usure

Dose implantée en sec/cm ²	0	10	30	40
Taux d'usure en mm ³ /N/m	0.03478	0.0873	0.09739	0

Tableau 6 : Taux d'usure mesurés après essai

Compte tenu du très faible coefficient de frottement de l'échantillon implanté 40 sec/cm², l'usure était indétectable après l'essai. On notera que malgré un comportement identique de μ au long de l'essai, le taux d'usure est plus élevé pour les échantillons implantés 10 et 30 sec/cm² que pour l'échantillon vierge. Des observations en MEB des traces, présentées en Figures 36, sont venues conforter ces mesures.

Conformément à ce qui a été mesuré, la trace sur l'échantillon implanté 40 sec/cm² (cf. figure (d)) est quasi invisible, aucune ou très peu d'usure a eu lieu pendant l'essai. Les trois autres clichés (figures (a), (b), (c)) mettent en évidence une usure abrasive ainsi qu'une déformation plastique de l'échantillon par la bille. Aucune différence de morphologie d'usure n'est à signaler entre ces trois clichés.



Figures 36: Clichés MEB des empreintes formées suite à l'essai ball-on-disk sur les échantillons (a) non implanté, implantés (b) 10, (c) 30 et (d) 40 sec/cm² à 35 UE.

2.2.2 Essais prolongés

Ces essais préliminaires nous ont permis de déterminer que seule la dose de 40 sec/cm² permettait d'obtenir une amélioration conséquente. Cependant la durée des essais présentés ne permet pas de connaître la durée de vie de la couche face à ce test. Le même essai a donc été reproduit sur un échantillon vierge et l'échantillon implanté 40 sec/cm², mais cette fois sur une durée beaucoup plus importante. Les résultats de ces essais sont représentés dans en Figure 37.

On met bien en évidence grâce à cet essai la détérioration progressive du matériau implanté. Comme pour l'essai préliminaire, le coefficient de frottement de l'échantillon implanté 40 sec/cm² a une

valeur très faible proche du coefficient de frottement de l'AlN, puis augmente progressivement jusqu'à un peu plus de 200 cycles. Suit un changement brutal de comportement, μ passe alors de 0,65 à 1,15 pour retrouver un comportement proche de celui de l'échantillon vierge. Cette transition brusque correspond très certainement à la rupture définitive de la couche nitrurée.

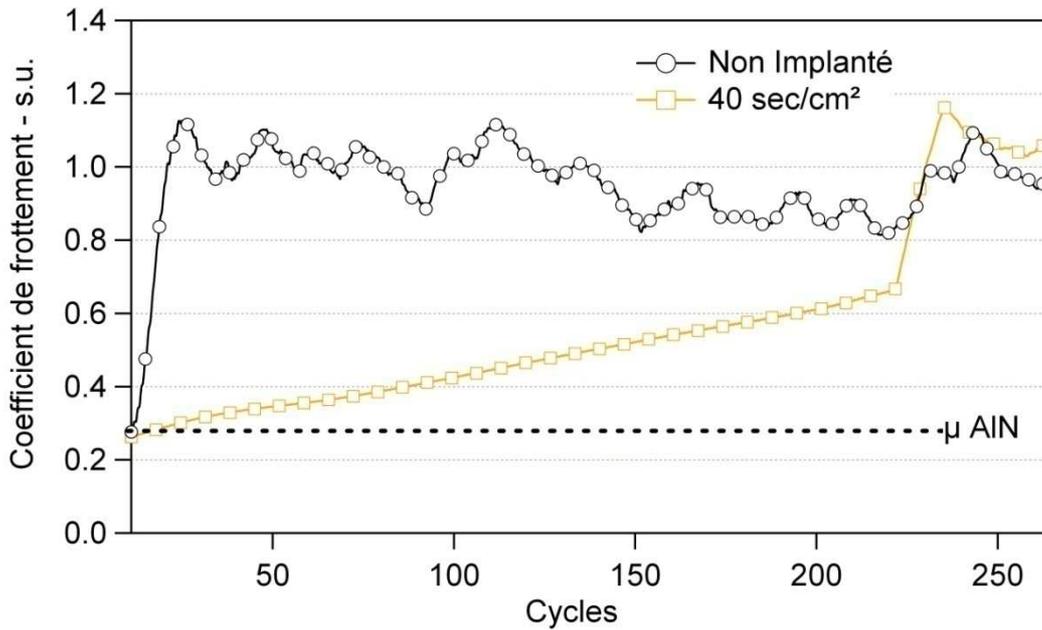


Figure 37 : Evolution du coefficient de frottement du couple 100C6/1050 non implanté, du couple 100C6/1050 implanté à 40 sec/cm² à 35 UE et du couple 100C6/AlN.

Des essais du même type ont été effectués sur des échantillons implantés à des doses encore plus élevées : 50 et 60 sec/cm². Les résultats présentés en Figure 38 ne sont pas à la hauteur de ceux obtenus après implantation de 40 sec/cm². La durée de vie de la couche protectrice est en effet bien plus courte.

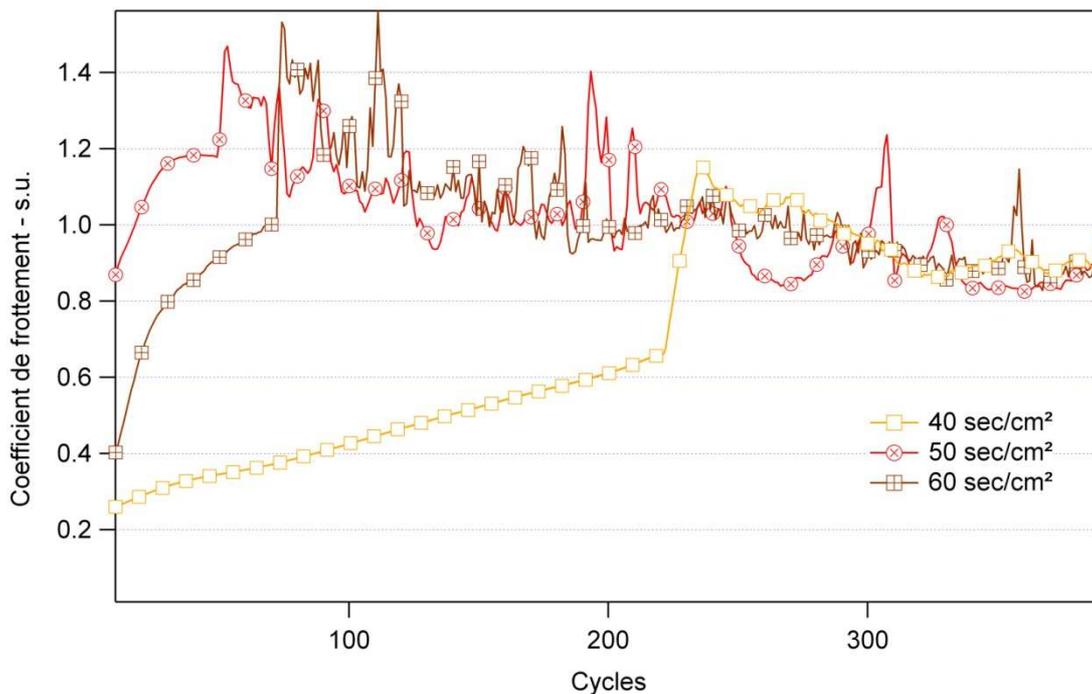


Figure 38 : Evolution du coefficient de frottement du couple 100C6/1050 implanté à 40, 50 et 60 sec/cm² à 35 UE.

2.2.3 Régimes d'usure

Nous nous sommes intéressés à l'allure du signal brut en distinguant trois étapes de l'essai. L'étape 1, située entre 25 et 50 cycles, correspond aux premiers cycles après stabilisation du signal. L'étape 2, située entre 175 et 200 cycles, correspond à l'étape précédant la rupture de la couche implantée. Enfin l'étape 3, située entre 240 et 265 cycles, correspond aux premiers cycles qui succèdent la rupture de la couche. Les signaux sont représentés en Figure 39.

C'est lors de l'étape 1 que la différence de signal est la plus flagrante entre échantillon vierge et implanté 40 sec/cm^2 . Le signal de l'échantillon vierge est très perturbé et son amplitude élevée. En revanche, celui de l'échantillon implanté est parfaitement périodique, de faible amplitude et de valeur moyenne croissante. Grâce aux essais préliminaires interrompus à 50 cycles, on sait qu'à la fin de la période 1, l'usure de l'échantillon implanté est quasi nulle alors que celle de l'échantillon vierge est déjà très avancée. Le caractère perturbé du signal de l'échantillon vierge est révélateur d'une surface perturbée, en l'occurrence perturbée par une usure sévère. La parfaite périodicité et la faible amplitude du signal de l'échantillon implanté 40 sec/cm^2 sont donc révélateurs de l'absence quasi-totale d'usure.

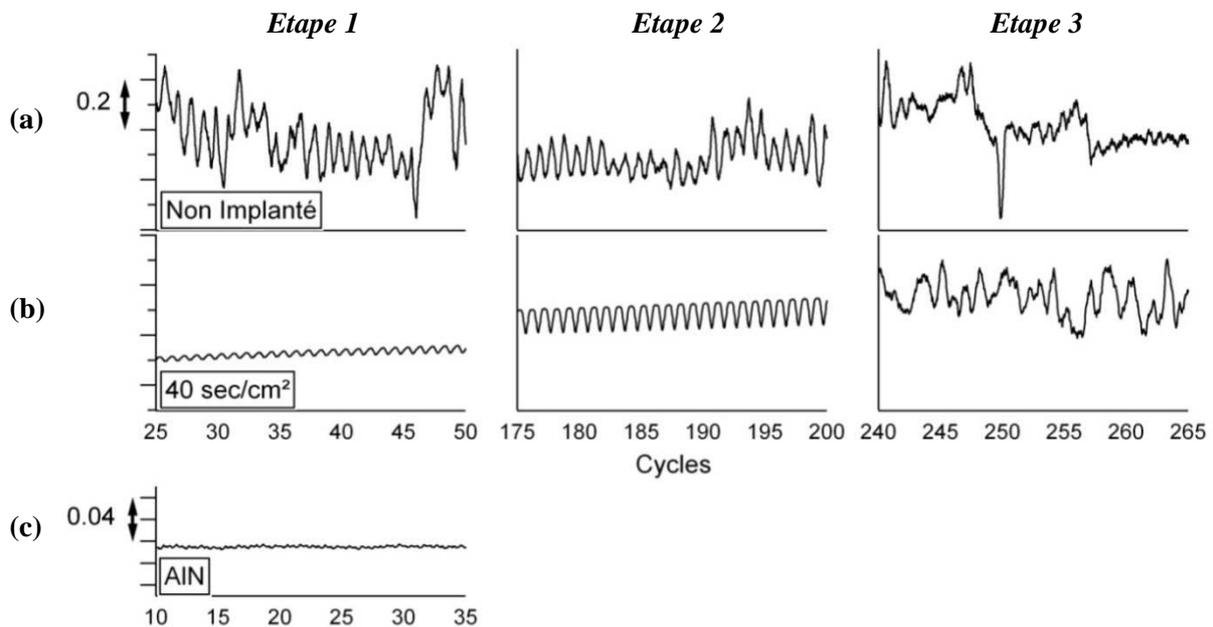


Figure 39 : Signaux bruts des essais ball-on-disk sur échantillons (a) non implanté et (b) implanté 40 sec/cm^2 à 35 UE pendant les étapes 1, 2 et 3. (c) Signal brut pour l'essai sur l'AIN synthétisé de 10 à 35 cycles.

Partant de cette hypothèse, on peut affirmer que l'échantillon vierge voit son taux d'usure diminuer au cours de l'essai. En effet, de l'étape 1 à l'étape 3, le signal est de plus en plus périodique, et μ , ainsi que l'amplitude du signal décroissent. Ce n'est pas le cas pour l'échantillon implanté. Son coefficient de frottement augmente tout au long de l'essai. Bien que le signal reste périodique lors de l'étape 2, μ et l'amplitude du signal augmentent. L'essai n'ayant pas été interrompu à cet instant, on ne peut pas établir si une usure de la couche a déjà débuté, on constate simplement que l'effet bénéfique de l'implantation s'estompe. Enfin lors de l'étape 3, μ et l'amplitude du signal sont similaires à ceux de l'échantillon vierge à l'étape 1. La périodicité du signal est cependant moins nette. Il semble que cette étape corresponde à l'usure de l'aluminium après rupture de la couche.

Nous avons observé les traces d'usure des deux échantillons après les tests d'usure prolongés. Les traces sont logiquement plus larges que les traces observées précédemment. Si le cœur des deux traces est identique, il n'en est rien des extrémités de ces traces. Comme on peut le voir sur la Figure 40, la transition entre la trace d'usure et le reste de l'échantillon est parfaitement nette dans le cas de l'échantillon vierge. La trace progresse en usant de manière régulière la surface de l'échantillon. Au contraire, la progression de l'usure de l'échantillon implanté passe d'abord par une phase de rupture de la couche implantée, comme on peut le voir sur la Figure 41. Cette hypothèse est en accord avec les observations de Zum Gahr [59] qui a démontré que pour les céramiques de grande dureté, l'usure abrasive des matériaux n'est pas constante mais présente un mode d'endommagement par fracturation. Il est par ailleurs très probable que les fragments de couche nitrurée agissent ensuite comme des abrasifs dans le processus d'usure de l'aluminium. Ceci permettrait d'expliquer qu'à l'étape 3, la périodicité du signal soit plus perturbée que lors de l'étape 1 pour l'échantillon vierge.

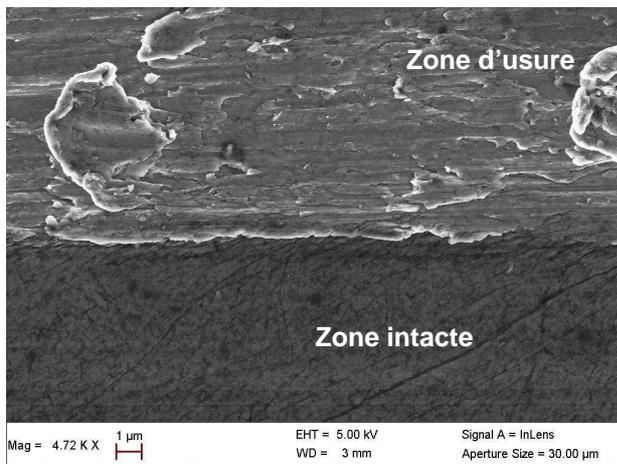


Figure 40 : Interface zone d'usure/zone intacte de l'échantillon vierge

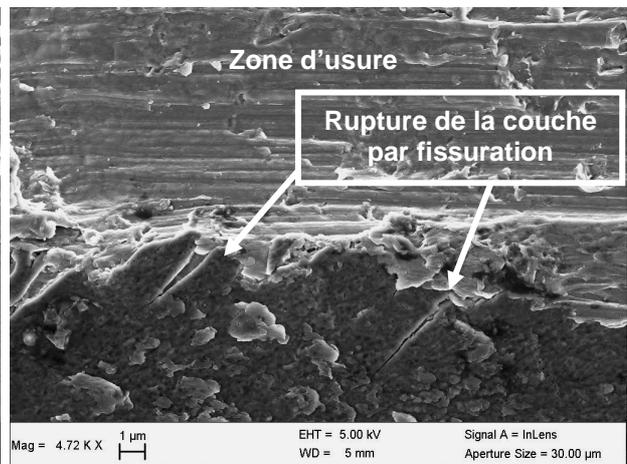


Figure 41 : Interface zone d'usure/zone intacte de l'échantillon implanté 40 sec/cm²

Effectivement une observation plus minutieuse du même échantillon implanté révèle la présence de débris comme on peut le voir Figure 42. Une analyse EDS (Technique détaillée en Annexe 7) a été réalisée sur cette zone où se créent les débris. Elle révèle que ces débris sont riches en azote (cf. Figure 43). Après rupture de la couche implantée, le matériau est donc endommagé par une usure à trois corps due à la présence de débris riches en azote, probablement contenant des nitrures.

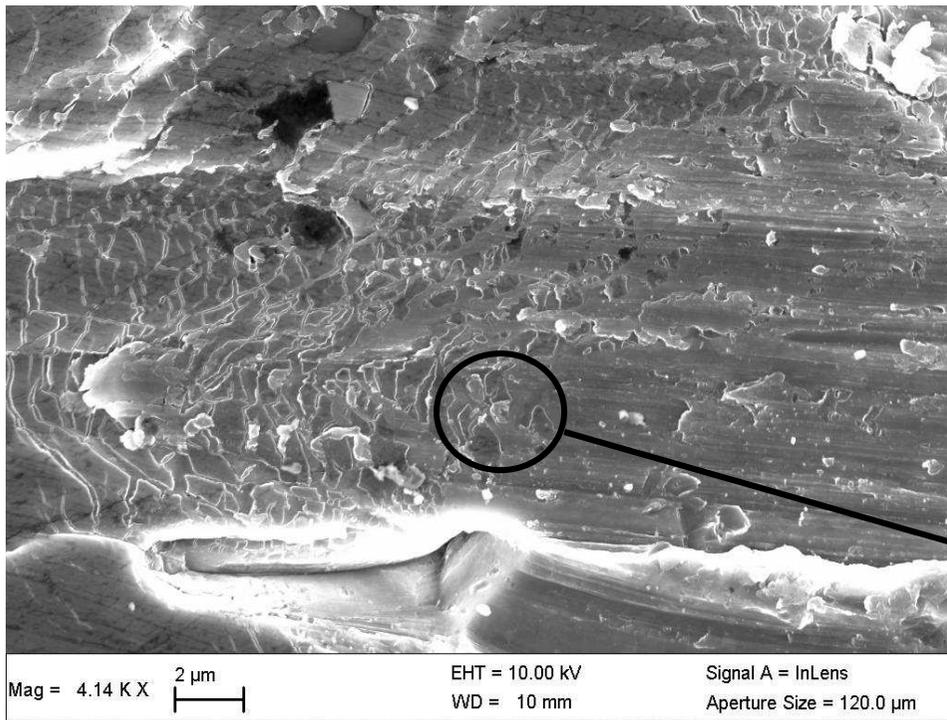
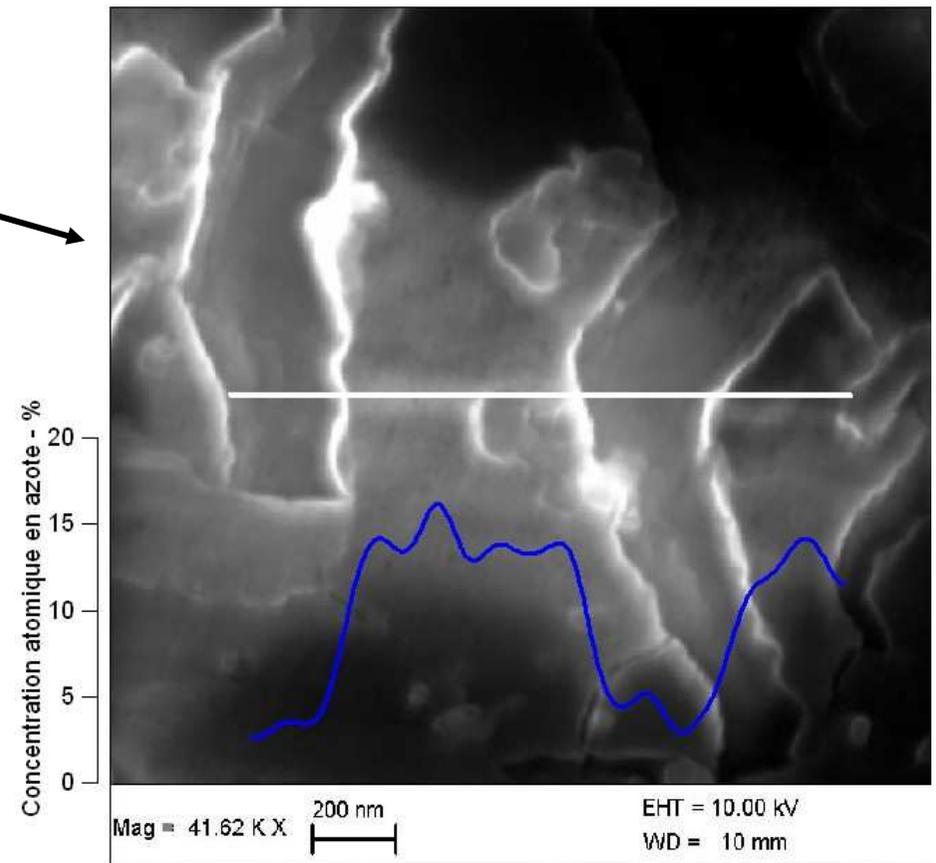


Figure 42 : Création de débris au passage de la bille

Figure 43 : Analyse EDS, profil de concentration en azote passant sur des débris



2.3 Influence d'une baisse d'énergie d'implantation

Comme nous l'avons vu dans le premier chapitre, une baisse de la tension d'extraction se traduit par un profil d'implantation moins large. De ce fait, on atteint plus rapidement des concentrations élevées en surface à faible énergie. La formation de la couche protectrice à faible énergie devrait donc être, certes moins épaisse, mais formée plus rapidement qu'à haute énergie. Ceci devrait concrètement se traduire par une baisse de la dose critique permettant une amélioration en frottement.

Des essais ont donc été réalisés sur des échantillons implantés à 10 et 40 sec/cm² à 10 UE. Les résultats sont présentés en Figure 44. Conformément à nos attentes, un traitement de 10 sec/cm² a suffi à former une couche protectrice. On obtient un coefficient de frottement de 0,2 sur une dizaine de cycles. Comme pour l'échantillon implanté 40 sec/cm² à 35 UE, on observe un changement brutal de comportement dû à la rupture de la couche à 25 cycles. La durée de vie de cette couche est cependant moindre que dans le cas de l'implantation à 35 UE. L'augmentation de la dose à 40 sec/cm² a pour effet de réduire la durée de vie de la couche. Le comportement obtenu est identique à ceci prêt que la couche est rompue à 10 cycles.

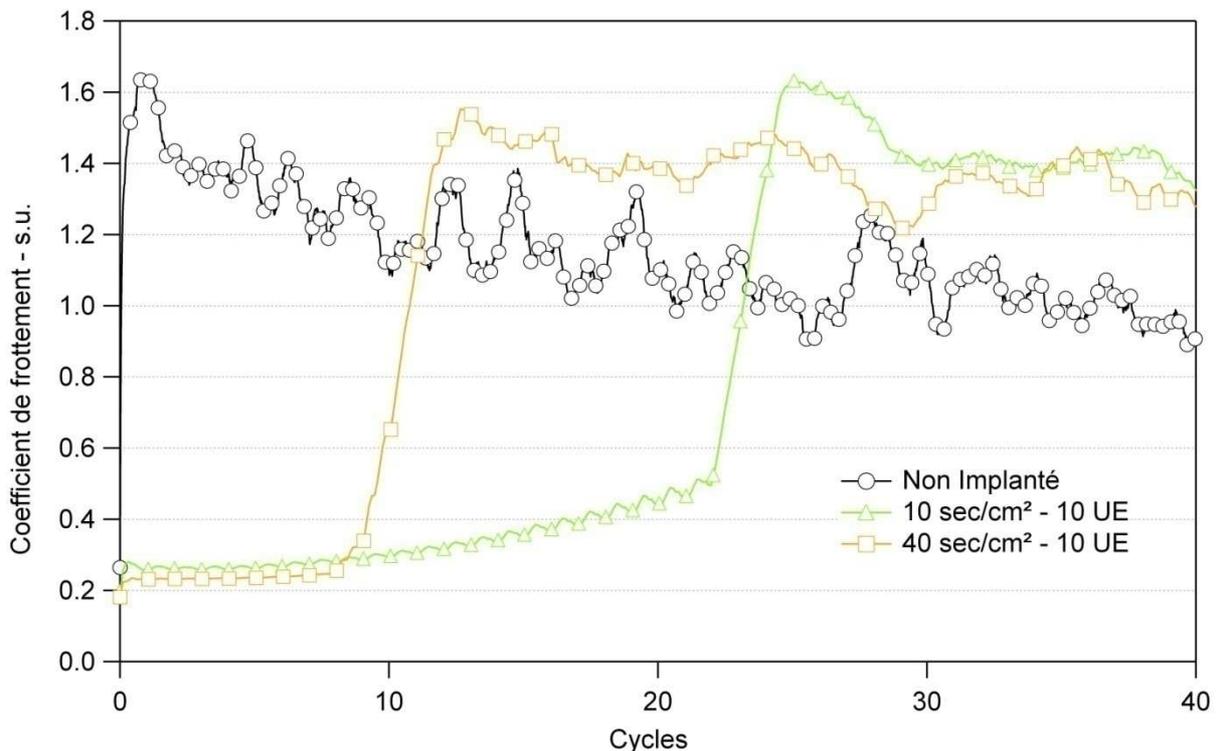


Figure 44 : Evolution du coefficient de frottement du couple 100C6/1050 non implanté et du couple 100C6/1050 implanté à 10 et 40 sec/cm² à 10 UE.

2.4 Essais sur l'alliage 2024

Les essais préliminaires présentés en 2.2 ont été reproduits sur des échantillons 2024 (cf. Figure 45). Aucune évolution du comportement en frottement par rapport à l'échantillon vierge n'est à signaler jusqu'à 40 sec/cm². A partir de 50 sec/cm², on commence à observer une légère modification de comportement qui se traduit de la même façon que sur les échantillons 1050. On observe, sur une dizaine de cycles, une baisse du coefficient de frottement significative ; de 0,8 en moyenne pour l'échantillon vierge à 0,35. Un traitement prolongé à 60 sec/cm² permet cette fois

d'obtenir un coefficient de frottement de 0,2 sur une vingtaine de cycles. S'en suit une remontée progressive de μ jusqu'à la rupture de la couche qui apparaît à 410 cycles.

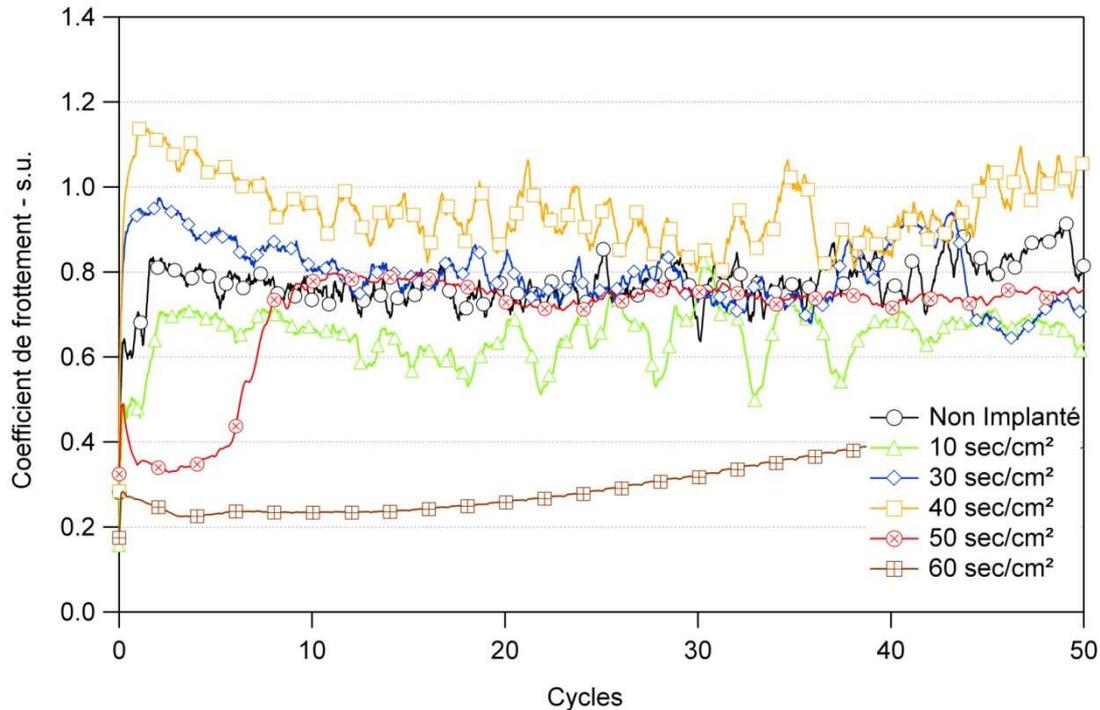


Figure 45 : Evolution du coefficient de frottement au cours de l'essai pour différentes doses implantées à 35 UE sur alliage 2024.

Nous avons, lors des essais sur le 1050, mis en évidence la présence de deux régimes d'usure après implantation : un premier régime d'usure progressive de la couche implantée, puis un régime d'usure sévère du substrat intensifiée par la présence d'abrasifs (usure à trois corps). Un essai prolongé à 1000 cycles sur l'échantillon 2024 implanté 50 sec/cm² nous a permis de mettre en évidence la présence d'un troisième régime d'usure. Comme on peut l'observer en Figure 46, cette dernière expérience montre qu'après un certain temps, l'usure à trois corps qui suit la rupture de la couche cède la place à une usure plus douce du substrat.

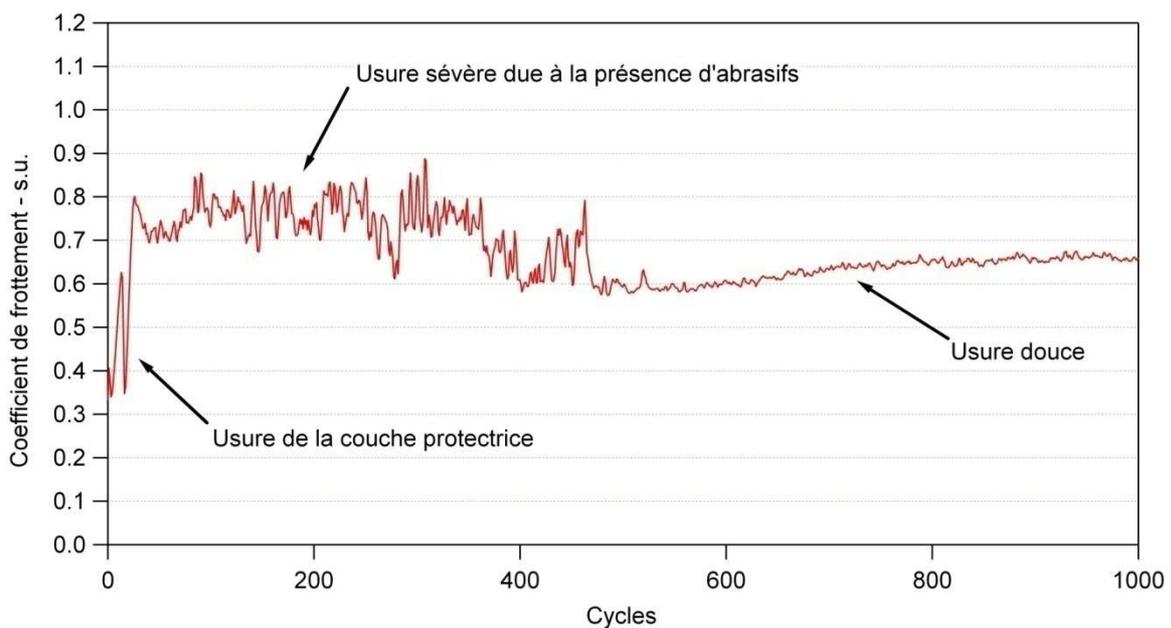


Figure 46 : Evolution du coefficient du couple 100C6/2024 implanté 50 sec/cm² à 35 UE.

2.5 Rôle de l'oxygène

Certains essais réalisés sur échantillons non-implantés ont révélé, sur les premiers cycles, un comportement analogue aux échantillons nitrurés. La Figure 47 représentant l'évolution du coefficient de frottement au cours de l'essai indique que jusqu'à 15 cycles, l'échantillon présente un coefficient de frottement très faible, proche de 0,3.

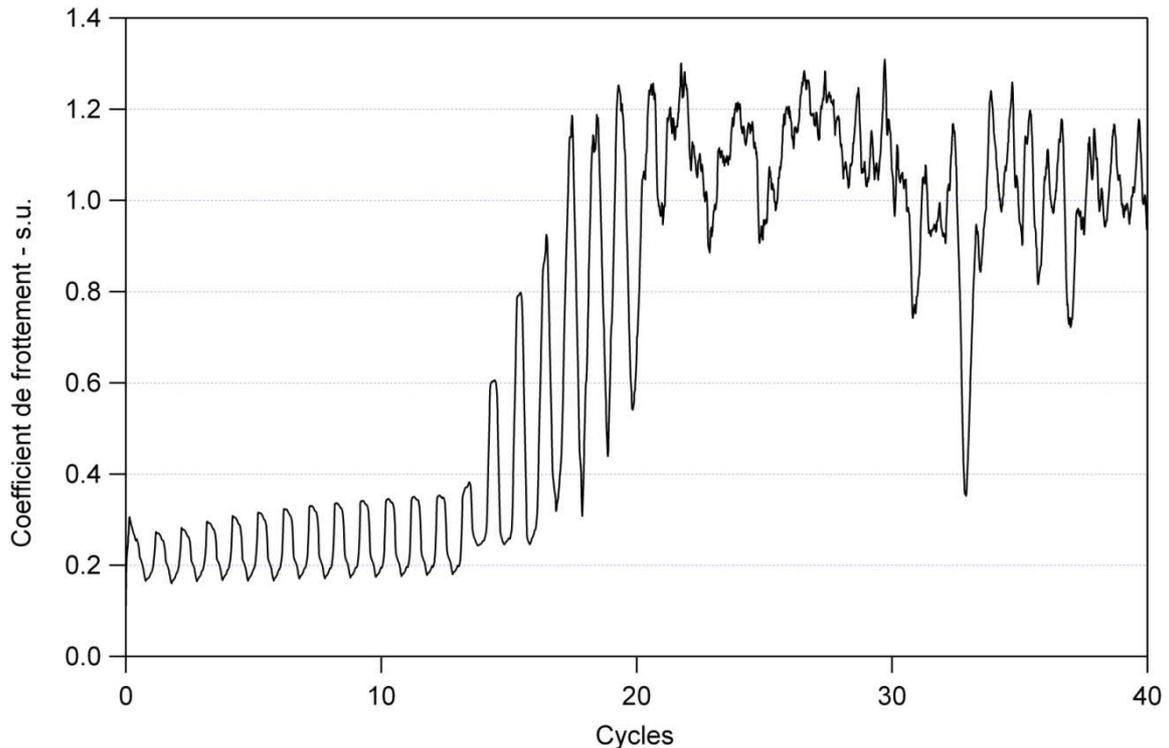


Figure 47 : Evolution du coefficient de frottement d'un des échantillons I vierges au cours de l'essai.

Ce phénomène est très probablement dû à la présence en surface d'une couche d'oxyde. Le retour du coefficient de frottement vers des valeurs caractéristiques de l'aluminium s'effectue d'une manière beaucoup plus douce que dans le cas des échantillons implantés. Il n'y a pas vraisemblablement de rupture de couche. Cependant les valeurs de coefficient de frottement et l'évolution du signal sont très similaires dans les deux cas. On peut se demander si la diminution du coefficient de frottement après implantation ne serait pas due à une modification de la teneur en oxygène. Comme nous l'avons fait remarquer dans l'étude bibliographique, elle peut en effet être modifiée par l'implantation. Nous reviendrons sur ce point lors de la présentation des résultats d'XPS.

2.6 Synthèse des essais tribologiques

Le traitement Hardion+ d'un échantillon d'aluminium 1050 a permis de réduire considérablement son coefficient de frottement et de freiner son usure face à un antagoniste en 100C6. Ceci est vraisemblablement le résultat de la formation d'une couche dure nitrurée en surface. En effet, sur les premiers cycles, le coefficient de frottement du couple aluminium/bille atteint une valeur de 0,3 qui est très proche de celui du couple AlN/bille égal à 0,2. Ces valeurs sont comparables à celles trouvées dans la littérature [8, 33, 39, 46]. On notera que ce comportement n'est obtenu qu'à partir d'une dose critique de 40 sec/cm² (cf. Figure 48). L'obtention de cette couche a par la même occasion entraîné une usure bien moins importante de la surface. Les différentes observations effectuées ainsi

que l'analyse des courbes de coefficients de frottement nous amènent à penser que la couche implantée passe par un stade d'usure progressive suivi d'une rupture nette. Des implantations prolongées à 50 et 60 sec/cm² n'ont pas permis d'obtenir de meilleurs résultats.

Ces résultats sont en accord avec les expériences relatées dans la littérature. Rodriguez *et al.* [46] avaient en effet mis en évidence le fait qu'aucune amélioration n'était perceptible avant une dose critique (cf. Figure 48). Le phénomène d'augmentation avec la dose du nombre de cycles avant rupture de la couche, observé par plusieurs auteurs [8, 33, 39], n'a pas été vérifiée. On assiste au contraire à une rupture plus précoce de la couche quand la dose dépasse la dose critique de 40 sec/cm². Rodriguez *et al.* ont rapporté que, dans le cas de l'alliage 7075, le meilleur comportement en frottement était obtenu pour des doses intermédiaires et non les plus élevées, ce qui semble ici aussi être le cas. Enfin, conformément à ce que l'on pouvait espérer, baisser l'énergie d'implantation a pour conséquence de diminuer la dose critique, qui passe à 10 sec/cm² pour une implantation à 10 UE. Prolonger l'implantation dans ces conditions conduit, de même qu'à 35 UE, à une baisse du nombre de cycles avant rupture de la couche (cf. Figure 48).

Les taux d'usure mesurés sur les échantillons implantés 10 et 30 sec/cm² à 35 UE nous apprennent également que l'implantation peut avoir une influence néfaste sur le comportement de l'aluminium face au frottement. En effet les taux d'usure, dans ce cas, étaient plus élevés après implantation. L'hypothèse la plus probable est que la couche formée n'y était pas continue. Le coefficient de frottement ne s'en est pas trouvé affecté. Cependant l'usure du matériau a provoqué l'arrachement d'amas de nitrures qui jouent alors un rôle d'abrasif et par conséquent aggravent l'usure. Les observations réalisées sur les traces d'usure ainsi que l'évolution de μ après disparition de la couche sur l'échantillon implanté 40 sec/cm² vont également dans ce sens.

Enfin, les essais réalisés sur les échantillons de 2024 nous ont montré que la modification du comportement de l'aluminium implanté face au frottement est fortement dépendante du matériau initial. En effet, la dose critique pour une implantation à 35 UE est dans ce cas de 60 sec/cm² contre 40 pour le 1050. Les mécanismes d'usure sont cependant similaires : usure d'une couche protectrice ($\mu_{\text{couche}}=0,2$), usure à trois corps du substrat, usure douce du substrat.

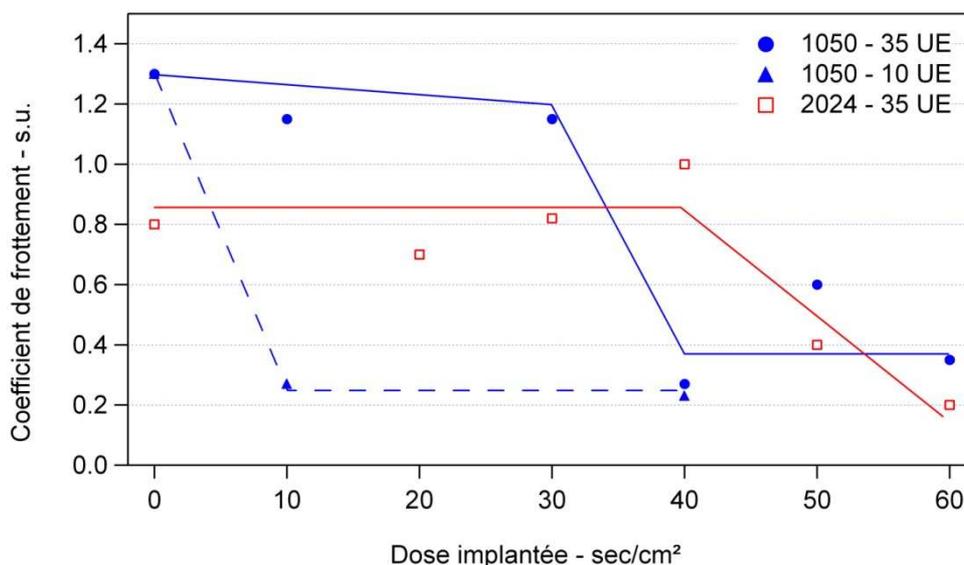


Figure 48 : Evolution de μ avec la dose implantée à 10 et 35 UE sur 1050 et à 35 UE sur 2024

3 Résistance à la corrosion des surfaces implantées

L'aluminium, à l'état pur, présente une très bonne résistance à la corrosion. Ceci est dû à la couche d'oxyde d'aluminium – ou alumine - qui se forme naturellement en surface. Cette couche est continue et uniforme, épaisse de quelques nanomètres. La formation de l'alumine suit la réaction (6) :



Cependant, les alliages d'aluminium utilisés dans l'industrie, en particulier les 2xxx et les 7xxx, peuvent être, du fait de leur composition chimique, très sensibles à la corrosion. La présence d'intermétalliques favorise la corrosion intercrystalline (2xxx) et feuilletante (7xxx) [52]. L'attrait qui est porté à ces alliages en raison de leurs bonnes propriétés mécaniques peut alors baisser dans le cas d'utilisation en milieu corrosif.

3.1 Présentation des dispositifs d'essai

Trois types d'essais ont été réalisés. Nous avons tout d'abord effectué des tests d'immersion simples dans des milieux corrosifs, puis des tests de corrosion électrochimiques et enfin des tests en brouillard salin.

3.1.1 Essais d'immersion simple

Les tests d'immersion ont été réalisés dans le simple but de valider rapidement les effets bénéfiques de l'implantation sur la résistance à la corrosion de l'aluminium. Ils ont été menés sans protocole bien précis. Un échantillon présentant une zone implantée et une zone non-implantée a été immergé dans un milieu corrosif. Les deux zones ont ensuite été observées en microscopie optique.

3.1.2 Essais de corrosion électrochimique

Les échantillons I implantés et non implantés ont été préparés par PM. Il nous a paru judicieux de faire ces essais de potentiométrie dans un électrolyte dont la composition se rapproche de l'eau de mer, à savoir une solution d'eau distillée + NaCl à 30g/l. La corrosion due au sel, qu'elle ait lieu dans l'eau ou dans l'air, concerne pratiquement toutes les applications industrielles. Nous avons fait varier la tension de -1.5 à 1 V à une vitesse de 10 mV/s. Trois échantillons ont été testés pour chaque condition d'implantation. Le dispositif utilisé est présenté en Annexe 6.

3.1.3 Essais en brouillard salin

Les essais en brouillard salin, très répandus dans l'industrie, sont utilisés pour tester la tenue des revêtements. Ils sont généralement utilisés comme des contrôles de réception pour les fournisseurs. Les essais ont été réalisés selon la norme ASTM B-117 [60] à l'Institut de Corrosion de Brest. Des échantillons I de taille 50x50mm ont été préparés par PM puis implantés. Les conditions d'essai sont détaillées en Annexe 6.

3.2 Résultats des essais d'immersion

3.2.1 Immersion dans le réactif de Keller

Nous avons tout d'abord immergé un échantillon de microstructure I présentant une zone vierge et une zone implantée dans le réactif de Keller (HF : 3%, HNO₃ : 47%, HCl : 50%, % en volume). Ce réactif est très largement utilisé comme réactif d'attaque pour les alliages d'aluminium. Les temps d'attaque permettant de révéler la microstructure de l'aluminium grâce à ce réactif sont très courts, de l'ordre de quelques secondes. Pour des temps d'attaque plus longs, la surface de l'aluminium est complètement rongée par le réactif.

Les clichés présentés en Figure 49 correspondent aux observations réalisées avant et après immersion sur la zone non implantée. Avant immersion, on distingue clairement des traces de polissage. Après immersion ces traces ne sont plus du tout visibles. Comme énoncé précédemment, l'immersion dans le réactif de Keller a dégradé intégralement la surface de l'aluminium. Les clichés de la Figure 50 représentent cette fois la zone implantée avant et après immersion. La surface avant immersion présente également des traces de polissage. La couleur de l'échantillon a légèrement été modifiée par l'implantation, la surface est bleutée. Une immersion similaire à celle présentée ci-avant n'a eu aucun effet sur la surface.

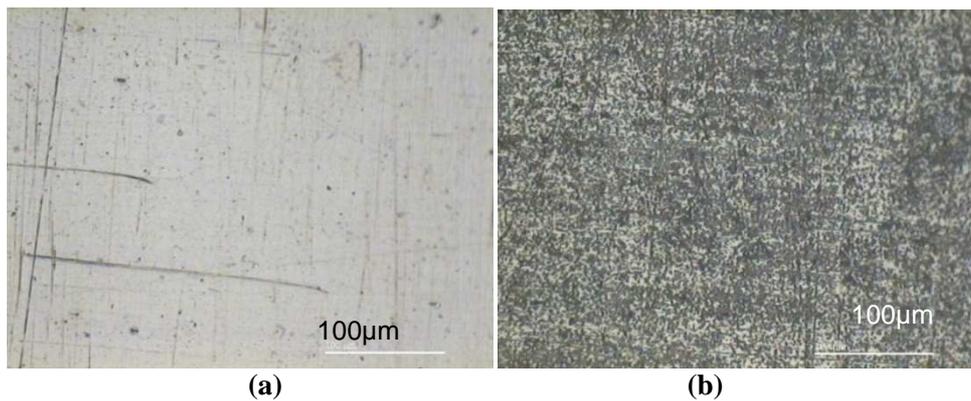


Figure 49 : Observations en microscopie optique de la surface non implantée avant (a) et après (b) immersion dans le réactif de Keller.

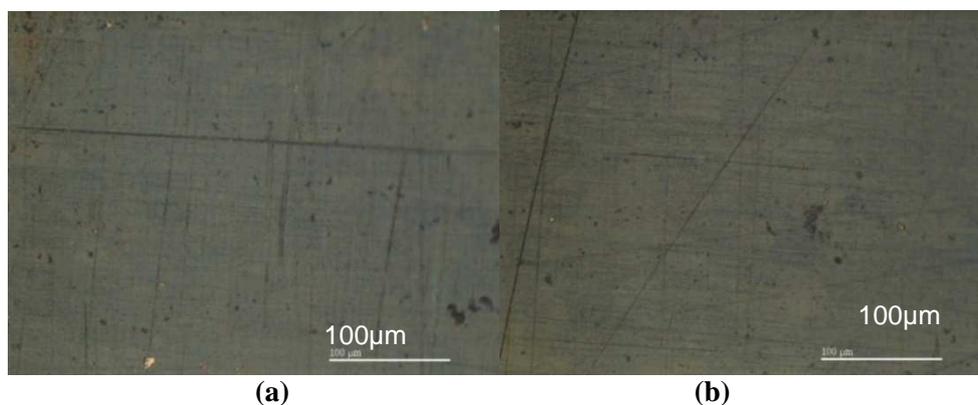


Figure 50 : Observations en microscopie optique de la surface implantée avant (a) et après (b) immersion dans le réactif de Keller.

3.2.2 Immersion dans l'eau salée

Un essai similaire a été effectué en milieu salin. L'échantillon a été immergé dans une solution d'eau salée (NaCl 30 g/l) pendant 24 heures. Les observations réalisées mettent en évidence l'apparition de piqûres dans la zone vierge alors que la zone implantée n'a pas été altérée par l'immersion (Figure 51).

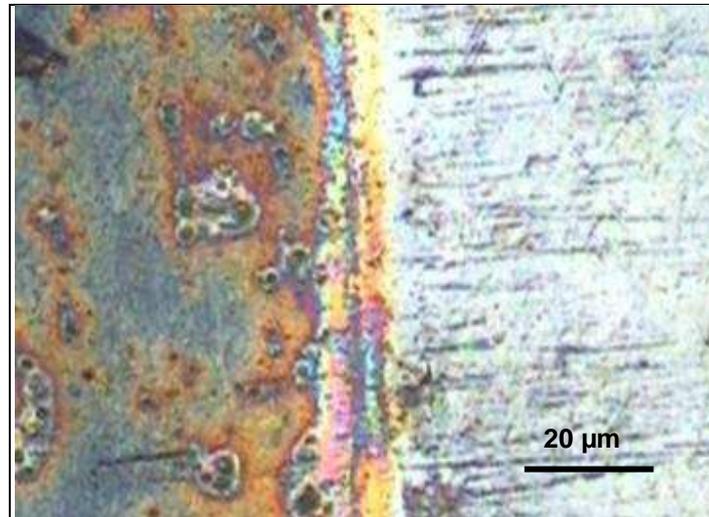


Figure 51 : Observation en microscopie optique de la surface après immersion dans l'eau salée. A gauche, zone vierge, à droite zone implantée.

Ces deux expériences rapides ont permis de mettre en évidence un effet certain de l'implantation sur la résistance à la corrosion de l'aluminium dans différents milieux. Cependant, les indications qu'elles fournissent restent très limitées et n'ont qu'une valeur comparative. De plus, l'échantillon ayant été immergé entièrement, c'est-à-dire zone implantée et non implantée, des phénomènes de couplage ont très certainement eu lieu lors de l'immersion. Si l'effet de l'implantation est certain, il a très vraisemblablement été amplifié par ces phénomènes de couplages. Ces dernières considérations nous ont donc amenées à réaliser les essais de corrosion électrochimiques présentés ci-après.

3.3 Résultats des essais de corrosion électrochimiques sur l'aluminium 1050

3.3.1 Interprétations des courbes intensité/potentiel

3.3.1.1 Implantation à 35UE

Lors de la première série d'essais, nous nous sommes intéressés à l'influence de la dose implantée à 35 UE sur le comportement électrochimique de l'aluminium 1050, état I. Les résultats des essais sont présentés en Figure 52.

La courbe correspondant à l'échantillon non implanté est bien caractéristique du comportement de l'aluminium non allié en milieu salin. En effet, le potentiel de corrosion E_{cor} de l'aluminium 1050 dans l'eau salée est de $\sim -0,75$ V [52]. L'aluminium étant un métal naturellement passif, sa courbe de polarisation ne présente aucun palier de passivation.

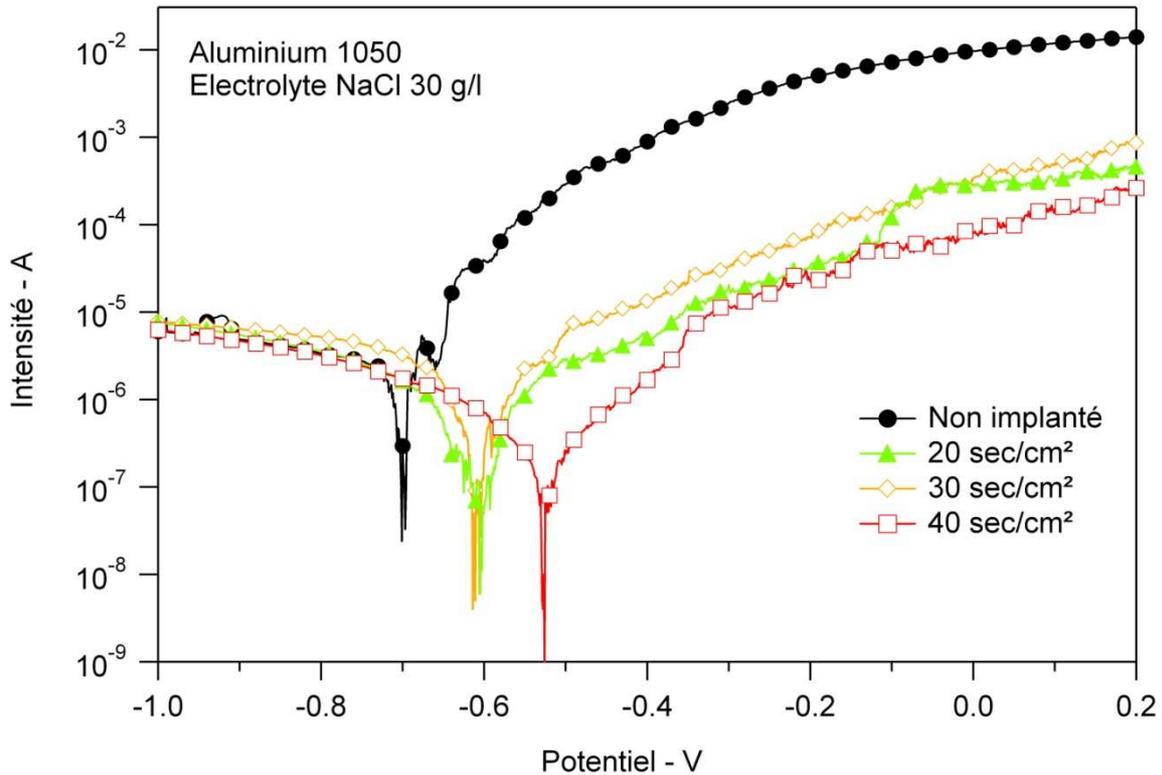


Figure 52 : Courbes de polarisation représentatives réalisées en milieu NaCl 30g/l sur échantillons I vierges et implantés 20, 30 et 40 sec/cm² à 35 UE.

Les essais effectués sur les échantillons implantés ont révélé une modification du comportement de l'aluminium vis-à-vis de la corrosion. En effet, le potentiel de corrosion s'est déplacé vers les potentiels électropositifs après l'implantation. De plus, le courant anodique, directement lié à la quantité de matière corrodée, diminue après implantation. Concrètement, ceci se traduit par un anoblissement du matériau et une diminution de la corrosion après l'implantation. On notera de plus que les valeurs d' E_{cor} dispersent moins sur les échantillons implantés (Figure 53). La surface des échantillons implantés est donc plus stable. Cette stabilité est très certainement le résultat de la formation d'une couche nitrurée. L'état de surface, modifié lors de l'implantation, peut également être impliqué dans cette baisse de sensibilité au milieu corrosif.

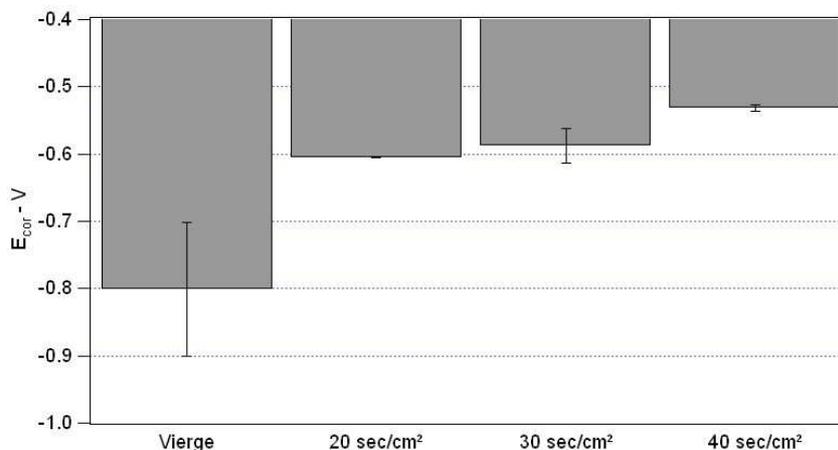


Figure 53 : Moyenne des potentiels de corrosion mesurés sur aluminium 1050 avant et après implantations de 20, 30 et 40 sec/cm² à 35 UE.

C'est la dose de 40 sec/cm² qui a donné les meilleurs résultats. E_{cor} est passé de -0,7 V à - 0,52 V après implantation. Cet anoblissement est supérieur à celui obtenu par la mise en solution solide de cuivre dans l'aluminium qui peut conduire à un E_{cor} de -0,55 V au maximum [52] (si les intermétalliques cuivreux peuvent favoriser la corrosion, ils n'ont aucun rôle sur le potentiel de corrosion qui va être augmenté en présence de cuivre en solution solide d'insertion). Nous avons également comparé les courants mesurés pour E= - 0,5V. Ces points nous permettent de comparer le comportement des différents échantillons à un instant donné de l'essai. Enfin, les courbes de polarisation i=f(E) obtenues présentent une partie linéaire dans la région du potentiel de corrosion. La pente de cette partie linéaire est inversement proportionnelle à la résistance de polarisation R_{pol} [52].

La résistance de polarisation nous donne une information sur la réactivité de la surface. Plus R_{pol} est élevée, moins la surface est réactive vis-à-vis de l'électrolyte. La mesure de R_{pol} permet par la suite de remonter à i_{cor}, courant de corrosion produit par la réaction lorsque les potentiels anodiques et cathodiques se sont stabilisés à E_{cor} grâce à la relation (7) [61] :

$$i_{cor} = \frac{20 \text{ mV}}{R_{pol}} \quad (7)$$

Toutes ces valeurs sont consignées dans le Tableau 7 :

Dose implantée en sec/cm ²	E _{cor} en V	i (E=-0,5 V) en µA	R _{pol} en KΩ	i _{cor} en µA
0	-0,701	288	9.1	2.2
20	-0,605	2,9	11.1	1.8
30	-0,614	6,1	37	0.5
40	-0,526	0,2	90.9	0.2

Tableau 7 : Récapitulatif des mesures de potentiels, courants de corrosion et résistances de polarisation pour l'aluminium 1050 vierge et implanté à 35 UE. Les valeurs correspondent aux résultats des essais représentatifs présentés en Figure 52.

Le courant mesuré à E=-0,5 V décroît avec la dose. Il est diminué d'un facteur 100 pour l'implantation de 40 sec/cm². Cette baisse de courant peut être expliquée par l'augmentation de R_{pol} avec la dose qui traduit une baisse de réactivité de la surface. Le courant de corrosion i_{cor} est donc lui aussi diminué d'un facteur 10 avec la dose.

3.3.1.2 *Implantation à 10UE*

La corrosion étant un phénomène d'extrême surface, nous avons souhaité vérifier l'influence que pouvait avoir une baisse d'énergie d'implantation sur le comportement électrochimique de l'aluminium. Cette baisse d'énergie a pour conséquence de réduire la profondeur d'implantation et donc d'accélérer la formation de la couche nitrurée, comme cela a effectivement été montré lors des essais tribologiques. Ceci se traduit concrètement par un traitement plus court, mais aussi plus stable (plus l'énergie d'implantation est élevée plus les risques d'instabilité du système d'implantation sont grands). Nous avons donc réalisé des tests sur des échantillons implantés à 10 UE. Les résultats de ces essais sont présentés en Figure 54.

Le premier constat est que l'implantation à 10 UE n'a pas eu d'impact sur le potentiel de corrosion de l'aluminium en milieu salin. En effet E_{cor} demeure aux alentours de -0,7 V après implantation. On retrouve cependant la même tendance en terme de dispersion de E_{cor}, à savoir qu'elle

est moindre après qu'avant implantation. C'est ce que met en évidence la Figure 55. Si le matériau n'a pas été anoblí par l'implantation à 10 UE, le courant de corrosion a lui été diminué. Le courant mesuré à $E = -0,5$ V est diminuée d'un facteur 30. Cette diminution de courant de corrosion est comparable à celle mesurée après implantation à 35 UE quoique légèrement inférieure (Tableau 7, Tableau 8). La résistance de polarisation R_{pol} augmente après implantation comme c'était le cas après les implantations à 35 UE, et a donc pour conséquence de faire chuter le courant de corrosion i_{cor} d'un facteur 5. On notera cependant que R_{pol} n'évolue pas avec la dose.

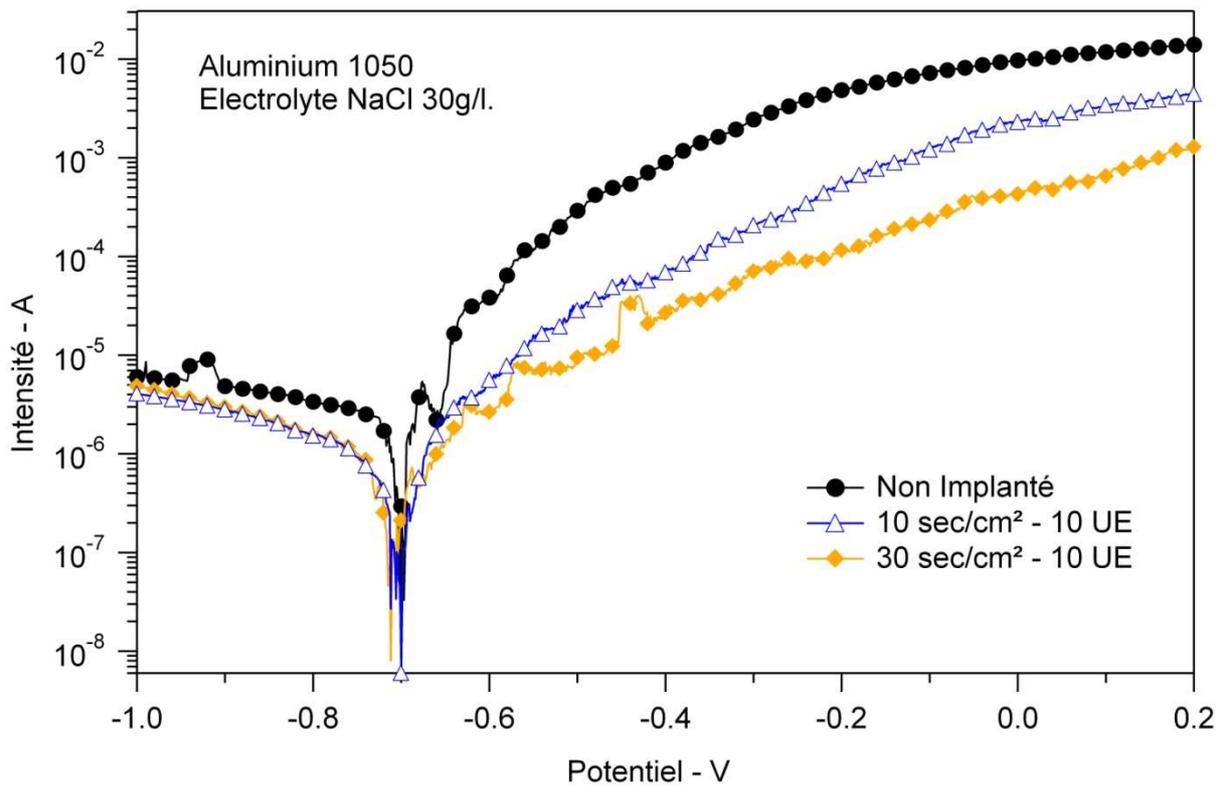


Figure 54 : Courbes de polarisation représentatives réalisées en milieu NaCl 30g/l sur échantillons I vierges et implantés 10 et 30 sec/cm² à 10 UE.

Dose implantée en sec/cm ²	E_{cor} en V	$i(E=-0,5$ V) en μ A	R_{pol} en $K\Omega$	i_{cor} en μ A
0	-0,701	288	9.1	2.2
10	-0,7	28,4	45.4	0.4
30	-0,712	9,4	41.6	0,5

Tableau 8 : Récapitulatif des mesures de potentiels, courants de corrosion et résistances de polarisation pour l'aluminium 1050 vierge et implanté à 10 UE. Les valeurs correspondent aux résultats des essais représentatifs présentés en Figure 54.

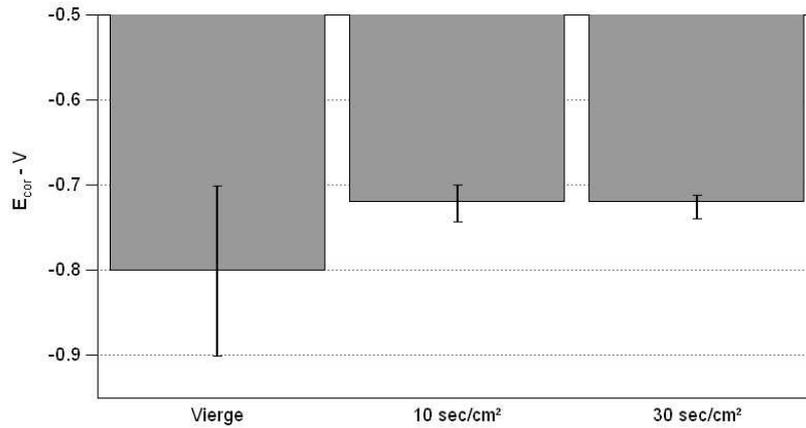


Figure 55 : Moyenne des potentiels de corrosion mesurés sur l'aluminium 1050 avant et après implantations de 10 et 30 sec/cm² à 10 UE.

3.3.1.3 Comparatif des implantations à 10 et 35 UE

Les résultats obtenus sur l'aluminium 1050 après les essais de corrosion électrochimiques ont été consignés dans la Figure 56. Seule l'implantation à 35 UE a permis d'anoblir le matériau, l'implantation à basse énergie n'a pas eu d'effet sur le potentiel de corrosion. Cependant, la résistance de polarisation est affectée dans les deux cas. Si sa valeur maximale est obtenue pour une implantation de 40 sec/cm² à 35 UE, on notera tout de même qu'une implantation de 10 sec/cm² à 10 UE permet d'obtenir une résistance de polarisation équivalente à celle obtenue par implantation de 30 sec/cm² à 35 UE. L'augmentation de la résistance de polarisation, vérifiée pour toutes les implantations, se traduit par une baisse du courant de corrosion comme on peut le constater sur la Figure 57. Cette figure met également en évidence l'anoblissement provoqué par l'implantation à 35 UE.

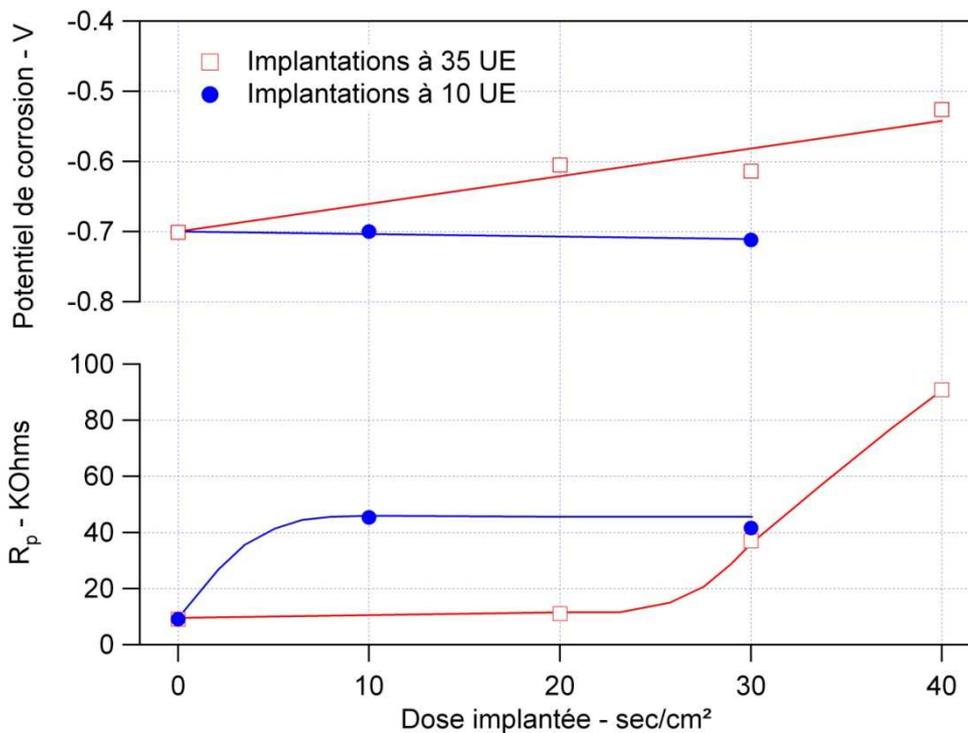


Figure 56 : Evolution de la résistance de polarisation R_{pol} et du potentiel de corrosion E_{cor} avec la dose implantée à 10 et 35 UE.

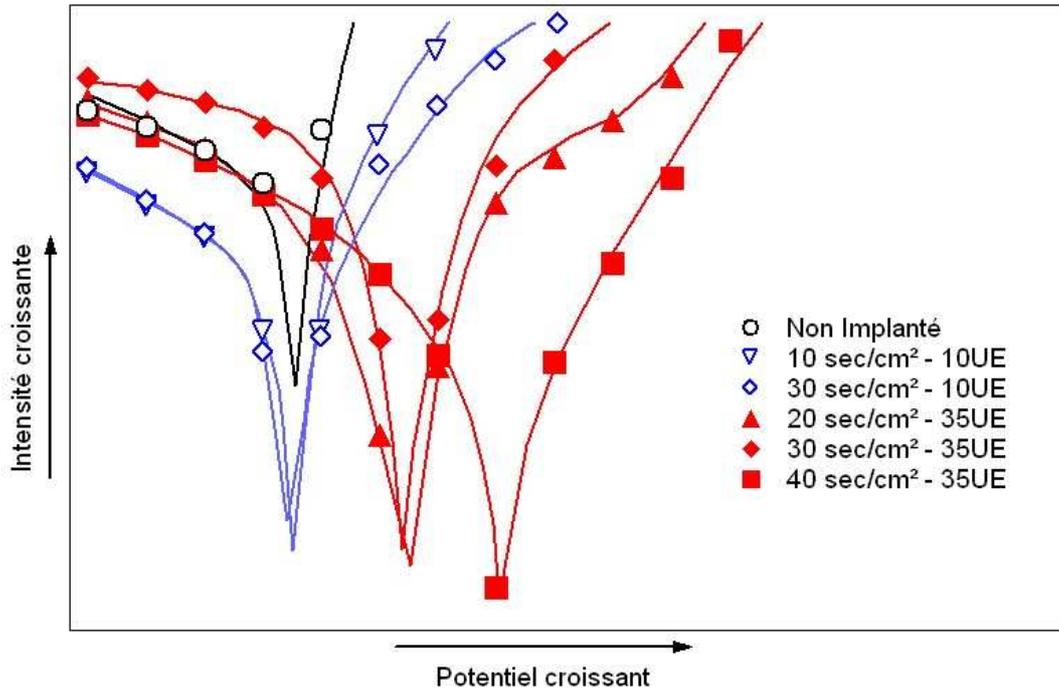


Figure 57 : Courbes de tendances de l'ensemble des essais de corrosion électrochimiques réalisés sur aluminium 1050 en milieu salin.

3.3.2 Observations en MEB après essais

Une fois testés, les échantillons ont été observés par MEB dans le but d'obtenir des informations d'ordre structural sur la corrosion des échantillons. Ces observations se sont centrées sur les échantillons vierges et implantés à 35 UE 40 sec/cm² et 10 UE 30 sec/cm².

L'échantillon vierge présente un certain nombre de piqûres. Tous les alliages d'aluminium sont sensibles à la corrosion par piqûre et d'autant plus en milieu chloruré [52]. Il est donc logique d'observer ces piqûres après un essai en milieu salin. La densité de piqûres est d'environ 10 cm⁻². Il s'agit de piqûres de taille importante : de diamètre 100 à 200 µm. On distingue assez nettement des figures d'attaque en fond de piqûre qui sont le résultat de corrosion préférentielle de certains plans atomiques. La forme des piqûres observées est très découpée. Ces piqûres semblent se propager de manière aléatoire. Le liseré blanc présent sur tout le contour de la piqûre est très probablement la couche d'oxyde naturellement formée. Dans le cas du matériau implanté, des piqûres de taille identique, et présentes en même quantité ont été observées. Seule la morphologie de la piqûre est relativement différente. En effet leur contour est beaucoup plus « rond », tout comme la piqûre elle-même qui se propage sous une forme circulaire, ce qui traduit une localisation de la corrosion. C'est d'autant plus vrai pour l'implantation à 10 UE. Enfin, la piqûre est, dans le cas de l'implantation à 35 UE entourée d'un liseré blanc bien plus épais que dans le cas du matériau vierge. Ce liseré correspond vraisemblablement à la couche nitrurée (cf. Figure 58).

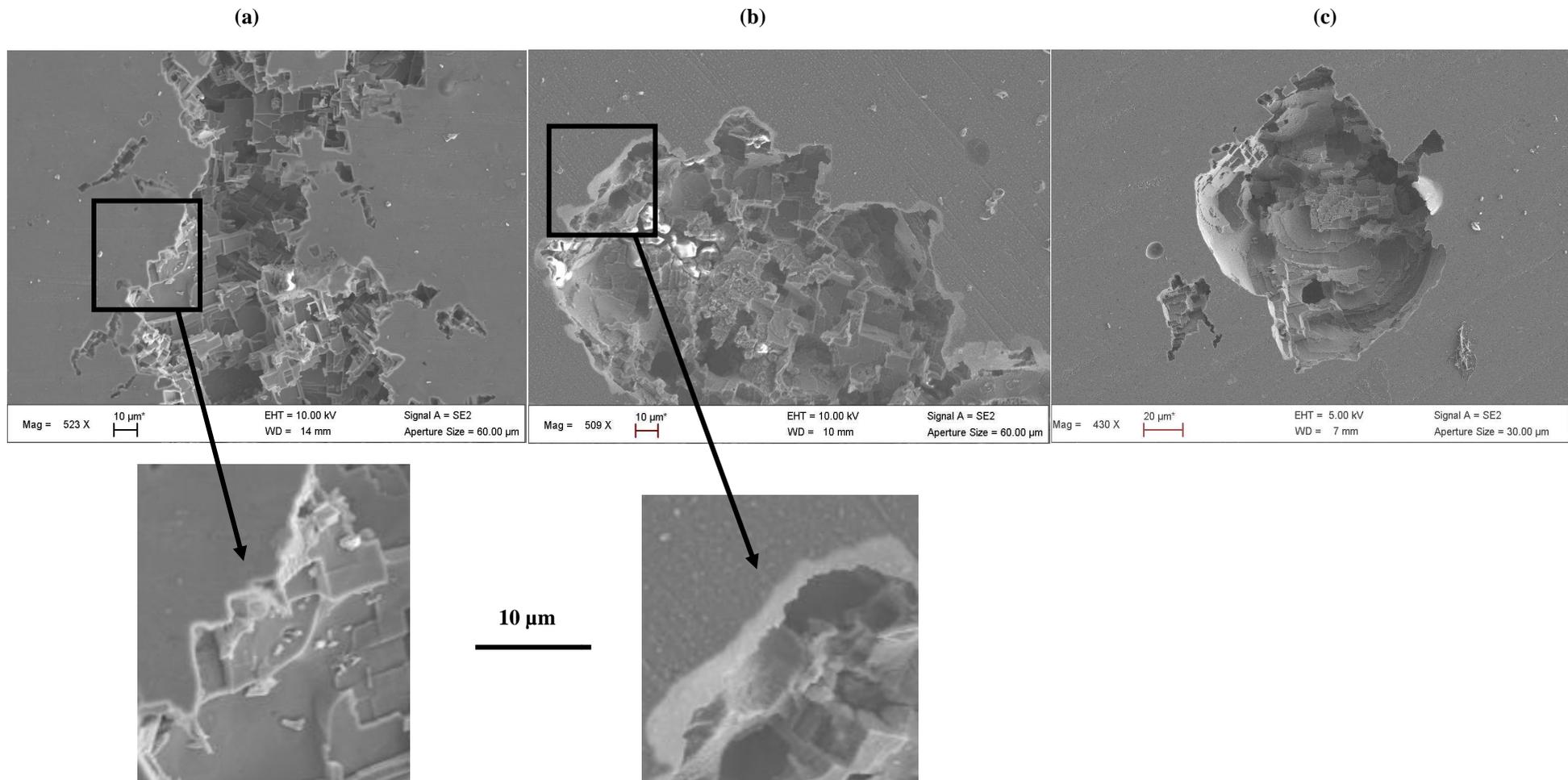


Figure 58 : Clichés MEB des surfaces des échantillons (a) non implanté et implanté (b) 40 sec/cm² à 35 UE et (c) 30 sec/cm² à 10 UE.

3.4 Résultats des essais de corrosion électrochimique sur l'aluminium 2024

3.4.1 Interprétation des courbes intensité/potentiel

Des échantillons d'aluminium 2024 ont subi les mêmes essais électrochimiques (cf. Figure 59). Les courbes intensité/potentiel ont la même allure que celles obtenues pour l'aluminium 1050.

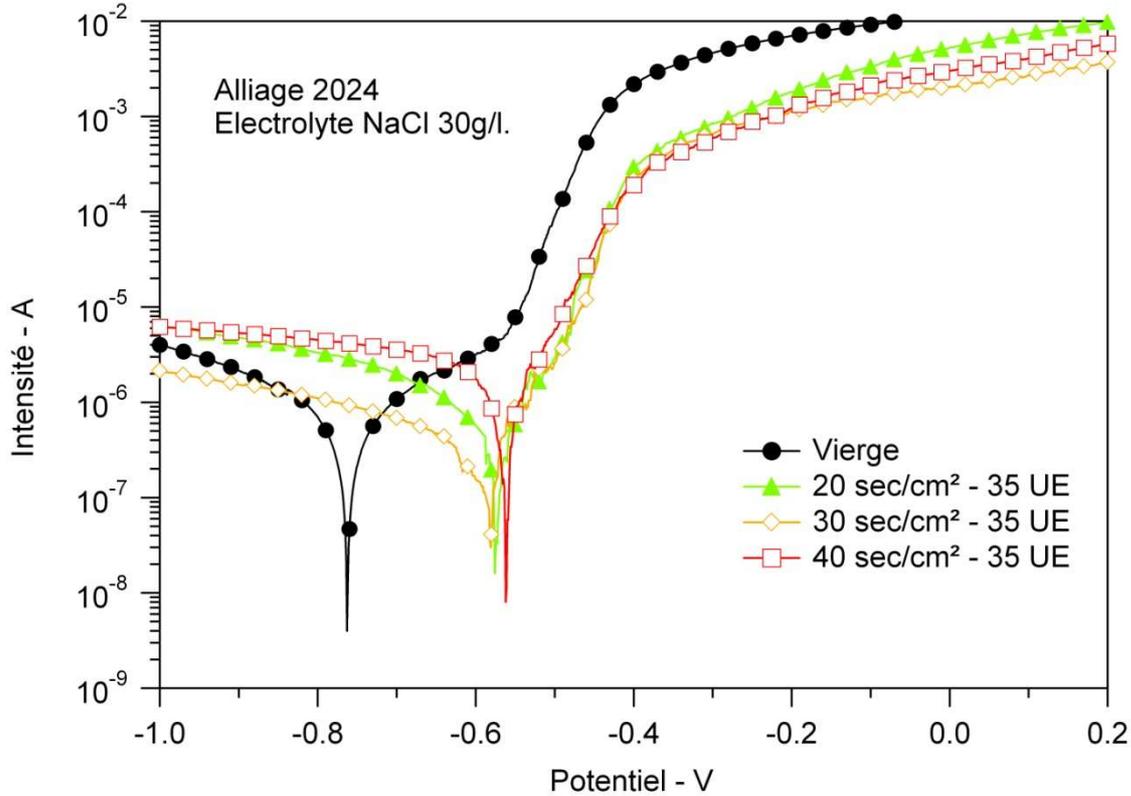


Figure 59 : Courbes de polarisation représentatives réalisées en milieu NaCl 30g/l sur échantillons 2024 vierges et implantés 20, 30 et 40 sec/cm² à 35 UE

Les modifications constatées pour le 1050 restent valables pour l'alliage 2024. Une fois encore, c'est l'implantation à 40 sec/cm² qui a le plus anobli le matériau, le potentiel de corrosion E_{cor} passe en moyenne de -0,76 V à -0,57 V. La Figure 60 représentant les valeurs moyennes des potentiels de corrosion mesurés ainsi que la dispersion de ces valeurs nous indique que la surface implantée est plus stable vis-à-vis de l'électrolyte que le matériau vierge.

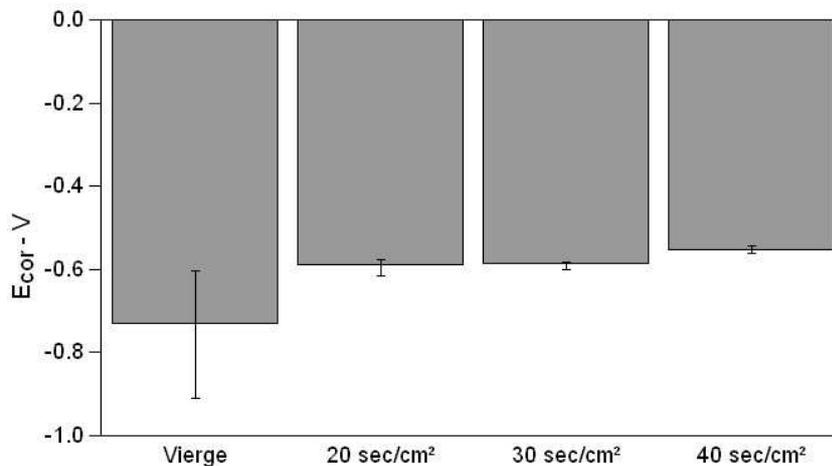


Figure 60 : Moyenne des potentiels de corrosion mesurés sur 3 échantillons 2024.

On observe cependant sur la Figure 59 une modification du comportement du matériau en surtension cathodique, en particulier pour la courbe correspondant à l'implantation 40 sec/cm². L'accroissement du courant est plus élevé après implantation. Ceci s'explique par la diminution de la résistance de polarisation R_{pol} mesurée après implantation. Cela indique une réactivité plus importante de la surface une fois atteint le potentiel de corrosion. Le courant i_{cor} a donc augmenté après l'implantation à 40 sec/cm². Ce n'est pas le cas pour les implantation de 20 et 30 sec/cm² qui ont permis un anoblissement sans pour autant avoir d'influence flagrante sur R_{pol} et donc sur i_{cor} . La chute de $i(E=-0,5 V.)$ qui a lieu avec l'augmentation de la dose est uniquement due au décalage des courbes provoquées par l'anoblissement du matériau. Elle n'est pas révélatrice d'une diminution de la corrosion comme c'était le cas avec le 1050. Ces résultats sont reportés dans le Tableau 9.

Dose implantée en sec/cm ²	E_{cor} en V	$i(E=-0,5 V)$ en μA	R_{pol} en $K\Omega$	i_{cor} en μA
0	-0,763	89,4	58.8	0,3
20	-0,583	23,4	46.9	0.3
30	-0,582	2,6	52.1	0.4
40	-0,562	5,9	16.4	1.2

Tableau 9 : Récapitulatif des mesures de potentiels, courants de corrosion et résistance de polarisation pour l'aluminium 2024 vierge et implanté à 35 UE. Les valeurs correspondent aux résultats des essais représentatifs présentés en Figure 59.

La Figure 61 représente les résultats obtenus pour les aluminiums 1050 et 2024. L'anoblissement évolue de la même manière pour les deux alliages avec la dose implantée à 35 UE. La réactivité de la surface face à l'électrolyte est elle radicalement différente d'un alliage à l'autre. Au contraire de la surface du 1050 qui est de moins en moins réactive quand la dose augmente, celle du 2024 l'est de plus en plus. Les observations MEB présentées ci-après nous ont permis d'expliquer ce phénomène.

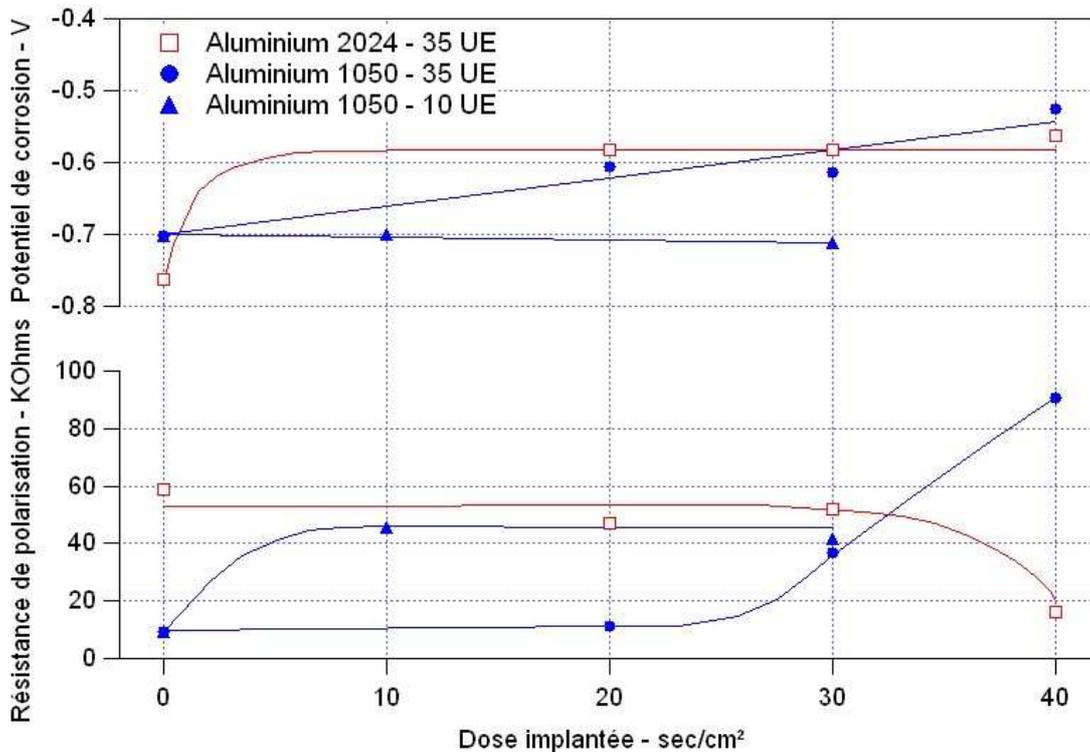


Figure 61 : Evolution de R_{pol} et de E_{cor} avec la dose implantée après essais sur 1050 et 2024.

3.4.2 Observations en MEB après essais

Les piqûres présentes sur l'échantillon vierge (Figure 62) ont une forme et une répartition totalement aléatoire. La corrosion progresse par la coalescence des piqûres.

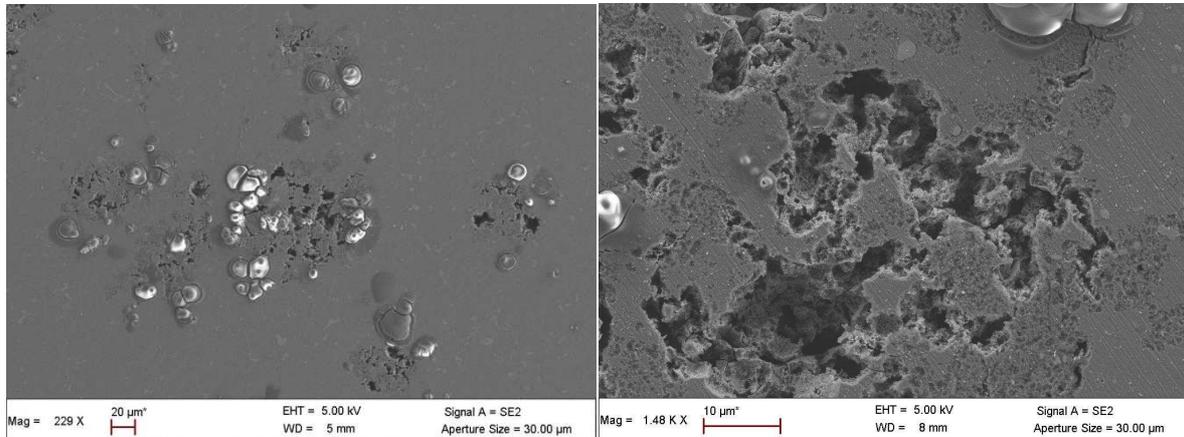


Figure 62 : Surface de l'échantillon 2024 vierge après essai de potentiométrie

L'échantillon implanté 40 sec/cm² présente également des piqûres mais de forme et de taille totalement différentes. Sur les Figure 63 on distingue majoritairement des piqûres parfaitement circulaires. Des piqûres analogues à celles observées sur l'échantillon vierge sont également visibles mais sont très minoritaires.

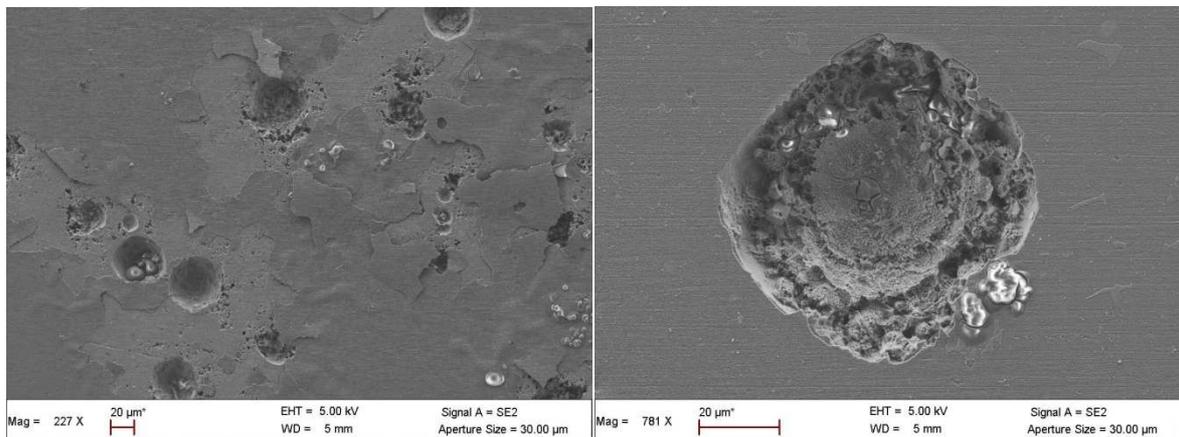


Figure 63 : Surface de l'échantillon 2024 implanté 40 sec/cm² à 35 UE après essai de potentiométrie

3.4.3 Corrélation Courbes/Observations en MEB

L'analyse des courbes intensité/potentiel et les différentes observations en MEB nous ont permis de formuler des hypothèses sur le déroulement de la corrosion au cours de l'essai.

Sur la surface de l'échantillon vierge, une fois le potentiel de corrosion dépassé, des amorfes de piqûres vont se former en surface. Ces dernières vont se propager pour donner naissance à des piqûres de 10 à 20 µm. Cette forme de corrosion s'étend progressivement sur l'ensemble de la surface. Une observation plus minutieuse de ces piqûres présentée en Figure 64 nous enseigne que les amorfes de piqûres naissent aux joints de grain. Les alliages de la famille 2xxx sont effectivement connus pour les phénomènes de corrosion intergranulaire qu'ils peuvent présenter. La corrosion intergranulaire peut

se manifester de deux façons ; dissolution au niveau des joints de grains, ou dissolution de la solution solide. Les intermétalliques Al_2CuMg présents aux joints de grains ont un potentiel de dissolution plus électro-négatif que celui de la solution solide $AlCu_4$ et vont être dissous. Il se peut également qu'une zone appauvrie en Cu, donc anodique par rapport à la solution solide, apparaisse au niveau des joints de grains, ce qui va favoriser la corrosion de cette zone. Enfin, la présence d'intermétalliques Al_2Cu moins électro-négatifs que la solution solide va faire de celle-ci une phase anodique qui va donc être dissoute [52].

Le scénario de corrosion de l'échantillon implanté est totalement différent. Grâce à la présence d'une couche protectrice visible sur la Figure 65, le potentiel de corrosion du matériau vierge peut être dépassé sans qu'aucune piqûration n'apparaisse. Une fois atteint le potentiel de dissolution de la couche protectrice, de la même façon que sur le matériau vierge, des amorces de piqûres apparaissent, perçant ainsi cette couche.

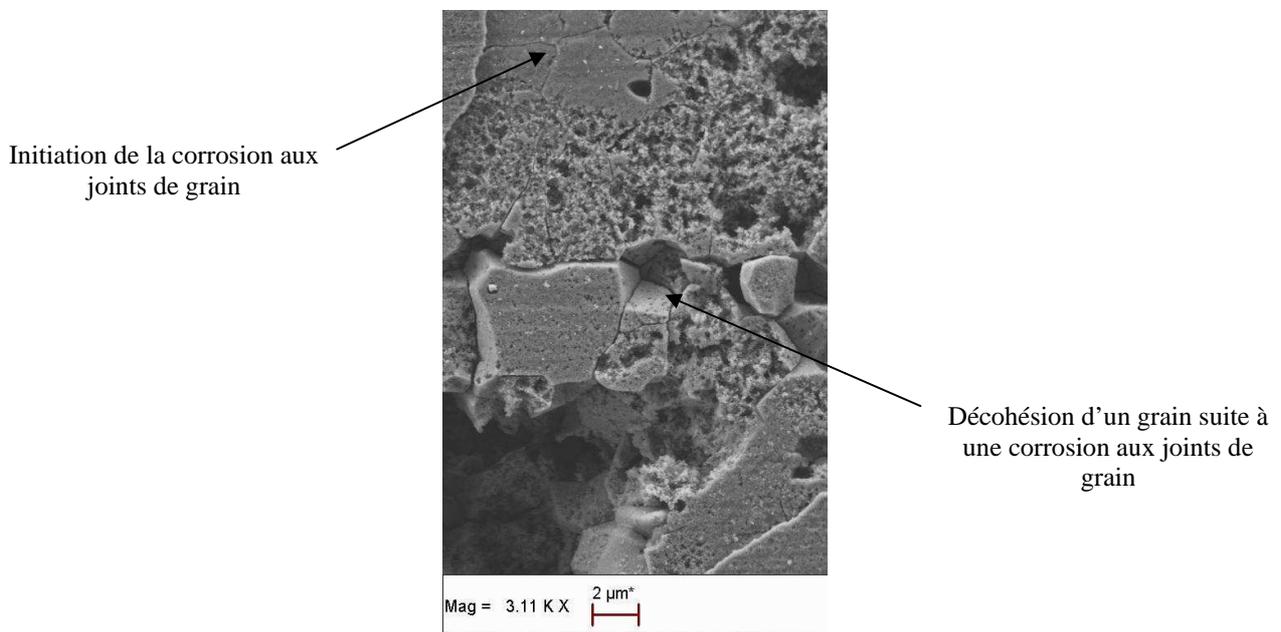


Figure 64 : Corrosion intergranulaire du 2024

C'est à cet instant précis que la corrosion va être radicalement différente. Aux quelques endroits où la couche a été percée, le matériau présente à l'électrolyte une surface plus anodique qui se trouve être le substrat initial, à savoir le 2024 dénudé de sa couche protectrice. Une différence de 100mV des potentiels de dissolution de deux matériaux en contact suffit à provoquer une corrosion préférentielle du matériau anodique en présence d'un électrolyte. En l'occurrence, l'électrolyte se trouve en présence de deux surfaces, une présentant un E_{cor} de -0,76 V. et l'autre un E_{cor} de -0,56 V. La formation de cette pile de corrosion a pour effet d'accélérer la corrosion du substrat (diminution de R_p par rapport à l'échantillon vierge visible sur les courbes) et de stopper la formation de piqûres au niveau de la couche.

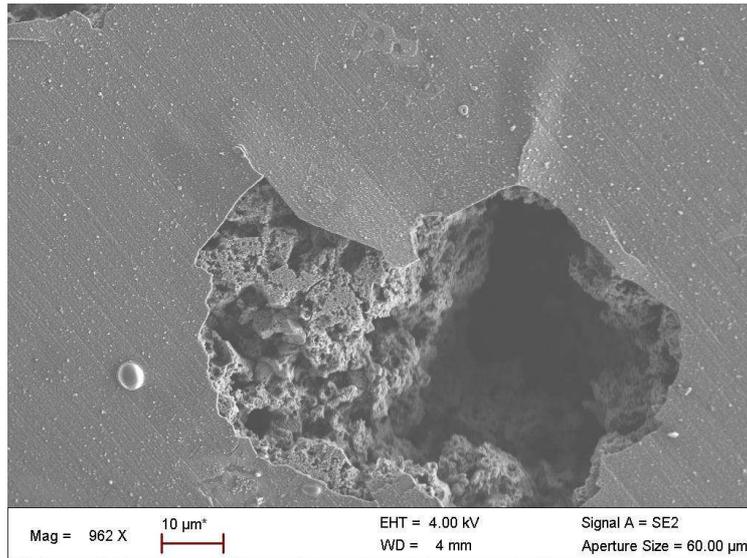


Figure 65 : Piqûration de la couche protectrice et corrosion préférentielle du substrat 2024

Ceci explique la présence de piqûres plus grandes, moins nombreuses, plus profondes et plus localisées après implantation. Une fois la corrosion du substrat sous la couche trop importante, cette dernière se brise, laissant apparaître de nouvelles zones dénudées et confirmant ainsi le caractère fragile de cette couche. La corrosion du 2024 se fait alors comme pour l'échantillon vierge, c'est-à-dire par propagation des piqûres et corrosion inter cristalline (Figure 66). On notera que hormis les zones piqûrées, la couche ne présente aucune marque de corrosion.

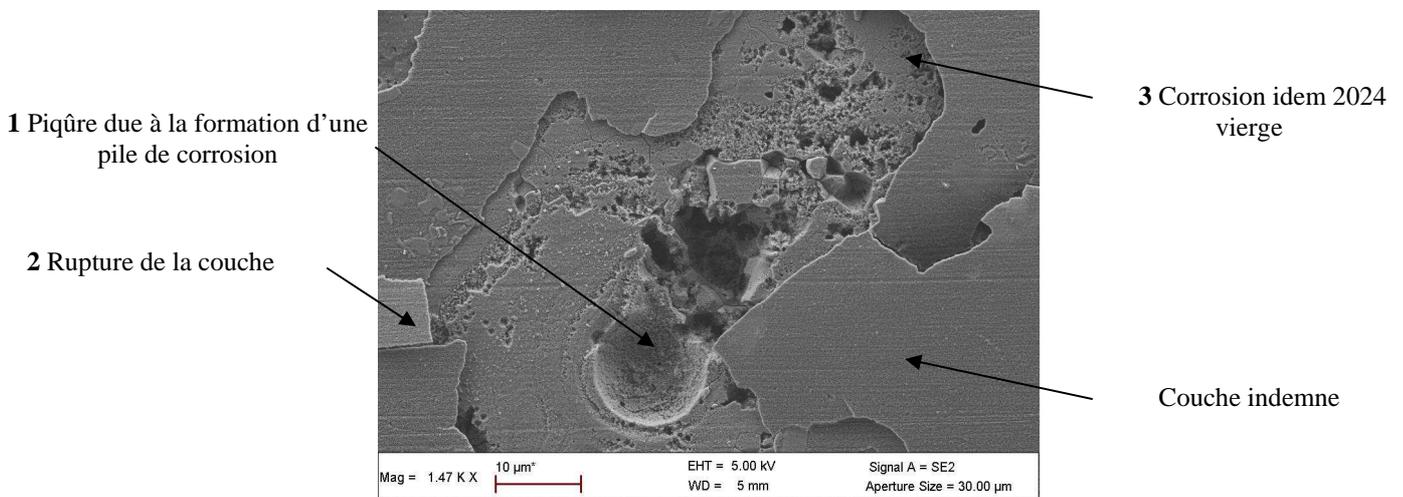


Figure 66 : Progression de la corrosion sur l'échantillon implanté

Des analyses EDS (cf. Figure 67) ont été effectuées sur un échantillon après l'essai de corrosion. Elles nous ont permis d'affirmer que la couche protectrice, visible en surface de l'échantillon 2024 implanté 40 sec/cm², contenait bien de l'azote et donc que les modifications de comportement face à la corrosion étaient directement liées à l'implantation.

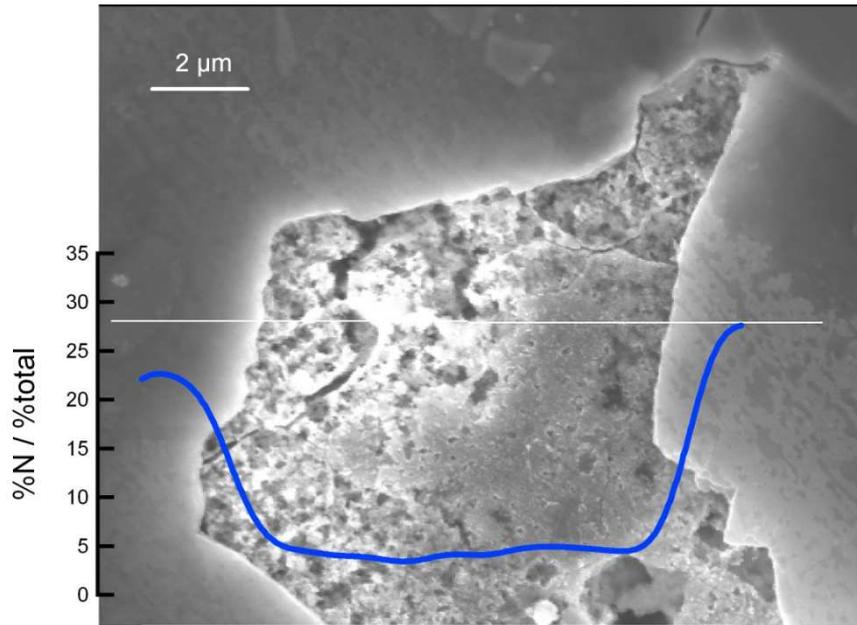


Figure 67 : Profil EDS d'azote réalisé le long d'une zone dénudée de sa couche protectrice

3.5 Résultats des essais en brouillard salin

Les seuls résultats fournis par les essais de brouillard salin sont des photographies prises à différentes étapes du test. L'observation des échantillons après essai est très limitée par la présence d'une couche, mélange de sel et des produits de corrosion. Nous nous sommes donc contentés de suivre l'évolution de l'aspect de la surface à partir des photos.

Contrairement aux essais réalisés en immersion et par méthodes électrochimiques, les essais en brouillard salin ne révèlent aucune amélioration flagrante de la résistance à la corrosion de l'aluminium après implantation. Toutes les surfaces observées sont déjà très corrodées au bout de 48 heures. Des observations durant les premières heures d'essai auraient certainement permis de visualiser des différences entre échantillons implantés et non implantés. Il se peut également que les conditions d'implantation choisies, en particulier les doses implantées, ne soient pas satisfaisantes. Ce type d'essai est généralement utilisé pour tester des revêtements de type peinture ou vernis. Il ne semble pas approprié pour tester ce genre de traitement de surface.

Les photographies des échantillons, peu exploitables, sont présentées en Annexe 3.

3.6 Synthèse des essais de corrosion

Hormis les essais en brouillard salin, tous les tests réalisés ont montré que l'implantation d'azote dans l'aluminium avait un impact sur sa résistance à la corrosion.

Dans un premier temps, les essais d'immersion se sont montrés très concluants ; aucune forme de corrosion ne s'est manifestée sur les zones implantées. Ce phénomène avait déjà été observé par Massiani *et al.* [49] qui avaient initié leurs travaux après avoir remarqué que les temps d'attaque métallographique après implantation étaient beaucoup plus longs que sur les matériaux vierges.

Les essais électrochimiques ainsi que les observations après essais ont confirmé ces résultats sur l'aluminium 1050. L'implantation a pour effet d'anoblir le matériau, ce qui le rend moins sensible à la corrosion, et de diminuer l'intensité de cette corrosion. Ces améliorations sont le résultat de la formation d'une couche protectrice en extrême surface de l'échantillon. Ces résultats sont cohérents avec ceux de Walter *et al.* [10] et ceux de Seghrouchni [23] qui ont effectué des essais électrochimiques dans des électrolytes de compositions légèrement différentes.

Bien que l'effet de l'implantation sur la résistance à la corrosion de l'aluminium ait été étudié par plusieurs auteurs, aucun, à notre connaissance, ne s'est intéressé à l'influence des conditions d'implantation sur ces effets. Nous avons donc tenté de cibler les conditions d'implantation permettant d'obtenir les meilleurs résultats. Il s'avère que, dans la plage étudiée, plus la dose est élevée, plus l'amélioration est conséquente. En effet, pour les deux énergies d'implantation, c'est la dose maximale qui a donné lieu aux modifications les plus importantes et les plus bénéfiques. La plage de doses étudiée n'a pas permis de déterminer les limites de ces améliorations. Des essais après des implantations plus longues seraient intéressants à mener.

L'effet de l'énergie d'implantation a également été étudié. L'implantation à 35 UE a conduit à un anoblissement du matériau et à une diminution du courant de corrosion alors que l'implantation à 10 UE a uniquement permis une baisse du courant de corrosion, résultante d'une augmentation de la résistance de polarisation. Dans le cas de l'implantation à 35 UE, la couche de nitrure formée est plus épaisse et permet de masquer totalement le substrat aluminium, ce qui a pour effet de déplacer le potentiel de corrosion vers les potentiels électropositifs. L'implantation à 10 UE, par contre, n'a pas permis de créer une barrière plus noble. L'augmentation de la résistance de polarisation, qui n'est en conséquence pas due à la présence d'une espèce chimique différente (AlN) couvrant le substrat, est très certainement due à l'amélioration de l'état de surface, elle-même due à la pulvérisation. Cette dernière est en effet, comme on l'a montré précédemment, plus importante à faible énergie. Le lissage de la surface favorise la disparition de sites préférentiels de piqûration et pourrait donc conduire à une baisse de réactivité du matériau comme l'affirme Seghrouchni [23].

Le comportement de l'alliage 2024 implanté face à la corrosion en milieu salin est totalement différent. Si les conclusions sont les mêmes que pour le 1050 quant à l'évolution du potentiel de corrosion (anoblissement avec la dose et dispersion des mesures plus faible après implantation), il n'en est rien des courants de corrosion mesurés. En effet, les doses intermédiaires de 20 et 30 sec/cm² n'ont eu pratiquement aucun effet sur la résistance de polarisation et donc sur le i_{cor} du 2024. L'implantation de 40 sec/cm² a même conduit à une augmentation de ce courant de corrosion, due comme nous avons pu le voir, à la formation d'une pile de corrosion entre le substrat, la couche implantée et l'électrolyte. La corrosion préférentielle qui intervient au niveau du substrat a pour effet de stopper la formation de piqûre à travers la couche implantée ; les piqûres déjà formées sont alors moins nombreuses et plus grandes que sur le matériau vierge. Or la résistance à la pénétration des piqûres est d'autant plus élevée que la densité de piqûre est élevée. Si la présence d'une couche protectrice a bien été mise en évidence par les observations MEB, il s'avère qu'une fois la couche piqûrée, cette présence devient néfaste pour le matériau.

La différence de comportement entre 1050 et 2024 s'explique vraisemblablement par une différence de potentiel de corrosion plus importante entre surface vierge et surface implantée dans le cas du 2024, que dans celui du 1050. Il se peut également que la présence d'éléments d'alliage

entraîne la formation d'espèces autres que l'AlN, ce qui impliquerait que la composition de la couche protectrice soit différente d'un alliage à l'autre. Un traitement à plus basse énergie de l'alliage 2024, comme nous l'avons vu pour le 1050, pourrait permettre de réduire la corrosion, sans pour autant créer une différence de potentiel trop importante entre électrolyte/couche/substrat et donc ainsi éviter la formation de sites de corrosion préférentiels.

On notera que ces conclusions sont basées uniquement sur l'étude de courbes de polarisations et d'observations réalisées sur des échantillons dans des conditions bien particulières. Elles doivent être considérées avec réserve et il serait prétentieux d'en déduire le comportement de pièces en utilisation réelle. Premièrement, les courants de corrosion mesurés, que l'on peut convertir en vitesse de corrosion grâce à la loi de Faraday, sont extrêmement faibles comparés à des courants que l'on peut mesurer notamment sur des aciers ou sur du cuivre [61]. En effet, aucune des vitesses de corrosion calculées ne dépasse 0.1mm/an, ce que l'on peut considérer comme une absence de corrosion [61]. Deuxièmement, et compte tenu de ce que l'on vient d'énoncer, le simple fait d'obtenir un anoblissement du matériau pourrait être bénéfique pour des applications réelles. Les problèmes de corrosion des alliages d'aluminium étant souvent liés à des couplages avec d'autres métaux, une augmentation du potentiel de corrosion seul pourrait suffire à protéger le matériau.

4 Tenue mécanique d'éprouvettes implantées

Malgré la faible épaisseur de la couche formée par l'implantation, et suite aux travaux de Suri et al. [47] il est nécessaire de vérifier si elle peut avoir un impact sur les propriétés mécaniques massiques de l'aluminium. Ces informations s'avèrent utiles dans le cas où la pièce traitée subirait des contraintes mécaniques en plus des sollicitations de surface. Dans le but d'étudier la tenue mécanique de pièces implantées, des essais de traction monotone ont donc été effectués sur des éprouvettes implantées. Ces essais nous ont également permis d'étudier l'endommagement des couches implantées soumises à de hautes déformations.

4.1 Présentation du dispositif d'essais

La caractérisation mécanique de tôles implantée a été réalisée par des essais de traction sur des éprouvettes (cf. Figure 68 - cotes en mm) prélevées dans une tôle d'état métallurgique E. Afin de déterminer l'influence d'une anisotropie microstructurale sur le comportement mécanique de l'aluminium avant et après implantation, trois types d'éprouvettes ont été étudiés. Un premier type appelé DL, a été prélevé dans la direction de laminage, un second appelé DT (direction transverse), a été prélevé perpendiculairement à la direction de laminage, et un dernier appelé 45, a été prélevé à 45° de la direction de laminage.

Enfin, pour déterminer l'effet de l'implantation sur le comportement mécanique de l'aluminium, la moitié des éprouvettes appelée « 20 » a été implantée, et l'autre moitié, appelée « 0 », non. Les éprouvettes ont été implantées grâce au système de bridage présenté en Figure 69. Les éprouvettes ont été implantées sur les deux faces pour s'affranchir de problèmes d'asymétrie.

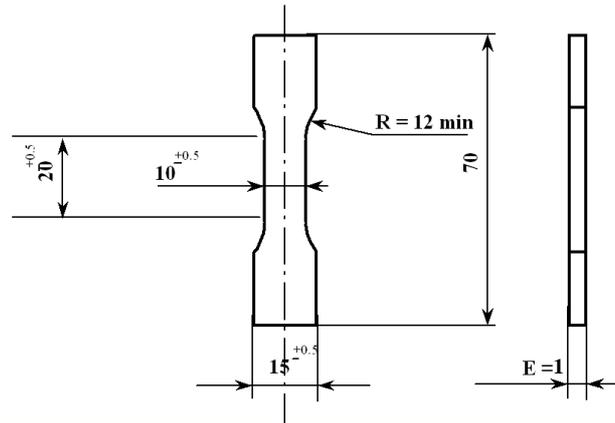


Figure 68 : Plan des éprouvettes de traction



Figure 69 : Système de bridage des éprouvettes de traction

La tension d'extraction utilisée a été fixée à 35 UE. Pour ne pas multiplier le nombre d'éprouvettes, une seule dose a été étudiée : 20 sec/cm². C'est cette dose qui a été choisie car elle correspond à la dose habituellement implantée sur les pièces en alliage d'aluminium traitées chez QUERTECH. Il aurait pu être intéressant de faire un traitement à 40 sec/cm² mais les risques de surchauffe des éprouvettes et les temps de traitement auraient été trop élevés. Tous les essais de traction ont été réalisés sur un banc de traction INSTRON doté d'une cellule de force de 100KN à une vitesse de traverse de 0,02 mm/s. Les mesures de déformations longitudinales ont été réalisées grâce à un extensomètre.

4.2 Résultats des essais de traction

Les modules d'Young (E), limites d'élasticité conventionnelles ($Re_{0,2}$ Contrainte à 0.2% de déformation plastique), allongements à rupture (A%) et contraintes maximales (σ_{max}) ont été mesurés pour chaque essai. Ces résultats sont présentés en Figure 70. Les courbes de traction des éprouvettes implantées, ne présentant pas de différences d'aspect par rapport à celles des éprouvettes non implantées, ont été placées en Annexe 4.

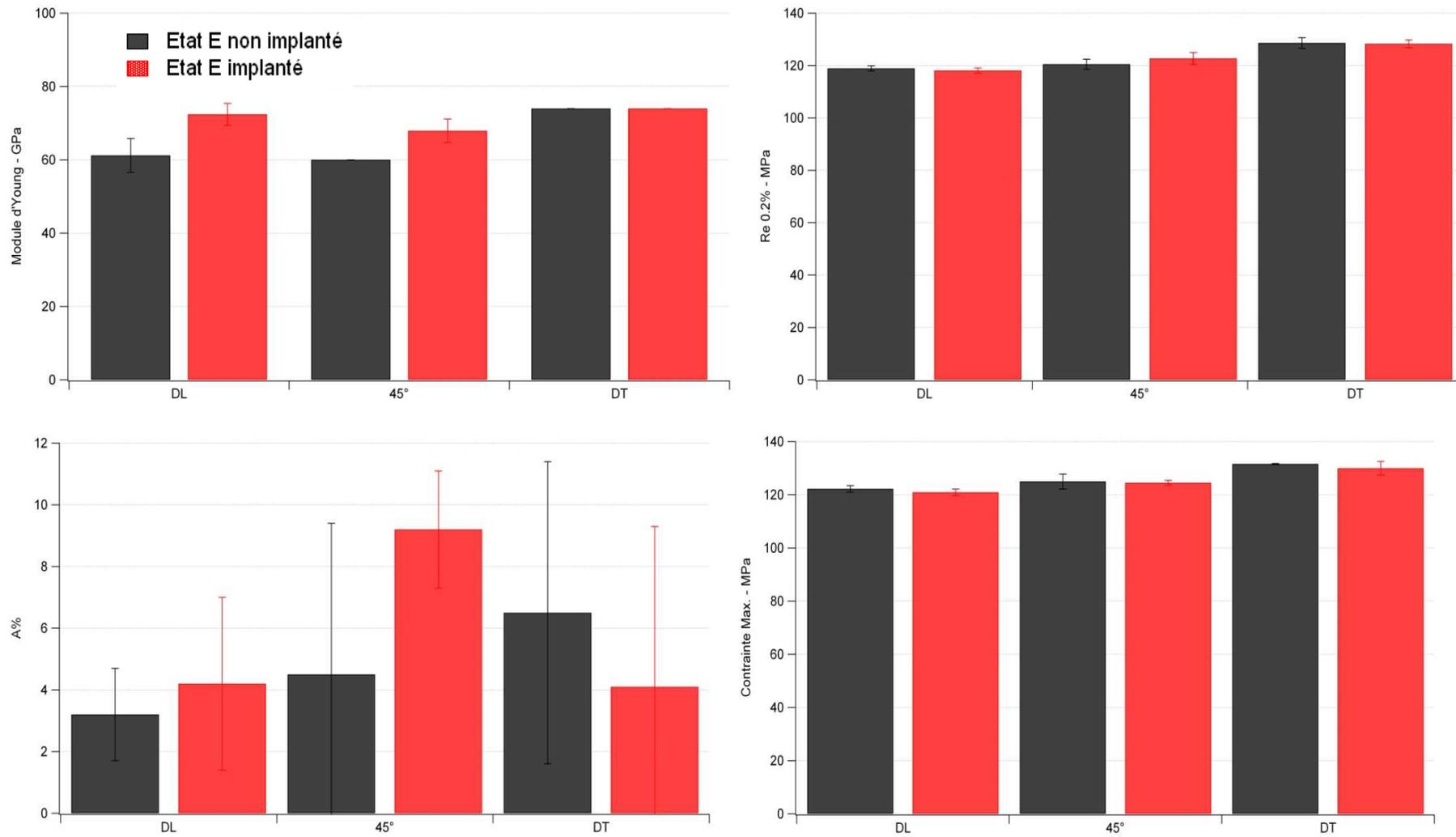


Figure 70 : Résultats des essais de traction sur les éprouvettes implantées et non implantées. DL : 5 éprouvettes testées, DT et 45 : 3 éprouvettes testées.

Seul le module d'Young a été affecté par l'implantation, dans le cas des directions DL et 45. Dans le cas des éprouvettes en DL, on passe de 61 000 à 72 000 MPa de moyenne. Ceci correspond à une augmentation de 18%. La Figure 71 rend compte de cette augmentation. En effet, la pente des courbes $\sigma(\varepsilon)$ dans le domaine élastique (partie linéaire) est plus importante après implantation. Le module d'Young mesuré en DT, initialement plus élevé que les modules mesurés en DL et 45, n'a pas augmenté.

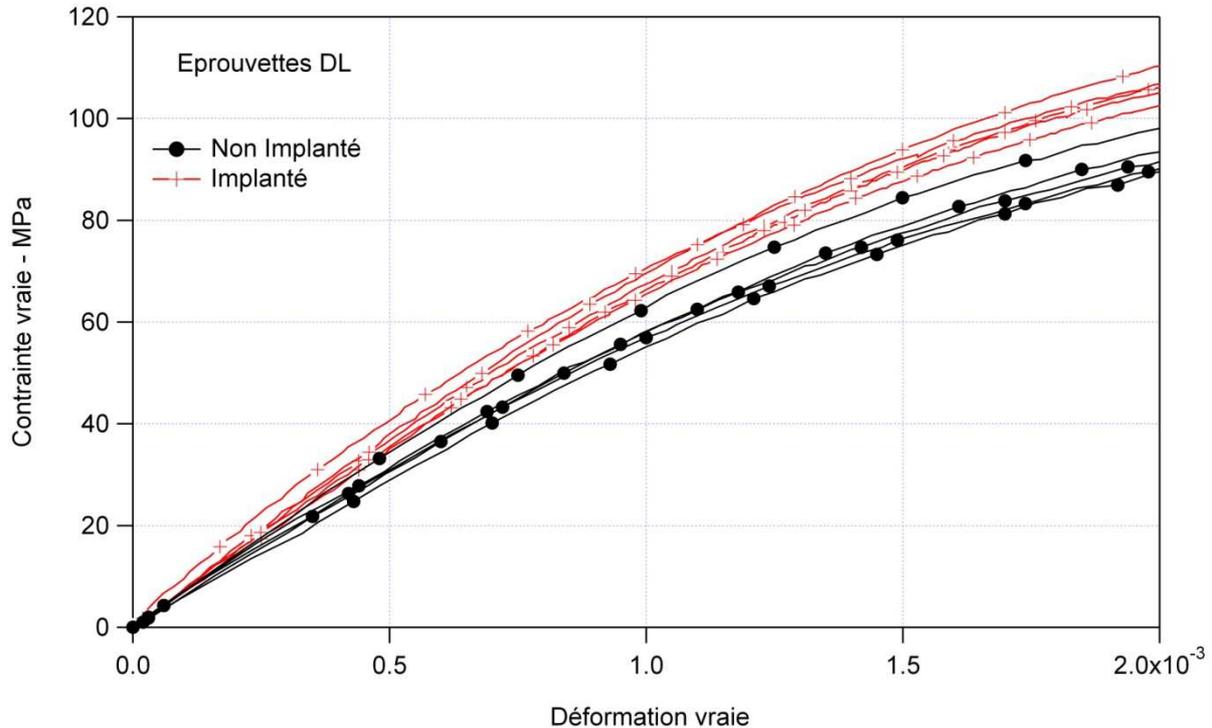


Figure 71 : Courbes de traction des éprouvettes DL E implantées et non implantées pour $0 < \varepsilon < 0,2\%$

Seule la partie élastique a été modifiée par l'implantation. En effet, les valeurs de $A\%$, $Re_{0,2}$ et σ_{max} n'ont pas évolué suite à l'implantation.

4.3 Endommagement des couches implantées

Les essais de traction ont été menés jusqu'à rupture des éprouvettes. Les zones de striction (diminution de section causée par l'étiement de l'éprouvette) dans l'épaisseur ont été observées en MEB.

Ces observations nous ont permis de mettre en évidence une anisotropie mécanique du matériau initial. En effet les zones de striction révèlent des marches caractéristiques de glissements cristallographiques qui se sont produits lors de la déformation. Ces marches sont différentes selon les directions de prélèvement. Les éprouvettes DL E 0 (Figure 72 (a)) présentent des marches perpendiculaires à la direction de traction. En revanche les éprouvettes DT E 0 (Figure 72 (b)) présentent des marches perpendiculaires et parallèles à la direction de traction. Cette anisotropie est causée par la forte texture de laminage du matériau E, présentée dans le Chapitre II. Les observations des zones de striction après implantation sont tout aussi intéressantes. Elles nous permettent d'affirmer que la couche implantée, visible car craquelée, se brise en suivant les mouvements du substrat aluminium. En effet, la couche au niveau de la zone de striction de l'éprouvette DL E 20 (Figure 72 (c)) s'est brisée suivant la même direction que les marches de glissement visibles avant implantation.

Il en est de même pour l'éprouvette DT E 20 (Figure 72 (d)) qui a vu sa couche se briser suivant les deux directions évoquées précédemment. La couche implantée est donc parfaitement adhérente au substrat aluminium et épouse ses mouvements lors de la déformation élastique. Cependant, au-delà d'un certain seuil indéterminé, contrairement à l'aluminium qui se déforme par écoulement plastique, la couche nitrurée semble elle se déformer par une succession de ruptures fragiles.

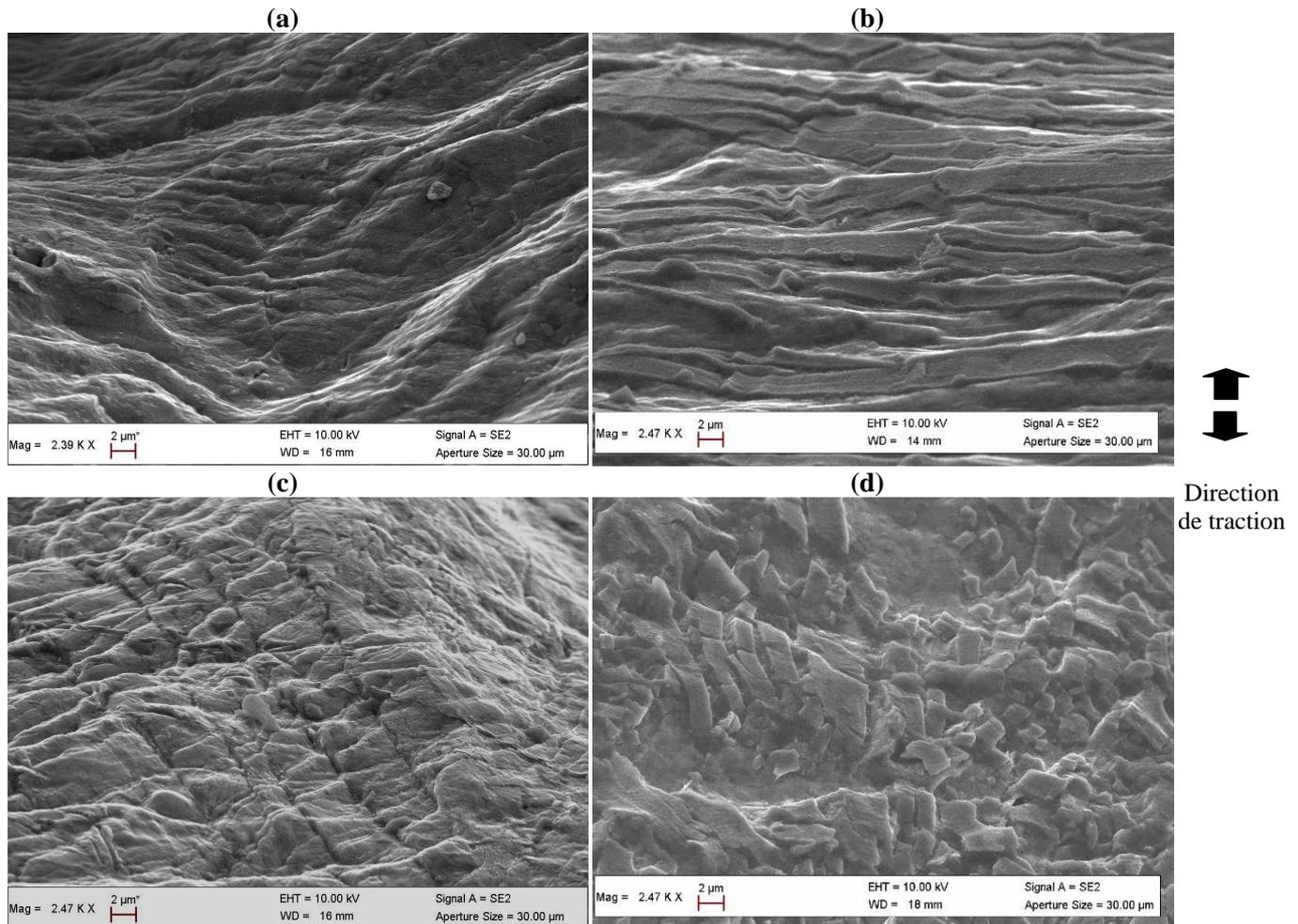


Figure 72 : Observations MEB des zones de striction dans l'épaisseur des éprouvettes (a) DL E 0, (b) DL E 20, (c) DT E 0, (d) DT E 20.

4.4 Synthèse des essais de traction

Les essais de traction sur éprouvettes implantées et non implantées nous ont permis de vérifier que malgré la faible épaisseur de la zone irradiée, le comportement de masse de l'aluminium pouvait être affecté par l'implantation. En l'occurrence, des éprouvettes de section 10mm^2 ont vu leur module d'Young augmenter après implantation. Ces résultats confirment ceux de Suri *et al.* [47] qui avaient constaté des modifications de comportement mécanique (essais de flexion) de l'aluminium après implantation.

L'origine de l'augmentation du module d'Young pourrait être due aux changements de composition chimique de la zone implantée. Cependant, si on effectue une simple loi des mélanges (cf. équation (8)) pour le module d'Young et si on considère qu'on a formé une couche d'AlN de 500nm

(scénario plus qu’optimiste), on se rend compte que la seule contribution de cette couche ne peut provoquer une telle rigidification.

$$E_{\text{éq}} = f_{v_{\text{AlN}}} \cdot E_{\text{AlN}} + f_{v_{\text{Al}}} \cdot E_{\text{Al}} = \mathbf{62,18 \text{ GPa}} \quad (8)$$

où $E_{\text{éq}}$ est le module d’Young équivalent de l’éprouvette implantée

E_{AlN} et E_{Al} sont respectivement les modules d’Young de l’AlN et de l’Aluminium et valent 250 et 62 GPa

$f_{v_{\text{AlN}}}$ et $f_{v_{\text{Al}}}$ sont respectivement les fractions volumiques d’AlN et d’Al et valent 0,001 et 0,999 (implantation des deux côtés : épaisseur d’AlN = 1 μ / 1mm d’épaisseur totale)

Dans le cas d’un effet simple de la couche implantée, l’augmentation du module d’Young aurait été insignifiante : 62,18 au lieu de 62 GPa. Ceci confirme l’existence d’effets à plus longue distance induits par l’implantation. De tels effets ont été constatés par Sharkeev *et al.* [30, 62]. Ces auteurs ont en effet observé sur l’aluminium et le cuivre implantés dans des conditions semblables, à des profondeurs de plusieurs centaines de μm , des structures de dislocations proches de celles qu’on obtiendrait par de très hautes déformations. Cependant il s’agit d’un phénomène de plastification qui, théoriquement, n’affecte en rien le module d’Young du matériau. Nous ne trouvons donc pas d’explication à cette rigidification.

Enfin, l’observation des zones de striction nous autorise à penser que la couche nitrurée, pour de faibles déformations, adhère parfaitement au substrat. En effet, la couche nitrurée se fissure suivant le même schéma de formation des marches de glissement cristallographique. Il est donc probable que les ruptures fragiles de la couche aient lieu lorsque la plastification du substrat débute. Dans le domaine élastique, il y aurait donc compatibilité entre la déformation de la couche et celle du substrat.

5 Analyse chimique de la couche implantée par spectroscopie des photoélectrons (XPS)

Afin de comprendre les changements de comportement du matériau implanté vis-à-vis de la corrosion, de l'usure, ou encore de sollicitations mécaniques mis en évidence précédemment, nous avons souhaité connaître précisément la composition de la zone modifiée par l'implantation. Il s'agit de déterminer les différents composés chimiques qui y sont présents ainsi que de les localiser dans la zone atteinte par l'implantation. Même si l'hypothèse de la formation d'une couche continue d'AlN a été avancée, il est très peu probable que la structure obtenue se résume à une couche d'AlN reposant sur la matrice aluminium. En effet, l'implantation donne lieu à un gradient de concentration en azote dans le matériau. Nous avons également vu lors de l'étude bibliographique que l'implantation d'éléments autres que l'azote pouvait avoir lieu lors du procédé de nitruration par implantation ionique. Ces éléments peuvent être susceptibles de jouer un rôle dans la « nouvelle » composition de la surface.

La spectroscopie des photoélectrons X s'avère être la technique la plus efficace pour étudier la structure de la surface modifiée. L'analyse des spectres élémentaires permet de mettre en évidence les déplacements chimiques de certains pics. Ces « shift » rendent possible l'identification des liaisons entre atomes et donc l'identification de certaines phases. Enfin, il est possible de coupler cette technique à un bombardement ionique (ions Ar^+) qui permet de décapager la surface après chaque analyse. On peut ainsi progresser pas à pas dans l'épaisseur du matériau comme l'illustre le schéma présenté en Figure 73.

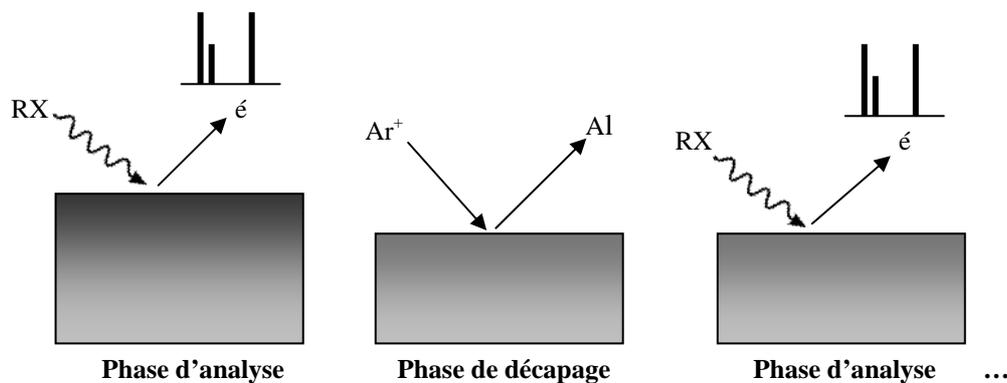


Figure 73 : Déroulement des analyses XPS couplées au décapage ionique

Toutes ces opérations étant réalisées sous vide 10^{-8} mbar, le risque de passivation de la surface de l'aluminium après les phases de décapage sera considéré comme nul.

5.1 Présentation du dispositif d'analyses

Toutes les analyses ont été menées au laboratoire UCCS (Unité de Catalyse et Chimie du Solide) de l'ENSCL (Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille). Le spectromètre utilisé est un VG Escalab 220XL. La radiation utilisée provient d'une source non monochromatique $\text{Al K}\alpha$ d'énergie $h\nu = 1486,6$ eV. La technique XPS est détaillée en Annexe 9.

Les échantillons étudiés de microstructure I ont été préparés par PM puis implantés à 35 UE, 10, 30, 40 et 50 sec/cm². Des analyses préliminaires nous ont permis de cibler les conditions de décapage permettant l'obtention des profils d'implantation jusqu'à l'extinction du signal correspondant à l'azote. Les analyses ont ainsi été effectuées après 0, 5, 10, 20, 30, 60, 90, 120, 150, 200, 250, 300 et 350 minutes de décapage. L'énergie utilisée pour le décapage était de 4 keV, la pression d'Argon de 5.10⁻⁷ mbar pour une densité de courant de 5 μA/cm².

La phase d'analyse est décomposée en deux étapes. Dans un premier temps, on acquiert le spectre général qui permet de mesurer les concentrations atomiques des différents éléments présents. Dans un second temps, on analyse les spectres élémentaires des éléments d'intérêts de manière à déterminer les liaisons faisant intervenir tel ou tel élément.

5.2 Analyse des spectres des échantillons implantés

5.2.1 Spectres généraux - Profils de concentration

La Figure 74 est le spectre général obtenu lors d'une des analyses XPS. L'intensité du signal y est représentée en fonction de l'énergie cinétique mesurée des photoélectrons, ainsi qu'en fonction de l'énergie de liaison décroissante des photoélectrons. L'énergie de liaison des électrons éjectés est déterminée par la relation (9):

$$h\nu = E_c + E_l \quad (9)$$

où $h\nu$ est l'énergie de la radiation ionisante utilisée

E_c est l'énergie cinétique du photoélectron lorsqu'il atteint l'analyseur

E_l est l'énergie de liaison de l'électron, caractéristique de l'élément étudié

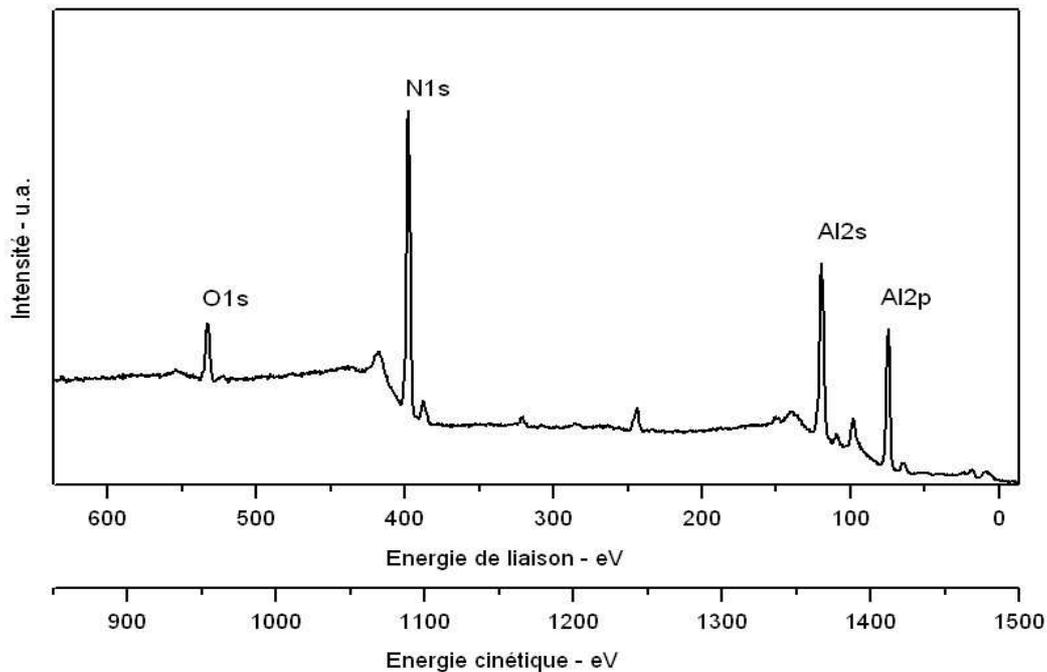


Figure 74 : Exemple de spectre général obtenu par analyse XPS d'un échantillon implanté.

Les éléments présents dans le matériau sont identifiés par l'énergie de liaison des électrons éjectés. Ainsi, dans le spectre présenté en Figure 74 on distingue nettement 4 pics aux environs de $E_1 = 73, 117, 397$ et 532 eV qui correspondent respectivement aux E_1 des électrons provenant d'Al2p, Al2s, N1s et O1s. A partir de ce spectre, on peut déterminer la concentration atomique de chaque élément qui est proportionnelle à l'aire sous la courbe des différents pics et à un facteur de sensibilité propre à chaque élément. Les mesures de concentration atomique sont consignées dans les graphiques présentés en Figure 75 (a, b, c, d, e). Le graphique 75 (f) représente l'évolution du rapport d'intensité $IO1s/IAI2p$ avec le temps de décapage pour le matériau non implanté et implanté (30 sec/cm^2).

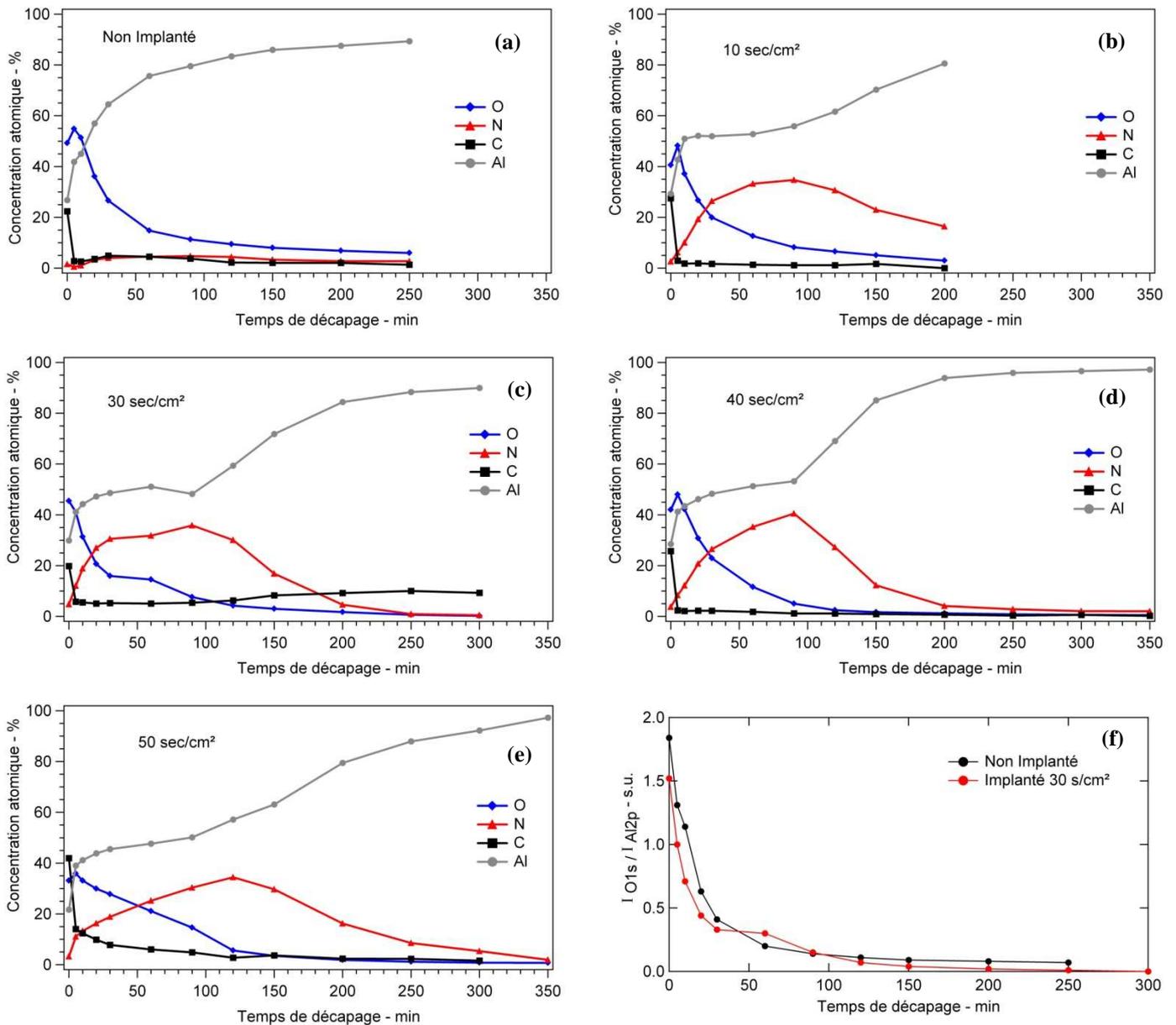


Figure 75: Profils de concentration atomique des éléments Al, N, O et C dans les échantillons (a) non implanté, implantés (b) 10^1 , (c) 30, (d) 40 et (e) 50 sec/cm^2 à 35 UE. (f) Evolution de $IO1s/IAI2p$ avec le temps de décapage.

¹ Un problème intervenu lors de l'analyse nous a empêché de poursuivre le décapage pour l'échantillon implanté 10 s/cm^2

Les concentrations sont données en fonction du temps d'abrasion. Il est très délicat de convertir ce temps d'abrasion en épaisseur abrasée. Connaissant les conditions de décapage, on pourrait calculer une vitesse d'abrasion moyenne de l'aluminium pur. Cependant la composition des échantillons étudiés évolue fortement au fil des différentes phases de décapage. La pulvérisation étant fortement dépendante de la cible, la vitesse d'abrasion sera variable suivant la profondeur étudiée. On serait ainsi amenés à comparer des profils en profondeur de manière extrêmement subjective. C'est pourquoi nous avons choisi de garder le temps d'abrasion comme variable. En conséquence, nous nous bornerons à étudier la forme des profils obtenus ainsi que les concentrations, sans conclure sur l'étendue des profils.

Les profils de concentration de l'échantillon non implanté mettent en évidence la présence d'oxygène en extrême surface, due à la passivation naturelle de la surface de l'aluminium avant analyse. L'étude du rapport $IO1s/IA12p$ pour les échantillons non implantés et implantés 30 sec/cm^2 (Figure 75) nous permet d'affirmer qu'aucune implantation d'oxygène n'a lieu. La forme des profils d'implantation d'azote quant à elle, est conforme aux espérances. L'utilisation d'ions multichargés a permis l'obtention d'un faible gradient de concentration en azote vers le cœur du matériau. Le gradient de concentration dirigé vers la surface du matériau est plus élevé et permet ainsi de présenter aux agressions extérieures une surface riche en azote des les premières couches atomiques. Si on s'intéresse maintenant à la valeur maximale de concentration en azote ($\%N/N+Al$), on remarque qu'elle n'évolue pas de manière significative en fonction des doses implantées étudiées. Les simulations QUERTECH prédisent au contraire une augmentation de cette valeur jusqu'à saturation (atteinte à environ 60 sec/cm^2). Il semble donc qu'une implantation de seulement 10 sec/cm^2 permette d'approcher la saturation en azote. La plus haute concentration est obtenue après implantation de 40 sec/cm^2 . L'implantation de 50 sec/cm^2 entraîne une chute de la concentration maximale. C'est ce qu'illustre la Figure 76.

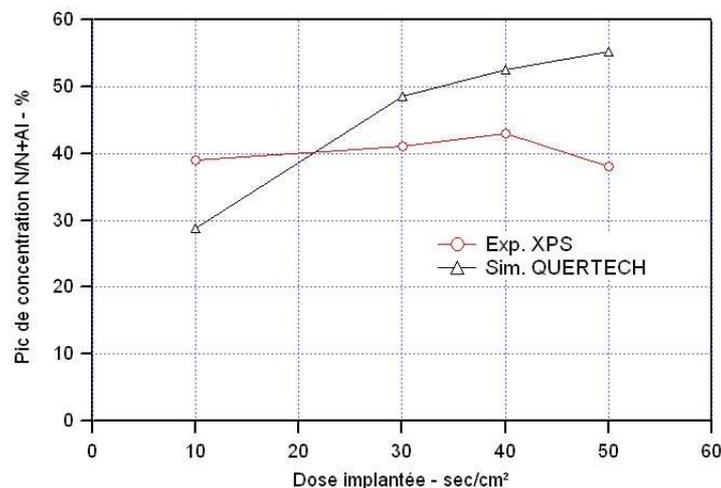


Figure 76 : Pic de concentration en azote en fonction de la dose implantée à 35 UE. Comparaison de la simulation QUERTECH et des résultats obtenus en XPS.

Si on considère que la vitesse d'abrasion des échantillons implantés 40 et 50 sec/cm^2 est identique au cours du temps de décapage, on peut représenter sur un seul et même graphique les profils de concentration de N et de O de ces deux échantillons (cf. Figure 77). On remarque alors que les profils de concentration s'élargissent et s'aplatissent entre 40 et 50 sec/cm^2 . Ce comportement est caractéristique d'un phénomène de diffusion. En effet, une prolongation de l'implantation en l'absence de diffusion aurait du conduire à la formation d'un plateau de saturation comme nous l'avons vu lors

de l'étude bibliographique [11]. Pour mettre en évidence cette diffusion, nous avons représenté sur la Figure 78 et la Figure 77 l'évolution de profils donnés - semblable aux profils de N et O pour 40 sec/cm² - après diffusion¹. Le profil de concentration après diffusion est déterminé à partir de la seconde loi de Fick (10) qui permet de connaître la variation de concentration en fonction du temps :

$$\frac{dC}{dt} = D \frac{d^2C}{dx^2} \quad (10)$$

dont la solution (11) est :

$$C(x, t) = \frac{C}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \quad (11)$$

où x est la distance

t est le temps

C est la concentration atomique du soluté

D est le coefficient de diffusion du soluté dans le solvant (en m².s⁻¹)

Le phénomène de diffusion observé pourrait être dû à la montée en température de l'échantillon pendant le traitement. On remarquera qu'un léger décalage de la position du pic de concentration a lieu entre 40 et 50 sec/cm². Ce résultat est en désaccord avec les travaux de Lucas *et al.* [36] qui ont constaté que des implantations réalisées à haute température conduisaient à une diffusion uniquement vers la surface du matériau (formation d'un deuxième pic de concentration près de la surface). Moncoffre et Leblond [8, 63] ont mis en évidence le même phénomène de diffusion vers la surface mais uniquement après recuit sur des échantillons très faiblement implantés (2.10¹⁵ ions/cm² à 100 keV), les recuits effectués après des implantations comparables à celles de cette étude n'ont pas permis de constater une diffusion de l'azote que ce soit vers la surface ou le cœur de l'échantillon. Il semble que dans le cas présent, la formation en surface d'une zone saturée en azote entraîne un blocage de la diffusion vers la surface de l'échantillon et favorise une diffusion à cœur. Notons également qu'entre 40 et 50 sec/cm², un apport en azote a lieu, susceptible aussi de modifier le profil obtenu par simple diffusion du profil de concentration en azote de l'échantillon implanté 40 sec/cm². L'implantation de doses élevées pourrait donc conduire à la formation de profils de concentration plus étendus que ce que ne prévoient les simulations.

¹ Les profils théoriques de diffusion présentés sont donnés à titre indicatifs, les concentrations, distances, temps et coefficient de diffusion ont été choisis arbitrairement.

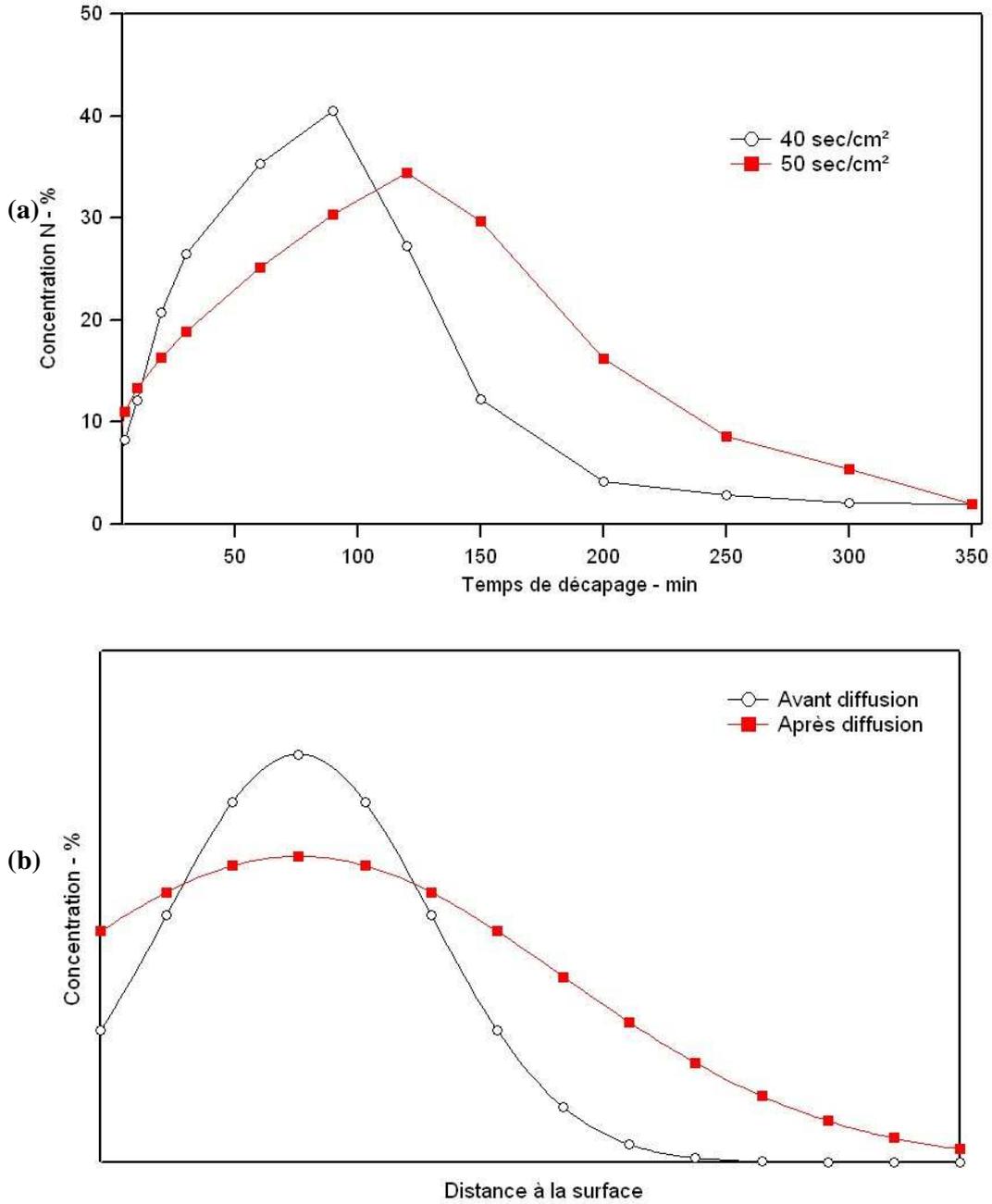


Figure 77 : (a) Comparaison des profils de concentration de N pour les échantillons implantés à 35 UE, 40 et 50 sec/cm². (b) Evolution d'un profil de concentration par diffusion

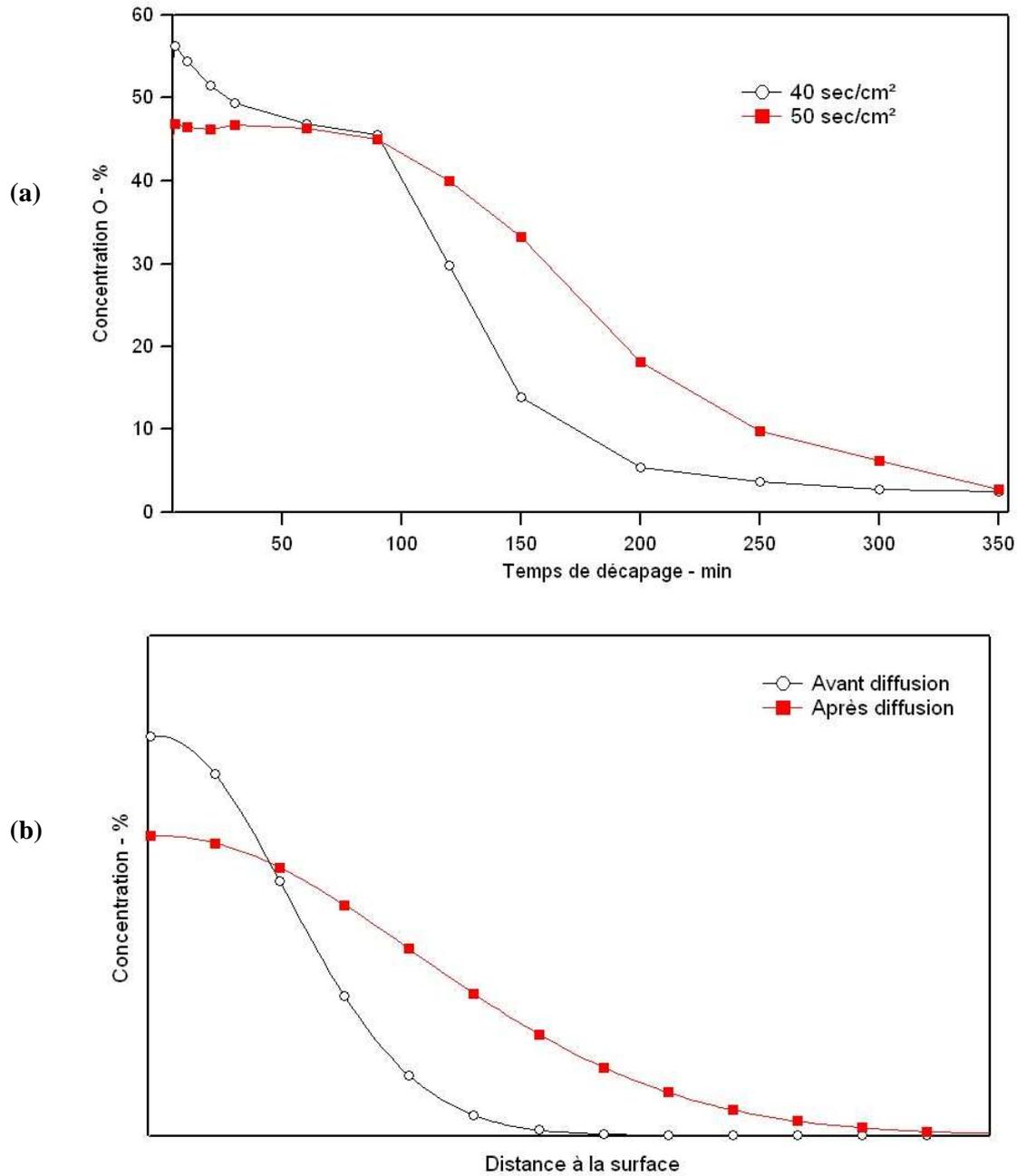


Figure 78 : (a) Comparaison des profils de concentration de O pour les échantillons implantés à 35 UE, 40 et 50 sec/cm². (b) Evolution d'un profil de concentration par diffusion

5.2.2 Analyse des spectres élémentaires

On connaît désormais les profils de concentrations des éléments dans le matériau. Une analyse plus précise des spectres élémentaires Al2p, N1s et O1s va nous permettre de déterminer les liaisons existantes entre ces différents éléments. Les spectres élémentaires Al2p à chaque étape de l'analyse pour les différents échantillons sont présentés en Figure 79.

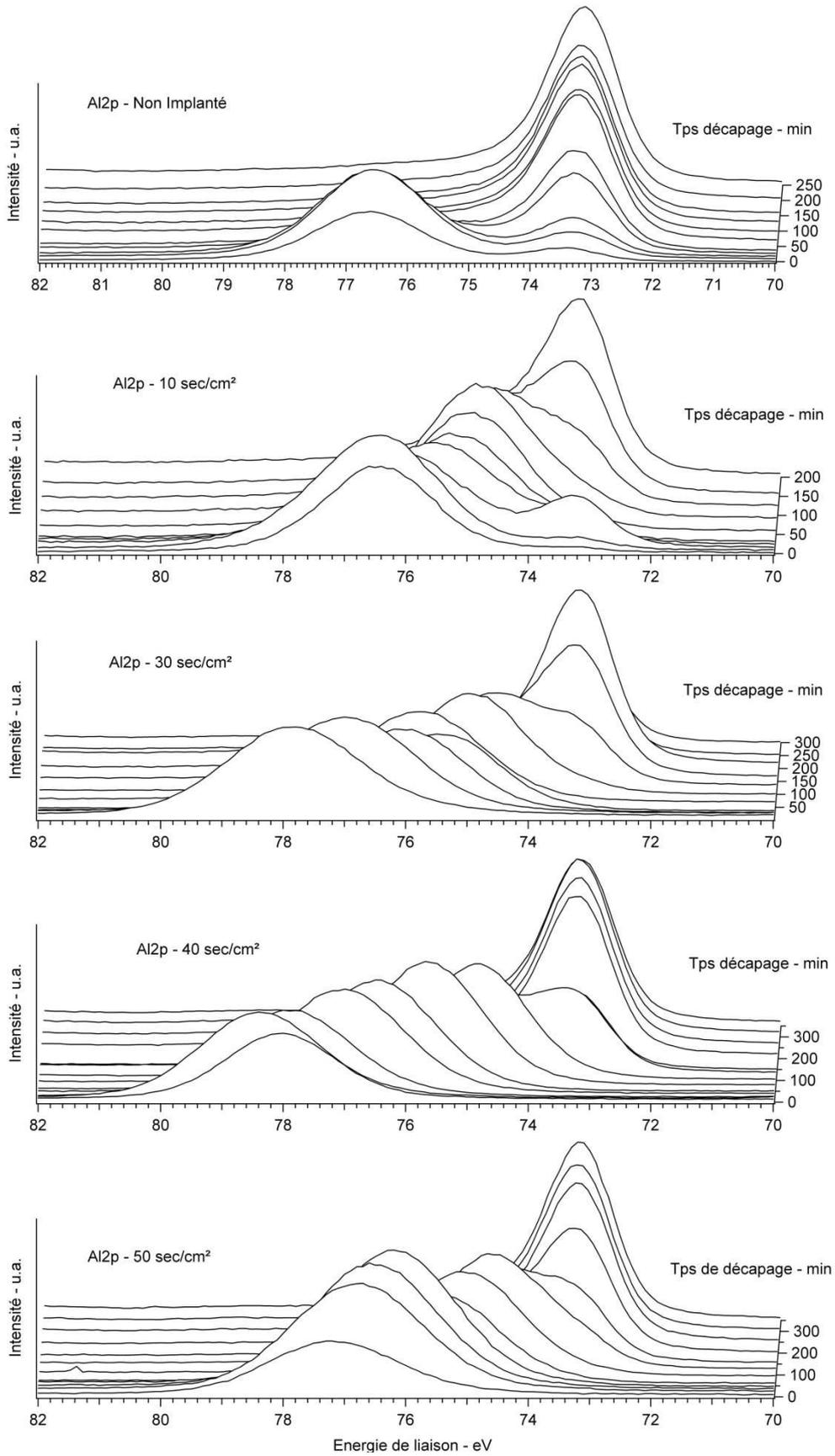


Figure 79 : Spectres Al₂p des échantillons non implanté et implantés à 35 UE 10, 30, 40 et 50 sec/cm² après chaque phase de décapage.

En première approche, on discerne trois pics bien distincts sur l'échantillon implanté 10 sec/cm². Conformément à ce que l'on pouvait attendre, les pics visibles à 73.2, 74.6 et 76.5 eV, confirment la présence respective d'aluminium, de liaisons Al-O (oxyde ou hydroxyde d'aluminium) - ces deux liaisons Al-Al et Al-O étant également présentes sur le matériau non implanté - et enfin de liaisons Al-N (nitrure d'aluminium). Ces trois pics ressortent de manière légèrement moins nette sur l'échantillon 50 sec/cm². Enfin, il est beaucoup plus difficile de distinguer des positions bien précises de pics pour l'ensemble des spectres des échantillons 30 et 40 sec/cm². En effet, après chaque phase de décapage, le pic du signal reçu se décale légèrement vers les énergies de liaisons faibles. De plus, l'énergie de liaison correspondant au premier pic est plus élevée que pour les échantillons 10 et 50 sec/cm² puisqu'il est situé aux environs de 78 eV.

En règle générale, dans les études concernant l'implantation d'azote dans l'aluminium, on effectue une décomposition spectrale du signal afin de quantifier les contributions respectives des liaisons Al-O, Al-N et Al-met, comme l'illustre la Figure 80.

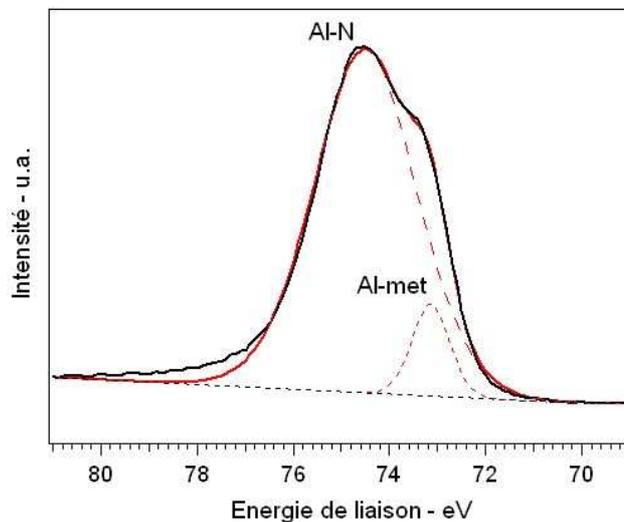


Figure 80 : Exemple de décomposition du spectre Al2p

Cependant, les résultats obtenus après analyse des échantillons implantés 30 et 40 sec/cm² nous laissent penser que la composition de la couche implantée ne se résume pas à 3 composés : aluminium, nitrure d'aluminium et oxyde ou hydroxyde d'aluminium. En effet, après chaque décapage apparaît un pic à une nouvelle E_i. Il est donc difficile de dire s'il s'agit d'une composition de deux pics ou d'un pic caractéristique d'une liaison quelconque (l'aspect symétrique de ces pics nous amène à pencher en faveur de cette hypothèse), auquel cas la décomposition s'avèrerait très délicate puisqu'il faudrait prendre en compte la contribution de toutes ces liaisons. C'est pourquoi nous nous sommes concentrés sur la bande d'E_i des pics visibles sur les spectres Al2p, N1s et O1s, ainsi que sur le nombre de pics distincts contenus dans cette bande. La Figure 81 représente les spectres Al2p, N1s et O1s des échantillons implantés 10, 40 et 50 sec/cm² après 5, 30, 60, 90 et 200 minutes. Quelque soit le spectre considéré, l'échantillon implanté 40 sec/cm² présente systématiquement la bande la plus large d'E_i. De plus, toujours pour ce même échantillon et quelque soit le spectre, on compte plus de pics distincts à l'intérieur de la bande d'E_i considérée que pour les autres échantillons. Concrètement, cela signifie qu'il y a plus de liaisons différentes mises en jeu dans cet échantillon.

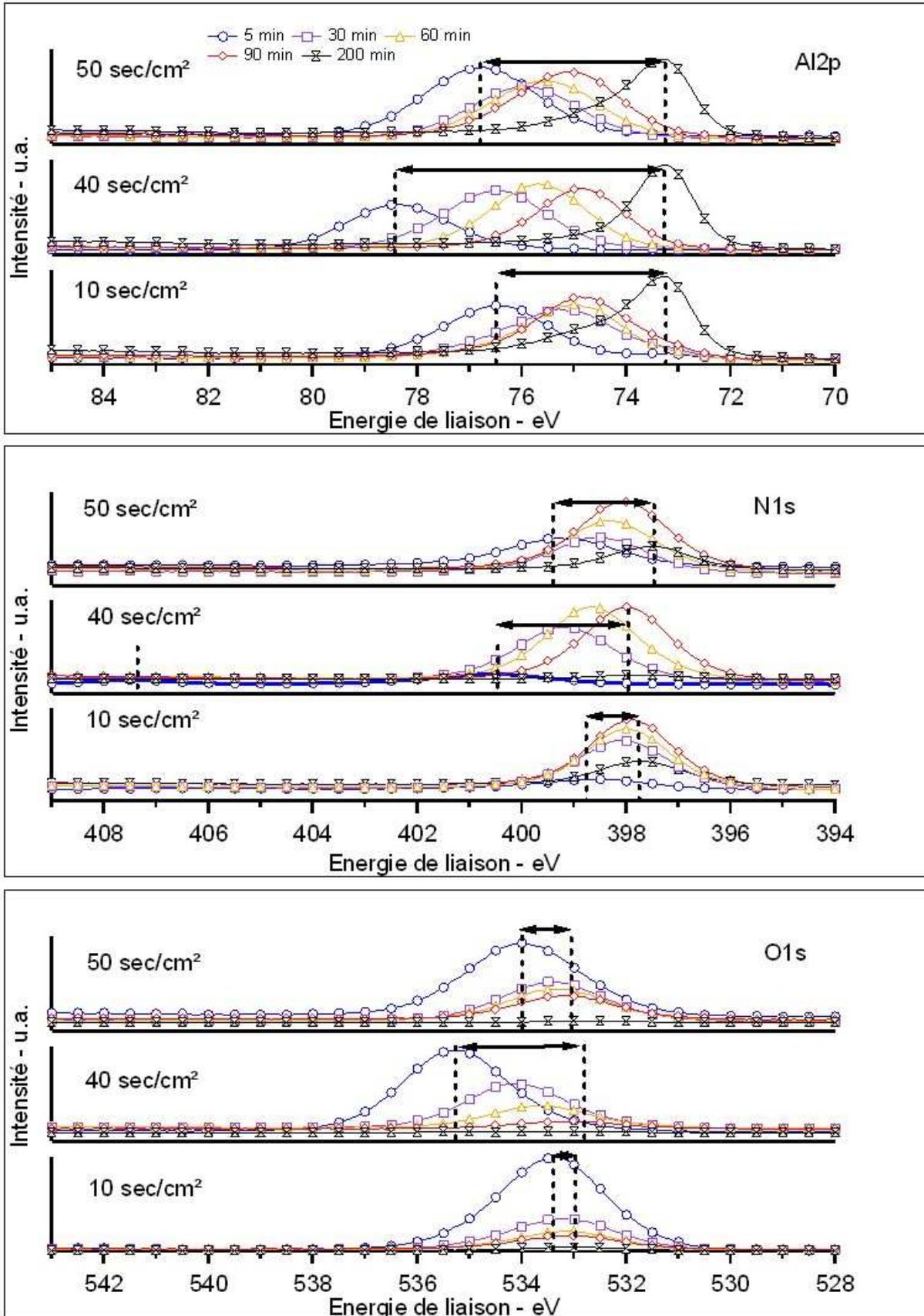


Figure 81 : Spectres Al_{2p}, N_{1s}, O_{1s} des échantillons implantés 10, 40 et 50 sec/cm² après 5, 30, 60, 90 et 200 minutes de décapage.

La confrontation des spectres Al2p, N1s et O1s peut permettre l'identification des liaisons présentes dans le matériau. Les E_i de 73.2, 74.6 et 76.5 eV ont été attribuées aux liaisons Al-met, Al-N et Al-O.

L'analyse réalisée après 5 minutes de décapage fait apparaître, sur le spectre Al2p un pic à $E_i = 78.4$ eV. Les spectres N1s et O1s obtenus à la même étape révèlent la présence d'une faible quantité d'azote oxydé (l'énergie de liaison augmente avec le degré d'oxydation) ainsi que d'une grande quantité d'oxygène. Il est donc probable qu'une liaison Al-O-N (oxynitride) soit présente dans cette zone, proche de la surface. Nous appellerons cette liaison Al-O-N $_{\alpha}$. De même, le pic observé à $E_i = 75.6$ eV après 60 minutes de décapage coïncide avec l'apparition d'un pic à $E_i = 398.6$ eV ainsi que d'un pic à $E_i = 533$ eV. Il s'agirait donc également d'une liaison Al-O-N mais d'un degré d'oxydation moindre et bien plus riche en azote cette fois. Nous l'appellerons Al-O-N $_{\beta}$. On notera que lorsque le pic attribué à la liaison Al-O apparaît c'est-à-dire après 30 minutes de décapage, le signal N1s est déjà important. Il est probable qu'il s'agisse également d'une liaison mettant en jeu l'azote. L'identification des liaisons est reportée sur la Figure 82.

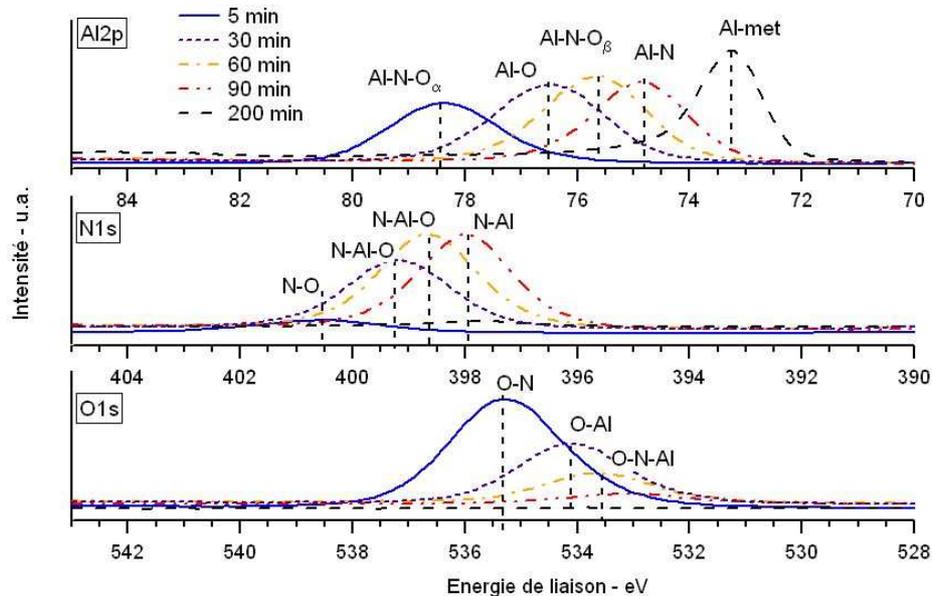


Figure 82 : Identification des liaisons entre les atomes Al, N et O à partir des spectres Al2p, N1s et O1s pour l'échantillon 40 sec/cm².

Les mesures stœchiométriques réalisées à partir des spectres généraux confirment la présence d'oxynitride. Les concentrations en Al, N et O sont très proches des compositions des oxynitrides d'aluminium AlON $_{\gamma}$ et Al₁₀N₈O₃ répertoriés dans la littérature (cf. Tableau 10, Tableau 11).

Elément	Concentration atomique mesurée par XPS après 5min de décapage sur échantillon 40 sec/cm ²	Concentration atomique mesurée par EDS sur AlON $_{\gamma}$ [64]
Al	42	41
N	9	8
O	49	51

Tableau 10 : Comparaison des concentrations mesurées en XPS et des concentrations mesurées en EDS sur l'oxynitride AlON $_{\gamma}$.

Elément	Concentration atomique mesurée par XPS après 60min de décapage sur échantillon 40 sec/cm ²	Al ₁₀ N ₈ O ₃ [65]
Al	52	48
N	36	38
O	12	14
	<i>Al₁₀N_{6,9}O_{2,3}</i>	

Tableau 11 : Comparaison des concentrations mesurées en XPS et des concentrations correspondant à l'oxynitride d'aluminium Al₁₀N₈O₃

La présence d'AlON γ a été mis en évidence dans le cas d'implantation d'azote dans l'alumine Al₂O₃ par Bertoti *et al.* [66] mais également dans le cas d'implantation d'azote dans l'aluminium par Uglov *et al.* [67].

5.3 Synthèse des analyses XPS

Ces analyses XPS nous ont permis de connaître les profils de concentration obtenus après implantation d'azote dans l'aluminium. Les résultats obtenus indiquent que la saturation en azote est obtenue plus rapidement que ce que ne laissaient prévoir les simulations. En effet, à partir de 10 sec/cm², le profil de concentration d'azote n'évolue plus. L'utilisation d'ions multichargés a bien eu l'effet escompté, à savoir obtenir un faible gradient de concentration vers le cœur du matériau. L'implantation poussée à 50 sec/cm² a provoqué une diffusion de l'azote ainsi que de l'oxygène vers le cœur du matériau. La formation d'une zone saturée en azote en surface du matériau a empêché que cette diffusion n'opère vers la surface. L'étude des profils de concentrations révèlent également l'absence d'implantation d'oxygène durant le traitement des échantillons.

L'étude des spectres élémentaires a également révélé des informations importantes. En effet, même si les profils de concentration en azote des 4 échantillons étudiés sont comparables, les couches formées par l'implantation sont sensiblement différentes d'un échantillon à l'autre. L'implantation de 10 sec/cm² a permis la formation d'une couche d'oxyde (ou plus vraisemblablement d'hydroxyde - Al(OH)₃) d'aluminium reposant sur une couche d'AlN, elle-même reposant sur le substrat aluminium. La structure obtenue après 40 sec/cm² est différente : l'interpénétration des couches oxydées et nitrurées a permis la formation de composés chimiques intermédiaires, à savoir des oxynitrides d'aluminium. Prolonger l'implantation à 50 sec/cm² a pour effet de faire disparaître le composé AlNO γ . Cela peut être dû à l'apport thermique responsable de la diffusion évoquée précédemment, mais également à la modification constante des concentrations au cours de l'implantation. Les différentes structures de couches obtenues par implantation sont présentées Figure 83.

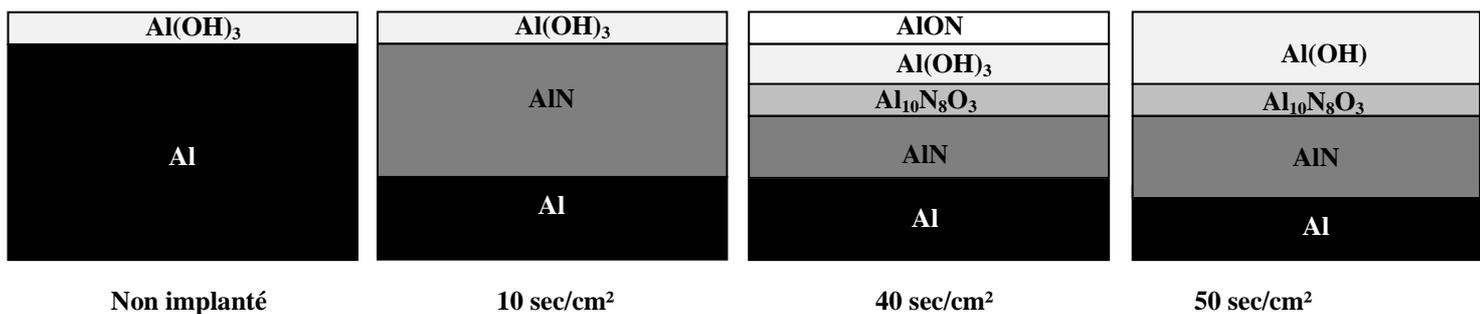


Figure 83 : Schématisation de la structure de couches obtenues par l'implantation d'azote dans l'aluminium

6 Discussions sur les origines du renforcement de l'aluminium par implantation ionique

Cette étude des surfaces implantées nous a permis de mettre en évidence les améliorations apportées par le procédé Hardion+ aux propriétés de surface de l'aluminium telles que la résistance à la corrosion et la résistance à l'usure.

Grâce aux analyses XPS couplées au bombardement ionique, nous avons pu déterminer l'origine du renforcement de la surface de l'aluminium par implantation ionique d'azote. L'implantation de 40 sec/cm² à 35 UE sur un échantillon I, a permis la formation d'une succession de couches ALON γ , AL(OH)₃, Al₁₀N₈O₃, AlN, Al. L'interpénétration des zones nitrurées et oxydées fait qu'il n'existe pas d'interfaces franches entre ces zones. L'usure de cet échantillon a été considérablement ralentie par rapport à l'échantillon vierge. Ces résultats sont cohérents avec ceux de Berriche *et al.* [68] qui ont reporté des coefficients de frottement de l'ordre de 0,2 - 0,5 lors d'essais d'usure mettant en jeu un couple 100C6/ALON γ . De même, c'est l'implantation de 40 sec/cm² qui a permis d'obtenir les meilleurs résultats lors des essais électrochimiques.

En revanche, l'implantation de 10 sec/cm² a certes permis la formation d'AlN, mais l'absence de transition douce entre la couche d'alumine, le nitrure d'aluminium et l'aluminium même a eu pour conséquence de favoriser prématurément l'arrachement de débris abrasifs et ainsi détériorer le comportement initial du 1050 face au frottement. Il existe probablement une différence des propriétés des trois couches trop importante pour maintenir une cohésion de ces couches. On remarquera également que le traitement de 10 sec/cm² a eu pour effet d'anoblir le matériau de manière moins importante que le traitement de 40 sec/cm². Ceci confirme la formation en surface de composés chimiques différents suivant la dose implantée.

Il semble donc qu'il soit nécessaire de former au sein du matériau une succession de couches nitrurées et oxydées s'interpénétrant pour protéger la surface d'agressions extérieures qu'elles soient abrasives ou corrosives.

L'effet de la pulvérisation mis en évidence grâce aux observations MEB et AFM doit également être considéré comme un facteur d'amélioration des propriétés fonctionnelles de surface. En effet nous avons vu que le lissage de la surface peut être très important pendant une implantation, d'autant plus à faible énergie. Dans le cas des essais d'usure, il est probable qu'un relief moins accidenté limite l'abrasion de la surface. Dans le cas des essais de corrosion, lisser la surface favorise la disparition de zones préférentielles de piqûration. Le lissage de la surface est très certainement l'origine des baisses de dispersion des mesures de potentiels de corrosion après implantation. On remarquera notamment que si l'implantation à 10 UE n'a pas permis de former en surface un composé chimique plus noble que la surface initiale, les dispersions de mesures de E_{cor} sont tout de même moins importantes après implantation. Il est cependant très délicat de décorrélérer les effets de l'implantation seule et de la pulvérisation seule. Une possibilité serait d'obtenir un état de surface comparable à celui obtenu après implantation d'azote, mais cette fois en bombardant la surface avec de l'argon à faible énergie. L'argon étant un gaz neutre, il ne pourrait se lier avec l'aluminium pour créer un quelconque composé chimique et on observerait alors seulement les effets de la pulvérisation sur la résistance à la corrosion de la surface bombardée.

Contrairement à ce que prévoyaient les simulations, la concentration en azote n'évolue pas de manière significative au-delà de 10 sec/cm². L'évolution des propriétés de surface de l'aluminium, pour les doses étudiées, n'est donc pas due à une augmentation de la teneur en azote mais à la modification des premières couches atomiques. En effet tous les échantillons testés en corrosion ou usure contenaient de l'azote en quantité conséquente et en particulier des nitrures, mais tous n'ont pas vu leur surface mieux résister aux agressions. Cependant, l'endommagement dans le cas de l'usure comme de la corrosion, s'initie sur les premières couches atomiques. La prépondérance des premières couches atomiques dans les mécanismes de renforcement s'est notamment illustrée lors des essais à faible énergie.

On doit donc à l'avenir axer nos efforts sur ces premières couches atomiques, les couches plus profondes n'agissant que comme des couches support. On pourrait notamment réaliser des implantations successives à 46 UE puis à 10 UE, de manière à former dans un premier temps une couche épaisse nitrurée, support d'une surface présentant une structure multicouche (obtenue probablement plus rapidement à faible énergie).

En particulier, le rôle de la couche d'oxyde formée en surface, qu'elle soit liée ou non à l'azote implanté, semble jouer un rôle très important au regard des résultats présentés lors de l'étude consacrée à la résistance à l'usure des surfaces implantées et non implantées (cf. 2.5). On pourra donc envisager de favoriser l'implantation d'oxygène lors du traitement, notamment à partir de l'ionisation de gaz O₂ ou plus simplement en réduisant le niveau de vide présent dans l'enceinte, tout en ayant conscience que cette baisse peut avoir des effets sur le transport des ions vers le matériau cible.

Enfin, les essais mécaniques réalisés ont confirmé les résultats de Suri *et al.* [47] en révélant une modification du comportement élastique de l'aluminium (section 10 mm²) provoquée par l'implantation. L'étude des zones hautement déformées nous a par la suite appris que très vraisemblablement, la couche nitrurée est parfaitement solidaire du substrat dans le domaine élastique. Nous avons également eu confirmation du caractère fragile de cette couche. Compte tenu de ces résultats, il serait particulièrement intéressant de réaliser des essais de traction en restant dans le domaine élastique. De même, des essais de fatigue-endurance, lors desquels la contrainte appliquée demeure sous le seuil de plasticité, permettrait peut-être de mettre en évidence une augmentation de la durée de vie des éprouvettes après implantation. Il serait également intéressant de mener une étude de comportement mécanique sur des éprouvettes de section plus faible afin d'amplifier les phénomènes observés. Ces essais pourraient notamment être effectués en flexion, ce type d'essai rendant prépondérante la réponse de la surface aux charges appliquées.

Chapitre IV

Etude des mécanismes de durcissement mis en jeu lors de l'implantation

***Chapitre IV :** Dans ce second chapitre expérimental, les techniques d'indentation seront mises à profit pour l'étude des mécanismes de durcissement intervenant lors de l'implantation d'azote dans l'aluminium. Deux axes principaux seront étudiés : l'influence des conditions d'implantation et l'influence de la microstructure initiale sur le durcissement. Parallèlement, des analyses en diffraction des rayons X seront réalisées sur l'aluminium avant et après implantation, de manière à obtenir des informations sur l'évolution de la microstructure pendant l'implantation. Les caractéristiques cristallographiques du matériau ainsi déterminées, couplées aux mesures de dureté, nous permettront d'ouvrir une discussion sur les mécanismes de durcissement induits par l'implantation d'azote dans l'aluminium.*

1 Influence des paramètres d'implantation sur le durcissement

1.1 Présentation des dispositifs d'essais

Deux types de mesures ont été utilisés : les mesures de dureté et les mesures de nanoindentation. Ces deux techniques sont présentées en Annexe 5.

Les mesures de dureté ont été réalisées sur un duromètre ZWICK disposant d'une gamme de charge allant de 200 grammes à 10 Kg. Les indentations ont toutes été réalisées avec un indenteur Vickers. Cinq mesures sont faites pour chaque échantillon. Le temps de maintien de la charge est de 20 secondes.

Les mesures de nanoindentation ont été faites grâce à un nanoindenteur XP de chez MTS. Toutes les indentations ont été réalisées avec un indenteur Berkovich et perpendiculairement à la surface implantée. Les indentations ont toutes été réalisées en mode CSM (pour « Continuous Stiffness Measurement ») qui permet d'obtenir à toute profondeur d'indentation, jusqu'à la profondeur maximale souhaitée, une valeur de dureté. Deux séries de 25 mesures ont été réalisées pour chaque échantillon à une profondeur d'indentation de 2000 nm.

1.2 Caractérisation avant implantation

Avant d'étudier l'influence que peut avoir l'implantation sur la dureté de l'aluminium, il est nécessaire de bien caractériser le matériau vierge.

Pour cela nous avons tout d'abord mesuré l'influence de la température de recuit sur l'état E, ce qui nous a permis entre autres de déterminer la température de recuit adéquat pour l'obtention de l'état I. Des échantillons E ont donc été placés dans un four pendant une heure à différentes températures. Des mesures de dureté ont été effectuées après recuit. Les résultats sont consignés dans la Figure 84.

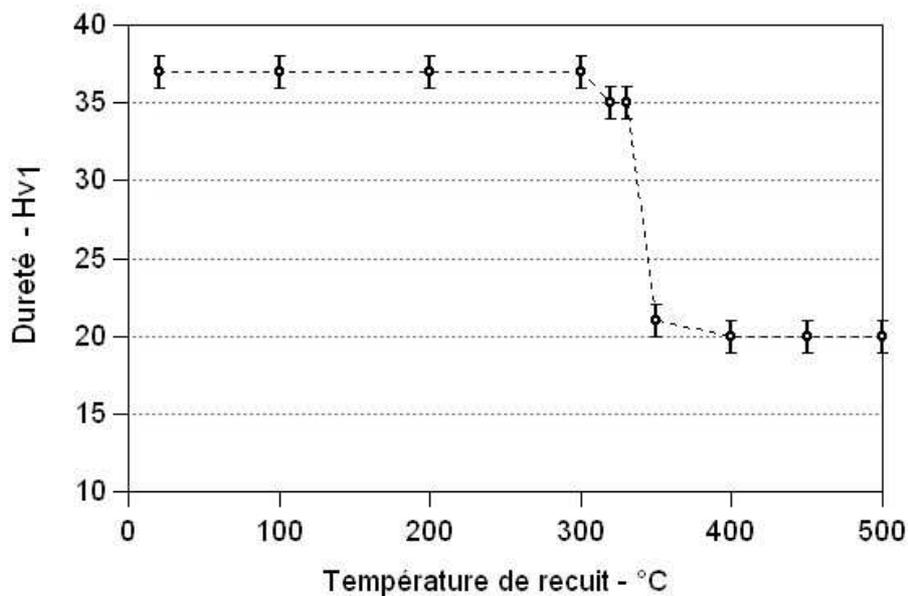


Figure 84 : Dureté de l'aluminium 1050 état E après recuits de 1 heure à différentes températures

La dureté des échantillons E chute fortement à partir de 300 °C. Cette chute est alors très nette puis stoppée à partir de ~350 °C. La microstructure et la dureté obtenues après le recuit à 400 °C et plus sont alors proches de la microstructure I. La chute de dureté constatée est due au phénomène de recristallisation, qui apparaît classiquement autour de $T_f/2$. Le maintien de 10 h à 400 °C permet donc d'obtenir une structure parfaitement recristallisée.

Afin d'obtenir des profils de nanoindentation les plus pertinents possibles, nous avons vérifié l'efficacité du polissage électrolytique (cf. Figure 85).

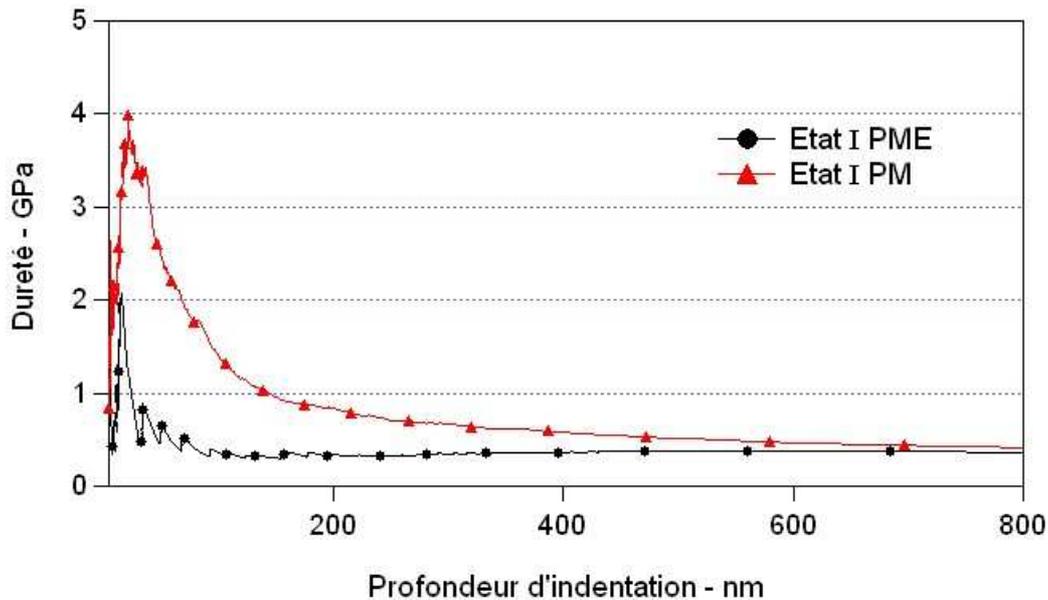


Figure 85 : Profils de nanoindentation sur échantillon I après PM et PME

Malgré le bon état de surface apparent qu'il procure, le PM induit un écrouissage superficiel non négligeable sur un profil de nanoindentation. En effet cet écrouissage est présent sur plus de 500 nm. Le PME, en revanche, supprime pratiquement toutes les contraintes résiduelles en surface.

Compte tenu du recuit de recristallisation qui homogénéise le matériau, les échantillons I non polis ne devraient logiquement présenter aucun écrouissage superficiel. Cependant, le mauvais état de surface en termes de rugosité du matériau brut rendrait les mesures de nanodureté difficiles. Les échantillons destinés aux mesures de dureté ont donc systématiquement été préparés par PME.

La dureté du nitrure d'aluminium massif a également été mesurée par nanoindentation. La dureté moyenne mesurée à 2 μm de profondeur est de 10 GPa.

1.3 Influence de la dose

Souhaitant obtenir une augmentation de dureté sur la plus grande profondeur possible, nous avons systématiquement travaillé avec la tension d'extraction la plus élevée disponible. Au début de l'étude, celle-ci était plafonnée à 35 UE. Nous avons donc fixé ce paramètre et étudié l'influence de la dose implantée sur le durcissement de l'aluminium.

Des échantillons I ont été implantés à 35 UE à des doses s'étalant de 2 à 50 sec/cm². La Figure 86 présente quelques courbes représentatives des profils de dureté obtenus.

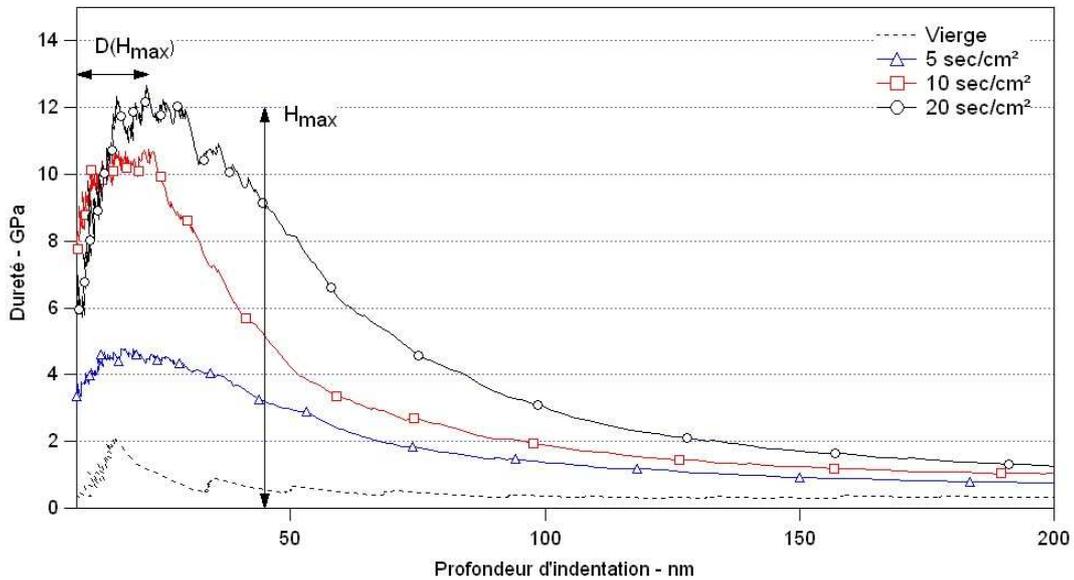


Figure 86 : Profils de nanoindentation représentatifs avant et après implantation à 35 UE, 5, 10 et 20 sec/cm².

Conformément à ce que l'on peut trouver dans la littérature, les profils de nanoindentation présentent une augmentation de dureté très rapide sur les premiers nanomètres, suivie par une baisse progressive jusqu'à 150 nm.

Nous nous sommes particulièrement intéressés à la valeur maximale de dureté H_{max} ainsi qu'à la distance à la surface de ce maximum de dureté $D(H_{max})$. Les résultats sont consignés respectivement en Figure 87 et Figure 88.

Les mesures de nanoindentation ont mis en évidence une augmentation très rapide de H_{max} pour les faibles doses, de 0 à 10 sec/cm². La dureté est en effet passée de 0,4 GPa à 10 GPa en moyenne. Cette augmentation est suivie par un pallier de stagnation de la dureté de 10 à 30 sec/cm². Cela confirme la saturation en azote mise en évidence par les analyses XPS à partir de 10 sec/cm². La valeur de H_{max} est maximale pour une implantation à 30 sec/cm². Au-delà de cette dose, H_{max} chute, pour atteindre la valeur de 7 GPa à 50 sec/cm².

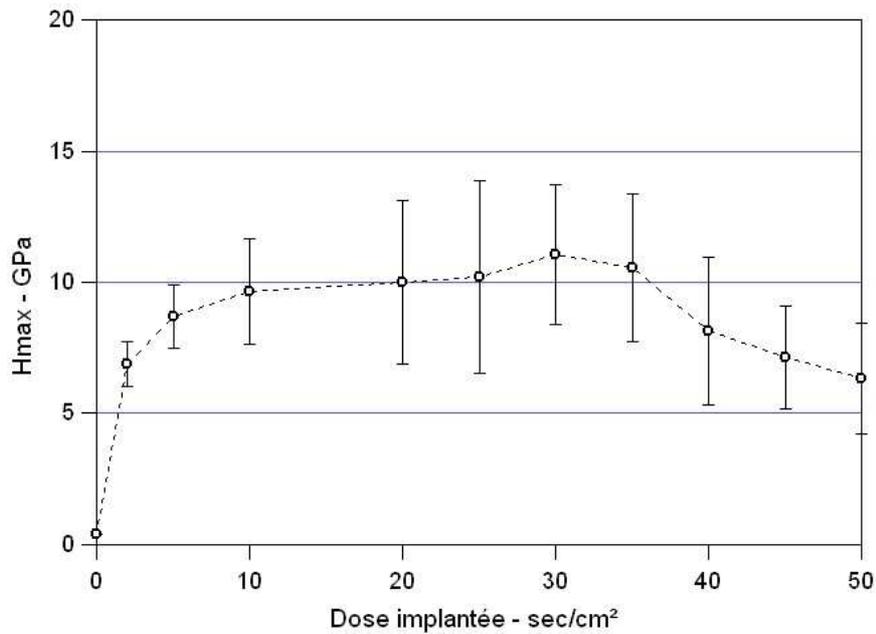


Figure 87 : Pics de dureté H_{\max} en fonction de la dose implantée à 35 UE.

La valeur de $D(H_{\max})$ augmente elle aussi avec la dose. Cette évolution semble être directement proportionnelle à la dose implantée. L'énergie d'implantation étant fixe on aurait pu s'attendre à ce que $D(H_{\max})$ soit constant. Les implantations réalisées n'ont pas permis de mettre en évidence une stabilisation ou une baisse de $D(H_{\max})$ pour des doses plus importantes.

Les profils de dureté obtenus sont comparables avec ceux trouvés dans la littérature [8, 46]. On retrouve le phénomène d'aplatissement du profil de dureté par rapport à celui de concentration, du aux interactions longue distance entre l'indenteur et le matériau testé évoquées dans l'étude bibliographique. La valeur de 1/3 citée par de nombreux auteurs [8, 12, 16, 43, 46] pour le rapport $D(H_{\max})/R_p$ est ici bien vérifiée.

Les valeurs de $D(H_{\max})$ pour les différentes doses sont comparées à R_p dans la Figure 88.

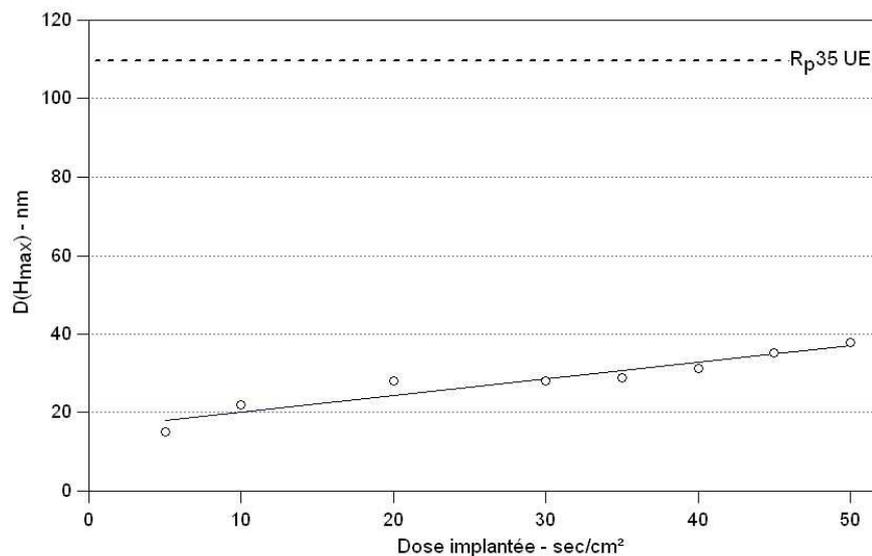


Figure 88 : $D(H_{\max})$ en fonction de la dose implantée à 35 UE.

Si on considère le parcours libre moyen projeté R_{p35} des ions multichargés extraits avec une tension de 35 UE, on a :

$$0,2.R_{p35} < D(H_{\max35}) < 0,4.R_{p35}$$

1.4 Influence de l'énergie d'implantation

Des améliorations apportées au microimplanteur ont permis par la suite de réaliser des implantations à plus haute énergie. La tension d'extraction a donc pu être augmentée à 46 UE. Des mesures de nanoindentation similaires à celles présentées en 1.3 ont été effectuées après des implantations réalisées à 10 et 46 UE de manière à déterminer l'influence de l'énergie d'implantation sur les duretés obtenues. Les résultats pour les implantations réalisées à 10, 35 et 46 UE sont représentés en Figure 89.

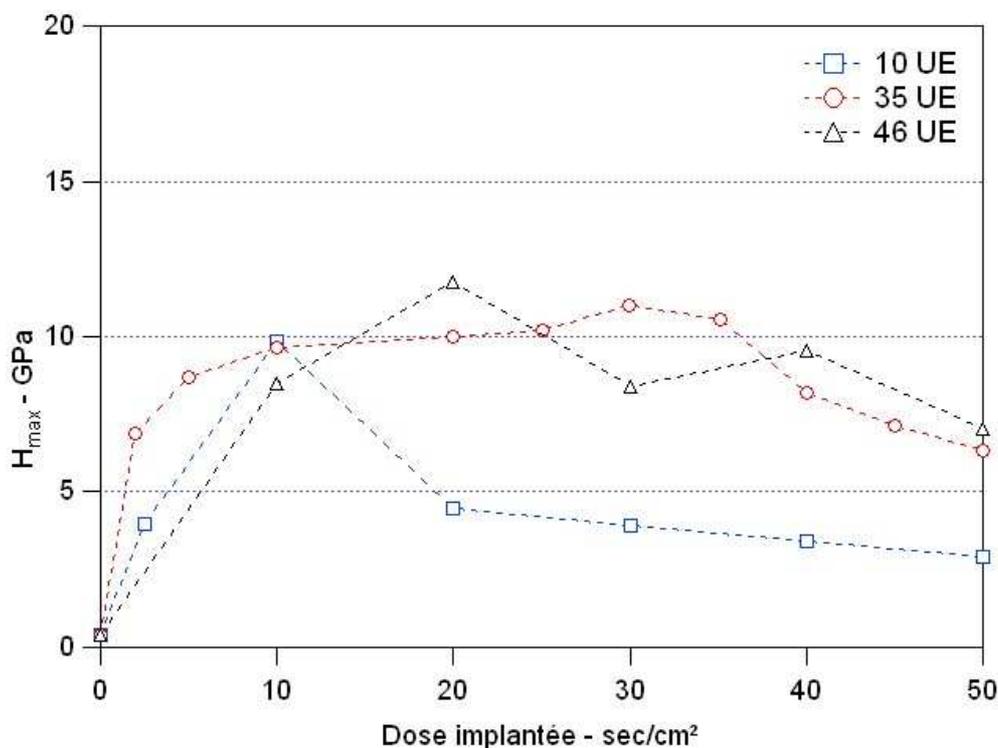


Figure 89 : H_{\max} en fonction de la dose implantée à 10, 35 et 46 UE.

L'implantation à 46 UE n'a pas donné lieu à une modification des H_{\max} . La tendance est sensiblement la même que pour l'implantation à 35 UE. En revanche l'implantation à 10 UE conduit à une chute de dureté beaucoup plus précoce, dès les 20 sec/cm². Cette évolution est logique compte tenu du fait que plus l'énergie d'implantation est faible plus le volume concerné par l'implantation l'est aussi. Il s'en suit qu'à dose égale, les phénomènes qui entrent en jeu dans le durcissement de l'aluminium sont provoqués plus rapidement à faible qu'à haute énergie.

Le procédé Hardion+ permet d'obtenir une augmentation de dureté d'un facteur 30 (12 GPa après implantation contre 0,4 GPa avant implantation). Ces valeurs sont similaires aux valeurs obtenues par Leblond *et al.* [8] après implantation multi-énergie. Une implantation de 40 sec/cm² à 35 UE a permis d'obtenir une dureté maximum de 17 GPa, mais cette valeur n'a pas été reproduite. Le nitrure d'aluminium ayant une dureté de 10 GPa il est très probable que le durcissement constaté après

implantation soit dû, entre autres, à la présence d'AlN. Nous reviendrons sur ce point à la fin de ce chapitre. Notons que la présence d'AlON γ en surface de l'échantillon peut également jouer un rôle dans le durcissement. En effet cette céramique présente des caractéristiques mécaniques très élevées, sa dureté atteint les 13 GPa [69]. On remarquera que les doses permettant d'obtenir les duretés les plus élevées ne correspondent pas aux doses qui conduisent aux améliorations les plus importantes face à la corrosion ou l'usure.

La Figure 90 représente l'évolution de $D(H_{max})$ selon la dose implantée et l'énergie d'implantation. La première constatation est que pour les doses comprises entre 0 et 30 sec/cm², $D(H_{max})$ est d'autant plus grand que l'énergie d'implantation est élevée. On retrouve, pour toutes les énergies d'implantation, la tendance observée à 35 UE, à savoir que $D(H_{max})$ augmente avec la dose.

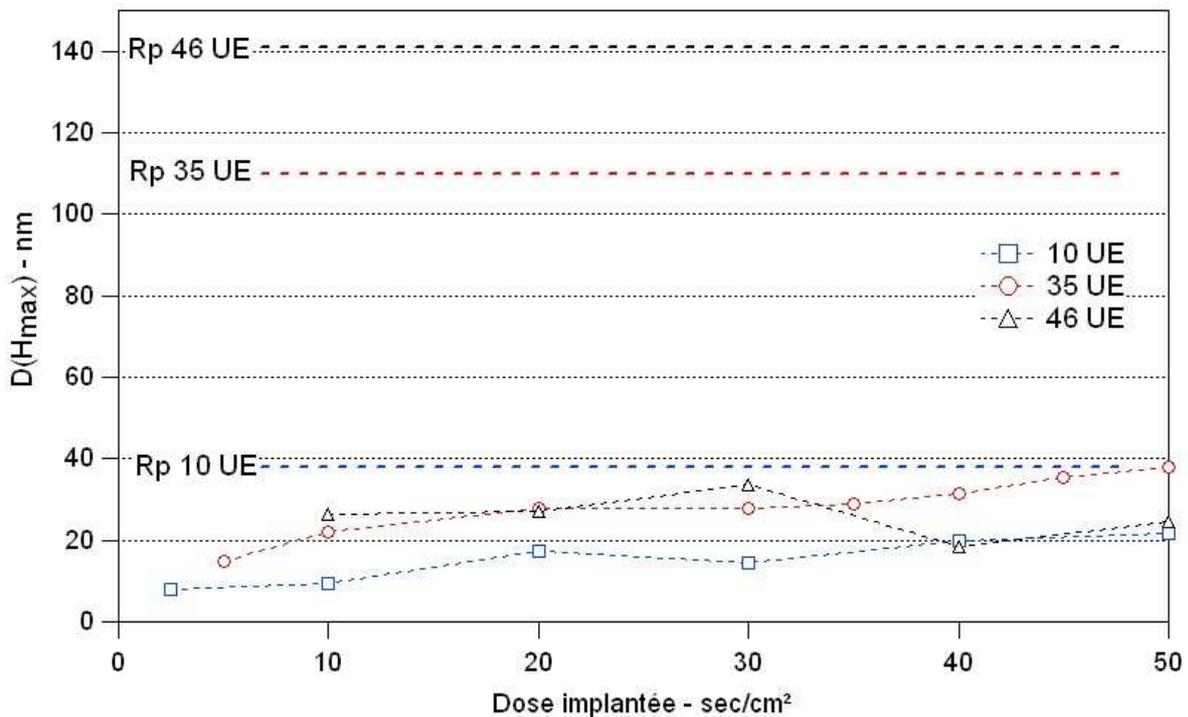


Figure 90 : $D(H_{max})$ en fonction de la dose implantée à 10, 35 et 46 UE et comparaison avec les R_p correspondants

Si on considère le libre parcours moyen projeté R_p des ions multichargés extraits avec une tension de 10, 35 et 46 UE, on a :

$$0,25.R_{p10UE} < D(H_{max10UE}) < 0,6.R_{p10UE}$$

$$0,2.R_{p35UE} < D(H_{max35UE}) < 0,4.R_{p35UE}$$

$$0,18.R_{p46UE} < D(H_{max46UE}) < 0,23.R_{p46UE}$$

Normé par rapport au R_p , l'évolution de $D(H_{max})$ est plus importante pour une implantation à faible énergie. En effet, pour une implantation à 10 UE on a en moyenne $D(H_{max})/R_p=0,43$ et pour une implantation à 46 UE $D(H_{max})/R_p=0,2$. Ce phénomène pourrait être dû aux cascades de collisions (non prises en compte par SRIM) qui ont pour effet, au fur et à mesure de l'implantation, de repousser toujours un peu plus vers le cœur du matériau les « défauts » responsables du durcissement. En effet,

plus l'énergie d'implantation est faible, plus le volume implanté est petit, plus la probabilité de collisions augmente. La progression des défauts vers le cœur du matériau sera donc, relativement, plus importante à faible énergie. Il faut également souligner que nous atteignons, sur ces considérations, les limites technologiques de résolution en profondeur de la nanoindentation. Il se peut donc que cet effet soit dû à l'instrumentation.

1.5 Influence d'un vieillissement thermique

Nous nous sommes également intéressés à l'influence de la température après implantation. Les échantillons implantés à 46 UE ont subi un vieillissement thermique 10 heures à 500 °C. Cette étude a été réalisée dans le but de vérifier la stabilité thermique du traitement ainsi que pour déterminer si des bénéfices pouvaient être attendus d'un traitement thermique. La température de recuit a été fixée à 500 °C afin de permettre une éventuelle diffusion de l'azote dans l'aluminium ainsi que pour se rapprocher des conditions de traitements de certaines pièces concernées par le traitement Hardion¹.

Les duretés mesurées avant et après recuit sont représentées sur la Figure 91. L'évolution de H_{max} avec la dose implantée est similaire avant et après implantation. Cependant, on note que pour les doses de 10 et 20 sec/cm², la dureté maximale observée est supérieure après recuit. Ce n'est plus le cas pour les doses supérieures ou égales à 30 sec/cm².

L'évolution de $D(H_{max})$ avec la dose présentée en Figure 91 est beaucoup moins marquée après qu'avant le recuit. De 10 à 40 sec/cm², sa valeur stagne à 20 nm. Sur cette même plage de doses, $D(H_{max})$ est plus élevée avant le recuit. Ce dernier a donc fait reculer le pic de dureté.

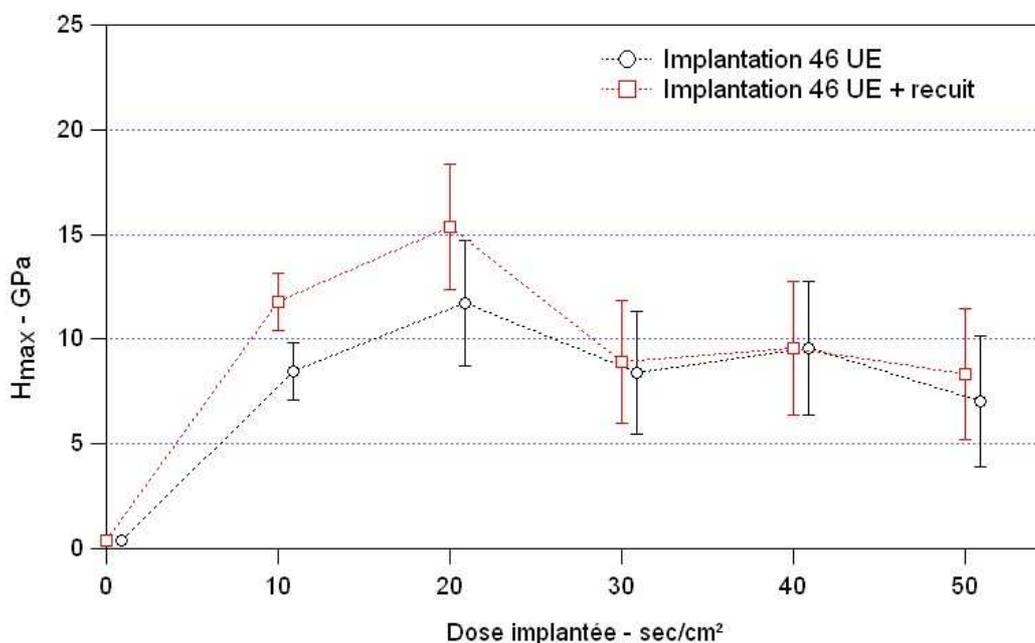


Figure 91 : H_{max} en fonction de la dose implantée à 46 UE, avant et après recuit de 10 heures à 500 °C.

¹ Traitement de tôles en aluminium avant dépôt PTFE. Ce produit passe par le dépôt puis la cuisson d'un email à 500°C.

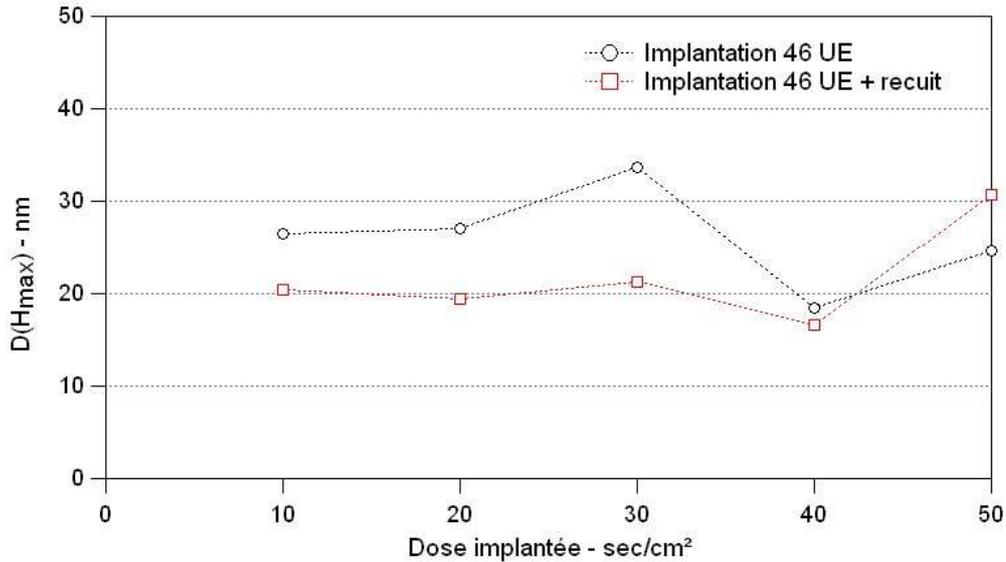


Figure 92 : $D(H_{max})$ en fonction de la dose implantée à 46 UE, avant et après recuit de 10 heures à 500 °C.

La microstructure formée après implantation n'est donc pas totalement stable thermiquement dans la plage de température des sollicitations thermiques qui concernent l'aluminium (de 20 à 500°C). Deux informations peuvent être extraites de ces résultats.

- La microstructure formée lors de l'implantation est susceptible d'évoluer après implantation par un apport thermique.
- Tous les échantillons implantés à des doses différentes n'étant pas concernés par ce durcissement post-recuit, la microstructure formée par implantation peut donc y être radicalement différente d'une dose à l'autre. Nous reviendrons sur ce point en 3.

Le recul du pic de dureté pour les faibles doses, pourrait s'expliquer par une diffusion de l'azote vers la surface, comme l'ont observé Lucas *et al.* [36] ainsi que Leblond *et al.* [8]. Il se peut également que le recuit modifie la structure de couche et par conséquent le profil de dureté. A partir de 40 sec/cm², la saturation en azote ne permet plus la diffusion vers la surface du matériau. A 50 sec/cm², cette diffusion opère, comme nous l'avons vu suite aux analyses XPS, vers le cœur du matériau, expliquant ainsi la progression du pic de dureté.

2 Influence de la microstructure initiale sur le durcissement par implantation

2.1 Influence de la taille de grain

Nous avons cherché à déterminer l'influence de la taille de grain du matériau cible sur le durcissement provoqué par l'implantation. Nous avons donc élaboré deux structures de taille de grains différentes.

2.1.1 Obtention des microstructures

La germination et la croissance des grains au sein d'un polycristal métallique, sont régies par le mécanisme de recristallisation. La recristallisation nécessite un certain apport en énergie qui a ici été apporté par déformation plastique, et est un phénomène activé thermiquement à partir de $T_f/2$. Il existe

cependant un seuil d'énergie plastique en dessous duquel aucune recristallisation n'est possible. On appelle ce seuil écrouissage critique. Nous avons donc cherché à déterminer l'écrouissage critique du matériau étudié. Les conditions d'obtention des différentes microstructures ainsi que les tailles de grain obtenues sont consignées dans le Tableau 12.

Matériau initial	1 st Recuit de recristallisation	Déformation plastique	2 nd Recuit de recristallisation	Taille de grain moyenne		Référence
				MO	EBSD	
E	10 h – 400 °C	-	-	27 μm	21 μm	I
E	10 h – 400 °C	2 %	10 h – 400 °C	-	-	-
E	10 h – 400 °C	4 %	10 h – 400 °C	-	-	-
E	10 h – 400 °C	6 %	10 h – 400 °C	1000 μm	-	-
E	10 h – 400 °C	8 %	10 h – 400 °C	600 μm	-	-
E	10 h – 400 °C	10 %	10 h – 400 °C	400 μm	-	-
E	10 h – 400 °C	12 %	10 h – 400 °C	380 μm	400 μm	K
E	10 h – 400 °C	14 %	10 h – 400 °C	280 μm	-	-
E	10 h – 400 °C	16%	10 h – 400 °C	220 μm	180 μm	J

Tableau 12 : Conditions d'obtention des différentes microstructures et tailles de grain obtenues par analyse en MO et en EBSD.

Aucune recristallisation n'a été observée en dessous de 6% de déformation. Il a été ainsi déterminé que l'écrouissage critique du matériau initial I se situe entre 4 et 6% de déformation plastique (cf. Figure 93). Cette première étude nous a permis de cibler les paramètres de déformation adéquats pour la suite des travaux. Deux gammes de tailles de grains ont été choisies parmi les différentes structures obtenues. Les grains doivent répondre à deux critères : ils doivent être suffisamment petits pour permettre une étude sur un certain nombre de grains, et doivent être suffisamment grands pour que plusieurs indentations puissent être réalisées sur un même grain. En conséquence, les déformations choisies ont été 12 et 16%.

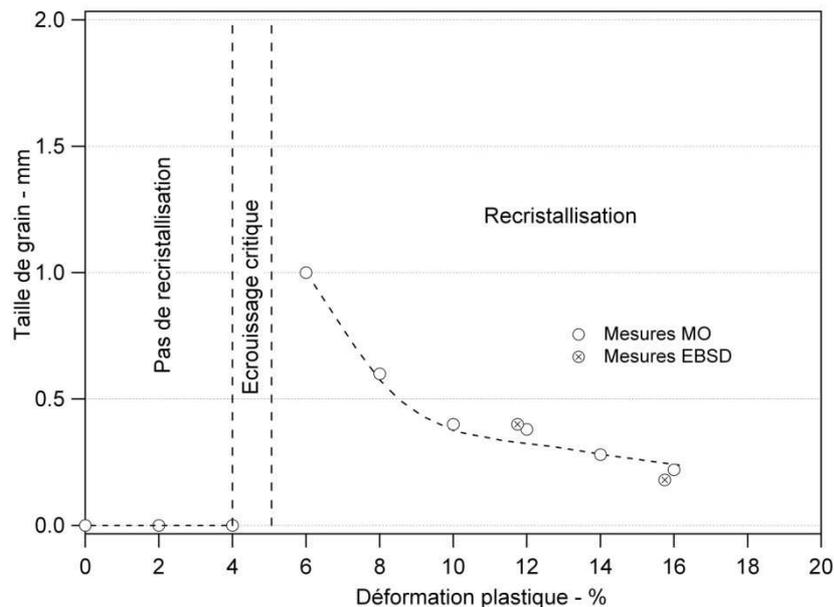


Figure 93 : Taille de grain en fonction de la déformation imposée avant recuit (mesure effectuée à partir d'observations macroscopiques par binoculaire)

Les analyses EBSD (décrites en Annexe 8), présentées en Figure 95 ont donné une taille de grain légèrement différente à celle obtenue par observation à l'aide de la binoculaire (Figure 93) à savoir 400 et 180 μm . Le nombre de grains concernés par l'analyse étant très faible on prendra ces valeurs pour une estimation grossière de la taille de grain. Nous disposons donc maintenant de trois microstructures contenant des grains recristallisés de taille moyenne de 20, 180 et 400 μm . Nous nommerons respectivement ces trois microstructures I, J et K.

2.1.2 Résultats des essais de nanoindentation

Les trois échantillons préparés par PME ont subi des essais de nanodureté avant d'être tous implantés dans les mêmes conditions, c'est-à-dire avec une tension de 35UE et une dose de 20 sec/cm². Les duretés avant implantation sont identiques pour les trois microstructures : 0,4 GPa.

L'absence d'un effet de taille de grain sur la dureté du matériau s'explique par le caractère local de la mesure de nanoindentation. La différence de comportement mécanique qu'on aurait pu observer, lors d'un essai de traction par exemple, sur ces trois microstructures aurait été causée par l'interaction entre les différents grains du matériau sollicité sur tout son volume. Lors de l'essai de nanoindentation, seule la zone indentée est sollicitée. Les trois microstructures étant recristallisées, elles sont totalement libres de contraintes et ont donc la même dureté.

Dans les trois cas, l'implantation a eu pour effet de durcir le matériau. Les valeurs présentées en Figure 94 correspondent à la moyenne des pics de dureté mesurés. 10 indentations ont été réalisées sur chaque échantillon. Toutes les microstructures n'ont pas vu leur dureté évoluer de la même façon. En effet, plus la taille des grains constituant le matériau est faible, plus le durcissement dû à l'implantation est important.

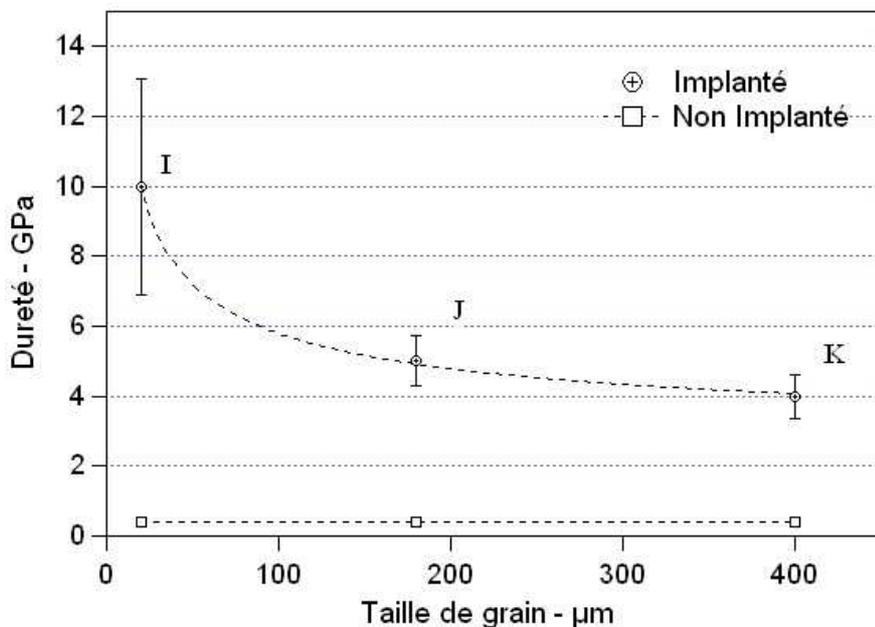


Figure 94 : Dureté avant et après implantation des microstructures I, J et K

Ce phénomène n'est pas sans faire penser à la loi de Hall-Petch [70, 71] qui établit que la contrainte d'écoulement d'un matériau est inversement proportionnel à la racine carrée de la taille des grains constituant sa microstructure. Il ne s'agit cependant pas ici de contrainte d'écoulement résultant

du comportement global d'une structure mais de mesures de dureté qui sont des informations découlant d'un seul grain. En effet les indentations ont été faites sur 2 μm de profondeur et au milieu des grains. La zone plastifiée par l'essai ne peut en aucun cas dépasser le volume d'un grain. Nous reviendrons sur ces résultats ultérieurement.

2.2 Influence de l'orientation cristallographique

2.2.1 Détermination des orientations et repérage des grains

Nous avons utilisé les échantillons J et K pour étudier l'influence de l'orientation cristallographique des grains sur le durcissement produit par l'implantation. Les analyses EBSD nous ont permis de connaître précisément l'orientation de chaque grain. Nous nous sommes principalement intéressés aux grains orientés $\{111\}$, $\{001\}$ et $\{101\}$ par rapport à la surface. Le polissage électrolytique nécessaire à l'analyse EBSD ainsi qu'aux mesures de nanoindentation, a pour effet de révéler légèrement les joints de grain. Cet effet est amplifié lors de l'implantation. Les grains sont donc totalement visibles après traitement. Cet effet nous a permis d'identifier les grains en microscopie optique en les comparant aux grains détectés par analyse EBSD. Nous avons donc pu effectuer des indentations au cœur de grains de taille et d'orientation connue. C'est ce qu'illustre la Figure 95.

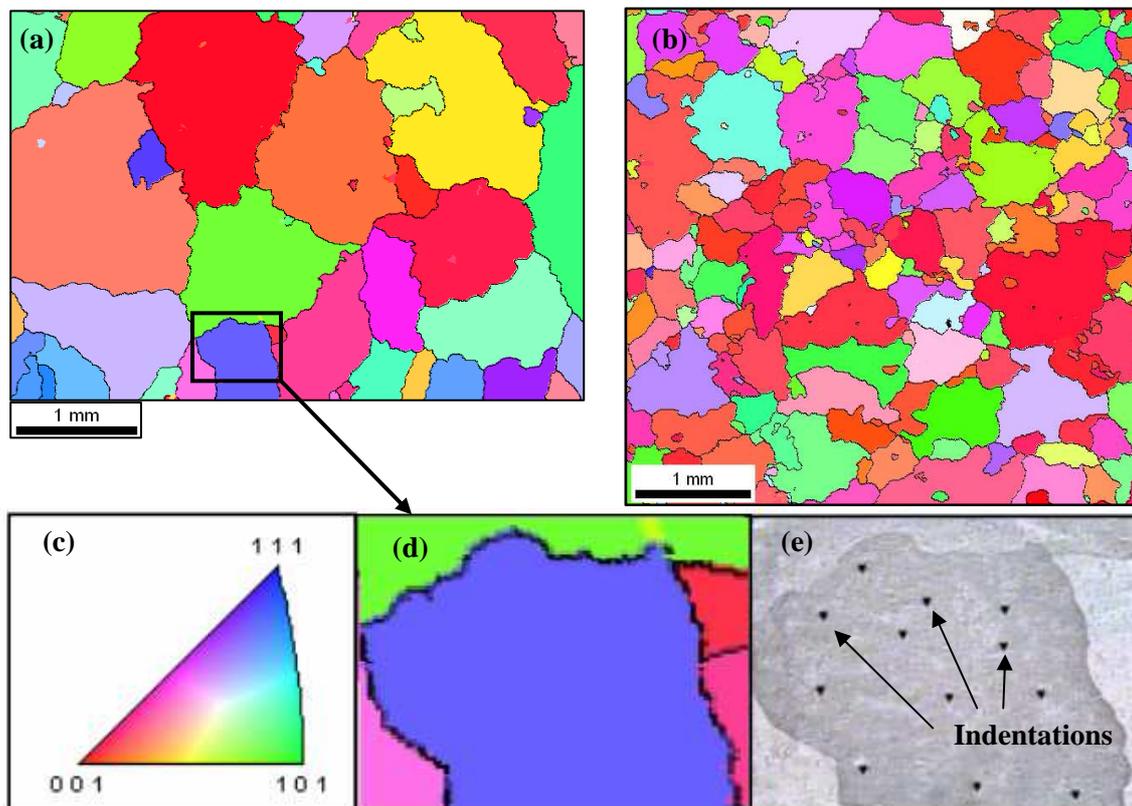


Figure 95 : (a) Cartographie EBSD de la microstructure K et (b) J. (c) Code couleur des orientations cristallographiques. (d) et (e) Identification des grains lors des essais de nanoindentation grâce à la cartographie EBSD.

2.2.2 Résultats des essais de nanoindentation

Sur chaque échantillon, trois grains ont été choisis pour chaque orientation (soit neuf grains par échantillon). Dix indentations ont été faites par grain (soit 90 indentations par échantillon). Les résultats issus de ces 180 indentations sont représentés en Figure 96. On retrouve les résultats

présentés en 2.1.2. La dureté après implantation est d'autant plus élevée que la taille de grain est faible.

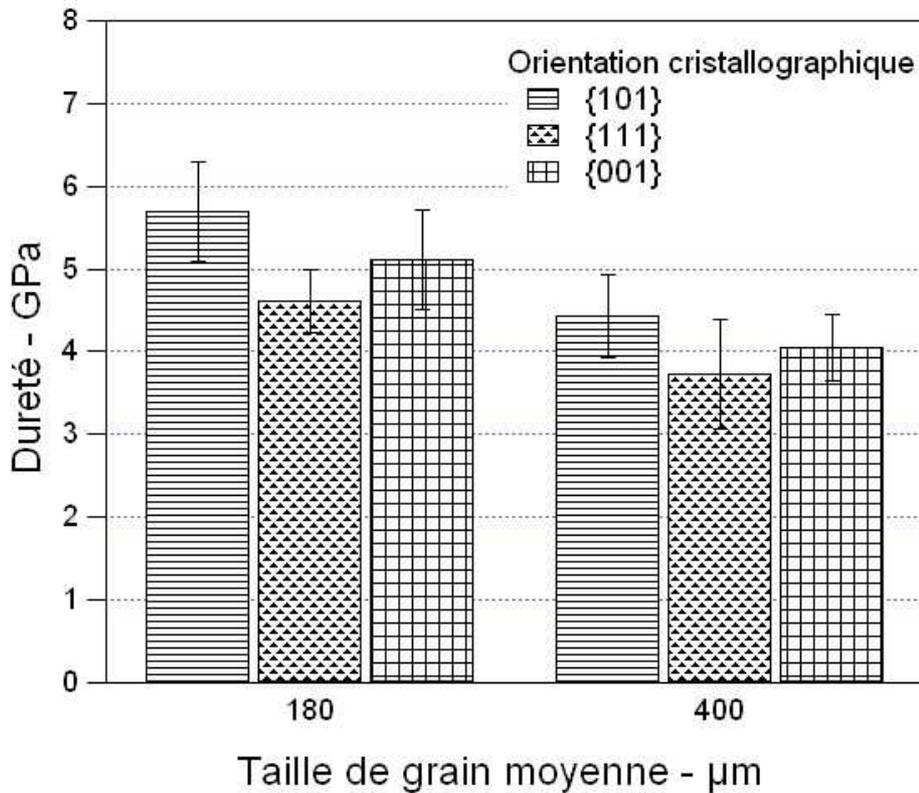


Figure 96 : Dureté après implantation selon la taille et l'orientation des grains

Si on s'intéresse maintenant aux valeurs des H_{max} en fonction de l'orientation, on s'aperçoit que pour les deux tailles de grain étudiées, la dureté des grains dont les plans $\langle 101 \rangle$ sont parallèles à la surface implantée est plus élevée que celle des grains dont les plans $\langle 111 \rangle$ et $\langle 100 \rangle$ sont parallèles à la surface implantée. De manière plus précise on a pour les microstructures J et K l'inégalité suivante.

$$H_{max\{101\}} > H_{max\{100\}} > H_{max\{111\}}$$

Nous reviendrons sur ces résultats à la fin de ce chapitre.

2.3 Influence de la composition de l'alliage

Des essais ont également été effectués sur des échantillons d'alliages industriels, le 2024 et le 7022 (cf. Figure 97). Compte tenu des résultats énoncés précédemment, cette étude a été réalisée sur des microstructures de taille de grains équivalentes ($\sim 20 \mu\text{m}$).

Les tendances sont sensiblement les mêmes pour les 3 alliages. On notera cependant que la chute de dureté observée à hautes doses pour les 3 alliages est moins rapide dans le cas du 2024. Contrairement à ce qu'ont révélé les essais d'usure et de corrosion, la composition de l'alliage a un impact limité sur le durcissement provoqué par l'implantation d'azote dans l'aluminium.

On notera que l'implantation des alliages 2024 et 7022, malgré une dureté initiale plus importante, n'a pas conduit à des H_{max} plus élevés que les implantations sur 1050. Le durcissement provoqué par l'implantation est donc prépondérant sur les autres modes de durcissement.

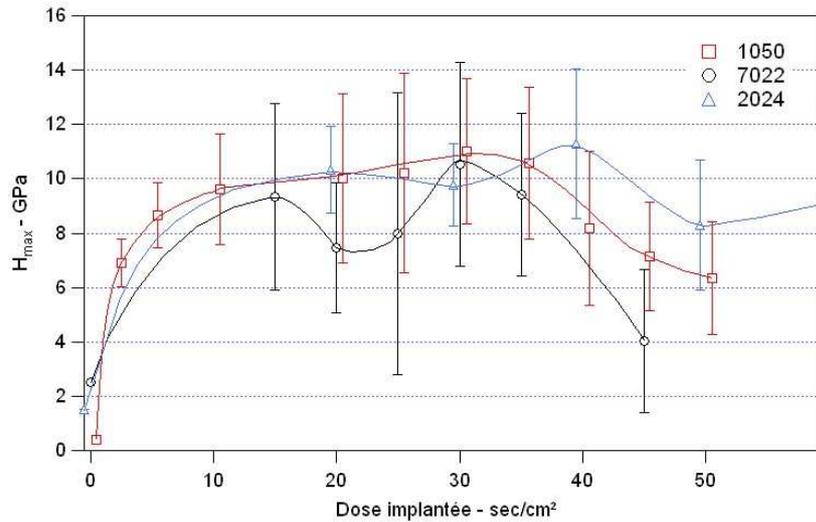


Figure 97 : H_{max} en fonction de la dose implantée à 35 UE, pour différents alliages d'aluminium

Nous avons également comparé les valeurs de $D(H_{max})$ mesurées après implantation du 1050 et du 7022 (cf. Figure 98). Pour des conditions d'implantation identiques, c'est le matériau le plus dur qui voit son pic de dureté apparaître le plus loin de la surface.

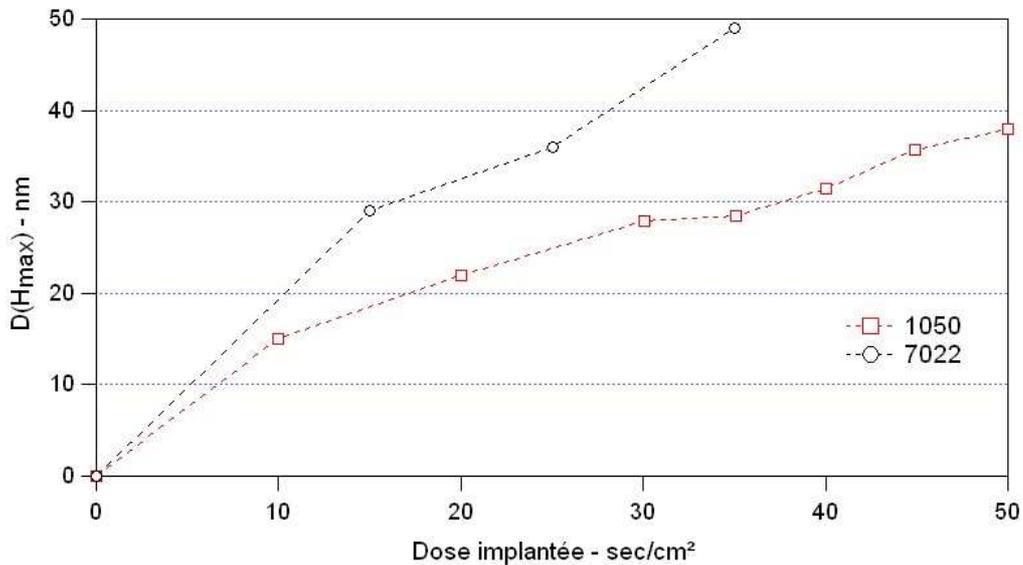


Figure 98 : $D(H_{max})$ pour le 1050 et le 7022 en fonction de la dose implantée à 35 UE.

En d'autres termes, un substrat plus dur ne fournit pas de meilleurs résultats qu'un substrat mou après implantation. Cependant, la dureté initiale du substrat a un effet sur la mesure du profil de dureté. Plus le matériau initial est dur plus $D(H_{max})$ est élevé. Ce résultat était prévisible, plus la différence de dureté est faible entre substrat et zone implantée, moins le profil de dureté réel est altéré.

Remarque concernant les mesures de nanoindentation : La nanoindentation nous permet d'obtenir rapidement et simplement des informations pertinentes sur les modifications qui apparaissent au cours de l'implantation et sur l'influence que peuvent avoir les différents paramètres expérimentaux sur ces modifications. Cette technique est un outil parfaitement adapté pour comparer différentes implantations, et a été utilisée pour déterminer l'influence de la microstructure initiale sur l'implantation. Cependant, les essais réalisés nous ont également permis de prendre conscience des limites de cette technologie. A l'échelle à laquelle nous réalisons les essais, c'est-à-dire sous le μm , il est très difficile d'interpréter l'information obtenue par la mesure de nanoindentation. Que l'essai soit réalisé perpendiculairement à la surface ou sur section transverse (cf. Annexe 2 : Etude de faisabilité de nanoindentation sur section transverse d'échantillons implantés), les mesures sont représentatives d'un volume qui dépasse le volume d'intérêt. Ces mesures seront donc considérées à titre qualitatif plutôt qu'à titre quantitatif.

3 Analyse cristallographique de la couche implantée par diffractométrie des rayons X en incidence rasante (GIXRD)

Afin de déterminer l'origine du durcissement de l'aluminium suite à l'implantation d'azote, une étude cristallographique a été menée. En effet, le durcissement des métaux est systématiquement dû à des modifications microstructurales. Elles peuvent se manifester entre autres par la formation de nouvelles phases ou par la création de contraintes internes. La diffraction des rayons X permet l'analyse de ces phénomènes.

3.1 Protocole expérimental

3.1.1 Dispositif utilisé

Toutes les analyses de DRX (Technique décrite en Annexe 10) ont été réalisées au laboratoire CRISMAT sur un diffractomètre INEL. La longueur d'onde de la radiation utilisée est de $1,5405 \text{ \AA}$. Généralement, l'angle d'incidence ω des RX sur l'échantillon est fixé à 20° . C'est dans cette configuration que le signal est le plus élevé dans la zone principale d'analyse ($20^\circ < 2\theta < 60^\circ$). Cependant, la pénétration des RX dans l'échantillon à $\omega=20^\circ$ est très largement supérieure à l'épaisseur implantée. C'est pourquoi nous avons eu recours à la DRX en incidence rasante ou GIXRD (pour Grazing Incidence X-Ray Diffraction).

Travailler avec un angle d'incidence ω très faible – ici entre $0,3^\circ$ et $1,9^\circ$ - permet de limiter le volume scanné à une certaine profondeur, évitant ainsi de noyer les pics de diffractions correspondant aux phases présentes en extrême surface dans ceux correspondant aux phases constituantes du substrat.

3.1.2 Calcul de l'épaisseur diffractante

Connaissant le coefficient d'absorption linéaire μ_{RX} de l'aluminium pour une longueur d'onde de $1,5405 \text{ \AA}$, on peut déterminer grâce à l'équation (12) l'épaisseur dont provient 90% des rayons X diffractés. On a [72] :

$$x = -\frac{1}{\mu_{RX} \cdot M} \cdot \ln\left(1 - \frac{I}{I_0}\right) \quad (12)$$

Où I et I_0 sont respectivement l'intensité absorbée par le matériau et l'intensité initiale des rayons X
 M est la fonction de correction (13) prenant en compte les angles ω et θ , avec [72] :

$$M(\theta, \omega) = \frac{1}{\sin \omega} + \frac{1}{\sin(2\theta - \omega)} \quad (13)$$

Avec $\mu = 12966,9 \text{ m}^{-1}$ et en posant $2\theta=50^\circ$ et $I/I_0 = 0,90$, on obtient, en fonction de l'angle d'incidence ω , l'évolution présentée en Figure 99. Nous avons par la suite souhaité quantifier le ratio d'information provenant de l'épaisseur implantée. Nous avons donc effectué le calcul inverse en cherchant à déterminer le rapport I/I_0 pour une épaisseur de 400 nm (épaisseur implantée).

Le résultat présenté en Figure 99 nous indique qu'au plus petit angle d'incidence utilisé, plus de 50% des rayons X diffractés proviennent de l'épaisseur implantée. Même avec un angle ω de $1,9^\circ$, et malgré un rapport épaisseur implantée sur épaisseur scannée de 8%, près de 20% de l'information obtenue provient de l'épaisseur implantée.

C'est cette configuration qui a été utilisée. Les spectres qui seront présentés ont été obtenus en sommant 12 scans d'une heure réalisés avec ω allant de $0,3$ à $1,9^\circ$ par pas de $0,1^\circ$. On pourrait être tenté de diminuer encore l'angle d'incidence, mais cela aurait pour conséquence d'obtenir une trace faisceau trop importante par rapport à la taille des échantillons utilisés.

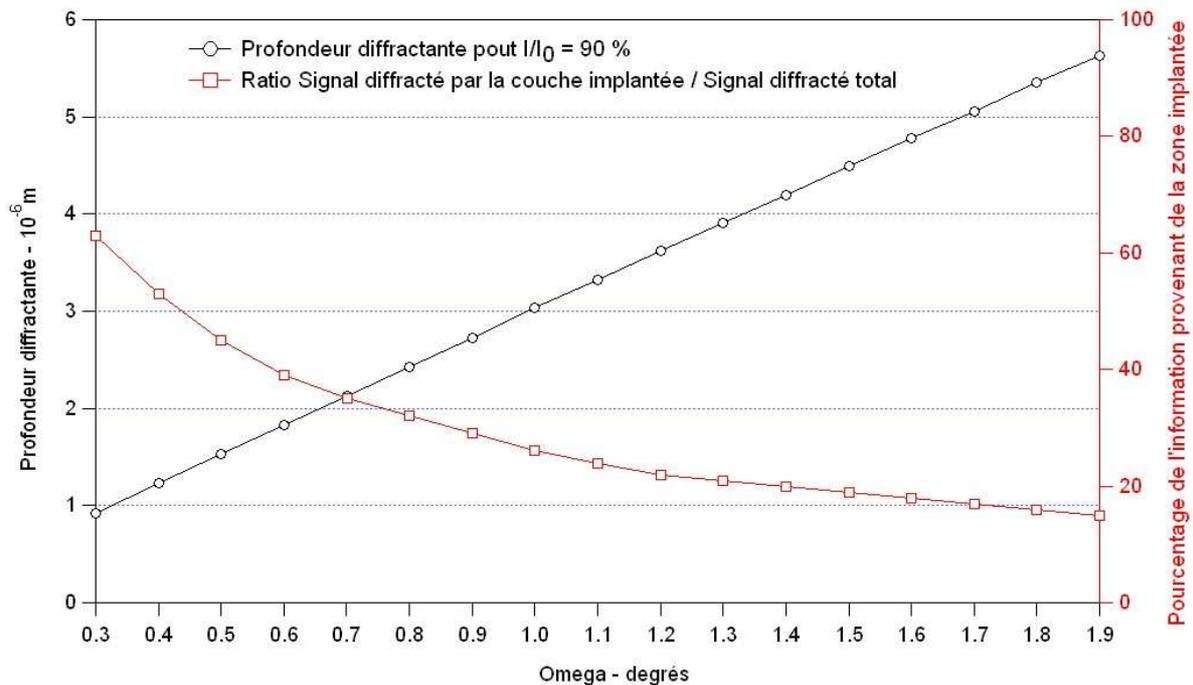


Figure 99 : Influence de l'angle d'incidence sur la profondeur diffractante ($I/I_0=0.9$ et $2\theta=50^\circ$) et sur le ratio d'information provenant de la zone implantée.

Les échantillons analysés ont été préparés par PME. La trace faisceau étant relativement grande en incidence rasante, il est nécessaire de travailler avec des échantillons assez grands (35x20 mm) pour que la trace soit inscrite dans l'échantillon.

3.2 Analyses en GIXRD des échantillons modèles

3.2.1 Aluminium I avant implantation

Un premier scan a été effectué sur un échantillon I avant implantation. Le diffractogramme obtenu est présenté en Figure 100. On distingue 3 pics de diffraction, ou plus exactement 3 groupes de pics de diffraction correspondant aux plans $\langle 111 \rangle$, $\langle 200 \rangle$ et $\langle 220 \rangle$ du réseau c.f.c. La largeur importante des pics de diffraction est due à la faible incidence du faisceau de rayons X (cf. Annexe 10). La présence de plusieurs pics aux alentours des positions théoriques de diffraction est due à la taille relativement importante des cristaux ($20\mu\text{m}$). On remarquera également que les rapports d'intensité de diffraction théorique pour une structure isotrope ne sont pas respectés (cf. Tableau 13). Ceci s'explique par la texture cubique du matériau I évoquée en Chapitre II.

Plans	d<hkl> en Å	2θ (pour λ=1.5405Å)	Facteur d'intensité
$\langle 111 \rangle$	2.338	38,47	100
$\langle 200 \rangle$	2.024	44,73	47
$\langle 220 \rangle$	1.431	65,13	22

Tableau 13 : Distance interréticulaire, angle de diffraction, et facteur d'intensité de diffraction des principaux plans de l'aluminium. [15]

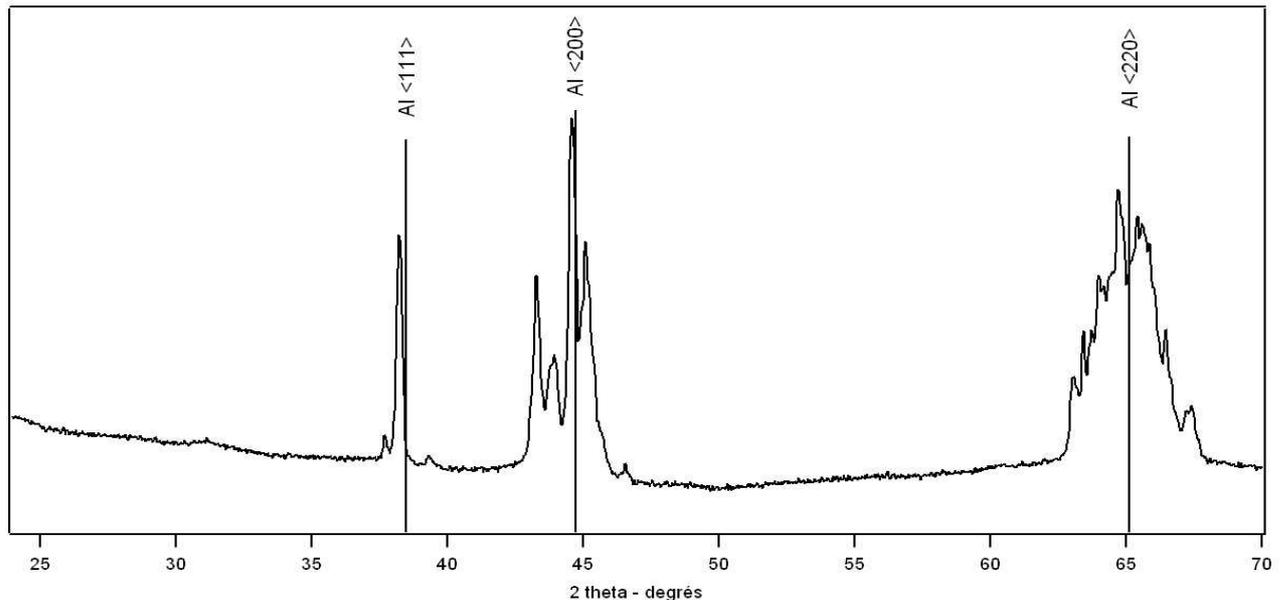


Figure 100 : Diffractogramme d'un échantillon I avant implantation

3.2.2 Nitrure d'aluminium

De manière à identifier avec certitude d'éventuels pics de diffraction dus à la présence d'AlN après implantation, nous avons au préalable scanné un échantillon d'AlN. Le diffractogramme obtenu est présenté en Figure 101. Les pics observés correspondent bien aux paramètres de maille identifiés par Wyckoff [15] (cf. Tableau 14) à savoir $a_{\text{AlN}} = 3,111\text{Å}$ et $c_{\text{AlN}} = 4,978\text{Å}$. Les autres pics du spectre sont attribués à des impuretés.

Plans	d<hkl> en Å	2θ (pour λ=1.5405Å)	Facteur d'intensité
<100>	2.695	33,21	100
<002>	2.490	36,04	60
<101>	2.371	37,91	80

Tableau 14 : Distance interréticulaire, angle de diffraction, et facteur d'intensité de diffraction des principaux plans du nitrure d'aluminium [15]

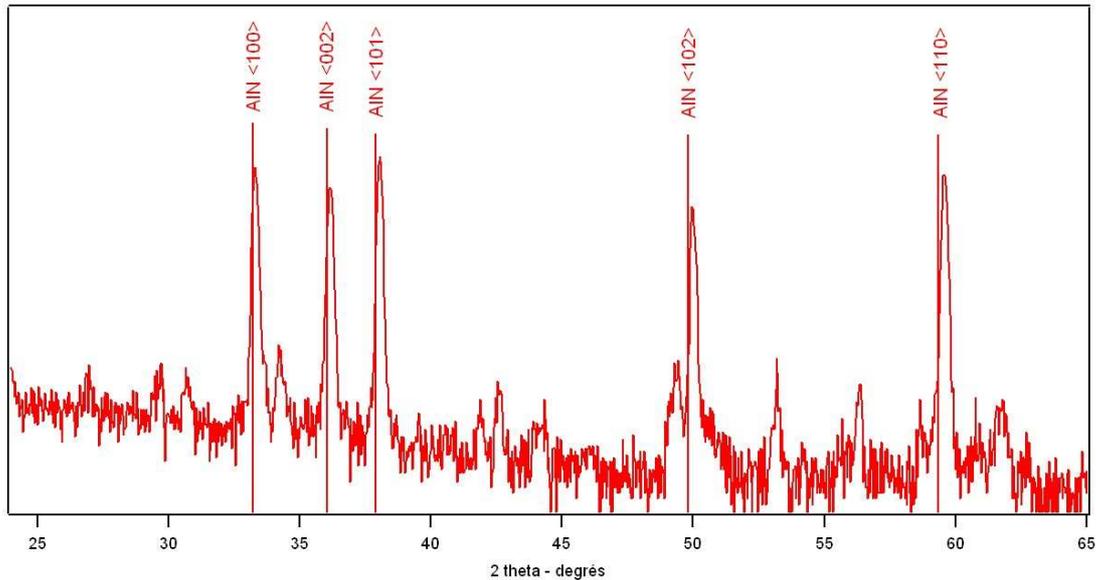


Figure 101 : Diffractogramme de l'échantillon d'AlN.

3.3 Analyses en GIXRD des échantillons implantés

3.3.1 Diffractogrammes obtenus après implantation

Souhaitant connaître l'évolution de la structure cristallographique de l'aluminium au cours de l'implantation, et établir une corrélation entre cette structure et les modifications des propriétés présentées précédemment, nous avons scanné des échantillons I implantés à différentes doses.

La Figure 102 représente les spectres de diffraction mesurés après les différentes implantations. Trois faits marquants sont observés après implantation. Le premier constat est que les spectres de tous les échantillons implantés présentent des pics de diffraction révélateurs de la présence d'AlN. Ceci confirme les résultats d'XPS qui avaient mis en évidence la présence d'AlN pour toutes les doses étudiées. Le second est qu'on assiste, avec l'augmentation de la dose implantée, à une extinction progressive du pic de diffraction des plans <111> de l'aluminium. Enfin, l'augmentation de la dose a également pour effet de décaler les positions des groupes de pics de diffraction des plans <200> et <220> de l'aluminium. On notera qu'aucun autre pic correspondant à un oxynitrure ou un oxyde d'aluminium n'apparaît.

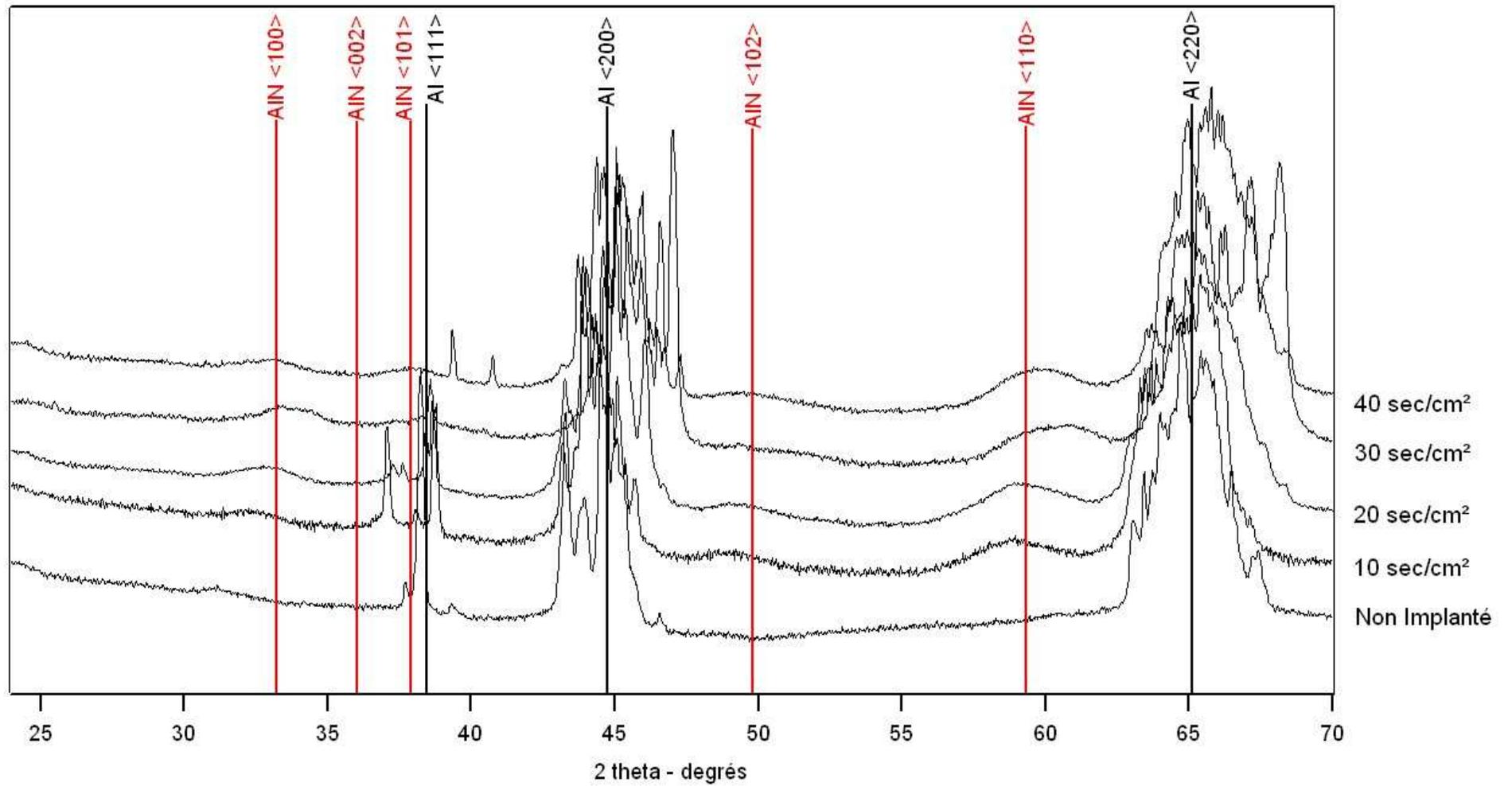


Figure 102 : Diffractogrammes des échantillons implantés à 35 UE, 0, 10, 20, 30 et 40 sec/cm².

3.3.2 Caractéristiques des nitrures

Le nitrure d'aluminium est bien présent dans tous les échantillons étudiés. La faible taille de ces précipités engendre des pics de diffraction extrêmement plats. En effet la largeur des pics de diffraction d'un cristal est liée à sa taille par la relation de Scherrer (14) [73] :

$$\Delta(2\theta) = \frac{S \cdot \lambda}{T \cdot \cos\theta} \quad (14)$$

où S est la constante de Scherrer dépendante de la forme du cristal. (Généralement on prend S=1)

T est l'épaisseur du cristal diffractant dans la direction donnée par θ

Afin de mettre en évidence la présence des pics de diffraction de l'AIN, peu visibles sur les spectres généraux, un zoom a été fait sur $30^\circ < 2\theta > 62^\circ$ et les faibles intensités. Le signal a été diminué du bruit de fond. Ces pics sont représentés dans la Figure 103.

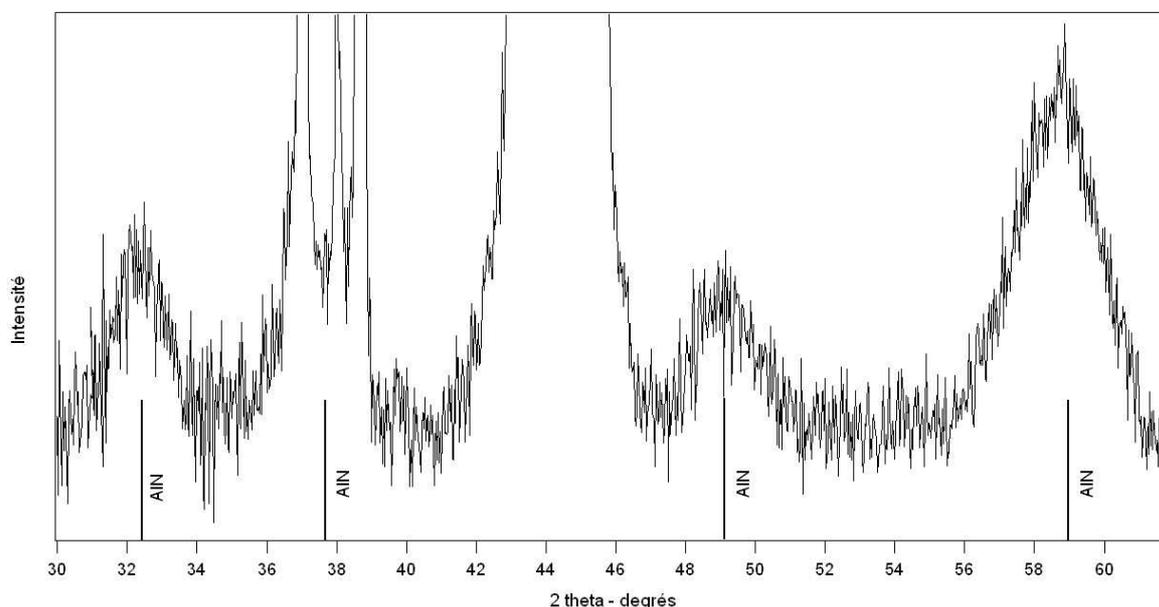


Figure 103 : Mise en évidence des pics de diffraction de l'AIN (10 sec/cm²)

La taille moyenne des nitrures est comprise entre 3 et 8 nm. Le Tableau 15 donne la taille des cristaux en fonction de la dose implantée. Il en ressort que la taille des nitrures augmente avec la dose implantée.

Dose implantée en sec/cm ²	Taille des nitrures en nm
0	-
10	4
20	4
30	5
40	7

Tableau 15 : Taille des nitrures pour différentes doses implantées

Ces valeurs correspondent à celles répertoriées dans la littérature dans des conditions similaires [8, 10, 16, 24, 25, 27, 28].

Aucun pic correspondant à la phase $AlN\beta$ n'a été détecté. Les angles de diffraction de cette structure sont trop proches de ceux de l'aluminium pour pouvoir être distingués. L' $AlN\beta$ correspond selon nous à une structure d'aluminium dans laquelle des atomes d'azote seraient présents aux sites interstitiels. Plus que d'une phase, il s'agit sans doute d'une structure de transition entre Al et AlN.

3.3.3 Texturation de l'aluminium

On a vu précédemment que l'intensité du pic $\langle 111 \rangle$ de l'aluminium était particulièrement faible à cause de la texture initiale du matériau I. Ceci a également pour effet de texturer la phase AlN qui ne présente pas de pic de diffraction des plans $\langle 002 \rangle$, ce qui explique la forme des nitrures présentée précédemment. En effet, l'étude bibliographique nous indique la relation d'épitaxie suivante :



Les pics de diffraction correspondant à l'AlN ont tous une intensité relativement faible par rapport à l'aluminium, il est donc logique de ne pas distinguer de pic AlN $\langle 002 \rangle$, fortement lié à la présence de cristaux d'aluminium orientés $\langle 111 \rangle$, dans notre cas très rares. Même si ces pics AlN $\langle 002 \rangle$ ne sont pas observés, on notera tout de même que la texture de l'aluminium évolue avec la dose implantée. En effet l'intensité des pics Al $\langle 111 \rangle$ diminue jusqu'à la quasi extinction.

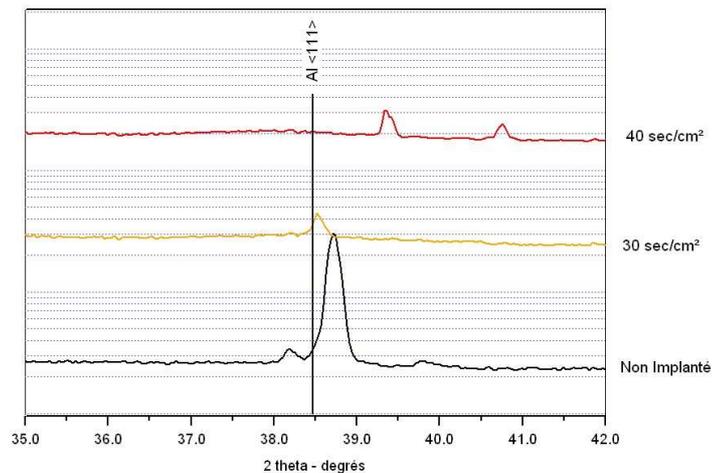


Figure 104 : Evolution du pic de diffraction des plans $\langle 111 \rangle$ de l'aluminium avec la dose implantée

Cette texturation est due à la formation d'AlN. Au cours de l'implantation, le rapport des concentrations des deux phases Al/AlN diminue. La diminution du pic correspondant aux plans $\langle 111 \rangle$ de l'aluminium est mise en évidence dans la Figure 104.

3.3.4 Déformations résiduelles

On constate, au fur et à mesure qu'augmente la dose, que la position des pics de diffraction se décale progressivement. La Figure 105 illustre cette évolution pour les pics $\langle 200 \rangle$ de l'aluminium et $\langle 110 \rangle$ du nitrure d'aluminium. Ces pics nous intéressent particulièrement car ils nous permettent de suivre l'évolution des paramètres de maille des deux phases. En l'occurrence, on a :

$$d_{Al<200>} = \frac{a_{Al}}{2} \quad (15)$$

$$d_{AlN<110>} = \frac{a_{AlN}}{2} \quad (16)$$

Où $d_{X<hkl>}$ est la distance interréticulaire des plans $<hkl>$ de la phase X
 a_X est le paramètre de maille a de la phase X

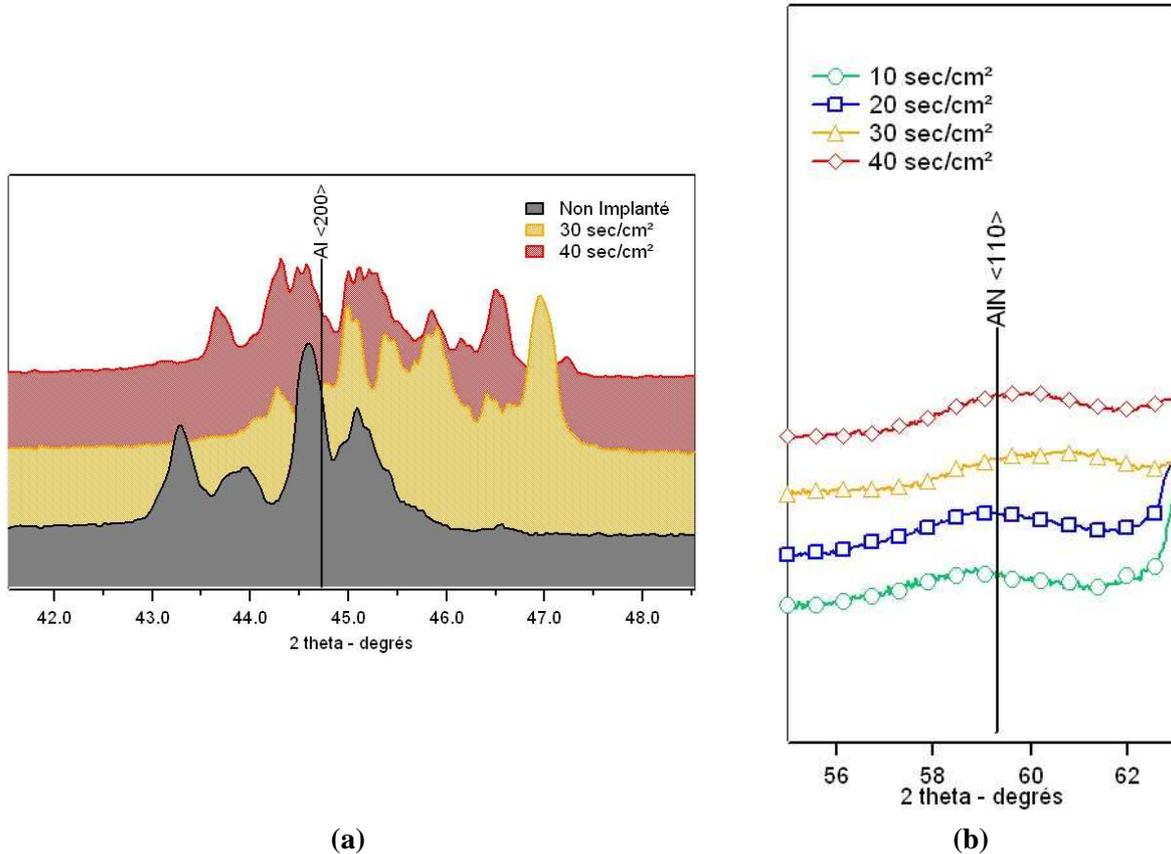


Figure 105 : Evolution de la position des pics de diffraction avec la dose implantée. (a) évolution de 2θ $Al <200>$, (b) évolution de 2θ $AlN <110>$

Le paramètre c_{AlN} pourrait être déterminé par $d_{AlN<002>}$ mais nous avons vu précédemment que ce pic n'apparaissait pas sur le diffractogramme. L'évolution des deux paramètres a_{Al}^1 et a_{AlN} avec la dose implantée est présentée en Figure 106. Elle est sensiblement similaire. Ces paramètres sont légèrement supérieurs à leur valeur théorique de 0 à 20 sec/cm², puis passent sous cette valeur et s'en écartent fortement à 30 sec/cm². A 40 sec/cm², les paramètres a_{Al} et a_{AlN} se rapprochent à nouveau de leur valeur théorique.

¹ $d_{Al<200>}$ a été calculé en considérant la position médiane des pics multiples de diffraction.

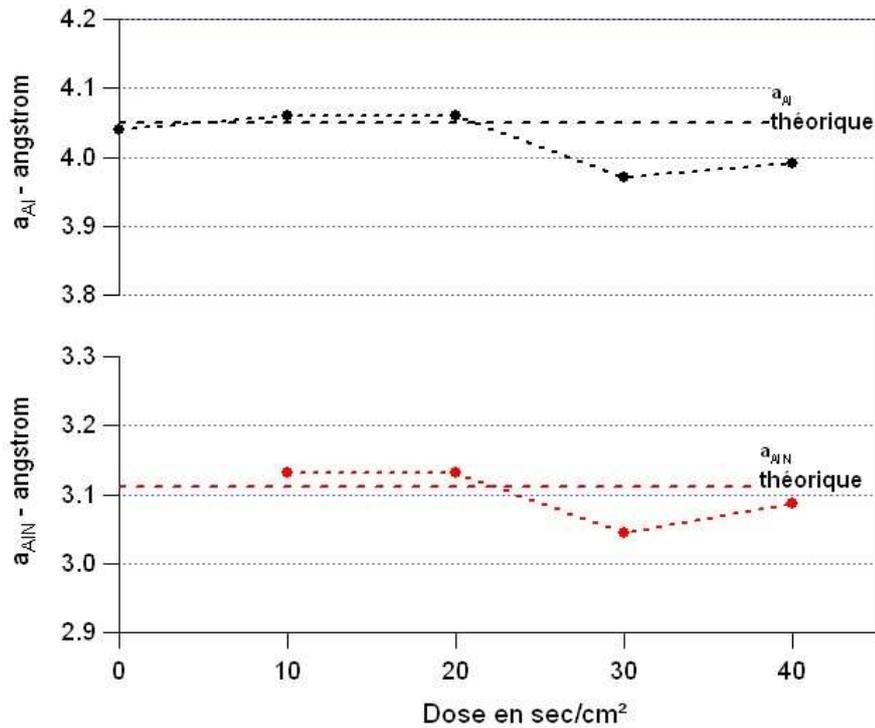


Figure 106 : Evolution des paramètres de maille avec la dose implantée

Si l'on considère que les paramètres de maille des phases identifiées comme étant Aluminium et Nitrure d'Aluminium, correspondent aux valeurs théoriques, on peut attribuer ces décalages aux contraintes internes engendrées par l'implantation du matériau.

Ces contraintes seraient donc, dans un premier temps des contraintes de tension, puis entre 20 et 30 sec/cm², des contraintes de compression. La déformation élastique de la maille d'aluminium peut être déterminée en calculant le rapport (17) :

$$\epsilon_{\Phi} = \frac{(d_{\langle 200 \rangle \Phi} - d_{\langle 200 \rangle 0})}{d_{\langle 200 \rangle 0}} \quad (17)$$

où ϵ_{Φ} est la déformation élastique de la maille de l'aluminium pour la dose Φ , $d_{\langle 200 \rangle \Phi}$ et $d_{\langle 200 \rangle 0}$ sont respectivement les distances interréticulaires des plans $\langle 200 \rangle$ mesurées sur l'échantillon implanté à la dose Φ et non implanté.

Les valeurs de ces déformations ont été calculées pour chaque dose et sont données dans le Tableau 16.

Dose implantée	Déformation en %
0	-
10	0,5
20	0,5
30	-1,7
40	-1,2

Tableau 16 : Valeurs des déformations calculées à partir des positions des pics de diffraction de l'aluminium

La matrice Aluminium, pour les doses étudiées, peut donc subir des déformations allant jusqu'à 1,7%.

4 Discussions sur les mécanismes de durcissement mis en jeu lors de l'implantation

4.1 Corrélation des mesures de dureté et des résultats de GIXRD - Analogies avec le durcissement structural

Nous avons pu suivre, grâce aux techniques d'indentation et de GIXRD, l'évolution de la dureté et de la microstructure cristallographique avec la dose implantée. Nous pouvons donc maintenant comparer les résultats obtenus afin d'identifier les mécanismes de durcissement activés par l'implantation. La Figure 107 représente l'évolution de la taille des précipités d'AlN formés, de la déformation calculée de la matrice Aluminium, et celle de la dureté maximale mesurée sur les échantillons.

Suivons maintenant l'évolution de ces 3 grandeurs pas à pas. De 0 à 10 sec/cm², l'augmentation de dureté est très rapide. Cette première zone de la courbe $H_{max}(\Phi)$ peut être approximée par la fonction (18) :

$$H_{max} = cte. \Phi^{1/n} \quad (18)$$

Seule la dose de 10 sec/cm² a été étudiée en GIXRD dans cette zone. Cette analyse révèle un état de contrainte de tension (déformation positive). Cela nous amène à penser que ce premier stade de durcissement correspond à un durcissement par solution solide d'insertion. En effet ce type de durcissement se manifeste par l'apparition de contraintes internes (de tension si l'atome en insertion est plus gros que le site qu'il occupe, de compression dans le cas contraire) et par un accroissement de la contrainte d'écoulement de type [32]:

$$\Delta\sigma_e = K_1. C^{1/n} \quad (19)$$

où C représente la concentration atomique du soluté

K_1 est représentatif du « désaccord » entre atome du solvant et du soluté.

n est généralement égal à 2 ou 3

La dureté et la contrainte d'écoulement étant intimement liés, l'hypothèse du durcissement par S.S.I. est tout à fait vraisemblable. Les sites les plus propices à l'insertion d'azote, car les plus grands, sont les sites octaédriques de la structure c.f.c. de l'aluminium. On a :

$$R = \frac{r. (4 - 2\sqrt{2})}{\sqrt{2}} = 0,414. r \quad (20)$$

où R est le rayon du plus gros atome qu'il est possible d'insérer dans la maille c.f.c

r est le rayon de l'atome constituant de la maille c.f.c

On a ici $r = 0,143$ nm, d'où $R = 0,059$ nm. Or l'azote a un rayon atomique de 0,092 nm. L'insertion d'azote dans l'aluminium engendre donc des contraintes de tension. En l'occurrence, la maille doit se déformer de 1,5% pour accueillir l'azote en interstitiel. Il convient de rappeler que l'insertion d'azote dans l'aluminium, compte tenu de la taille de l'atome d'azote et de la taille du site octaédrique de l'aluminium, ne peut être réalisée à température ambiante. Cela est dans notre cas rendu possible grâce aux phénomènes d'hypertrempe qui ont lieu durant l'implantation. Les

déformations positives mesurées n'atteignent cependant pas la valeur de 1,5%. La structure obtenue après insertion d'azote (décrite selon plusieurs auteurs comme une phase à part entière [8, 20-23]) est très instable et tend à minimiser son énergie en formant de l'AlN. On a constaté en effet la présence de nitrures dès 10 sec/cm² en GIXRD ainsi qu'en XPS. Les précipités naissants, semi-cohérents induisent des contraintes de compression (cf. Figure 108). Le décalage des pics de diffraction étant lié à l'état de contrainte macroscopique de l'échantillon, ces contraintes de compression ont donc pour effet de diminuer l'état de contrainte général. A ce stade (10 sec/cm²), deux mécanismes de durcissement entrent en compétition : le durcissement par S.S.I. et le durcissement par contraintes de cohérence. Un traitement plus court permettrait certainement de mesurer des déformations positives plus importantes.

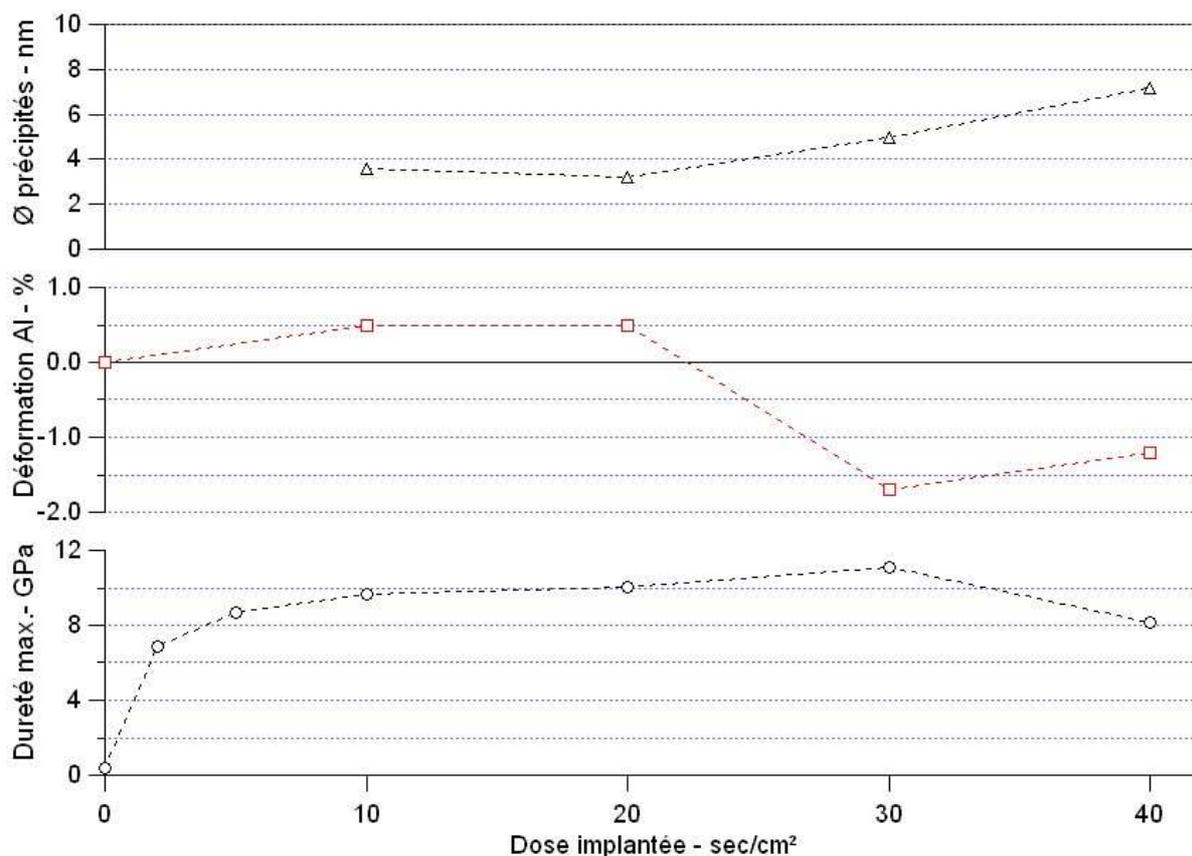


Figure 107 : Evolution de la taille des précipités formés, de la déformation due aux contraintes internes, et de la dureté, en fonction de la dose implantée à 35 UE.

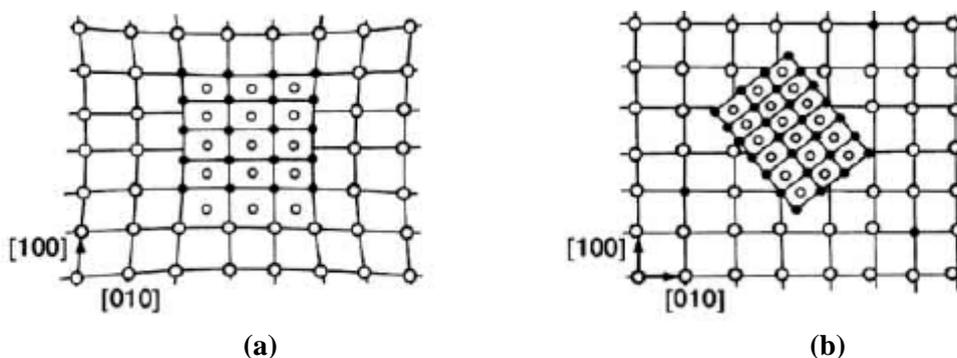


Figure 108 : (a) précipité semi-cohérent. La matrice est soumise à des contraintes de cohérence. (b) précipité incohérent. Les contraintes de cohérence sont nulles [74].

Si on s'arrête maintenant sur une deuxième zone s'étalant de 10 à 30 sec/cm², on constate une lente augmentation de dureté, accompagnée d'une chute des contraintes internes qui vont même jusqu'à prendre des valeurs négatives. On assiste également à une augmentation de la taille des précipités. Pendant ce deuxième stade, les mécanismes de durcissement changent totalement. La totalité des sites disponibles pour l'insertion d'azote sont occupés, on va alors assister à un réarrangement cristallographique nécessaire à la relaxation du réseau -vers laquelle tend naturellement toute structure-. Comme cela a été détaillé dans l'étude bibliographique, l'empilement ABCABC...caractéristique d'une structure c.f.c. va, par un cisaillement parallèle aux plans {111} - plans de glissement préférentiels dans les c.f.c. - passer à un empilement de type ABABA...caractéristique de la structure h.c. formant ainsi des précipités d'AlN. Les contraintes de tension créées par les S.S.I. vont être annulées progressivement par l'apparition de nouveaux précipités semi-cohérents qui vont générer des contraintes de compression. La taille de ces précipités va en augmentant, ce qui a pour effet de rendre de plus en plus importantes les contraintes de cohérence. En effet, le durcissement par contraintes de cohérence peut être modélisé la fonction (21) [74] :

$$\Delta\sigma_e = K_2 \cdot \frac{\sqrt{(f \cdot r_{AlN})}}{\sqrt{b}} \quad (21)$$

où K_2 est représentatif de l'écart à la cohérence entre phase mère et phase précipitée

f est la fraction volumique de la phase précipitée

r est le rayon des précipités formés

b est le vecteur de Burgers

Lorsque le durcissement résulte de contraintes de cohérence entre phase mère et précipités, on observe une augmentation de la dureté avec la taille des précipités, liée à l'augmentation des contraintes de compression. Ce qui est effectivement observé dans notre cas. Le traitement de 30 sec/cm² est celui qui permet d'atteindre l'état de contraintes le plus élevé et donc la dureté la plus importante. La légère augmentation de dureté constatée après recuit post-implantation pour la dose de 20 sec/cm² pourrait ainsi s'expliquer par une croissance des nitrures favorisée par un apport d'énergie thermique.

Enfin, la dernière partie du graphique qui s'étend de 30 à 40 sec/cm², correspond à une seconde relaxation du réseau due à la coalescence des précipités. On sait en effet que le durcissement maximal obtenu par précipitation, est atteint lorsque les précipités sont suffisamment gros pour être difficiles à cisailier et suffisamment rapprochés pour être difficiles à contourner par les dislocations (cf. Figure 109). Il semble que ce maximum soit atteint à 30 sec/cm². L'augmentation de la taille des précipités à 40 sec/cm² a pour effet de faciliter le contournement des précipités par les dislocations. On a alors [74] :

$$\Delta\sigma_e = K_3 \cdot \frac{\sqrt{f}}{r} \quad (22)$$

où K_3 est une constante

Dans le cas de contraintes de contournement, la dureté du matériau chute donc quand la taille des précipités augmente. Cette coalescence a également pour effet de réduire l'état de contrainte du matériau. En effet, la coalescence conduit à l'incohérence entre phase mère et précipitée (cf. Figure 108), ce qui provoque une relaxation du réseau.

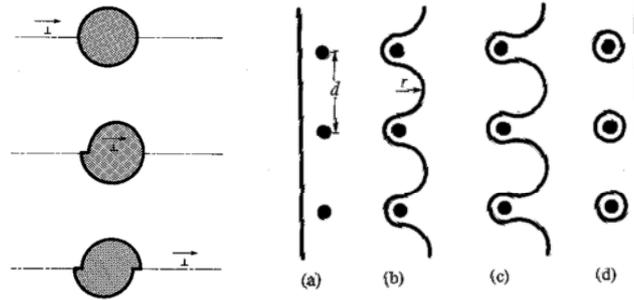


Figure 109 : Cisaillement et contournement des précipités par les dislocations [75]

Tous ces résultats nécessitent d'être confirmées par des observations en MET et par l'étude de doses intermédiaires. Il sera alors possible de tenter une modélisation des différents mécanismes de durcissement.

4.2 Comparaison des mesures de dureté réalisées sur les différents grains avec une déformation plastique virtuelle d'aluminium polycristallin

Les mesures de nanodureté réalisées sur différents grains de taille et d'orientation connues nous ont permis de mettre en évidence deux phénomènes. Le premier est que la dureté obtenue par implantation d'un échantillon est d'autant plus élevée que la taille des grains est faible. Le second phénomène observé sur les échantillons J et K, est que la dureté obtenue par implantation d'un grain dépend de l'orientation cristallographique de ce grain¹.

Enfin, les études menées en GIXRD ont montré que les déformations engendrées par l'implantation au sein de la matrice aluminium pouvaient atteindre une valeur nominale allant jusqu'à 1,7%. Il s'agit de déformations très importantes compte tenu des propriétés mécaniques de l'aluminium. En effet le domaine élastique de l'aluminium I est inférieur à 0,1% de déformation en traction uniaxiale.

Ces trois faits nous ont amené à formuler l'hypothèse de la présence d'un autre mécanisme de durcissement induit par l'implantation. Pour comprendre la démarche qui nous a conduits à émettre cette hypothèse, nous allons détailler une expérience virtuelle de déformation plastique d'une éprouvette d'aluminium.

Prenons deux éprouvettes 1 et 2 de longueur ℓ_0 d'aluminium recristallisé, de taille de grain respective d_1 et d_2 où $d_1 < d_2$. Appliquons à ces deux éprouvettes une même déformation ε tel que :

$$\varepsilon = \frac{\ell - \ell_0}{\ell_0} \quad (23)$$

avec :

$$\varepsilon = \varepsilon_e + \varepsilon_p \text{ et } \varepsilon_p \neq 0 \quad (24)$$

¹ Des cartographies EDS réalisées sur plusieurs grains n'ont révélé aucune différence de concentration en azote entre ces différents grains. On peut donc affirmer que ce durcissement préférentiel n'est pas du à une implantation d'azote préférentielle pour telle ou telle orientation.

où $\ell - \ell_0$ est l'allongement de l'éprouvette

ε_e est la déformation élastique

ε_p est la déformation plastique

Considérons maintenant σ_1 et σ_2 , les contraintes respectives nécessaires pour obtenir une déformation ε sur les éprouvettes 1 et 2. (Schéma en Figure 110)

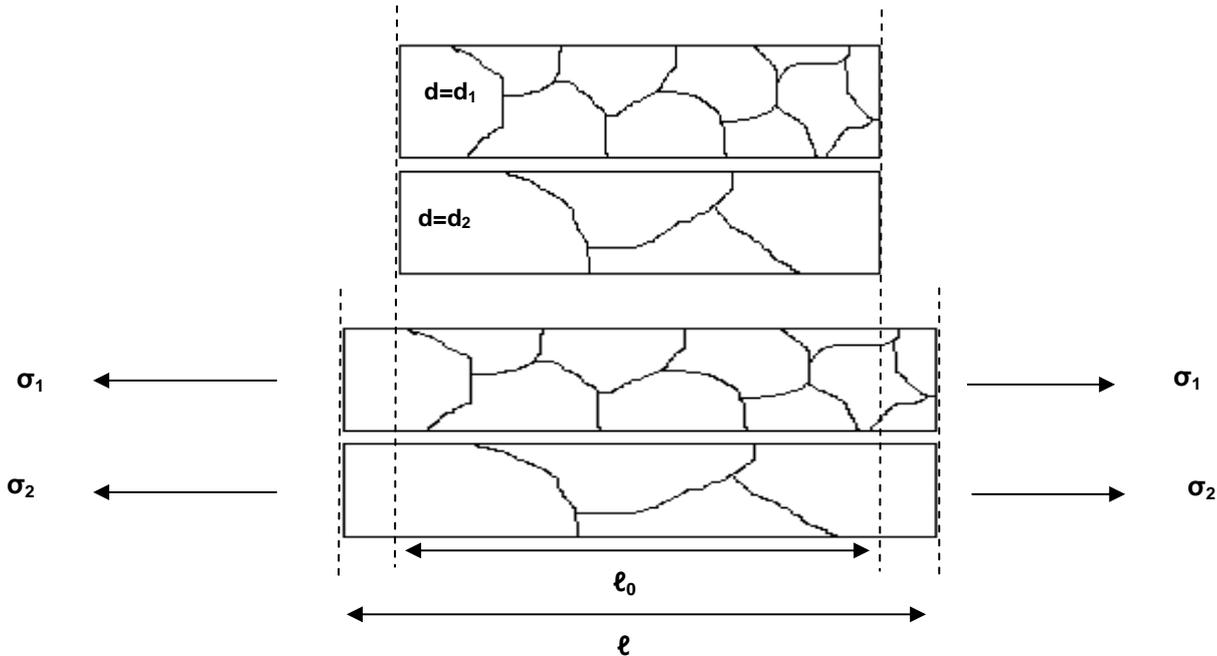


Figure 110 : Essai de traction uniaxiale sur les éprouvettes 1 et 2

Si l'on s'intéresse à la courbe théorique $\sigma(\varepsilon)$ (cf. Figure 111), on constatera que σ_1 est au dessus de σ_2 . Ceci s'explique par les différentes limites d'élasticité σ_e des éprouvettes 1 et 2. En effet, la limite d'élasticité d'un métal polycristallin est directement liée à la taille de grain suivant la loi d'Hall-Petch (H-P) (25) [70, 71] :

$$\sigma_e = \sigma_0 + \frac{k_{HP}}{\sqrt{d}} \quad (25)$$

où σ_e est la limite d'élasticité du matériau considéré

σ_0 est la limite d'élasticité du même matériau monocristallin

k_{HP} est une constante dépendant du matériau

d est la taille de grain

Thompson *et al.* [76] ont notamment mis en évidence ce phénomène pour l'aluminium pur. Leurs travaux montrent que jusqu'à 10% de déformation plastique, la contrainte d'écoulement de l'aluminium, pour une déformation donnée, évolue de manière quasi linéaire avec l'inverse de la racine carrée de la taille de grain. La contrainte d'écoulement pour une déformation de 0,2% d'une éprouvette de taille de grain 20 μm par exemple, est de 18 MPa, contre 30 MPa pour une éprouvette de taille de grain 400 μm .

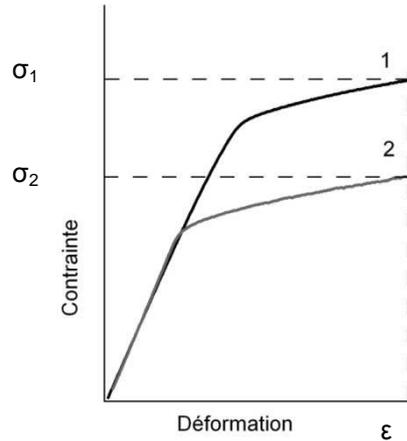


Figure 111 : Courbes théoriques contrainte-déformation des essais de traction sur les éprouvettes 1 et 2

À ϵ constant, on a donc :

$$\sigma_1 > \sigma_2 \text{ pour } d_2 > d_1 \quad (26)$$

Il s'en suit que l'écroutissage des deux éprouvettes est différent pour une même déformation. Par conséquent, la partie utile de l'éprouvette 1 est plus dure (augmentation des contraintes internes dues à l'écroutissage) que celle de l'éprouvette 2. On aura alors :

$$H_1 > H_2 \text{ pour } d_2 > d_1 \quad (27)$$

Considérons maintenant uniquement l'éprouvette 1 et les grains qui la composent. Plusieurs orientations sont présentes. Tous les grains ne se déforment pas de la même manière, ou plus précisément dans notre cas, ils ne vont pas se déformer sous la même contrainte. La déformation plastique des matériaux polycristallins est due à un glissement de certains plans cristallographiques par rapport à d'autres plans. Ce glissement est provoqué par un cisaillement résultant de la contrainte appliquée à ce matériau. Ce cisaillement τ , appelé cission est déterminé grâce à la loi de Schmid (28) :

$$\tau = \sigma \cos \beta \cdot \cos \chi \quad (28)$$

où σ est la contrainte normale appliquée à l'éprouvette

β est l'angle formé par la direction de glissement et l'axe de traction

χ est l'angle formé par la normale au plan de glissement et l'axe de traction

Lorsque cette cission τ dépasse la cission critique théorique de glissement τ_{th} on passe d'une déformation élastique à une déformation plastique. Il est également possible de calculer τ_{th} grâce à la relation (29):

$$\tau_{th} = \frac{G d_a}{2\pi d_r} \quad (29)$$

où G est le module de cisaillement du matériau (ou Module de Coulomb)

d_a est la distance interatomique suivant la direction de glissement

d_r est la distance interréticulaire des plans de glissement

La cission critique théorique de glissement est donc minimale pour les plans et directions de grande densité atomique (faible d_a et grande d_r). Dans le cas des c.f.c. on a donc :

$$\tau_{th}\{111\} < \tau_{th}\{100\} < \tau_{th}\{101\} \quad (30)$$

Ce qui signifie concrètement que les grains dont les plans $\{111\}$ sont parallèles à la contrainte de traction sont plus facilement plastifiables que les autres grains. La contrainte nécessaire pour obtenir une déformation ε est donc plus faible sur ces grains, et par conséquent le durcissement y est moindre. A déformation ε égale, on aura donc :

$$H\{101\} > H\{001\} > H\{111\} \quad (31)$$

Les résultats des mesures de dureté effectuées sur les échantillons après implantation correspondent en tout point avec les résultats qu'on aurait pu trouver en réalisant des mesures de dureté sur les grains de ces éprouvettes déformées plastiquement. On peut donc affirmer qu'en plus du durcissement par S.S.I. et du durcissement par précipitation, l'implantation engendre un durcissement par écrouissage, dont l'intensité est gouvernée par effet Hall-Petch et l'orientation respective de chaque grain. La couche implantée se comporte comme un polycristal soumis à des contraintes contenues dans le plan parallèle à la surface implantée. Des implantations identiques réalisées sur des échantillons de microstructure différente conduisent à des déformations identiques (concentration en azote identique) compensées par des niveaux de plastification différents. Ceci est illustré en Figure 112.

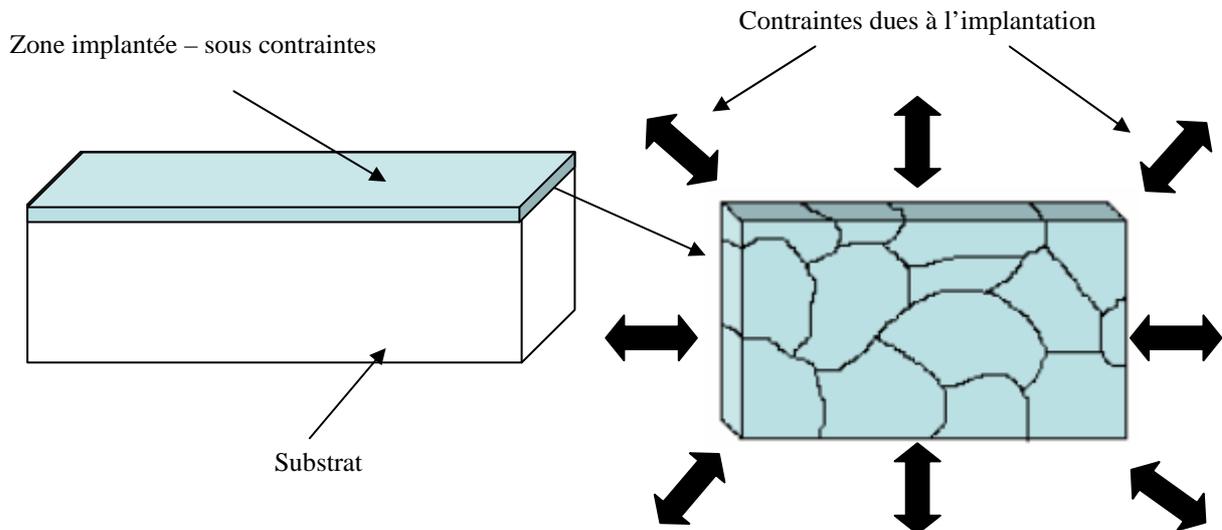


Figure 112 : Schéma explicatif. La zone implantée est considérée comme une couche soumise à des contraintes multidirectionnelles contenues principalement dans le plan parallèle à la surface implantée.

La plastification de l'aluminium provoquée par l'implantation a déjà été mise en évidence par certains auteurs [16-18] grâce à des observations au MET de l'évolution des structures de dislocations. Cependant, elle est présentée, soit comme une conséquence de l'évolution des précipités d'AlN, soit comme étant à l'origine de leur formation. Quoiqu'il en soit cette modification structurale n'est jamais présentée comme participant au durcissement de l'aluminium. Or, il apparaît que sa contribution peut être extrêmement importante. En effet, une différence de taille de grain qui a une influence sur l'écrouissage des métaux, peut engendrer une différence de dureté de l'ordre de 50% après implantation ($H_{max} I = 10 \text{ GPa}$; $H_{max} K = 4 \text{ GPa}$). On peut également souligner le fait qu'un

durcissement très localisé en profondeur ($< 0.5\mu\text{m}$) s'avère fortement dépendant de la structure globale de l'échantillon (plusieurs centaines de μm). Ces résultats viennent appuyer l'existence d'effets longue distance induits par implantation cités par Sharkeev *et al.* [30, 62]. De même, Rivière *et al.* [77], ont mis en évidence la plastification importante d'un acier austénitique suite à une implantation d'azote. Cette plastification se manifeste par l'apparition de bandes de glissement observées en A.F.M. visibles sur la Figure 113.

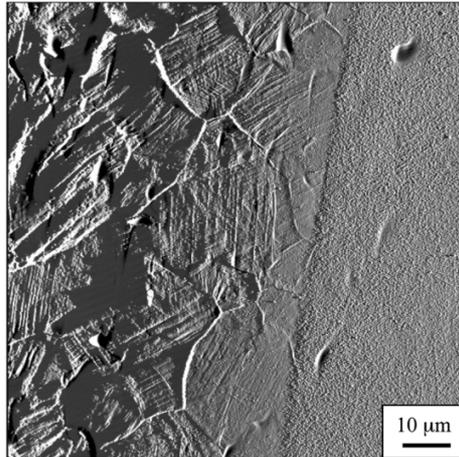


Figure 113 : Image A.F.M. d'un acier austénitique. A gauche, zone implantée, à droite zone non implantée.[77]

Toutes proportions gardées, un phénomène appelé « croissance » [31] est observé sur les métaux soumis à de très fortes irradiations dans les centrales nucléaires. Cette croissance se manifeste par une déformation plastique progressive de la structure. On parle aussi de fluage sous irradiation. Les phénomènes observés dans cette étude pourrait donc être le résultat d'une « croissance » à l'échelle microscopique. une fois encore ces résultats doivent être confirmés par des travaux complémentaires notamment des observations en MET.

4.3 Discussion sur l'influence de la microstructure initiale de l'aluminium sur les effets de l'implantation d'azote

Nous avons montré que la microstructure initiale du matériau pouvait avoir une influence significative sur les effets de l'implantation d'azote. Tout d'abord, la taille de grains du matériau cible joue un rôle déterminant lors de la plastification du matériau. Si on considère cette étape de plastification comme un élément déclencheur de la précipitation d' AlN , on conçoit aisément que la taille de grain aura un impact indirect sur la formation des nitrures d'aluminium et donc sur le durcissement et/ou le renforcement de la surface face à la corrosion par exemple.

La texture du matériau doit aussi être prise en compte. En effet on a montré que le durcissement des grains dépendait de leur orientation cristallographique. Un matériau fortement texturé, présentant peu d'orientations cristallographiques différentes en surface, sera donc moins sujet à des dispersions de dureté qu'un matériau isotrope, présentant une répartition d'orientations aléatoire. En suivant le même raisonnement que pour la taille de grain, on pourrait, dans le cas d'une texture isotrope, créer des zones riches en AlN et d'autres zones pauvres en AlN , et ainsi favoriser l'endommagement de telle ou telle zone.

Le niveau de déformation initial du matériau peut également jouer un rôle lors de l'implantation. En effet, la présence de contraintes internes avant l'implantation pourrait provoquer

une apparition prématurée des nitrures, le réarrangement cristallographique bénéficiant en plus des contraintes induites par l'implantation, de l'énergie plastique initialement présente.

Enfin, nous avons vu que d'une nuance d'aluminium à l'autre, les effets de l'implantation pouvaient être très différents (corrosion, usure, dureté).

Il est donc nécessaire de prendre en compte ces différents paramètres avant d'effectuer une nitruration par implantation ionique sur des pièces de microstructures ou de compositions différentes.

Conclusion Générale

Perspectives

Cette étude a été menée dans le but de détenir une vision la plus globale qui soit des effets de l'implantation d'azote dans l'aluminium par le procédé Hardion+. Ainsi, nous avons aussi bien étudié les propriétés superficielles et massiques de l'aluminium implanté que ses changements microstructuraux, ainsi que l'influence que pouvaient avoir sur le procédé les paramètres d'implantation comme la microstructure initiale.

Ces différents axes de travail nous ont permis de répondre aux objectifs fixés à savoir maîtriser ce procédé d'implantation, son impact sur les propriétés de l'aluminium ainsi que les phénomènes qui en sont responsables. Dans un premier temps les essais de corrosion et d'usure nous ont permis de démontrer l'intérêt incontestable du procédé Hardion+ et de cibler les paramètres de traitement permettant d'obtenir les meilleurs résultats. L'étude structurale nous a appris que ces améliorations étaient dues non seulement à la présence d'une couche d'aluminium nitruré mais également à l'interpénétration des couches oxydées et nitrurées. Cette interpénétration est favorisée par le gradient de concentration en azote créé grâce à une implantation d'ions multichargés. L'importance de la couche d'oxynitride n'avait jusqu'ici jamais été avancée dans les études portant sur la nituration de l'aluminium par voie ionique. L'analyse morphologique des surfaces implantées nous a également permis de mettre à jour un phénomène d'ondulation de la surface du à la pulvérisation, à notre connaissance, non répertorié dans la littérature. Dans la continuité des travaux de Suri *et al.* [47] nous avons pu constater les effets d'une implantation basse énergie sur le comportement mécanique massique de l'aluminium. Il ressort de ces travaux que malgré les faibles épaisseurs d'implantation, ce dernier peut être modifié, en particulier son comportement élastique. Bien que l'origine de l'augmentation du module d'Young de l'aluminium après implantation reste floue, ces résultats confirment l'existence d'effets longue distance induits par l'implantation et donc l'intérêt de poursuivre cette étude de manière plus approfondie. Un récapitulatif des principaux résultats est proposé dans le Tableau 17.

Par la suite, nous avons pu établir une étroite corrélation entre le durcissement et l'évolution de la microstructure au cours de l'implantation grâce à une étude comparative des essais de nanoindentation et des analyses en GIXRD. En plus du durcissement structural du à la présence d'AlN dans le matériau, généralement avancé comme étant seul responsable du durcissement par implantation d'azote, deux autres mécanismes de durcissement ont été identifiés, à savoir le durcissement par solution solide d'insertion et le durcissement par écrouissage. Si la plastification de l'aluminium par implantation avait déjà été mise en évidence par certains auteurs, celle-ci n'était jamais considérée comme contribuant au durcissement. Il s'avère que son effet peut être déterminant sur les gains en dureté, en particulier si on considère des pièces dont la taille de grain ou la texture est différente. L'étude de différents alliages a montré que chaque microstructure réagit différemment à l'implantation. Il est donc nécessaire de bien caractériser les effets de l'implantation sur chaque alliage utilisé. L'apparition des différents mécanismes de durcissement est confrontée à celle des améliorations des propriétés fonctionnelles dans le Tableau 18.

Ce travail de recherche a donc levé bon nombre d'interrogations, mais a aussi ouvert la voie à de nouveaux axes d'investigations. Il serait tout d'abord intéressant de confirmer les résultats des essais de corrosion et d'usure par la mise en service et le suivi régulier de pièces implantées. Si bon nombre de pièces industrielles ont été implantées, il est parfois difficile d'avoir un retour d'expérience précis même dans le cas où les effets de l'implantation se seraient montrés bénéfiques.

Du point de vue de l'étude microstructurale, il serait extrêmement intéressant de compléter les travaux menés en GIXRD par des observations en MET. Compte tenu de l'étendue de la présente étude, ces observations n'ont malheureusement pas pu être effectuées ; elles requièrent en effet un travail très important et minutieux de préparation et de familiarisation aux techniques de microscopie électronique. Ces observations nous permettraient notamment de mettre en évidence des modifications de structures de dislocations ainsi que d'observer les précipités formés. Les hypothèses formulées sur les mécanismes de durcissement pourraient ainsi être confortées.

Il serait également pertinent de mener des études comparatives entre l'implantation Hardion+ et d'autres procédés de traitement de surface destinés aux alliages d'aluminium tels que dépôts PVD ou autres. Si des données sont disponibles dans la littérature, il est souvent difficile de connaître les conditions dans lesquelles se sont déroulées les essais (alliage utilisé, instrumentation utilisée, paramètres des essais, ...) et donc de comparer des choses comparables. Cela permettrait à la fois de mettre l'accent sur les points faibles de la technologie Hardion+ et donc de privilégier certains axes d'amélioration, mais aussi de mettre en exergue ses points forts vis-à-vis des autres traitements dans un but commercial.

Enfin, les résultats présentés nous autorisent aussi à envisager des modifications du procédé même, telles que des implantations successives à faible et haute énergie ou encore des implantations combinées d'azote et d'oxygène.

Caractéristiques (Al 1050)	Meilleurs résultats après implantation/ Résultats sur matériau non implanté	Microstructure correspondante	Conditions d'implantation correspondantes	Influence d'une baisse d'énergie d'implantation	Axes d'amélioration
Tribologie	$\mu = 0.3-0,6$ sur 250 cycles/ $\mu = 1$	AlON γ /Al(OH) $_3$ /AlN/Al $_{10}$ N $_8$ O $_3$ /Al Microstructure soumise à des contraintes de compression Précipités AlN de 8 nm	35 UE, 40 sec/cm 2	Diminution de la dose critique	Augmentation de la durée de vie de la couche nitrurée en augmentant l'énergie d'implantation. Implantation d'oxygène
Corrosion (NaCl)	$E_{cor} = -0,520$ V, $R_p = 90$ M Ω / $E_{cor} = -0,701$ V, $R_p = 9$ M Ω /			Pas d'anoblissement, augmentation de R_p	
Comportement mécanique	$E = 61\ 000$ MPa/ $E = 72\ 000$ MPa	Al(OH) $_3$ /AlN/Al	¹ 35 UE, 20 sec/cm 2	-	Implantation haute énergie suivie d'une implantation basse énergie - création d'une barrière efficace supportée par une couche nitrurée épaisse
Dureté	$H_{max} = 12$ GPa ($H_{max} = 15$ GPa après recuit)/ $H_{max} = 0,4$ GPa	Microstructure soumise à des contraintes de tension Précipités AlN de 4 nm	35 UE, 30 sec/cm 2 (46 UE, 20 sec/cm 2 + recuit 10 heures, 400 °C)	Chute de H_{max} intervient à des doses plus faibles	
				D'une manière générale, accélération des modifications induites par l'implantation	

¹ Seule dose étudiée en traction

Tableau 17 : Récapitulatif des résultats présentés dans la thèse

Durcissement	AUGMENTATION DE DURETE			CHUTE DE DURETE		
		ECROUISSAGE				
	SSI	PRECIPITATION COHERENTE		COALESCENCE		
	← DURCISSEMENT STRUCTURAL →					
Microstructure après implantation	PULVERISATION					
		FORMATION D'ALN			FORMATION D'ALON _γ	
Propriétés		AUGMENTATION DU MODULE D'YOUNG				
		RESISTANCE A LA CORROSION				
					RESISTANCE A L'USURE	
	0 s/cm ²	10 s/cm ²	20 s/cm ²	30 s/cm ²	40 s/cm ²	50 s/cm ²
Dose implantée à 35 U.E.						

Tableau 18 : Confrontation des différents phénomènes observés en fonction de la dose implantée à 35 U.E.

Références Bibliographiques

1. **Develay, R.**, *Données numériques sur l'aluminium non allié*. Les Techniques de l'ingénieur. M443.
2. **Laforest, V.**, *Traitements de surface et technologies propres [...] Application aux ateliers de traitements de surface*. 1999, Thèse INSA LYON.
3. **Ghiglione, D., C. Leroux, and C. Tournier**, *Nitruration, nitrocarburation et dérivés*. Les Techniques de l'ingénieur. M 1 227.
4. **Fujii, T., Kazuharu. Y, Kiyoshi. S, and S. I.**, *Direct nitriding of large grains of aluminum with 2 mm size*. Solid State Ionics, 2001. 141-142: p. 593-598.
5. **Ito, S., T. Fujii, and K. Ishikawa**, *Preparation of AlN polycrystalline plate from aluminum plate*. Solid State Ionics, 2001. 141-142: p. 129-133.
6. **Daniel, B.S.S. and V.S.R. Gushy**, *Directed melt oxidation and nitridation of aluminium alloys: a comparison*. Materials & Design, 1995. 16(3): p. 155-161.
7. **Chabrol, C.**, *Implantation ionique*. Les Techniques de l'ingénieur. M 1 219.
8. **Leblond, E.**, *Nitruration de l'aluminium par voies ioniques*. 1998, Thèse. Ecole Centrale de Lyon.
9. **Pavlov, P.V.**, *Implantation phases in solids*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. 209-210: p. 791-798.
10. **Walter, K.C., R.A. Dodd, and J.R. Conrad**. *Corrosion behavior of nitrogen implanted aluminum*. in *Ion Beam Modification of Materials*. 1995: Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms.
11. **Miyagawa, Y., S. Nakao, M. Ikeyama, K. Saitoh, and S. Miyagawa**. *Saturated thickness of nitride layers formed by high fluence nitrogen implantation into metals*. in *Ion Beam Modification of Materials*. 1997: Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms.
12. **Leblond, E., D. Tréheux, C. Esnouf, G. Fantozzi, N. Moncoffre, G. Marest, and Y. Corre**, *Elaboration et optimisation de nanoprecipités d'AlN dans une matrice d'aluminium*. Matériaux et techniques, 2000(5-6).
13. **Ohira, S. and M. Iwaki**, *Formation of ain by nitrogen molecule ion implantation*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms Ion Beam Modification of Materials, 1987. 19-20(Part 1): p. 162-166.
14. **Rodney, P.**, *Constitution of binary alloys First Supplement*. 1965.
15. **Wyckoff**, *Crystal Structures*, 1963. 1: p. 7-237.

16. **Lucas, S. and J. Chevallier**, *Nanohardness and transmission electron microscopy study of nitrogen-implanted aluminium*. Surface and Coatings Technology, 1994. 65(1-3): p. 128-132.
17. **Madakson, P.B.**, *Surface stresses and the hardness of ion implanted aluminium*. Journal of Physics. D: Applied Physics, 1985. 18: p. 531-540.
18. **Rauschenbach, B., A. Kolitsch, and E. Richter**, *Formation of AlN by nitrogen ion implantation*. Thin Solid Films, 1983. 109(1): p. 37-45.
19. **McCune, R.C., W.T. Donlon, H.K. Plummer, L. Toth, and F.W. Kunz**, *Characterization of surface layers produced by ion implantation of nitrogen in bulk aluminium*. Thin Solid Films, 1989. 168(2): p. 263-280.
20. **Chakraborty, J., S. Mukherjee, P.M. Raole, and P.I. John**, *Feasibility study of aluminium nitride formation by nitrogen plasma source ion implantation on aluminium*. Materials Science and Engineering A, 2001. 304-306: p. 910-913.
21. **Matthews, A.P., M. Iwaki, Y. Horino, M. Satou, and K. Yabe**, *Investigation of the effects of room-temperature nitrogen implantation on the precipitation of aluminium nitride*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 1991. 59-60(Part 1): p. 671-675.
22. **Lu, H.L., W.F. Sommer, M.J. Borden, J.R. Tesmer, and X.D. Wu**, *The microstructure and properties of a buried AlN layer produced by nitrogen implantation into pure aluminum*. Thin Solid Films, 1996. 289(1-2): p. 17-21.
23. **Seghrouchni, S.**, *Caractérisation chimique et structurale de revêtements d'aluminium oxydé et nitruré et étude de leur réactivité électrochimique en milieux acide et chloruré*. 1996, Thèse. Louis Pasteur: Starsbourg.
24. **Reier, T., J.W. Schultze, W. Österle, and C. Buchal**, *The growth of aligned AlN-nanocrystals in aluminium after nitrogen-ion implantation at 330 K*. Thin Solid Films, 2001. 385(1-2): p. 29-35.
25. **Guzman, L., G. Bonini, M. Adami, P.M. Ossi, A. Miotello, M. Vittori-Antisari, A.M. Serventi, and E. Voltolini**, *Mechanical behaviour of nitrogen-implanted aluminium alloys*. Surface and Coatings Technology 9th International Conference on Surface Modification of Metals by Ion Beams, 1996. 83(1-3): p. 284-289.
26. **Lucas, S. and J. Chevallier**, *Computer simulations and transmission electron microscopy investigations of nitrogen implanted into aluminium at high temperature*. Surface and Coatings Technology, 1992. 51(1-3): p. 441-445.
27. **Mendez, J., P. Violan, and M.F. Denanot**, *Influence of nitrogen implantation on the fatigue properties of metals related to the nature of crack initiation mechanisms*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms Ion Beam Modification of Materials, 1987. 19-20(Part 1): p. 232-235.

28. **Österle, W., I. Dörfel, I. Urban, T. Reier, and J.W. Schultze**, *XPS and XTEM study of AlN formation by N+2 implantation of aluminium*. Surface and Coatings Technology, 1998. 102(1-2): p. 168-174.
29. **Fukumoto, S., M. Ando, H. Tsubakino, M. Terasawa, and T. Mitamura**, *Morphology of AlN formed in aluminum by ion implantation*. Materials Chemistry and Physics Symposium H of the 4th IUMRS International Conference in Asia, 1998. 54(1-3): p. 351-355.
30. **Sharkeev, Y.P., A.N. Didenko, and E.V. Kozlov**, *High dislocation density structures and hardening produced by high fluency pulsed-ion-beam implantation*. Surface and Coatings Technology, 1994. 65(1-3): p. 112-120.
31. **Lemaignan, C.**, *Sciences des matériaux pour le nucléaire*, ed. E. Sciences. 2004.
32. **François, D.A.P., A. ZAOUI**, *Comportement Mécanique des Matériaux*, ed. Hermès. 1995.
33. **Kang, H.-J.**, *Surface Modification of Aluminum by N-ion implantation*. International Journal of precision engineering and manufacturing, 2006. 7(1): p. 57.
34. **Hara, Y., T. Yamanishi, K. Azuma, H. Uchida, and M. Yatsuzuka**, *Microstructure of Al-alloy surface implanted with high-dose nitrogen*. Surface and Coatings Technology, 2002. 156(1-3): p. 166-169.
35. **Manova, D., S. Mändl, and B. Rauschenbach**, *Evolution of surface morphology during ion nitriding of aluminium*. Surface and Coatings Technology. Proceedings of Symposium G on Protective Coatings and Thin Films-03, of the E-MRS 2003 Spring Conference, 2004. 180-181: p. 118-121.
36. **Lucas, S., J. Chevallier, and N.G. Chechenin**, *Temperature effects on nitrogen diffusion and hardness of aluminum surface implanted with nitrogen*. Surface and Coatings Technology, 1994. 66(1-3): p. 334-339.
37. **Lucas, S., G. Terwagne, and F. Bodart**, *Temperature and dose dependences of nitrogen implantation into aluminium*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 1990. 50(1-4): p. 401-405.
38. **Rauschenbach, B., K. Breuer, and G. Leonhardt**, *Characterization of nitrogen-ion-implanted aluminium*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 1990. 47(4): p. 396-403.
39. **Jagielski, J., A. Piatkowska, P. Aubert, C. Legrand-Buscema, C.L. Paven, G. Gawlik, J. Piekoszewski, and Z. Werner**, *Effects of high dose nitrogen implantation into aluminum*. Vacuum, 2003. 70(2-3): p. 147-152.
40. **Gavillet, D.**, *Microstructure et propriétés mécaniques de l'aluminium irradié par des protons de 600 MeV*. 1986, Thèse. EPFL: Lausanne.
41. **Taylor, K.M. and C. Lenie**, *Some Properties of Aluminum Nitride*. Journal of The Electrochemical Society, 1960. 107(4): p. 308-314.

42. **Gredelj, S., A.R. Gerson, S. Kumar, and G.P. Cavallaro**, *Characterization of aluminium surfaces with and without plasma nitriding by X-ray photoelectron spectroscopy*. Applied Surface Science, 2001. 174(3-4): p. 240-250.
43. **Jervis, T.R., H.-L. Lu, and J.R. Tesmer**, *Effect of nitrogen implantation on the surface hardness of pure aluminum and alloy materials*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 1992. 72(1): p. 59-63.
44. **Budzynski, P., A.A. Youssef, Z. Surowiec, and R. Paluch**, *Nitrogen ion implantation for improvement of the mechanical surface properties of aluminum*. Vacuum. Proceedings of the sixth International Conference on Ion Implantation and Other Applications of Ions and Electrons (ION 2006), 2007. 81(10): p. 1154-1158.
45. **Youssef, A.A., P. Budzynski, J. Filiks, and Z. Surowiec**, *Improvement of tribological properties of aluminum by nitrogen implantation*. Vacuum. Proceedings of the fifth International Conference on Ion Implantation and other Applications of Ions and Electrons (ION 2004), 2005. 78(2-4): p. 599-603.
46. **Rodriguez, R.J., A. Sanz, A. Medrano, and J. Garcia-Lorente**, *Tribological properties of ion implanted Aluminum alloys*. Vacuum, 1999. 52(1-2): p. 187-192.
47. **Suri, A.K., R. Nimmagadda, and R.F. Bunshah**, *Influence of ion implantation and overlay coatings on various physico-mechanical and wear properties of stainless steel, titanium and aluminium*. Thin Solid Films, 1979. 64(2): p. 191-203.
48. **Lin, C., J.A. Kilner, R.J. Chater, J. Li, A. Nejm, J.P. Zhang, and P.L.F. Hemment**, *Investigation of buried AlN layers formed by nitrogen implantation into Al*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 1993. 80-81(Part 1): p. 323-326.
49. **Massiani, Y., J.P. Crousier, L. Fedrizzi, S. Gialanella, and P.L. Bonora**, *Electrochemical study of multiple-energy nitrogen-ion-implanted aluminium alloys*. Materials Science and Engineering: A. Proceedings of the Sixth International Conference on Surface Modification of Metals, 1989. 116: p. 53-57.
50. **Williams, J.M., A. Gonzales, J. Quintana, I.-S. Lee, R.A. Buchanan, F.C. Burns, R.J. Culbertson, M. Levy, and J.R. Treglio**, *Ion implantation for corrosion inhibition of aluminum alloys in saline media*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 1991. 59-60(Part 2): p. 845-850.
51. **Lucas, S., G. Terwagne, M. Piette, and F. Bodart**, *Study of nitrogen distributions implanted at high temperature into aluminum*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 1991. 59-60(Part 2): p. 925-929.
52. **Vargel, C.**, *Corrosion de l'aluminium*, ed. Dunod. 1999.
53. **Euralliage.com**, *Euralliage*.

54. **Guernalec, F. and D. Busardo**, *Dispositif de nitruration par implantation ionique d'une pièce en alliage d'aluminium et procédé mettant en oeuvre un tel dispositif*. n°WO2005085491. 2005.
55. **Geller, R.**, *Electron Cyclotron Resonance Ion Sources and Ecr Plasmas*, ed. I.o.P. Publishing. 1996.
56. **Martin, J. and G. Amand**, *Caractérisation expérimentale des matériaux II*. Traité des Matériaux. Vol. 3. 1998: Presses Polytechniques et Universitaires Romandes.
57. **Mathieu, J., E. Bergmann, and R. Gras**, *Analyse et Technologie des Surfaces*. Traité des Matériaux. Vol. 4. 2003: Presses Polytechniques et Universitaires Romandes.
58. **CSMInstruments**, www.csm-instruments.com.
59. **ZumGahr, K.H.**, *Microstructure and Wear of Materials*. Tribology, 1987. 10.
60. **ASTM**, *ASTM B - 117. Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus*.
61. **Crolet, B.**, *Corrosion en milieu aqueux des métaux et alliages*, T.d. l'ingénieur, Editor.
62. **Sharkeev, Y.P., E.V. Kozlov, and A.N. Didenko**, *Defect structures in metals exposed to irradiation of different nature*. Surface and Coatings Technology, 1997. 96(1): p. 95-102.
63. **Moncoffre, N., G. Barbier, E. Leblond, P. Martin, and H. Jaffrezic**, *Diffusion studies using ion beam analysis*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 1998. 140(3-4): p. 402-408.
64. **McCauley, J.W., P. Patel, M. Chen, G. Gilde, E. Strassburger, B. Paliwal, K.T. Ramesh, and D.P. Dandekar**, *AION: A brief history of its emergence and evolution*. Journal of the European Ceramic Society. Special Issue on Transparent Ceramics, 2009. 29(2): p. 223-236.
65. **Zabinski, J.S., J.J. Hu, J.E. Bultman, N.A. Pierce, and A.A. Voevodin**, *Stoichiometry and characterization of aluminum oxynitride thin films grown by ion-beam-assisted pulsed laser deposition*. Thin Solid Films, 2008. 516(18): p. 6215-6219.
66. **Bertoti, I., A. Mohai, A. Toth, and R. Kelly**, *A possible solution to the problem of compositional change with ion-bombarded oxides*. Surface and Interface Analysis, 1992. 19: p. 291.
67. **Ugloy, V.V., A.P. Laskovnev, N.N. Cherenda, and V.V. Khodasevich**, *The effect of nitrogen implantation on the tribological properties of composite aluminium alloys*. Surface and Coatings Technology. 9th International Conference on Surface Modification of Metals by Ion Beams, 1996. 83(1-3): p. 296-300.
68. **Berriche, Y., J. Vallayer, R. Trabelsi, and D. Treheux**, *Severe wear mechanisms in Al₂O₃-AION ceramic composites*. Journal of the European Ceramic Society, 2000. 20(9): p. 1311-1318.
69. **Parimal, J.**, *Indentation size effect of transparent AION and MgAl₂O₄*. Army Research Laboratory, 2006.
70. **Hall, E.O.**, Proc. Phys. Soc., 1951. B64: p. 747.

71. **Petch, N.J.**, J. Iron Steel Inst., 1953. 74: p. 25.
72. **Chateigner, D.**, *Combined Analysis structure-texture-microstructure-phase-stresses-reflectivity determination bt X-ray and neutron scattering*. 2006.
73. **Scherrer**, Gott. Nachr, 1918. 2.
74. **Dubost, B. and P. Sainfort**, *Durcissement par précipitation des alliages d'aluminium*. Les techniques de l'ingénieur. M 240.
75. **Ashby, M.**, *Matériaux. Microstructure et mise en oeuvre*, ed. Dunot. 1991.
76. **Thompson, A.W.**, *The influence of grain size on the work hardening of face-center cubic polycrystals*. Phil. Mag., 1973. 28: p. 301-308.
77. **Riviere, J.P., P. Meheust, J.P. Villain, C. Templier, M. Cahoreau, G. Abrasonis, and L. Pranevicius**, *High current density nitrogen implantation of an austenitic stainless steel*. Surface and Coatings Technology, 2002. 158-159: p. 99-104.
78. **Oliver, W.C. and G.M. Pharr**, *An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments*. Journal of Materials Research, 1992. 7(6): p. 1564-1583.
79. **Kunert, M.**, *Mechanical properties on nanometer scale and their relations to composition and microstructure. A nanoindentation study on carbon implanted Ti-6Al-4V.*, in *Max-Planck-Institut für Metallforschung*. 2000, Stuttgart.
80. **Sneddon, I.N.**, *The relation between load and penetration in the axisymmetric Boussinesq problem for a punch of arbitrary profile*. International Journal of Engineering Sciences, 1965. 3: p. 47-57.

Symboles Utilisés

α	Coefficient caractéristique de la vitesse de saturation - essais mécaniques	μ	Coefficient de frottement
$A\%$	Allongement à rupture	ν	Coefficient de Poisson
a	Paramètre de maille	N	Densité atomique
a_{Al}	Paramètre de maille de l'aluminium	n	Coefficient d'érouissage
a_{AlN}	Premier paramètre de maille de l'aln	P	Pression
β	Angle formé par la direction de glissement et l'axe de traction	r	Rayon atomique
b	Vecteur de Burgers	R	Rayon du plus gros atome qu'il est possible d'insérer dans un site octaédrique d'un c.f.c
C	Concentration atomique	r_{AlN}	Rayon des précipités d'aln
c_{AlN}	Deuxième paramètre de maille de l'aln	r_b	Rayon de la bille
ΔR_p	Ecart type autour de R_p	r_c	Rayon de contact bille/plan
d	Taille de grain moyenne	$Re_{0,2}$	Limite d'élasticité conventionnelle
D	Coefficient de diffusion	R_p	Libre parcours moyen
d_a	Distance interatomique	R_{pol}	Résistance de polarisation
d_r	Distance interréticulaires	S	Constante de Scherrer
$D(H_{max})$	Distance à la surface du pic de dureté	σ	Contrainte
δ	Coefficient d'accroissement du seuil de plasticité	σ_0	Seuil de plasticité du monocristal
$d\langle hkl \rangle$	Distance interréticulaire des plans $\langle hkl \rangle$	σ_e	Limite élastique
ε_Φ	Déformation élastique de la maille Al pour une dose Φ	σ_n	Contrainte nominale
ε_n	Déformation nominale	σ_s	Contrainte de saturation
ε	Déformation	t	Temps
E	Energie d'implantation	T	Epaisseur du cristal diffractant
E	Module d'young	T_f	Température de fusion
E^*	Module équivalent de deux matériaux en contact	τ	Cission de glissement
$E, (O/H111)$	Etat recuit puis légèrement laminé	τ_{th}	Cission critique théorique de glissement
E_{cor}	Potentiel de Corrosion	θ	Demi-angle de diffraction des RX
F	Effort normal	ω	Angle d'incidence entre le faisceau des RX et l'échantillon
f	Fraction volumique de la phase précipitée	χ	Angle formé par la normale au plan de glissement et l'axe de traction
Φ	Fluence en ions/cm ²	45	Direction formant un angle de 45° avec DL
H_{max}	Valeur du pic de dureté		
$h\nu$	Radiation X		
Hv	Dureté vickers		
$I, (O)$	Etat recuit		
i_{cor}	Courant de corrosion		
I	Intensité du faisceau de RX absorbée		
j	Densité de courant		
Int_0	Intensité du faisceau de RX initiale		
J	Microstructure avec d=180 μ m		
K	Microstructure avec d=400 μ m		
k	Accroissement de contrainte		
K_1	Constante		
K_2	Constante		
K_3	Constante		
k_{HP}	Constante de Hall-Petch		
λ	Longueur d'onde des RX		
l	Longueur après étirement		
l_0	Longueur initiale		
M	Fonction de correction utilisée pour l'incidence rasante		
μ_{RX}	Coefficient d'absorption linéaire de l'aluminium		

Acronymes Utilisés

<i>A.E.S.</i>	Auger Electron Spectroscopy
<i>A.F.M.</i>	Atomic Force Microscopy
<i>c.f.c.</i>	cubique faces centrées
<i>C.S.M.</i>	Continuous Stiffness Measurement
<i>CVD</i>	Chemical Vapor Deposition
<i>D.R.X.</i>	Diffraction des Rayon X
<i>D.L.</i>	Direction de laminage
<i>D.T.</i>	Direction Transverse
<i>E.B.S.D.</i>	Electron Backscattered Diffraction
<i>E.C.R.</i>	Electronic Cyclotron Resonance
<i>E.D.S.</i>	Energy Dispersive Spectroscopy
<i>G.I.X.R.D.</i>	Grazing Incidence X-ray diffraction
<i>h.c.</i>	hexagonal compact
<i>H.F.</i>	Haute fréquence
<i>H.T.</i>	Haute Tension
<i>M.E.B.</i>	Microscopie Electronique à Balayage
<i>M.E.T.</i>	Microscopie Electronique en Transmission
<i>M.O.</i>	Microscopie optique
<i>N.R.A.</i>	Nuclear Recation Analysis
<i>P.I.I.I</i>	Plasma Immersion Ion Implantation
<i>P.M.</i>	Polissage mécanique
<i>P.M.E.</i>	Polissage mécanique et électrolytique
<i>P.V.D.</i>	Physical Vapor Deposition
<i>R.B.S.</i>	Rutherford Backscattering Spectroscopy
<i>S.D.L.</i>	Spectroscopie à Décharge Luminescente
<i>S.R.I.M.</i>	Stopping and Range of Ions in Matter
<i>S.S.I.</i>	Solution solide d'insertion
<i>U.E.</i>	Unité d'énergie
<i>X.P.S.</i>	X-ray Photoelectron Spectroscopy

Annexes

Etudes annexes

1	Etude de faisabilité d'analyses par spectrométrie à dispersion d'énergie des rayons X (EDS) dans le cas de l'implantation d'azote.....	158
1.1	Section plane.....	158
1.2	Section transverse.....	159
1.3	Synthèse des essais et applications retenues.....	164
2	Etude de faisabilité de nanoindentation sur section transverse d'échantillons implantés	165
3	Résultats des essais de brouillard salin.....	167
4	Résultats des essais de traction.....	170

Description des techniques d'essais et d'analyses

5	Techniques d'indentation.....	175
5.1	Mesures de dureté.....	175
5.2	Nanoindentation.....	175
6	Essais de Corrosion.....	178
6.1	Dispositif utilisé pour les essais de corrosion électrochimique.....	178
6.2	Essais de brouillard salin.....	179
7	E.D.S.....	180
8	E.B.S.D.....	182
9	X.P.S.....	183
10	D.R.X.....	184

1 Etude de faisabilité d'analyses par spectrométrie à dispersion d'énergie des rayons X (EDS) pour la détection de l'azote implanté

L'outil de prédilection pour l'analyse microstructurale après implantation d'azote dans l'aluminium est sans aucun doute l'XPS couplée au décapage ionique. Cependant, ne disposant pas d'un tel équipement au sein du laboratoire CRISMAT, nous avons souhaité vérifier la faisabilité d'analyses EDS sur des échantillons implantés. L'EDS permet la détermination de composition chimique d'échantillons. Dans notre cas, le but de ces essais était de mettre en évidence la présence d'azote et éventuellement de la quantifier. Ce type d'analyse est particulièrement apprécié pour sa facilité de mise en œuvre.

1.1 Section plane

Afin de vérifier si l'azote était détectable par l'analyseur EDS, nous avons tout d'abord effectué une analyse sur la surface d'un échantillon implanté. Le logiciel d'acquisition EDAX, permet d'obtenir la composition d'un échantillon en tous points d'une ligne prédéfinie. Nous avons donc souhaité déterminer un profil de concentration en azote le long d'une ligne passant d'une zone implantée à une zone non implantée comme le montre les Figure 114 et Figure 115.

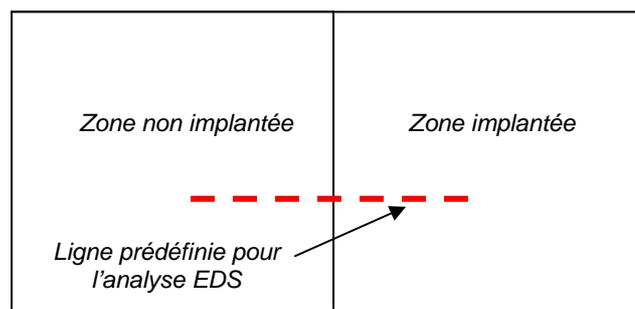


Figure 114 : Schéma explicatif de l'analyse EDS réalisée sur section plane

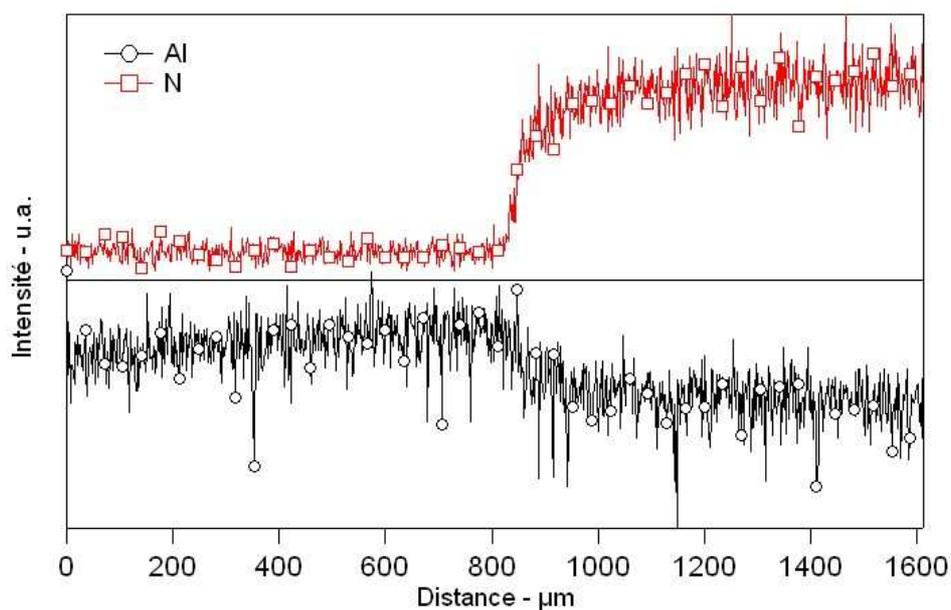


Figure 115 : Résultat de l'analyse EDS sur section plane

Cette analyse met très clairement en évidence la présence d'azote dans la zone implantée. On notera que l'interface zone vierge / zone implantée n'est pas franche. Le signal correspondant à l'azote ne se stabilise que $\sim 300 \mu\text{m}$ après la première inflexion du signal. Ceci est très certainement dû à un phénomène d'ombre lors du traitement. La Figure 116 illustre ce phénomène. Le faisceau s'apparentant plus à un cône qu'à un cylindre, il existe une bande étroite de l'échantillon, que nous appellerons zone d'ombre, qui est moins exposée au faisceau que le reste de l'échantillon.

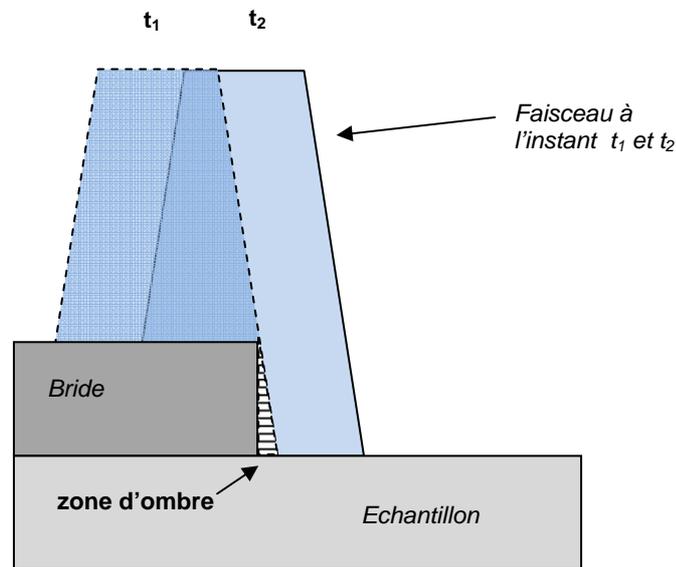


Figure 116 : Schéma explicatif du phénomène d'ombrage de la bride sur l'échantillon lors du traitement

L'analyseur EDS est donc apte à détecter la présence d'azote et peut donc être utilisé pour différencier des zones plus ou moins riches en azote à l'échelle du micromètre. Cette première étude ne nous permet toutefois pas d'affirmer que l'EDS fournit une quantification correcte et si elle peut nous renseigner sur des profils à une échelle nanométrique, ce qui s'avèrerait très utile pour déterminer les profils d'implantation sur la profondeur des échantillons.

1.2 Section transverse

1.2.1 Protocole expérimental

Nous avons donc continué cette étude sur des sections transverses d'échantillons implantés. Pour ce faire, les échantillons implantés ont été enrobés dans une résine conductrice de manière à ce que la partie visible de l'échantillon soit sa section. Cet enrobage (cf. Figure 117) a ensuite été préparé par PM.

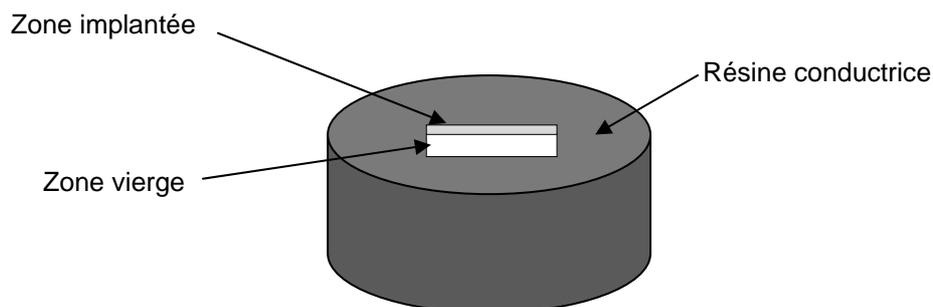


Figure 117 : Préparation de l'échantillon pour les analyses de section transverses

Deux échantillons I ainsi préparés ont été étudiés implantés respectivement à 46 UE, 30 sec/cm² et 50 sec/cm². Nous avons volontairement travaillé sur ces doses et énergie élevées de manière à favoriser la détection de l'azote.

Le principal problème qui s'est posé est l'incompatibilité de l'analyse EDS avec un fort grossissement. En effet, ce type d'analyse requiert de travailler à énergie suffisamment importante (≥ 10 KV) pour que le signal soit suffisant pour être traité. Pour les mêmes raisons, le diaphragme utilisé sur le MEB doit être le plus grand possible ce qui perturbe également le mode imagerie. Enfin, la distance de travail doit être au moins de 10mm alors qu'un grossissement important requiert une distance de travail inférieure à 5mm. Le Tableau 19 présente les réglages nécessaires dans les deux cas.

Réglages	Imagerie fort grossissement > 2 000 fois	E.D.S.*
Energie	<5KV	≥ 10 KV
Diaphragme	30 μm	120 μm
Distance de travail	<5 mm	>10 mm

* les réglages utilisés pour toutes les analyses EDS présentées dans cette étude sont E=10 KV, $\varnothing=120$ μm , WD=10 mm.

Tableau 19 : Réglages MEB optimaux pour l'imagerie à fort grossissement et l'analyse EDS

Nous avons dû en quelque sorte travailler en aveugle, c'est-à-dire que nous avons poursuivi le grossissement malgré une image floue, jusqu'au grossissement nécessaire pour mettre en évidence le profil d'azote. Les analyses EDS ont été réalisées à un grossissement de 15000.

Une fois la surface implantée de l'échantillon localisée et stabilisée, un profil de concentration est mesuré suivant une ligne normale à la surface implantée, comme le montre la Figure 118 :

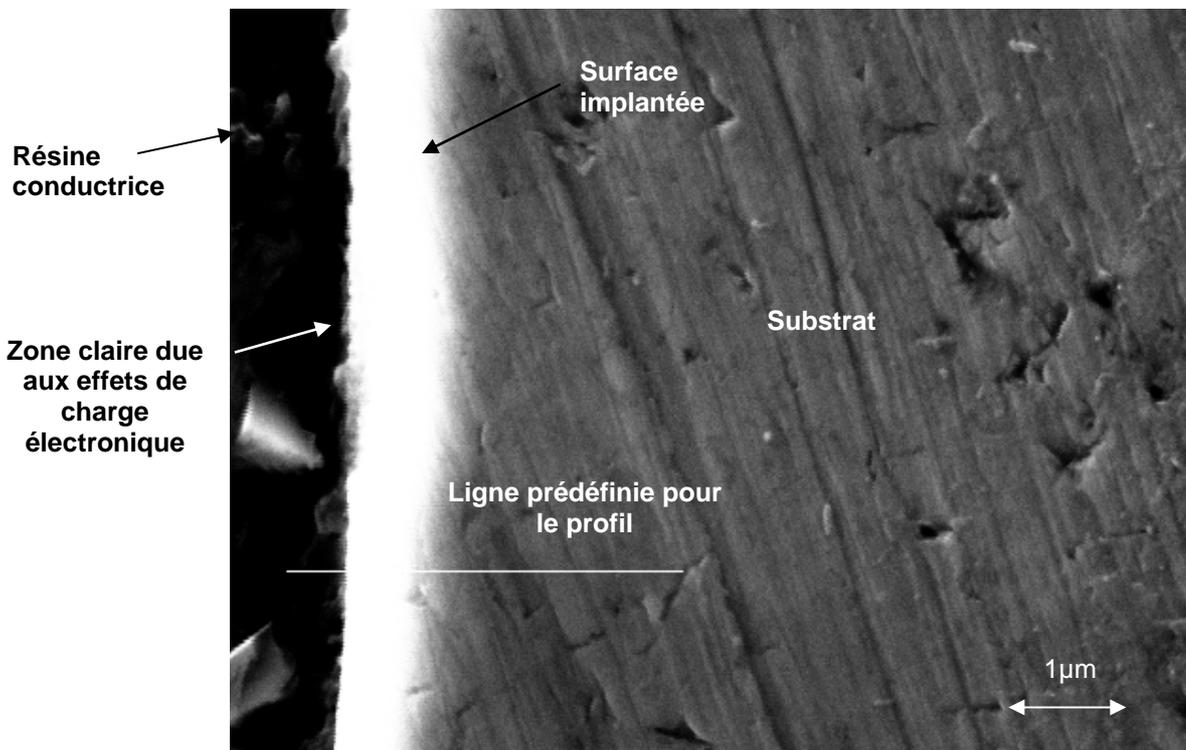


Figure 118 : Exemple de profil EDS sur section (X5000)

1.2.2 Analyse des résultats

Le signal brut nécessite d'être traité afin de faire ressortir des informations pertinentes de l'analyse EDS. Ce traitement du signal a été effectué en 3 étapes ; lissage, suppression du bruit de fond et détection de la surface. Nous nous sommes principalement intéressés aux signaux de l'azote et du carbone. Les résultats bruts obtenus pour l'échantillon implanté 30 sec/cm² sont présentés Figure 119 :

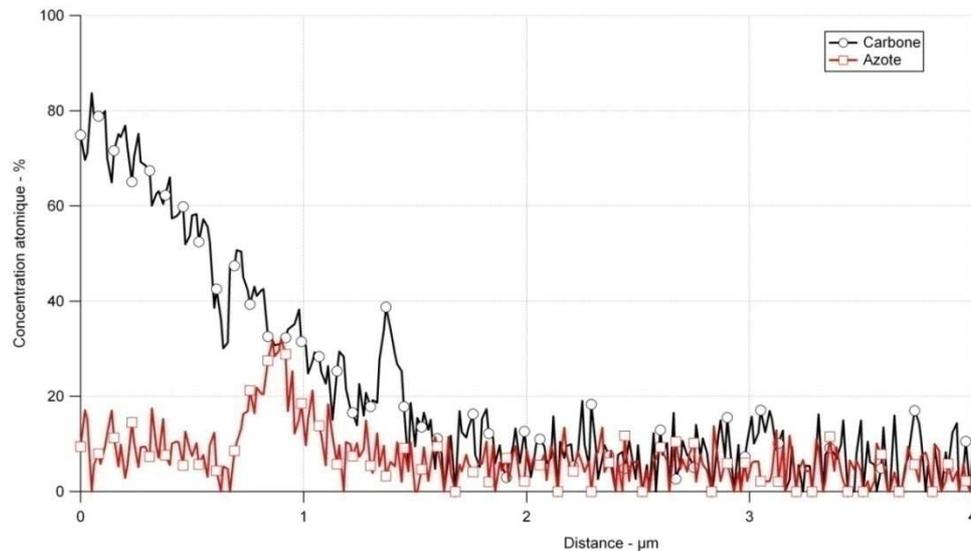


Figure 119 : Résultats bruts obtenus après analyse EDS sur section transverse d'un échantillon I implanté à 46 UE 30 sec/cm²

Une fois lissé, le signal permet une analyse plus aisée du profil de concentration. Afin de supprimer le bruit de fond pour déterminer la quantité d'azote implantée et non résiduelle (bruit de fond EDS, azote présent dans l'enceinte du MEB, procédé de mise en forme de la tôle, ...), le signal est moyenné sur toute la zone où le profil est plat. L'ensemble du signal est alors diminué de cette valeur (cf. Figure 120) ; . Dans le cas de l'analyse présentée ci-dessous, le bruit de fond est de ~5%.

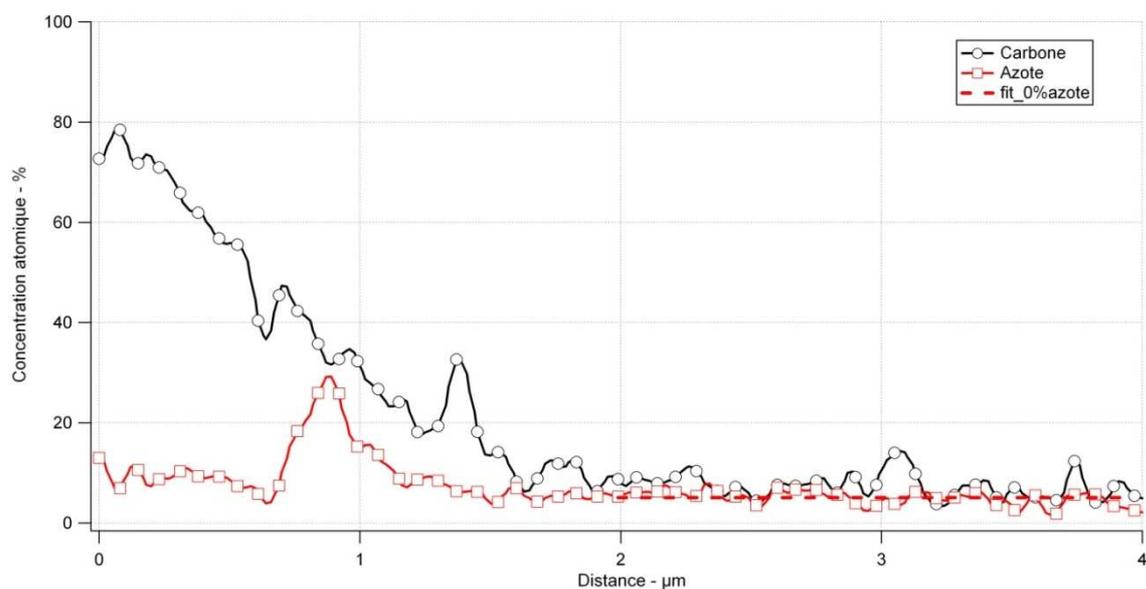


Figure 120 : Résultats obtenus après lissage des résultats bruts - échantillon I implanté à 46 UE 30 sec/cm²

Le problème qui se pose maintenant est de déterminer la position de la surface de l'échantillon. En effet l'analyse se fait à cheval sur la résine et l'échantillon afin d'être sûr d'intercepter la surface pendant l'analyse.

La haute concentration en carbone sur le premier μm d'analyse est due à la composition de la résine. Cette concentration décroît à l'approche de la surface. A une certaine distance, cette concentration remonte légèrement. Nous attribuons ce pic à une légère implantation de carbone dans la pièce (électrode d'extraction en graphite). Nous situons donc la surface de l'échantillon au point d'inflexion de la courbe du carbone comme le montre la Figure 121.

La concentration élevée en carbone dans l'échantillon provient très certainement d'une pollution par la résine d'enrobage, par les supports (SiC) et abrasifs (diamant) utilisés pour le polissage et d'une légère implantation de carbone.

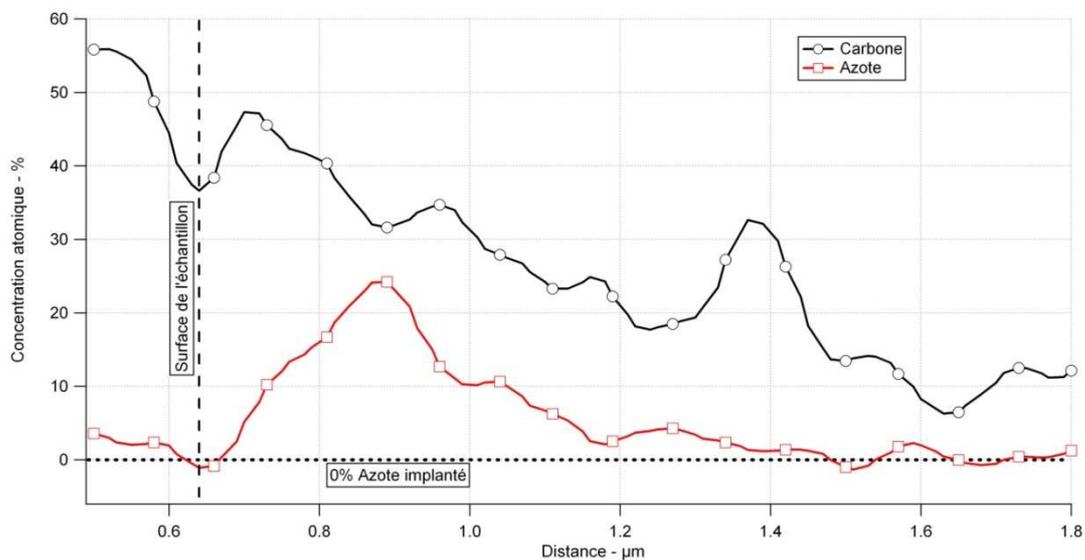


Figure 121 : Détection de la surface sur le profil lissé et diminué du bruit de fond - échantillon I implanté à 46 UE 30 sec/cm²

Les résultats des analyses EDS de l'échantillon implanté 50 sec/cm² ont été retravaillés de la même manière, permettant ainsi d'obtenir les 2 profils d'implantation présentés en Figure 122 et de les comparer.

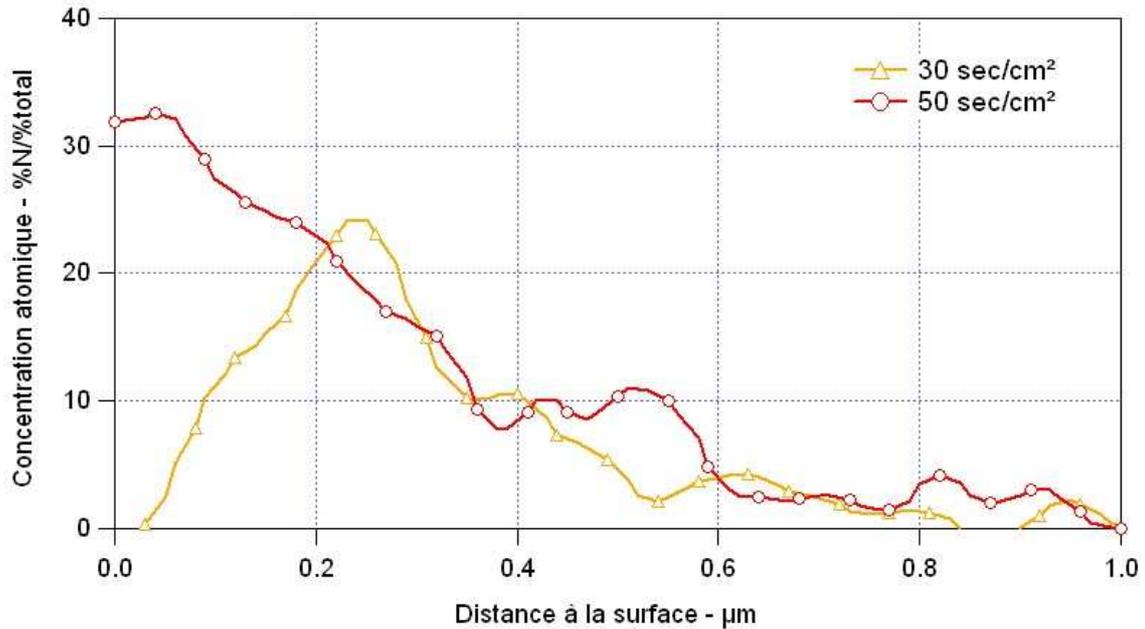


Figure 122 : Comparaison des profils mesurés sur les échantillons implantés à 46 UE 30 et 50 sec/cm²

Les analyses des échantillons 30 et 50 sec/cm² sont cohérentes. La quantité d'azote est plus importante sur l'échantillon 50 sec/cm², et le profil de ce dernier est beaucoup plus asymétrique que le 30 sec/cm². Ceci est la conséquence normale d'un traitement prolongé (évolution du profil - saturation + pulvérisation). Si la forme des profils est conforme à ce que l'on pouvait attendre d'une implantation, la profondeur de pénétration de l'azote semble surestimée. En effet les analyses EDS mettent en évidence la présence d'azote jusqu'à 1µm alors qu'elle n'est censée être présente que sur ~500µm au plus. Ce phénomène peut être dû à une mauvaise estimation du bruit de fond. Il faut aussi tenir compte du fait que la frontière résine/aluminium à un tel grossissement est loin d'être une ligne parfaite. Il se peut également que l'échantillon se trouve arrondi par le polissage ou que l'échantillon ne soit pas parfaitement plan. Il pourrait donc s'agir d'un effet de bord et non d'une « dilatation » du profil mesuré.

Concernant les concentrations maximales mesurées, elles sont respectivement de 25 et 32% pour les échantillons implantés 30 et 50 sec/cm². Les simulations réalisées par D. BUSARDO prévoient, elles des maxima de 47 et 55%. Enfin nous avons comparé les teneurs en azote Q_{30} et Q_{50} des deux échantillons de la manière suivante :

$$\frac{Q_{30}}{Q_{50}} = \int_0^{x_{\max 30}} [N_{30}](x). dx / \int_0^{x_{\max 50}} [N_{50}](x). dx \quad (32)$$

où : $x_{\max 30}$ et $x_{\max 50}$ sont les profondeurs respectives maximales de pénétration de l'azote pour les profils EDS des échantillons 30 et 50 sec/cm².

$[N_{30}](x)$ et $[N_{50}](x)$ sont les concentrations en azote respectives des échantillons 30 et 50 sec/cm² au point x .

On trouve alors $Q_{30}/Q_{50} = 0.63$ qui correspond à 5% près à un rapport de 30/50 (=0.6).

1.3 Synthèse des essais et applications retenues

Ces résultats nous ont permis de conclure quant à la pertinence des analyses EDS dans le cas d'implantation d'azote dans l'aluminium. Bien qu'aux limites de la technique, la détection de l'azote par analyse EDS est réalisable lorsque la quantité d'azote implantée est suffisante pour ne pas être noyée dans le bruit de fond (~5%).

Des gradients de concentration peuvent être déterminés de manière très précise lorsque cette surface le permet. Nous avons vu en effet que ces gradients étaient affectés par des effets de bords (topographie, environnement proche, régularité de la surface) lors de l'analyse des sections transverses.

Enfin, cette technique est adaptée pour comparer des valeurs de concentration en azote entre elles. En aucun cas les concentrations mesurées ne doivent être prises pour des valeurs absolues. En effet, trop d'incertitudes demeurent quant à la valeur réelle du bruit de fond.

Compte tenu de ces différentes considérations, et malgré sa facilité de réalisation, l'analyse de profils de concentration par EDS ne permet pas de concurrencer l'XPS et n'a donc pas été employée pour chercher à déterminer les gradients de concentration résultants de différentes implantations. Cependant, cette étude de faisabilité nous a permis d'utiliser cette technique à d'autres fins :

- Etudes de corrosion: l'analyse EDS de la surface implantée a permis de mettre en évidence le rôle de l'azote dans le renforcement de l'aluminium 2024 face à la corrosion saline.
- Etude de la morphologie des surfaces implantées et étude des mécanismes de durcissement (cf. Chapitres III et IV): l'analyse EDS de la surface de différents grains implantés a mis en évidence l'absence d'implantation préférentielle sur telle ou telle orientation cristallographique ainsi qu'une absence de ségrégation d'azote.
- Etude sur l'implantation-diffusion de l'acier : des analyses EDS sur sections transverses sont régulièrement réalisées pour déterminer l'influence des différents paramètres sur la diffusion de l'azote dans l'acier.
- Etude de faisceaulogie : des analyses EDS sont prévues sur des traces faisceau de manière à remonter à certaines propriétés du faisceau d'ions (répartition des états de charge, forme réelle du faisceau,...).

2 Etude de faisabilité de nanoindentation sur section transverse d'échantillons implantés

Toutes les mesures de nanoindentation présentées dans cette étude, pour des raisons pratiques, ont toujours été réalisées perpendiculairement à la couche implantée, et sont donc révélatrices du comportement de la couche implantée reposant sur le substrat d'aluminium. Dans le but d'obtenir des informations discrétisées sur l'épaisseur de la couche, des mesures ont été réalisées sur une section transverse d'un échantillon implanté (cf. Figure 123) Afin de disposer d'un échantillon assez massif, cette étude a été effectuée sur de l'aluminium 7022, disponible en épaisseur 10 mm.

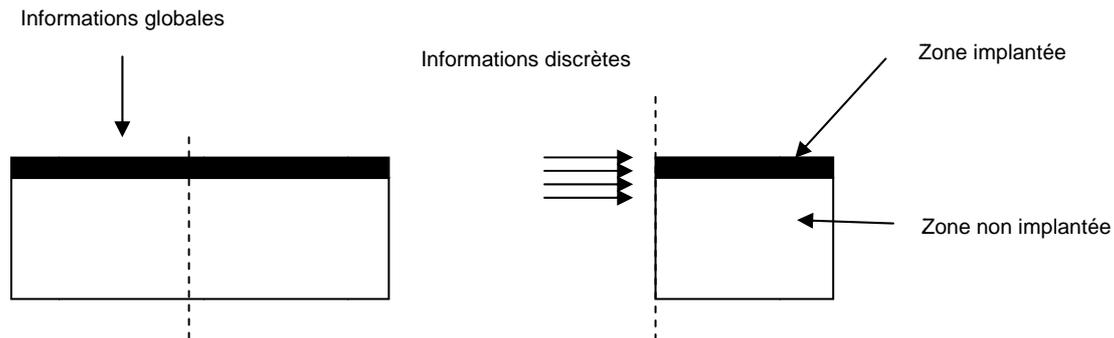


Figure 123 : Schéma représentant la différence d'information extraite d'un essai de nanoindentation réalisé sur la surface implantée et d'un essai sur une section transverse

L'échantillon a été sectionné puis enrobé et enfin préparé par PM. Dix indentations ont été réalisées en s'approchant de plus en plus de la surface avec la profondeur d'indentation la plus faible possible soit 200 nm (en dessous il serait très difficile de repérer l'empreinte en MEB et la pertinence de la mesure serait très faible), comme le montre la Figure 124.

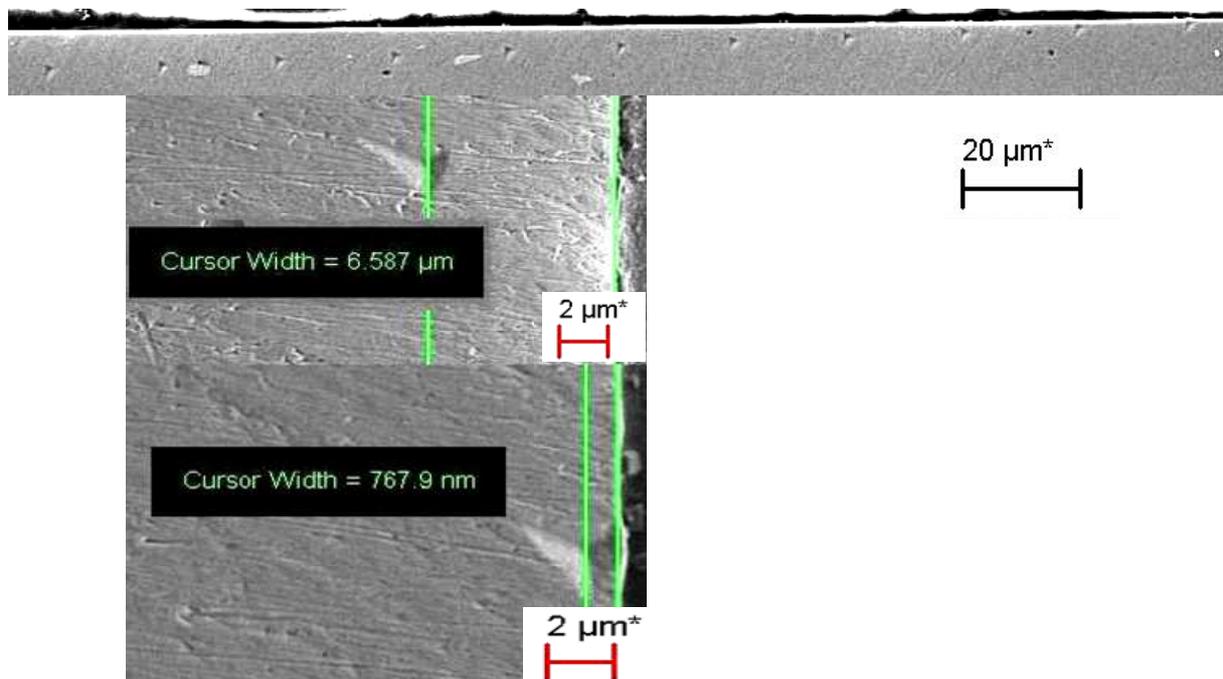


Figure 124 : Images MEB des empreintes de nanoindentation

Plusieurs difficultés ont été rencontrées. A ce niveau de grossissement, il est très délicat d'obtenir une surface franche et bien droite. Par conséquent il est très difficile de s'approcher de la surface de manière régulière, le moindre défaut de surface fait que l'indentation a lieu sur la résine.

Sur 9 déplacements nous nous sommes déplacés de $6.587 - 0.767\mu\text{m}$ soit de $\sim 5.82\mu\text{m}$. La résolution atteinte pour la discrétisation des mesures de duretés dans l'épaisseur est de 640nm. Cependant, en indentant à 200 nm l'empreinte est inscrite dans un cercle de 1600 nm de diamètre. En définitive, on peut obtenir une mesure tous les 640 nm mais seules les mesures réalisées à plus de 800 nm de la surface seront pertinentes. Ceci est schématisé en Figure 125. Un point plus proche de la surface impliquerait que l'empreinte soit à cheval sur la résine et l'échantillon comme c'est le cas pour la deuxième empreinte représentée sur les figures suivantes.

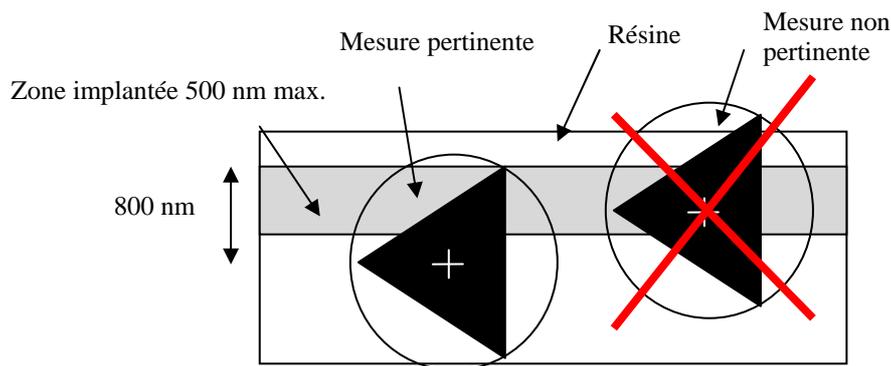


Figure 125 : Schéma représentatif de la mesure réalisable la plus proche de la surface.

Les mesures de dureté obtenues sont représentées dans la Figure 126. La première valeur, compte tenu de ce qui vient d'être énoncé, n'est pas à prendre en compte. La valeur obtenue à ~ 1400 nm, bien qu'en dehors de la zone implantée reflète un certain durcissement de la surface.

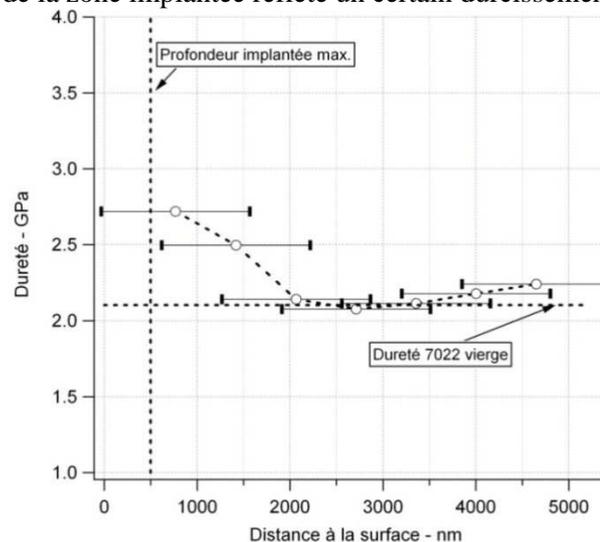


Figure 126 : Mesures de nanoindentation réalisées sur une section transverse d'échantillon implanté

Ceci confirme le fait que la zone plastifiée lors de l'indentation s'étend au-delà de la zone correspondant à l'empreinte résiduelle. Des mesures sur section transverse ne permettent pas d'obtenir un profil de dureté « réel » non dilué. On retrouve le même problème que pour les essais réalisés perpendiculairement à la surface implantée, à savoir que la mesure renvoyée par le nanoindenteur correspond à la dureté d'un certain volume qui dépasse la zone d'intérêt.

3 Résultats des essais de brouillard salin

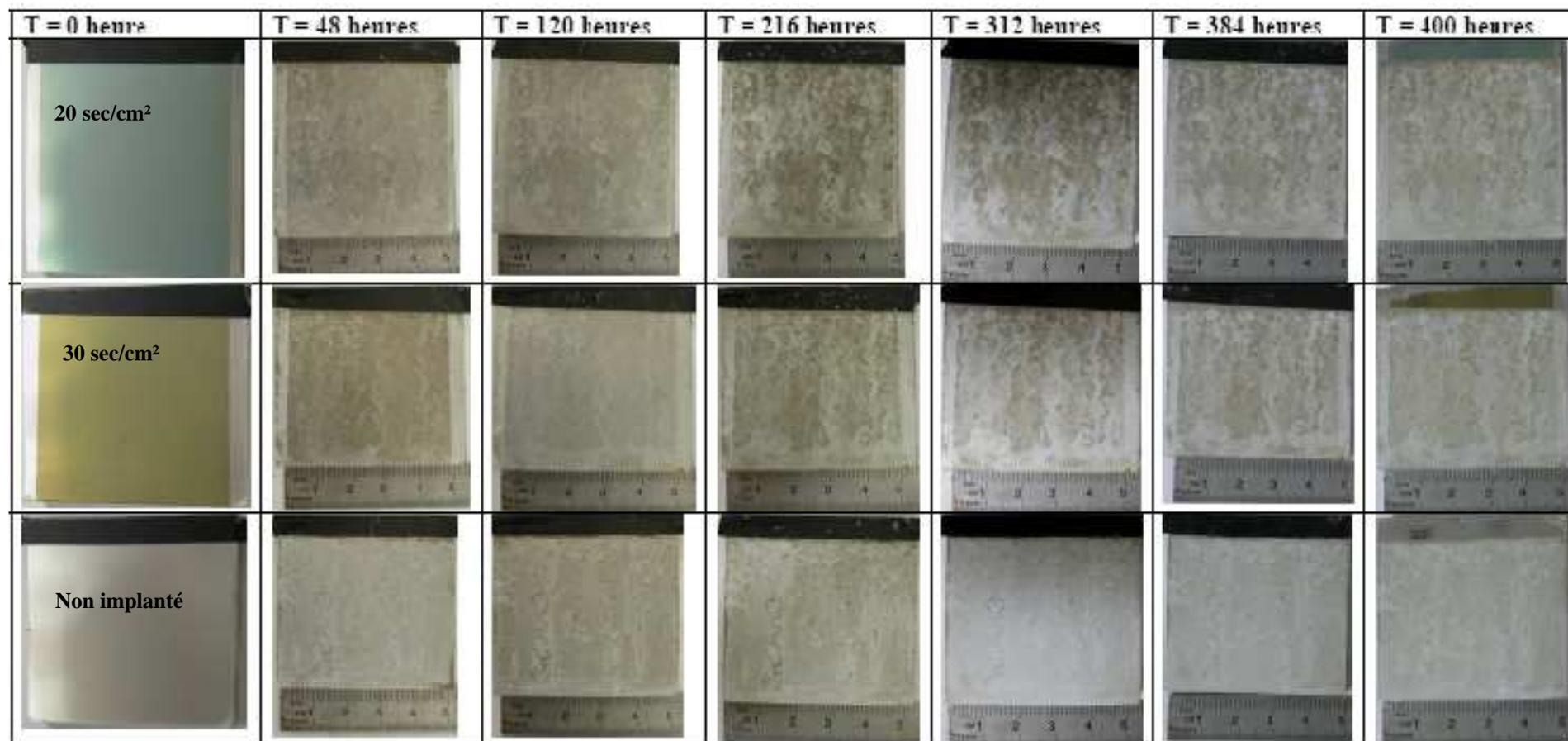


Figure 127 : Photographies des échantillons de 1050 au cours de l'essai de brouillard salin

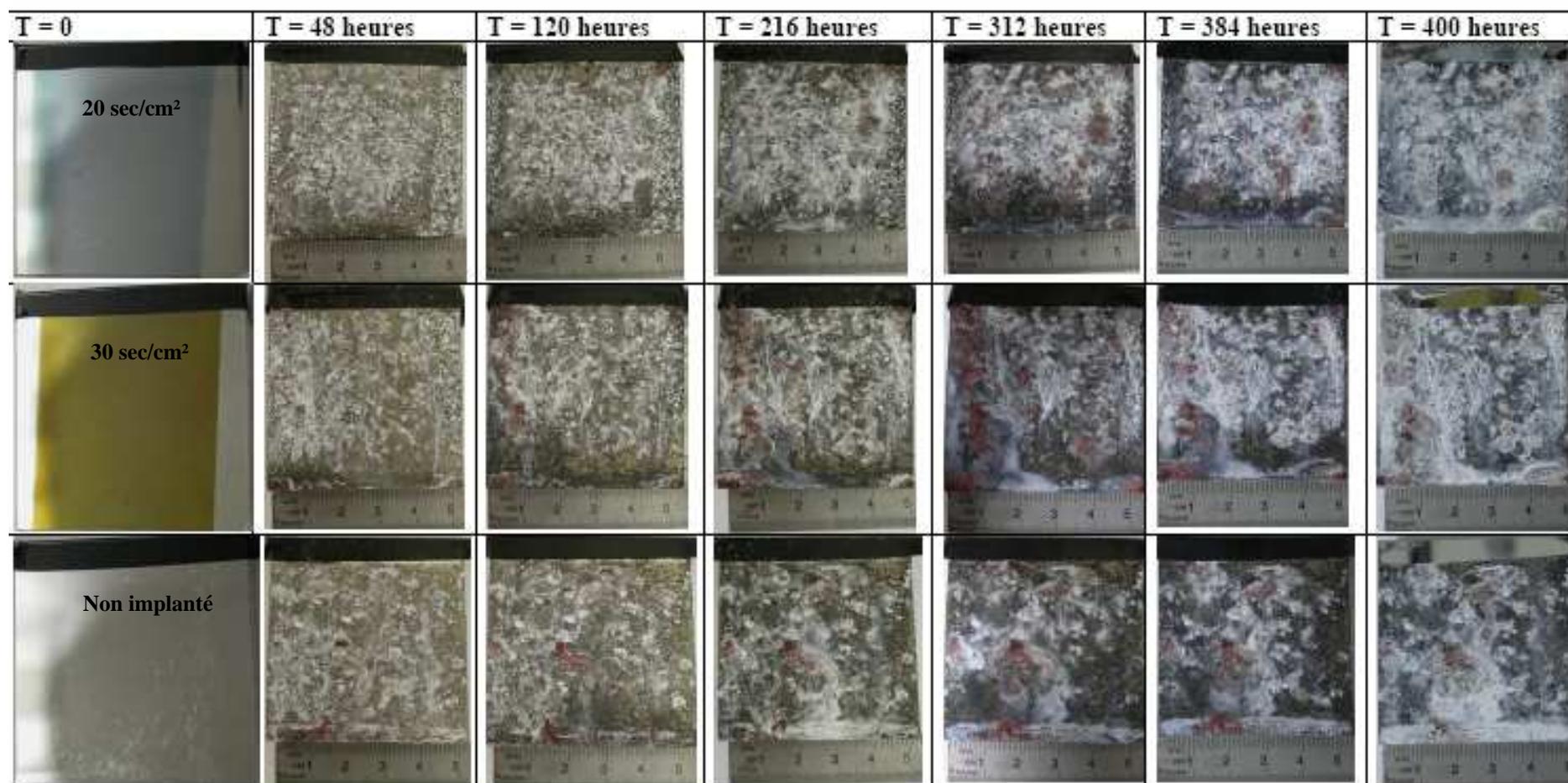


Figure 128 : Photographies des échantillons de 2024 au cours de l'essai de brouillard salin

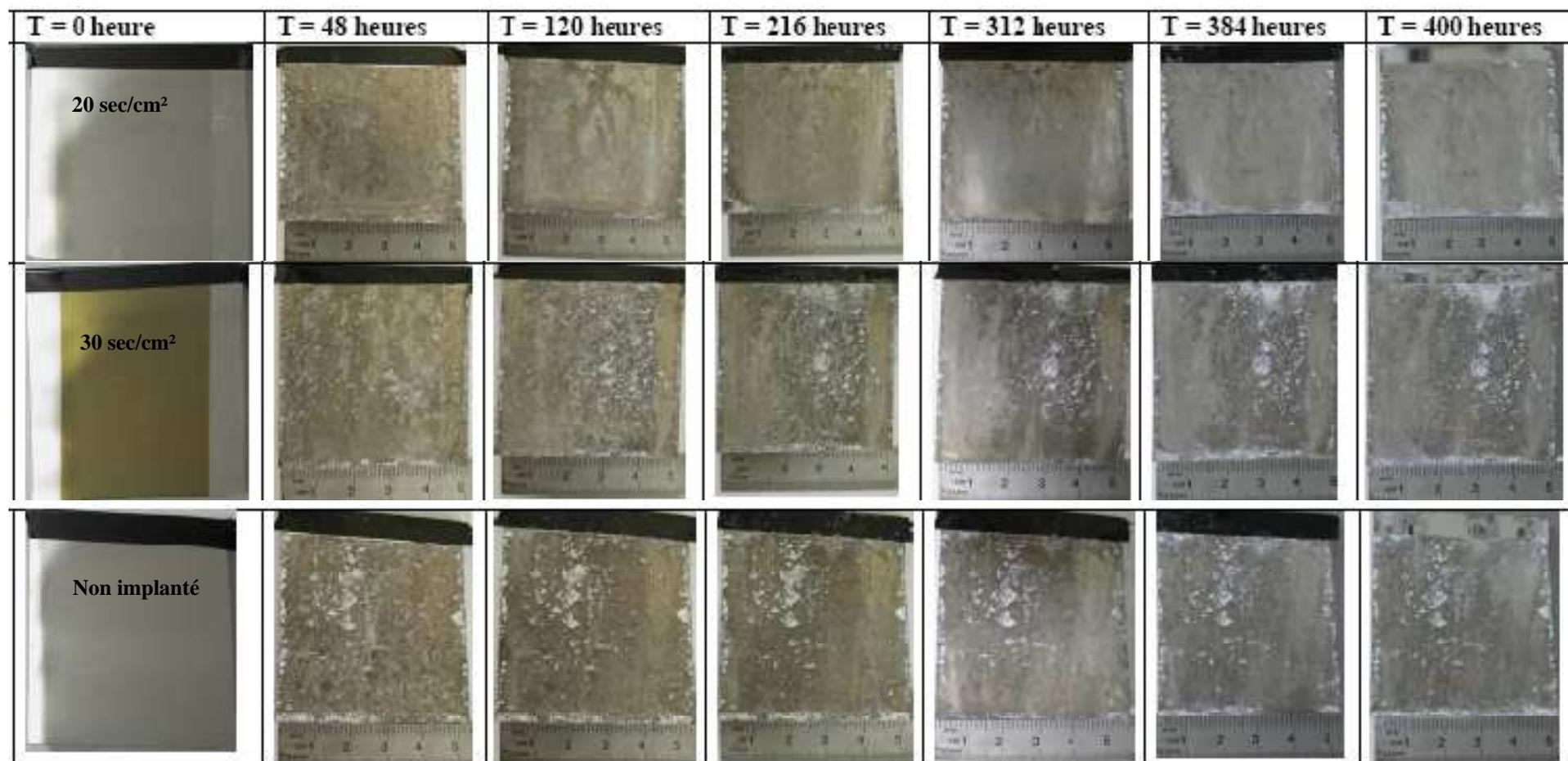


Figure 129 : Photographies des échantillons de 7022 au cours de l'essai de brouillard salin

4 Résultats des essais de traction

Les courbes ci-après représentent la contrainte vraie σ en fonction de la déformation vraie ε .

$$\varepsilon = \ln(1 + \varepsilon_n) \quad (33)$$

$$\sigma = \sigma_n \cdot (1 + \varepsilon_n) \quad (34)$$

Ces valeurs sont obtenues à partir des contraintes et déformations nominales σ_n et ε_n fournies par le système d'acquisition tel que :

$$\sigma_n = \frac{F}{S_0} \quad (35)$$

où F est la charge nominale et S_0 la section initiale de l'éprouvette et vaut 10mm^2 dans notre cas.

$$\varepsilon_n = \frac{\ell - \ell_0}{\ell_0} \quad (36)$$

où $\ell - \ell_0$ est l'allongement et ℓ_0 la longueur utile initiale.

Les courbes présentées ci-après correspondent aux résultats obtenus sur UNE éprouvette représentative de son type. Elles permettent de visualiser la tendance des courbes obtenues pour les autres éprouvettes non représentées. On veillera notamment à ne pas tirer de conclusions hâtives des valeurs de l'allongement à rupture qui disperse fortement d'une éprouvette à l'autre.

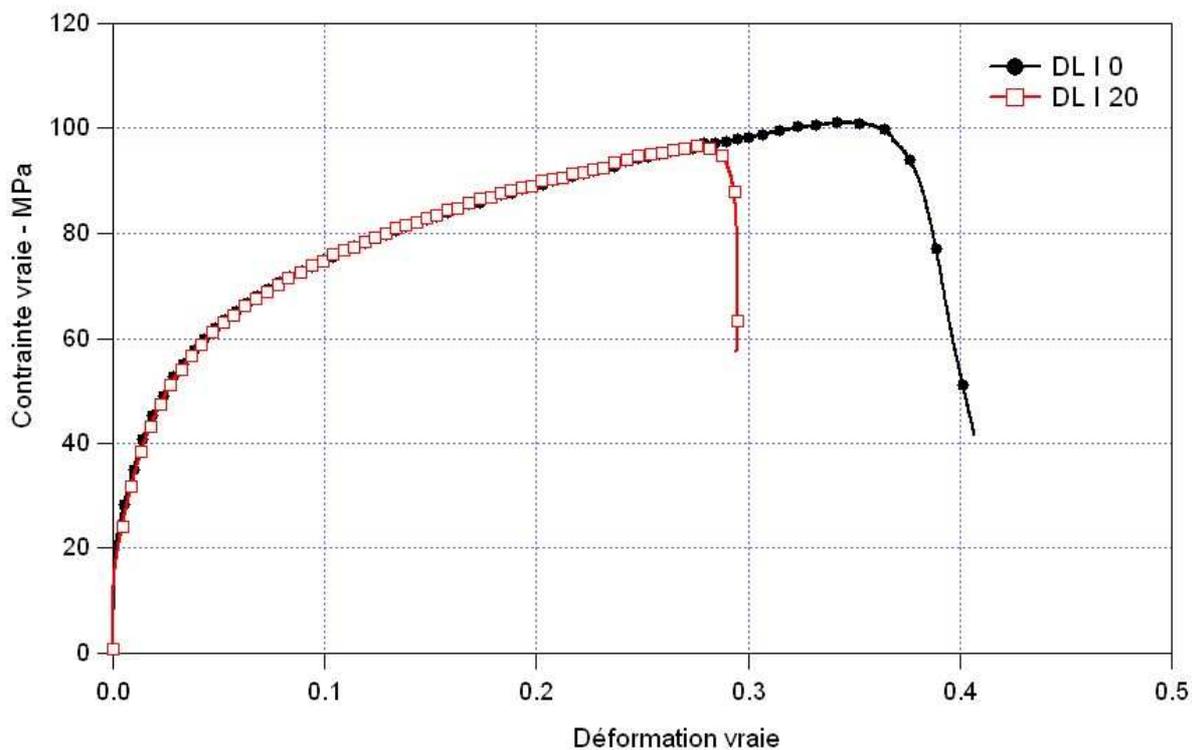


Figure 130 : Courbes rationnelles de traction des éprouvettes DL I, vierges et implantées

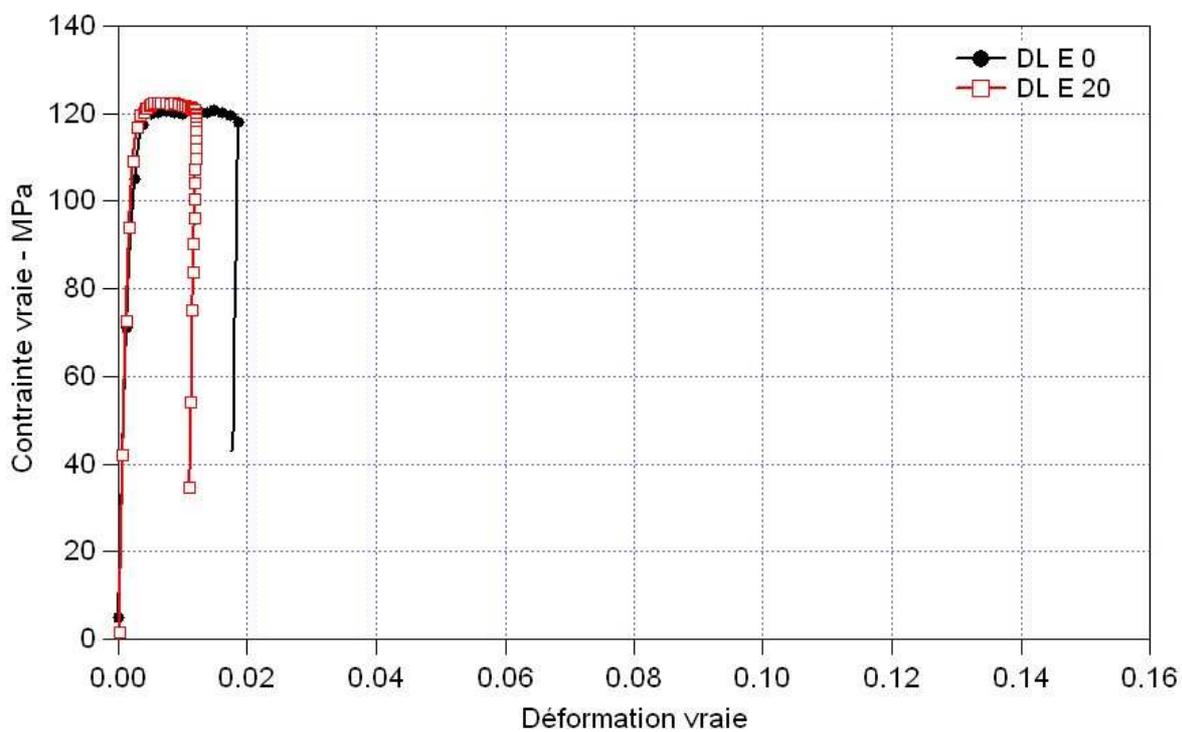


Figure 131 : Courbes rationnelles de traction des éprouvettes DL E, vierges et implantées

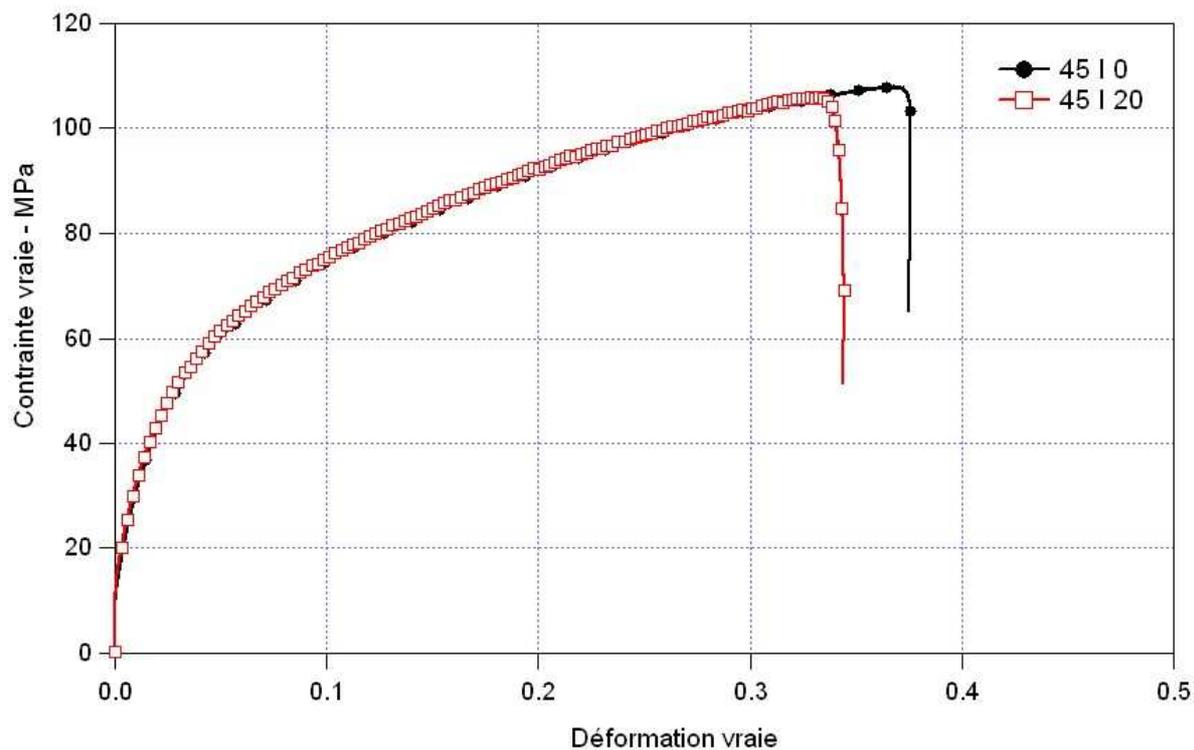


Figure 132 : Courbes rationnelles de traction des éprouvettes 45 I, vierges et implantées

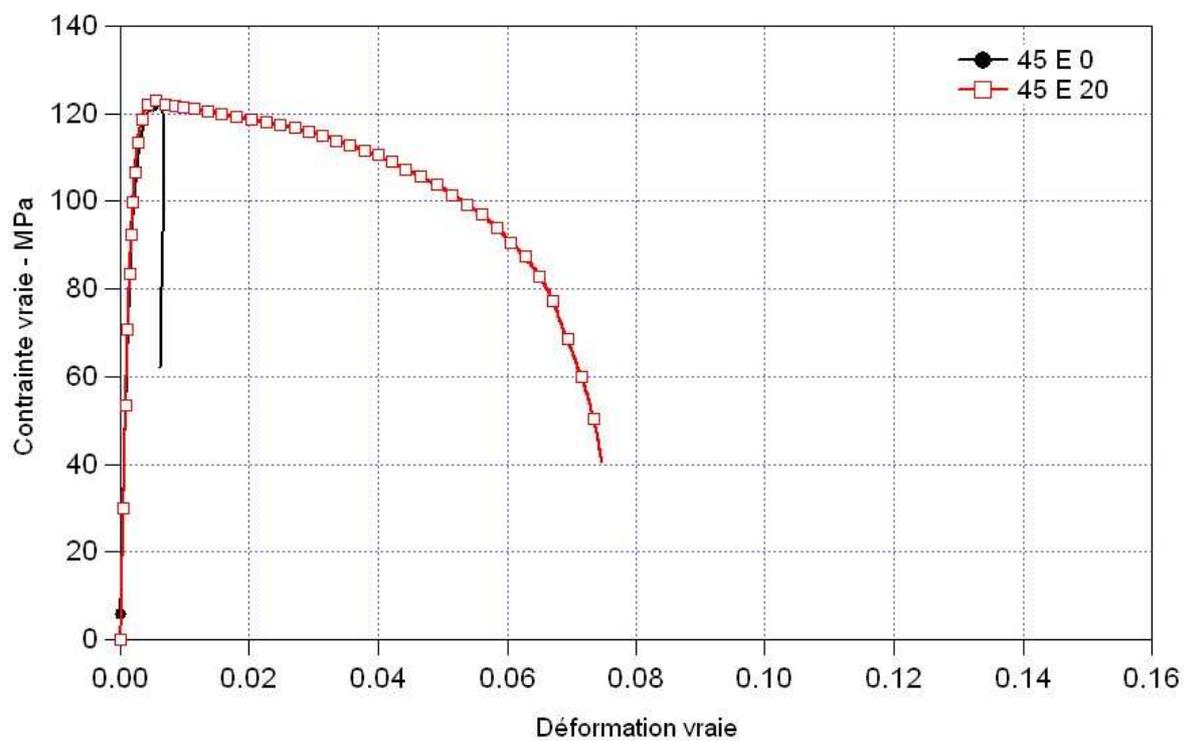


Figure 133 : Courbes rationnelles de traction des éprouvettes 45 E, vierges et implantées

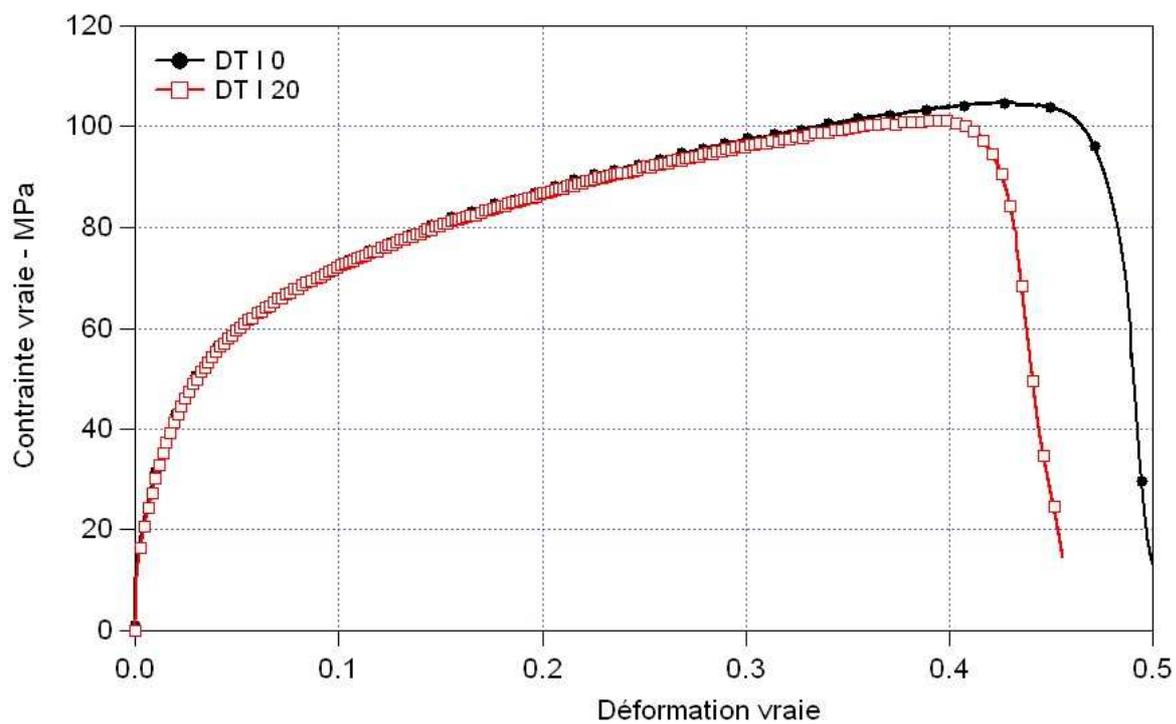


Figure 134 : Courbes rationnelles de traction des éprouvettes DT I, vierges et implantées

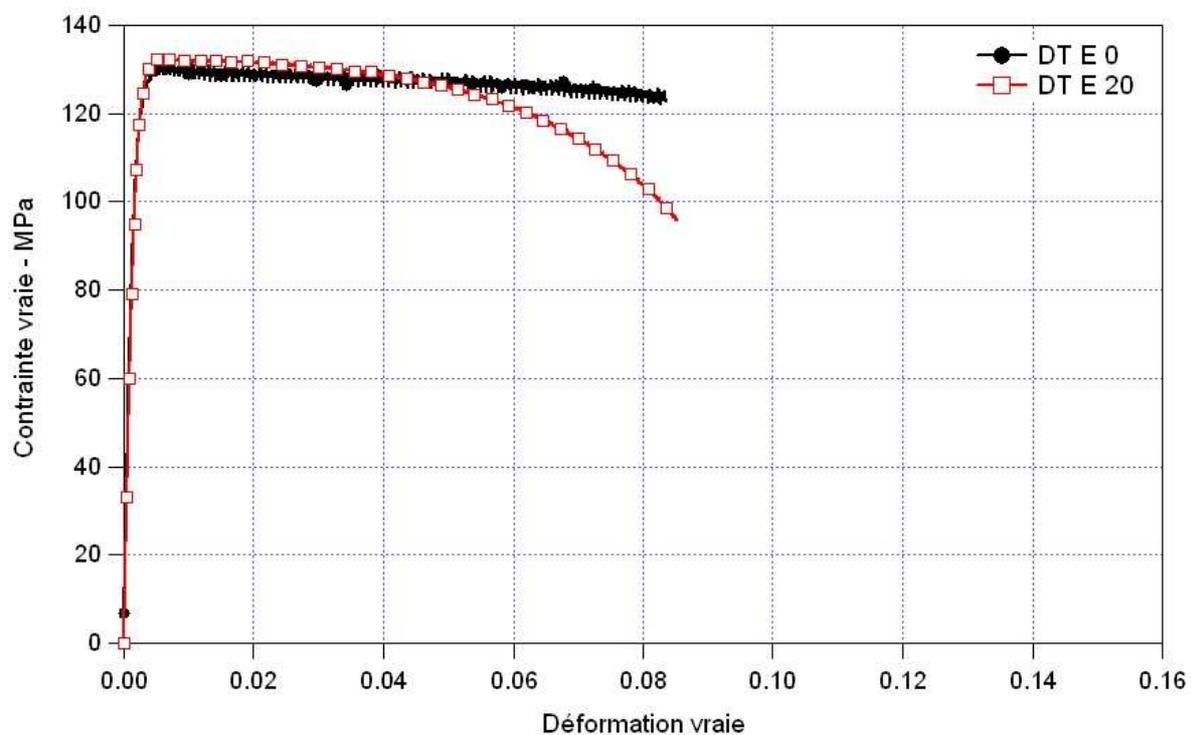


Figure 135 : Courbes rationnelles de traction des éprouvettes DT E, vierges et implantées

Récapitulatif des résultats

	Etat	Caract.	DL					Moyenne	Ecart type	45			Moyenne	Ecart type	DT			Moyenne	Ecart type
			E	Re0.2	A%	σ_{max}	E			Re0.2	A%	σ_{max}			E	Re0.2	A%		
0	I	E	43	48	50	53	X	48.5	4.2	64	70	X	67	-	51	51	X	51	-
		Re0.2	17.1	20	23	17.7	X	19.5	2.7	15.9	18	X	17.0	-	17.5	17.5	X	17.5	-
		A%	38.6	32	39	40	X	37.4	3.6	35	38	X	36.5	-	42	49	X	45.5	-
		σ_{max}	97.4	98.1	100.6	98.0	X	98.5	1.4	107	105	X	106	-	100	105	X	102.5	-
20		E	78	99	58	235	29	99.8	79.9	53	114	56	74.3	34.4	40	X	X	40	-
		Re0.2	19.5	19	17.7	25.6	17.3	19.8	3.4	18.6	19.25	21.2	19.7	1.4	16.3	X	X	16.3	-
		A%	30	36	34.7	31.8	31	32.7	2.5	35	37	35.6	35.9	1.0	46	X	X	46	-
		σ_{max}	95.6	98.4	94.6	98.4	95	96.4	1.9	105.8	106.6	108.1	106.8	1.2	101	X	X	101	-
0	E	E	69	61	60	57	59	61.2	4.6	60	60	X	60	-	74	74	X	74	-
		Re0.2	120	117.5	119.5	118.9	118.4	118.9	1.0	121.8	119.1	X	120.5	-	130	127.2	X	128.5	-
		A%	1.7	2.1	3.2	3.6	5.6	3.2	1.5	1	8	X	4.5	-	3	10	X	6.5	-
		σ_{max}	124	121	122.6	121.6	121.8	122.2	1.2	127	123	X	125	-	131.5	131.8	X	131.6	-
20		E	70	75	76	69	72	72.4	3.0	69.5	64.3	70	67.9	3.2	74	74	74	74.0	0.0
		Re0.2	118	119.8	117.6	118	117.1	118.1	1.0	124	120	124	122.7	2.3	130	128	127	128.3	1.5
		A%	2	1	5	5	8	4.2	2.8	7	10	10.5	9.2	1.9	0.7	1.5	10	4.1	5.2
		σ_{max}	120	123	120.6	120.3	120.8	120.9	1.2	123.5	125	125	124.5	0.9	133	129	128	130	2.6

Tableau 20 : Tableau récapitulatif des résultats des essais de traction

E = module d'Young (pente de la partie élastique) – en GPa

Re0.2 = Contrainte à 0.2% de déformation plastique ~ Limité d'élasticité conventionnelle – en MPa

A% = Allongement à la rupture – en %

σ_{max} = Contrainte maximale atteinte lors de l'essai – en MPa

5 Techniques d'indentation

Les mesures de dureté sont basées sur l'étude de l'empreinte laissée par un indenteur en diamant sur le matériau testé. Selon l'information recherchée, on applique une certaine charge sur cet indenteur, qui aura une influence sur sa profondeur de pénétration dans le matériau. Nous avons utilisé deux types d'indenteurs : un microduromètre ainsi qu'un nanoindenteur.

5.1 Mesures de microdureté

L'échantillon est placé sur une platine mobile en x, y et z. La zone d'intérêt est repérée à l'aide d'un microscope et une charge est appliquée, par l'intermédiaire d'une pointe (ici pointe Vickers cf. Figure 136), sur cette zone. Une fois l'échantillon déchargé, on vient mesurer les deux diagonales d_1 et d_2 de l'empreinte laissée par l'indenteur.

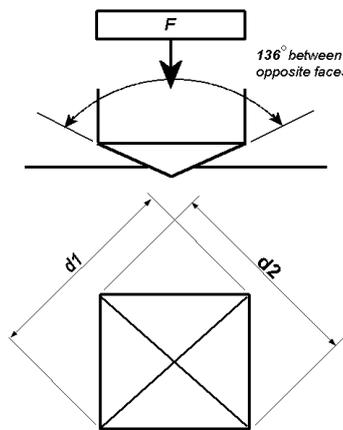


Figure 136 : Indenteur Vickers et empreinte résiduelle après essai

La dureté Vickers H_v est alors obtenue en effectuant le rapport charge F sur l'aire de contact. Compte tenu de la géométrie connue de la pointe Vickers on a alors :

$$H_v = \frac{2F \sin\left(\frac{136^\circ}{2}\right)}{d^2} = 1,854 \frac{F}{d^2} \quad (37)$$

où d est la moyenne arithmétique de d_1 et d_2 .

Ce type de mesure est généralement réalisé avec des charges allant de 10 à 1000 grammes. Si on souhaite obtenir des informations de l'extrême surface, on devra alors utiliser des charges plus faibles. On doit alors faire un saut de technologie et se tourner vers l'indentation instrumentée, où la charge n'est plus exercée par un poids mort mais appliquée par l'intermédiaire d'un piézo-électrique.

5.2 Nanoindentation

Dans le cas de la nanoindentation, le principe reste le même, cependant, la mesure n'est plus réalisée à charge constante. L'application de la charge, plus faible qu'en microdureté, est cette fois instrumentée. L'indentation est asservie en force. Le déplacement de la pointe est mesuré, permettant ainsi d'obtenir une courbe force/déplacement (cf. Figure 138). Généralement on utilise une pointe Berkovich présentée en Figure 137.

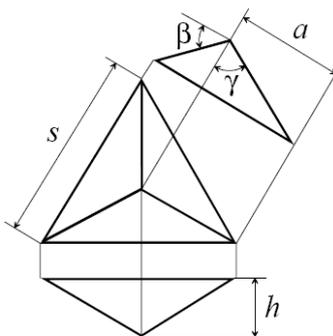


Figure 137 : Géométrie de l'indenteur Berkovich

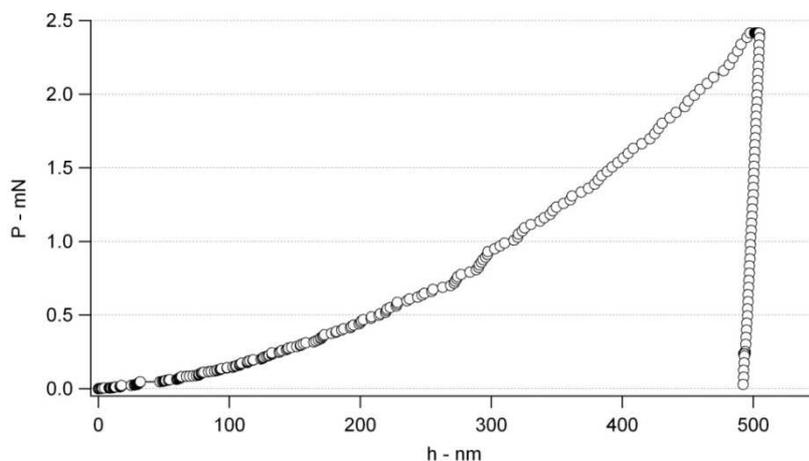


Figure 138 : Courbe force déplacement après un essai de nanoindentation sur un échantillon I non implanté

La définition de la dureté lors d'un essai de nanoindentation est la même que celle donnée précédemment à savoir :

$$H = \frac{P_{max}}{A_c} \quad (38)$$

où H est la dureté

P_{max} la force maximale exercée pendant l'essai

A_c l'aire de contact projetée

Généralement, c'est la méthode Oliver et Pharr [78] qui est appliquée pour déterminer la dureté et le module d'indentation. C'est cette méthode que nous décrivons ici brièvement.

A_c est fonction de h_c , hauteur de contact. Pour une pointe Berkovich parfaite on a :

$$A_c = 24.5 h_c^2 \quad (39)$$

Dans le cas pratique, des indentations sont réalisées sur un matériau parfaitement connu (silice fondue), on peut alors déterminer A_c en fonction de la profondeur d'indentation de manière analytique. La fonction de forme de la pointe utilisée $A_c = f(h_c)$ est alors ajustée à un polynôme:

$$A_c = a_0 h_c^2 + a_1 h_c + a_2 h_c^{1/2} + a_3 h_c^{1/4} + a_4 h_c^{1/8} + a_5 h_c^{1/16} \quad (40)$$

La hauteur de contact h_c lors d'un essai est calculée de la manière suivante:

$$h_c = h_{max} - \varepsilon \frac{P_{max}}{S} = h_{max} - \varepsilon(h_{max} - h_i) \quad (42)$$

où h_{max} est la profondeur de pénétration maximale de la pointe

h_i est l'intersection de la tangente à la décharge initiale avec l'axe des déplacements

ε est un coefficient qui dépend de la géométrie de l'indenteur. Pour une pointe Berkovich, $\varepsilon=0,75$

S est la raideur du contact pointe/échantillon déterminée à partir de la courbe force déplacement.

S correspond au coefficient directeur de la tangente à la courbe de décharge à $P=P_{max}$, soit :

$$S = \frac{dP}{dh} \text{ pour } P = P_{max} \quad (43)$$

A_c et par conséquent la dureté H peuvent être calculés.

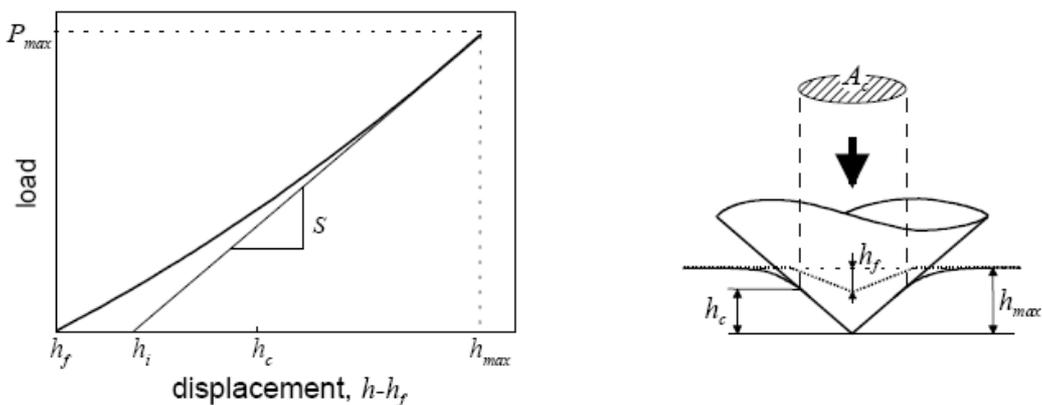


Figure 139 : Courbe de décharge illustrant la méthode de calcul de S . Schéma représentant les différentes hauteurs utilisées dans les différents calculs.[79]

Le module d'indentation E_r est calculé à partir de la relation de Sneddon [80] :

$$S = \frac{2}{\sqrt{\pi}} E_r \sqrt{A_c} \beta \quad (44)$$

où β est un coefficient correcteur qui vaut 1,034 pour une pointe Berkovich.

Le module d'indentation E_r est le module élastique résultant du contact pointe/échantillon. Il est défini comme suit :

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1 - \nu^2}{E} + \frac{1 - \nu_i^2}{E_i} \quad (45)$$

où E_i et ν_i sont le module d'Young et le coefficient de Poisson de l'indenteur

E et ν sont le module d'Young et le coefficient de Poisson de l'échantillon testé.

Si ν est connu on peut donc déterminer le module d'Young E .

6 Corrosion

6.1 Dispositif utilisé pour les essais de corrosion électrochimique

Les essais de corrosion électrochimique sont les plus couramment utilisés pour étudier la corrosion des métaux. L'intérêt de ces essais réside dans la rapidité d'obtention des résultats. En effet en quelques heures voir quelques minutes, on peut obtenir des informations pertinentes sur les matériaux et leur comportement face à la corrosion. Des essais « grandeur nature » (immersion marine par exemple), peuvent au contraire s'étaler sur plusieurs années voir plusieurs décennies. Les méthodes électrochimiques sont basées sur une mesure de courant en fonction d'une variation de tension appliquée à l'échantillon. L'interprétation des courbes obtenues est cependant complexe. De plus, il est très difficile d'obtenir des résultats reproductibles. Le moindre écart au niveau du dispositif expérimental peut être source de dispersion. Enfin, un résultat d'essai de corrosion électrochimique est très difficilement transposable à un cas réel.

Le montage présenté en Figure 140 est immergé dans l'électrolyte et constitue l'anode de la réaction. Une cathode en platine est également placée dans l'électrolyte. Une différence de potentiel est établie entre anode et cathode. Cette différence de potentiel est déterminée grâce à la présence d'une électrode de référence au calomel saturé. Le courant total résultant de la réaction anodique et cathodique est mesuré tout au long de l'essai, et permet ainsi d'obtenir une courbe intensité/potentiel.

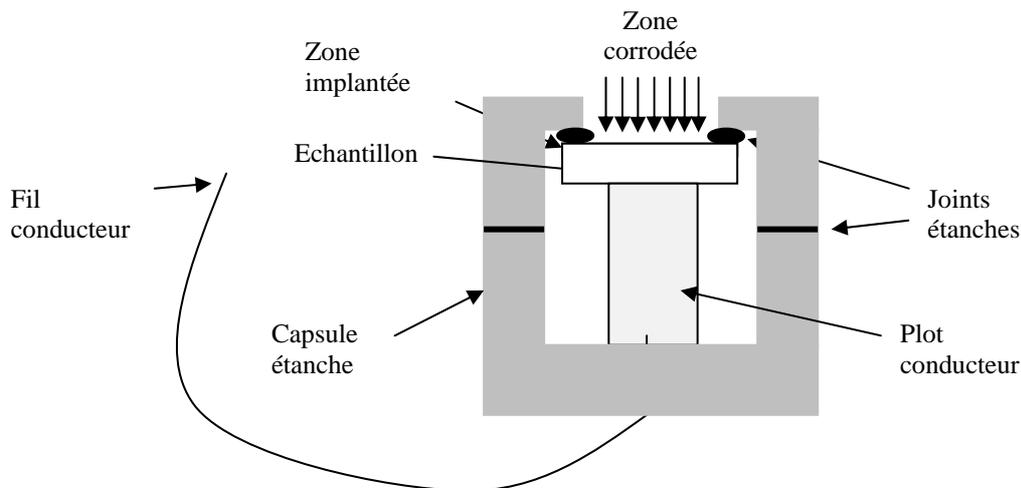


Figure 140 : Schéma du porte-échantillon utilisé lors des essais de potentiométrie

6.2 Essais de brouillard salin

Les échantillons sont placés dans une enceinte climatique et subissent par l'intermédiaire de pulvérisateurs une agression par brouillard salin. Les principales caractéristiques que doivent respecter le test sont les suivantes [60]:

- Le pourcentage de la solution saline doit être de $5 \% \pm 0,5 \%$
- Le pH de la solution saline doit être de 7 ± 1
- L'air doit être pur, maintenu à 85-90 % d'humidité relative à la température de $35 \text{ }^\circ\text{C} \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$, et envoyé aux pulvérisateurs à la pression de 0,1 MPa à 20 % près ($1 \text{ bar} \pm 0,2 \text{ bar}$).
- Le brouillard salin est défini par les caractéristiques de la solution recueillie dans les collecteurs au cours de l'essai. L'intensité du brouillard doit être telle que pour chaque surface horizontale de collecte de 80 cm² on recueille $2 \text{ ml} \pm 1 \text{ ml}$ de solution par heure, sur la base d'une durée minimale de fonctionnement de 16 heures.

7 Spectrométrie à dispersion d'énergie des Rayons X (EDS)

Lorsque les électrons de hautes énergies utilisés en MEB frappent la surface de l'échantillon, une émission de rayons X caractéristique des éléments présents dans le solide a lieu. Il est donc possible d'obtenir des informations sur la composition d'un échantillon en analysant le spectre d'émission de ces rayons X. On distingue à ce stade deux types d'analyse : la spectrométrie à dispersion de longueur d'onde (WDS) basée sur l'étude du spectre $\text{Intensité} = f(\lambda)$, où λ est la longueur d'onde du rayonnement émis par l'échantillon ; et la spectrométrie à dispersion d'énergie basée sur l'étude du spectre $\text{Intensité} = f(E)$ où E est l'énergie du rayonnement émis. C'est cette deuxième technique que nous avons utilisée.

Le photon X émis est absorbé par le détecteur (Silicium-Lithium). Selon la nature de l'élément frappé par les électrons, l'énergie de ce photon sera différente. L'absorption du photon a pour effet de créer un nombre de paires électrons-trous dans le détecteur qui sera fonction de l'énergie du photon. Connaissant l'énergie nécessaire à la formation d'une paire électron-trou, l'énergie du photon absorbé est déterminée en calculant le nombre de paires créées. Pour ce faire, on applique un champ électrique au détecteur qui va se charger proportionnellement au nombre de paires créées. La mesure de cette charge est donc proportionnelle à l'énergie du photon. On obtient ainsi un spectre $I=f(E)$ et les éléments peuvent être identifiés et quantifiés.

La membrane protectrice entre la chambre du microscope et le détecteur absorbe malheureusement les photons de trop faible énergie et limite donc la détection d'atomes légers. Selon la nature de cette membrane, on peut seulement détecter les atomes plus lourds que le sodium (membrane en béryllium) ou que le bore (membrane en polymère). Les analyses EDS présentées dans cette étude ont toutes été réalisées sur le MEB ZEISS du laboratoire CRISMAT. Sur ce dispositif la membrane protectrice est en matériau plastique et non en béryllium ce qui rend possible théoriquement la détection d'atomes légers (à partir du bore) dont l'azote. La détection de l'azote, même si elle est théoriquement possible, est limitée par le très faible facteur de transmission des photons provenant de ces atomes [56]. Le spectre présenté en Figure 141 est issu de l'analyse EDS d'une surface nitrurée. Si le pic correspondant à Al est nettement visible, la détection des atomes C, N et O est elle rendue difficile par l'important bruit de fond présent aux faibles énergies (<1 keV).

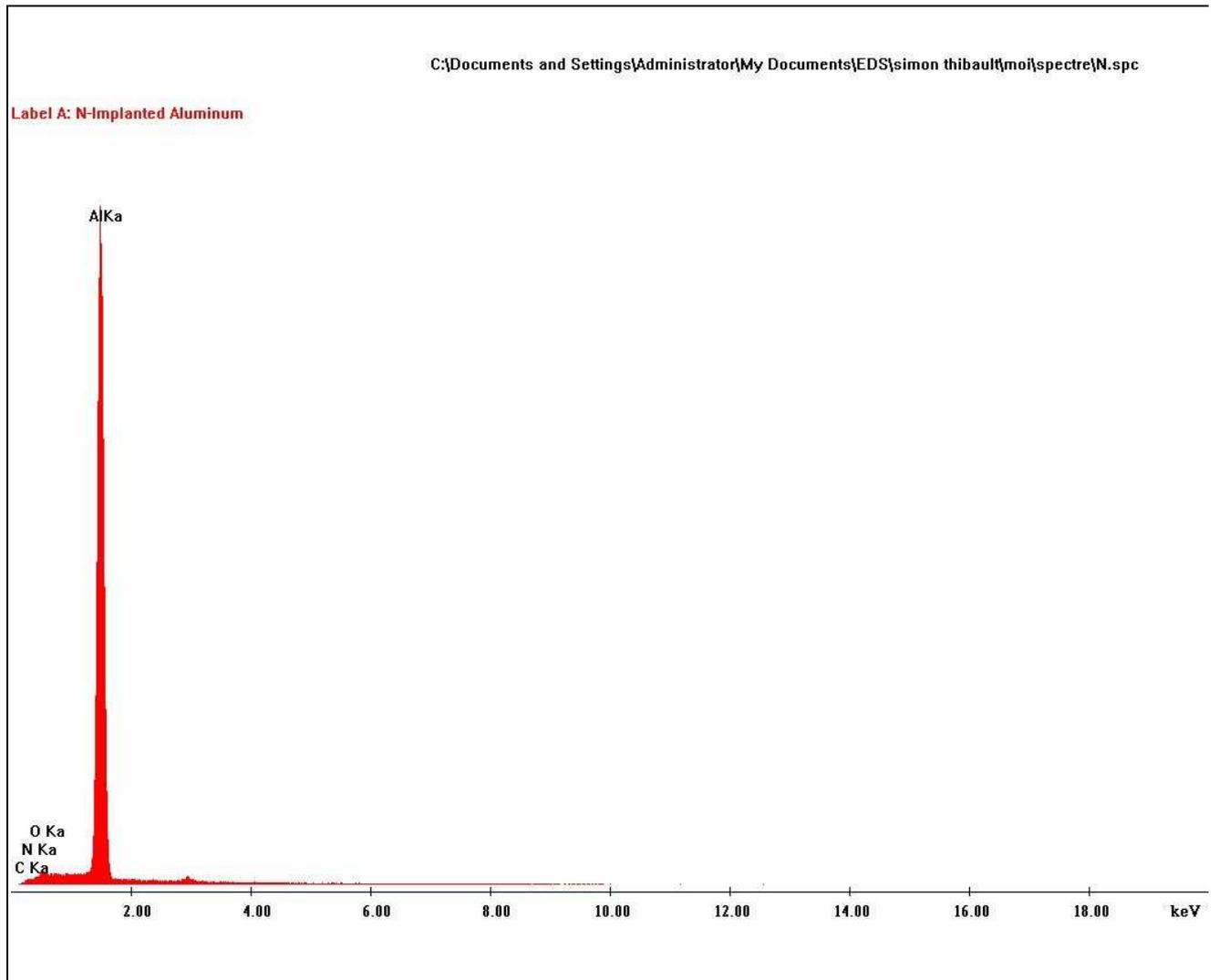


Figure 141 : Spectre obtenu par analyse EDS d'une surface implantée.

8 EBSD

L'EBSD, pour Electron Back-Scattered Diffraction, est une technique permettant de déterminer localement l'orientation cristallographique d'un matériau. Ce type d'analyse est réalisé dans un MEB. Plusieurs interactions entre les électrons provenant du canon et l'échantillon analysé ont lieu: l'émission d'électrons secondaires (utilisés en mode imagerie), l'émission de rayons X (utilisés en EDS) voire de lumière, l'émission d'électrons d'Auger (utilisés en Spectroscopie Auger) et enfin la rétrodiffusion des électrons incidents causée par des chocs élastiques entre ces électrons et les atomes cibles (cf. Figure 142). Les rétrodiffusés sont utilisés en mode imagerie pour faire ressortir les contrastes dus à la présence d'éléments différents. En effet l'énergie de ces électrons sera sensible au numéro atomique de l'atome cible. Si la loi de Bragg est vérifiée, ces mêmes électrons diffractent et peuvent donc nous renseigner sur l'orientation cristallographique locale. Pour que le signal soit maximal, l'échantillon doit être incliné de 70° par rapport au faisceau incident (cf. Figure 143). Les figures de diffraction sont imprimées sur un détecteur au phosphore et enregistrés par une caméra. Des zones allant jusqu'à plusieurs centaines de μm^2 peuvent ainsi être scannées. On peut ainsi connaître l'orientation précise de chaque grain, et également connaître la texture cristallographique de l'échantillon analysé.

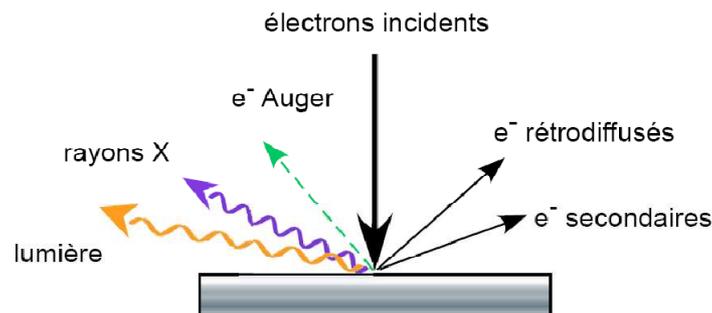


Figure 142 : Interactions électron - échantillon

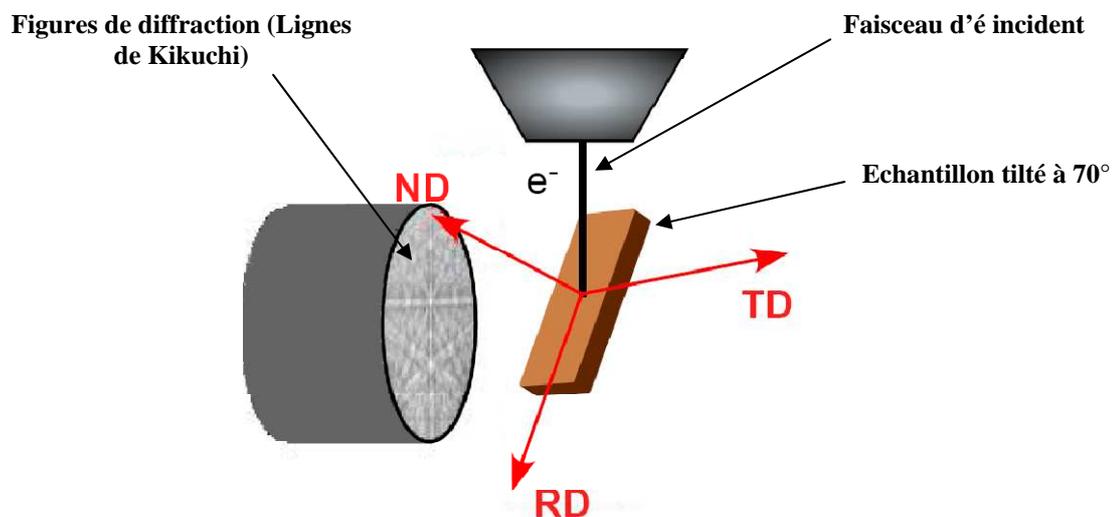


Figure 143 : Schématisation de l'analyse EBSD

9 XPS

Le principe de l'XPS, pour X-ray Photoelectron Spectroscopy, repose sur l'analyse en intensité et en énergie des électrons éjectés, sous l'effet d'une radiation ionisante, en l'occurrence des rayons X, par les atomes constituant le matériau analysé. Cette analyse permet de connaître la composition chimique du matériau en extrême surface ($<30 \text{ \AA}$). Ces électrons ayant une faible énergie cinétique, leur libre parcours moyen est en effet très faible (contrairement aux analyses EDS par exemple où l'information peut provenir de profondeurs allant jusqu'à plusieurs μm).

L'énergie cinétique des électrons éjectés (électrons de cœur dans le cas de l'XPS) est mesurée expérimentalement et est directement liée à l'énergie de liaison de cet électron et à l'énergie de la radiation utilisée. On a alors :

$$h\nu = E_c + E_l \quad (9)$$

où $h\nu$ est l'énergie de la radiation ionisante utilisée

E_c est l'énergie cinétique du photoélectron lorsqu'il atteint l'analyseur

E_l est l'énergie de liaison de l'électron, caractéristique de l'élément étudié

Connaissant $h\nu$, on peut déterminer l'énergie de liaison électronique caractéristique de l'élément analysé. L'intensité des photoélectrons est alors proportionnelle à la concentration atomique de cet élément que l'on pourra calculer.

Lorsque des liaisons entre les éléments existent, l'énergie de liaison des électrons de cœur avec leur noyau est perturbée. Cela se traduit alors par un déplacement chimique d' E_l qui peut être de plusieurs eV. Il est alors possible de déterminer les composés chimiques présents dans le matériau étudié ainsi que les degrés d'oxydation des différents éléments.

10 DRX

On a recours à la DRX pour analyser la structure cristallographique des matériaux. Un faisceau de rayons X est envoyé sur l'échantillon à analyser. Les RX sont diffractés par l'échantillon selon la loi de Bragg :

$$2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin\theta = n \cdot \lambda \quad (46)$$

Où d_{hkl} est la distance séparant deux plans orientés $\{hkl\}$ appelée distance interréticulaire
 λ est la longueur d'onde de la radiation utilisée
 θ est le demi-angle de diffraction des RX
 n est l'ordre de diffraction et est un nombre entier

Des détecteurs de rayons X permettent d'obtenir un spectre de diffraction représentant l'intensité du signal en fonction de l'angle de diffraction 2θ (cf. Figure 144). Des pics d'intensité vont se former pour les angles qui remplissent la condition de diffraction présentée ci-dessus. On peut alors déterminer les différentes distances interréticulaires et donc de ce fait les paramètres de maille des phases cristallines présentes qui permettent leur identification.

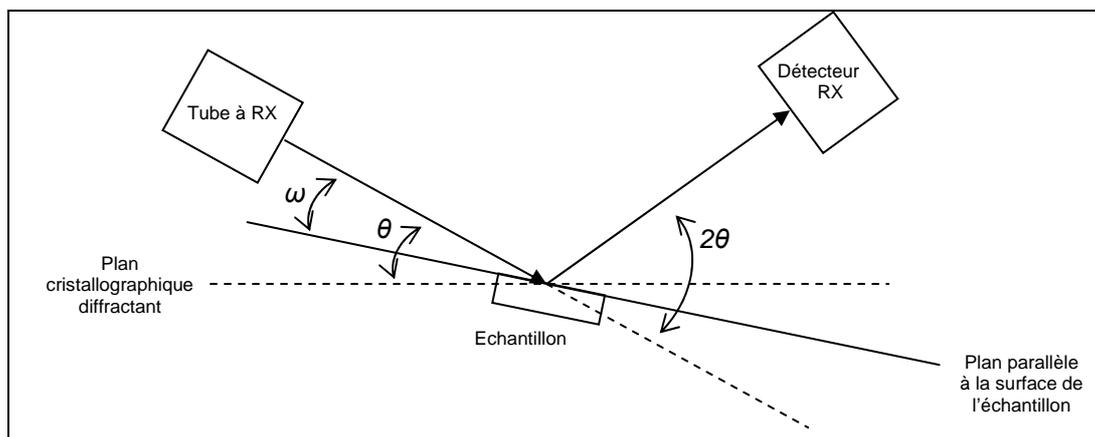


Figure 144 : Schéma explicatif de la DRX présentant les différents angles pris en compte

La diffraction des rayons X permet, entre autres, de connaître la taille des domaines cristallins, la texture de l'échantillon, les contraintes internes qui y règnent.

Les analyses réalisées dans cette étude ont été réalisées en incidence rasante (faible valeur de ω). Cela peut avoir une influence significative sur les spectres obtenus. C'est ce que met en évidence la Figure 145.

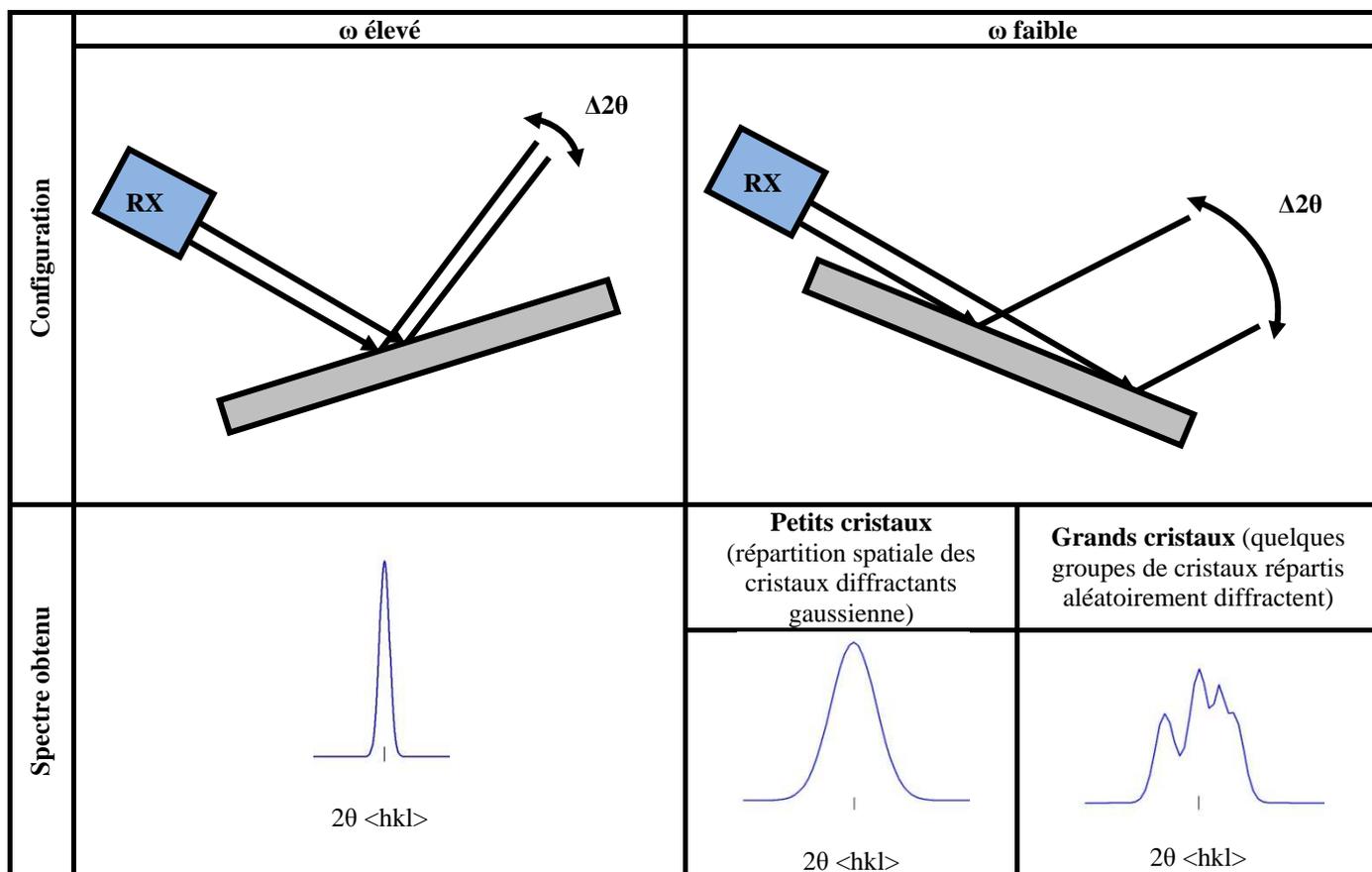


Figure 145 : Influence de l'angle d'incidence sur les spectres de diffraction

Table des illustrations

Figures

Figure 1 : Maille élémentaire	12
Figure 2 : Phénomènes d'interaction ion/matière lors d'une implantation [7].....	17
Figure 3 : Simulation S.R.I.M. Parcours d'ions N ⁺ implantés dans Al à 100 keV.....	18
Figure 4 : Simulation S.R.I.M. Distribution des ions N ⁺ implantés dans Al à 100 keV	18
Figure 5 : Profil d'implantation d'azote dans l'aluminium déterminé par AES [10].....	20
Figure 6: (a) Evolution du profil de concentration avec l'augmentation de la fluence, (b) fluences de saturation en fonction des fluences implantées pour différentes énergies d'implantation [11]	20
Figure 7: Implantation de N dans Zr fluence. Profils d'implantations monoénergétiques (15, 50 et 85 keV) ; Profils d'implantation multiénergétique, répartition uniforme et optimisée f(E)) [11].....	21
Figure 8 : Evolution du profil d'implantation de N, C, O Al avec une augmentation de la dose entre (a) et (b) [13]	21
Figure 9 : Diagramme d'équilibre Al-N [14]	22
Figure 10 : Structure cristalline du nitrure d'aluminium et de l'aluminium.....	23
Figure 11 : Cliché MET sur section transverse après implantation de N dans Al (100 keV, 1. 10 ¹⁷ ions/cm ²) [28].....	25
Figure 12 : Analyse XPS après implantation de N dans Al (100 keV, 1. 10 ¹⁷ ions/cm ²) [28].	25
Figure 13 : Schéma représentatif des différents effets de l'irradiation.[30]	26
Figure 14 : Images 3D AFM montrant l'influence de la dose implantée (la dose augmente de (a) à (d)) sur la rugosité de l'aluminium. [34].....	27
Figure 15 : Profils de concentration de l'oxygène après recuit d'une heure à 500°C [8].....	28
Figure 16 : (a) Profil d'implantation 200 keV, 10 ¹⁸ ions/cm ² (simulation S.R.I.M.) (b) profil de nanoindentation correspondant [46].....	31
Figure 17 : Augmentation de dureté relative en fonction de la dose (conditions d'implantations et de mesures différentes [16, 17, 33, 44, 45]).....	32
Figure 18 : Influence de l'énergie d'implantation sur l'augmentation relative de dureté [17].....	32
Figure 19 : Influence de la température d'implantation et de la dose implantée sur l'augmentation relative de dureté	33
Figure 20 : Evolution de μ en fonction de la distance de frottement [33].....	34
Figure 21 : Résultats d'essais potentiométriques réalisés dans différents milieux sur un alliage 2xxx implanté et non implanté. Représentation du courant de corrosion à E=0 V. en fonction du potentiel de corrosion [49]	36
Figure 22 : Evolution du comportement mécanique de l'AG3 après irradiation [31].....	37
Figure 23 : Analyse par microscopie optique: (a) Observation après polissage/attaque électrolytique de l'échantillon I et (b) répartition de taille de grain correspondante. Analyse EBSD : (c) Cartographie et (d) répartition de taille de grain correspondante. (e) Histogramme représentant la désorientation des grains et (f) figures de pôles des plans {111}, {001} et {101}.44	44
Figure 24 : Analyse EBSD sur échantillon E. (a) Cartographie et (b) répartition de taille de grain correspondante. (c) Histogramme représentant la désorientation des grains et (d) figures de pôles des plans {001} {111} et {101}.....	45
Figure 25 : (a) Microimplanteur développé par QUERTECH Ingénierie. (b) Schéma d'une source E.C.R. [55]	46
Figure 26 : Simulations des profils d'implantation d'azote dans l'aluminium, obtenus dans différentes configurations (dose et tension d'extraction).....	49
Figure 27 : Photographies d'échantillons implantés. Aluminium 1050 (a) non implanté, (b) implanté 10 sec/cm ² à 35 UE, (c) implanté 20 sec/cm ² à 35 UE, (d) implanté 40 sec/cm ² à 35 UE. Echantillons utilisés pour les essais tribologiques (e) aluminium 1050 implanté 40 sec/cm ² à 35 UE, (f) aluminium 2024 implanté dans les mêmes conditions.....	52

Figure 28 : Observations en microscopie électronique à balayage de la surface d'échantillons non implanté, implantés à 35 UE 10, 20 et 40sec/cm ²	53
Figure 29 : Observations en microscopie électronique à balayage de la surface d'échantillons implantés à 10, 35 et 46 UE, 20 sec/cm ²	54
Figure 30 : Images AFM de la surface des échantillons non implantés, implantés à 10, 35 et 46 UE, 20 sec/cm ²	55
Figure 31 : Schématisation de la ligne moyenne d'un relief.....	55
Figure 32 : Profils AFM des échantillons implantés 20 sec/cm ² à 10, 35, 46 UE et non implanté.....	56
Figure 33 : Schéma du dispositif d'essai ball-on-disk [58]......	57
Figure 34 : Evolution du coefficient de frottement du couple 100C6/1050 non implanté, du couple 100C6/1050 implanté à 10, 30 et 40 sec/cm ² à 35 UE, et du couple 100C6/AlN.....	59
Figure 35 : Schéma explicatif de la mesure du taux d'usure.....	59
Figures 36: Clichés MEB des empreintes formées suite à l'essai ball-on-disk sur les échantillons (a) non implanté, implantés (b) 10, (c) 30 et (d) 40 sec/cm ² à 35 UE.	60
Figure 37 : Evolution du coefficient de frottement du couple 100C6/1050 non implanté, du couple 100C6/1050 implanté à 40 sec/cm ² à 35 UE et du couple 100C6/AlN.....	61
Figure 38 : Evolution du coefficient de frottement du couple 100C6/1050 implanté à 40, 50 et 60 sec/cm ² à 35 UE.	61
Figure 39 : Signaux bruts des essais ball-on-disk sur échantillons (a) non implanté et (b) implanté 40 sec/cm ² à 35 UE pendant les étapes 1, 2 et 3. (c) Signal brut pour l'essai sur l'AlN synthétisé de 10 à 35 cycles.....	62
Figure 40 : Interface zone d'usure/zone intacte de l'échantillon vierge.....	63
Figure 41 : Interface zone d'usure/zone intacte de l'échantillon implanté 40 sec/cm ²	63
Figure 42 : Création de débris au passage de la bille.....	64
Figure 43 : Analyse EDS, profil de concentration en azote passant sur des débris.....	64
Figure 44 : Evolution du coefficient de frottement du couple 100C6/1050 non implanté et du couple 100C6/1050 implanté à 10 et 40 sec/cm ² à 10 UE.....	65
Figure 45 : Evolution du coefficient de frottement au cours de l'essai pour différentes doses implantées à 35 UE sur alliage 2024.....	66
Figure 46 : Evolution du coefficient du couple 100C6/2024 implanté 50 sec/cm ² à 35 UE.....	66
Figure 47 : Evolution du coefficient de frottement d'un des échantillons I vierges au cours de l'essai.	67
Figure 48 : Evolution de μ avec la dose implantée à 10 et 35 UE sur 1050 et à 35 UE sur 2024.....	68
Figure 49 : Observations en microscopie optique de la surface non implantée avant (a) et après (b) immersion dans le réactif de Keller.	70
Figure 50 : Observations en microscopie optique de la surface implantée avant (a) et après (b) immersion dans le réactif de Keller.	70
Figure 51 : Observation en microscopie optique de la surface après immersion dans l'eau salée. A gauche, zone vierge, à droite zone implantée.....	71
Figure 52 : Courbes de polarisation représentatives réalisées en milieu NaCl 30g/l sur échantillons I vierges et implantés 20, 30 et 40 sec/cm ² à 35 UE.....	72
Figure 53 : Moyenne des potentiels de corrosion mesurés sur aluminium 1050 avant et après implantations de 20, 30 et 40 sec/cm ² à 35 UE.....	72
Figure 54 : Courbes de polarisation représentatives réalisées en milieu NaCl 30g/l sur échantillons I vierges et implantés 10 et 30 sec/cm ² à 10 UE.....	74
Figure 55 : Moyenne des potentiels de corrosion mesurés sur l'aluminium 1050 avant et après implantations de 10 et 30 sec/cm ² à 10 UE.....	75
Figure 56 : Evolution de la résistance de polarisation R_{pol} et du potentiel de corrosion E_{cor} avec la dose implantée à 10 et 35 UE.....	75
Figure 57 : Courbes de tendances de l'ensemble des essais de corrosion électrochimiques réalisés sur aluminium 1050 en milieu salin.....	76
Figure 58 : Clichés MEB des surfaces des échantillons (a) non implanté et implanté (b) 40 sec/cm ² à 35 UE et (c) 30 sec/cm ² à 10 UE.....	77
Figure 59 : Courbes de polarisation représentatives réalisées en milieu NaCl 30g/l sur échantillons 2024 vierges et implantés 20, 30 et 40 sec/cm ² à 35 UE.....	78

Figure 60 : Moyenne des potentiels de corrosion mesurés sur 3 échantillons 2024.....	78
Figure 61 : Evolution de R_{pol} et de E_{cor} avec la dose implantée après essais sur 1050 et 2024.	79
Figure 62 : Surface de l'échantillon 2024 vierge après essai de potentiométrie	80
Figure 63 : Surface de l'échantillon 2024 implanté 40 sec/cm ² à 35 UE après essai de potentiométrie.....	80
Figure 64 : Corrosion intercristalline du 2024	81
Figure 65 : Piqûration de la couche protectrice et corrosion préférentielle du substrat 2024	82
Figure 66 : Progression de la corrosion sur l'échantillon implanté.....	82
Figure 67 : Profil EDS d'azote réalisé le long d'une zone dénudée de sa couche protectrice	83
Figure 68 : Plan des éprouvettes de traction.....	86
Figure 69 : Système de bridage des éprouvettes de traction.....	86
Figure 70 : Résultats des essais de traction sur les éprouvettes implantées et non implantées. DL : 5 éprouvettes testées, DT et 45 : 3 éprouvettes testées.	87
Figure 71 : Courbes de traction des éprouvettes DL E implantées et non implantées pour $0 < \epsilon < 0,2\%$	88
Figure 72 : Observations MEB des zones de striction dans l'épaisseur des éprouvettes (a) DL E 0, (b) DL E 20, (c) DT E 0, (d) DT E 20.	89
Figure 73 : Déroulement des analyses XPS couplées au décapage ionique	91
Figure 74 : Exemple de spectre général obtenu par analyse XPS d'un échantillon implanté.	92
Figure 75: Profils de concentration atomique des éléments Al, N, O et C dans les échantillons (a) non implanté, implantés (b) 10, (c) 30, (d) 40 et (e) 50 sec/cm ² à 35 UE. (f) Evolution de $IO1s/IA12p$ avec le temps de décapage.	93
Figure 76 : Pic de concentration en azote en fonction de la dose implantée à 35 UE. Comparaison de la simulation QUERTECH et des résultats obtenus en XPS.....	94
Figure 77 : (a) Comparaison des profils de concentration de N pour les échantillons implantés à 35 UE, 40 et 50 sec/cm ² . (b) Evolution d'un profil de concentration par diffusion.....	96
Figure 78 : (a) Comparaison des profils de concentration de O pour les échantillons implantés à 35 UE, 40 et 50 sec/cm ² . (b) Evolution d'un profil de concentration par diffusion.....	97
Figure 79 : Spectres Al2p des échantillons non implanté et implantés à 35 UE 10, 30, 40 et 50 sec/cm ² après chaque phase de décapage.	98
Figure 80 : Exemple de décomposition du spectre Al2p.....	99
Figure 81 : Spectres Al2p, N1s, O1s des échantillons implantés 10, 40 et 50 sec/cm ² après 5, 30, 60, 90 et 200 minutes de décapage.....	100
Figure 82 : Identification des liaisons entre les atomes Al, N et O à partir des spectres Al2p, N1s et O1s pour l'échantillon 40 sec/cm ²	101
Figure 83 : Schématisation de la structure de couches obtenues par l'implantation d'azote dans l'aluminium.....	102
Figure 84 : Dureté de l'aluminium 1050 état E après recuits de 1 heure à différentes températures..	108
Figure 85 : Profils de nanoindentation sur échantillon I après PM et PME	109
Figure 86 : Profils de nanoindentation représentatifs avant et après implantation à 35 UE, 5, 10 et 20 sec/cm ²	110
Figure 87 : Pics de dureté H_{max} en fonction de la dose implantée à 35 UE.	111
Figure 88 : $D(H_{max})$ en fonction de la dose implantée à 35 UE.....	111
Figure 89 : H_{max} en fonction de la dose implantée à 10, 35 et 46 UE.....	112
Figure 90 : $D(H_{max})$ en fonction de la dose implantée à 10, 35 et 46 UE et comparaison avec les R_p correspondants	113
Figure 91 : H_{max} en fonction de la dose implantée à 46 UE, avant et après recuit de 10 heures à 500 °C.	114
Figure 92 : $D(H_{max})$ en fonction de la dose implantée à 46 UE, avant et après recuit de 10 heures à 500 °C.	115
Figure 93 : Taille de grain en fonction de la déformation imposée avant recuit (mesure effectuée à partir d'observations macroscopiques par binoculaire)	116
Figure 94 : Dureté avant et après implantation des microstructures I, J et K.....	117
Figure 95 : (a) Cartographie EBSD de la microstructure K et (b) J. (c) Code couleur des orientations cristallographiques. (d) et (e) Identification des grains lors des essais de nanoindentation grâce à la cartographie EBSD.....	118

Figure 96 : Dureté après implantation selon la taille et l'orientation des grains	119
Figure 97 : H_{max} en fonction de la dose implantée à 35 UE, pour différents alliages d'aluminium	120
Figure 98 : $D(H_{max})$ pour le 1050 et le 7022 en fonction de la dose implantée à 35 UE.....	120
Figure 99 : Influence de l'angle d'incidence sur la profondeur diffractante ($I/I_0=0.9$ et $2\theta=50^\circ$) et sur le ratio d'information provenant de la zone implantée.	122
Figure 100 : Diffractogramme d'un échantillon I avant implantation.....	123
Figure 101 : Diffractogramme de l'échantillon d'AlN.....	124
Figure 102 : Diffractogrammes des échantillons implantés à 35 UE, 0, 10, 20, 30 et 40 sec/cm ²	125
Figure 103 : Mise en évidence des pics de diffraction de l'AlN (10 sec/cm ²)	126
Figure 104 : Evolution du pic de diffraction des plans <111> de l'aluminium avec la dose implantée	127
Figure 105 : Evolution de la position des pics de diffraction avec la dose implantée. (a) évolution de 2θ Al <200>, (b) évolution de 2θ AlN <110>	128
Figure 106 : Evolution des paramètres de maille avec la dose implantée.....	129
Figure 107 : Evolution de la taille des précipités formés, de la déformation due aux contraintes internes, et de la dureté, en fonction de la dose implantée à 35 UE.....	131
Figure 108 : (a) précipité semi-cohérent. La matrice est soumise à des contraintes de cohérence. (b) précipité incohérent. Les contraintes de cohérence sont nulles [74].....	131
Figure 109 : Cisaillement et contournement des précipités par les dislocations [75]	133
Figure 110 : Essai de traction uniaxiale sur les éprouvettes 1 et 2.....	134
Figure 111 : Courbes théoriques contrainte-déformation des essais de traction sur les éprouvettes 1 et 2	135
Figure 112 : Schéma explicatif. La zone implantée est considérée comme une couche soumise a des contraintes multidirectionnelles contenues principalement dans le plan parallèle à la surface implantée.....	136
Figure 113 : Image A.F.M. d'un acier austénitique. A gauche, zone implantée, à droite zone non implantée.[77]	137
Figure 114 : Schéma explicatif de l'analyse EDS réalisée sur section plane	158
Figure 115 : Résultat de l'analyse EDS sur section plane.....	158
Figure 116 : Schéma explicatif du phénomène d'ombrage de la bride sur l'échantillon lors du traitement	159
Figure 117 : Préparation de l'échantillon pour les analyses de section transverses	159
Figure 118 : Exemple de profil EDS sur section (X5000)	160
Figure 119 : Résultats bruts obtenus après analyse EDS sur section transversale d'un échantillon I implanté à 46 UE 30 sec/cm ²	161
Figure 120 : Résultats obtenus après lissage des résultats bruts - échantillon I implanté à 46 UE 30 sec/cm ²	161
Figure 121 : Détection de la surface sur le profil lissé et diminué du bruit de fond - échantillon I implanté à 46 UE 30 sec/cm ²	162
Figure 122 : Comparaison des profils mesurés sur les échantillons implantés à 46 UE 30 et 50 sec/cm ²	163
Figure 123 : Schéma représentant la différence d'information extraite d'un essai de nanoindentation réalisé sur la surface implantée et d'un essai sur une section transversale	165
Figure 124 : Images MEB des empreintes de nanoindentation	165
Figure 125 : Schéma représentatif de la mesure réalisable la plus proche de la surface.	166
Figure 126 : Mesures de nanoindentation réalisées sur une section transversale d'échantillon implanté	166
Figure 127 : Photographies des échantillons de 1050 au cours de l'essai de brouillard salin.....	167
Figure 128 : Photographies des échantillons de 2024 au cours de l'essai de brouillard salin	168
Figure 129 : Photographies des échantillons de 7022 au cours de l'essai de brouillard salin	169
Figure 130 : Courbes rationnelles de traction des éprouvettes DL I, vierges et implantées.....	171
Figure 131 : Courbes rationnelles de traction des éprouvettes DL E, vierges et implantées.....	171
Figure 132 : Courbes rationnelles de traction des éprouvettes 45 I, vierges et implantées	172
Figure 133 : Courbes rationnelles de traction des éprouvettes 45 E, vierges et implantées.....	172
Figure 134 : Courbes rationnelles de traction des éprouvettes DT I, vierges et implantées.....	173

Figure 135 : Courbes rationnelles de traction des éprouvettes DT E, vierges et implantées.....	173
Figure 136 : Indenteur Vickers et empreinte résiduelle après essai	175
Figure 137 : Géométrie de l'indenteur Berkovich.....	176
Figure 138 : Courbe force déplacement après un essai de nanoindentation sur un échantillon I non implanté.....	176
Figure 139 : Courbe de décharge illustrant la méthode de calcul de S. Schéma représentant les différentes hauteurs utilisées dans les différents calculs.[79]	177
Figure 140 : Schéma du porte-échantillon utilisé lors des essais de potentiométrie	178
Figure 141 : Spectre obtenu par analyse EDS d'une surface implantée.....	181
Figure 142 : Interactions électron - échantillon.....	182
Figure 143 : Schématisation de l'analyse EBSD.....	182
Figure 144 : Schéma explicatif de la DRX présentant les différents angles pris en compte	184
Figure 145 : Influence de l'angle d'incidence sur les spectres de diffraction	185

Tableaux

Tableau 1 : Principales propriétés de l'aluminium.....	12
Tableau 2 : Taille des précipités et distances interprécipités pour différentes conditions d'implantation de N dans Al.	24
Tableau 3: Dureté (ou augmentation de dureté) avant et après implantation ionique d'azote dans l'aluminium. n.c.= non communiqué.....	30
Tableau 4 : Composition chimique nominale (maximum % masse). Source Euralliage [53].....	42
Tableau 5 : Conditions expérimentales des essais ball-on-disk	57
Tableau 6 : Taux d'usure mesurés après essai.....	59
Tableau 7 : Récapitulatif des mesures de potentiels, courants de corrosion et résistances de polarisation pour l'aluminium 1050 vierge et implanté à 35 UE. Les valeurs correspondent aux résultats des essais représentatifs présentés en Figure 52.....	73
Tableau 8 : Récapitulatif des mesures de potentiels, courants de corrosion et résistances de polarisation pour l'aluminium 1050 vierge et implanté à 10 UE. Les valeurs correspondent aux résultats des essais représentatifs présentés en Figure 54.....	74
Tableau 9 : Récapitulatif des mesures de potentiels, courants de corrosion et résistance de polarisation pour l'aluminium 2024 vierge et implanté à 35 UE. Les valeurs correspondent aux résultats des essais représentatifs présentés en Figure 59.....	79
Tableau 10 : Comparaison des concentrations mesurées en XPS et des concentrations mesurées en EDS sur l'oxynitride $AlON\gamma$	101
Tableau 11 : Comparaison des concentrations mesurées en XPS et des concentrations correspondant à l'oxynitride d'aluminium $Al_{10}N_8O_3$	102
Tableau 12 : Conditions d'obtention des différentes microstructures et tailles de grain obtenues par analyse en MO et en EBSD.	116
Tableau 13 : Distance interréticulaire, angle de diffraction, et facteur d'intensité de diffraction des principaux plans de l'aluminium. [15].....	123
Tableau 14 : Distance interréticulaire, angle de diffraction, et facteur d'intensité de diffraction des principaux plans du nitride d'aluminium [15]	124
Tableau 15 : Taille des nitrures pour différentes doses implantées.....	126
Tableau 16 : Valeurs des déformations calculées à partir des positions des pics de diffraction de l'aluminium.....	129
Tableau 17 : Récapitulatif des résultats présentés dans la thèse.....	143
Tableau 18 : Confrontation des différents phénomènes observés en fonction de la dose implantée à 35 U.E.	144
Tableau 19 : Réglages MEB optimaux pour l'imagerie à fort grossissement et l'analyse EDS	160
Tableau 20 : Tableau récapitulatif des résultats des essais de traction.....	174

Modifications des propriétés physico-chimiques et de la microstructure de l'aluminium après nitruration par implantation d'ions multichargés.

RÉSUMÉ

L'implantation ionique d'azote dans l'aluminium a pour conséquence d'améliorer certaines de ses propriétés superficielles et peut donc être utilisée comme traitement de surface pour les alliages d'aluminium. Cette étude fait suite au développement d'une nouvelle technologie d'implantation basée sur l'utilisation de microaccélérateurs de particules qui permettent l'implantation d'ions multichargés (jusqu'à N^{4+}). L'objectif de la thèse a été dans un premier temps de cibler les paramètres d'implantation permettant d'obtenir les meilleurs résultats, notamment lors de tests de corrosion et d'usure. Une analyse microstructurale a été menée afin de comprendre les mécanismes rentrant en jeu dans le renforcement des surfaces implantées. On a ainsi pu mettre en évidence la nécessité d'une interpénétration des couches nitrurées et oxydées pour une amélioration significative de la résistance aux sollicitations superficielles. Les mécanismes de durcissement ont également été étudiés ce qui a permis de mettre à jour un durcissement par écrouissage régi par effet Hall-Petch apparaissant lors de l'implantation. Une étude du comportement mécanique d'éprouvettes implantées a montré que malgré les faibles épaisseurs d'implantations ($\sim 0,5 \mu\text{m}$) des effets pouvaient se faire sentir sur tout le volume des éprouvettes. Le comportement élastique ainsi que le mode d'endommagement de ces pièces ont en effet été modifiés après implantation.

Mots clés : Implantation Ionique, Aluminium, Nitruration, Microstructure, Tribologie, Corrosion, Nanoindentation, Comportement Mécanique.

Multicharged nitrogen ion-implantation effects on physico-chemical properties and microstructure of aluminium

ABSTRACT

Nitrogen ion-implantation into aluminium is known to improve some of its superficial properties, and so, can be applied as a powerful surface treatment for aluminium alloys. These investigations were achieved as a continuation of a recent development of this technology. It consists in using particles microaccelerator which allows multicharged ion-implantation. The aim of the study was first to obtain the correct treatment parameters which provides the best results for corrosion and wear tests. A microstructural analysis was performed in order to understand implantation-induced enhancement mechanisms. Among others results, we have demonstrated the necessity to form a mix of oxidized and nitrided layer to achieve a significant improvement of superficial stress resistance. Hardening mechanisms were also investigated and have revealed the presence of a Hall-Petch driven strain-hardening mechanism. Mechanical characterisations were also carried out on implanted samples. Despite a very thin irradiated layer, some effects could be perceived by the volume sample such as changes in the elastic behaviour and fracture mode.

Key Words: Ion-Implantation, Aluminium, Nitridation, Microstructure, Tribology, Corrosion, Nanoindentation, Mechanical Behaviour.

Discipline: TH 803 Mécanique des Solides, des Matériaux, des Structures et des Surfaces.
Laboratoire CRISMAT/ENSICAEN, 6 bd du Maréchal Juin, 14050 Caen Cedex