



**HAL**  
open science

# Etude des modifications structurales induites par implantation ionique dans les aciers austénitiques

Julien Dudognon

► **To cite this version:**

Julien Dudognon. Etude des modifications structurales induites par implantation ionique dans les aciers austénitiques. Physique [physics]. Université d'Orléans, 2006. Français. NNT: . tel-00136939v2

**HAL Id: tel-00136939**

**<https://theses.hal.science/tel-00136939v2>**

Submitted on 24 Mar 2007

**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.



UNIVERSITE D'ORLEANS

**THESE PRESENTEE A L'UNIVERSITE D'ORLEANS  
POUR OBTENIR LE GRADE DE  
DOCTEUR DE L'UNIVERSITE D'ORLEANS**

**Discipline : Science des matériaux**

PAR

**DUDOGNON Julien**

**Étude des modifications structurales induites  
par implantation ionique dans les aciers austénitiques.**

Soutenue le : **18 décembre 2006**

**MEMBRES DU JURY :**

- J.-C. CHAMPARNAUD-MESJARD	Professeur, Université de Limoges	Président
- J.-P. RIVIERE	Professeur, Université de Poitiers	Rapporteur
- J.-J. GROB	Directeur de Recherche, InESS	Rapporteur
- A. PINEAU	Professeur, Ecole des Mines de Paris	Examineur
- R. ERRE	Professeur, Université d'Orléans	Directeur de Thèse
- M. VAYER	Chargée de Recherche, CRMD	Directeur de Thèse





UNIVERSITE D'ORLEANS

**THESE PRESENTEE A L'UNIVERSITE D'ORLEANS  
POUR OBTENIR LE GRADE DE  
DOCTEUR DE L'UNIVERSITE D'ORLEANS**

**Discipline : Science des matériaux**

PAR

**DUDOGNON Julien**

**Étude des modifications structurales induites  
par implantation ionique dans les aciers austénitiques.**

Soutenue le : **18 décembre 2006**

**MEMBRES DU JURY :**

- J.-C. CHAMPARNAUD-MESJARD	Professeur, Université de Limoges	Président
- J.-P. RIVIERE	Professeur, Université de Poitiers	Rapporteur
- J.-J. GROB	Directeur de Recherche, InESS	Rapporteur
- A. PINEAU	Professeur, Ecole des Mines de Paris	Examineur
- R. ERRE	Professeur, Université d'Orléans	Directeur de Thèse
- M. VAYER	Chargée de Recherche, CRMD	Directeur de Thèse
- N. MOTTU	Technical Support Manager, Sandvik	Invitée



Ce travail a été réalisé au Centre de Recherche sur la Matière Divisée (CRMD) dans le cadre d'une thèse financée par le ministère de l'éducation nationale, de l'enseignement supérieur et de la recherche. Je remercie Madame le professeur Marie-Louise SABOUNGI, directrice du CRMD, de m'avoir accueilli dans ce laboratoire.

J'exprime toute ma reconnaissance à Monsieur Jean-Jacques GROB, directeur de recherche à l'InESS de Strasbourg, et Monsieur Jean-Paul RIVIERE, professeur de l'université de Poitiers, qui m'ont fait l'honneur de juger ce travail en acceptant d'en être les rapporteurs.

Je remercie également Monsieur Jean-Claude CHAMPARNAUD-MESJARD, professeur de l'université de Limoges, Monsieur André PINEAU, professeur de l'école des mines de Paris et Mademoiselle Nathalie MOTTU, de la société SANDVIK qui ont accepté de faire partie de ce jury, pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail.

Je tiens à exprimer ma plus grande gratitude à René ERRE, professeur de l'université d'Orléans, et à Marylène VAYER, chargée de recherche au CRMD, qui ont encadré ce travail. Je suis très reconnaissant pour les nombreux conseils, la bonne humeur, la confiance qu'ils m'ont manifestés pendant ces trois années. Leurs compétences scientifiques, leur disponibilité et de nombreuses discussions passionnées ont permis de mener à son terme cette thèse. Je souhaite que cette thèse rayonne autant sur eux que sur moi-même.

Je remercie toutes les personnes qui ont, de près, contribué à ce travail : Pascal ANDREAZZA et Toum CAM pour les analyses par diffraction des rayons X, Odile KAITASAOV, Serge JACOB, Angela PEYRAT et Christophe PAUCELLE pour les implantations ioniques, Thierry SAUVAGE et Jean-Charles DUMONT pour les analyses RBS, Philippe BADETS pour la découpe des échantillons.

Je tiens également à remercier Alain PINEAU qui s'est particulièrement impliqué dans le sujet, contribuant à rendre encore plus intéressantes les longues discussions scientifiques qui ont émergé de ce travail. Son aide a été particulièrement précieuse et appréciée.

Je remercie également ceux qui ont contribué, de plus loin, à cette thèse et particulièrement le personnel du CRMD : Nicole NOURRY, Xavier LAURE, Marjorie ROULET et beaucoup d'autres.

Toute mon amitié va aux personnes que j'ai côtoyées : les doctorants et stagiaires du CRMD, les moniteurs de l'université d'Orléans, l'équipe « CRMD-fac » : Christophe, Dominique S., Marylène, Françoise, Annie, Alain, Marjorie, Dominique J., Valérie, Nicolas, Mohammed et tous ceux qui se sont attardés dans notre couloir de l'université : Karim, Haytam, Mickaël, Yasin, Kevin, Mouny, Pascal, José, etc.

J'exprime ma plus profonde gratitude à mes parents, qui m'ont soutenu pendant toutes mes études, et ma « famille » : les familles Dudognon, Caillault, Guérin et Legros pour leur confiance et leur soutien permanent. Je remercie particulièrement Emilie pour avoir été là, simplement.



*L'imagination est plus puissante que le savoir.*

*A. Einstein*



# Sommaire.

<b>SOMMAIRE.</b>	<b>9</b>
<b>INTRODUCTION.</b>	<b>11</b>
<b>I. PRESENTATION GENERALE.</b>	<b>13</b>
I.1 BIBLIOGRAPHIE.	13
I.1.1 <i>L'implantation ionique.</i>	13
I.1.1.1 Processus de perte d'énergie de l'ion projectile.	13
I.1.1.1.1 Réaction - excitations nucléaires.	13
I.1.1.1.2 Le Bremsstrahlung.	13
I.1.1.1.3 L'effet Cerenkov.	14
I.1.1.1.4 Les collisions nucléaires (collisions élastiques).	14
I.1.1.1.5 Le ralentissement électronique (collisions inélastiques).	14
I.1.1.1.6 Le pouvoir d'arrêt.	15
I.1.1.2 Modifications du matériau.	16
I.1.1.2.1 Cascades de collisions.	16
I.1.1.2.2 Distribution des ions implantés.	17
I.1.1.2.3 Distribution des défauts.	18
I.1.1.2.4 Phénomène de pulvérisation.	19
I.1.1.2.5 Répartition de l'énergie dissipée.	21
I.1.1.3 Bilan.	21
I.1.2 <i>Les aciers inoxydables.</i>	22
I.1.2.1 Quatre classes d'aciers inoxydables.	22
I.1.2.2 Composition et structure des aciers.	23
I.1.3 <i>L'implantation ionique dans les aciers austénitiques.</i>	24
I.1.3.1 Formation d'austénite expansée.	25
I.1.3.2 Formation d'autres phases.	33
I.1.3.3 Amorphisation de la structure.	38
I.1.3.4 Complexité et état de contrainte des couches formées.	42
I.2 PRESENTATION DES ECHANTILLONS ET DES CONDITIONS D'IMPLANTATION.	44
I.2.1 <i>Présentation de l'acier étudié.</i>	44
I.2.2 <i>Préparation des échantillons.</i>	45
I.2.2.1 Découpe et polissage des échantillons.	46
I.2.3 <i>Implantation ionique des échantillons.</i>	46
I.2.3.1 Choix des éléments à planter.	46
I.2.3.2 Choix des conditions d'implantation.	47
I.2.3.2.1 Présentation du logiciel SRIM.	48
I.2.3.2.2 Détermination des énergies d'implantation.	49
I.2.3.3 Détermination des profils de concentration des ions implantés.	50
I.2.3.4 Présentation du dispositif expérimental d'implantation.	54
I.2.3.5 Recuit des échantillons.	56
I.2.4 <i>Contrôle des profils de concentration des échantillons implantés par RBS.</i>	56
I.2.4.1 Spectrométrie par rétrodiffusion Rutherford.	57
I.2.4.2 Détermination des profils.	57
<b>II TECHNIQUES DE CARACTERISATION.</b>	<b>61</b>
II.1 CARACTERISATION EXPERIMENTALE.	61
II.1.1 <i>Microscopie à force atomique et magnétique.</i>	61
II.1.1.1 Principe.	61
II.1.1.2 Applications.	64
II.1.2 <i>Diffraction des rayons X en incidence rasante.</i>	66
II.1.2.1 Introduction sur la diffraction des rayons X.	66
II.1.2.2 Cas particulier de l'analyse par diffraction des rayons X : analyse en incidence rasante.	68
II.1.2.3 Application des rayons X à la détermination de profils.	71
II.1.2.4 Mesures de contraintes.	71
II.1.2.5 Dispositif utilisé et conditions expérimentales.	73
II.1.2.5.1 Appareil utilisé.	73
II.1.2.5.2 Détermination des caractéristiques optiques de l'acier 316LVM.	75

## Sommaire.

II.1.2.5.3	Conditions expérimentales des analyses par diffraction asymétrique dans le plan.	76
II.1.2.5.4	Conditions expérimentales des mesures de contraintes des $\sin^2 \psi$ .	77
II.2	SIMULATION DES SPECTRES OBTENUS PAR DIFFRACTION DES RAYONS X EN INCIDENCE RASANTE.	79
II.2.1	Présentation du modèle.	79
II.2.1.1	Variation de la concentration en éléments implantés en fonction de la profondeur.	79
II.2.1.2	Relation entre le paramètre de maille et la concentration en éléments implantés.	79
II.2.1.3	Variation de l'intensité du signal des rayons X avec la profondeur et l'angle d'incidence.	81
II.2.1.4	Construction du spectre théorique.	84
II.2.1.5	Fonction instrumentale.	86
II.2.1.6	Spectres théoriques calculés.	86
II.2.2	Algorithme du programme de simulation.	87
II.2.3	Choix des raies étudiées.	91
<b>III</b>	<b>RESULTATS ET DISCUSSION.</b>	<b>95</b>
III.1	ANALYSE DE L'ETAT DE SURFACE PAR AFM ET MFM.	95
III.1.1	Échantillons d'acier non implantés.	96
III.1.2	Échantillons d'aciers implantés.	96
III.1.2.1	Échantillons implantés avec une faible quantité d'énergie à $T_{amb}$ .	96
III.1.2.2	Échantillons implantés avec une quantité intermédiaire d'énergie à $T_{amb}$ .	97
III.1.2.3	Échantillons implantés avec une grande quantité d'énergie à $T_{amb}$ .	99
III.1.3	Échantillon implanté à haute température.	99
III.2	ANALYSE PAR DIFFRACTION EN INCIDENCE RASANTE DES ECHANTILLONS.	100
III.2.1	Échantillons d'acier non-implantés.	100
III.2.2	Échantillons d'acier implantés.	102
III.2.2.1	Influence de l'élément implanté.	102
III.2.2.2	Influence de la dose d'implantation.	108
III.2.2.2.1	Implantation de molybdène à 150 keV à $T_{amb}$ .	108
III.2.2.2.2	Implantation d'argent à 170 keV à $T_{amb}$ .	113
III.2.2.2.3	Implantation de plomb à 280 keV à $T_{amb}$ .	117
III.2.2.3	Influence de l'énergie des ions.	121
III.2.2.4	Influence de la température pendant l'implantation.	125
III.2.2.5	Influence du recuit après implantation.	129
III.2.3	Mesure des contraintes sur les échantillons brut, implantés avec $2 \cdot 10^{16} Cr/cm^2$ à 90 keV, $2 \cdot 10^{16} Ar/cm^2$ à 75 keV à $T_{amb}$ .	134
III.3	DISCUSSION.	136
III.3.1	Apparition de différentes phases et amorphisation.	136
III.3.2	Déformation de la maille austénitique.	138
	<b>CONCLUSION.</b>	<b>143</b>
	<b>REFERENCES.</b>	<b>145</b>
	<b>ANNEXE A : FICHES JCPDS.</b>	<b>149</b>
	<b>Liste des figures.</b>	<b>151</b>
	<b>Liste des tableaux.</b>	<b>157</b>

## Introduction.

Dans le domaine des aciers, l'implantation ionique est étudiée et appliquée pour l'amélioration de la dureté (par implantation d'azote ou de carbone) et de la résistance à la corrosion (par implantation de molybdène, zirconium, etc.) comme par exemple pour les roulements à billes de moteurs d'avion, les prothèses de hanche.

Les nombreux travaux effectués dans ce domaine concernent essentiellement la nitruration d'aciers austénitiques. Peu d'études ont été réalisées sur l'implantation d'éléments métalliques. Les études structurales relèvent plusieurs types de transformations de la couche implantée : apparition d'une nouvelle phase austénitique appelée austénite expansée, apparition de nouvelles phases (ferrite, nitrure, ...), amorphisation. La nature de l'austénite expansée notamment dans le cas de la nitruration a été largement explorée par diffraction des rayons X. Cependant, les interprétations tirées des diffractogrammes observés ne sont pas toutes convergentes.

Ce travail a pour but, d'une part, de contribuer à la compréhension de la nature de l'austénite expansée et, d'autre part, d'étudier les autres transformations de la couche implantée qui ont été peu étudiées. Pour cela, un acier 316LVM austénitique a été implanté avec différents ions, métalliques ou non. Les conditions d'implantation ont été choisies de façon à permettre une étude structurale approfondie des couches implantées par diffraction des rayons X en incidence rasante.

Après une présentation succincte des mécanismes de l'implantation ionique et des modifications du matériau induites par ce traitement, et une brève description des aciers austénitiques, la partie I expose une bibliographie sur les modifications structurales des aciers austénitiques par implantation ionique en nous intéressant particulièrement à leur nature. Cette partie se termine par une description des échantillons et du choix des conditions d'implantation à partir du logiciel SRIM (Stopping Range Ion in Matter).

La partie II propose une description des techniques de caractérisation utilisées, à savoir la microscopie à force atomique et magnétique, afin d'analyser l'état de surface des échantillons et la diffraction des rayons X en incidence rasante, pour caractériser la structure de la couche implantée. Les échantillons implantés présentent un profil de concentration en fonction de la profondeur de type gaussien. Dans le cadre de l'utilisation de la diffraction des

rayons X en incidence rasante, nous avons proposé un modèle mathématique permettant de simuler des diffractogrammes.

La partie III présente les résultats expérimentaux. Le premier paragraphe est consacré aux résultats obtenus par microscopie à force atomique et magnétique, cette dernière technique permet de mettre en évidence la présence de ferrite. Le second paragraphe expose les résultats obtenus par diffraction des rayons X en incidence rasante sur :

- l'échantillon brut,
- des échantillons implantés avec différents éléments (Cr, Mo, Ag, Xe, Ar, N, Pb) et présentant un même profil de concentration en fonction de la profondeur,
- des échantillons implantés (Mo, Ag, Pb) avec différentes doses,
- des échantillons implantés (Mo) avec une même dose et à différentes énergies,
- des échantillons implantés (Mo) à différentes températures,
- des échantillons implantés (Mo) puis recuits.

Des mesures de contraintes par diffraction en incidence rasante avec la méthode des  $\sin^2\psi$  sur l'échantillon brut et les échantillons implantés (Cr, Ar) sont également présentées.

L'ensemble de ces résultats nous permettra d'appréhender l'effet des éléments, de la dose, de l'énergie et de la température d'implantation sur les modifications structurales induites par l'implantation ionique. De plus, pour chacune des conditions d'implantation, la raie de diffraction  $\gamma(220)$  de la structure austénitique a été simulée et ajustée à la raie expérimentale.

Le paragraphe III.3 propose une discussion, d'une part, sur l'apparition de ferrite et l'amorphisation de la couche implantée et, d'autre part, sur la déformation de maille austénitique.

## I. Présentation générale.

La première partie de ce chapitre consiste en la présentation globale de l'implantation ionique et des aciers inoxydables et une brève bibliographie sur l'implantation ionique dans les aciers.

La deuxième partie de ce chapitre présente les échantillons utilisés au cours de ce travail, ainsi que leurs conditions de préparation.

### ***I.1 Bibliographie.***

#### **I.1.1 L'implantation ionique.**

L'implantation ionique consiste à envoyer un faisceau d'ions accélérés sur la surface d'un matériau et permet ainsi d'introduire un élément (sous forme d'ion) dans la zone superficielle de ce matériau, avec une concentration et une profondeur contrôlées. Les mécanismes physiques sur lesquels se base l'implantation ionique sont connus et compris dans les cas simples et théoriques [Rivière 2001 ; Balanzat 1992 ; Ziegler 1985].

##### **I.1.1.1 Processus de perte d'énergie de l'ion projectile.**

Il existe plusieurs processus de perte d'énergie d'un ion projectile lorsqu'il pénètre dans un solide.

##### ***I.1.1.1.1 Réaction - excitations nucléaires.***

Les excitations et réactions nucléaires n'existent qu'avec les neutrons (radioactivité  $\gamma$ ) ou dans les cas exceptionnels d'ions très énergétiques ( $\geq$  GeV). Ces réactions sont à négliger ici.

##### ***I.1.1.1.2 Le Brehmsstrahlung.***

Le Brehmsstrahlung (« onde de freinage ») est une onde électromagnétique émise par une particule chargée en mouvement, lors de son accélération ou de son ralentissement. L'intensité de ce rayonnement est inversement proportionnelle au carré de la masse de la particule. Concrètement, ce rayonnement est considéré seulement dans le cas des électrons, le Brehmsstrahlung n'est donc pas pris en compte dans l'implantation ionique.

#### ***1.1.1.1.3 L'effet Cerenkov.***

L'effet Cerenkov se produit lorsqu'une particule chargée se déplace dans un cristal, avec une vitesse de phase supérieure à celle de la lumière. Cet effet nécessite des vitesses considérables et n'est important que pour des rayons gamma ou des électrons très rapides. C'est pourquoi cet effet n'est pas considéré dans le cas de l'implantation ionique.

#### ***1.1.1.1.4 Les collisions nucléaires (collisions élastiques).***

L'ion pénétrant la cible perd une partie de son énergie dans les collisions avec les atomes de la cible. Ce processus est prédominant dans le domaine des basses énergies (<100 keV). L'ion frappe successivement les atomes de la cible en leur conférant à chaque fois de l'énergie.

Deux modèles sont utilisés conjointement pour représenter ce phénomène : la mécanique des chocs (théorie des collisions élastiques) et la diffusion d'une particule chargée dans un potentiel (diffusion de Rutherford).

La trajectoire de l'ion projectile est déterminée après le choc avec l'atome cible grâce aux équations de la mécanique. La charge de l'ion est prise en compte par l'existence d'un potentiel interagissant entre les deux particules.

L'effet d'écran dû à la présence du nuage électronique de l'atome cible modifie la valeur de ce potentiel. Plusieurs modèles de potentiels et de fonctions d'écrantage ont été proposés [**Lindhard 1963 ; Balanzat 1992**].

#### ***1.1.1.1.5 Le ralentissement électronique (collisions inélastiques).***

Le ralentissement électronique, assimilable à des « frottements », est une perte énergétique due à des chocs avec les électrons (libres ou de liaison) du matériau. Les collisions électroniques ne dévient pas la particule projectile. En effet, l'énergie transférée aux électrons est faible par rapport à l'énergie cinétique de la particule. Le ralentissement électronique est important dans le cas des ions légers à forte énergie.

Le ralentissement électronique est responsable de l'excitation des atomes, et donc du réchauffement de l'échantillon. L'atome est à l'état excité pendant un temps très court. L'élévation de température étant très brève et extrêmement localisée, il est difficile de la mesurer expérimentalement.

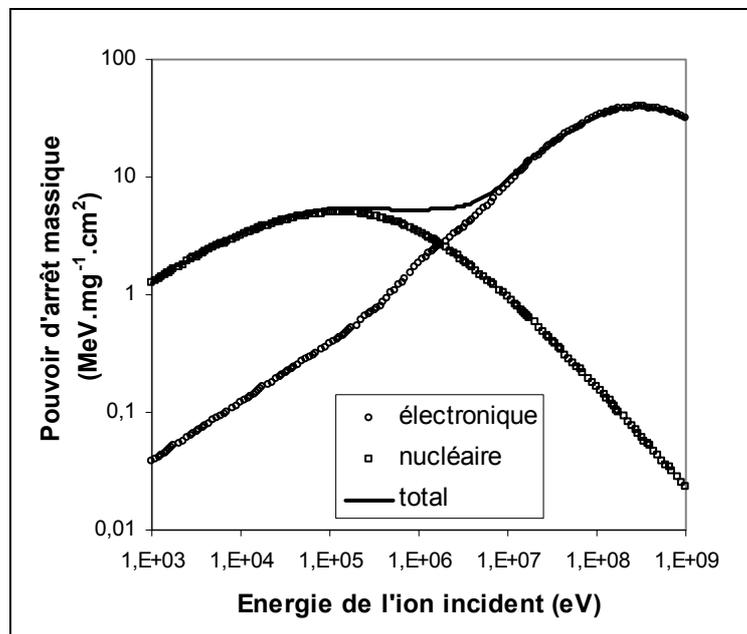
### I.1.1.1.6 Le pouvoir d'arrêt.

Le pouvoir d'arrêt  $-dE/dz$  représente la perte d'énergie par unité de longueur (profondeur). Il permet de calculer, par simulation, l'énergie perdue par l'ion dans les collisions nucléaires et électroniques.

$$-\frac{dE}{dz} = NS(E) = N [S_n(E) + S_e(E)]$$

Où  $E$  est l'énergie de l'ion,  $z$  la distance parcourue,  $N$  (at./cm<sup>3</sup>) est la concentration atomique,  $S(E)$ ,  $S_n(E)$  et  $S_e(E)$  sont respectivement les sections efficaces du ralentissement total, nucléaire et électronique du matériau implanté. La section efficace de ralentissement est ramenée à la masse (en divisant par la masse volumique du matériau), on parle alors de pouvoir d'arrêt massique.

Les sections efficaces de ralentissement nucléaire et électronique sont indépendantes et peuvent être calculées théoriquement grâce au modèle, par exemple, développé par Lindhard et al. [Lindhard 1963]. La figure I.1.1 montre l'exemple du pouvoir d'arrêt massique d'un ion molybdène dans le fer pur simulé par le logiciel SRIM (présenté dans le paragraphe I.2) :



**Figure I.1.1 :** Pouvoir d'arrêt massique du  $^{98}\text{Mo}^+$  dans le fer pur (simulé par SRIM).

Dans la gamme d'énergie utilisée dans cette étude (10 keV - 300 keV), les ralentissements nucléaire et électronique sont du même ordre de grandeur.

Dans le cas d'un matériau polyatomique, la section efficace totale de ralentissement se calcule en faisant la somme pondérée des contributions des différents éléments du matériau :

$$S(E) = \frac{\sum_i N_i M_i S_i(E)}{\sum_i N_i M_i}$$

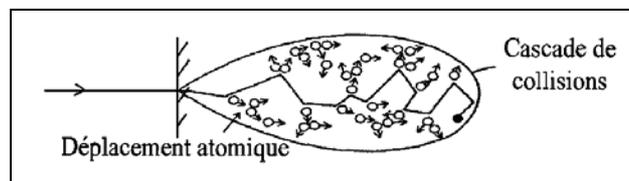
Où  $N_i$  et  $M_i$  sont les concentrations et masses des atomes de type  $i$  de la cible et  $S_i(E)$  la section efficace de ralentissement total des atomes de type  $i$ .

### I.1.1.2 Modifications du matériau.

L'ion qui pénètre dans un matériau perd donc son énergie par deux moyens différents : les collisions atomiques et les collisions électroniques. Le mécanisme global de l'implantation ionique peut être imaginé comme un ion frappant successivement différents atomes de la cible, cet ion étant ralenti dans les parties rectilignes de son trajet (entre les chocs). Ces deux mécanismes de ralentissement (électronique et nucléaire) impliquent des modifications physiques et chimiques du matériau.

#### I.1.1.2.1 Cascades de collisions.

Lors de sa pénétration dans la cible, l'ion provoque plusieurs collisions d'atomes qui se mettent en mouvement et se déplacent jusqu'à percuter d'autres atomes qui eux-mêmes se déplacent, et ainsi de suite. L'énergie de l'ion incident est de l'ordre de la dizaine ou centaine de keV, tandis que l'énergie minimale nécessaire au déplacement d'un atome dans la matrice cristalline est de l'ordre de la dizaine d'eV. Il y a production d'un très grand nombre de déplacements dans la cible, on parle alors de « cascade de collisions » ou « cascade de déplacements ». Ceci est illustré sur la figure I.1.2.



**Figure I.1.2 :** Cascade de déplacements induite par l'ion projectile.  
[Rivière 2001]

Les atomes déplacés terminent leur mouvement dès qu'ils n'ont plus suffisamment d'énergie pour se déplacer. Tous les ions n'ont pas la même trajectoire.

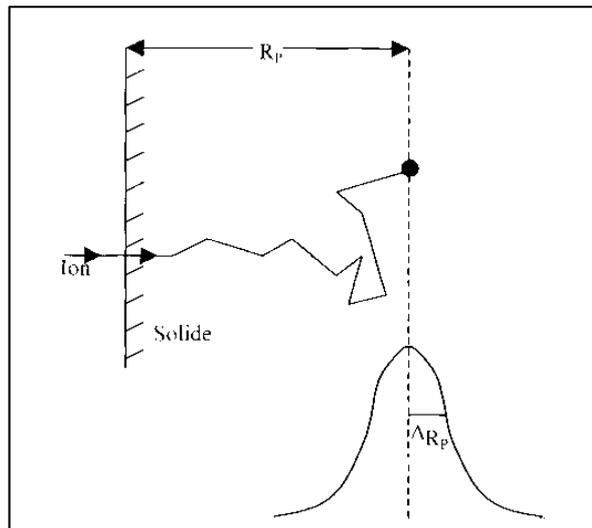
L'ensemble des déplacements entraîne d'importantes modifications structurales. En effet, les atomes de la cible sont éjectés de leurs positions initiales et la structure cristallographique est fortement perturbée. Les dommages sont d'autant plus importants que la masse de l'ion incident est élevée. En effet, plus la masse atomique de l'ion est élevée, moins il est sensible au ralentissement électronique et il cause donc plus de chocs nucléaires tout au long de son parcours dans le matériau. Par exemple, dans un acier 316LVM, à une énergie de 100 keV, l'azote cause 614 chocs nucléaires, le chrome 2134 et le molybdène 2351.

### ***1.1.1.2.2 Distribution des ions implantés.***

La principale modification du matériau est le changement de composition de la zone irradiée avec pour conséquence éventuelle la formation de solutions solides proches de la structure originale ou la formation de nouvelles structures.

La dose d'implantation, également nommée fluence, correspond au nombre total d'ions implantés par unité de surface.

La séquence de collisions nucléaires, qui dévie l'ion de sa trajectoire initiale, est un processus stochastique. Par conséquent, la position finale de l'ion est donnée par une distribution de probabilité de type gaussien dont un exemple est représenté sur la figure I.1.3.



**Figure I.1.3 :** Exemple de parcours d'un ion.  
[Rivière 2001]

Dans le cas des faibles doses, la concentration atomique de l'ion implanté  $C$  en fonction de la profondeur  $z$  peut être également représentée par une gaussienne :

$$C(z) = \frac{\Phi S_u}{\sqrt{2\pi} N \Delta R_p} \exp\left(-\frac{(z - R_p)^2}{2 \Delta R_p^2}\right)$$

Où  $N$  est la concentration atomique du matériau,  $\Phi$  la dose,  $S_u$  la surface unitaire.  $R_p$  représente le parcours moyen de l'ion projeté sur la direction du faisceau incident et  $\Delta R_p$  son écart-type.  $R_p$  est le centre de la gaussienne et correspond à la profondeur pour laquelle la concentration de l'ion implanté est maximale. Cette concentration atomique est notée  $C_{\max}$ .

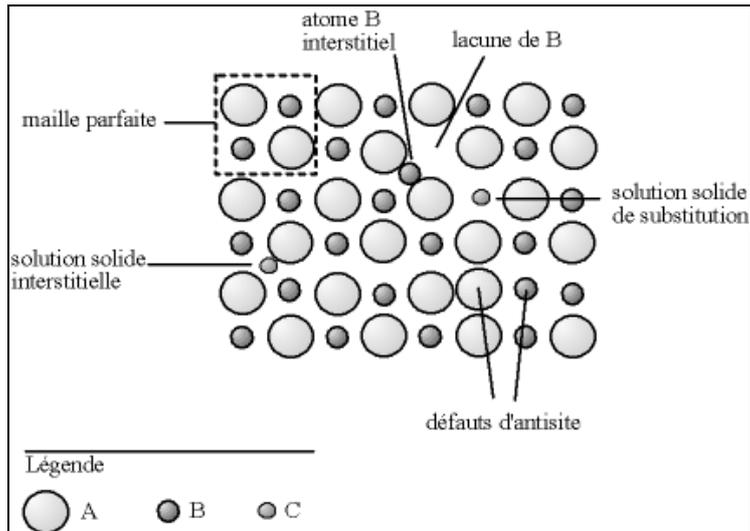
$$C_{\max} = \frac{\Phi S_u}{\sqrt{2\pi} N \Delta R_p}$$

### ***1.1.1.2.3 Distribution des défauts.***

Seules les collisions nucléaires sont responsables de la création de défauts, soit à la suite de chocs primaires avec l'ion incident, soit à la suite de chocs secondaires avec un atome de la cible en mouvement issu d'un choc primaire ou secondaire.

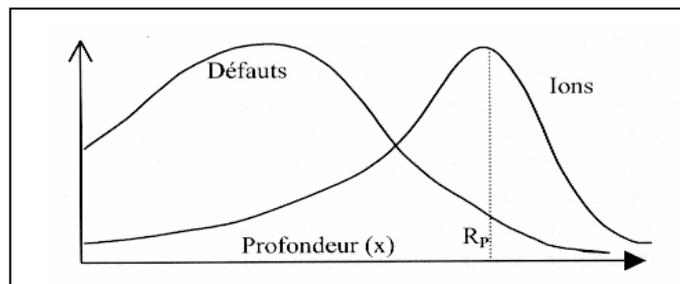
Les défauts créés par l'implantation ionique sont des défauts ponctuels. En effet, il ne s'agit que de perturbations locales au niveau atomique, représentées sur la figure I.1.4.

Les défauts majoritairement créés par l'implantation ionique sont des paires de Frenkel (couple interstitiel + lacune). De nombreuses paires de Frenkel sont immédiatement annihilées (interstitiel voisin d'une lacune), la structure cristallographique de l'échantillon n'est donc pas complètement détruite après implantation. Toutefois, de nombreux défauts subsistent. Le nombre de défauts présents dans l'échantillon après implantation dépend de la vitesse de création des défauts (dose implantée, intensité du faisceau d'ions, profondeur de pénétration des ions) et de la vitesse d'annihilation (donc de diffusion) des paires de Frenkel dans le matériau.



**Figure I.1.4 :** Différents types de défauts ponctuels.

La distribution des défauts en fonction de la profondeur est très différente de celle des ions implantés. Les défauts sont créés à des profondeurs moins importantes. En effet, l'ion ne possède plus suffisamment d'énergie, lorsqu'il est en fin de parcours, pour déplacer des atomes loin de leur site d'origine. Il ne créera donc que des défauts rapidement annihilés. La zone où sont majoritairement créés les défauts, entre la surface et le maximum d'implantation ( $R_p$ ), est appelée « zone des cascades ». Ceci est illustré sur la figure I.1.5.



**Figure I.1.5 :** Répartition des défauts et des ions en fonction de la profondeur.  
[Rivière 2001]

#### ***1.1.1.2.4 Phénomène de pulvérisation.***

La pulvérisation désigne l'ensemble des phénomènes par lesquels des atomes quittent la surface d'un solide, suite au bombardement par un faisceau de particules énergétiques.

Il existe plusieurs régimes de pulvérisation (régime de simple collision, régime de cascades linéaires, régime de pointe thermique, vaporisation). Dans le cas de fortes doses, de faisceaux intenses ou d'ions lourds, le phénomène de pulvérisation entraîne l'érosion du matériau et doit être considéré.

Ce phénomène, qui se rencontre dans l'implantation ionique, est également utilisé par différentes techniques comme l'amincissement des échantillons (pour des analyses par microscopie électronique en transmission), le décapage ou « épluchage » (pour des analyses par spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X) ou pour la caractérisation de profil de concentration (spectroscopie des électrons Auger ou spectrométrie de masse à ionisation secondaire).

La pulvérisation est quantifiée par le taux (ou rendement) de pulvérisation  $Y(E)$ , qui correspond au nombre moyen d'atomes enlevés de la surface par un ion incident. De nombreux paramètres (masse des atomes de la cible, masse et énergie  $E$  de l'ion incident) influent sur le taux de pulvérisation. Le taux de pulvérisation peut-être calculé dans le cadre de l'approximation des cascades linéaires [Sigmund 1969] par la relation suivante :

$$Y(E) = \frac{0,042}{N E_B} F_p(M_2/M_1, \theta) S_n(E)$$

Où  $F_p(M_2/M_1, \theta)$  est une fonction dépendant du rapport de la masse moyenne des atomes de la cible,  $M_2$ , sur la masse de l'ion incident,  $M_1$ , et  $\theta$  est l'angle entre le faisceau d'ions et la normale à la surface de l'échantillon.  $N$  représente la concentration atomique (at./cm<sup>3</sup>) du matériau implanté.  $E_B$  est l'énergie de liaison de la surface,  $S_n(E)$  est la section efficace du ralentissement nucléaire associée à l'énergie  $E$  de l'ion incident.

Dans le cas d'un alliage, la pulvérisation n'est pas identique pour tous les atomes. On parle alors de pulvérisation préférentielle. On peut toutefois calculer un taux de pulvérisation moyen de l'alliage en faisant une somme pondérée des taux de pulvérisation des éléments pris séparément.

L'épaisseur pulvérisée peut être calculée par la formule :

$$e = Y \Phi v_{at} = Y \Phi / N$$

Où  $Y$  est le taux de pulvérisation,  $\Phi$  la dose (ions/cm<sup>2</sup>),  $v_{at}$  le volume atomique (cm<sup>3</sup>),  $N$  concentration atomique.

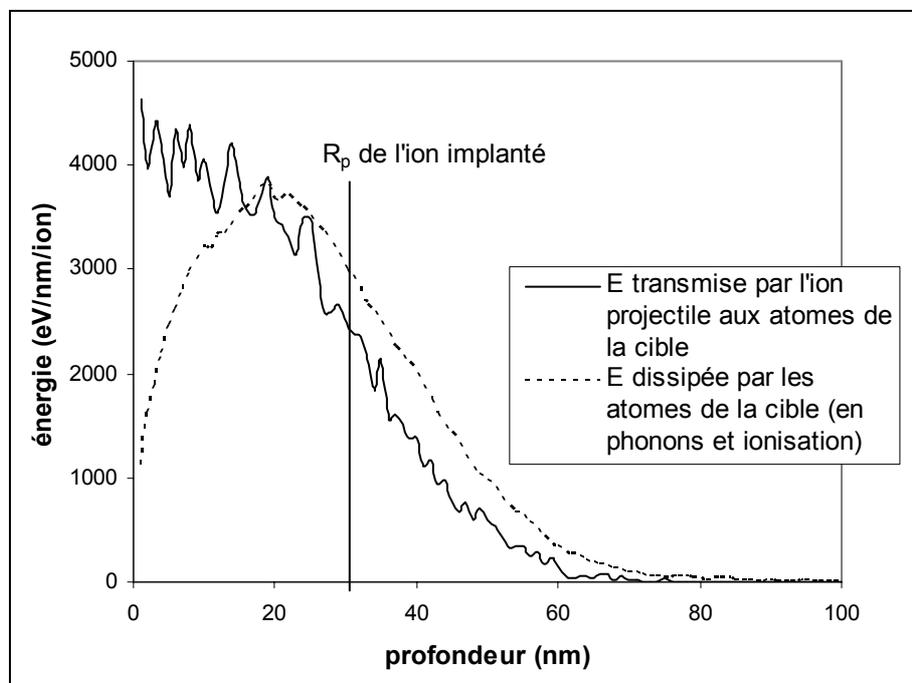
Un fort taux de pulvérisation ( $\gg 1$ ) implique qu'il existe une dose limite. Au-delà de cette dose limite, autant d'ions provenant du faisceau sont implantés que pulvérisés, le régime devient stable, le profil n'est plus gaussien mais présente un plateau à la concentration maximale lorsque l'épaisseur pulvérisée devient égale à  $R_p$ .

Il est donc impossible de réaliser par implantation ionique directe des alliages très concentrés. La concentration maximale d'ions implantés est approximativement égale à

l'inverse du taux de pulvérisation. Concrètement, les valeurs de concentration maximale, dans les conditions utilisées dans cette étude, sont comprises entre 8 et 30 %at..

#### ***1.1.1.2.5 Répartition de l'énergie dissipée.***

L'ion projectile transmet principalement son énergie aux atomes de la cible, le reste étant dissipé sous forme de phonons et d'ionisation. L'énergie absorbée par les atomes de la cible est finalement dissipée également sous forme de phonons et d'ionisation. Comme pour les défauts créés (cf. paragraphe I.1.1.2.3), l'énergie dissipée par les ions incidents n'est pas répartie en profondeur de la même manière que les ions implantés comme représenté sur la figure I.1.6.



**Figure I.1.6 :** Répartition en profondeur de l'énergie dissipée par l'ion projectile.

#### **I.1.1.3 Bilan.**

L'implantation ionique est une technique relativement récente basée sur des processus physiques bien connus. Toutefois, la réalité reste difficile à décrire du fait de la complexité engendrée par le nombre élevé de collisions dans le matériau, d'atomes déplacés, etc.... Les principaux éléments à retenir sont :

- le nombre élevé de collisions et de défauts créés dans le matériau, qui peut impliquer une ruine de la structure initiale si la vitesse de diffusion (et donc

l'annihilation) des défauts est plus faible que la vitesse de création des défauts.

- la pulvérisation, qui implique une modification du profil attendu de distribution en profondeur de l'élément implanté.
- la grande énergie transférée à l'échantillon, dont la majeure partie est dissipée sous forme de phonons.
- la modification de la stœchiométrie du matériau dans la zone irradiée.

## **I.1.2 Les aciers inoxydables.**

Les aciers inoxydables sont composés principalement de fer (~ 60 %m.) de chrome (> 12 %m.) et d'autres éléments d'alliages qui influent sur leur état structural. La teneur en carbone est inférieure à 2 %m. pour les aciers et 1%<sub>m</sub>. pour les aciers inoxydables pour éviter la précipitation de carbures aux joints de grains.

### **I.1.2.1 Quatre classes d'aciers inoxydables.**

Il existe quatre classes d'aciers inoxydables (de structures cristallographiques différentes), dont l'emploi dépend des propriétés recherchées.

► Les aciers martensitiques (12 - 19 %<sub>m</sub>.Cr ; 0,1 - 1,0 %<sub>m</sub>.C) possèdent une structure martensitique (quadratique, notée  $\alpha'$ ) obtenue après trempe de la phase austénitique. Cette transformation homogène se produit avec une augmentation de volume, responsable de fortes contraintes de compression et qui tend à stabiliser de l'austénite résiduelle. Ces aciers sont utilisés pour leur résistance mécanique élevée (après un traitement de revenu à 200 - 300 °C). Ils sont utilisés comme matériaux de construction, outillage à main, coutellerie...

► Les aciers ferritiques (12 - 20 %<sub>m</sub>.Cr ; %<sub>m</sub>.C < 0,08) possèdent une structure cubique centrée (notée  $\alpha$ ) et sont caractérisés par l'absence de transformation structurale, ils sont à l'état d'équilibre. Ces aciers ont une très bonne résistance à la corrosion mais des caractéristiques mécaniques faibles. Ils sont ainsi facilement mis en forme par emboutissage. Ils sont utilisés dans le domaine des ustensiles ménagers (cuillères, éviers...), dans le domaine alimentaire et en milieu très agressif (eau de mer).

► Dans les aciers austénitiques (17 < %<sub>m</sub>.Cr ; 8 < %<sub>m</sub>.Ni), la forte proportion de nickel donne à ces aciers une structure cubique à faces centrées, notée  $\gamma$ . Cette structure est thermodynamiquement instable à température ambiante. Elle est obtenue grâce à des trempes

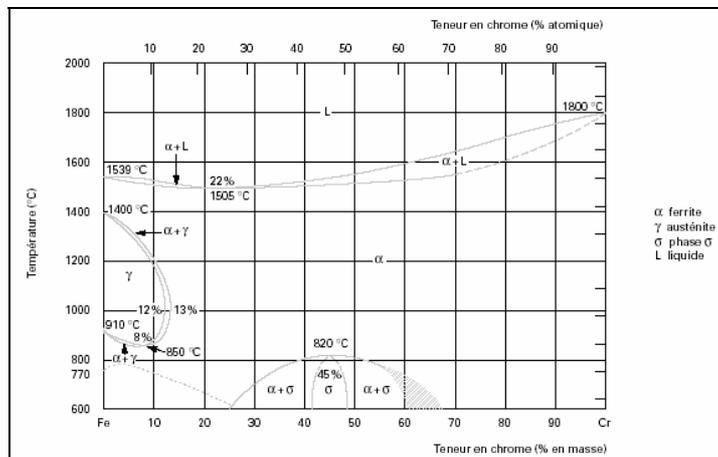
depuis 1000 ou 1150 °C. Les aciers austénitiques associent une bonne résistance à la corrosion à une résistance mécanique élevée. Même si leur teneur en carbone est relativement faible, ces aciers sont très sensibles à la corrosion inter-granulaire due à la précipitation de carbures. Ils sont utilisés dans les domaines de l'agro-alimentaire, du nucléaire, du bâtiment, des transports, de l'industrie chimique, de l'électroménager, etc....

► Les aciers austéno-ferritiques sont des mélanges biphasés ferrite et austénite. Ces aciers sont communément appelés aciers « duplex ». Les aciers duplex sont obtenus par trempe depuis une structure mixte austénite-ferrite. Alliant les bonnes propriétés de résistance à la corrosion des aciers ferritiques et les hautes résistances mécaniques des aciers austénitiques, ces aciers sont utilisés dans des conditions relativement agressives : industries chimique, pétrolière et maritime.

### I.1.2.2 Composition et structure des aciers.

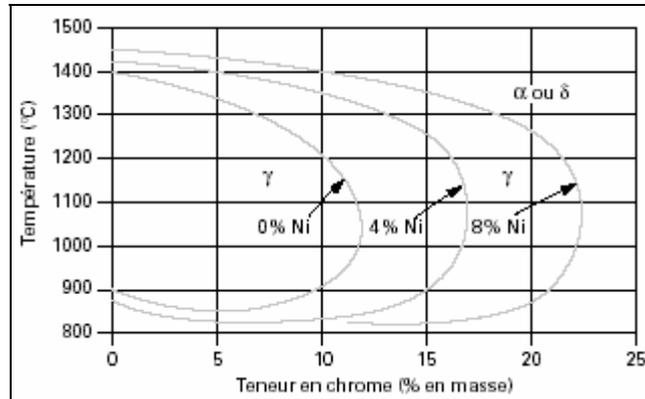
Les aciers sont composés de plusieurs éléments dont chacun joue un rôle sur leur structure et leurs propriétés. Etant donné le nombre important d'éléments qui interviennent dans la composition des aciers, il n'est pas possible d'établir de diagramme de phases. Toutefois, il est utile de connaître les diagrammes de phases binaires entre le fer et les autres éléments.

Certains éléments, comme le chrome, tendent à favoriser la cristallisation en phase  $\alpha$ , ils sont dits « alphagènes ». Comme le montre le diagramme fer - chrome (figure I.1.7) sur lequel le domaine  $\alpha$  est très étendu. Le domaine  $\gamma$  est donc réduit à une zone fermée appelée « boucle  $\gamma$  ».



**Figure I.1.7 :** Diagramme de phases fer - chrome.  
[Tech. Ing. M4540]

A l'inverse, d'autres éléments, comme le nickel, agrandissent la boucle  $\gamma$  (figure I.1.8), ils sont dits « gammagènes ».



**Figure I.1.8 :** Coupes de diagramme de phases ternaire fer - chrome - nickel.  
[Tech. Ing. M4540]

Les éléments additionnels sont donc divisés en deux familles : les éléments alphagènes (silicium, aluminium, chrome, molybdène, tungstène, titane, niobium) et les éléments gammagènes (nickel, manganèse, azote, carbone, cuivre, cobalt). Certains éléments ont des effets plus importants que d'autres, notamment l'azote et le carbone dont l'effet gammagène est environ trente fois plus puissant que celui du nickel.

Les différents types d'acier inoxydables sont donc obtenus à partir des différentes zones de ces diagrammes. Les aciers ferritiques sont obtenus par refroidissement. Les aciers austénitiques sont obtenus par trempe à partir d'une composition située dans la boucle  $\gamma$ , la phase austénitique résultante étant thermodynamiquement métastable. Les aciers martensitiques sont obtenus de la même manière que les aciers austénitiques, à la différence que dans ce cas l'austénite obtenue est très instable à cause de la présence de carbone et se transforme en martensite. Les aciers austéno-ferritiques sont obtenus à partir d'une composition située sur la limite de la boucle  $\gamma$ .

### I.1.3 L'implantation ionique dans les aciers austénitiques.

Les études rapportées dans la littérature sur l'implantation d'ions dans les aciers sont très nombreuses. La majeure partie de ces études concerne la nitruration des aciers austénitiques, qui est un procédé très courant, en constante évolution et qui permet d'introduire de l'azote en couche superficielle et d'améliorer dans certaines conditions des propriétés d'usage de l'acier comme la résistance aux frottements et à la corrosion. [Nosei

**2004]**. Le procédé généralement utilisé pour la nitruration des aciers est l'implantation ionique par immersion plasma ou PIII (Plasma Immersion Ion Implantation). Peu de travaux sont consacrés à l'implantation d'ions métalliques dans les aciers austénitiques.

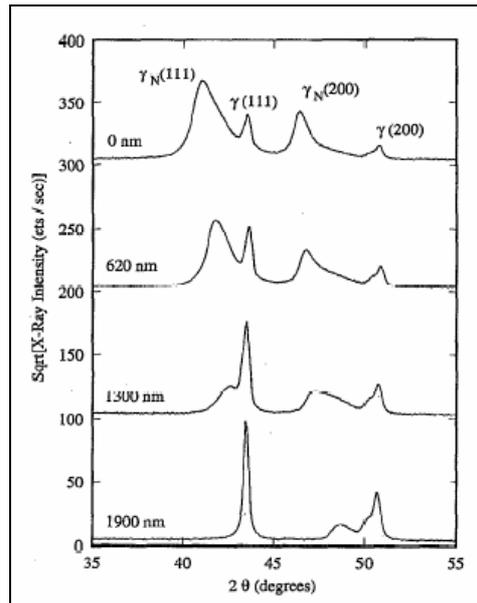
Les études se sont attachées à décrire et à comprendre les modifications chimiques, structurales et topographiques induites en fonction des paramètres expérimentaux (température, dose, énergie, procédé, flux) et à corrélérer ces modifications avec les propriétés des aciers austénitiques. Beaucoup de questions restent encore ouvertes et en particulier l'identification des phases formées.

Les modifications structurales observées dans les aciers austénitiques par implantation d'ions dépendent de l'élément implanté, de la dose implantée, du courant d'implantation, de la température de l'échantillon, de l'énergie d'implantation et de la méthode d'implantation (faisceau d'ions, PIII). Les modifications structurales observées sont, dans les aciers austénitiques, la formation d'une phase de structure proche de la structure de départ (austénite) appelée ici austénite expansée, la formation de nouvelles phases et la destruction de la structure, ou « amorphisation ».

Les couches formées ont en général des morphologies très complexes avec la coexistence de plusieurs couches non homogènes superposées et/ou de plusieurs phases [Collins 1995 ; Li 1995 ; Li 1996 ; Pelletier 2002] et présentent des taux de contraintes très importants [Wang 2004 ; Marques 2005 ; Pranevicius 2004].

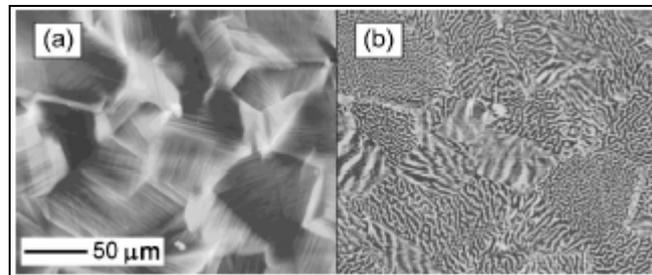
### **I.1.3.1 Formation d'austénite expansée.**

L'implantation en particulier d'azote peut conduire selon les conditions à la formation d'une structure présentant les caractéristiques suivantes : des raies de diffraction plus larges et situées à des valeurs angulaires inférieures à celles des raies du substrat. [Sun 1999 ; Ozturk 1995], figure I.1.9. De plus, les positions des pics de diffraction ne correspondent pas à celles d'une structure cubique faces centrées idéale. En effet, certains plans, comme le plan {100}, présentent une distance interplanaire anormale [Fewell 2000] avec un décalage plus important des raies (200) par rapport aux raies (111) et (220) [Collins 1995 ; Xu 2003].



**Figure I.1.9 :** *Diffraction  $\theta/2\theta$  d'un échantillon d'acier 304L implanté en azote par immersion plasma puis abrasé par des ions Ar à 1 keV.*  
[Ozturk 1995]

De plus, cette phase possède des propriétés ferromagnétiques [Fewell 2000], figure I.1.10.



**Figure I.1.10 :** *Image par microscopie à force atomique (a) et magnétique (b) d'un échantillon d'acier 316L implanté en azote par immersion plasma.*  
[Fewell 2000]

Cette phase est observée lors de nitruration par plasma d'un acier 1Cr18Ni9Ti à une température comprise entre 330 et 380 °C et peut contenir - jusqu'à 32 %at. d'azote selon Lei and Zhu [Lei 2005], - jusqu'à 25 %at. pour une expansion de la distance interplanaire de 9,4 % pour une série d'aciers austénitiques nitrurés par plasma à 400 °C selon Williamson et al. [Williamson 1998], - jusqu'à 20 %at. pour une expansion de 12 % pour un acier 316L nitruré par implantations multiples à 300 °C à 180, 100, 50 et 20 keV [Guemmaz 1998].

Jiraskova et al. [Jiraskova 2002] indiquent qu'une transformation d'un état paramagnétique à un état ferromagnétique se produit pour la phase  $\gamma_N$  contenant 26 %at. d'azote avec une expansion de 10 %.

Blawert et al. [Blawert 2001] observent également la formation d'austénite expansée dans le cas d'implantation de carbone à 400 °C comme dans le cas de l'azote dans les mêmes conditions. La sursaturation observée est plus grande pour l'azote que pour le carbone. (25 %at. pour N contre 5,6 %at. pour C). Mottu et al. [Mottu 2002] indiquent la présence d'austénite expansée dans des aciers 316LVM pour des implantations de Mo à 49 KeV à température ambiante jusqu'à des doses de  $8.10^{15}$  ions/cm<sup>2</sup>.

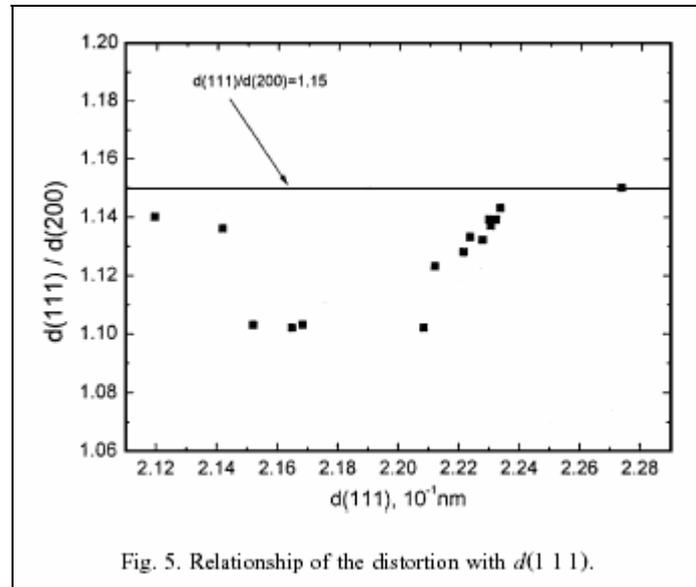
Cette phase est appelée selon les auteurs phase S [Menthe 1995 ; Feugeas 2002], phase m [Marchev 1999] ou austénite expansée ( $\gamma_N$ ) [Fewell 2000].

Selon les auteurs, sa structure est identifiée comme une structure différente de la structure de départ avec :

- une **structure tétragonale centrée** (bct) [Angelini 1998], et avec un fort effet de texture dans la couche implantée [Marchev 1999].
- une **structure cubique à faces centrées** avec une légère **distorsion triclinique** [Fewell 2000] qui conférerait à cette phase des propriétés magnétiques contrairement aux aciers austénitiques qui sont paramagnétiques.
- une **structure cubique simple** avec un **site octaédrique interstitiel** sur les quatre existants occupé par un atome d'azote. Cette phase observée en MET (Microscopie Electronique à Transmission) lors d'une nitruration à 400 °C présente de nombreux domaines d'antiphase et fautes d'empilement. Elle possède un paramètre de maille de 3,78 Å avec 5,2 % d'expansion par rapport à la structure initiale et présente des raies correspondantes aux raies interdites dans la structure austénitique. Ces raies sont trop faibles pour être observées par diffraction des rayons X [Jiang 2000]

Xu et al. [Xu 2003] proposent pour expliquer la distorsion  $d_{111}/d_{200}$  non linéaire en fonction de  $d_{111}$  (figure I.1.11) une **occupation préférentielle** de certains sites octaédriques qui induit une distorsion de la maille. Cette distorsion diminue quand le taux d'occupation augmente. Xiaolei et al. [Xiaolei 2005], bien que n'observant par diffraction des rayons X que la signature d'une structure austénitique expansée dans le cas de la nitruration d'un acier 304, observent par diffraction des électrons associée au MET des spots de diffraction

diffus correspondant à une sur-structure identique à celle observée sur la phase  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N lors de nitruration par plasma de fer pur et résultant de l'arrangement des atomes d'azote dans les lacunes octaédriques de la structure cubique  $\gamma_N$  (expansion 9,5 %) contenant au delà de 20 %at. d'azote.



**Figure I.1.11 :** Relation entre  $d_{111}/d_{200}$  et  $d_{111}$  dans le cas d'un acier 304 traité par nitruration plasma. [Xu 2003]

- une **structure cubique à faces centrées avec une phase mixte contenant des grains (111) et des grains (100)**. Ozturk et al. [Ozturk 1995] ont étudié la distribution en profondeur des phases et leur composition par diffraction des rayons X et spectroscopie Mössbauer couplés avec une abrasion ionique à l'argon sur un échantillon d'acier 304 nitruré à 400 °C à 0,7 keV et 2,5 mA/cm<sup>2</sup>. En fonction du temps d'abrasion, le spectre de diffraction de l'échantillon évolue montrant la formation d'une phase  $\gamma_N$  avec une raie  $\gamma(200)$  présentant un décalage vers les faibles angles plus important que la raie  $\gamma(111)$  suggérant ainsi une pénétration de N plus profonde et en quantité plus importante des grains orientés (200) par rapport aux grains orientés (111). La concentration d'azote en surface est estimée en moyenne à 27 %at. Ozturk et al. attribuent le décalage des raies de diffraction d'une part à l'incorporation d'azote (0,00861 Å/%at. N) dans la maille et d'autre part à la présence d'une contrainte résiduelle (évaluée à 10 GPa, valeur non raisonnable selon les auteurs). Cette phase austénitique

expansée présente à la fois des propriétés magnétiques (zone de large expansion) et des propriétés paramagnétiques (zone de faible expansion).

- Mottu et al. [**Mottu 2004**] proposent d'attribuer le dédoublement des raies de l'austénite pour des échantillons implantés en Mo à 49 keV à l'apparition dans la couche implantée de **deux types de cristallites d'austénite**.

La présence de fautes d'empilement et macles et l'existence de contraintes résiduelles sont proposées par de nombreux auteurs [**Blawert 2001 ; Sun 1999 ; Pelletier 2002 ; Rivière 2002 ; Xu 2003**].

Sun et al. [**Sun 1999**] après un examen très détaillé des raies de diffraction X d'échantillons d'acier après nitruration proposent pour expliquer la position des raies de diffraction la présence de fautes d'empilement (taux de 0,1) et l'existence de contraintes résiduelles de compression (900 MPa) couplées avec l'anisotropie du module de Young pour les matériaux cubique à faces centrées [**Sienz 2002**].

Rivière et al. [**Rivière 2002**] proposent la formation d'une austénite expansée avec un taux de fautes d'empilement et macles de 0,246.

Blawert et al. [**Blawert 2001**] montrent que l'introduction d'azote entraîne la formation d'un nombre plus important de fautes d'empilement (taux de fautes d'empilement de 0,167) que lors de l'introduction de carbone (0,042) pour des implantations dans les mêmes conditions de carbone et d'azote à 400 °C (austénite non implantée, taux de fautes d'empilement de 0,020).

A signaler que Mottu et al. [**Mottu 2002**] ont montré que dans certains cas, les échantillons non implantés présentent une déformation de surface importante avec plus de fautes d'empilement (0,049) que les échantillons après implantation de molybdène à 49 keV à  $T_{amb}$  jusqu'à des doses de  $4 \cdot 10^{15}$  ions/cm<sup>2</sup> (0,020). Ceci est expliqué par la pulvérisation lors de l'implantation ionique de la couche de surface déformée par le polissage mécanique.

Abrasonis et al. [**Abrasonis 2005**] ont comparé la nitruration à 1,2 keV et 0,5 mA/cm<sup>2</sup> à 400 °C de monocristaux d'acier 316 d'orientation [001], [011], [013] et d'un polycristal 316. L'étude par NRA (Nuclear Reaction Analysis) montre que la profondeur de pénétration de l'azote est plus importante dans le matériau polycristallin. Ceci est dû d'une part à la présence de joints de grains et d'autre part au fait que la profondeur de pénétration de l'azote dépend pour les monocristaux de l'orientation avec une pénétration plus faible pour l'orientation [011].

Table 1 Lattice spacing changes of the polycrystalline ASS samples nitrated during 30 and 60 min		
hkl	$\frac{\Delta d_{hkl}}{d_{hkl}} = \frac{d_{hkl}^{60} - d_{hkl}^{30}}{d_{hkl}^{30}}$ (%)	
	30 min	60 min
111	5.5	7.0
200	7.7	8.6
220	5.9	6.7
311	5.7	6.8
222		6.9

**Figure I.1.12 :** Expansion des distances interréticulaires d'un acier 316L traité par nitruration plasma. [Abrasonis 2005]

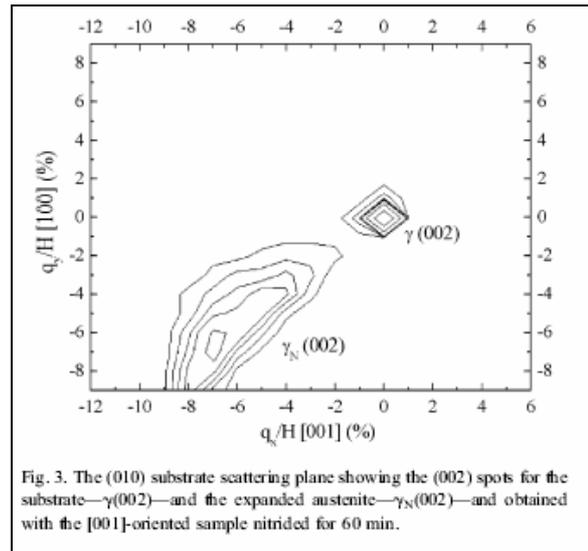


Fig. 3. The (010) substrate scattering plane showing the (002) spots for the substrate— $\gamma(002)$ —and the expanded austenite— $\gamma_N(002)$ —and obtained with the [001]-oriented sample nitrated for 60 min.

**Figure I.1.13 :** Expansion du plan (002) d'un acier 316L monocristallin orienté [001] traité par nitruration plasma. [Abrasonis 2005]

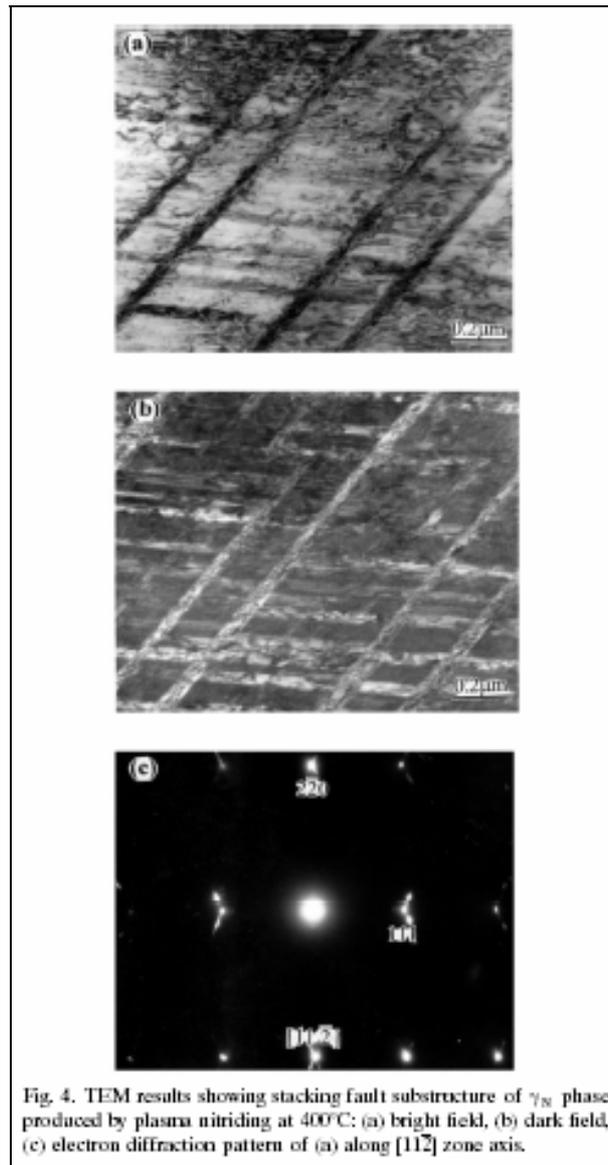
Comme généralement observé, dans le polycristal les plans  $\{100\}$  présentent une expansion plus large que les autres (cf. figure I.1.12). Pour le monocristal orienté [001], la variation de distance interplanaire  $d_{002}$  est plus importante que la variation de distance  $d_{022}$  pour le monocristal orienté [011]. On observe également une réorientation des plans (rotation  $< 5^\circ$ ) (cf. figure I.1.13) dans de petits volumes due à une fragmentation et qui permet la relaxation des contraintes compressives induites. Les auteurs proposent que les contraintes résiduelles soient responsables de la déviation de comportement par rapport au cristal parfait. Ces contraintes peuvent aller jusqu'à 2 GPa.

Dans le cas d'échantillons d'acier 316 nitrurés à 1 keV, 0,2 mA/cm<sup>2</sup> et où seule une phase expansée est formée, Grigull et Parascandola [Grigull 2000] déterminent par micro-diffraction X et la méthode des  $\sin^2\psi$ , l'expansion de paramètre de maille libre de contrainte et la déformation due aux contraintes élastiques engendrées par l'implantation ionique. Ils démontrent que l'expansion est plus importante dans la direction perpendiculaire à la surface et dépend du pourcentage d'azote incorporé. La contrainte résiduelle obtenue pour une incorporation de 23 %at. d'azote correspond à 2,5 GPa. Ceci est une démonstration du durcissement de l'acier dû au procédé de nitruration.

Mändl et Rauschenbach [Mändl 2000a] grâce à une étude par diffraction des rayons X proposent d'expliquer les positions des raies de la phase  $\gamma_N$  par une anisotropie du module de Young pour les métaux cubiques à faces centrées et l'existence de contraintes évaluées à 2 à 3 GPa.

SiENZ et al. [SiENZ 2002] ont mesuré les contraintes par la méthode de courbure du substrat (formule de Stoney) associées à la formation d'austénite expansée à 12 % pendant la nitruration d'un échantillon X5CrNi18-10. Un niveau de contrainte très important est observé allant jusqu'à -1,5 GPa.

Le niveau de contrainte très important entraîne, au delà de la limite élastique, une déformation plastique qui permet de relaxer les contraintes et se traduit par un nombre très important de défauts.



**Figure I.1.14 :** Images MET montrant les fautes d'empilement d'une structure  $\gamma_N$  produite par nitruration plasma d'un acier 304.

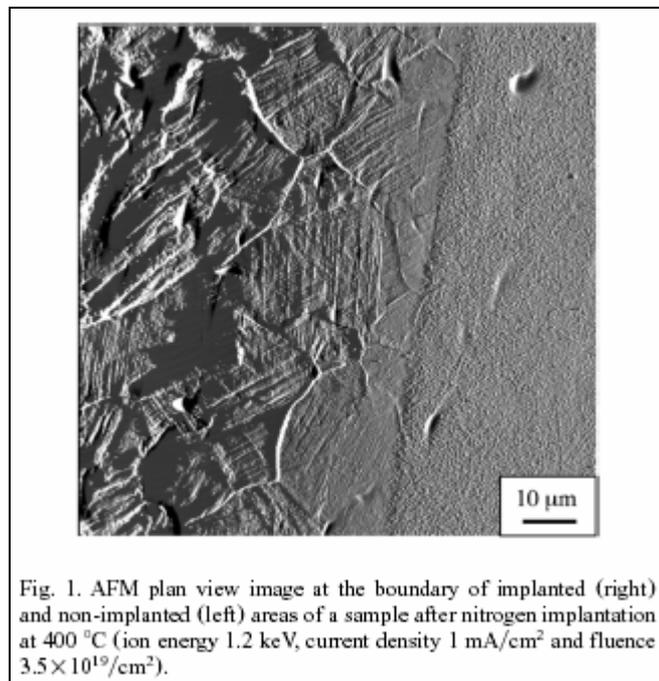
[Xu 2000]

Les études par MET, MEB (Microscopie Electronique à Balayage) permettent de visualiser dans les couches implantées, une densité très importante de dislocations et fautes d'empilement [Fewell 2000 ; Lei 2005 ; Xu 2003], une densité importante de bandes de glissement, figure I.1.14 [Xu 2000], et de nombreuses lignes de glissement [Xiaolei 2005].

Mitchell et al. [Mitchell 2003] ont montré grâce à des analyses par MET que la limite entre l'austénite expansée (avec de nombreux défauts linéaires et ponctuels) et le substrat (faible densité de défauts linéaires) est clairement visible grâce à une différence de densité de défauts.

Sur la surface, selon les auteurs sont observés :

- **des boursoufflures** indiquant une contrainte de compression importante et une expansion de volume pendant la transformation [Mitchell 2003].
- **des joints de grains et macles** avec également des **bandes de glissement** apparentes [Mitchell 2003 ; Pedraza 2003]. Rivière et al. [Rivière 2002] ont étudié par AFM des échantillons d'acier 304 après nitruration à 400 °C, 1,2 keV et entre 0,5 et 1,0 mA/cm<sup>2</sup> pendant 1 h et observent une modification importante de la morphologie de surface avec les joints de grains très visibles et l'introduction de nombreux plans de glissements (figure I.1.15).



**Figure I.1.15:** Image AFM d'un acier 304 traité par nitruration plasma.  
[Rivière 2002]

- une augmentation de la **rugosité de la surface** avec **l'existence de trous** [Pedraza 2003]. Pedraza et al. montrent que la nitruration à 1,2 keV, 1 mA/cm<sup>2</sup> à 400 °C d'un acier 304L induit sur la surface une pulvérisation importante et une augmentation de la rugosité. Cependant ces effets ne sont pas homogènes mais plutôt anisotropes. Les analyses EDX (Energy Dispersive X-ray analysis) révèlent que les grains d'apparence plus lisses contiennent moins d'azote. Les déformations plastiques induites traduisent un niveau de contraintes internes très important qui se manifeste par l'existence de bandes de glissement. L'existence de cavités ouvertes (trous) est interprétée par la formation de bulles qui forment des cratères à la surface du matériau.

Les conditions d'apparition de la phase expansée dépendent également de la composition chimique des aciers austénitiques : Williamson et al. [Williamson 1998] ont étudié la nitruration à basse énergie et haut flux d'une collection d'alliages et ont montré que pour les alliages riche en fer, deux raies de diffraction supplémentaires sont observées à coté des raies de diffraction de la structure initiale, indiquant la formation d'une solution solide austénitique très expansée ( $\gamma_{Ni}$ ) et d'une solution solide moins expansée ( $\gamma_{N2}$ ). Par contre pour les alliages riches en nickel, un seul pic peu décalé et de faible intensité est observé à coté des raies de diffraction de la structure initiale. Ceci indique la formation en plus faible quantité d'une structure austénitique moins expansée due à la faible solubilité de l'azote dans le nickel.

De même, le comportement de deux aciers austénitiques différents par la concentration atomique de molybdène (0 et 2 %) a été exploré par Mändl et al. [Mändl 2000b]. Un comportement différent des deux aciers est observé.

Cependant, Mändl et Rauschenbach [Mändl 2004] ont étudié le comportement lors de nitruration d'une collection d'aciers austénitiques et montrent que les phases formées et leur stabilisation ne dépendent pas de la composition de l'acier (Cr, Ni) mais dépendent de la température de traitement.

### **I.1.3.2 Formation d'autres phases.**

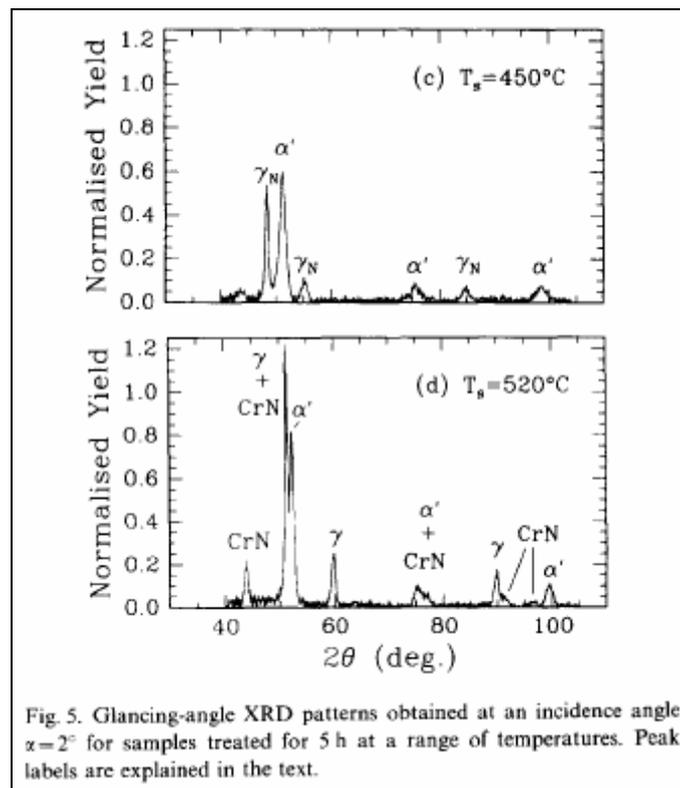
La formation d'austénite expansée constitue en général la première phase formée lors de l'introduction d'azote ou d'autres éléments. D'autres phases sont également observées.

**La formation de phase  $\alpha$  de structure cubique centrée** appelée selon les auteurs ferrite ou martensite [Xie 2000] est relevée dans le cas de :

## 1. la nitruration.

La formation de cette phase qui apparaît lors de la nitruration d'aciers dans certaines conditions (température généralement supérieure ou égale à 400 °C) est en général conjointe avec la formation de nitrures de chrome, CrN (figure I.1.16), due à la mobilité du chrome à cette température qui forme alors une liaison chimique avec l'azote [Mändl 2004 ; Xiaolei 2005 ; Collins 1995 ; Blawert 2001].

Pour une température de 450 °C et un temps de nitruration de 3 heures, Collins et al. [Collins 1995] observent une transformation de l'austénite expansée en ferrite dont la germination se fait sous forme de nano-cristaux. Cette transformation s'accompagne d'une augmentation de la rugosité de la surface et de la précipitation de CrN. Mitchell et al. [Mitchell 2003] ont également montré grâce à des analyses par MET que la décomposition de l'austénite expansée produisait deux phases CrN +  $\alpha$  dont la nucléation se fait aux joints de grains et en surface. De même, pour un traitement PIII à 500 °C, Xu et al. [Xu 2000] observent des clusters avec une structure lamellaire ( $\alpha$  + CrN) dans une phase amorphe.



**Figure I.1.16 :** Mise en évidence de phase  $\alpha'$  et CrN apparues après nitruration plasma d'un acier 316L. [Collins 1995]

## **2. l'implantation d'espèces métalliques comme le molybdène [Mottu 2004 ; De Buchère 1996].**

L'implantation de molybdène à 49 keV dans un acier 316LVM pour des doses de  $8.10^{15}$  à  $3.10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup> par Mottu et al. [Mottu 2004] induit la formation d'une nouvelle phase cubique centrée.

## **3. l'implantation de gaz rares comme l'argon, le xénon, l'hélium.**

Padil et al. [Padil 2005] pour des implantations de  $5.10^{16}$  à  $5.10^{17}$  Ar/cm<sup>2</sup> à 30 keV dans un acier 316 observent à faibles doses la formation de martensite et à doses plus élevées une atténuation de ce signal de martensite.

Xie et al. [Xie 2000] observent lors de l'implantation de xénon à 100 keV à  $T_{amb}$  pour des doses allant jusqu'à  $1.10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup> la formation de la phase  $\alpha$  et étudient les relations d'orientations (de type Kurdjumov – Sachs plutôt que Nishiyama – Wasserman) entre la phase  $\alpha$  et l'austénite.

L'apparition de ferrite est également observée lors de l'implantation d'un acier 304 par  $8.10^{17}$  He/cm<sup>2</sup> à 40 keV et à 200 °C, où sont observées des bulles d'hélium de diamètre de 2 à 4  $\mu$ m [Hayashi 1982].

L'implantation de xénon à 49 keV pour des doses de  $2.10^{15}$  à  $3.10^{16}$  d'un acier 316LVM par Mottu et al. [Mottu 2004] induit l'expansion de la structure austénitique, la formation d'une nouvelle phase cubique centrée et enfin l'amorphisation de la structure.

Sakamoto et al. [Sakamoto 1990] ont étudié l'implantation d'ions de gaz rares (Ar, Xe, Kr) dans une gamme d'énergie allant de 50 à 400 keV dans des feuilles d'acier de type 304 ( $10^{16}$  -  $10^{17}$  ion/cm<sup>2</sup>). Grâce à des analyses RBS (Rutherford Backscattering Spectrometry), et diffraction des rayons X en incidence rasante, ils mettent en évidence la formation de ces bulles de gaz rares. La quantité de phase  $\alpha$  formée dépend de la gamme d'énergie des ions et de la formation de ces bulles qui génèrent des contraintes importantes dans l'acier. Cette transformation de phase est plus effective pour le xénon que pour le krypton et l'argon. La densité de défauts observés augmente avec la dose et la transformation de l'austénite augmente également avec la dose et est totale pour une dose de  $1.10^{17}$  Xe/cm<sup>2</sup>.

## **4. l'implantation d'éléments tels que le phosphore, le carbone.**

L'implantation de phosphore à 175 keV dans un acier 304 à  $T_{amb}$  conduit selon des études MET [Cooney 1989] pour une dose de  $2,4.10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup> à l'apparition de nombreuses fautes d'empilement et de boucles de dislocations. A partir de  $1.10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup>, une nouvelle

phase de structure cubique centrée apparait avec une orientation préférentielle des grains par rapport à la phase cubique à faces centrées.

L'implantation de carbone à 400 °C [Blawert 2001] entraîne la formation de phase  $\alpha$  et de carbures de type FeC, Fe<sub>2</sub>C et Fe<sub>3</sub>C.

### 5. l'implantation de terre rare (Eu).

L'implantation d'euporium à 400 keV dans l'acier austénitique conduit à la formation d'une phase ferromagnétique martensitique comme montrée en DCEMS (Depth selective Conversion Electron Mössbauer Spectroscopy) [Walter 1996]. De plus, le profil de répartition de la martensite suit celui de l'euporium implanté déterminé par RBS, sauf pour la dose la plus importante de  $1,2 \cdot 10^{17}$  Eu/cm<sup>2</sup> [Stahl 2003]. A la surface (15 nm) la phase formée possède une structure très différente avec des effets de diffusion et ségrégation de chrome et de nickel.

### 6. l'implantation de Au.

Wang et al. [Wang 2003] ont étudié l'implantation d'Or à 3 MeV sur un acier de type austénitique avec des doses de  $1 \cdot 10^{16}$  et  $3 \cdot 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup>. A la température de l'azote liquide, ils observent par diffraction des rayons X et MET que l'implantation induit la formation de martensite ferromagnétique. Une analyse comparative des intensités des signaux de l'austénite et de la martensite pour différents angles d'incidence leurs permet d'en déduire le profil de répartition de ces deux phases. Alors que le profil de concentration de l'or est centré sur 150 nm avec une concentration maximale de 2 %at., le profil de présence de la martensite est maximum en surface (jusqu'à 80 %). Les contraintes résiduelles ont été mesurées par la méthode des  $\sin^2\psi$ . Avant implantation, les contraintes sont mesurées à 200 MPa et après implantation les contraintes de compression sont évaluées à 500 et 800 MPa pour  $1 \cdot 10^{16}$  et  $3 \cdot 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup>.

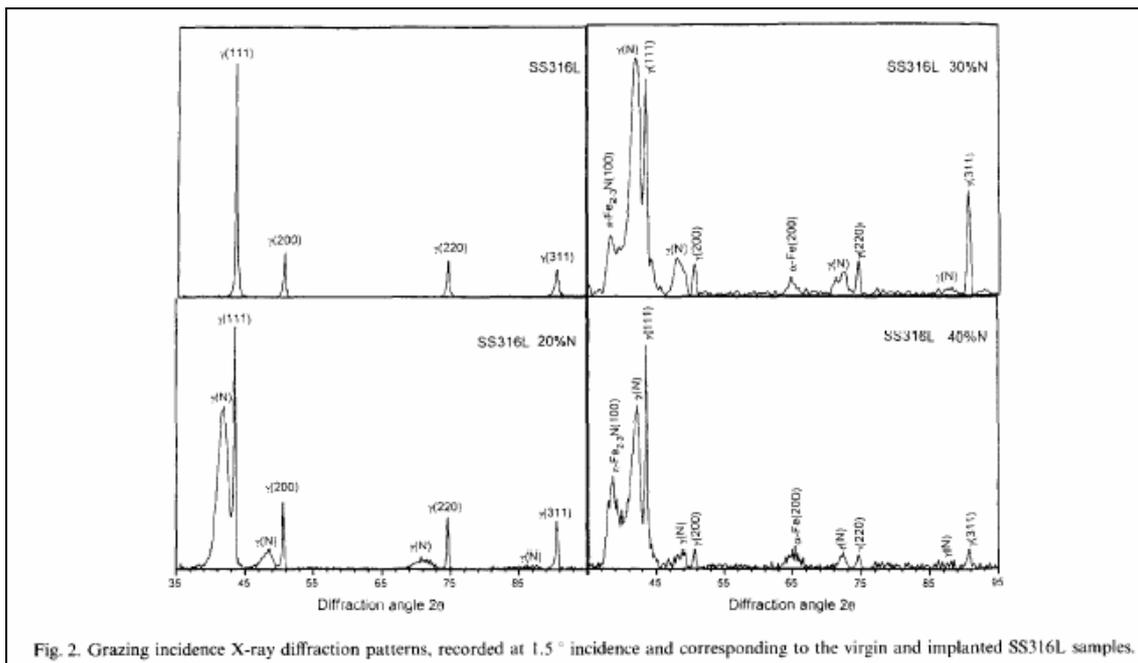
La formation d'autres structures est également rapportée : Guemmaz et al. [Guemmaz 1998] observent des nitrures de fer de structure hexagonale ( $\epsilon$ -Fe<sub>2-3</sub>N) pour une concentration en azote supérieure à 20 %, figure I.1.17.

Li et al. [Li 1995 ; Li 1996] observent pour des températures supérieures à 520 °C, la formation de nitrures mixtes de chrome et de fer.

Pedraza et al. [Pedraza 2003] indiquent grâce à des études par SAD (Selected Area Diffraction) la formation de Cr<sub>2</sub>N et Fe<sub>2</sub>N.

Feugeas et al. [Feugeas 2002] ont étudié in situ la nitruration d'acier austénitique 304, et relèvent la formation d'une structure de type S remplacée par un composé de type  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N, et la formation de CrN.

Lei et Xu [Lei 1999], lors de la nitruration par plasma d'un acier 304 à 220 °C, observent la formation d'une phase  $\gamma_N$  et d'une phase ordonnée  $\gamma'$  pour une concentration en azote de 20 %at.. Pour des conditions opératoires permettant une concentration en azote plus importante (30 %at.), une phase de type hexagonale compacte est observée à l'intérieur de la phase  $\gamma_N$ . Cette phase est identifiée comme étant une phase de type martensitique  $\varepsilon'_N$  qui se forme via un procédé de déplacements de plans dus aux contraintes très importantes créées par le gradient de concentration en azote. La nitruration à 380 °C entraîne la formation uniquement d'austénite expansée avec la présence de nombreuses dislocations et fautes d'empilement. La nitruration à 480 °C entraîne la formation d'une structure de type  $\gamma_N$  moins expansée, de martensite et de CrN.



**Figure I.1.17 :** Observation par diffraction des rayons X en incidence rasante des nitrures formés lors de l'implantation d'azote par faisceau d'ion d'acier 316L.

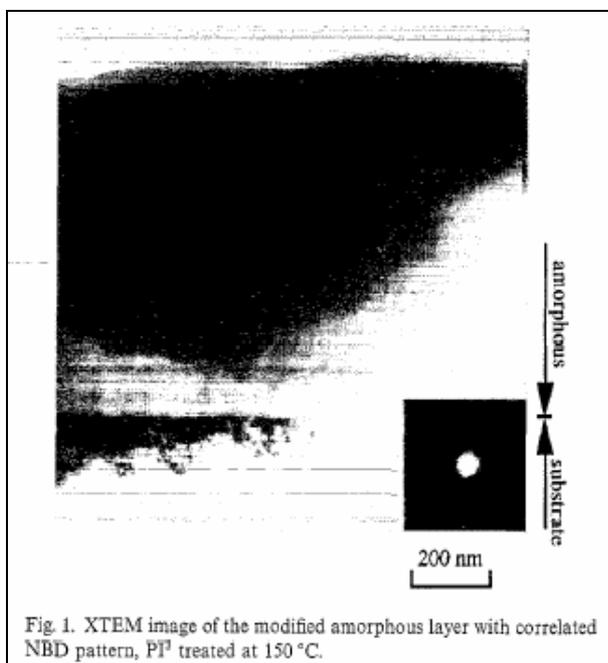
[Guemaz 1998]

### I.1.3.3 Amorphisation de la structure.

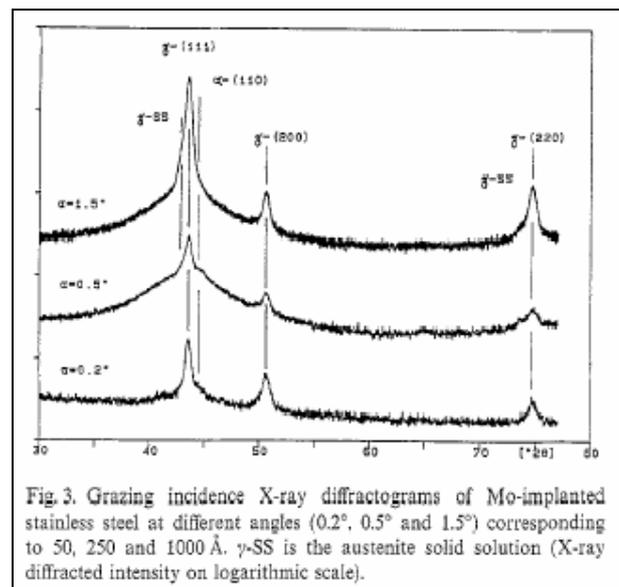
L'amorphisation, phénomène souvent observé dans le cas d'implantation dans des semi-conducteurs, apparaît beaucoup plus rarement dans les métaux. Cette amorphisation, caractérisée par la destruction de la périodicité à longue distance, est détectée par diffraction des rayons X par l'apparition d'une base très large pour les raies de diffraction pour des angles d'incidence faibles et par une diminution de l'intensité diffractée. Des investigations par microscopie électronique en transmission ont permis d'étudier de manière plus poussée l'amorphisation qui se manifeste alors par l'absence de diagramme de diffraction en nano-diffraction (NBD).

Murphy et al. [Murphy 2005], lors de l'implantation de C dans un acier austénitique à 75 keV et  $5.10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup>, observent par MET la présence de deux couches amorphes enserrant une couche d'austénite expansée.

L'implantation par PIII à fortes doses (2 à  $8.10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup>) d'azote à des températures comprises entre 150 et 520 °C dans un acier 316 conduit à l'amorphisation d'une partie de la structure s'étalant sur plusieurs µm et qui est observée par SAD et NBD (Nano-Beam Diffraction) combiné avec XTEM (Cross-sectionnal Transmission Electron Microscopy), figure I.1.18 [Li 1996].



**Figure I.1.18 :** Image MET et nano-diffractogramme associée de la couche amorphe d'un acier 316 formée par nitruration plasma à 150 °C. [Li 1996]



**Figure I.1.19 :** Diffractogramme en incidence rasante à plusieurs angles d'incidence d'un acier 316LVM implanté à  $5.10^{16}$  Mo/cm<sup>2</sup> à 150 keV. [De Buchère 1996]

L'implantation de P à 175 keV dans un acier 304 conduit selon des études MET, [Cooney 1989] à partir de  $1.10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup> à l'amorphisation de la structure cubique centrée jusqu'à sa destruction totale à  $3,5.10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup>. A partir de là, la précipitation d'une phase hexagonale Fe<sub>2</sub>P est observée.

Dans le cas d'une implantation de Mo ( $5.10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup> à 150 keV ou 2 à  $3.10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup> à 49 keV) ou d'une implantation combinée de molybdène ( $5.10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup> à 150 keV) et de carbone ( $5.10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup> à 25 keV) dans un acier 316L, l'apparition de base très large pour les raies de diffraction de la structure austénitique pour des angles d'incidence faibles correspondant à la disparition de l'ordre à longue distance dans la phase austénitique est attribuée à l'amorphisation de la structure [Mottu 2002 ; De Buchère 1996].

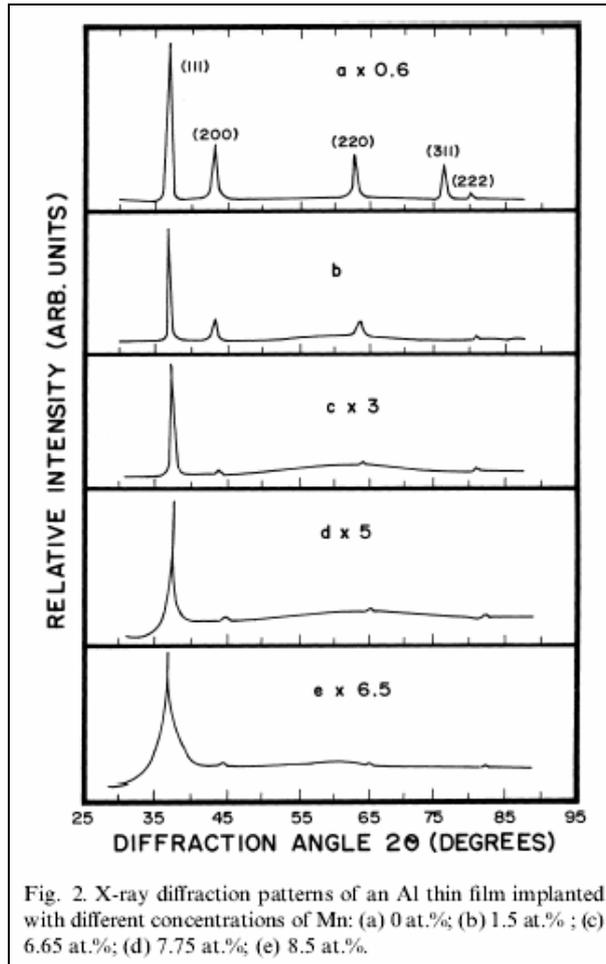
Les mécanismes d'amorphisation font l'objet de nombreuses études et propositions [Cerofolini 1987]. Quand l'énergie déposée est supérieure à une certaine quantité, le cristal a alors une énergie suffisante pour passer de l'état cristallin à l'état amorphe. La nature des dommages créés par un ion incident dépend de son numéro atomique et de sa masse mais également de son énergie. La dose ne joue que sur la quantité de dommages créés. Les régions concernées sont, en général, proches de R<sub>p</sub> et les zones avant R<sub>p</sub> sont, en général, amorphes [Cerofolini 1987]. L'amorphisation n'est pas seulement attribuée à des effets d'irradiation (puisque la zone amorphe peut avoir une épaisseur supérieure à celle concernée par l'irradiation) mais également à des effets structuraux et chimiques. Plusieurs facteurs sont évoqués pour expliquer la formation de cette couche amorphe.

La formation d'une phase amorphe peut se faire par réaction à l'état solide particulièrement lorsque la composition de la phase amorphe est proche d'un eutectique (en effet les différences de composition des phases se formant rendent la germination et la croissance de nouvelles phases cristallisées difficiles), lorsque la gamme de solubilité du composé qui doit se former est très étroite [Li 1995 ; Li 1996].

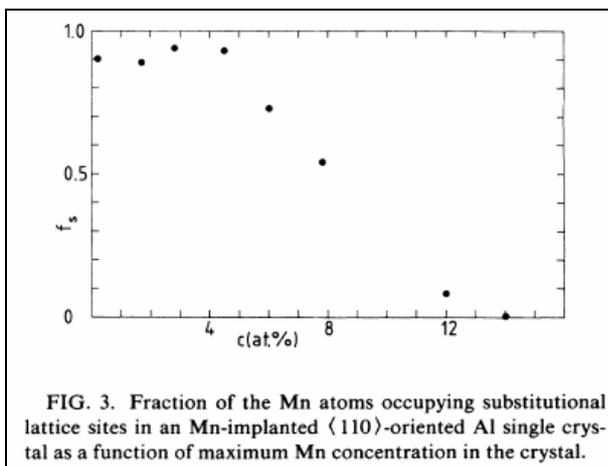
La formation d'une phase amorphe peut se faire via l'accumulation de contrainte due à l'incorporation forcée d'éléments étrangers dans la maille du matériau [Seidel 1988]. La saturation de l'austénite expansée par l'azote conduit à la destruction de sa structure [Li 1995 ; Li 1996]. Dans le cas des métalloïdes, si le rapport  $R$  des rayons de l'atome métalloïde sur l'atome métallique est compris entre 0,59 et 0,88, alors il n'y a pas d'incorporation possible et il y a amorphisation.

La formation d'une phase amorphe dans des films d'aluminium implanté en manganèse par des implantations multiples à 50, 100, 180 et 300 keV à T<sub>amb</sub> a été étudiée par RBS et diffraction des rayons X [Seidel 1988 ; Majid 1999]. Majid a comparé la formation

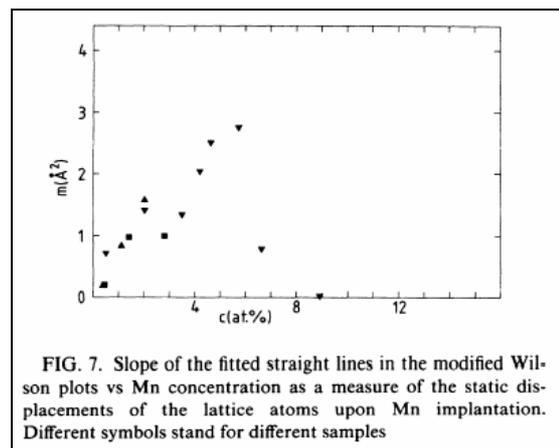
de cette phase amorphe à  $T_{NI}$  (température de l'azote liquide) et à  $T_{amb}$ . Les études menées par RBS ont permis de déterminer la concentration en manganèse et le taux de substitution dans la maille d'aluminium. La mesure relative des intensités des raies de diffraction  $I/I_0$  a permis de tracer la courbe de Wilson ( $\ln(I/I_0)$ ) en fonction de  $\sin^2(\theta)/\lambda^2$  dont la pente indique l'amplitude des déplacements atomiques statiques des atomes et l'ordonnée à l'origine indique la fraction amorphe. A  $T_{NI}$ , comme montré par diffraction des rayons X, les raies Al(111) présentent une intensité qui décroît et s'élargissent (figure I.1.20). Jusqu'à une concentration en manganèse de 5 % le taux d'atomes en substitution est de 95% (figure I.1.21). Compte tenu de la grande quantité d'énergie transférée au matériau, la solubilité à  $T_{NI}$  est bien au delà de celle d'équilibre 0,1 % à  $T_{amb}$ . Le nombre d'atomes en substitution introduit des distorsions considérables de la maille et les études RBS montrent que les atomes de manganèse implantés entraînent la formation d'un nombre croissant de défauts via les collisions atomiques. Jusqu'à une concentration de 1,5 %at., la pente de la courbe de Wilson est peu modifiée (figure I.1.22) et indique l'absence de déplacements atomiques. Lorsque la concentration augmente jusqu'à 4,75 %at., la matrice hôte devient de plus en plus perturbée. La pente de la courbe de Wilson augmente (valeur maximale du déplacement atomique = 0,13 Å) et indique une accumulation des déplacements. Une mesure de contrainte par rayons X a été effectué jusqu'à 4 %at. et montre une accumulation des contraintes de compression (figure I.1.23). A une concentration supérieure à 5 %, il y a diminution du taux de substitution, figure I.1.21. A partir de cette concentration, l'amorphisation commence, (figure I.1.24) pour devenir complète à 14 %. Un paramètre décisif de l'amorphisation est la différence de rayon entre les atomes hôtes et les ions implantés :  $R_{Al} = 1,43 \text{ \AA}$  et  $R_{Mn} = 1,32 \text{ \AA}$ . Cette différence importante introduit une distorsion considérable de la maille et explique la décroissance de paramètre de maille observée par l'introduction de manganèse. A partir de 5 %, seules les zones contenant une concentration critique peuvent être amorphisées. A 6,6 %at., environ 35 % du matériau est amorphe. L'amorphisation prend place dans les régions de fortes concentrations en manganèse. L'amplitude des déplacements diminue, indiquant que le mécanisme d'amorphisation passe par une relaxation des contraintes et distorsions. En fonction de la concentration, une augmentation des contraintes et une relaxation soudaine, figure I.1.23, à partir de l'amorphisation est observée. Ceci est en accord avec le principe de Coterill [Coterill 1977] qui indique que le taux de dislocations dans un métal ne peut excéder une certaine valeur et qu'un réarrangement se produit alors.



**Figure I.1.20 :** Films d'Al implantés en Mn. Diffractogrammes obtenus pour différentes doses. [Seidel 1988]



**Figure I.1.21 :** Fraction des atomes Mn en substitution en fonction du pourcentage atomique de Mn. [Seidel 1988]



**Figure I.1.22 :** Pente de la droite de Wilson en fonction du pourcentage atomique de Mn. [Seidel 1988]

Le phénomène d'amorphisation est lié à la mobilité des atomes. A  $T_{NI}$ , les atomes et les lacunes sont immobiles et donc l'amorphisation est gouvernée par des effets élastiques et chimiques. A plus haute température, la mobilité des atomes est plus grande et par conséquent

le mécanisme d'amorphisation est modifié. A  $T_{amb}$ , l'amorphisation de Al prend place dès 1 %at. avec la formation de clusters amorphes (figure I.1.23) et la gamme de concentration en phase amorphe est plus large pour l'implantation à  $T_{NI}$ .

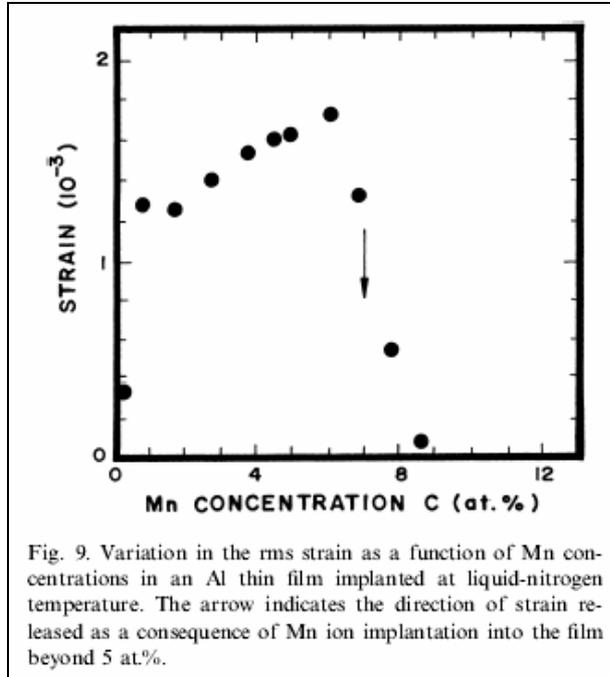


Fig. 9. Variation in the rms strain as a function of Mn concentrations in an Al thin film implanted at liquid-nitrogen temperature. The arrow indicates the direction of strain released as a consequence of Mn ion implantation into the film beyond 5 at.%.

**Figure I.1.23 :** Contraintes mesurées en fonction du pourcentage atomique de Mn.  
[Seidel 1988]

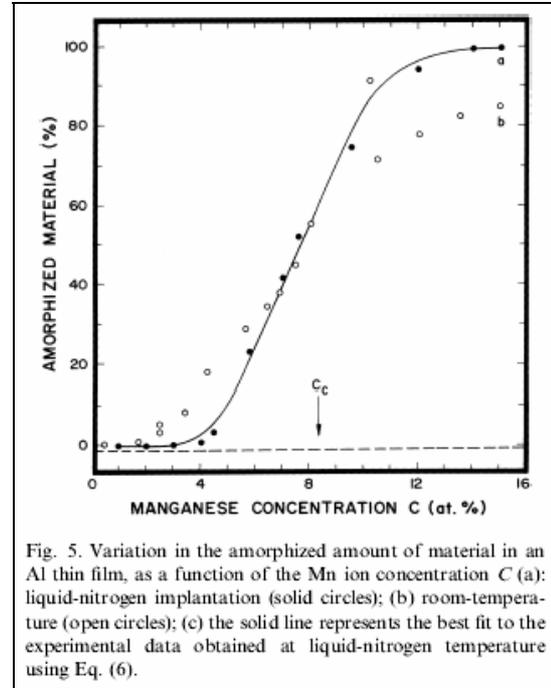


Fig. 5. Variation in the amorphized amount of material in an Al thin film, as a function of the Mn ion concentration C (a): liquid-nitrogen implantation (solid circles); (b) room-temperature (open circles); (c) the solid line represents the best fit to the experimental data obtained at liquid-nitrogen temperature using Eq. (6).

**Figure I.1.24 :** Pourcentage amorphe en fonction du pourcentage atomique de Mn.  
[Seidel 1988]

### I.1.3.4 Complexité et état de contrainte des couches formées.

Les couches implantées possèdent une structure très complexe. Les analyses XTEM montrent l'existence de plusieurs couches superposées (couche amorphe avec précipitation de  $CrN + \alpha$ , couche expansée) [Collins 1995 ; Li 1995 ; Li 1996].

Pelletier et al. [Pelletier 2002] ont étudié l'implantation d'azote à 1 MeV sur un acier 316L pour des doses allant de  $5 \cdot 10^{16}$  jusqu'à  $1 \cdot 10^{18}$  à  $-30^\circ C$  et permettant l'introduction de 3 à 35 %at. d'azote. Une étude par GIXRD (Grazing Incidence X-Ray Diffraction) montre la présence d'une phase cubique centrée martensitique localisée près de la surface, de nitrure de Fer ( $\epsilon$ - $Fe_xN$ ) et d'une solution solide d'insertion d'austénite. Une étude à des angles d'incidence croissants montre que les raies de l'austénite se déplacent vers les faibles angles d'incidence. Les auteurs attribuent cela aux contraintes résiduelles existantes dans la couche implantée et dans la couche non implantée. Les contraintes ainsi déterminées sont des contraintes de traction pour la couche de surface (+ 1 GPa) et de compression dans le plan pour la couche non implantée (-300 à -1000 MPa).

Pranevicius et al. [**Pranevicius 2004**] ont étudié la modification d'un acier 304 par irradiation d'azote par torche à plasma à 500 °C et flux important. Ils démontrent l'existence de plusieurs couches avec un rôle très important de la surface qui présente une couche hors équilibre avec beaucoup de défauts et très riche en azote.

De plus les couches implantées présentent des taux de contraintes très importants.

Wang et al. [**Wang 2004**] ont mesuré les contraintes associées à l'implantation d'ions Au, Ag, Fe, Ti, Ni, Si (implantation à 3 MeV,  $1.10^{16}$  et  $3.10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup>) dans un acier austénitique par la méthode de la courbure du substrat. Des contraintes compressives sont observées et augmentent avec la dose. Les ions Au et Fe induisent les contraintes les plus importantes (60 et 80 MPa pour une dose de  $1.10^{16}$ ). Ces contraintes sont beaucoup plus faibles que celles déterminées par la méthode des  $\sin^2\psi$  en diffraction des rayons X [**Wang 2003**].

Marques et al. [**Marques 2005**], par PGIXRD (Pseudo-Grazing Incidence X-Rays Diffraction), lors d'implantation d'acier 304 par de l'azote et de l'argon, indiquent qu'il n'y a pas de modification de la structure de l'acier initial, pas de modification de la texture et que la contrainte résiduelle initialement compressive (-500 MPa) devient une contrainte de traction avec un effet plus marqué pour l'argon (700 MPa) que pour l'azote (500 MPa).

Pranevicius et al. [**Pranevicius 2004**] observent des contraintes de l'ordre de 3 GPa au delà du seuil d'élasticité d'un acier ( $\approx$  250 MPa). Par conséquent, une déformation plastique des grains avec des fragmentations est observée. La courbe de distribution, non homogène, d'azote observée en fonction de la profondeur est le résultat du profil de distribution non homogène des contraintes et des défauts le long de la couche nitrurée.

D'une part, cette étude bibliographique montre la complexité des couches formées par nitruration ou implantation et d'autre part, elle met en lumière le fait que peu d'études sont relatives à l'implantation d'ions métalliques.

Les observations prépondérantes sont, d'une part, la déformation de la maille cristalline originelle et, d'autre part, l'apparition de nouvelles phases.

## 1.2 Présentation des échantillons et des conditions d'implantation.

Ce chapitre a pour but de décrire les matériaux utilisés, leur préparation (polissage), puis leur traitement par implantation ionique.

### 1.2.1 Présentation de l'acier étudié.

L'acier austénitique utilisé dans cette étude est un acier 316LVM (acier 1.4441 en norme française 10088-2) fourni par Sandvik. C'est un acier inoxydable austénitique de type « 18/10 », enrichi en molybdène pour augmenter sa résistance à la corrosion. Sa composition est présentée dans le tableau I.2.1.

Élément	Acier 316LVM	
	% at.	%m.
Fe	63,461	63,651
Cr	18,708	17,47
Ni	13,079	13,79
Mn	1,715	1,69
Mo	1,609	2,77
Si	1,030	0,52
N	0,286	0,072
C	0,074	0,016
P	0,038	0,021

**Tableau I.2.1 :** Composition de l'acier 316LVM.

Cet acier a subi un traitement AOD (Argon Oxygen Deoxidation) et un refondu sous vide afin d'éliminer les impuretés (nomenclature VM). Le fournisseur (Sandvik) annonce une résistance mécanique à 0,2 % de déformation ( $R_{p0,2}$ ) de 263 MPa et une limite à la rupture de 585 MPa.

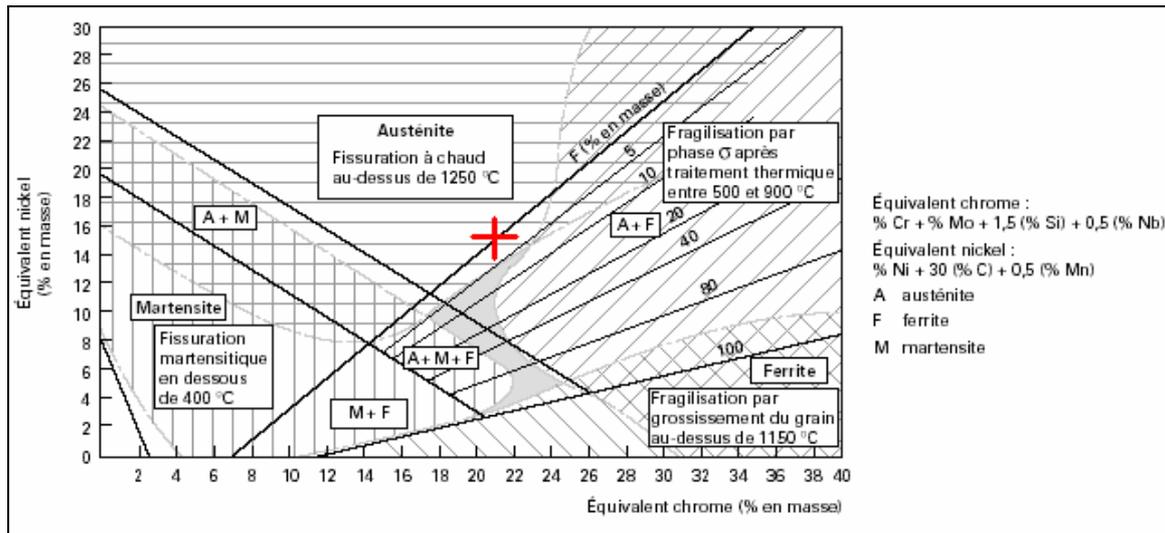
Le diagramme de Schaeffler est un outil permettant de prédire empiriquement la structure des aciers. Les équations utilisées pour déterminer les équivalents chrome et nickel dans ce diagramme sont les suivantes.

$$\text{Équivalent chrome} = (\%m.Cr) + (\%m.Mo) + 1,5 (\%m.Si) + 0,5 (\%m.Nb)$$

$$\text{Équivalent nickel} = (\%m.Ni) + 0,5 (\%m.Mn) + 30 (\%m.C) + 24 (\%m.N)$$

Les équivalents chrome et nickel de l'acier 316LVM sont de 21,0 et 15,1.

Le diagramme de Schaeffler est présenté sur la figure I.2.1. La position de l'acier 316LVM, symbolisée par une croix rouge, indique qu'il est austénitique à la limite de la zone mixte austénite/ferrite.



**Figure I.2.1 :** Position de l'acier 316LVM utilisé dans le diagramme de Schaeffler.  
[Tech. Ing. M4540]

Lors de la déformation d'un acier inoxydable, il peut y avoir formation de martensite. Deux températures seuil  $M_s$  et  $M_{30d}$  ont été introduites pour déterminer s'il y a transformation martensitique ou non.  $M_s$  est la température de début de transformation martensitique et  $M_{30d}$  est la température pour laquelle une déformation plastique de 30 % entraîne une transformation de 50 % de l'austénite en martensite. Ces températures sont déterminées à partir de la composition de l'acier grâce à des formules empiriques [Angel 1954].

$$M_s = 1305 - 42 (\%m.Cr) - 61 (\%m.Ni) - 33 (\%m.Mn) - 28 (\%m.Si) - 1665 (\%m.C + \%m.N)$$

$$M_{30d} = 413 - 13,7 (\%m.Cr) - 0,5 (\%m.Ni) - 8,1 (\%m.Mn) - 0,2 (\%m.Si) - 18,5 (\%m.Mo) - 462 (\%m.C + \%m.N)$$

Les températures calculées dans le cas de l'acier 316LVM sont -487 et 61 °C pour  $M_s$  et  $M_{30d}$ . La transformation de l'austénite en martensite sans déformation plastique ne peut pas avoir lieu. L'acier 316LVM présente donc une structure métastable entièrement austénitique à température ambiante. Une phase martensitique peut apparaître dans le cas d'une déformation plastique.

## I.2.2 Préparation des échantillons.

La préparation de la surface des échantillons est capitale. En effet, les ions sont implantés à des profondeurs de l'ordre de la dizaine de nanomètres. Il est donc nécessaire d'obtenir par polissage une surface aussi plane que possible sans introduire de contraintes

superficielles ou de défauts, le but est d'obtenir une couche superficielle à implanter de structure identique au volume [Mottu 2001].

### I.2.2.1 Découpe et polissage des échantillons.

L'acier 316LVM se présente sous forme d'une barre de 14 mm de diamètre, obtenue par étirage à froid. Cette barre a été coupée afin d'obtenir des disques de 2 mm d'épaisseur environ.

Les découpes de l'acier 316LVM ont été effectuées avec une tronçonneuse Struers Accutom et des disques en carbure de silicium. La vitesse de rotation du disque était de 700 tr/min environ. Ces opérations de découpe ont été effectuées sous refroidissement à l'eau.

Le polissage, entièrement mécanique, a été effectué avec une polisseuse RotoPol (Struers). Le protocole est décrit dans le tableau I.2.2. La vitesse de rotation du disque ainsi que la force exercée sur les échantillons ont été gardées constantes à 150 tr/min et 30 N respectivement. Les conditions ont été choisies de manière à perturber le moins possible l'échantillon tout en conservant une qualité de polissage optimal. Les échantillons ont été nettoyés à l'éthanol puis à l'eau.

papier	temps	lubrifiant
Grit SiC 120	30 s	eau
Grit SiC 180	30 s	eau
Grit SiC 320	30 s	eau
Grit SiC 500	30 s	eau
Grit SiC 1200	30 s	eau
diamant 6 $\mu\text{m}$	2 min	éthanol
diamant 3 $\mu\text{m}$	2 min	éthanol
diamant 1 $\mu\text{m}$	2 min	éthanol

**Tableau I.2.2 :** Protocole utilisé pour le polissage des échantillons.

## I.2.3 Implantation ionique des échantillons.

### I.2.3.1 Choix des éléments à implanter.

Différents éléments ont été choisis :

- le chrome et le molybdène, des éléments alphas de rayon atomique  $r_a$  différents (Cr,  $r_a = 1,29 \text{ \AA}$  ; Mo,  $r_a = 1,40 \text{ \AA}$ ) qui forment des solutions solides de substitution avec le fer ( $r_a = 1,28 \text{ \AA}$ ).

- l'azote (de rayon covalent  $r_c = 0,75 \text{ \AA}$ ), un élément gammagène qui forme avec le fer une solution solide d'insertion.
- deux gaz rares (argon et xénon) de différente taille (Ar,  $r_c = 0,97 \text{ \AA}$  ; Xe,  $r_c = 1,30 \text{ \AA}$ )
- deux éléments métalliques (argent et plomb) de solubilité extrêmement réduites dans le fer (Ag,  $r_a = 1,44 \text{ \AA}$  ; Pb,  $r_a = 1,75 \text{ \AA}$ ).

Les résultats obtenus avec ces différents éléments doivent permettre d'aborder les questions suivantes :

- mise en évidence de l'effet de l'implantation d'un élément alphasgène (Cr, Mo) sur la formation de ferrite dans un acier austénitique.
- effet de l'implantation d'éléments inertes (Ar, Xe) sur la formation de ferrite dans un acier austénitique.
- effet d'éléments métalliques non solubles (Ag, Pb) dans le fer sur la formation de ferrite dans un acier austénitique.
- mise en évidence de l'effet de déformation de la maille austénitique suivant la nature et taille des éléments implantés.
- étude de la transformation austénite → ferrite dans un acier austénitique.

### **I.2.3.2 Choix des conditions d'implantation.**

Les éléments Cr, Mo, Xe, Ar, Mo, Ag et Pb ont été implantés à  $T_{amb}$  à des énergies telles que la couche implantée ait un maximum de concentration de l'élément implanté ( $R_p$ ) à 34 nm. Ces conditions correspondent au domaine d'utilisation optimum de l'analyse par diffraction des rayons X en incidence rasante. L'énergie des ions a donc été choisie grâce au logiciel de simulation numérique SRIM 2003 (Stopping and Range of Ions in Matter) [SRIM 2003]. Une dose ( $2 \cdot 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup>) permet d'avoir une concentration suffisante pour observer des modifications.

L'influence de la dose a été explorée en réalisant des implantations en Mo à 150 keV, Ag à 170 keV, Pb à 190 keV à  $T_{amb}$  et différentes doses ( $1 \text{ à } 3 \cdot 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup>).

L'influence de l'énergie d'implantation sur les transformations de la couche implantée a été étudiée grâce à des implantations supplémentaires en Mo à 49 et 100 keV conduisant à des  $R_p$  de 8 et 24 nm.

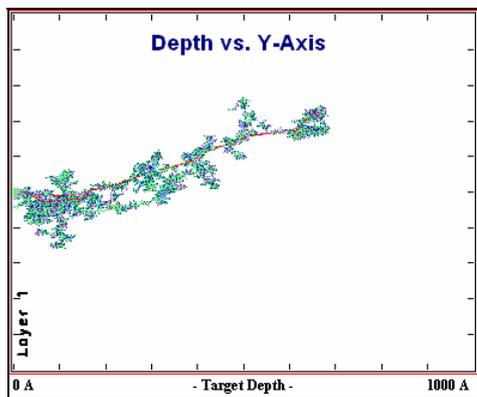
Le rôle de la température d'implantation a été abordé en réalisant des implantations de Mo à 100 keV et 150 keV à la température de l'azote liquide ( $T_{NI}$ ), 300°C, 700°C.

### I.2.3.2.1 Présentation du logiciel SRIM.

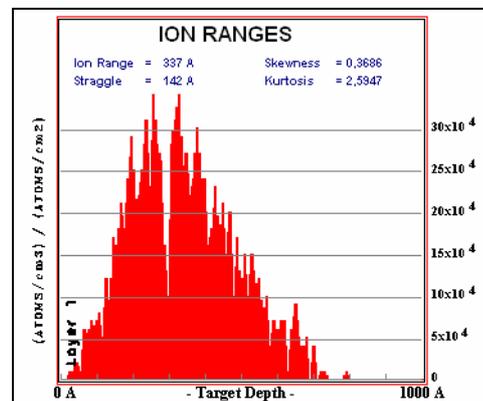
Ce logiciel permet de prévoir la trajectoire d'un ion incident durant son parcours dans le matériau cible. La figure I.2.2 illustre un exemple de trajectoire en fonction de la profondeur.

Le programme différencie les pertes d'énergie nucléaire et électronique en les considérant comme indépendantes. Le ralentissement électronique est considéré comme linéaire entre chaque choc. Pour le calcul du ralentissement nucléaire, le programme effectue un tirage aléatoire par la méthode Monte-Carlo pour déterminer s'il y a choc ou non, avec quel type d'atome et la valeur du paramètre d'impact, qui représente la distance entre la droite qui porte la trajectoire de l'ion (supposée linéaire) et la droite parallèle à sa trajectoire passant par le centre de la cible. Une fois ces valeurs tirées au sort, l'énergie transmise et la trajectoire après le choc sont déterminées par les lois de l'électrodynamique.

Le programme SRIM permet d'accéder à plusieurs données intéressantes : la distribution suivant les trois dimensions de l'espace des ions implantés, la quantité et la nature des atomes pulvérisés, le profil de perte d'énergie des ions dans le matériau en fonction de la profondeur, le nombre de chocs générés, etc. Le programme donne notamment accès à la probabilité de présence de l'ion implanté par unité de flux d'ions incident et donc à la concentration atomique  $p(z)$  de l'ion implanté par unité de flux d'ions incidents, figure I.2.3.



**Figure I.2.2 :** Exemple du parcours (en rouge) d'un ion molybdène accéléré à 150 keV dans l'acier 316LVM.



**Figure I.2.3 :** Probabilité de présence d'un ion molybdène implanté à 150 keV dans l'acier 316LVM.

Toutefois, ce programme ne prend pas en compte la température du substrat (considérée constante à 0 K). Il décrit le comportement des ions qui pénètrent dans le matériau et ne considère pas la manière dont se fait le retour à l'équilibre suite à cette violente perturbation.

Les valeurs de l'énergie de surface  $E_B$  utilisées pour le calcul des taux de pulvérisation figurent dans le tableau I.2.3. Ces valeurs correspondent à l'énergie de sublimation de l'élément. Lorsque l'élément est gazeux à très faible température, son énergie de sublimation est considérée égale à 2 eV (cas de l'azote).

élément	C	N	Si	P	Cr	Mn	Fe	Ni	Mo
$E_B$ (eV)	7,41	2,00	4,70	3,27	4,12	2,98	4,34	4,45	6,83

**Tableau I.2.3 :** Énergies de surface utilisées pour le calcul des taux de pulvérisation.

### I.2.3.2.2 Détermination des énergies d'implantation.

Le tableau I.2.4 récapitule un certain nombre de données fournies par le calcul SRIM.

Comme souhaité, les énergies choisies permettent d'obtenir des couches implantées d'épaisseur comprise entre 49 et 66 nm (la probabilité de présence de l'ion est 95 % pour une profondeur inférieure à  $R_p \pm 2 \Delta R_p$ ) et des valeurs de  $R_p$  compris entre 33 et 35 nm sauf pour les implantations à 49 et 100 keV du Mo qui permet d'obtenir une couche implantée d'épaisseur 28 et 44 nm avec des  $R_p$  de 14 et 24 nm.

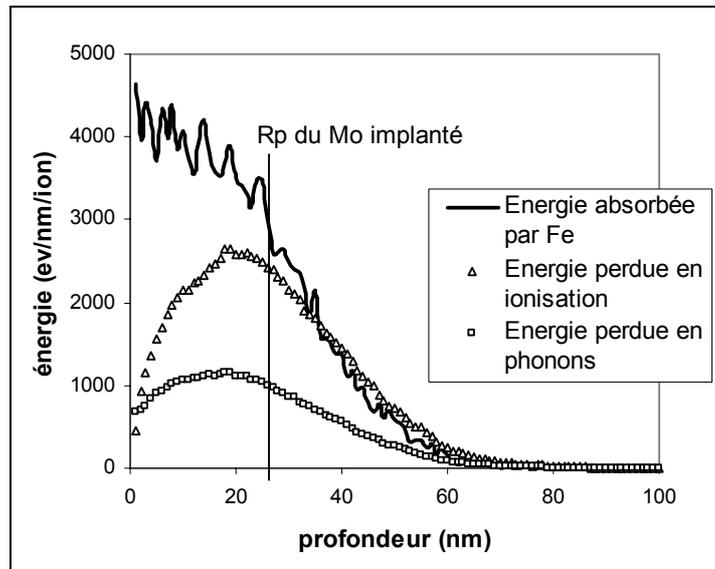
Ion	E (keV)	Perte d'énergie par phonons (%)	Perte d'énergie par ionisation (%)	Pertes d'énergie pour déplacer des atomes (%)	Lacunes créées par ion	Y (at./ion)	$\Delta R_p$ (nm)	$R_p$ (nm)
N	28	44	52	4	405	1,1	16	34
Mo	49	69	24	7	1192	6,8	6	14
Ar	75	56	38	6	1453	3,8	12	35
Cr	90	61	32	6	1940	5,0	16	33
Mo	100	67	27	7	2351	7,2	10	24
Mo	150	65	28	7	3444	7,3	9	33
Ag	170	63	31	6	3749	7,9	8	33
Xe	190	63	30	6	4250	8,9	12	33
Pb	280	62	32	6	6087	12,2	7	35

**Tableau I.2.4 :** Données caractéristiques des implantations obtenues par SRIM.  
E : énergie de l'ion ; Y taux de pulvérisation

Entre 93 et 96 % de l'énergie est dissipée par ralentissement électronique sous forme de phonons (44 à 69 %), d'ionisation (27 à 52 %). La création de lacunes ne représente que 4 à 7 %. L'énergie dissipée se répartit comme représenté sur la figure I.2.4. L'énergie dissipée sous forme de phonons peut se traduire par une augmentation de la température.

Chaque ion pénétrant dans le matériau crée 405 à 6087 paires de Frenkel, suivant les conditions d'implantation. Les doses implantées sont de l'ordre de  $10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup>, ce qui implique que chaque atome de la zone irradiée se déplace pendant une implantation.

SRIM calcule également le taux de pulvérisation, dont la prise en compte est nécessaire pour la détermination du profil de concentration en fonction de la profondeur.



**Figure I.2.4 :** Répartition en profondeur de l'énergie dissipée dans le cas d'une implantation de Mo à 150 keV dans le fer pur.

### I.2.3.3 Détermination des profils de concentration des ions implantés.

Pour obtenir un profil de concentration des ions implantés, il est nécessaire de prendre en compte le taux de pulvérisation.

La démarche utilisée est la suivante :

- La concentration atomique par unité de flux  $p(z)$  est déterminée par SRIM.
- Chaque ion incident qui arrive sur la surface unitaire s'implante selon une distribution  $p(z)$  et entraîne une pulvérisation de  $Y$  atomes, soit une pulvérisation d'une épaisseur  $d$ . Par conséquent, pour une dose d'implantation  $\phi$ , la concentration atomique des ions implantés s'exprime selon :

$$C(z) = p(z) + p(z+d) + p(z+2d) + \dots + p(z+(i-1)d) + \dots + p(z+(\phi-1)d)$$

Soit :

$$C(z) = \sum_{i=1}^{i=\phi} p[z + (i-1)d]$$

○ Afin de rendre possible le calcul de la somme, la dose  $\phi$  est divisée en  $K$  doses élémentaires  $\phi_e$  et le matériau est également divisé en  $E$  couches élémentaires d'épaisseur  $e_e$ . La dose élémentaire  $\phi_e$  est définie comme la dose responsable de la pulvérisation d'une épaisseur  $e_e$  de 0,5 nm du matériau. Cette dose  $\phi_e$  est calculée suivant la formule présentée dans le paragraphe I.1.1.2.4 :

$$\phi_e = N \frac{e_e}{Y}$$

avec  $N$  concentration atomique du matériau,  $Y$  taux de pulvérisation

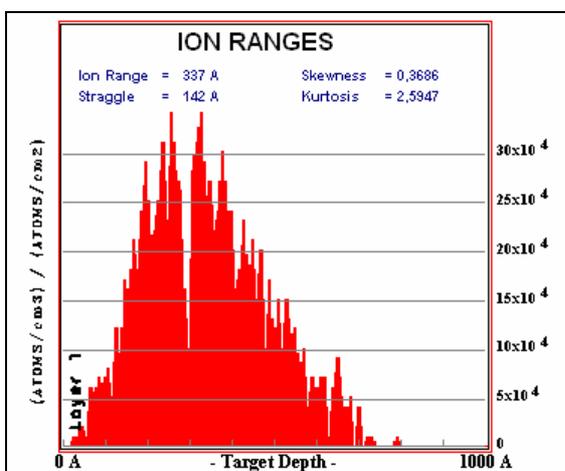
La formule permettant le calcul de la concentration atomique devient alors :

$$C(z) = \frac{1}{e_e} \sum_{i=1}^{i=K} \phi_e \cdot p(z + (i-1) \cdot e_e)$$

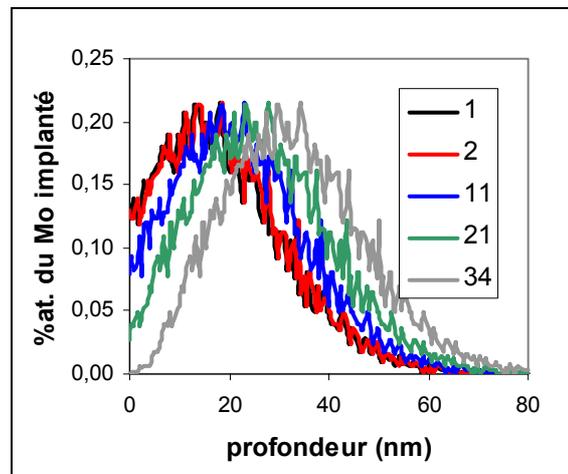
Le pourcentage  $P$  d'ions implantés dans le matériau de concentration atomique  $N$  s'exprime selon :

$$P(z) = C(z) / N.$$

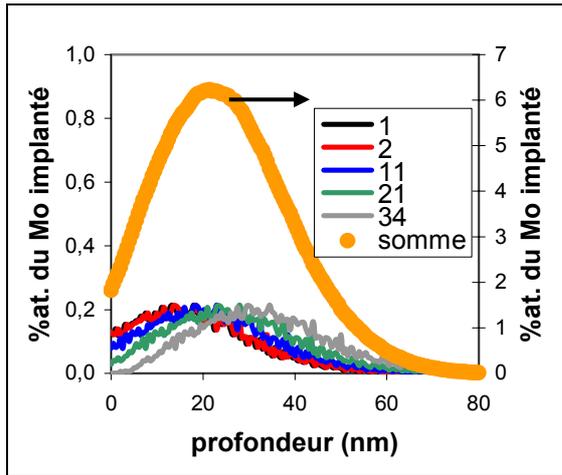
Cette démarche a été utilisée pour la détermination de tous les profils d'implantation dans les différentes conditions choisies. Une illustration des étapes de cette démarche est présentée sur les figures I.2.5, I.2.6, I.2.7 et I.2.8 dans le cas de l'implantation de molybdène à 150 keV, pour une dose de  $2 \cdot 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup> correspondant à 34 doses élémentaires évaluées à  $5,9 \cdot 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup>. Le profil obtenu sans prendre en compte la pulvérisation est montré figure I.2.8 pour comparaison.



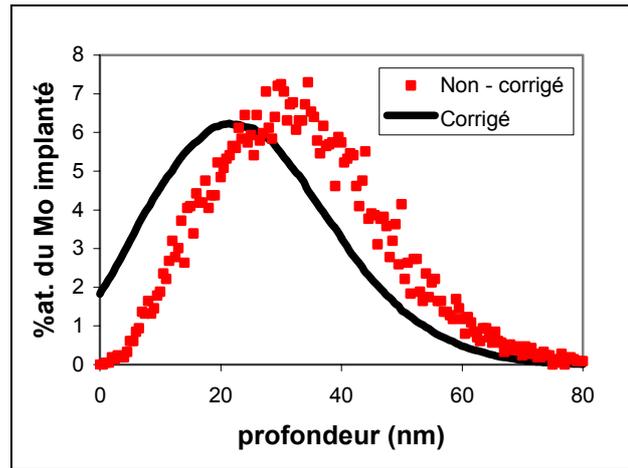
**Figure I.2.5 :** probabilité de présence en fonction de la profondeur de l'ion implanté obtenu par SRIM.



**Figure I.2.6 :** Exemples de profils de concentration en fonction de la profondeur de couches élémentaires dans le cas d'implantation de  $2 \cdot 10^{16}$  Mo/cm<sup>2</sup> à 150 keV.

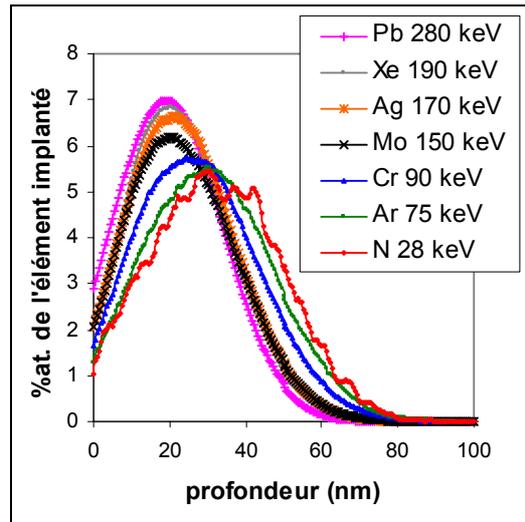


**Figure I.2.7 :** Profil de concentration final obtenu après la sommation de l'ensemble des couches élémentaires dans le cas d'une implantation de  $2.10^{16}$  Mo/cm<sup>2</sup> à 150 keV

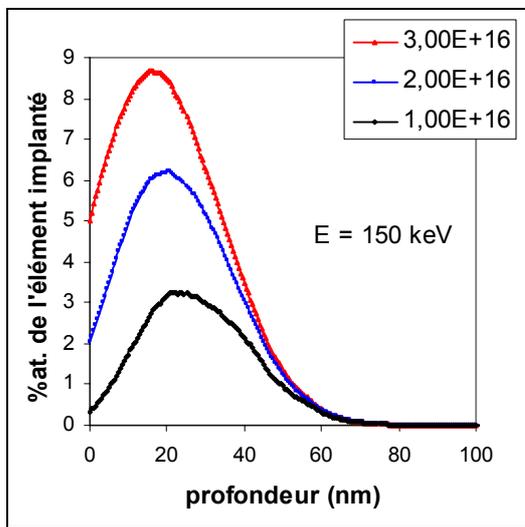


**Figure I.2.8 :** Profil de concentration final obtenu après sommation sans tenir compte la pulvérisation (rouge) et en tenant compte de la pulvérisation (noir).

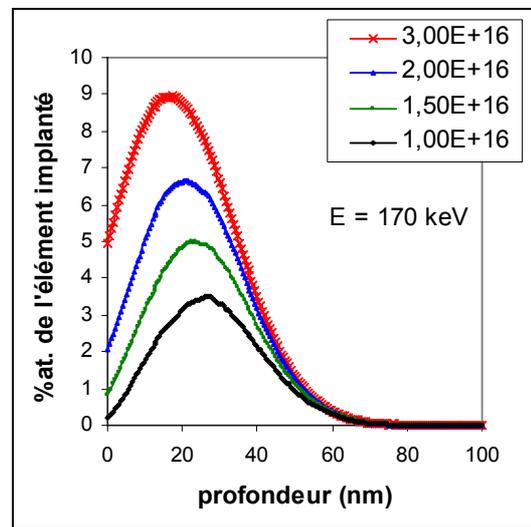
Les profils désormais présentés et utilisés dans ce travail tiennent compte du phénomène de pulvérisation. La figure I.2.9 présente les profils de concentration en ions implantés pour N à 28 keV, Ar à 75 keV, Cr à 90 keV, Mo à 150 keV, Ag 170 à keV, Xe190 à keV et Pb 280 à keV à la dose constante  $2.10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup>. Ces profils correspondent à une valeur de  $R_p$  calculés par SRIM de 34 nm. Les figures I.2.10, I.2.11 et I.2.12 présentent les profils de concentration en ions implantés pour Mo 150 keV, Ag 170 keV, Pb 280 keV à différentes doses. La figure I.2.13 présente pour la même dose  $2.10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup> les profils de concentration en ions implantés pour le molybdène à 49, 100 et 150 keV. Le profil pour la dose  $8.10^{15}$  Mo/cm<sup>2</sup> à 49 keV est également présenté sur cette figure. Les caractéristiques des profils de concentration des ions implantés sont présentées dans le tableau I.2.5.



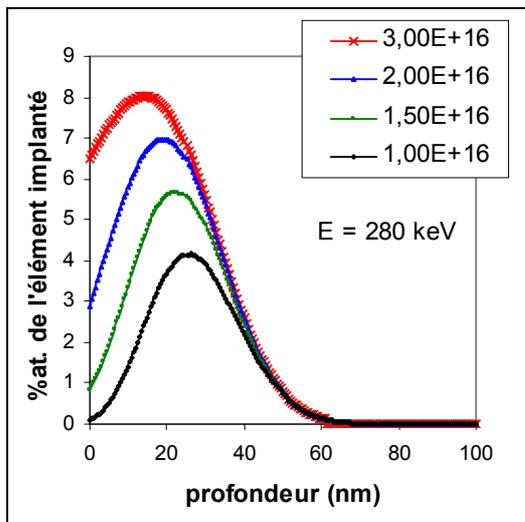
**Figure I.2.9 :** Profils de concentration en fonction de la profondeur obtenus à l'aide des données SRIM : implantations de différents éléments à la dose de  $2.10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup> dans l'acier 316LVM.



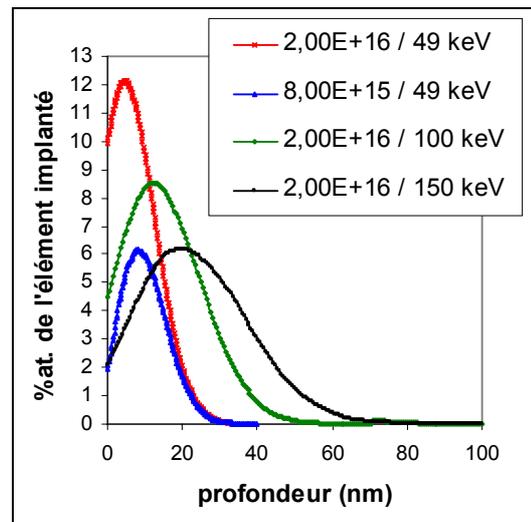
**Figure I.2.10 :** Profils de concentration en fonction de la profondeur de Mo à 150 keV à différentes doses.



**Figure I.2.11 :** Profils de concentration en fonction de la profondeur de Ag à 170 keV à différentes doses.



**Figure I.2.12 :** Profils de concentration en fonction de la profondeur de Pb à 280 keV à différentes doses.



**Figure I.2.13 :** Profils de concentration de Mo en fonction de la profondeur à différentes énergies.

Ion	E (keV)	Dose envoyée (ion/cm <sup>2</sup> )	Dose implantée (ion/cm <sup>2</sup> )	Épaisseur pulvérisée (nm)	R <sub>p</sub> (nm)	ΔR <sub>p</sub> (nm)	C <sub>max</sub>	Y (at./ion)
N	28	2,0.10 <sup>16</sup>	2,0.10 <sup>16</sup>	3	31	19,3	5,4	1,1
Ar	75		2,0.10 <sup>16</sup>	9	29	18,1	5,5	3,8
Cr	90		1,9.10 <sup>16</sup>	12	25	17,3	5,7	5,0
Xe	190		1,9.10 <sup>16</sup>	21	21	14,4	6,8	8,9
Mo	49	8,0.10 <sup>15</sup>	8,0.10 <sup>15</sup>	6	8	6,6	6,2	6,8
Mo		2,0.10 <sup>16</sup>	1,5.10 <sup>16</sup>	15	5	8,0	12,1	
Mo	100	2,0.10 <sup>16</sup>	1,9.10 <sup>16</sup>	18	12	11,9	8,5	7,2
Mo	150	1,0.10 <sup>16</sup>	1,0.10 <sup>16</sup>	9	22	14,6	3,3	7,3
		2,0.10 <sup>16</sup>	1,9.10 <sup>16</sup>	18	21	15,6	6,1	
		3,0.10 <sup>16</sup>	2,8.10 <sup>16</sup>	27	16	17,0	8,7	
Ag	170	1,0.10 <sup>16</sup>	1,0.10 <sup>16</sup>	10	27	14,0	3,5	7,9
		1,5.10 <sup>16</sup>	1,5.10 <sup>16</sup>	14	26	14,4	4,9	
		2,0.10 <sup>16</sup>	1,9.10 <sup>16</sup>	20	21	15,0	6,6	
		3,0.10 <sup>16</sup>	2,7.10 <sup>16</sup>	29	17	16,6	8,9	
Pb	280	1,0.10 <sup>16</sup>	1,0.10 <sup>16</sup>	15	25	11,7	4,2	12,2
		1,5.10 <sup>16</sup>	1,5.10 <sup>16</sup>	21	22	12,8	5,6	
		2,0.10 <sup>16</sup>	1,9.10 <sup>16</sup>	29	19	14,7	7,0	
		3,0.10 <sup>16</sup>	2,4.10 <sup>16</sup>	43	14	17,7	8,0	

**Tableau I.2.5 :** Caractéristiques des profils simulés à partir des données SRIM en tenant compte du phénomène de pulvérisation. E est l'énergie de l'ion, Y le taux de pulvérisation, C<sub>max</sub> la concentration atomique maximale (à R<sub>p</sub>).

La dose réellement implantée est différente de la dose envoyée du fait de la pulvérisation. Toutefois, cette différence reste très faible sauf dans le cas du plomb pour la dose la plus importante et du molybdène à 49 keV pour la dose 2.10<sup>16</sup> ions/cm<sup>2</sup>.

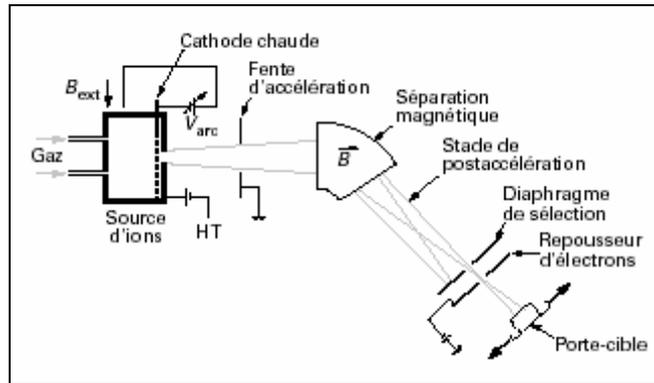
### I.2.3.4 Présentation du dispositif expérimental d'implantation.

Les implantations ioniques ont été menées au CSNSM (Centre de Spectrométrie Nucléaire et Spectrométrie de Masse à Orsay) et à l'IPNL (Institut de Physique Nucléaire de Lyon).

L'implantation ionique est un procédé purement physique où des ions sélectionnés sous très basse pression résiduelle sont accélérés, à des énergies de l'ordre de la dizaine de keV, afin d'introduire ces ions dans les couches superficielles du matériau. Un implantateur d'ions est donc composé de trois parties distinctes :

- une source d'ions.
- un dispositif magnétique pour la séparation isotopique et l'accélération.
- une chambre d'implantation.

La figure I.2.14 représente schématiquement un implanteur ionique.



**Figure I.2.14 :** Schéma du dispositif d'implantation ionique.  
[Tech. Ing. M1135]

Les ions sont extraits à partir d'une source solide ou gazeuse dans un plasma excité. Si l'élément existe sous forme gazeuse à température ambiante, il est simplement introduit dans la source et excité par un plasma afin de s'ioniser. S'il s'agit d'un métal, l'élément est introduit sous forme d'oxyde solide ( $\text{MoO}_3$  par exemple), chauffé à haute température et mis en présence d'un gaz très réactif ( $\text{CCl}_4$  pour l'oxyde de molybdène) avant d'être ionisé. Plusieurs espèces ionisées se forment alors et sont extraites de la source. Le faisceau de ces diverses particules passe ensuite dans un électro-aimant courbe, afin de sélectionner l'isotope voulu. Un diaphragme placé à la sortie de l'aimant permet d'obtenir un faisceau de l'isotope voulu. Le faisceau est ensuite accéléré et focalisé grâce à des lentilles électromagnétiques, puis il vient balayer l'échantillon.

Les deux implanteurs par faisceau d'ions, utilisés au cours de cette étude, sont équipés de sources de type Bernas-Nier (à cathode chaude) qui permettent la production de nombreux ions mono- ou multi-chargés. Un aimant de déflexion à  $135^\circ$  (CSNSM) et  $90^\circ$  (IPNL) permet d'effectuer un tri isotopique des ions avant l'accélération. L'implanteur du CSNSM permet une accélération maximale de 190 kV et celui de l'IPNL de 400 kV.

Toutes les conditions d'implantation utilisées sont répertoriées dans le tableau I.2.6. La majorité des implantations ont été effectuées à température ambiante ( $T_{\text{amb}}$ ). Cependant afin d'examiner le rôle de la température de l'échantillon sur la structure de la couche implantée pour l'acier 316LVM, certaines implantations de Mo à 150 et 100 keV à  $2 \cdot 10^{16}$  Mo/cm<sup>2</sup> ont été effectuées avec un contrôle de la température de l'échantillon (par chauffage ou refroidissement).

Ion	E (keV)	Dose (ions/cm <sup>2</sup> )	Intensité du faisceau (μA)	T <sub>implantation</sub>
<sup>98</sup> Mo <sup>+</sup>	100	2.10 <sup>16</sup>	2 – 5	T <sub>amb</sub>
		2.10 <sup>16</sup>		- 196 °C
	150	1.10 <sup>16</sup>		T <sub>amb</sub>
		2.10 <sup>16</sup>		
		3.10 <sup>16</sup>		
		2.10 <sup>16</sup>		
	100	2.10 <sup>16</sup>		400 °C
		2.10 <sup>16</sup>		700 °C
	150	2.10 <sup>16</sup>		800 °C
	<sup>107</sup> Ag <sup>+</sup>	170		1.10 <sup>16</sup>
1,5.10 <sup>16</sup>				
2.10 <sup>16</sup>				
3.10 <sup>16</sup>				
<sup>208</sup> Pb <sup>++</sup>	280	1.10 <sup>16</sup>	6 – 7	T <sub>amb</sub>
		1,5.10 <sup>16</sup>		
		2.10 <sup>16</sup>		
		3.10 <sup>16</sup>		
<sup>14</sup> N <sup>+</sup>	28	2.10 <sup>16</sup>	19	T <sub>amb</sub>
<sup>40</sup> Ar <sup>+</sup>	75		12	
<sup>52</sup> Cr <sup>+</sup>	90		10	
<sup>129</sup> Xe <sup>+</sup>	190		6	

**Tableau I.2.6 :** Liste des conditions d'implantation.

### I.2.3.5 Recuit des échantillons.

Des recuits après implantation ont été réalisés. Le recuit entraîne une diffusion irréversible de l'élément implanté. Trois échantillons d'acier 316LVM ont été recuits sous ultra-vide :

- un échantillon non implanté, afin de relaxer les contraintes. Cet échantillon a été recuit à 800°C pendant 15 min.
- un échantillon implanté à 3.10<sup>16</sup> Mo/cm<sup>2</sup> à 150 keV et à température ambiante, et un échantillon implanté à 2.10<sup>16</sup> Mo/cm<sup>2</sup> à 100 keV et à -196 °C pour suivre l'évolution de la couche implantée. Ces échantillons ont été recuits à 300, 500, 700 et 800 °C pendant 15 minutes environ.

### I.2.4 Contrôle des profils de concentration des échantillons implantés par RBS.

La spectrométrie par rétrodiffusion Rutherford (RBS : Rutherford Backscattering Spectrometry) est une méthode d'analyse de surface des matériaux par faisceau d'ions légers.

Cette technique est particulièrement bien adaptée à l'établissement de profils de concentration.

#### **I.2.4.1 Spectrométrie par rétrodiffusion Rutherford.**

Cette technique repose sur la diffusion élastique d'un ion léger incident, accéléré à plusieurs MeV, due à l'interaction coulombienne avec les atomes de la cible. Pour un angle de diffusion donné (généralement choisi entre 150 et 170° par rapport à la direction du faisceau), l'énergie des ions diffusés est caractéristique de la masse isotopique du noyau cible au travers d'un paramètre  $K$  appelé facteur cinématique. Ce facteur est associé à la perte d'énergie de l'ion incident et permet la détermination de la masse de l'atome sur lequel l'ion a diffusé.

$$K = \frac{E_2}{E_1} = \frac{\left[ (M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta)^{1/2} + M_1 \cos \theta \right]^2}{[M_1 + M_2]^2}$$

$E_1$  représente l'énergie de l'ion incident et  $E_2$  l'énergie de l'ion après rétrodiffusion.  $M_1$  et  $M_2$  représentent respectivement les masses isotopiques de l'ion incident et de l'atome cible,  $\theta$  représente l'angle de rétrodiffusion de l'ion.

La section efficace de la diffusion est régie par la loi de Rutherford. Cette section donne la proportion de particules rétrodiffusées par rapport au nombre de particules incidentes et donc la concentration de l'élément sur lequel diffuse la particule.

$$S_{\text{efficace}} \propto \frac{Z_2^2}{E_1^2 \sin^4(\theta/2)}$$

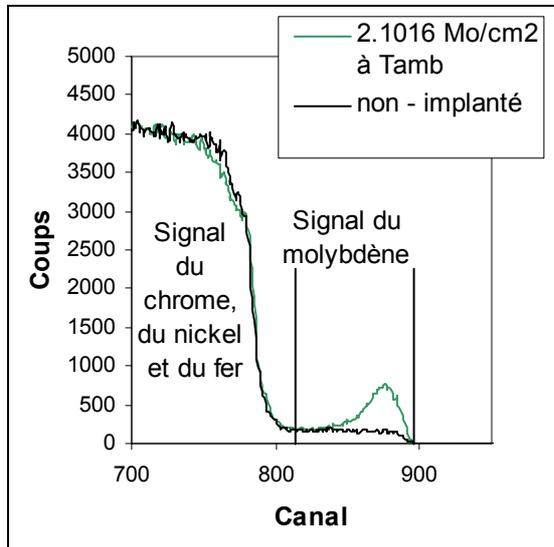
Où  $Z_2$  est le numéro atomique de l'atome cible et  $E_1$  l'énergie de l'ion incident.

La technique est particulièrement adaptée à la détection d'éléments lourds dans une matrice d'éléments plus légers.

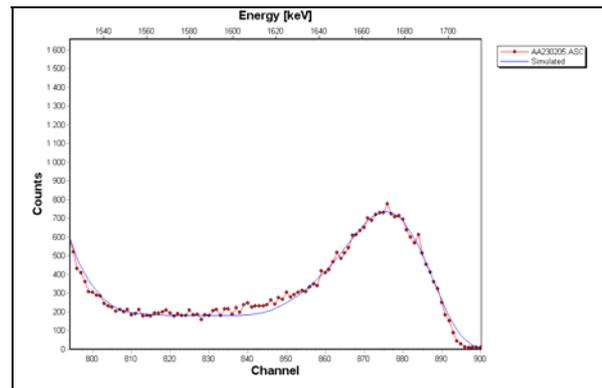
#### **I.2.4.2 Détermination des profils.**

Les expériences de spectroscopie de rétrodiffusion Rutherford ont été menées au CERI (Centre d'Études et de Recherches par Irradiation), à Orléans, grâce à un accélérateur d'ions légers de type Van De Graaff. Un faisceau de particules  $\alpha$  (noyaux d'hélium) accéléré à 2 MeV a été utilisé, le détecteur étant situé à 10 cm de l'échantillon à un angle de 165°. Les doses de particules  $\alpha$  envoyées sont de 30  $\mu\text{C}$ . Les analyses RBS ont été menées sur un échantillon brut, ainsi que sur les échantillons implantés en molybdène et en xénon. La figure

I.2.15 présente les spectres RBS d'un échantillon brut d'acier 316LVM et d'un échantillon d'acier 316LVM implanté à  $2.10^{16}$  Mo/cm<sup>2</sup>. Les particules  $\alpha$  rétrodiffusées par le molybdène apparaissent à des valeurs de canaux (d'énergies) plus élevées (environ 880), que celles rétrodiffusées par le fer, le nickel et le chrome (canaux 780 - 800).



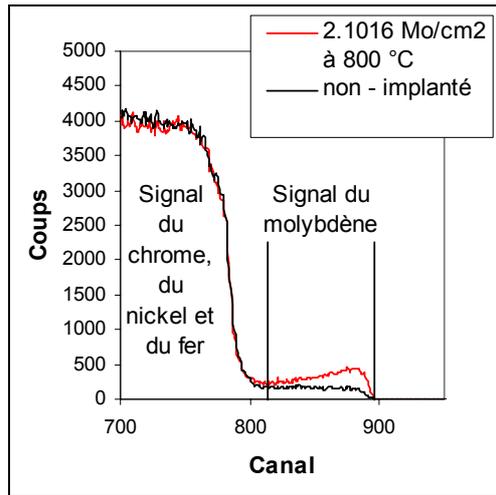
**Figure I.2.15 :** Spectres RBS de deux échantillons d'acier 316LVM : brut et implanté à  $2.10^{16}$  Mo/cm<sup>2</sup>, 150 keV et  $T_{amb}$ .



**Figure I.2.16 :** Superposition du spectre RBS expérimental d'un échantillon d'acier 316LVM implanté à  $2.10^{16}$  Mo/cm<sup>2</sup> à 150 keV et  $T_{amb}$  et du spectre RBS simulé associé.

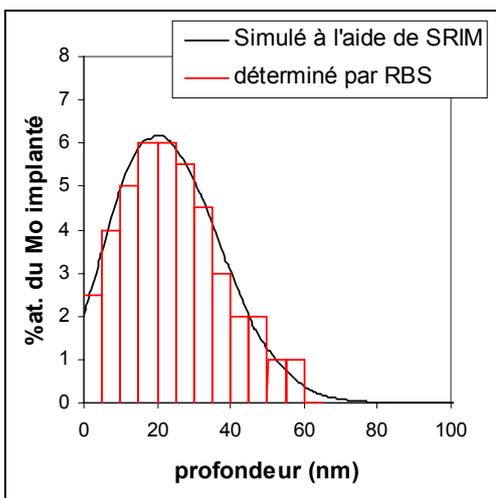
Un programme de simulation, SIMNRA 6.0, a été utilisé pour reconstituer le spectre expérimental et quantifier l'espèce analysée. La composition couche par couche de l'échantillon est déterminée en fonction de la profondeur de façon à ce que le spectre simulé pour cet échantillon soit en accord avec le spectre expérimental (figure I.2.16). L'hypothèse utilisée pour la simulation des profils RBS est la suivante : les couches superficielles ont la même composition que l'acier brut à la différence que l'ajout de <sup>98</sup>Mo ou de <sup>129</sup>Xe par l'implantation ionique est compensé par un appauvrissement en fer. Des couches de 5 nm sont utilisées pour simuler les spectres RBS.

Les analyses RBS ont été menées sur un échantillon d'acier 316LVM brut, les échantillons d'acier 316LVM implantés à 150 keV et  $2.10^{16}$  Mo/cm<sup>2</sup> à  $T_{amb}$  et  $2.10^{16}$  Mo/cm<sup>2</sup> à -196 °C et  $2.10^{16}$  Xe/cm<sup>2</sup> à  $T_{amb}$ . Pour les implantations menées à -196 °C et à  $T_{amb}$ , la composition de la couche implantée évaluée par RBS est en bon accord avec le profil théorique simulé (figure I.2.18). Par contre pour l'implantation  $2.10^{16}$  Mo/cm<sup>2</sup> à 150 keV effectuée à 800 °C (figure I.2.17), le spectre RBS est proche de celui de l'échantillon brut. Ceci indique une diffusion du molybdène dans le volume.

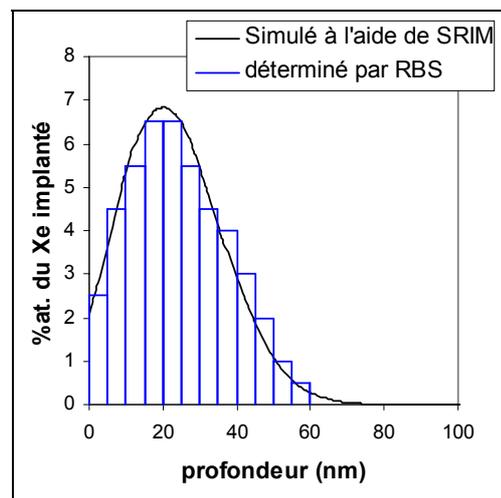


**Figure I.2.17 :** Spectres RBS de deux échantillons d'acier 316LVM : brut et implanté à  $2.10^{16} \text{ Mo/cm}^2$ , 150 keV et 800 °C.

Il existe une bonne corrélation entre les profils de concentration estimés expérimentalement par RBS et ceux simulés à partir des données SRIM pour les implantations en xénon et molybdène menées à  $T_{\text{amb}}$  et -196 °C (figure I.2.18 et I.2.19). Les profils de concentration simulés à partir des données SRIM sont donc en bon accord avec les profils expérimentaux obtenus pour les implantations à température ambiante. Les profils de concentrations en ions implantés utilisés dans la suite de ce travail ont été par simulation à partir des données SRIM.



**Figure I.2.18 :** Comparaison RBS vs SRIM de la composition de la couche implantée d'un acier 316LVM implanté à  $2.10^{16} \text{ Mo/cm}^2$  à 150 keV -  $T_{\text{amb}}$ .



**Figure I.2.19 :** Comparaison RBS vs SRIM de la composition de la couche implantée d'un acier 316LVM implanté à  $2.10^{16} \text{ Xe/cm}^2$  à 190 keV -  $T_{\text{amb}}$ .



## II Techniques de caractérisation.

Ce paragraphe décrit dans une première partie les techniques expérimentales utilisées pour la caractérisation des échantillons, à savoir la microscopie à force atomique et magnétique et la diffraction des rayons X en incidence rasante, puis dans une deuxième partie le modèle conçu pour le dépouillement des spectres de diffraction de rayons X.

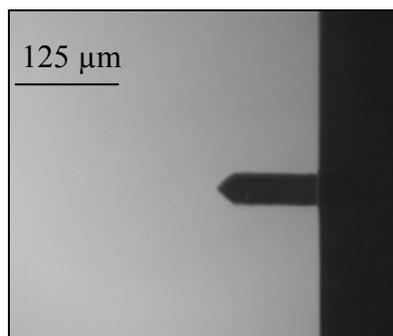
### II.1 Caractérisation expérimentale.

#### II.1.1 Microscopie à force atomique et magnétique.

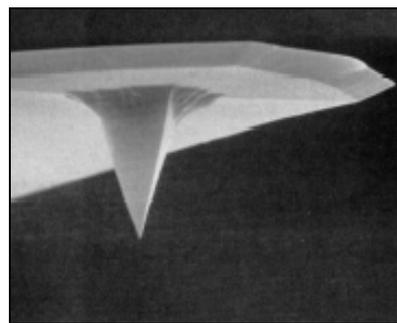
##### II.1.1.1 Principe.

La microscopie à force atomique et magnétique est utilisée pour déterminer l'état de surface (topographie et présence de phases magnétiques) des échantillons avant et après implantation.

La microscopie à force atomique (AFM - Atomic Force Microscopy) est un dérivé de la microscopie à effet tunnel. Cette technique se base sur les forces d'interaction entre l'échantillon et une pointe en silicium montée sur un micro-levier, visualisé sur la figure II.1.1, la pointe étant fixée à l'extrémité du levier, figure II.1.2.



**Figure II.1.1 :** Image du micro-levier.

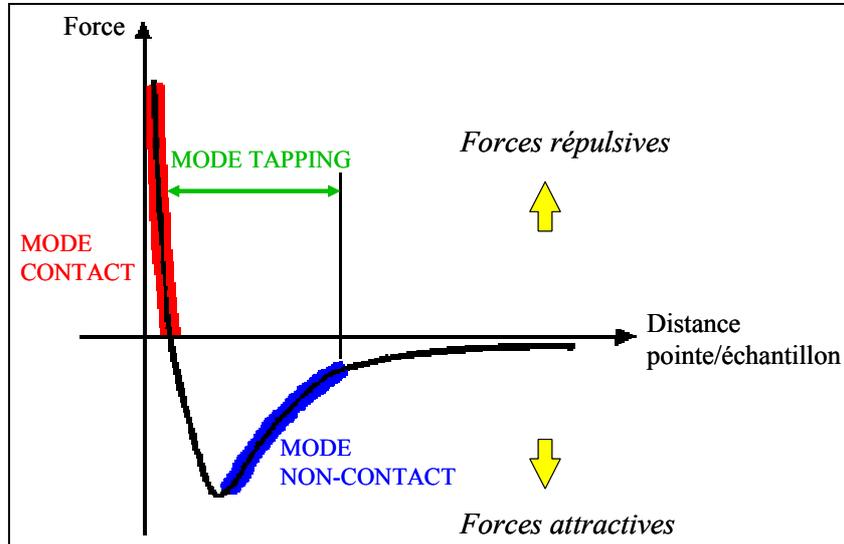


**Figure II.1.2 :** Image de la pointe.

La pointe interagit de deux manières différentes avec la surface, soit il y a attraction par les forces de Van Der Waals, soit il y a répulsion du fait de la soumission des électrons du cortège électronique au principe d'exclusion de Pauli.

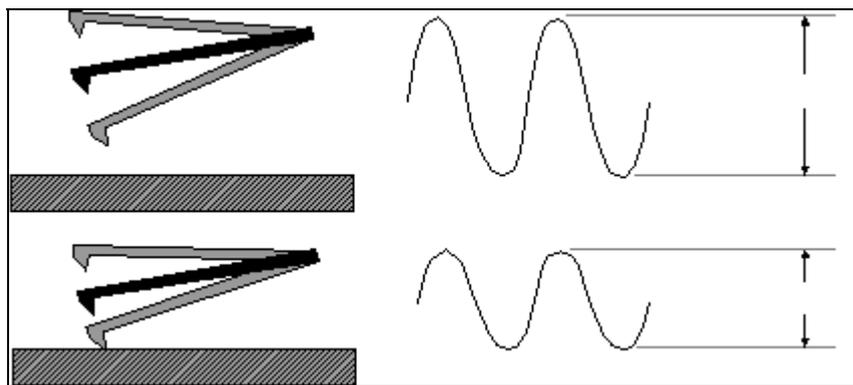
Il existe trois modes d'utilisation de l'AFM : le mode contact, le mode non-contact et le mode contact intermittent ou mode tapping. Le mode contact consiste à utiliser les forces

répulsives, le mode non-contact les forces attractives tandis que le mode tapping utilise les deux types de forces. Ceci est illustré sur la figure II.1.3. Dans cette étude, seul le mode tapping est utilisé.



**Figure II.1.3 :** Les trois modes d'utilisation de l'AFM.

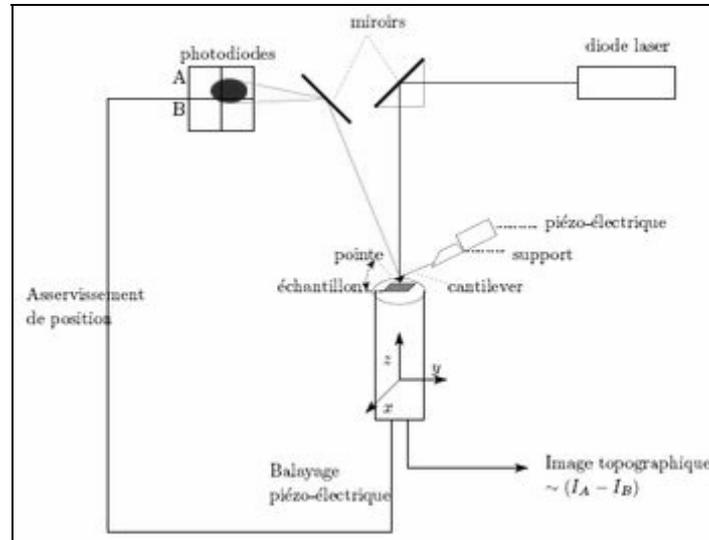
Le mode tapping consiste à faire vibrer le levier à sa fréquence propre de résonance (de l'ordre de la centaine de kHz) avec une certaine amplitude. Quand la pointe interagit avec la surface (essentiellement de façon répulsive), l'amplitude décroît (parce que la fréquence de vibration est modifiée, ce n'est donc plus la fréquence de résonance). Ce comportement est illustré sur la figure II.1.4.



**Figure II.1.4 :** Schéma illustrant le fait que l'amplitude d'oscillation du levier diminue lorsque celui-ci se rapproche de la surface.

Une céramique piézoélectrique permet le balayage en (x, y) de la surface. L'amplitude d'oscillation du levier est maintenue constante par rétroaction sur la tension qui règle la position verticale du levier. Cette tension est convertie en valeur de z (hauteur mesurée) et

permet d'obtenir une image topographique de la surface. Un faisceau laser est envoyé sur le levier. Lorsque le levier dévie, la modification de la réflexion du laser est mesurée par une photodiode quatre cadrans. Un schéma de principe est donné figure II.1.5.



**Figure II.1.5 :** Schéma du principe de régulation de l'AFM.

La microscopie à force magnétique (MFM) permet de détecter les variations spatiales de champ magnétique. Le mode magnétique est utilisable uniquement en mode tapping avec une pointe aimantée. Le champ magnétique émanant de l'échantillon exerce une force sur la pointe aimantée, il en résulte un déphasage sur la vibration du levier. La mesure de ce déphasage permet l'obtention d'une image.

Le microscope utilisé permet de travailler simultanément en mode tapping classique et en mode magnétique. La surface est balayée ligne par ligne selon x. Pour chaque ligne, la pointe est positionnée grâce à la céramique piézoélectrique de façon à obtenir une image topographique en mode tapping, puis la pointe est positionnée à une distance comprise entre 5 et 100 nm, distance à laquelle les forces magnétiques sont prépondérantes.

La rugosité de surface est quantifiée par la « rugosité rms » qui représente la moyenne quadratique de l'écart à la hauteur moyenne.

$$\text{rugosité rms} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^P (h_i - \bar{h})^2}{P}}$$

Où  $P$  est le nombre de points effectués,  $h_i$  la hauteur du point  $i$  et  $\bar{h}$  est la hauteur moyenne des points. La rugosité a été estimée sur des zones de  $25 \times 25 \mu\text{m}^2$ .

Le microscope utilisé au cours de cette étude est le « Multimode SPM » de Digital Instruments piloté avec le logiciel NanoScope IIIa.

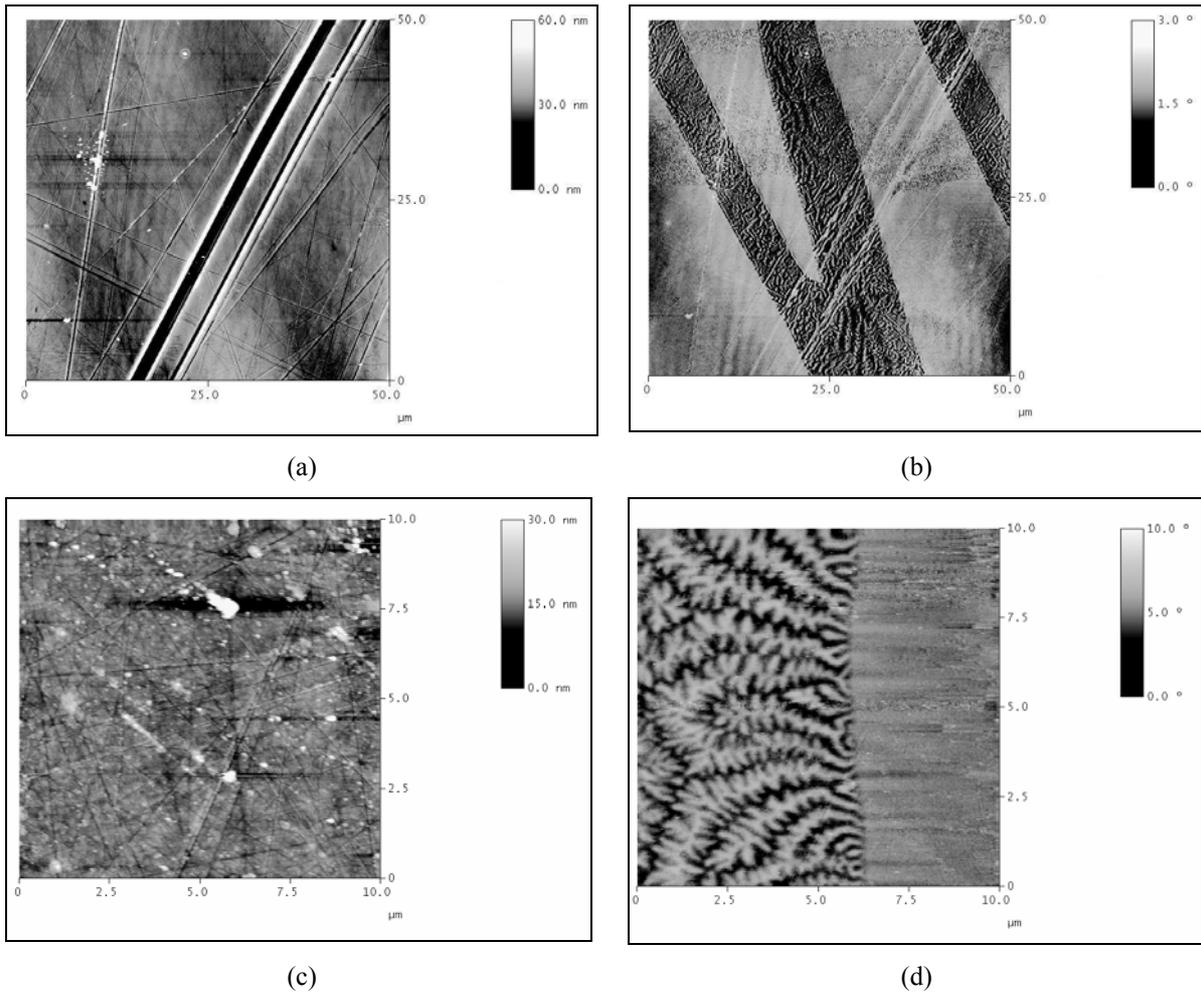
### **II.1.1.2 Applications.**

Lors de l'implantation ionique des aciers austénitiques, la diffraction des rayons X indique la formation de phase ferritique. Afin de contrôler la possibilité de mettre en évidence la phase ferritique par microscopie à force magnétique, des images ont été réalisées sur un acier duplex austéno-ferritique [**Calonne 2003**].

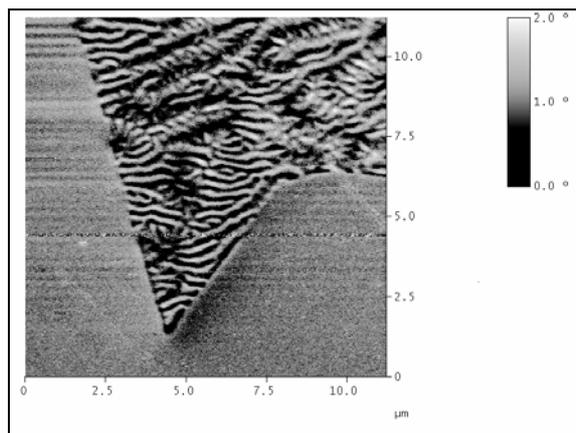
Les figures II.1.6a et II.1.6b présentent l'image topographique et l'image des interactions magnétiques d'un échantillon duplex. La rugosité après polissage de l'acier duplex est de 3,2 nm.

Le mode magnétique disponible sur le microscope permet de distinguer l'austénite de la ferrite de manière spectaculaire, comme illustré sur les figures II.1.6b et II.1.6d. L'austénite, paramagnétique, ne modifie pas la phase du levier. Elle apparaît donc d'une couleur homogène. La ferrite, antiferromagnétique, possède des alternances de domaines de Bloch orientés de manière parallèle et antiparallèle. Elle présente donc des alternances de bandes blanches et noires qui traduisent un déphasage de l'oscillation du levier.

L'image MFM de l'acier duplex présente une alternance de domaines austénitiques et ferritiques comme observé par Dias et Antrade [**Dias 2000**]. L'image laisse clairement apparaître dans les domaines ferritiques, une alternance de domaines de Bloch. La largeur de ces domaines est estimée entre 500 nm et 1  $\mu\text{m}$ . Suivant l'orientation des parois de Bloch par rapport à la surface, la différence de signal entre les domaines parallèles et antiparallèles de la ferrite est plus ou moins grande. Dans certains cas, une rémanence du déphasage induit par le magnétisme de la ferrite est observée lorsque la pointe balaye les domaines austénitiques comme illustré sur la figure II.1.7.



**Figure II.1.6 :** Images AFM (a et c) et MFM (b et d) de l'acier duplex, non implanté. distance pointe – échantillon=75 nm (b) et 100 nm (d).



**Figure II.1.7 :** Rémanences du signal magnétique de la ferrite observée sur les domaines austénitiques dans le cas d'un échantillon d'acier duplex poli, non implanté. distance pointe – échantillon = 75 nm

## II.1.2 Diffraction des rayons X en incidence rasante.

La diffraction en incidence rasante des rayons X (GIXRD Grazing Incidence X-Ray Diffraction) permet d'accéder à l'organisation cristallographique des couches superficielles des matériaux. Le faible angle d'incidence entraîne une faible pénétration des RX dans le matériau et par conséquent une faible épaisseur de couche analysée (quelques dizaines ou centaines de nm). Cette spécificité nécessite une surface particulièrement plane et donc une rugosité de surface faible ( $< 3$  nm). L'épaisseur analysée dépend fortement de l'angle d'incidence.

### II.1.2.1 Introduction sur la diffraction des rayons X.

Le phénomène de diffraction des rayons X par un cristal s'exprime par la loi de Bragg :

$$2 d \sin \theta = n \lambda$$

Où  $2\theta$  est l'angle de déviation par rapport au plan diffractant,  $n$  un nombre entier appelé « ordre de diffraction » et  $\lambda$  la longueur d'onde des rayons X.

La position des pics permet de déterminer l'ensemble des distances interréticulaires. À partir des distances interréticulaires  $d_{hkl}$  il est possible de déterminer le paramètre de maille  $a$ , qui s'exprime dans le cas d'un système cubique, par exemple, de la manière suivante :

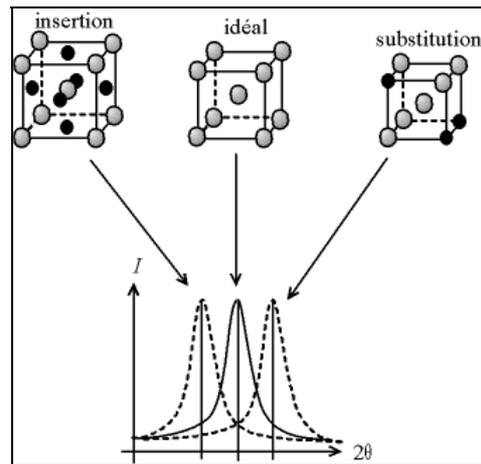
$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

Où  $h$ ,  $k$  et  $l$  sont les indices de Miller du plan cristallographique diffractant.

L'analyse par diffraction des rayons X permet, par exemple :

- **l'identification et la mise en évidence de modifications de phases cristallographiques.**

L'identification se base sur la position des pics de diffraction, leurs extinctions et leurs intensités relatives. Pour une même phase cristallographique, une modification de la composition chimique, aussi faible soit-elle, entraîne un décalage des pics de diffraction. Par exemple, dans le cas d'une solution solide, l'insertion ou la substitution d'un atome dans la maille entraîne des décalages angulaires dus à la variation du paramètre de maille. Ceci est illustré sur la figure II.1.8.

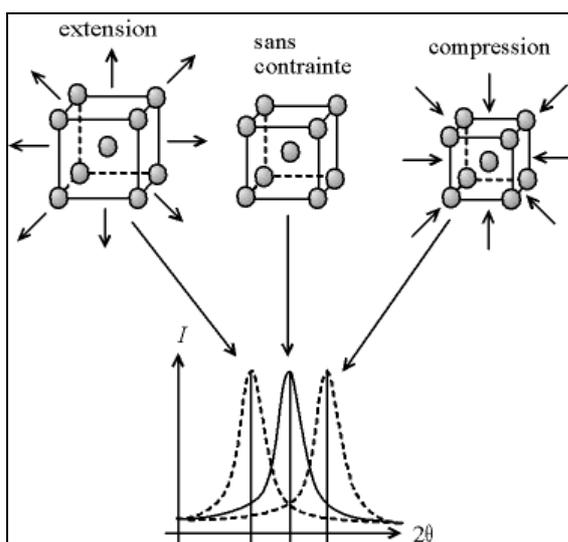


**Figure II.1.8 :** Décalage angulaire d'un pic de diffraction dans le cas d'une solution solide.

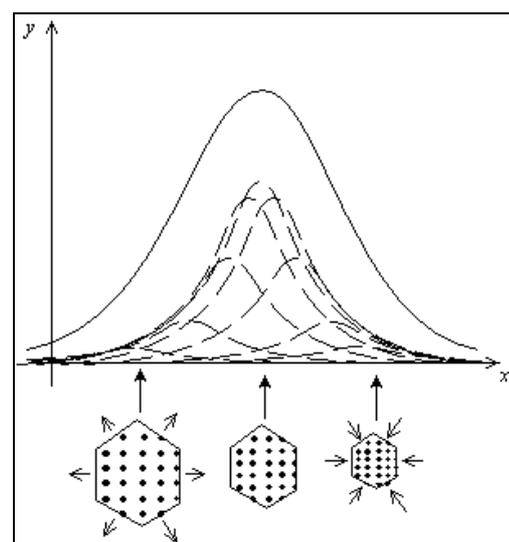
- **l'analyse des contraintes (macro-contraintes et micro-contraintes).**

Les macro-contraintes déforment la maille cristalline, ce qui implique une variation de la valeur de la distance interréticulaire  $d$ . Par conséquent, la mesure du décalage d'un même pic de diffraction entre un échantillon non-contraint puis soumis à une contrainte, permet de déterminer la valeur de la contrainte appliquée au matériau si les coefficients d'élasticité du matériau sont connus. Le déplacement du pic induit par la contrainte est schématisé sur la figure II.1.9.

Si chaque cristallite est soumise à une contrainte différente, dans le cas de micro-contraintes, il y a alors juxtaposition de pics voisins et la superposition donne un pic élargi par rapport au pic original, comme représenté sur la figure II.1.10.



**Figure II.1.9 :** Écarts sur la position d'un pic de diffraction dus à une contrainte.



**Figure II.1.10 :** Effet des micro-contraintes, élargissement d'un pic de diffraction.

Cette répartition de contraintes peut, dans la plupart des cas, être modélisée par une loi statistique normale, c'est à dire une gaussienne. Par rapport à un échantillon sans contrainte, l'augmentation de la largeur à mi-hauteur  $H_g$ , mesurée directement sur le diffractogramme et exprimée en degrés, peut être calculée :

$$H_g = 5.e.\tan(\theta)$$

Où  $e$  est la moyenne quadratique des déformations ( $\Delta d/d$ ),  $d$  étant la distance interréticulaire. Cet élargissement augmente avec l'angle  $2\theta$ .

- **la détermination de la taille des domaines de cohérence.**

La largeur à mi-hauteur est liée à la taille des domaines de cohérence. Un élargissement devient visible pour les domaines de moins de 1  $\mu\text{m}$  de diamètre. Lors de la diffraction, les conditions de Bragg ne sont pas exactement respectées. Ceci se traduit par un élargissement  $H_l$ , déterminé par une loi établie par Scherrer en 1918 :

$$H_l = 0,9.\lambda / \tau \cos(\theta)$$

Où  $\tau$  est la taille moyenne des domaines de cohérence et  $\lambda$  la longueur d'onde des rayons X.

La largeur totale des pics est le résultat des élargissements dus à trois phénomènes : les micro-contraintes, la taille des domaines de cohérence et l'élargissement instrumental, intrinsèque à l'appareil de mesure.

### **II.1.2.2 Cas particulier de l'analyse par diffraction des rayons X : analyse en incidence rasante.**

L'analyse par diffraction des rayons X en incidence rasante s'effectue avec un angle d'incidence fixe et faible ( $\alpha < 2^\circ$ ) par rapport à la surface de l'échantillon. La réfraction (déviation du faisceau au passage air-matériau) est importante dans ce cas. Ce phénomène dépend de l'indice de réfraction de chacun des deux milieux de propagation. Les lois d'optique utilisées dans le domaine du visible (loi de Fresnel - Descartes) s'appliquent également aux rayons X. Dans le domaine des rayons X, l'indice de réfraction de tous les matériaux est légèrement inférieur à celui du vide et s'écrit sous forme complexe.

$$\tilde{n} = 1 - \delta - i\beta_a$$

Où  $\delta$  représente l'écart à l'unité. Ce terme dépend des caractéristiques du matériau et de la longueur d'onde, il traduit la déviation de l'onde au passage air – matériau.  $\beta_a$ , le terme imaginaire, représente l'absorption, c'est à dire l'atténuation de l'onde lors de sa propagation dans le milieu. Ces deux termes peuvent être calculés grâce aux formules suivantes [James 1958] :

$$\delta = \frac{\mathcal{N} r_e}{2\pi} \rho \lambda^2 \frac{\sum n_i (Z_i + \Delta f_i')}{\sum n_i A_i} \quad \text{et} \quad \beta_a = \frac{\mathcal{N} r_e}{2\pi} \rho \lambda^2 \frac{\sum n_i \Delta f_i''}{\sum n_i A_i}$$

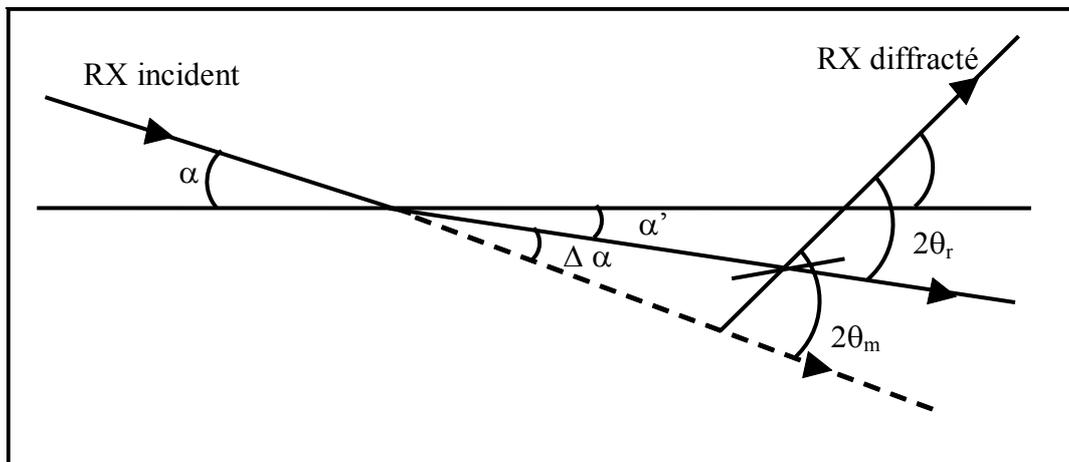
Où  $\mathcal{N}$  est le nombre d'Avogadro,  $r_e$  le rayon de l'électron,  $\rho$  la masse volumique du matériau.  $n_i$  représente la fraction atomique de l'élément  $i$ ,  $Z_i$  son numéro atomique,  $A_i$  sa masse molaire,  $\Delta f_i'$  et  $\Delta f_i''$  sont les termes de dispersion réel et imaginaire de son facteur de diffusion atomique  $f_i$ . Ce terme, qui dépend de la longueur d'onde  $\lambda$ , intervient dans le calcul du facteur de structure  $F_{hkl}$ . Ces valeurs augmentent lorsque la longueur d'onde est proche de la longueur d'onde correspondant au seuil d'absorption de l'atome.

Cette réfraction entraîne un décalage  $\Delta\alpha$ , illustré sur la figure II.1.11, entre l'angle de diffraction mesuré  $2\theta_m$  et l'angle de diffraction réel  $2\theta_r$ . La correction  $\Delta\alpha$  de l'angle de diffraction mesuré  $2\theta_m$  se fait selon la relation suivante :

$$2\theta_m = 2\theta_r + \Delta\alpha \quad \text{avec} \quad \Delta\alpha = \alpha - \alpha'$$

Où  $\alpha$  représente l'angle d'incidence dans l'air et  $\alpha'$  l'angle d'incidence dans le matériau (après réfraction). Les angles  $\alpha$  et  $\alpha'$  sont liés par la loi de Nernst-Descartes.

$$\cos \alpha = \tilde{n} \cos \alpha'$$



**Figure II.1.11 :** Effet de la réfraction lors du passage vide/matériau.

Plus l'angle d'incidence devient faible, plus la déviation devient importante. Lorsque l'angle d'incidence devient inférieur à l'angle critique  $\alpha_c$ , l'onde incidente est alors pratiquement totalement réfléchi. L'onde transmise reste localisée sur une épaisseur de quelques nm, quelle que soit la nature du matériau. Cette onde est appelée « onde évanescente ». Dans ce cas, l'onde est de faible intensité. L'angle critique  $\alpha_c$  peut être calculé grâce à la formule suivante :

$$\cos \alpha_c = n = 1 - \delta$$

Où  $n$  est la partie réelle de l'indice de réfraction.

Les mesures de diffraction en incidence rasante se font avec des angles d'incidence supérieurs à l'angle critique pour bénéficier d'une intensité suffisante.

Dans le cas de faible angle d'incidence, les rayons X ne pénètrent pas dans l'intégralité de l'échantillon, seule la zone proche de la surface diffracte. L'intensité des rayons diffractés émergeant d'une profondeur  $z$  est donnée par l'expression suivante.

$$I(\alpha, z) = I_0 \exp(-\tau(\alpha).z)$$

Où  $\alpha$  est l'angle d'incidence,  $I_0$  est l'intensité de l'onde incidente. La fonction d'absorption  $\tau(\alpha)$  des rayons X transmis puis diffractés dans le matériau se décrit dans le cas de l'incidence rasante, grâce à la relation suivante :

$$\tau(\alpha) = \frac{4\pi B(\alpha)}{\lambda} + \frac{\mu}{\sin \beta}$$

Où  $\lambda$  est la longueur d'onde,  $\mu$  le coefficient d'absorption linéaire du matériau et  $\beta$  l'angle entre le faisceau diffracté et la surface de l'échantillon défini par  $\beta = 2\theta - \alpha$ .  $B(\alpha)$  est défini par la relation suivante :

$$B(\alpha) = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{\sqrt{(\alpha^2 - \alpha_c^2)^2 + 4\beta_a^2} - (\alpha^2 - \alpha_c^2)}$$

Le terme d'atténuation en sortie  $\mu/\sin \beta$  est en fait négligeable du fait de la valeur de  $\mu$  comparée à  $4\pi B(\alpha)/\lambda$ . L'effet d'absorption est donc principalement dû à l'atténuation de l'onde incidente, le trajet de sortie de l'onde diffractée étant plus court.

La profondeur de pénétration est caractérisée par  $Z_{1/e}$  défini comme étant égal à  $1/\tau(\alpha)$  qui correspond à la profondeur au-delà de laquelle 63 % (=  $1/e$ ) du signal n'est pas transmis (et donc participe à la diffraction).

Lorsque le matériau n'est pas homogène en profondeur,  $\tau(\alpha)$  dépend également de  $z$ .

### II.1.2.3 Application des rayons X à la détermination de profils.

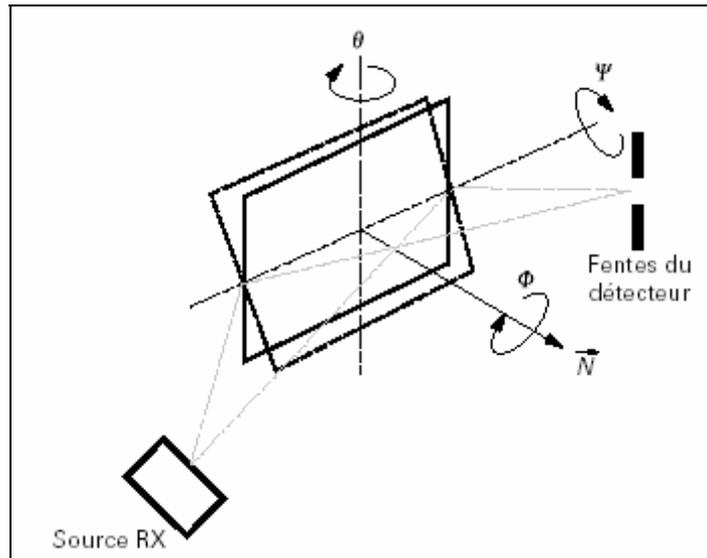
Des méthodes de détermination de profils en fonction de la profondeur à partir des spectres de diffraction des rayons X ont déjà été proposées. Elles sont toutes basées sur la variation de l'intensité diffractée en fonction de la profondeur et sur la variation de la fonction d'absorption avec l'angle d'incidence et la longueur d'onde.

A partir de spectres enregistrés en configuration Bragg - Brentano  $\theta/2\theta$ , un profil de composition dans un échantillon peut être déterminé [Wiedemann 1985] mais également la répartition en profondeur de la taille des grains, des contraintes résiduelles et de l'orientation préférentielle des grains [Zolotoyabko 2003]. Wiedemann et Unnam [Wiedemann 1985] proposent une méthode permettant de déterminer le gradient de concentration en élément dans un échantillon en supposant la variation linéaire du paramètre de maille avec la concentration en élément après déconvolution de la fonction instrumentale. Dans cette configuration d'analyse ( $\theta/2\theta$ ), les profondeurs analysées sont importantes (5  $\mu\text{m}$  à 100  $\mu\text{m}$ ) et la précision sur le profil est de l'ordre du  $\mu\text{m}$ .

D'autres auteurs utilisent l'analyse par diffraction des rayons X pour des angles d'incidence faibles (configuration plane asymétrique). Tao et ses co-auteurs [Luo 1996 ; Wu 2002 ; Li 1999] proposent une méthode permettant de déterminer l'ensemble des spectres diffractés par une fine couche en fonction de la profondeur. Cette méthode appliquée aux multicouches permet l'analyse fine de la structure des interfaces. Certains auteurs utilisent cette technique afin de déterminer des profils de contraintes [Fujii 2005].

### II.1.2.4 Mesures de contraintes.

La méthode dite « des  $\sin^2 \psi$  » permet l'évaluation des contraintes par diffraction des rayons X et repose sur l'évaluation de la déformation réticulaire  $\varepsilon_{\phi\psi}$  suivant la direction caractérisée par les angles d'Euler  $\phi$  et  $\psi$ , indiqués sur la figure II.1.12. L'échantillon tourne autour de l'axe  $\psi$ .



**Figure II.1.12 :** Représentation des angles de mesures.  
[Tech. Ing. P1080]

Grâce à la loi de Bragg et aux théories de la mécanique structurale, il est possible de déterminer la déformation  $\varepsilon_{\phi\psi}$  par la mesure du déplacement  $\delta\theta$  pour une raie de diffraction correspondant à une famille de plan par la relation suivante [Maeder 1986] :

$$\varepsilon_{\phi\psi} = -\delta\theta \cotan \theta_0 = \ln\left(\frac{\sin \theta_0}{\sin \theta_{\phi\psi}}\right)$$

Où  $2\theta_0$  est l'angle de diffraction correspondant aux plans  $(hkl)$  lorsque l'échantillon est libre de contrainte et  $2\theta_{\phi\psi}$  l'angle de diffraction lorsque l'échantillon est déformé.

Dans le cas où les cristaux composant le matériau ont un comportement élastique linéaire (loi de Hooke) et où les grains sont de grande taille et orientés de manière aléatoire (pas d'effet de texture), il est possible d'obtenir l'équation suivante en utilisant la mécanique des structures.

$$\ln\left(\frac{1}{\sin \theta_{\psi}}\right) = \frac{1}{2} S_2 \sigma \sin^2 \psi + 2S_1 \sigma + \ln\left(\frac{1}{\sin \theta_{\psi_0}}\right)$$

Où  $\sigma$  est la contrainte normale.  $S_1$  et  $S_2$  sont les constantes élastiques radiocristallographiques associées aux plans  $(hkl)$  et sont définis par les relations suivantes :

$$S_1 = \frac{-\nu_{hkl}}{E_{hkl}} \quad \text{et} \quad \frac{1}{2} S_2 = \frac{1 + \nu_{hkl}}{E_{hkl}}$$

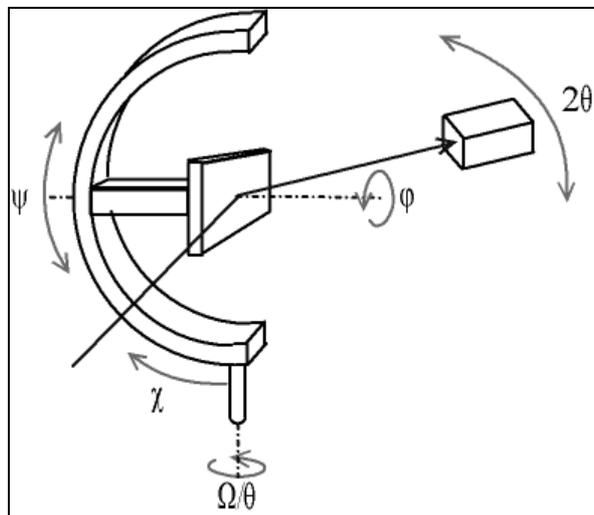
Où  $E_{hkl}$  est le module d'Young et  $\nu_{hkl}$  le coefficient de Poisson relatifs aux plans  $(hkl)$ . Plusieurs modèles permettent de calculer  $\nu_{hkl}$  et  $E_{hkl}$ . Le modèle utilisé au cours de cette étude est le modèle dit « auto-cohérent » de Kröner [Mottu 2001].

Une régression linéaire de  $\ln(1/\sin \theta_\psi)$  en fonction de  $\sin^2 \psi$  permet la détermination de la valeur de la contrainte normale et du paramètre de maille libre de contraintes.

### II.1.2.5 Dispositif utilisé et conditions expérimentales.

#### II.1.2.5.1 Appareil utilisé.

L'appareil utilisé au cours de cette étude pour les mesures de diffraction par rayons X en incidence rasante est un diffractomètre horizontal 4 cercles Philips X'Pert équipé d'un berceau d'Euler sur lequel est positionné l'échantillon avec les rotations  $\Omega$ ,  $\Phi$  et  $\chi$  du berceau d'Euler comme illustré sur la figure II.1.13.

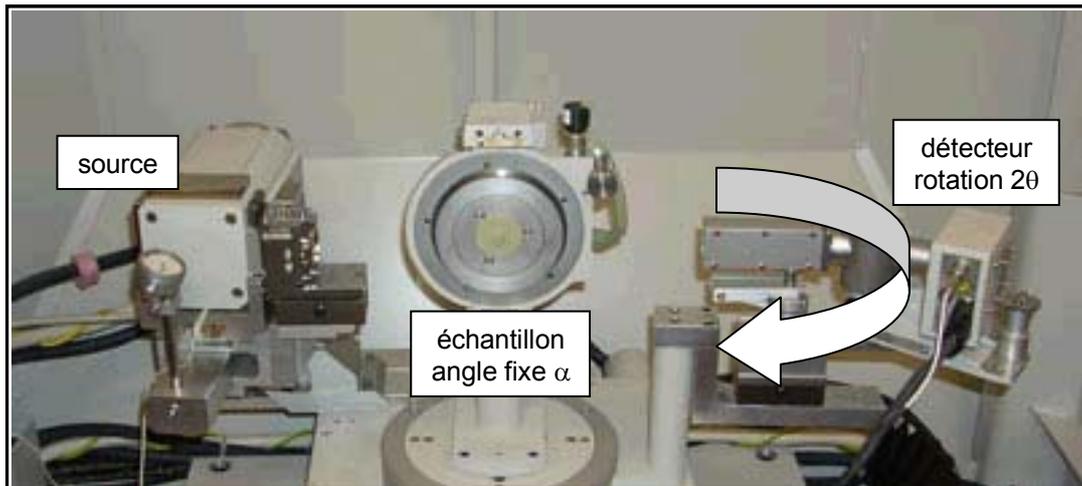


**Figure II.1.13 :** Berceau d'Euler - montage 4 cercles.

La source utilisée dans cette étude est une anticathode en cuivre qui émet la raie  $K\alpha$  (superposition de  $K\alpha_1$  et  $K\alpha_2$ ) de longueur d'onde moyenne de 1,54056 Å et dont les caractéristiques sont présentées dans le tableau II.1.1.

Radiation	$K\alpha_1$	$K\alpha_2$
Longueur d'onde (Å)	1,54051	1,54433
Intensité relative	100	50

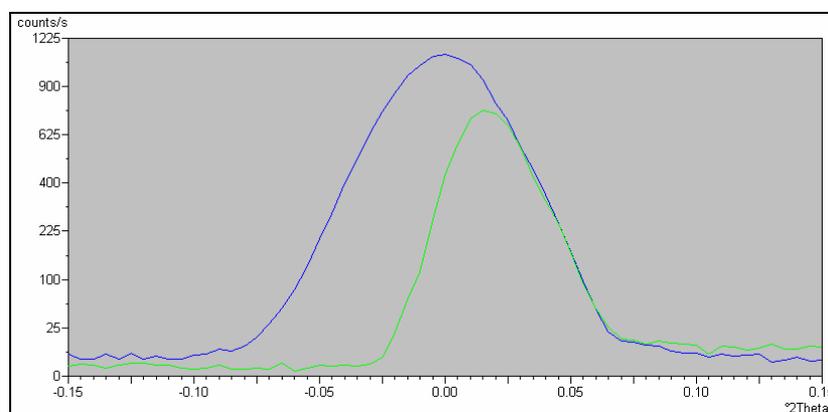
**Tableau II.1.1 :** Caractéristiques de l'anticathode en cuivre.



**Figure II.1.14 :** *Dispositif expérimental de diffraction des rayons X.*

La source fixe est située à gauche sur la figure II.1.14. Le berceau d'Euler se trouve au centre, et le détecteur à droite. Des fentes de Sollers dans la source et dans le détecteur permettent d'obtenir un faisceau avec une faible divergence.

Le positionnement de l'échantillon est primordial. Pour régler cette position, une fente d'ouverture 1/32 in. (soit 794  $\mu\text{m}$ ) est positionnée à la sortie de la source pour obtenir un faisceau fin et vertical. De même, une fente de largeur 140  $\mu\text{m}$  est positionnée devant le détecteur. Une image du faisceau direct sans échantillon est enregistrée afin de vérifier la calibration angulaire du détecteur et la stabilité de la source. L'échantillon est posé sur le porte-échantillon, puis il est centré par des réglages de sa hauteur, pour qu'il coupe plus ou moins le faisceau. Une calibration de l'angle  $\Omega$  est effectuée. L'objectif de ce réglage est que l'échantillon coupe en son milieu le faisceau incident (figure II.1.15) et que la surface de l'échantillon soit parallèle à la direction du faisceau. Les fentes 1/32 in. et 140  $\mu\text{m}$  sont retirées pour la mesure.



**Figure II.1.15 :** *Images du faisceau direct (bleu) et écranté par l'échantillon (vert).*

**II.1.2.5.2 Détermination des caractéristiques optiques de l'acier 316LVM.**

Le tableau II.1.2 regroupe les compositions atomique et massique de l'acier 316LVM, puis pour chaque élément, la masse volumique  $\rho$ , la masse atomique  $A$ , le coefficient d'absorption atomique  $\mu_a$ , les termes réels  $\Delta f'$  et imaginaires  $\Delta f''$  du facteur de diffusion atomique et le coefficient d'absorption linéaire  $\mu$  à la longueur d'onde du cuivre  $K\alpha$ .

Les valeurs intermédiaires calculées sont :  $\delta = 2,44894 \cdot 10^{-5}$  et  $\beta_a = 2,42873 \cdot 10^{-6}$ . La valeur de l'indice de réfraction calculée à partir de ces valeurs est  $\tilde{n} = 0,999975511$ . L'angle critique calculé est :  $\alpha_c = 0,401^\circ$ .

	C	Si	Mn	P	Cr	Mo	Ni	N	Fe
%at.	0,074	1,030	1,715	0,038	18,708	1,609	13,079	0,286	63,461
%m.	0,016	0,520	1,690	0,021	17,470	2,770	13,790	0,072	63,651
$\rho$ (g.cm <sup>-3</sup> )	2,62	2,33	7,43	1,82	7,19	10,20	8,90	1,25	7,86
$A$ (g.mol <sup>-1</sup> )	12,01	28,08	54,94	30,97	51,99	95,94	58,70	14,01	55,85
$\mu_a$ (10 <sup>-24</sup> cm <sup>2</sup> )	84,13	30,47	24860	3975	21780	25210	4759	166,1	28230
$\Delta f'$	0,017	0,244	-0,568	0,283	-0,198	-0,191	-2,956	0,029	-1,179
$\Delta f''$	0,009	0,330	2,808	0,434	2,443	2,735	0,509	0,018	3,204
$\mu$ (cm <sup>-1</sup> )	11,05	152,19	2024,67	140,65	1814,04	1614,66	458,71	8,93	2392,58

**Tableau II.1.2 :** Caractéristiques optiques des éléments composant l'acier 316LVM.

Les profondeurs de pénétration,  $Z_{1/e}$  et les valeurs de corrections angulaires  $\Delta\alpha$  sont présentées dans le tableau II.1.3.

$\alpha$ (°)	0,5	0,7	1,0	1,5	3,0
$Z_{1/e}$ (nm)	26,4	50,6	80,7	127,3	261,9
$\Delta\alpha$ (°)	0,201	0,126	0,084	0,054	0,027

**Tableau II.1.3 :** Valeurs des profondeurs de pénétration et corrections angulaires à différents angles d'incidence.

### ***II.1.2.5.3 Conditions expérimentales des analyses par diffraction asymétrique dans le plan.***

Le faisceau incident et le faisceau diffracté sont situés dans le même plan.

Pour chaque échantillon, un diffractogramme à l'angle d'incidence  $\alpha = 0,5^\circ$  est enregistré dans une gamme angulaire  $2\theta$  comprise entre  $35$  et  $94^\circ$ , avec un pas de  $0,03^\circ$  et un temps de comptage de 40 secondes par pas. Dans le cas où cela se justifie, des spectres sur les zones angulaires  $41 - 47^\circ$  où apparaissent les pics (111) et (110) de l'austénite et de la ferrite et  $72 - 76^\circ$  où se situe la raie (220) de l'austénite sont effectués avec un pas de  $0,03^\circ$  et un temps de comptage de 100 secondes. Le pas a été gardé constant pour les zooms, la résolution en  $2\theta$  étant considérée suffisante au regard de la largeur des pics observés. Les angles d'incidence varient entre  $0,4$  et  $3,0^\circ$ .

Les diffractogrammes présentés sur les figures sont bruts (la correction  $K_{\alpha 1}$ - $K_{\alpha 2}$  n'est pas effectuée). Ils ont été traités avec le logiciel Profit (PanAnalytical-Philips) dédié à l'analyse des spectres de rayons X qui prend en compte l'existence de ce doublet. La position angulaire des raies de diffraction est donnée après correction de la réfraction et du doublet  $K_{\alpha 1}$ - $K_{\alpha 2}$  et correspond à la position du maximum du pic.

Lorsqu'un dédoublement (dû à un effet de structure) de la raie est observable, les positions angulaires données correspondent au maximum de chacun des pics. L'intensité de la raie dédoublée (aire sous le pic) est calculée en additionnant l'aire sous les différents pics.

Les intensités relatives  $I_r$ , pour les raies d'une même structure, sont calculées en faisant le rapport de l'intensité de la raie sur celle de la raie  $\gamma(111)$  pour la structure austénitique et  $\alpha(110)$  pour la structure ferritique et en multipliant ces rapports par 100.

Dans le cas d'échantillons composés de ferrite et d'austénite, la proportion de ferrite est déterminée à partir de l'équation suivante [Cullity 1959] :

$$\frac{X_\gamma}{X_\alpha} = \frac{R_{\alpha(110)} I_{\gamma(111)}}{R_{\gamma(111)} I_{\alpha(110)}}$$

Où  $I_{\gamma(111)}$  et  $I_{\alpha(110)}$  sont les intensités des raies (111) et (110) de l'austénite et la ferrite.  $R_{\gamma(111)}$  et  $R_{\alpha(110)}$  sont des constantes qui dépendent, entre autres, du facteur de forme, du facteur de structure et de la multiplicité de la raie et de la phase considérée.  $X_\gamma$  et  $X_\alpha$  sont les concentrations volumiques de l'austénite et la ferrite. Le rapport des constantes  $R_{\gamma(111)}$  sur  $R_{\alpha(110)}$  a été estimé à 1,39 (CARine Cristallography 3.0).

La concentration de ferrite, notée  $P_f$ , est donnée sous forme de pourcentage et calculée de la manière suivante :

$$P_f = \frac{100}{1 + \frac{X_\gamma}{X_\alpha}} = \frac{100}{1 + \frac{I_{\gamma(111)}}{1,39 I_{\alpha(110)}}}$$

Généralement la proportion d'amorphe est estimée en faisant le rapport de la somme des aires des pics considérés sur la somme des aires des même pics d'un échantillon de référence entièrement cristallisé observé dans les mêmes conditions [Zhang 2006]. Dans notre cas, cette méthode n'a pas pu être appliquée car cette estimation suppose d'une part un positionnement des échantillons rigoureusement constant et d'autre part une rugosité des échantillons faible et une texture identique pour tous les échantillons. Cependant, l'amorphisation de la couche a été estimée d'un point de vue qualitatif (notée  $P_a$ ) aux vues de l'intensité des raies de diffraction et de leur forme.

#### II.1.2.5.4 Conditions expérimentales des mesures de contraintes des $\sin^2 \psi$ .

Les expériences ont été effectuées uniquement pour la raie de diffraction  $\gamma(311)$  à un angle d'incidence fixe  $\alpha = 0,5^\circ$ . Plusieurs spectres sont enregistrés à des angles  $\psi$  différents. La méthode de mesure par rotation autour de l'angle  $\psi$  (cf. chapitre I.1.2.4) implique que la mesure ne se fait plus dans le même plan que celui du faisceau incident, le signal est donc faible. Pour conserver le même angle d'incidence, des corrections sur  $\Omega$  sont effectuées. Les conditions expérimentales sont présentées dans le tableau II.1.4.

$\psi$ (°)	47,9	50,8	53,8	56,8	60,0	63,4	67,2	71,6
$\Omega$ (°)	0,52	0,56	0,60	0,64	0,70	0,79	0,91	1,11

**Tableau II.1.4 :** Conditions expérimentales pour la mesure de contrainte sur la raie  $\gamma(311)$ .

Les valeurs des constantes élastiques radiocristallographiques  $S_1$  et  $S_2$  utilisées pendant cette étude et calculées grâce au modèle de Kröner sont données dans le tableau II.1.5.

	(111)	(200)	(220)	(311)
$S_1$ (GPa <sup>-1</sup> )	$-2,20 \cdot 10^{-4}$	$-2,32 \cdot 10^{-3}$	$-3,72 \cdot 10^{-4}$	$-6,64 \cdot 10^{-4}$
$\frac{1}{2} S_2$ (GPa <sup>-1</sup> )	$4,73 \cdot 10^{-3}$	$7,88 \cdot 10^{-3}$	$5,52 \cdot 10^{-3}$	$6,40 \cdot 10^{-3}$

**Tableau II.1.5 :** Constantes radiocristallographiques pour l'acier 316LVM.

Les constantes élastiques radiocristallographiques sont calculées à partir des constantes élastiques selon les relations :

$$\frac{1}{2}S_2 = \frac{1 + \nu_{hkl}}{E_{hkl}} \quad \text{et} \quad S_1 = -\frac{\nu_{hkl}}{E_{hkl}}$$

Le modèle de Kröner permet le calcul des constantes élastiques à partir des relations suivantes :

$$E_{hkl} = \frac{\omega}{1 - 2\omega(1 - 5A_{hkl})t_{44}}$$

$$\nu_{hkl} = \frac{2G[1 + \omega(1 - 5A_{hkl})t_{44}] - \omega}{2G[1 - 2\omega(1 - 5A_{hkl})t_{44}]}$$

avec G module de Coulomb. Pour un cristal sphérique, le module de Coulomb macroscopique vérifie l'équation suivante :

$$G^3 + \alpha G^2 + \beta G + \gamma = 0$$

où :

$$\alpha = \frac{9A_1 + 4A_2}{8} \quad \beta = -\frac{(3A_1 + 12A_3)A_2}{8} \quad \gamma = -\frac{3A_1A_2A_3}{8}$$

$$A_1 = \frac{1}{3(S_{11} + S_{12})} \quad A_2 = \frac{1}{S_{44}} \quad A_3 = \frac{1}{2(S_{11} - S_{12})}$$

$$\omega = \frac{9A_1G}{3A_1 + G} \quad \text{et} \quad t_{44} = \frac{(G - A_2)(3A_1 + 6G)}{2G[8G^2 + G(9A_1 + 12A_2) + 6A_1A_2]}$$

Les valeurs des compliances élastiques  $S_{ij}$  sont obtenues à partir des équations suivantes [Penelle 1994] :

$$S_{11} = \frac{1 + \frac{2C_{11}}{C_{12}}}{C_{12}\left(1 + \frac{C_{11}}{C_{12}}\right)\left(1 - 2\frac{C_{11}}{C_{12}}\right)} \quad S_{12} = \frac{1}{C_{12}\left(1 + \frac{C_{11}}{C_{12}}\right)\left(1 - 2\frac{C_{11}}{C_{12}}\right)} \quad S_{44} = \frac{1}{C_{44}}$$

Les coefficients de compliance des aciers sont données dans la littérature et ont les valeurs suivantes [Clausen 1997 ; Wang 1999] :

$$C_{11} = 204,6 \text{ GPa} \quad C_{12} = 137,7 \text{ GPa} \quad C_{44} = 126,2 \text{ GPa}$$

## **II.2 Simulation des spectres obtenus par diffraction des rayons X en incidence rasante.**

Un dédoublement des pics de l'austénite est régulièrement observé et l'interprétation donnée dans la littérature, à savoir l'existence de deux phases distinctes (paragraphe I.1.3), ne semble pas totalement satisfaisante. C'est pourquoi un modèle permettant de construire un spectre théorique de diffraction des raies de l'austénite à partir du profil de concentration atomique en fonction de la profondeur et à partir de la profondeur d'analyse par les rayons X a été mis au point pour l'interprétation des données obtenues. Par hypothèse, les effets de texture, de taille des domaines de cohérence et les incertitudes expérimentales ne sont pas pris en considération. Ce modèle suppose également que la totalité des ions implantés est distribuée dans la maille austénitique. Le spectre modélisé est ensuite comparé au spectre expérimental et les paramètres variables du spectre modélisé sont ajustés de façon à être en bon accord avec le spectre expérimental.

### **II.2.1 Présentation du modèle.**

La démarche permettant de calculer un profil théorique de raie de diffraction X dans le cas de l'analyse en incidence rasante d'un échantillon implanté selon un profil calculé dans le paragraphe I.2.3 est présentée ici pas à pas.

#### **II.2.1.1 Variation de la concentration en éléments implantés en fonction de la profondeur.**

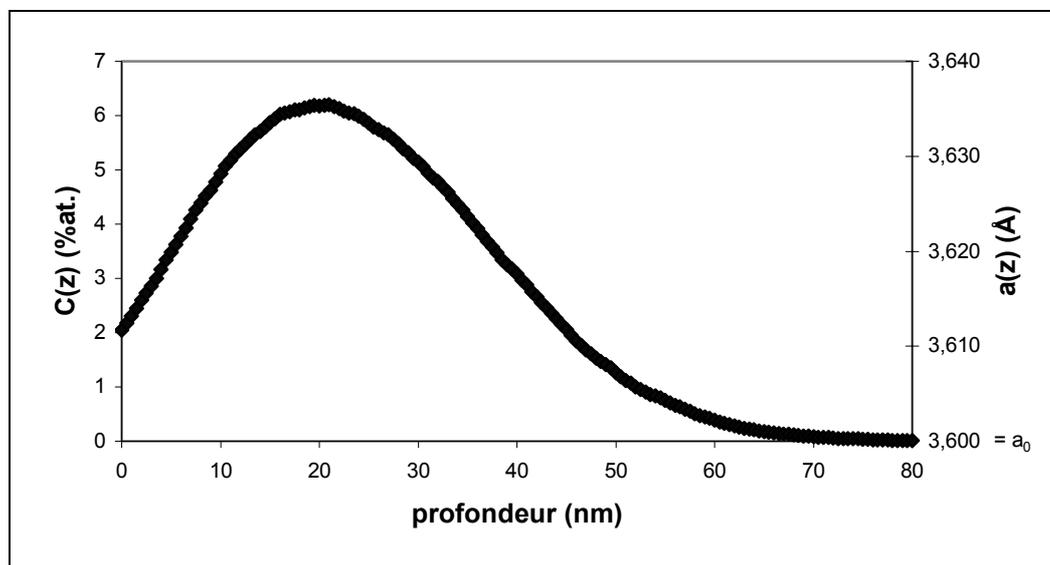
Comme nous l'avons montré précédemment, la répartition de l'élément implanté n'est pas homogène (cf. paragraphe I.1.1). Ce modèle suppose cette répartition connue et utilise celle déterminée à l'aide du logiciel SRIM.

#### **II.2.1.2 Relation entre le paramètre de maille et la concentration en éléments implantés.**

Par hypothèse, la déformation de la maille dépend linéairement de la distribution des ions implantés selon la relation illustrée sur la figure II.2.1 :

$$a(z) = a_{bulk} + k C(z)$$

Où  $a(z)$  est le paramètre de maille à la profondeur  $z$ ,  $a_{bulk}$  est le paramètre de maille de l'acier lorsque qu'il est non implanté et  $C(z)$  est concentration atomique à la profondeur  $z$ .  $k$  est le « coefficient d'expansion ».



**Figure II.2.1 :** Variation de la concentration atomique de l'élément implanté  $C(z)$  et du paramètre de maille  $a(z)$  en fonction de la profondeur dans le cas de l'implantation de  $2.10^{16}$  Mo/cm<sup>2</sup> à 150 keV  $a_0=3,600$  Å et  $k = 5,6.10^{-3}$ .

La dépendance linéaire du paramètre de maille avec la concentration atomique d'éléments solutés dans une matrice solvant a été vérifiée dans le cas des solutions solides métalliques lorsque le taux en l'un des éléments reste faible (<20 %) [King 1966, Lubarda 2003]. La loi de Végard propose une dépendance linéaire en fonction de la différence relative de volume atomique entre les deux éléments. Cette loi est souvent mise en défaut et on observe des écarts négatifs (Fe-Al) comme positifs (Fe-Cu) à la loi de Végard [King 1966, Lubarda 2003].

La variation du paramètre de maille avec la concentration atomique en ion implantés pourrait également avoir pour origine les contraintes induites par implantation ionique et donc distribuées de la même façon que les ions implantés. Ceci suppose un niveau de contrainte dans la couche implantée suffisant.

Une loi linéaire de variation du paramètre de maille avec la concentration atomique a déjà été utilisée dans le cas de l'implantation ionique dans des aciers 316L. Dans le cas de l'azote, la valeur du coefficient choisie est de  $k = 0,00861$  Å/%at.(N) [Ozturk 1995]. De même dans le cas d'implantation de  $5.10^{16}$  Mo/cm<sup>2</sup> à 150 keV dans l'acier 316L, des lois similaires ont été utilisées pour étudier les variations de distances interréticulaires. La valeur

du coefficient  $k$  choisie par De Buchère et al. [De Buchère 1996] et déterminée à partir des rayons métalliques est de  $0,00363 \text{ \AA}/\%at.(Mo)$ .

### II.2.1.3 Variation de l'intensité du signal des rayons X avec la profondeur et l'angle d'incidence.

L'intensité  $I_e(\alpha, \theta, z)$  diffractée pour un angle d'incidence  $\alpha$  selon un angle de diffraction  $2\theta$  par une couche infinitésimale, dont la profondeur est  $z$ , s'exprime selon :

$$I_e(\alpha, \theta, z) = I_0 \exp(-\tau * z)$$

Où  $I_0$  est l'intensité diffractée par une couche infinitésimale située à la surface de l'échantillon et  $\tau$  la fonction d'absorption du matériau (cf. paragraphe II.1.2). Cette fonction d'absorption est supposée constante et indépendante de la profondeur.

L'intensité diffractée  $I_{x-y}(\alpha, \theta)$  selon un angle  $2\theta$  par une couche située entre une profondeur  $x$  et  $y$  est donnée par :

$$I_{x-y}(\alpha, \theta) = \int_x^y I_e(\alpha, \theta, z) dz$$

L'échantillon est considéré comme étant la superposition de  $n$  couches avec pour la couche  $i$  une concentration atomique constante  $c_i$  et donc un paramètre de maille constant  $a_i$ . La couche  $i$  située entre  $z_{i-1}$  et  $z_i$  diffracte selon un angle  $2\theta_j$  selon :

$$2d_{i,hkl} \sin \theta_j = \lambda$$

Où  $d_{i,hkl}$  est la distance interréticulaire du plan  $hkl$  dans la couche  $i$  et  $\lambda$  la longueur d'onde des rayons X.

L'intensité  $I_i(\alpha, \theta_j)$  provenant de cette couche située entre  $z_{i-1}$  et  $z_i$  et diffractant à l'angle  $\theta_j$  est donnée par la relation :

$$I_i(\alpha, \theta_j) = I_0(\alpha) \frac{1}{\tau} [\exp(-\tau z_{i-1}) - \exp(-\tau z_i)] \delta_{ij}$$

Où la couche  $i$  est comprise entre  $z_{i-1}$  et  $z_i$  et  $\delta_{ij}$  est le symbole de Kronecker.

Seules les couches ayant un paramètre de maille  $a_i$  tel que  $2d_{i,hkl} \sin \theta_j = \lambda$  participent au signal de diffraction à l'angle  $\theta_j$ .

Si  $2d_{i,hkl} \sin \theta_j = \lambda$  alors  $I_i(\alpha, \theta_j)$  est différent de 0 et  $\delta_{ij} = 1$ .

Si  $2d_{i,hkl} \sin \theta_j \neq \lambda$  alors  $I_i(\alpha, \theta_j)$  est égal à 0 et  $\delta_{ij} = 0$ .

L'intensité totale  $I_{tot}(\alpha, \theta_j)$  diffractant à l'angle  $\theta_j$  est obtenue en sommant le signal  $I_i(\alpha, \theta_j)$  de chaque couche sur le nombre total  $n$  de couches utilisées pour le découpage. La contribution de la dernière couche  $n$   $I_n(\alpha, \theta_j)$  est la contribution du volume. Elle est donc choisie de telle façon qu'à partir de la profondeur  $z_n$ , le paramètre de maille  $a_n$  ne varie plus.

$$I_{tot}(\alpha, \theta_j) = \sum_{i=1}^n I_i(\alpha, \theta_j)$$

L'intensité totale diffractée sur l'ensemble des angles de diffraction et provenant de la couche  $i$  située entre les profondeurs  $z_{i-1}$  et  $z_i$  est donnée par la relation :

$$I_i(\alpha) = I_0 \frac{1}{\tau} [\exp(-\tau z_{i-1}) - \exp(-\tau z_i)]$$

L'intensité totale diffractée sur l'ensemble des angles de diffraction et provenant des couches situées entre la surface ( $z=0$ ) et une profondeur  $z$  est donnée par la relation :

$$I_{0-z}(\alpha) = I_0 \frac{1}{\tau} [1 - \exp(-\tau z)]$$

L'intensité totale diffractée sur l'ensemble des angles de diffraction et provenant de l'ensemble des couches est donnée par la relation :

$$I_{0-\infty}(\alpha) = I_0 \frac{1}{\tau}$$

$CS_i(\alpha, \theta_j)$ , rapport entre  $I_i(\alpha, \theta_j) / I_{0-\infty}(\alpha)$ , est l'intensité relative diffractée à l'angle  $\theta_j$  de la couche  $i$  située entre les profondeurs  $z_{i-1}$  et  $z_i$  et représente la contribution à l'intensité totale de cette couche pour l'angle de diffraction  $\theta_j$ .

$$CS_i(\alpha, \theta_j) = [\exp(-\tau z_{i-1}) - \exp(-\tau z_i)] \delta_{ij}$$

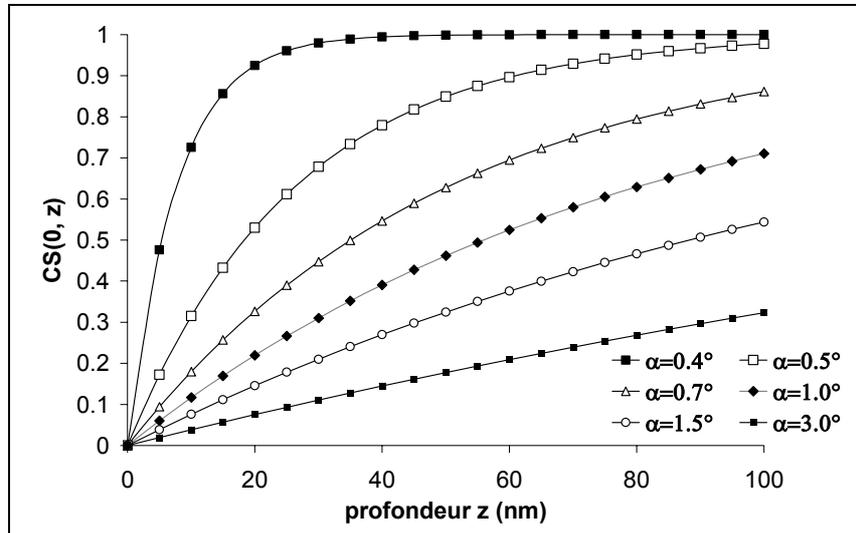
$CS_i(\alpha)$ , rapport entre  $I_i(\alpha) / I_{0-\infty}(\alpha)$ , est l'intensité relative de la couche  $i$  située entre les profondeurs  $z_{i-1}$  et  $z_i$  et représente la contribution à l'intensité totale pour l'ensemble des angles de diffraction de cette couche.

$$CS_i(\alpha) = [\exp(-\tau z_{i-1}) - \exp(-\tau z_i)].$$

$CS_{0-z}(\alpha)$  est le rapport entre  $I_{0-z}(\alpha) / I_{0-\infty}(\alpha)$  et représente la contribution à l'intensité totale pour l'ensemble des angles de diffraction des couches situées entre la surface et la profondeur  $z$ .

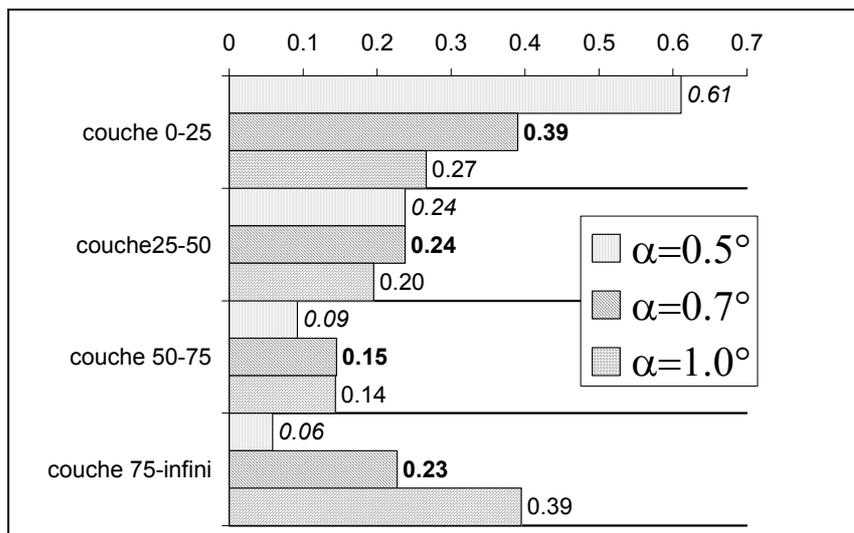
$$CS_{0-z}(\alpha) = [1 - \exp(-\tau z)]$$

La figure II.2.2 présente les contributions  $CS_{0-z}(\alpha)$  pour différents angles d'incidence en fonction de la profondeur  $z$ . Les valeurs de taux sont calculées selon la formule présentée dans le chapitre II.1.2.



**Figure II.2.2 :** contribution  $CS_{0-z}(\alpha)$  pour différents angles d'incidence.

Pour un matériau considéré comme la superposition de 3 couches d'épaisseur 25 nm puis d'une couche semi-infinie, la figure II.2.3 illustre pour différents angles d'incidence les contributions à l'intensité diffractée des différentes couches en fonction de la profondeur  $z$ .



**Figure II.2.3 :** contribution  $CS_i(\alpha)$  à l'intensité totale diffractée par les différentes couches pour un matériau constitué de 3 couches de 25 nm d'épaisseur et d'une couche semi-infinie pour des angles d' incidence  $\alpha = 0,5, 0,7$  et  $1,0^\circ$ .

Pour un angle d'incidence de  $0,5^\circ$ , 61 % de l'intensité provient des 25 premiers nanomètres de la surface et 6 % de la couche située au delà de 75 nm. Par contre pour un angle d'incidence de  $1,0^\circ$ , 39 % de l'intensité provient de la couche située au delà de 75 nm alors que 27 % provient des 25 premiers nm.

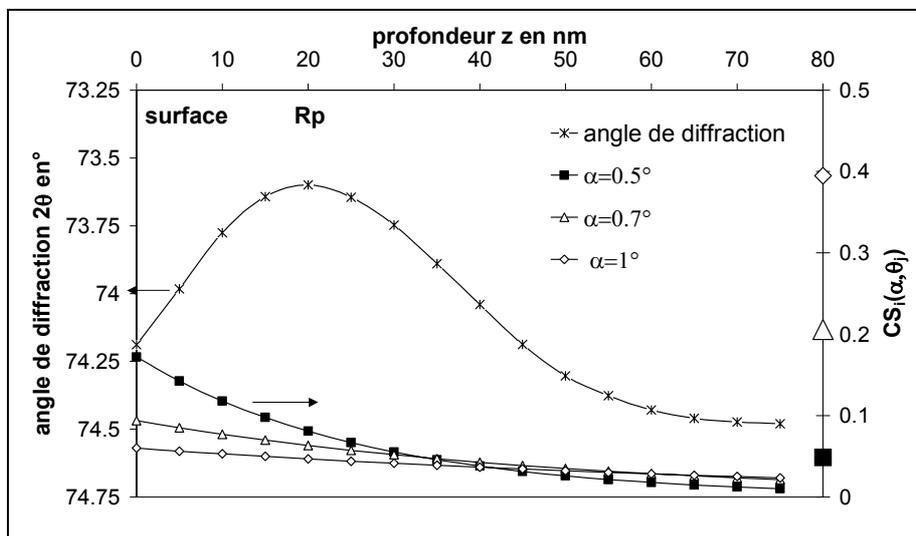
### II.2.1.4 Construction du spectre théorique.

Le spectre théorique de diffraction est construit en tenant compte, d'une part, de la variation du paramètre de maille en fonction de la profondeur dans la couche implantée (cf. paragraphe II.2.1.2) et, d'autre part, de la variation de l'intensité du signal des rayons X avec la profondeur et l'angle d'incidence (cf. paragraphe II.2.1.3).

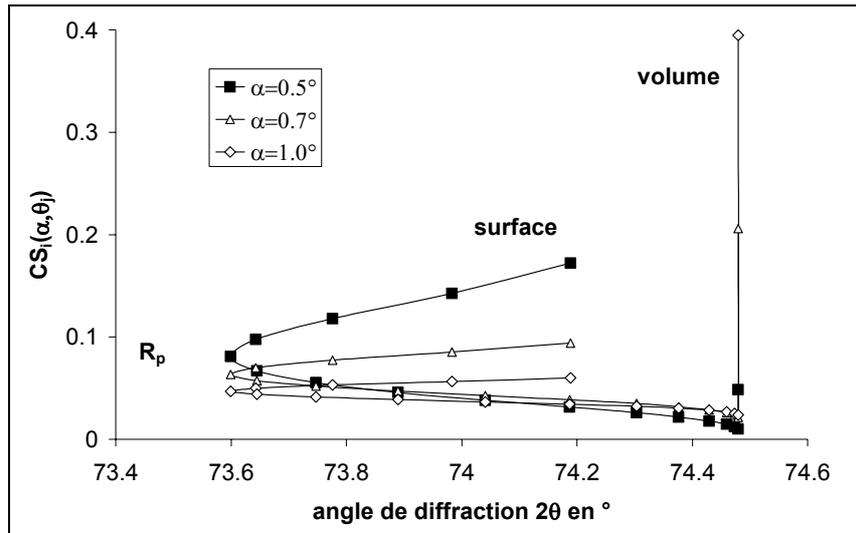
Il faut donc calculer :

$$CS(\alpha, \theta_j) = \sum_{i=1}^n CS_i(\alpha, \theta_j) \quad \text{avec} \quad CS_i(\alpha, \theta_j) = [\exp(-\tau z_{i-1}) - \exp(-\tau z_i)] \delta_{ij}$$

Pour ce faire, l'échantillon est découpé en  $n$  couches d'épaisseur  $e$ . À chaque couche  $i$  est associé un paramètre de maille  $a_i$ , donc une valeur de  $\theta_j$  et une intensité  $CS_i(\alpha, \theta_j)$  ainsi que l'illustrent les figures II.2.4 et II.2.5.

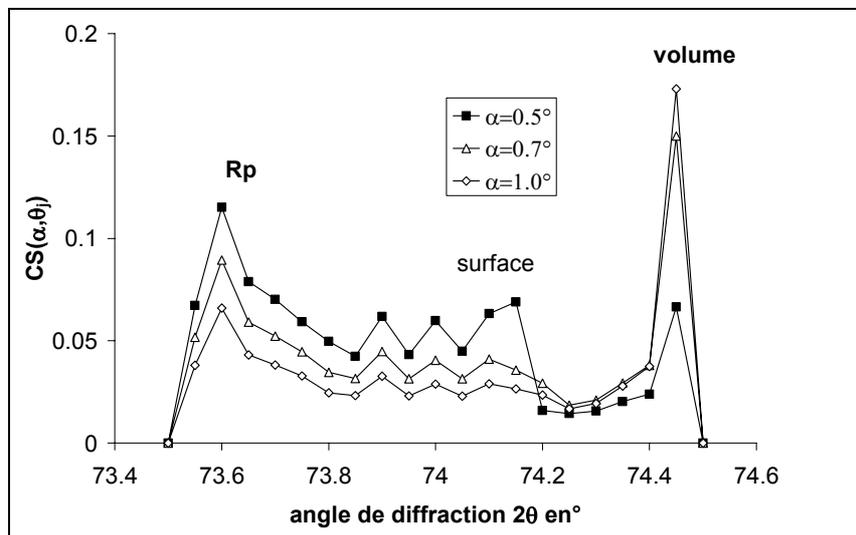


**Figure II.2.4 :** Angle de diffraction pour la raie  $\gamma(220)$  et intensité relative  $CS_i(\alpha, \theta)$  en fonction de la profondeur de la couche pour un échantillon d'acier 316LVM implanté avec  $2 \cdot 10^{16} \text{ Mo/cm}^2$  à 150 keV (l'échantillon est divisé en couches d'épaisseur 5 nm) ( $a_0 = 3,600$  et  $k = 5,6 \cdot 10^{-3}$ ).



**Figure II.2.5 :** Intensité relative  $CS_i(\alpha, \theta)$  en fonction de l'angle de diffraction pour la raie  $\gamma(220)$  pour un échantillon d'acier 316LVM implanté avec  $2.10^{16}$  Mo/cm<sup>2</sup> à 150 keV (L'échantillon est divisé en couches d'épaisseur 5 nm) ( $a_0 = 3,600$  et  $k = 5,6.10^{-3}$ ).

Plusieurs couches du matériau situées à des profondeurs différentes peuvent contribuer à l'intensité diffractée à la même valeur  $\theta_j$ . L'intensité relative diffractée  $CS(\alpha, \theta)$  à la valeur  $\theta_j$  est obtenue en sommant sur ces différentes contributions  $CS_i(\alpha, \theta)$  pour l'angle  $\theta_j$  (figure II.2.6).



**Figure II.2.6 :** Spectre théorique obtenu pour l'implantation de Mo à 150 keV et  $2.10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup> dans le cas de couches d'épaisseur 0.5 nm ( $a_0 = 3,600$  et  $k = 5,6.10^{-3}$ ).

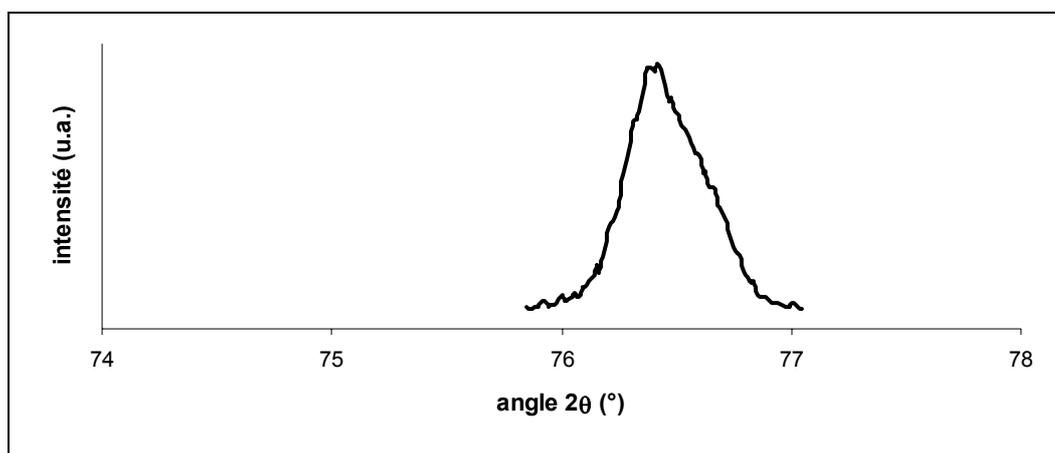
### II.2.1.5 Fonction instrumentale.

Afin de pouvoir comparer les spectres théoriques ainsi calculés et les spectres expérimentaux, une fonction instrumentale est convoluée aux spectres théoriques. Cette fonction instrumentale dépend du spectre d'émission de la raie  $\text{Cu K}\alpha$  dédoublée par les transitions  $\text{K}\alpha_1$  et  $\text{K}\alpha_2$ . Elle dépend également des paramètres de l'appareillage (divergence horizontale et axiale du faisceau de rayons X). Cette fonction instrumentale est déterminée expérimentalement grâce au spectre de diffraction d'un échantillon de silicium, sous forme de poudre (pour s'affranchir des effets de texture) recuit (pour ne pas avoir d'effet de contraintes). La figure II.2.7 présente la raie  $\text{Si}(331)$  de cet échantillon enregistré à un angle d'incidence de  $0,5^\circ$ .

La fonction instrumentale est simulée par la convolution d'une fonction gaussienne de résolution  $R_g$ , d'une fonction lorentzienne de résolution  $R_l$  et une fonction permettant de prendre en compte le dédoublement de la raie  $\text{Cu K}\alpha$ . Les valeurs des résolutions des fonctions utilisées aux différents angles d'incidence sont présentées dans le tableau II.2.1.

Incidence ( $^\circ$ )	0,5	0,7	1,0
gaussienne	0,15	0,14	0,13
lorentzienne	0,15	0,16	0,17

**Tableau II.2.1 :** Valeurs des résolutions des fonctions gaussiennes et lorentzienne utilisées.



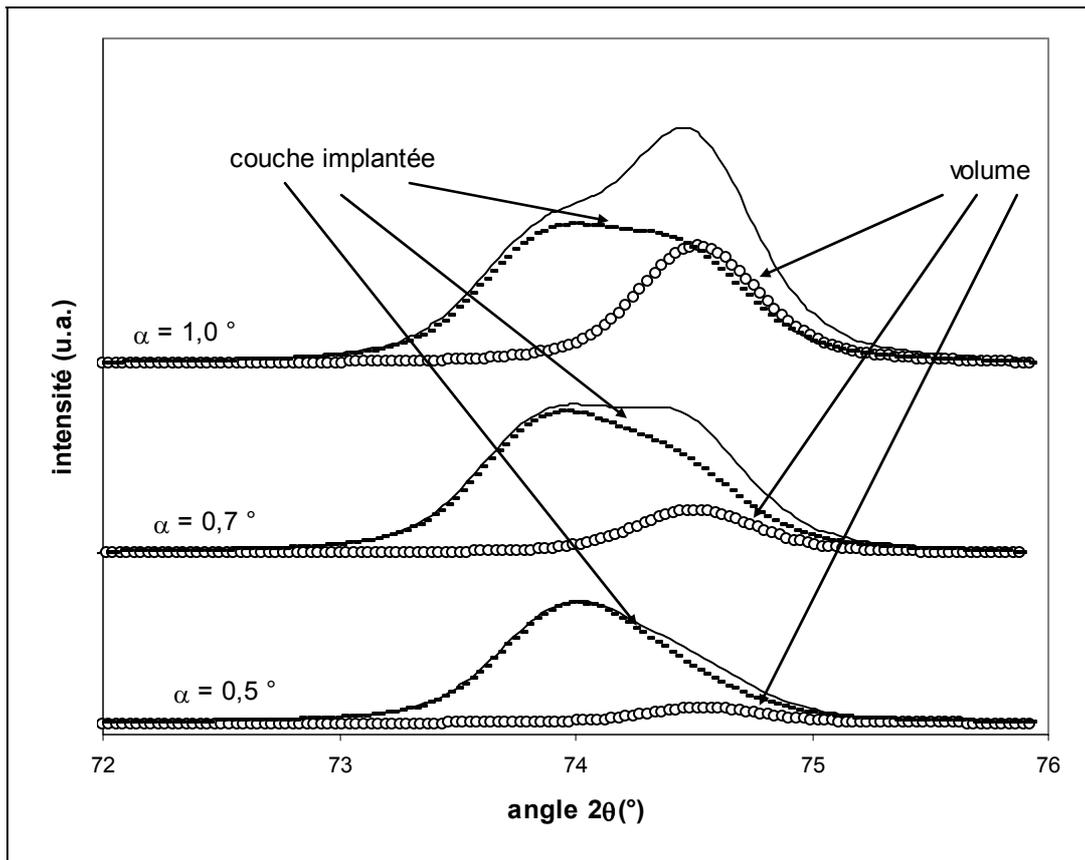
**Figure II.2.7 :** Spectre de la raie (331) de l'échantillon de silicium polycristallin.

### II.2.1.6 Spectres théoriques calculés.

La convolution de la fonction instrumentale (en tenant compte du doublet  $\text{K}\alpha_1 - \text{K}\alpha_2$ ), de la profondeur de pénétration des rayons X, de la loi linéaire qui relie le pourcentage en

élément implanté au paramètre de maille, de la répartition en profondeur des ions implantés et de la loi de Bragg permet donc de reconstruire, par calcul, le spectre de diffraction.

La figure II.2.8 montre les spectres de la raie (220) obtenus dans le cas d'une implantation de  $2.10^{16}$  Mo/cm<sup>2</sup> à 150 keV et à  $T_{amb}$  et permet d'illustrer l'influence de l'angle d'incidence. Plus l'angle est important, plus l'intensité due à la couche implantée est faible et plus l'intensité due au volume sous-jacent est importante.



**Figure II.2.8 :** Spectres théoriques de la raie  $\gamma(220)$  obtenus dans le cas d'acier 316LVM implanté à  $2.10^{16}$  Mo/cm<sup>2</sup> et 150 keV ( $a_0 = 3,600$  et  $k = 5,6.10^{-3}$ ).

## II.2.2 Algorithme du programme de simulation.

L'objectif du programme est l'ajustement des spectres théoriques sur les spectres expérimentaux. La démarche schématisée sur la figure II.2.9 est donc la suivante :

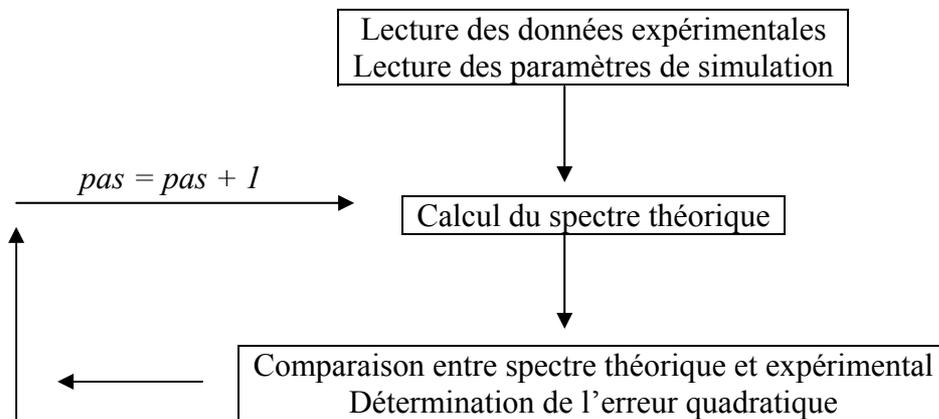
Les données sont :

- la concentration atomique de l'ion implanté en fonction de la profondeur (déterminée à partir des données SRIM (cf. paragraphe I.2)).
- le spectre expérimental.

Quelles que soient les données, le matériau est divisé en 1001 couches, les 1000 premières sont d'épaisseur 0,1 nm et la dernière d'épaisseur semi-infinie. Le nombre de points et le pas angulaire du spectre calculé sont identiques à ceux du spectre théorique.

Deux types de paramètres sont définis :

- les paramètres de type A qui sont fixés par les caractéristiques du matériau ou de l'expérience à savoir :
  - le paramètre de maille de l'acier non implanté  $a_0$  :  $a_0 = 3,597 \text{ \AA}$ .
  - pour un angle d'incidence donné : la fonction d'absorption  $\tau$  et la fonction instrumentale.
- les paramètres de type B variables que sont : le coefficient d'expansion  $k$  et les paramètres de normalisation (ligne de base, amplitude).



**Figure II.2.9 :** Démarche suivie pour la simulation.

La première étape du programme est la lecture des données : spectre expérimental et concentration atomique l'ion implanté en fonction de la profondeur.

Le programme calcule ensuite le spectre théorique, puis minimise pas à pas le carré de l'erreur quadratique moyenne, fonction des différences d'intensité entre le spectre expérimental et le spectre théorique définie par :

$$\frac{1}{P} \sum_{j=1}^P \left( (I_{\text{exp}}(\alpha, \theta_j))^2 - (I_{\text{cal}}(\alpha, \theta_j))^2 \right)$$

Où  $P$  est le nombre de points du spectre expérimental,  $I_{\text{exp}}(\alpha, \theta_j)$  est l'intensité expérimentale à l'angle  $\theta_j$ ,  $I_{\text{cal}}(\alpha, \theta_j)$  l'intensité théorique calculée par le programme.

La qualité de la simulation est évaluée grâce au coefficient de corrélation appelé  $f_c$  et défini par :

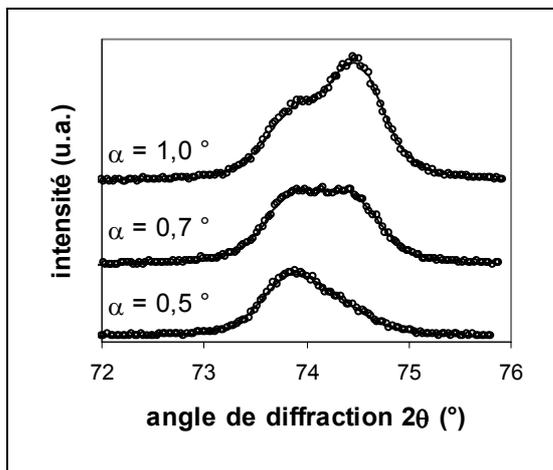
$$f_c = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^P ((I_{cal}(\alpha, \theta_j))^2 - (I_{moy}(\alpha))^2)}{\sum_{j=1}^P ((I_{exp}(\alpha, \theta_j))^2 - (I_{moy}(\alpha))^2)}}$$

Où  $I_{moy}(\alpha)$  est l'intensité moyenne du spectre expérimental. Ce coefficient est égal à 1 lorsque le spectre théorique simule parfaitement le spectre expérimental.

Lors d'une étude préliminaire, afin de vérifier la pertinence du modèle pris pour le spectre théorique, l'ensemble des paramètres de type A comme de type B sont laissés variables. On vérifie alors que les paramètres de type A ajustés ont des valeurs identiques à celles fixées par les caractéristiques du matériau ou de l'expérience.

Dans un second temps, seuls les paramètres de type B sont laissés variables.

Un exemple d'ajustement est présenté sur la figure II.2.10 et les valeurs des paramètres variables et ajustés sont présentées sur le tableau II.2.2. Des essais de simulation ont permis de montrer que le coefficient k est déterminé à  $\pm 0,2 \cdot 10^{-3}$ .



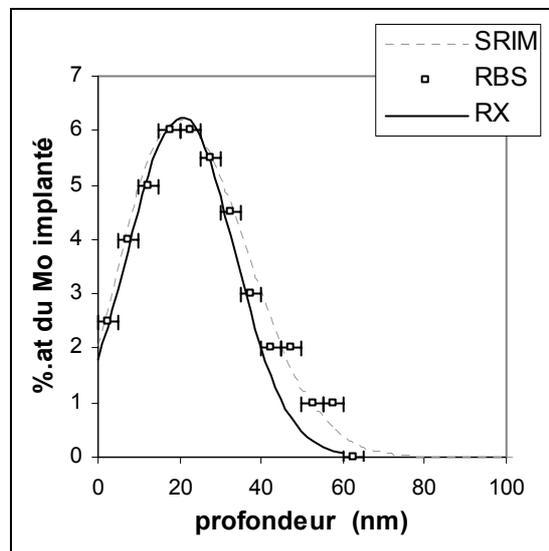
**Figure II.2.10 :** Superpositions des spectres simulés et expérimentaux de la raie  $\gamma(220)$  de l'échantillon d'acier 316LVM implanté à  $2 \cdot 10^{16} \text{ Mo/cm}^2$ , 150 keV et  $T_{amb}$ .

groupe	paramètre	incidence (°)		
		0,5	0,7	1,0
A et B libres	$a_0$ (Å)	3,596	3,597	3,597
	$\tau$ (nm)	26,5	51,5	79,5
	$k \cdot 10^{-3}$	4,9	5,2	5,4
	ligne de base	1,05	1,20	1,20
	amplitude	52,0	42,5	37,5
	$f_c$	0,996	1,000	1,000
A fixes et B libres	$a_0$ (Å)	3,597	3,597	3,597
	$\tau$ (nm)	26,5	50,5	80,5
	$k \cdot 10^{-3}$	5,0	5,3	5,4
	ligne de base	1,05	1,20	1,15
	amplitude	52,0	43,0	37,5
	$f_c$	0,992	0,999	0,999

**Tableau II.2.2 :** Paramètres des groupes A (laissés libres puis fixés) et B déterminés lors de la simulation du spectre de la raie  $\gamma(220)$  de l'échantillon d'acier 316LVM implanté à  $2 \cdot 10^{16} \text{ Mo/cm}^2$ , 150 keV et  $T_{amb}$ .

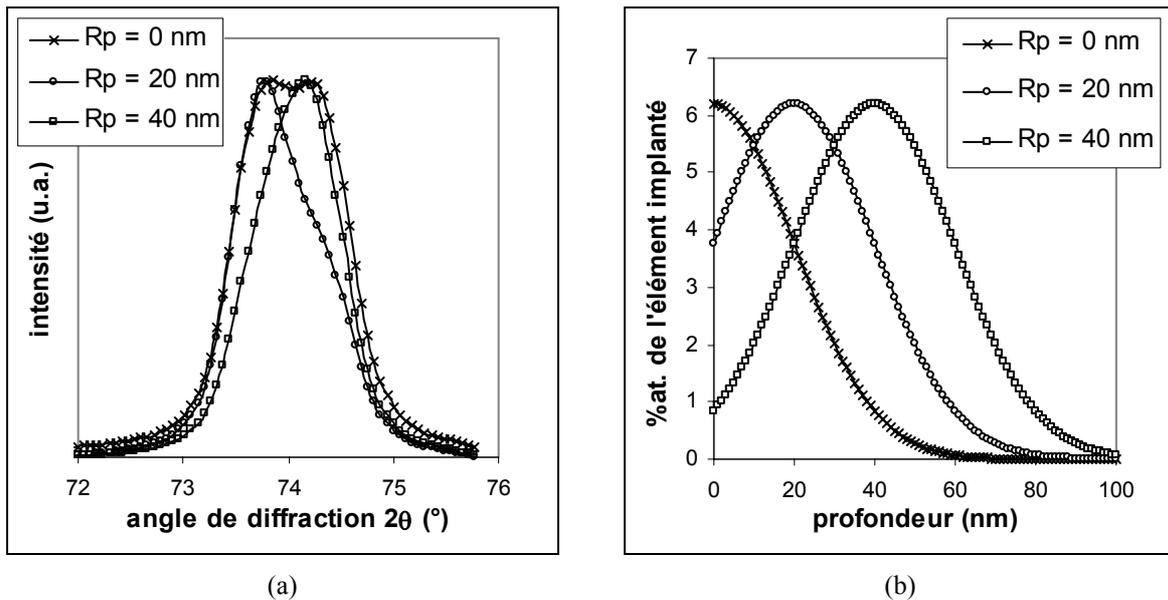
L'utilisation de cette simulation permet de déterminer le coefficient d'expansion de la maille austénitique connaissant le profil de concentration en fonction de la profondeur. C'est l'utilisation principale qui en est faite dans ce travail.

Cependant, si le coefficient d'expansion de la maille est déduit par une autre technique, la simulation permet alors de déterminer le profil de concentration en fonction de la profondeur de l'élément implanté dans la maille austénitique. Le profil de concentration est supposé de forme gaussienne et les variables sont alors  $R_p$ ,  $\Delta R_p$  et  $C_{max}$ . Ceci a été testé sur l'échantillon 316LVM implanté à  $T_{amb}$  et 150 keV pour une dose de  $2 \cdot 10^{16}$  Mo/cm<sup>2</sup>. Le profil de concentration obtenu en fonction de la profondeur est similaire à celui prédit grâce aux données SRIM et à celui déterminé par RBS, figure II.2.11.



**Figure II.2.11 :** Superposition des profils d'implantation de  $2 \cdot 10^{16}$  Mo/cm<sup>2</sup> à 150 keV et  $T_{amb}$  obtenus à partir de SRIM, par RBS et à partir de la diffraction des rayons X à l'angle d'incidence  $0,5^\circ$ .

La position angulaire correspondant à l'intensité maximale d'une raie de diffraction et le paramètre de maille qui lui est associée doivent être considérés avec précaution. En effet, cette position dépend bien évidemment de la concentration maximale de l'élément implanté mais également du profil de concentration de l'ion implanté en fonction de la profondeur et de l'angle d'incidence. Par exemple, la figure II.2.12a présente trois spectres construits à partir des profils de concentration présentés sur la figure II.2.12b.



**Figure II.2.12 :** Spectres de diffraction (a) simulés de la raie (220) à l'angle d'incidence  $0,5^\circ$  pour trois profils de répartition de molybdène (b).  $k = 5,6 \cdot 10^{-3} a = 3,597 \text{ \AA}$

Ces profils sont de type gaussien avec les mêmes valeurs de  $C_{\max}$  et de  $\Delta R_p$  mais des valeurs de  $R_p$  de 0, 20 et 40 nm. Alors que la raie correspondant à  $R_p = 20$  nm a un maximum centré sur un angle correspondant à un paramètre de maille  $a = 3,626$  nm, la raie correspondant à  $R_p = 40$  nm a un maximum centré sur un angle correspondant à un paramètre de maille  $a = 3,614$  nm et la raie pour  $R_p = 0$  nm présente deux maxima centrés sur des angles correspondant à  $a = 3,627$  nm et  $a = 3,611$  nm. Il faut donc considérer les positions angulaires correspondant à l'intensité maximale d'une raie avec la plus grande prudence.

### II.2.3 Choix des raies étudiées.

Les critères de choix des raies à modéliser sont :

- l'intensité de la raie, qui doit être suffisante.
- la position de la raie, qui doit, d'une part, être positionnée à un angle d'incidence aussi important que possible afin que les variations du paramètre de maille se traduisent par des déviations angulaires aussi importantes que possible et d'autre part, ne pas se superposer à une autre raie d'une autre structure cristallographique.
- la sensibilité de la raie aux contraintes et aux fautes d'empilement.

Le comportement de chacune des raies vis-à-vis des contraintes est décrit par les valeurs des constantes radiocristallographiques  $S_2$  et  $S_1$  dans le

tableau II.1.5. La raie (200) est la plus sensible aux contraintes car ayant les valeurs des constantes  $S_1$  et  $S_2$  les plus élevées.

La présence de fautes d'empilement implique un décalage de l'angle de diffraction  $\Delta(2\theta_{hkl})$  calculable grâce à la formule suivante établie par Warren [Warren 1969].

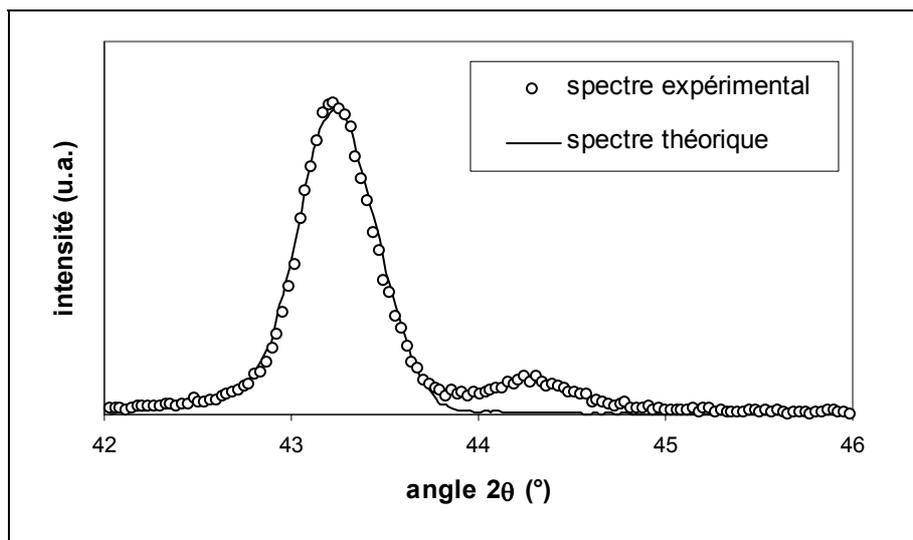
$$\Delta(2\theta_{hkl}) = \frac{90 \alpha \sqrt{3} \tan \theta_{hkl}}{\pi^2} c_{hkl}$$

avec :  $c_{111} = 0,25$      $c_{200} = 0,5$      $c_{220} = -0,25$      $c_{311} = -0,091$

D'après ces critères, le choix s'est porté sur la raie (220) de l'austénite. En effet, celle-ci diffracte à un angle relativement grand ( $74,5^\circ$ ) et est moins perturbée par les contraintes que la raie (311). De plus, il s'avère que la raie (220) est plus intense que la (311).

La raie  $\gamma(111)$ , la plus intense de la phase austénitique est située à  $42 - 44^\circ$  et la raie  $\alpha(110)$ , la plus intense de la phase ferritique et située à  $44 - 45^\circ$ . Dans les cas où la déformation de la maille austénitique par l'implantation est faible, la simulation de la raie  $\gamma(111)$  est difficile à cause de sa position à de faibles valeurs angulaires. De plus, la présence de ferrite dans l'échantillon entraîne une superposition des pics  $\gamma(111)$  et  $\alpha(110)$ .

Des essais de simulation de la raie  $\gamma(111)$  ont été effectués et les paramètres variables ajustés pour les raies  $\gamma(220)$  et  $\gamma(111)$  sont en bon accord (figure II.2.13).



**Figure II.2.13 :** Simulation de la raie (111) de l'acier 316LVM implanté à  $2 \cdot 10^{16} \text{ Mo/cm}^2$  à 150 keV.

L'utilisation de cette simulation suppose d'une part que les ions implantés sont cristallisés dans la structure austénitique (pas de ségrégation ou de diffusion) et d'autre part

que les ions implantés participent à l'expansion de la maille austénitique. Elle ne s'applique donc pas dans les cas où il y a amorphisation de la structure ou formation importante de ferrite (> 10%).



### III Résultats et discussion.

Cette partie présente dans un premier temps les résultats obtenus par microscopie à force atomique et magnétique sur l'état de surface, puis par diffraction des rayons X en incidence rasante. Ces résultats concernent les échantillons bruts, puis les échantillons implantés dans différentes conditions. Des mesures de contraintes ont été effectuées sur quelques échantillons. Une discussion sur l'ensemble des résultats clôture le chapitre.

#### III.1 Analyse de l'état de surface par AFM et MFM.

La caractérisation par AFM a été menée pour étudier la topographie de la surface (AFM) et le cas échéant mettre en évidence la présence de ferrite grâce au mode magnétique, (MFM). Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau III.1.1.

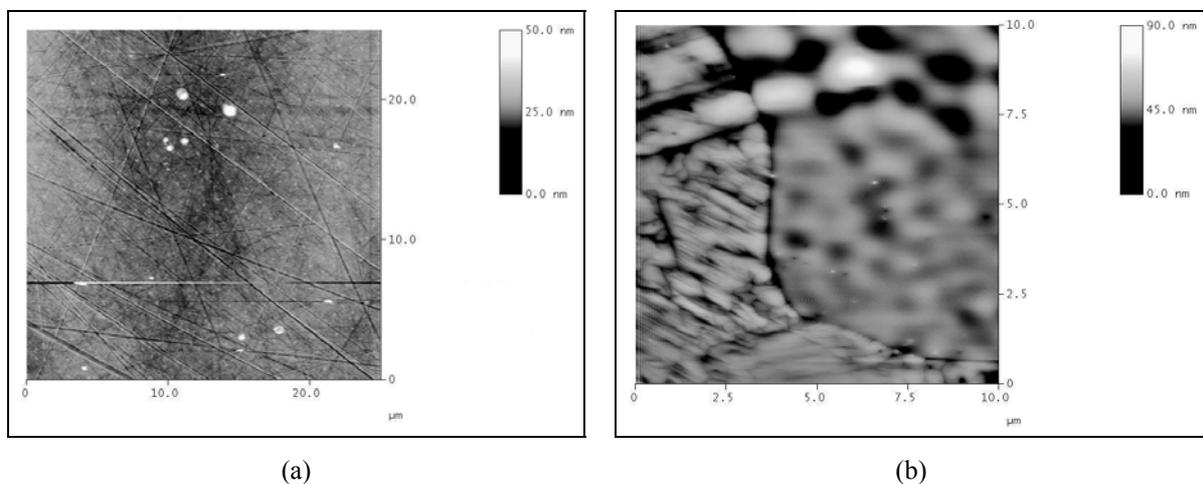
Ion	E (keV)	$\phi$ (ion/cm <sup>2</sup> )	T	Observations AFM/MFM	Rugosité (nm)
Brut				AFM : rayures	2,0
Recuit à 800°C				AFM : révélation joints de grains + macles	5,8
N	28	2.10 <sup>16</sup>	T <sub>amb</sub>	AFM : identique à de l'acier brut MFM : pas de signal	2,0
Ar	75		T <sub>amb</sub>	AFM : identique de l'acier brut MFM : pas de signal	2,0
Cr	90		T <sub>amb</sub>	AFM : identique à l'acier brut MFM : pas de signal	2,2
Ag	170		T <sub>amb</sub>	AFM : identique à l'acier brut MFM : ferrite aux joints de grains	2,4
Xe	190		T <sub>amb</sub>	AFM : révélation joints de grains et macles	2,8
Mo	100	2.10 <sup>16</sup>	-196 °C	AFM : identique à l'acier brut MFM : ferrite aux joints de grains	2,4
	150	1.10 <sup>16</sup>	T <sub>amb</sub>	AFM : identique à l'acier brut	2,1
		2.10 <sup>16</sup>	-196 °C	MFM : ferrite en surface	2,9
			T <sub>amb</sub>	MFM : ferrite aux joints de grains	2,4
		800 °C	AFM : agrégats et macles	22,7	
Ag	170	1.10 <sup>16</sup>	T <sub>amb</sub>	AFM : identique à l'acier brut	2,0
		2.10 <sup>16</sup>	T <sub>amb</sub>	AFM : identique à l'acier brut MFM : ferrite aux joints de grains	2,4
		3.10 <sup>16</sup>	T <sub>amb</sub>	AFM : identique à l'acier brut MFM : ferrite majoritaire	5,5
Pb	280	1,5.10 <sup>16</sup>	T <sub>amb</sub>	AFM : cratères	3,3
		2.10 <sup>16</sup>	T <sub>amb</sub>	AFM : cratères	3,2

**Tableau III.1.1 :** Analyses par AFM/MFM des échantillons d'acier 316LVM non implantés et implantés ; observations et rugosités rms (nm).

### III.1.1 Échantillons d'acier non implantés.

Bien que le polissage mécanique soit réputé pour perturber le matériau dans la zone proche de la surface, il permet d'obtenir une topographie de surface de très bonne qualité. La figure III.1.1a montre l'image AFM d'un échantillon d'acier 316LVM poli, non implanté. Les points blancs correspondent à des poussières. La rugosité rms est de 2 nm.

Un échantillon d'acier 316LVM poli a été recuit sous ultra-vide à 800 °C. L'image obtenue est présentée sur la figure III.1.1b. L'échantillon présente de nombreuses macles de recuit et une rugosité élevée de 5,8 nm. L'apparition de ces macles est due à la relaxation des perturbations introduites lors du polissage mécanique.



**Figure III.1.1 :** Image AFM de l'acier 316LVM poli, non implanté (a) puis recuit à 800 °C (b).

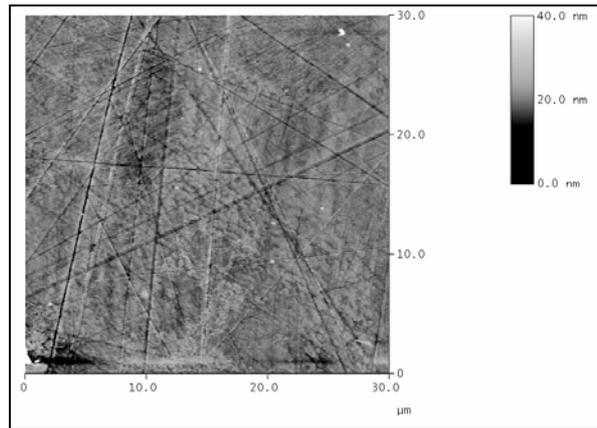
### III.1.2 Échantillons d'aciers implantés.

Quatre types de surface sont observés suivant la quantité totale d'énergie reçue par l'échantillon (produit de la dose par l'énergie des ions) et la température d'implantation.

#### III.1.2.1 Échantillons implantés avec une faible quantité d'énergie à $T_{amb}$ .

Aucune modification de l'aspect de surface n'est observée dans le cas des implantations aux faibles quantités d'énergie comme illustré sur la figure III.1.2.

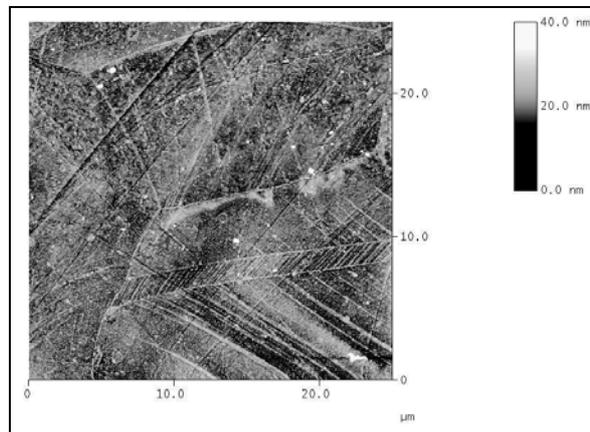
Ce comportement est observé dans le cas des implantations de  $2 \cdot 10^{16}$  N/cm<sup>2</sup> à 28 keV,  $2 \cdot 10^{16}$  Ar/cm<sup>2</sup> à 75 keV,  $2 \cdot 10^{16}$  Cr/cm<sup>2</sup> à 90 keV,  $1 \cdot 10^{16}$  Mo/cm<sup>2</sup> à 150 keV et  $1 \cdot 10^{16}$  Ag/cm<sup>2</sup> à 170 keV.



**Figure III.1.2 :** Image AFM de l'acier 316LVM implanté à  $2.10^{16}$  Cr/cm<sup>2</sup> à 90 keV à  $T_{amb}$ .

### III.1.2.2 Échantillons implantés avec une quantité intermédiaire d'énergie à $T_{amb}$ .

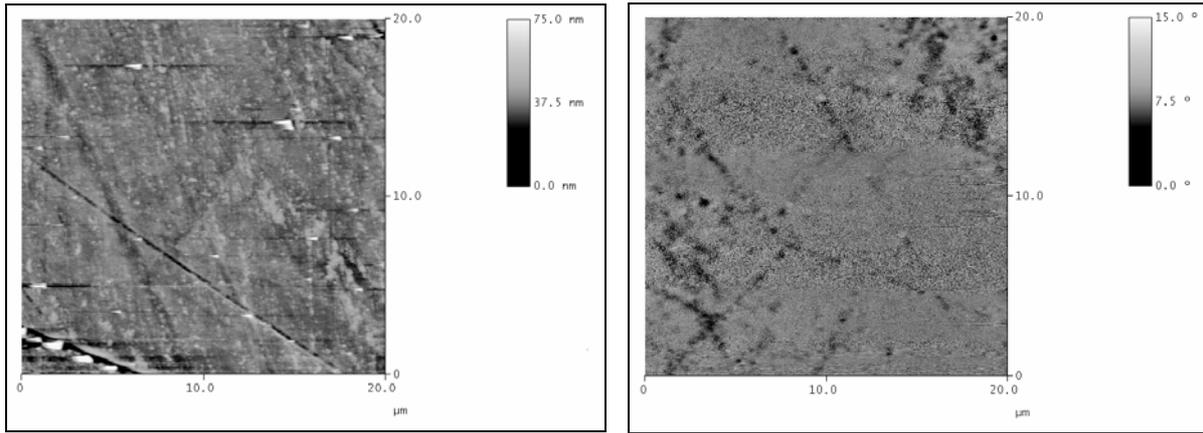
Dans ce cas, des macles apparaissent, comme illustré dans la figure III.1.3. La rugosité de l'échantillon reste faible (2,8 nm). Ce phénomène s'explique par le décapage de la surface qui révèle les macles existantes.



**Figure III.1.3 :** Image AFM de l'acier 316LVM implanté à  $2.10^{16}$  Xe/cm<sup>2</sup> à 190 keV à  $T_{amb}$ .

L'utilisation du mode magnétique permet de mettre en évidence la présence de ferrite (ceci est confirmé par diffraction des rayons X (cf. paragraphe III.2)).

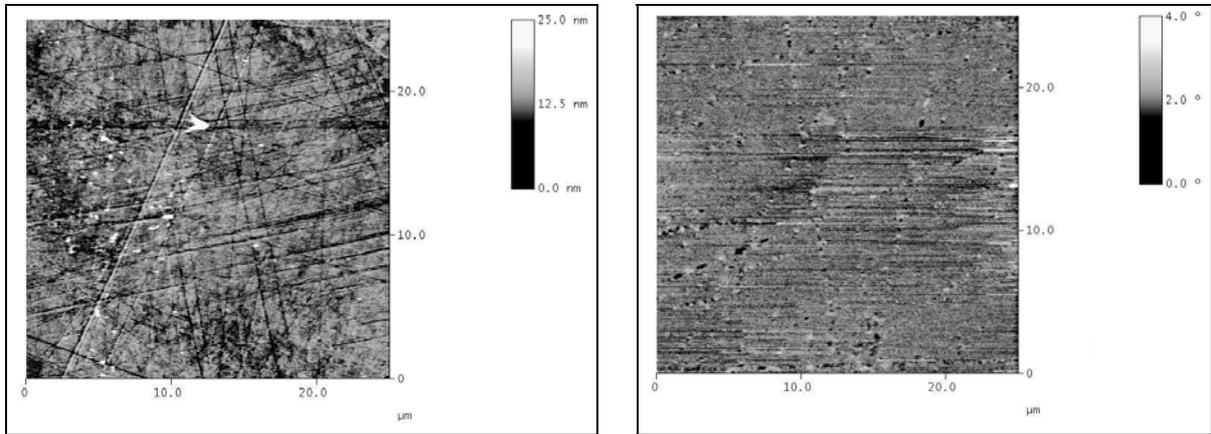
Sur les figures III.1.4a et III.1.4b dans le cas de l'implantation de  $2.10^{16}$  Mo/cm<sup>2</sup> à 150 keV et sur les figures III.1.5a et III.1.5b dans le cas de l'implantation de  $2.10^{16}$  Ag/cm<sup>2</sup> à 170 keV, la quantité de ferrite est faible et située aux joints de grains. La quantité de ferrite observée peut être plus importante comme dans le cas de l'implantation de  $3.10^{16}$  Ag/cm<sup>2</sup> dans l'acier 316LVM, figure III.1.6a et III.1.6b, où on observe exclusivement de la ferrite.



(a)

(b)

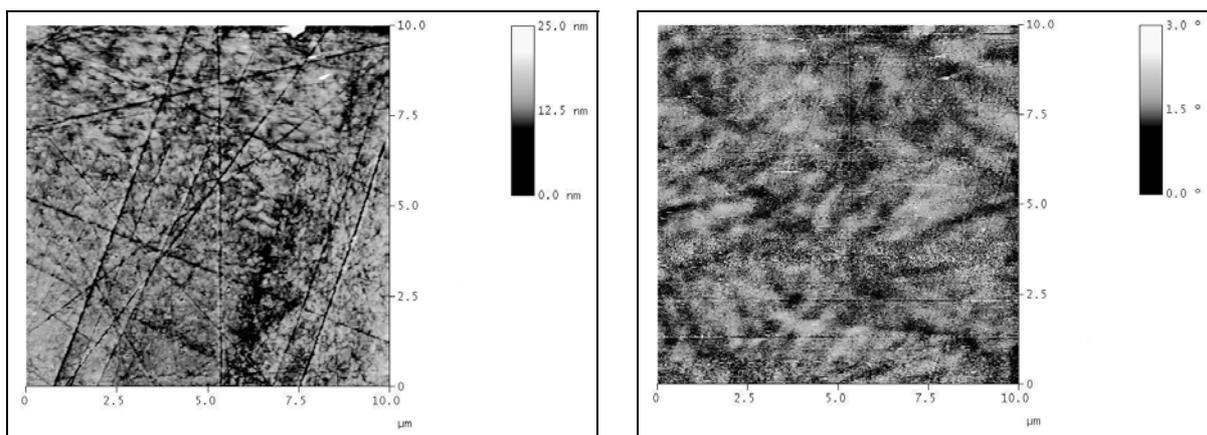
**Figure III.1.4 :** Images AFM (a) et MFM (b) de l'acier 316LVM implanté à  $2.10^{16}$  Mo/cm<sup>2</sup> à 150 keV à  $T_{amb}$ . distance pointe – échantillon = 100 nm.



(a)

(b)

**Figure III.1.5 :** Images AFM (a) et MFM (b) de l'acier 316LVM implanté à  $2.10^{16}$  Ag/cm<sup>2</sup> à 170 keV à  $T_{amb}$ . distance pointe – échantillon = 100 nm.



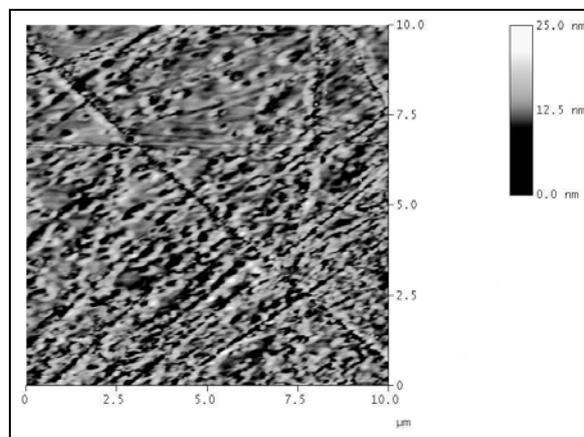
(a)

(b)

**Figure III.1.6 :** Images AFM (a) et MFM (b) de l'acier 316LVM implanté à  $3.10^{16}$  Ag/cm<sup>2</sup> à 170 keV à  $T_{amb}$ . distance pointe – échantillon = 100 nm.

### III.1.2.3 Échantillons implantés avec une grande quantité d'énergie à $T_{amb}$ .

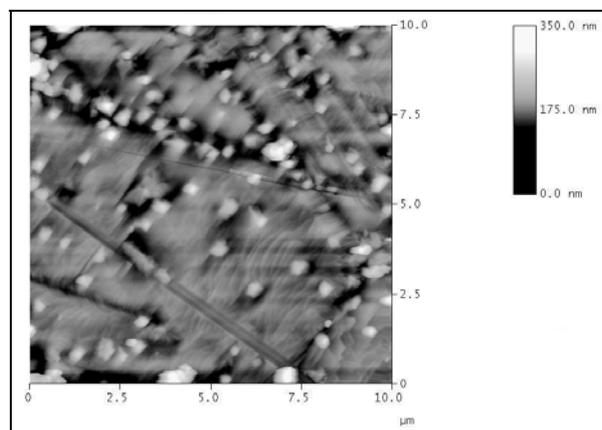
Dans ce cas, le résultat de l'implantation se traduit par l'apparition de cratères à la surface de l'échantillon, comme illustré sur la figure III.1.7. L'origine de ces cratères est due au fort taux de pulvérisation. Malgré la présence de ces cratères, la rugosité reste faible (2,4 nm). Ce phénomène a déjà été observé par Pedraza et al. [Pedraza 2003], pour des échantillons d'acier nitrurés. L'origine de ces cratères est expliquée par un fort taux de pulvérisation et par la formation de bulles d'azote. Dans notre cas, on peut avancer une autre hypothèse: lorsque l'ion frappe la surface, pendant l'implantation, un grand nombre d'atomes sont éjectés du substrat du fait de l'énergie élevée, ce qui crée ces cratères.



**Figure III.1.7 :** Image AFM de l'acier 316LVM implanté à  $2.10^{16}$  Pb/cm<sup>2</sup> à 280 keV à  $T_{amb}$ .

### III.1.3 Échantillon implanté à haute température.

La figure III.1.8 présente l'image de la surface d'un échantillon implanté à  $2.10^{16}$  Mo/cm<sup>2</sup> à 150 keV et 800 °C.



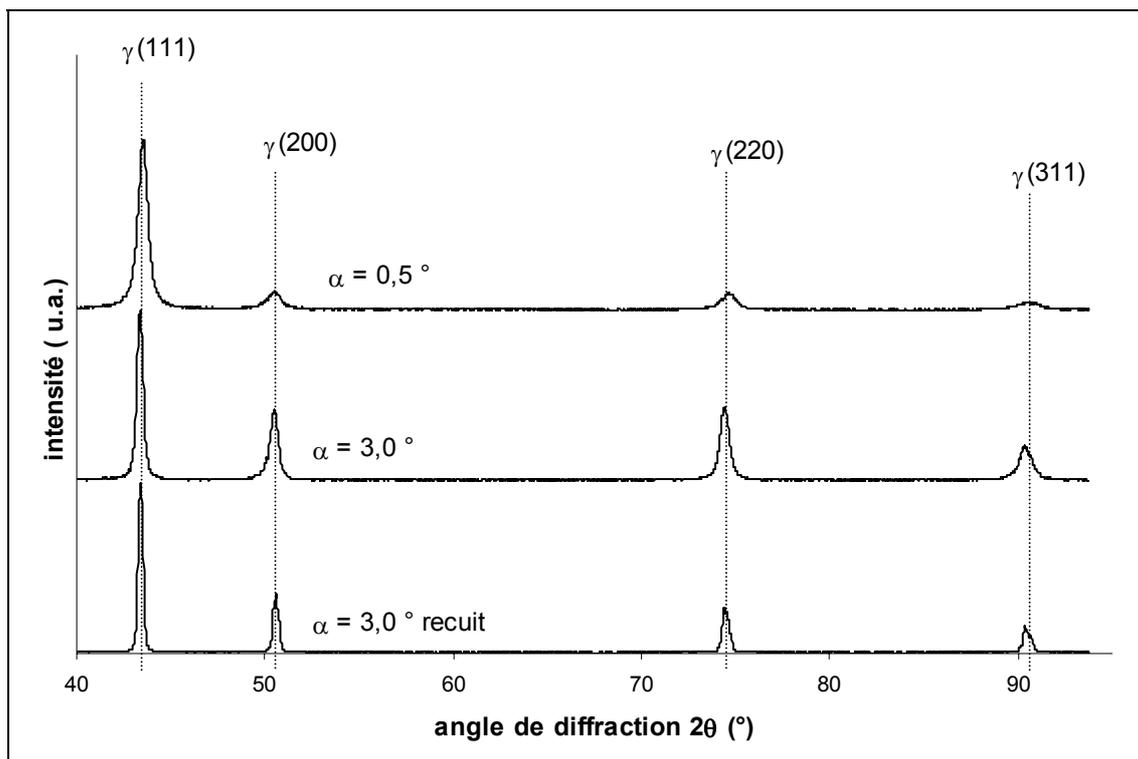
**Figure III.1.8 :** Image AFM de l'acier 316LVM implanté à  $2.10^{16}$  Mo/cm<sup>2</sup> à 800 °C.

La présence de macles est observée. Des agrégats, de 200 nm de diamètre environ, apparaissent et correspondent à la phase intermétallique  $\chi$  dont l'identification a été faite par diffraction des rayons X (cf. paragraphe III.2).

### III.2 Analyse par diffraction en incidence rasante des échantillons.

#### III.2.1 Échantillons d'acier non-implantés.

L'acier austénitique 316LVM présente quel que soit l'angle d'incidence un diffractogramme, où les seuls pics présents sont ceux de la phase austénitique (annexe A). La figure III.2.1 présente trois diffractogrammes observés pour des angles d'incidence 0,5 ° et 3,0 ° ainsi que celui du même échantillon recuit à 800 °C à l'angle d'incidence 3,0 °. Les caractéristiques des raies de diffraction sont indiquées dans le tableau III.2.1.



**Figure III.2.1 :** Diffractogrammes d'un échantillon d'acier 316LVM brut poli pour des angles d'incidence de 0,5° et 3,0° et d'un échantillon brut recuit pour un angle d'incidence de 3,0°.

Les valeurs de paramètre de maille obtenues pour les différentes raies de diffraction à l'angle d'incidence  $\alpha = 0,5^\circ$  ( $Z_{1/e} = 26$  nm) sont plus dispersées que celles obtenues à l'angle

d'incidence  $\alpha = 3,0^\circ$  ( $Z_{1/e} = 260$  nm). Cela est attribué aux contraintes ou aux fautes d'empilement induites lors du polissage [Mottu 2001 ; Cornet 2001; Warren 1969].

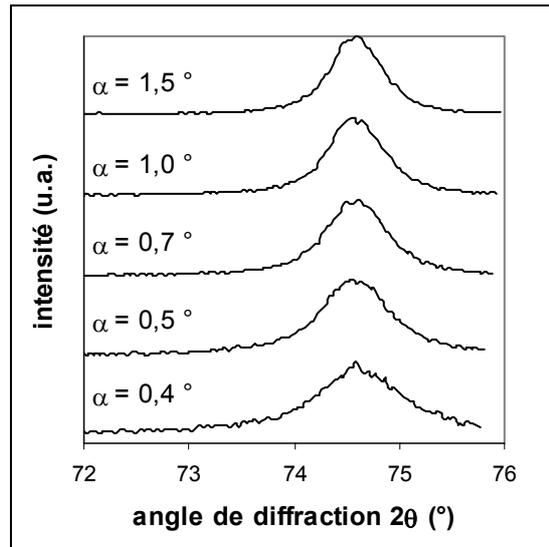
La raie (200) présente le décalage le plus important car elle est plus sensible aux contraintes.

Un échantillon brut a été recuit à  $800^\circ\text{C}$  sous ultra-vide afin d'éliminer les contraintes et/ou les fautes d'empilement induites par le polissage mécanique. Aucune oxydation n'a été observée. Le recuit entraîne une augmentation importante de la rugosité ( $\text{rms} = 5,8$  nm), et seul un spectre à l'angle d'incidence  $\alpha = 3,0^\circ$  a pu être réalisé. Les raies de diffraction plus fines du diffractogramme de l'échantillon recuit conduisent au même paramètre de maille  $3,597 \text{ \AA}$ , valeur prise comme référence du paramètre de maille de l'acier 316LVM en volume.

Comme l'illustre le tableau III.2.1, l'acier 316LVM présente en surface une certaine anisotropie : les intensités relatives mesurées sont différentes de celles rapportées dans la fiche JCPDS présentée dans l'annexe A.

Échantillon	$\alpha$ ( $^\circ$ )	raie	$2\theta$ ( $^\circ$ )	FWHM	Aire	$I_r$	a ( $\text{\AA}$ )
Brut poli	0,5	$\gamma(111)$	43,51	0,59	73342	100	3,600
		$\gamma(200)$	50,50	0,83	9556	13	3,612
		$\gamma(220)$	74,59	0,90	10410	14	3,596
		$\gamma(311)$	90,52	1,42	7335	10	3,597
	3,0	$\gamma(111)$	43,52	0,34	38304	100	3,599
		$\gamma(200)$	50,65	0,47	21222	55	3,601
		$\gamma(220)$	74,54	0,48	24085	63	3,598
		$\gamma(311)$	90,49	0,67	25025	39	3,598
Brut poli puis recuit	3,0	$\gamma(111)$	43,55	0,23	65930	100	3,597
		$\gamma(200)$	50,71	0,28	25406	39	3,597
		$\gamma(220)$	74,56	0,28	23168	35	3,597
		$\gamma(311)$	90,54	0,30	14518	22	3,596

**Tableau III.2.1 :** Caractéristiques des raies obtenues sur les diffractogrammes des échantillons d'acier 316LVM brut poli et brut poli puis recuit à  $800^\circ\text{C}$ .



**Figure III.2.2 :** *Diffraction patterns of the  $\gamma(220)$  peak of a 316LVM steel sample at different incidence angles.*

The figure III.2.2 presents the spectra of the  $\gamma(220)$  peak at different incidence angles. As the incidence angle is smaller, the peak is wider. This indicates that the perturbations are more important in the zone near the surface.

The 316LVM steel samples present on the surface a perturbed layer introduced by mechanical polishing [Chico 2005]. Electrochemical polishing is long to carry out on this type of sample (the choice of operating conditions requires many tests) and the post-polishing anneal introduces a surface roughness too important to observe the samples with small incidence angles. Mechanical polishing was therefore used for all the samples. The surface roughness observed after this polishing is weak and allows the implantation and the follow-up of this implantation in the superficial layers.

## III.2.2 Implanted steel samples.

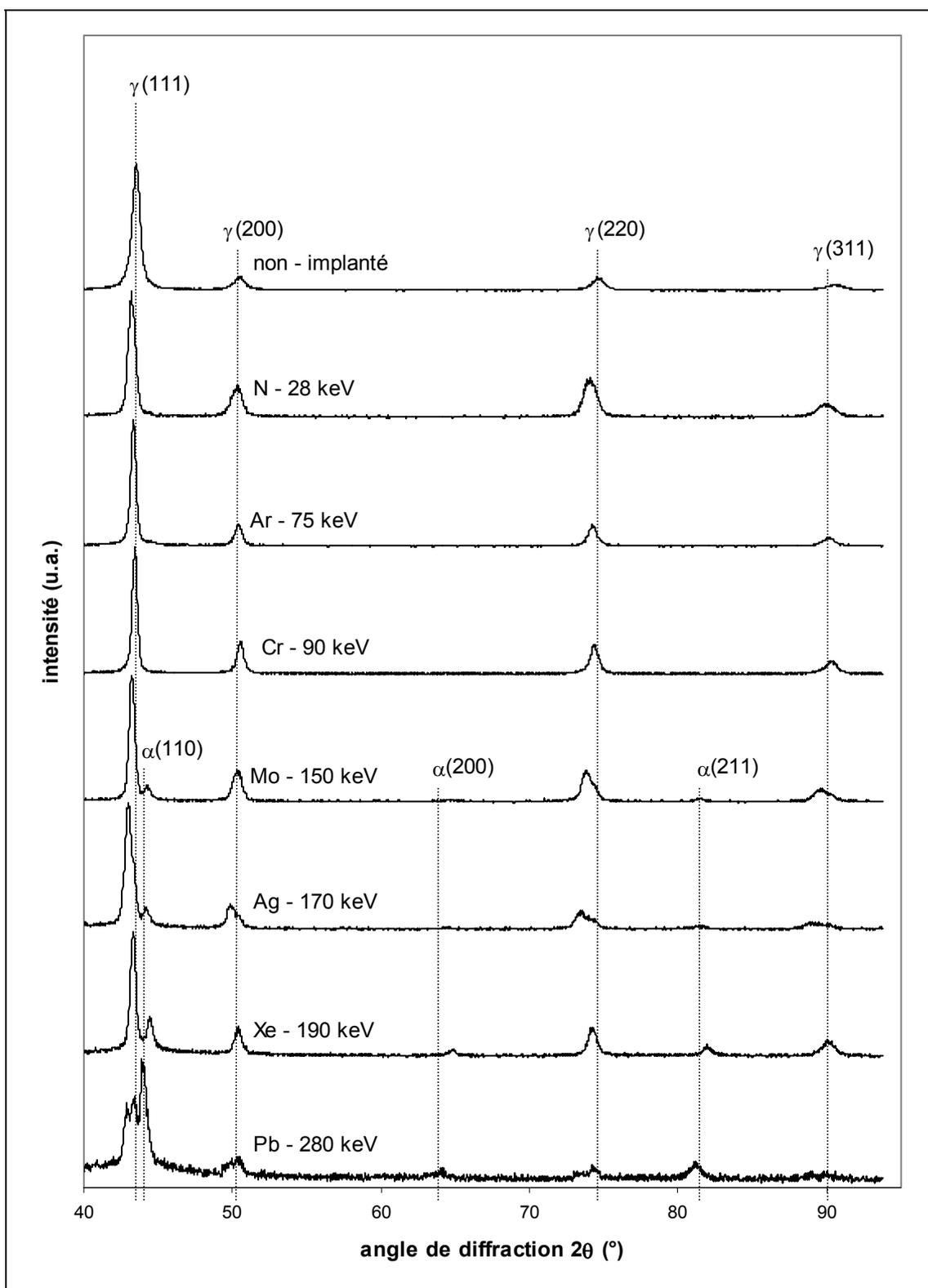
### III.2.2.1 Influence of the implanted element.

Several elements (nitrogen, argon, chromium, molybdenum, silver, xenon and lead) were implanted with a constant dose ( $2 \cdot 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup>) and energies allowing distributions in depth of the implanted ion as close as possible to each other (cf. paragraph I.2).

The figure III.2.3 presents the diffraction patterns obtained for the set of elements. The detailed characteristics of the diffraction patterns are taken up in table III.2.2.

Plusieurs constatations peuvent être faites :

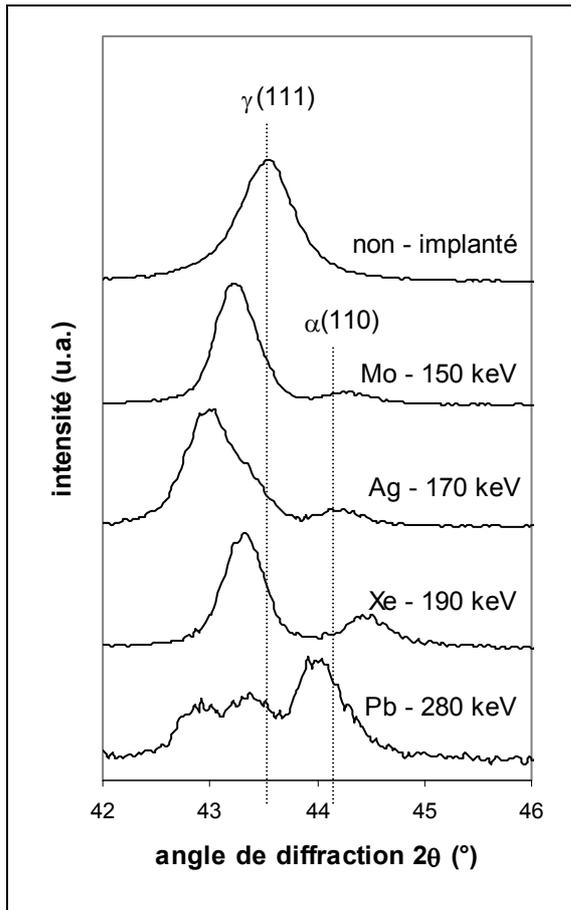
- les implantations de molybdène, argent, xénon et plomb conduisent à la formation de ferrite dont le paramètre de maille varie en fonction de l'élément, figure III.2.4. Le paramètre de maille le plus faible est observé pour le xénon (2,880 Å) et le plus élevé pour le plomb (2,913 Å). La quantité de ferrite varie également selon l'élément implanté.
- un décalage des raies de l'austénite par rapport à l'échantillon non implanté est observé, quel que soit l'élément implanté, figure III.2.5. L'amplitude du décalage varie selon l'élément implanté. Selon les cas (élément, figure III.2.5 et angle d'incidence, figure III.2.6), une déformation et/ou un dédoublement des pics de l'austénite sont également observés. Sauf dans le cas du plomb, plus l'angle d'incidence est faible, plus la déformation du pic est importante car la part du signal provenant du volume est plus faible.
- dans le cas du plomb, les intensités des raies de l'austénite observées sont plus faibles que celles attendues, ceci est dû à une amorphisation de la couche implantée. Le signal provenant du volume reste relativement important même pour de faibles angles d'incidence (figure III.2.4). Ce point sera discuté dans le paragraphe III.2.2.2.3.



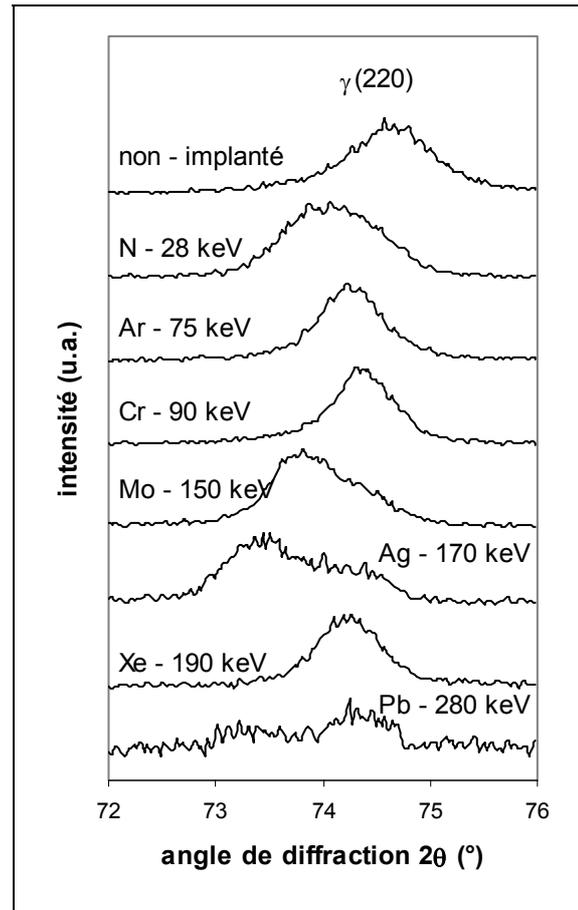
**Figure III.2.3 :** Diffractogrammes des échantillons d'acier 316 LVM implantés avec une dose de  $2 \cdot 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup> à  $T_{amb}$  en N à 28 keV, Ar à 75 keV, Cr à 90 keV, Mo à 150 keV, Ag à 170 keV, Xe à 190 keV et Pb à 280 keV.

élément	raie	2θ (°)		FWHM (°)		Aire	I <sub>r</sub>	a (Å)		P <sub>f</sub>	P <sub>a</sub>
N	γ(111)	43,18		0,52		27880	100	3,626		0	-
	γ(200)	50,29		0,81		10195	57	3,625			
	γ(220)	73,98		0,95		15882	37	3,621			
	γ(311)	89,86		1,29		6936	25	3,617			
Ar	γ(111)	43,31		0,37		32686	100	3,615		0	-
	γ(200)	50,37		0,55		7878	24	3,620			
	γ(220)	74,21		0,63		9065	28	3,611			
	γ(311)	90,06		0,83		4684	14	3,611			
Cr	γ(111)	43,41		0,35		26008	100	3,607		0	-
	γ(200)	50,52		0,49		8706	33	3,610			
	γ(220)	74,34		0,59		9715	37	3,606			
	γ(311)	90,31		0,82		5838	22	3,603			
Mo	γ(111)	43,23		0,42		40465	100	3,622		10	-
	α(110)	44,54		0,39		3395	100	2,887			
	γ(200)	50,55		0,68		15357	38	3,622			
	α(200)	64,80		0,85		858	25	2,883			
	γ(220)	73,98		0,89		19652	49	3,630			
	α(211)	81,63		0,67		1264	37	2,893			
	γ(311)	89,57		1,23		10711	26	3,627			
Ag	γ(111)	42,93		0,59		25693	100	3,646		9	-
	α(110)	44,24		0,33		1761	100	2,893			
	γ(200)	49,95		0,75		5946	23	3,649			
	γ(220)	73,35	74,09	0,65	0,70	6031	23	3,648	3,616		
	α(211)	81,43		0,27		432	25	2,892			
	γ(311)	89,26	90,03	0,83	0,45	2638	10	3,637	3,612		
Xe	γ(111)	43,29		0,40		16535	100	3,617		31	-
	α(110)	44,44		0,51		5417	100	2,880			
	γ(200)	50,37		0,52		4265	26	3,620			
	α(200)	64,75		0,52		967	18	2,877			
	γ(220)	74,17		0,61		5681	34	3,613			
	α(211)	81,90		0,61		1756	32	2,879			
	γ(311)	90,06		0,89		4355	26	3,611			
Pb	γ(111)	42,85	43,35	0,43	0,46	4894	100	3,652	3,612	60	++
	α(110)	43,93		0,49		5273	100	2,913			
	γ(200)	50,38		0,62		993	20	3,620			
	α(200)	63,92		1,06		533	10	2,910			
	γ(220)	74,36		0,86		782	16	3,605			
	α(211)	81,13		0,79		1168	22	2,90			

**Tableau III.2.2** : Caractéristiques de raies obtenues sur les diffractogrammes des échantillons d'acier 316LVM implantés à  $2.10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup>.



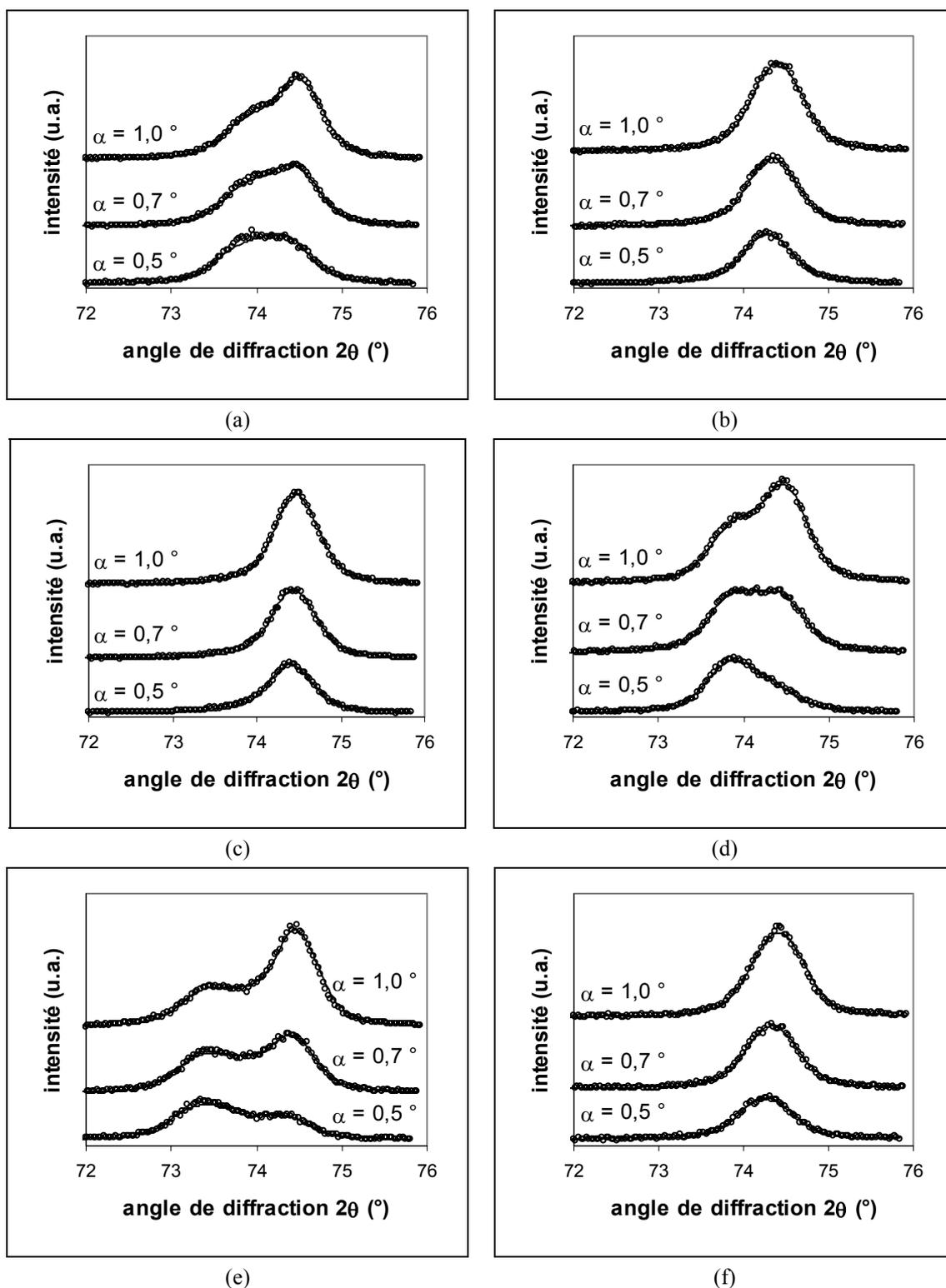
**Figure III.2.4 :** Diffractogrammes des échantillons d'acier 316LVM non-implanté, implanté à  $T_{amb}$  avec une dose de  $2.10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup> en Mo à 150 keV, Ag à 170 keV, Xe à 190 keV et Pb à 280 keV entre les angles  $2\theta = 42$  et  $46$  °.



**Figure III.2.5 :** Diffractogrammes des échantillons d'acier 316LVM non-implanté, implanté à  $T_{amb}$  avec une dose de  $2.10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup> en N à 28 keV, Ar à 75 keV, Cr à 90 keV, Mo à 150 keV, Ag à 170 keV, Xe à 190 keV et Pb à 280 keV entre les angles  $2\theta = 72$  et  $76$  °.

Les raies  $\gamma(220)$  ont été simulées pour des angles d'incidence de 0,5, 0,7 et 1,0 ° sauf dans le cas du plomb où l'amorphisation de la couche rend la simulation impossible. Les raies simulées et expérimentales sont données dans la figure III.2.6. Les paramètres déterminés sont présentés dans le tableau III.2.3.

Les valeurs de  $k$  sont constantes pour un élément donné et une énergie donnée pour la dose étudiée ( $2.10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup>), compte tenu de l'erreur estimée sur leur évaluation : elles sont indépendantes de l'angle d'incidence. Ce résultat indique que la modélisation des diffractogrammes présentée dans le chapitre II rend compte du phénomène prépondérant (expansion de la maille) dans la modification de la structure de la couche. Les phénomènes de précipitation des éléments implantés, modification de la rugosité, ségrégation sont négligeables ici.



**Figure III.2.6 :** Superpositions des diffractogrammes simulés et expérimentaux de la raie  $\gamma(220)$  des échantillons implantés à  $T_{amb}$  à dose constante  $2.10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup> : N à 28 keV (a), Ar à 75 keV (b), Cr à 90 keV (c), Mo à 150 keV (d), Ag à 170 keV (e) et Xe à 190 keV (f).

Élément Énergie	Incidence (°)	k .10 <sup>3</sup>	f <sub>c</sub>	k <sub>moy</sub> .10 <sup>3</sup>
N 28 keV	0,5	6,1	0,984	6,1
	0,7	6,1	0,994	
	1,0	6,2	0,996	
Ar 75 keV	0,5	2,5	0,991	2,5
	0,7	2,5	0,997	
	1,0	2,5	0,997	
Cr 90 keV	0,5	1,2	0,997	1,2
	0,7	1,2	1,000	
	1,0	1,2	0,998	
Mo 150 keV	0,5	5,0	0,992	5,3
	0,7	5,3	0,999	
	1,0	5,4	0,999	
Ag 170 keV	0,5	8,3	0,992	8,2
	0,7	8,1	0,999	
	1,0	8,1	0,997	
Xe 190 keV	0,5	2,4	0,994	2,3
	0,7	2,3	0,997	
	1,0	2,3	0,999	

**Tableau III.2.3 :** Paramètres déterminés par simulation pour les échantillons d'acier 316LVM implantés à  $2 \cdot 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup> pour différents éléments.

### III.2.2.2 Influence de la dose d'implantation.

Molybdène, argent et plomb ont été implantés à température ambiante à différentes doses dans l'acier 316LVM afin d'appréhender l'influence de la dose.

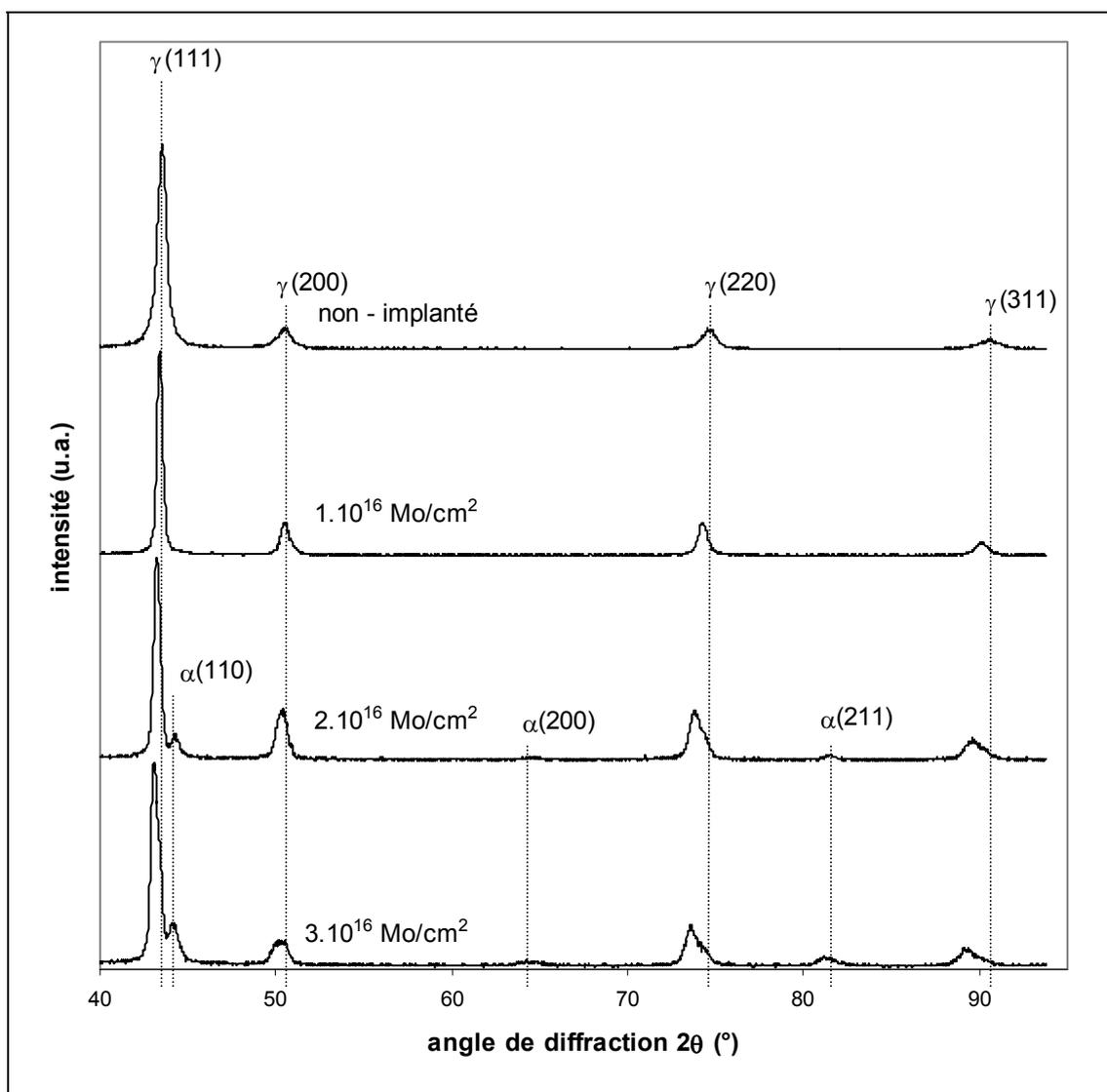
#### III.2.2.2.1 Implantation de molybdène à 150 keV à $T_{amb}$ .

Des échantillons d'acier 316LVM ont été implantés à 150 keV avec les doses de  $1 \cdot 10^{16}$ ,  $2 \cdot 10^{16}$  et  $3 \cdot 10^{16}$  Mo/cm<sup>2</sup>. Les diffractogrammes, pour un angle d'incidence de 0,5 °, des échantillons implantés selon ces conditions sont présentés sur la figure III.2.7 avec un zoom sur la zone angulaire 42 – 46 ° sur la figure III.2.8. Les caractéristiques des raies de diffraction sont présentées dans le tableau III.2.4.

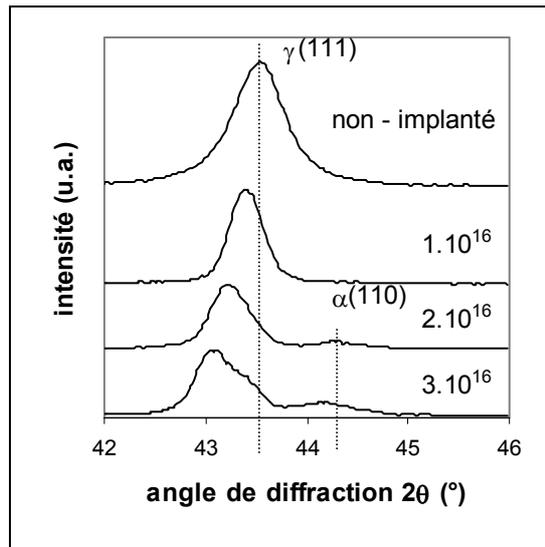
A partir de  $1 \cdot 10^{16}$  Mo/cm<sup>2</sup>, est observé un décalage vers des angles plus faibles des raies de diffraction de l'austénite par rapport à celles de l'échantillon non-implanté. Les raies sont plus fines que celles de l'échantillon brut, ce qui conduit à penser que les perturbations introduites par le polissage mécanique ont été éliminées par l'implantation ionique, ou que la zone où ces perturbations se concentrent a été pulvérisée. Ce décalage est visible sur la raie

$\gamma(111)$ , figure III.2.8. A remarquer que les raies sont d'autant plus décalées que l'angle de diffraction est important.

A partir de  $2.10^{16}$  Mo/cm<sup>2</sup>, de nouvelles raies caractéristiques de la ferrite, figure III.2.7 et III.2.8, apparaissent. La proportion de ferrite est plus importante pour la dose  $3.10^{16}$  Mo/cm<sup>2</sup>.



**Figure III.2.7 :** Diffractogrammes des échantillons d'acier 316LVM implantés à  $1.10^{16}$ ,  $2.10^{16}$  et  $3.10^{16}$  Mo/cm<sup>2</sup> à 150 keV et  $T_{amb}$  pour un angle d'incidence de  $0,5^\circ$ .



**Figure III.2.8 :** Diffractogrammes des échantillons d'acier 316LVM non-implanté et implantés en molybdène à différentes doses entre les angles 42 et 46 ° pour une incidence de 0,5 °.

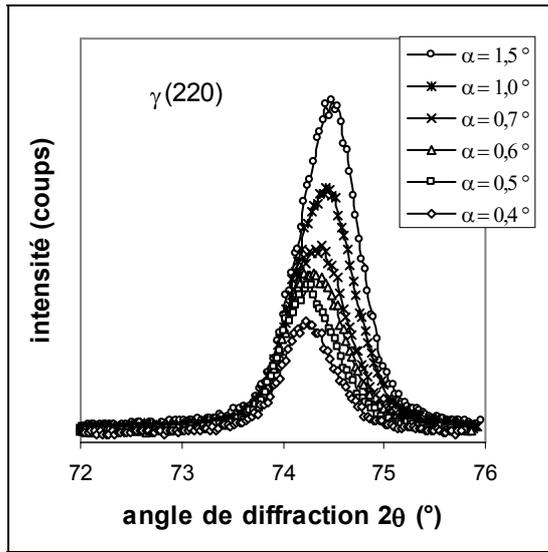
Dose (Mo/cm <sup>2</sup> )	raie	2θ (°)	FWHM (°)	Aire	I <sub>r</sub>	a (Å)	P <sub>f</sub>	P <sub>a</sub>			
Brut	γ(111)	43,51	0,59	73345	100	3,600	0	-			
	γ(200)	50,50	0,83	9566	13	3,612					
	γ(220)	74,59	0,90	10410	14	3,596					
	γ(311)	90,52	1,42	7335	10	3,597					
1.10 <sup>16</sup>	γ(111)	43,34	0,34	33547	100	3,613	0	-			
	γ(200)	50,43	0,59	11273	34	3,616					
	γ(220)	74,19	0,55	14565	43	3,612					
	γ(311)	90,05	0,76	10106	30	3,611					
2.10 <sup>16</sup>	γ(111)	43,23	0,42	40465	100	3,622	10	-			
	α(110)	44,34	0,39	3395	100	2,887					
	γ(200)	50,35	0,68	15357	38	3,622					
	α(200)	64,60	0,85	858	25	2,883					
	γ(220)	73,78	0,89	19652	49	3,630					
	α(211)	81,45	0,67	1264	37	2,893					
	γ(311)	89,57	1,23	10711	26	3,627					
3.10 <sup>16</sup>	γ(111)	43,05	0,54	51502	100	3,637	15	-			
	α(110)	44,26	0,47	6582	100	2,892					
	γ(200)	50,05	50,55	0,53	0,53	9613			19	3,642	3,608
	α(200)	64,26	1,31	2410	37	2,897					
	γ(220)	73,55	74,37	0,71	0,73	16303			32	3,639	3,605
	α(211)	81,37	1,06	3876	59	2,894					
	γ(311)	89,22	90,35	0,93	0,98	8891			17	3,638	3,602

**Tableau III.2.4 :** Caractéristiques des pics obtenus sur les diffractogrammes des échantillons d'acier 316LVM implantés à 1.10<sup>16</sup>, 2.10<sup>16</sup> et 3.10<sup>16</sup> Mo/cm<sup>2</sup> à T<sub>amb</sub> et 150 keV.

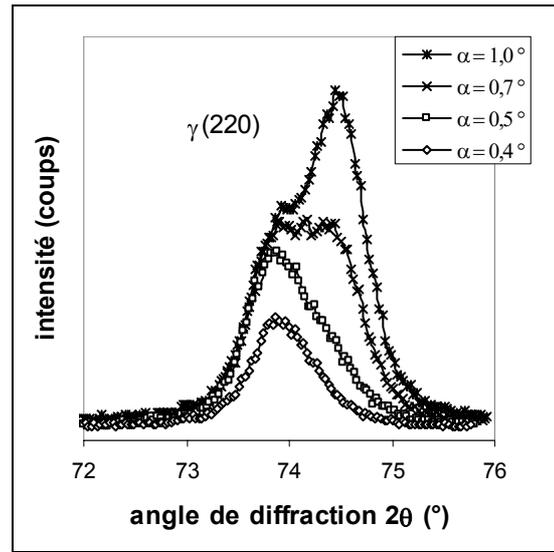
Comme l'illustrent les figures III.2.9, III.2.10 et III.2.11, la forme de la raie γ(220)

dépend fortement de l'angle d'incidence. Plus l'angle d'incidence est élevé, plus la part du signal provenant du volume est importante.

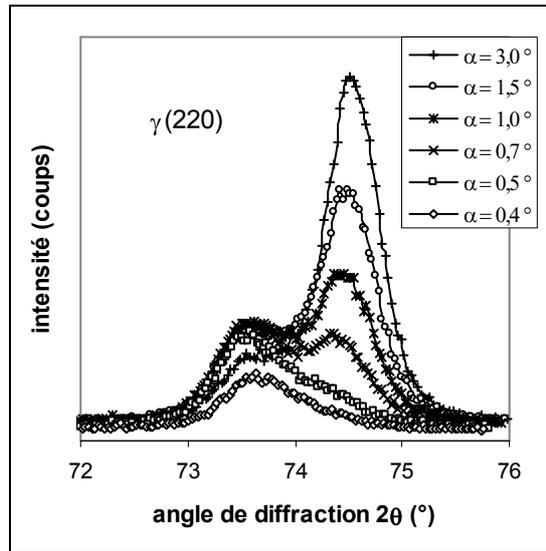
Dans le cas de l'échantillon implanté à  $1.10^{16}$  Mo/cm<sup>2</sup>, on observe seulement un décalage de ce pic en fonction de l'angle d'incidence (figure III.2.9). Un dédoublement des raies de l'austénite, figure III.2.10 et III.2.11, est observé dans le cas des échantillons implantés à  $2.10^{16}$  et  $3.10^{16}$  Mo/cm<sup>2</sup>.



**Figure III.2.9 :** *Diffractionnogrammes de l'échantillon d'acier 316LVM implanté à  $1.10^{16}$  Mo/cm<sup>2</sup> à 150 keV entre les angles 72 et 76 ° pour différents angles d'incidence.*



**Figure III.2.10 :** *Diffractionnogrammes de l'échantillon d'acier 316LVM implanté à  $2.10^{16}$  Mo/cm<sup>2</sup> à 150 keV entre les angles 72 et 76 ° pour différents angles d'incidence.*

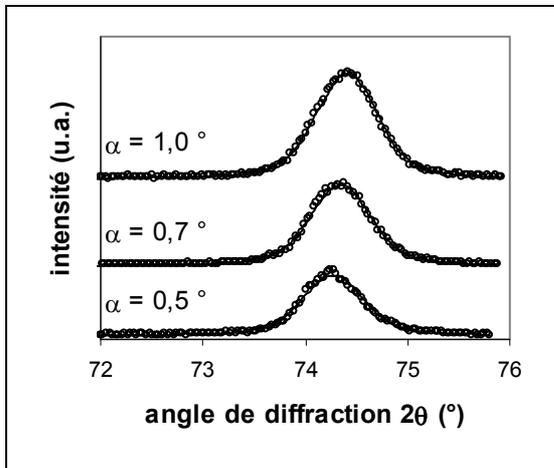


**Figure III.2.11 :** *Diffractionnogrammes de l'échantillon d'acier 316LVM implanté à  $3.10^{16}$  Mo/cm<sup>2</sup> à 150 keV entre les angles 72 et 76 ° pour différents angles d'incidence.*

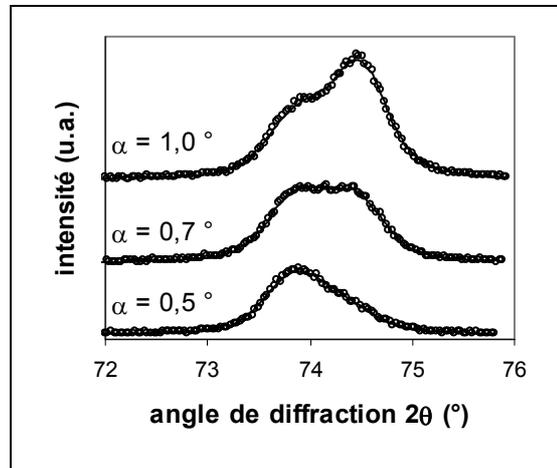
La raie  $\gamma(220)$  a été simulée pour les différentes doses (figure III.2.12, III.2.13, III.2.14). Les paramètres d'ajustement sont donnés dans le tableau III.2.5.

Les valeurs ajustées pour le coefficient d'expansion pour une même dose sont constantes. Les coefficients d'expansion moyens déterminés pour les doses  $2.10^{16}$  et  $3.10^{16}$  Mo/cm<sup>2</sup> sont identiques. La valeur calculée pour  $1.10^{16}$  Mo/cm<sup>2</sup> est légèrement plus faible, ceci peut s'expliquer par le fait que l'épaisseur de la couche pulvérisée est faible (9 nm contre 18 et 27 nm pour les doses  $2.10^{16}$  et  $3.10^{16}$  Mo/cm<sup>2</sup>). L'épaisseur de la couche de surface perturbée par le polissage reste donc plus importante et c'est en partie dans cette couche que s'arrêtent les ions implantés.

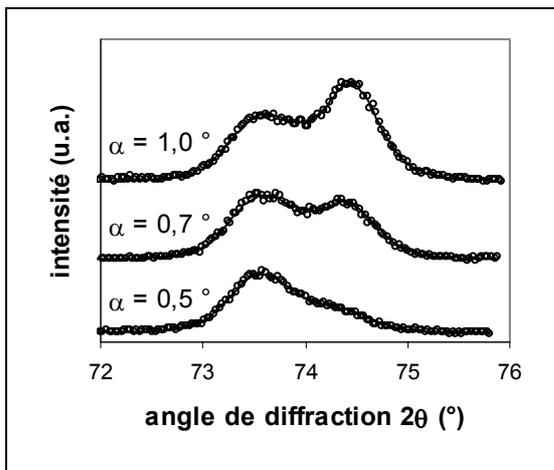
On peut donc attribuer une valeur unique à l'expansion causée par le molybdène à 150 keV. La valeur retenue pour le Mo à 150 keV est celle obtenue pour les doses de  $2.10^{16}$  et  $3.10^{16}$  Mo/cm<sup>2</sup> à savoir  $5.2.10^{-3}$ .



**Figure III.2.12 :** Spectres expérimentaux et théoriques de la raie  $\gamma(220)$  d'un échantillon d'acier 316LVM implanté à  $1.10^{16}$  Mo/cm<sup>2</sup> à  $T_{amb}$  et 150 keV.



**Figure III.2.13 :** Spectres expérimentaux et théoriques de la raie  $\gamma(220)$  d'un échantillon d'acier 316LVM implanté à  $2.10^{16}$  Mo/cm<sup>2</sup> à  $T_{amb}$  et 150 keV.



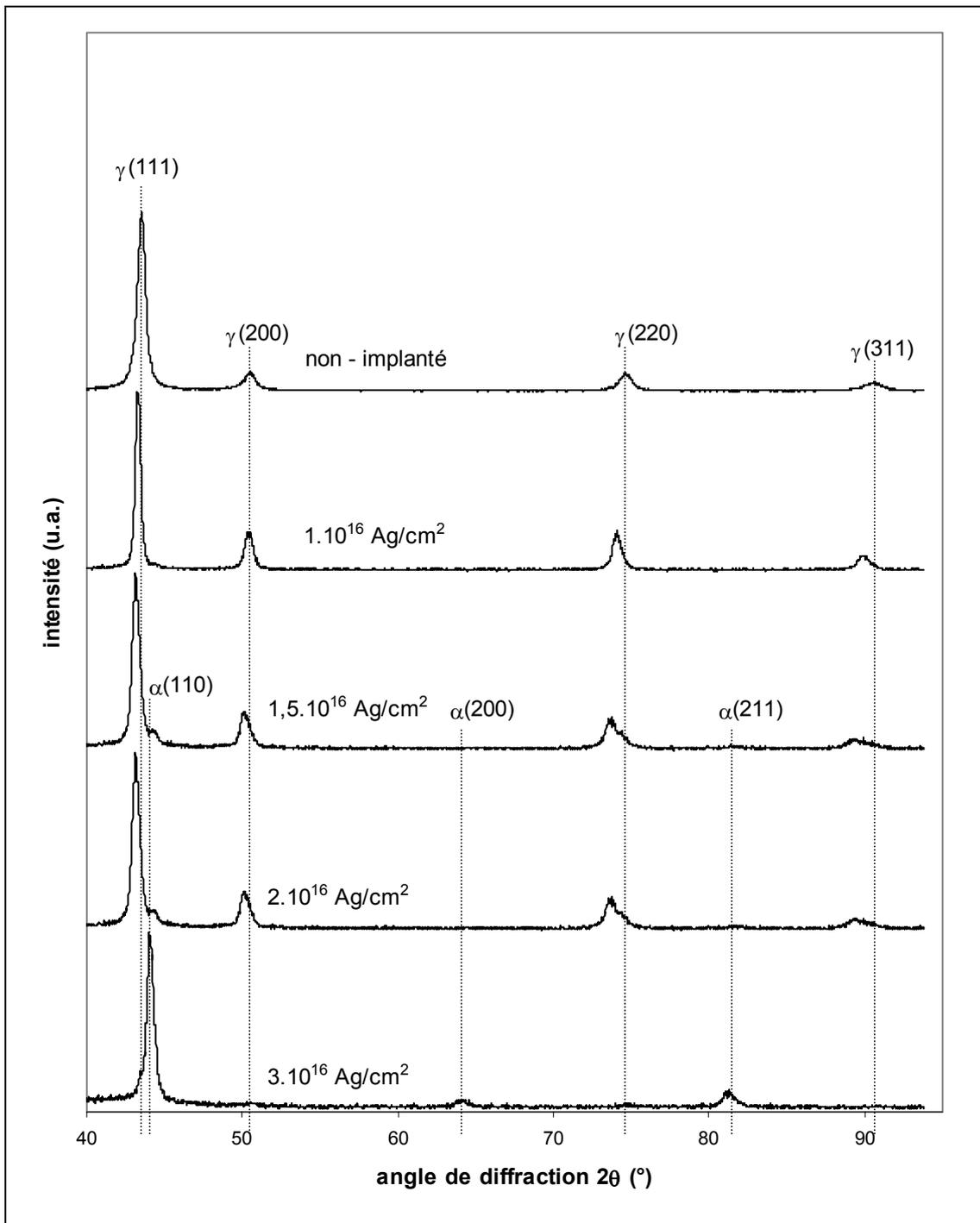
**Figure III.2.14 :** Spectres expérimentaux et théoriques de la raie  $\gamma(220)$  d'un échantillon d'acier 316LVM implanté à  $3.10^{16}$  Mo/cm<sup>2</sup> à  $T_{amb}$  et 150 keV.

Dose (Mo/cm <sup>2</sup> )	$\alpha$ (°)	k .10 <sup>3</sup>	$f_c$	$k_{moy}$ .10 <sup>3</sup>
$1.10^{16}$	0,5	4,3	0,991	4,4
	0,7	4,2	0,997	
	1,0	4,7	0,999	
$2.10^{16}$	0,5	5,0	0,992	5,2
	0,7	5,3	0,999	
	1,0	5,4	0,999	
$3.10^{16}$	0,5	5,0	0,996	5,2
	0,7	5,2	0,993	
	1,0	5,3	0,990	

**Tableau III.2.5 :** Paramètres déterminés par simulation pour les échantillons d'acier 316LVM implantés à différentes doses de molybdène à 150 keV..

### III.2.2.2 Implantation d'argent à 170 keV à $T_{amb}$

Les implantations d'argent à 170 keV ont été réalisées à température ambiante aux doses  $1.10^{16}$ ,  $1,5.10^{16}$ ,  $2.10^{16}$  et  $3.10^{16}$  Ag/cm<sup>2</sup>. Les diffractogrammes des échantillons implantés en argent sont représentés sur la figure III.2.15. Les caractéristiques des raies de diffraction sont présentées dans le tableau III.2.6.



**Figure III.2.15 :** Diffractogrammes des échantillons d'acier 316LVM implantés à  $1.10^{16}$ ,  $1,5.10^{16}$ ,  $2.10^{16}$  et  $3.10^{16}$  Ag/cm<sup>2</sup> à 170 keV et  $T_{amb}$  pour un angle d'incidence de  $0,5^\circ$ .

Dès la dose de  $1,5 \cdot 10^{16}$  Ag/cm<sup>2</sup>, l'apparition de ferrite et un dédoublement des pics sont observés. La quantité de ferrite et le dédoublement des raies de l'austénite augmentent avec la dose implantée.

Dose (Ag/cm <sup>2</sup> )	raie	2θ (°)	FWHM (°)	Aire	I <sub>r</sub>	a (Å)	P <sub>f</sub>	P <sub>a</sub>
Brut	γ(111)	43,51	0,59	73342	100	3,600	0	-
	γ(200)	50,50	0,83	9566	13	3,612		
	γ(220)	74,59	0,90	10410	14	3,596		
	γ(311)	90,52	1,42	7335	10	3,597		
1.10 <sup>16</sup>	γ(111)	43,27	0,36	22811	100	3,619	0	-
	γ(200)	50,37	0,59	7415	33	3,620		
	γ(220)	74,00	0,60	7468	34	3,620		
	γ(311)	89,77	0,84	3974	17	3,620		
1,5.10 <sup>16</sup>	γ(111)	43,10	0,53	21628	100	3,632	5	-
	α(110)	44,33	0,32	893	100	2,887		
	γ(200)	50,15	0,64	5263	24	3,635		
	γ(220)	73,57   74,35	0,73   0,70	6310	29	3,638   3,608		
	γ(311)	89,22	1,68	3351	15	3,638		
2.10 <sup>16</sup>	γ(111)	42,93	0,59	25963	100	3,646	9	-
	α(110)	44,24	0,33	1761	100	2,893		
	γ(200)	49,95	0,75	5946	23	3,649		
	γ(220)	73,35   74,09	0,65   0,70	6031	23	3,648   3,616		
	α(211)	81,43	0,27	432	25	2,892		
	γ(311)	89,26   90,03	0,83   0,45	2638	10	3,637   3,612		
3.10 <sup>16</sup>	γ(111)	43,44	0,28	786	100	3,605	97	+
	α(110)	44,05	0,50	15915	100	2,905		
	α(200)	64,08	0,90	989	6	2,904		
	α(211)	81,11	0,84	2305	14	2,902		

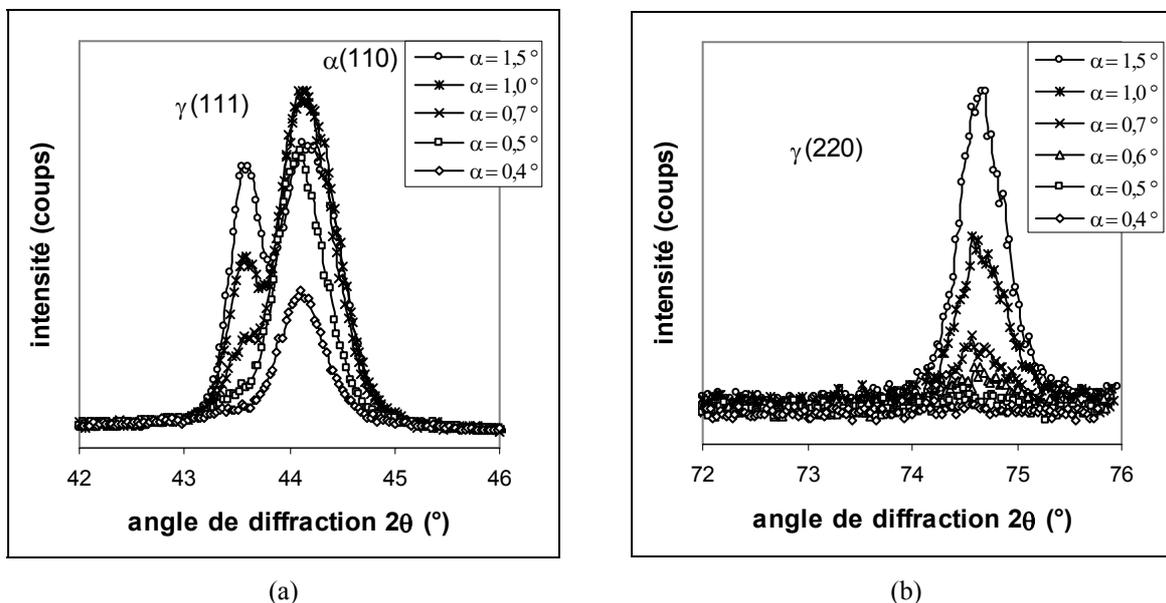
**Tableau III.2.6 :** Caractéristiques de raies obtenues sur les diffractogrammes des échantillons d'acier 316LVM implantés à différentes doses d'argent à un angle d'incidence de 0,5°.

Les figures III.2.16 a et b présentent les diffractogrammes des raies γ(111), α(110) et γ(220) pour l'échantillon implanté à  $3 \cdot 10^{16}$  Ag/cm<sup>2</sup>.

Le signal de l'austénite pour les angles d'incidence  $\alpha = 0,4^\circ$  et  $0,5^\circ$  est inexistant. La figure III.2.16a et le tableau III.2.7 montrent qu'aux faibles angles d'incidence la ferrite diffracte très majoritairement.

Pour des angles d'incidence supérieurs, le signal de l'austénite apparaît à nouveau et est situé à une position angulaire correspondante au paramètre de maille du volume. La majorité du signal dans ce cas provient du volume et non plus de la couche implantée (dont l'épaisseur est estimée à 35 nm), ce qui explique la diminution de l'intensité relative de la

ferrite. Il est à remarquer qu'en fonction de l'angle d'incidence le pic de la ferrite se décale vers les faibles valeurs angulaires. Ceci peut s'expliquer par une déformation de la maille ferritique plus importante en surface.



**Figure III.2.16 :** Diffractogrammes de l'échantillon d'acier 316LVM implanté à  $3.10^{16}$  Ag/cm<sup>2</sup> à 170 keV pour différents angles d'incidence entre les angles 42 et 26 ° (a) et 72 et 76 ° (b).

Angle d'incidence (°)	raie	2θ (°)	FWHM (°)	Aire	a (Å)	P <sub>f</sub>
0,4	γ(111)	43,40	0,68	1921	3,609	93
	α(110)	44,06	0,48	19138	2,904	
0,5	γ(111)	43,47	0,41	1342	3,603	98
	α(110)	44,04	0,49	40111	2,905	
0,7	γ(111)	43,55	0,21	2935	3,597	96
	α(110)	44,10	0,56	5532	2,902	
1,0	γ(111)	43,51	0,25	9956	3,600	89
	α(110)	44,12	0,59	58581	2,900	
1,5	γ(111)	43,53	0,27	19541	3,599	78
	α(110)	44,17	0,61	51012	2,898	

**Tableau III.2.7 :** Caractéristiques des raies γ(111) et α(110) de l'échantillon d'acier 316LVM implanté à  $3.10^{16}$  Ag/cm<sup>2</sup> à 170 keV pour différents angles d'incidence.

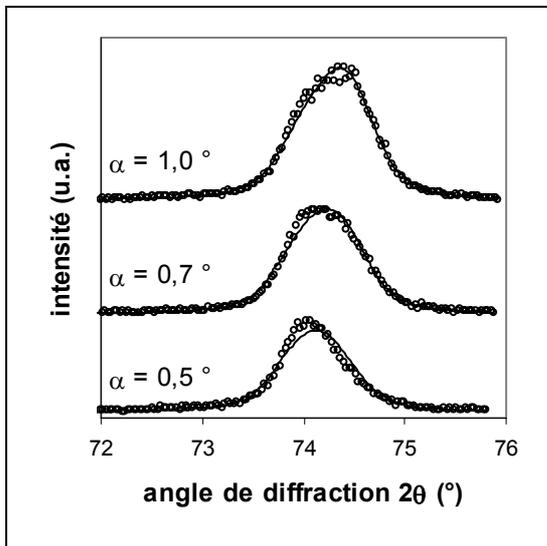
Les spectres expérimentaux de la raie γ(220) ainsi que les simulations associées sont présentés dans les figures III.2.17, III.2.18 et III.2.19. La raie γ(220) de l'échantillon implanté à  $3.10^{16}$  Ag/cm<sup>2</sup> n'a pas pu être simulée étant donné qu'elle n'est pas visible.

Les valeurs du coefficient d'expansion déterminées pour une même dose d'implantation d'argent à différents angles d'incidence sont constantes (tableau III.2.8).

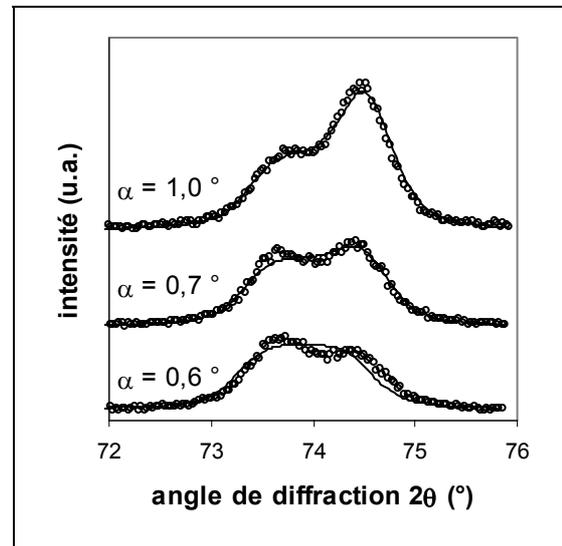
La faible valeur obtenue pour la dose  $1.10^{16}$  Ag/cm<sup>2</sup> s'explique de la même façon que

dans le cas du molybdène par l'implantation des ions dans une couche perturbée par le polissage avec un nombre d'ions incidents insuffisant pour relaxer les contraintes et éliminer les défauts dus au polissage.

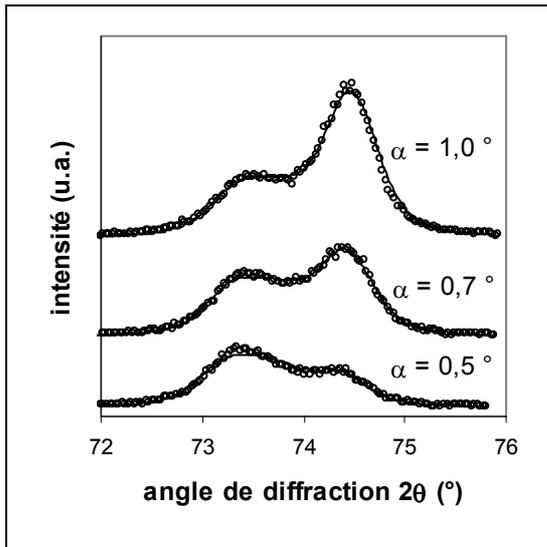
Pour la dose de  $1,5 \cdot 10^{16}$  Ag/cm<sup>2</sup> la valeur de  $k$  est plus élevée (9,0) que pour la dose de  $2 \cdot 10^{16}$  Ag/cm<sup>2</sup> (8,2). Ceci est à rapprocher du fait que de part l'augmentation de la dose, une partie des ions argent se place préférentiellement dans la structure ferritique, ou se ségrège et par conséquent ne participe plus à l'expansion de la maille austénitique. De plus, bien que pour cette dernière dose, il n'y ait pas de manifestation visible d'amorphisation de la structure comme observée à  $3 \cdot 10^{16}$  Ag/cm<sup>2</sup>, la couche implantée est vraisemblablement très perturbée. Les mailles les plus expansées, qui entraînent donc une valeur de  $k$  plus importante, ne contribuent plus ou moins au signal de diffraction.



**Figure III.2.17 :** Diffractogramme de la raie  $\gamma(220)$  d'un échantillon d'acier 316LVM implanté à  $1 \cdot 10^{16}$  Ag/cm<sup>2</sup> à 170 keV et  $T_{amb}$ .



**Figure III.2.18 :** Diffractogramme de la raie  $\gamma(220)$  d'un échantillon d'acier 316LVM implanté à  $1,5 \cdot 10^{16}$  Ag/cm<sup>2</sup> à 170 keV et  $T_{amb}$ .



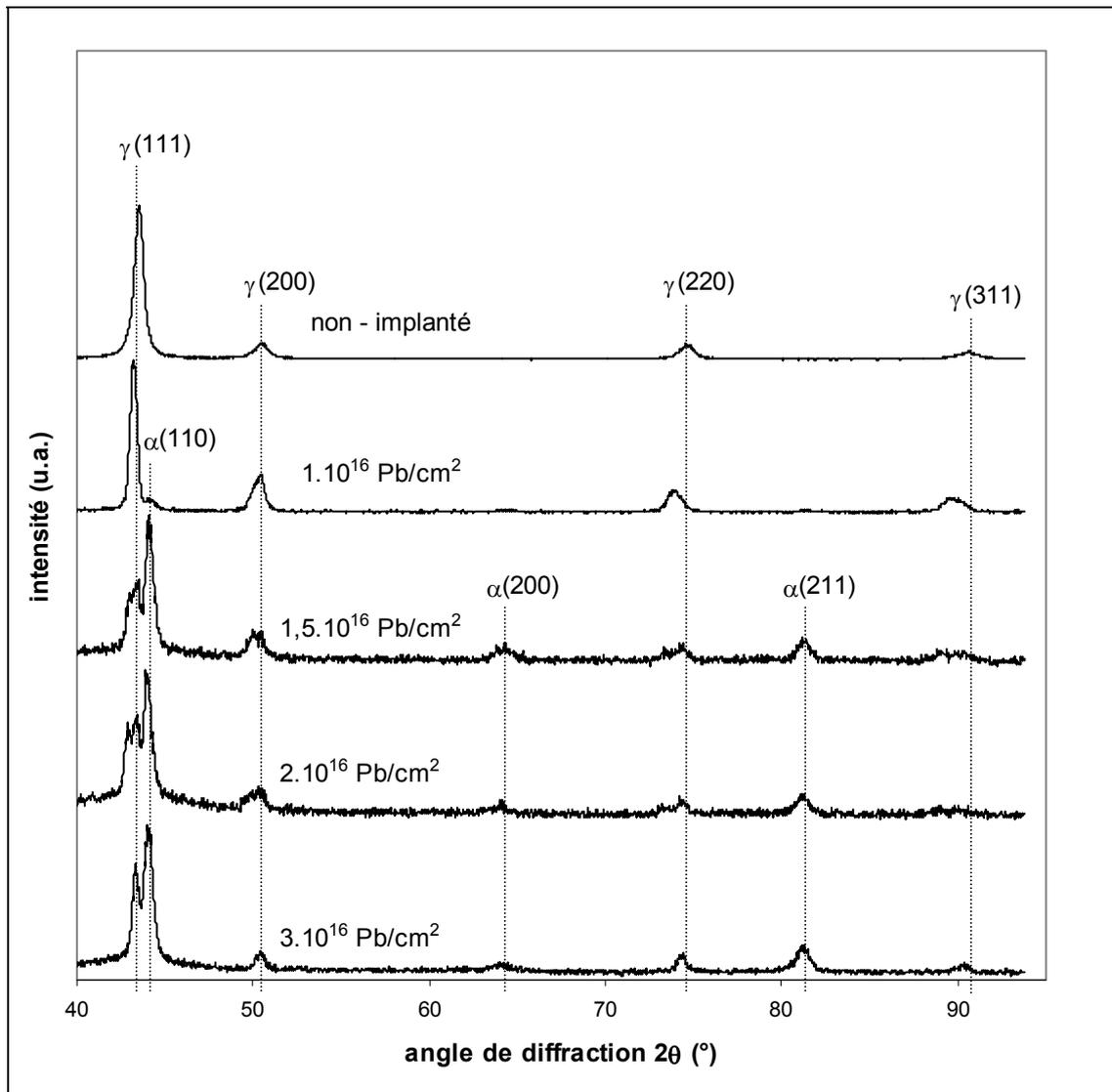
**Figure III.2.19 :** Diffractogramme de la raie  $\gamma(220)$  d'un échantillon d'acier 316LVM implanté à  $2.10^{16}$  Ag/cm<sup>2</sup> à 170 keV et  $T_{amb}$ .

Dose (Ag/cm <sup>2</sup> )	$\alpha$ (°)	k .10 <sup>3</sup>	f <sub>c</sub>	k <sub>moy</sub> .10 <sup>3</sup>
1.10 <sup>16</sup>	0,5	7,0	0,984	7,0
	0,7	6,9	0,992	
	1,0	7,1	0,996	
1,5.10 <sup>16</sup>	0,6	8,9	0,986	9,0
	0,7	9,2	0,989	
	1,0	8,9	0,998	
2.10 <sup>16</sup>	0,5	8,3	0,992	8,2
	0,7	8,1	0,999	
	1,0	8,1	0,997	

**Tableau III.2.8 :** Paramètres déterminés par simulation pour les échantillons d'acier 316LVM implantés à différentes doses d'argent à 170 keV.

### III.2.2.2.3 Implantation de plomb à 280 keV à $T_{amb}$ .

Des échantillons d'acier 316LVM ont été implantés à  $T_{amb}$  à 280 keV avec les doses de  $1.10^{16}$ ,  $1,5.10^{16}$ ,  $2.10^{16}$  et  $3.10^{16}$  Pb/cm<sup>2</sup>. Les diffractogrammes obtenus pour les différentes doses sont présentés sur la figure III.2.20. Les caractéristiques des raies de diffraction sont présentées dans le tableau III.2.9.



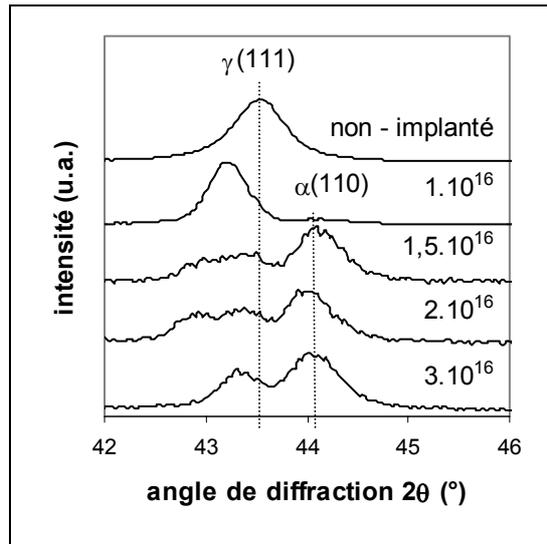
**Figure III.2.20 :** Diffractogrammes des échantillons d'acier 316LVM implantés à  $T_{amb}$  à 280 keV  $1.10^{16}$ ,  $1,5.10^{16}$ ,  $2.10^{16}$  et  $3.10^{16}$   $Pb/cm^2$ .

Pour la dose  $1.10^{16}$   $Pb/cm^2$ , le spectre présente des pics de l'austénite décalés par rapport à ceux de l'échantillon non-implanté. Il existe un signal de ferrite de faible intensité.

Pour les autres doses, le signal est extrêmement faible, figure III.2.20. En effet, le rapport signal/bruit a fortement diminué. La structure dans la zone implantée est extrêmement perturbée mais tous les cas il y a formation de ferrite comme mis en évidence sur les figures III.2.20 et III.2.21. Un dédoublement des pics de l'austénite est clairement visible pour les échantillons implantés à  $1,5.10^{16}$  et  $2.10^{16}$   $Pb/cm^2$ , cela atteste qu'une partie du plomb est incorporée dans la couche implantée.

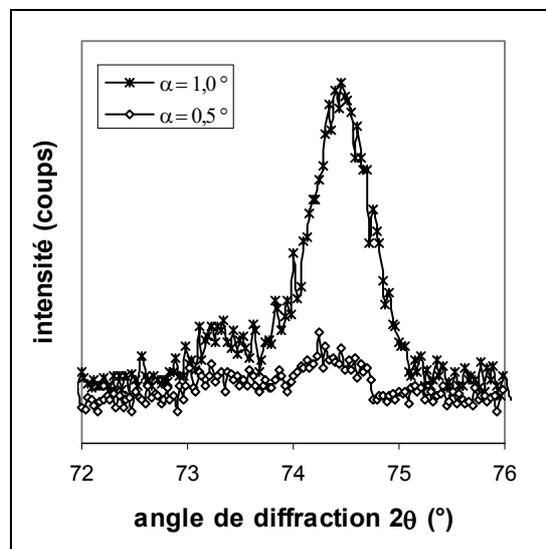
dose (Pb/cm <sup>2</sup> )	raie	2θ (°)		FWHM (°)		Aire	I <sub>r</sub>	a (Å)		P <sub>f</sub>	P <sub>a</sub>
Brut	γ(111)	43,51		0,59		73342	100	3,600		0	-
	γ(200)	50,50		0,83		9566	13	3,612			
	γ(220)	74,59		0,90		10410	14	3,596			
	γ(311)	90,52		1,42		7335	10	3,597			
1.10 <sup>16</sup>	γ(111)	43,18		0,40		22836	100	3,626		7	-
	α(110)	44,05		0,41		1311	100	2,893			
	γ(200)	50,34		0,74		9208	40	3,621			
	γ(220)	74,08		0,87		6523	29	3,625			
	γ(311)	89,81		1,26		6399	28	3,626			
1,5.10 <sup>16</sup>	γ(111)	42,95	43,37	0,39	0,39	3365	100	3,645	3,611	45	+
	α(110)	44,06		0,50		1936	100	2,905			
	γ(200)	50,17		0,83		5431	19	3,634			
	α(200)	64,18		1,01		927	24	2,900			
	γ(220)	74,38		1,07		1041	13	3,604			
	α(211)	81,18		0,72		1172	31	2,900			
	γ(311)	89,70		1,85		1165	9	3,623			
2.10 <sup>16</sup>	γ(111)	42,85	43,35	0,43	0,46	4894	100	3,652	3,612	60	++
	α(110)	43,93		0,49		5273	100	2,913			
	γ(200)	50,38		0,62		993	20	3,620			
	α(200)	63,92		1,06		533	10	2,910			
	γ(220)	74,36		0,86		782	16	3,605			
	α(211)	81,13		0,79		1168	22	2,902			
3.10 <sup>16</sup>	γ(111)	43,32		0,40		5370	100	3,615		76	++
	α(110)	44,02		0,57		12132	100	2,907			
	γ(200)	50,41		0,39		1009	19	3,618			
	α(200)	63,98		1,70		1345	11	2,908			
	γ(220)	74,29		0,56		1414	26	3,608			
	α(211)	81,19		0,86		3267	27	2,900			
	γ(311)	90,37		0,71		783	15	3,602			

**Tableau III.2.9 :** Caractéristiques des raies obtenues sur les diffractogrammes des échantillons d'acier 316LVM implantés à 280 keV à T<sub>amb</sub> à 1.10<sup>16</sup>, 1,5.10<sup>16</sup>, 2.10<sup>16</sup> et 3.10<sup>16</sup> Pb/cm<sup>2</sup>.



**Figure III.2.21 :** Spectres des raies  $\gamma(111)$  et  $\alpha(110)$  des échantillons d'acier 316LVM implantés à  $T_{amb}$  à différentes doses de Pb à 280 keV.

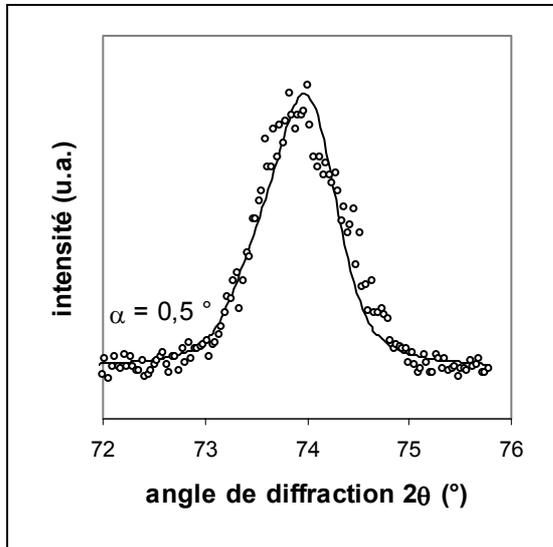
Les spectres de la figure III.2.22 montrent que la majeure partie du signal de l'austénite qui diffracte provient du volume de l'échantillon : pour un angle d'incidence de  $0,5^\circ$ , la part du signal de diffraction provenant du volume est ici majoritaire. Normalement cette part ne représente que 15 % du signal.



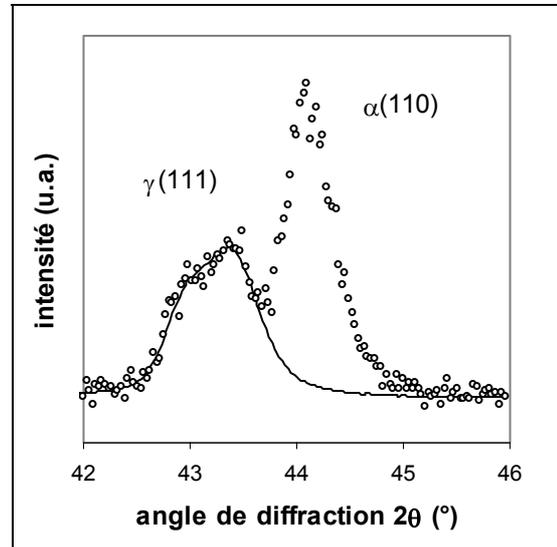
**Figure III.2.22 :** Spectres de la raie  $\gamma(220)$  de l'échantillon d'acier 316LVM implanté à  $T_{amb}$  à  $2.10^{16}$  Pb/cm<sup>2</sup>.

Ainsi que l'illustre la figure III.2.23, pour la raie  $\gamma(220)$  seul le signal correspondant à la dose de  $1.10^{16}$  Pb/cm<sup>2</sup> a pu être simulé. Pour les autres doses, la raie  $\gamma(220)$  a une trop faible intensité pour permettre sa simulation. La raie  $\gamma(111)$  de la dose  $2.10^{16}$  Pb/cm<sup>2</sup> a également été simulée. Toutefois la rugosité des échantillons, la faible intensité du signal et la

présence importante de ferrite (dose  $2.10^{16}$ ) rendent les simulations peu pertinentes. La part de volume a été volontairement amplifiée pour la simulation de la raie  $\gamma(111)$  de la dose  $2.10^{16}$   $\text{Pb}/\text{cm}^2$ , figure II.2.24.



**Figure III.2.23 :** Spectres expérimentaux et théoriques de la raie  $\gamma(220)$  d'un échantillon d'acier 316LVM implanté à  $1.10^{16}$   $\text{Pb}/\text{cm}^2$ .



**Figure III.2.24 :** Spectres expérimentaux et théoriques de la raie  $\gamma(111)$  d'un échantillon d'acier 316LVM implanté à  $2.10^{16}$   $\text{Pb}/\text{cm}^2$ .

La valeur du paramètre d'expansion trouvée est de  $6,6.10^{-3}$  pour la dose  $1.10^{16}$   $\text{Pb}/\text{cm}^2$  et  $9,0.10^{-3}$  pour la dose  $2.10^{16}$   $\text{Pb}/\text{cm}^2$ .

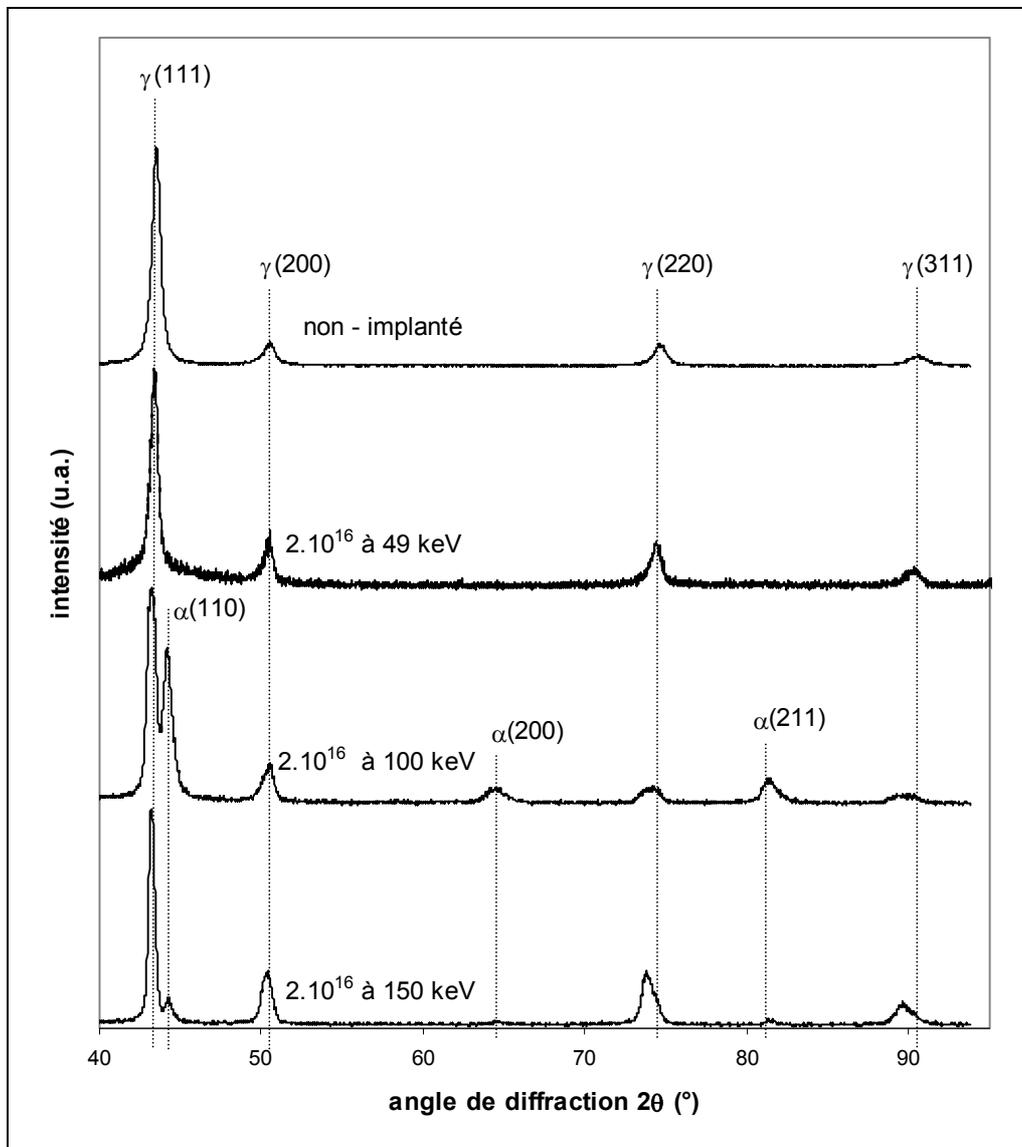
L'implantation de plomb dans les conditions explorées entraîne une expansion de la maille austénitique qui se combine avec sa destruction et la formation de ferrite. L'ensemble de ces phénomènes rend impossible la détermination pertinente d'un paramètre d'expansion.

### III.2.2.3 Influence de l'énergie des ions.

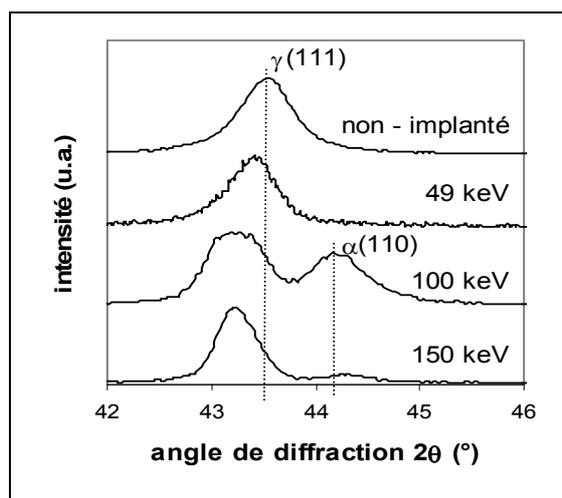
Afin d'appréhender l'influence de l'énergie, des échantillons d'acier 316LVM ont été implantés avec une dose  $2.10^{16}$   $\text{Mo}/\text{cm}^2$  à température ambiante et des énergies de 100 et 150 keV. Dans des travaux précédents [Mottu 2001], des implantations de Mo 49 keV sur le même acier et dans les mêmes conditions avaient été effectuées. Nous avons utilisé ces échantillons pour balayer une gamme d'énergie plus importante. Les diffractogrammes des échantillons implantés selon ces conditions sont présentés pour un angle d'incidence de  $0,5^\circ$  sur les figures III.2.25 et III.2.26. Les caractéristiques des raies de diffraction sont présentées dans le tableau III.2.10.

Pour la même dose  $2.10^{16}$   $\text{Mo}/\text{cm}^2$ , une énergie plus faible implique que  $\Delta R_p$  et  $R_p$

sont plus faibles et que la concentration maximale en espèce implantée est plus élevée (cf. paragraphe I.2). Il est donc évident que l'énergie d'implantation aura une influence essentielle sur la structure de la couche implantée. Comme l'illustre la figure III.2.25, à une énergie de 49 keV, l'implantation d'une dose de  $2 \cdot 10^{16}$  Mo/cm<sup>2</sup> conduit, aux vues du rapport signal/bruit faible, à une amorphisation conséquente de la surface avec une destruction de la structure de la couche implantée. A 100 keV comme à 150 keV l'implantation de  $2 \cdot 10^{16}$  Mo/cm<sup>2</sup> conduit d'une part à une expansion de la structure austénitique et d'autre part à la formation de ferrite. Ces modifications sont plus importantes pour une énergie d'implantation de 100 keV que pour 150 keV. Cela est à rapprocher de la répartition du molybdène en fonction de la profondeur pour les différentes énergies (cf. figure I.2.13).



**Figure III.2.25 :** Diffractogrammes des échantillons d'acier 316LVM non-implanté, implantés à  $2 \cdot 10^{16}$  Mo/cm<sup>2</sup> à 49 keV,  $2 \cdot 10^{16}$  Mo/cm<sup>2</sup> à 100 keV et  $2 \cdot 10^{16}$  Mo/cm<sup>2</sup> à 150 keV à  $T_{amb}$ .



**Figure III.2.26 :** Spectres des raies  $\gamma(111)$  et  $\alpha(110)$  des échantillons d'acier 316LVM implantés à  $2.10^{16} \text{ Mo/cm}^2$  à 49 keV, à 100 keV et à 150 keV à  $T_{amb}$ .

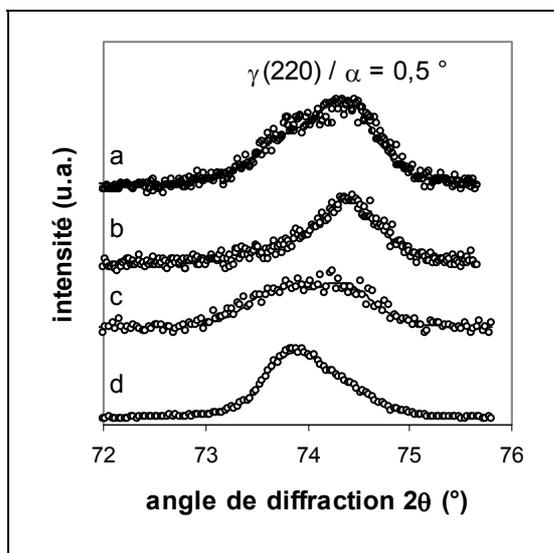
Dose et énergie	raie	$2\theta$ (°)		FWHM (°)		Aire	$I_r$	a (Å)	$P_f$	$P_a$
non-implanté	$\gamma(111)$	43,51		0,59		73342	100	3,600	0	-
	$\gamma(200)$	50,50		0,83		9566	13	3,612		
	$\gamma(220)$	74,60		0,90		10410	14	3,596		
	$\gamma(311)$	90,52		1,42		7335	10	3,597		
$2.10^{16}$ 49 keV	$\gamma(111)$	43,36		0,52		379	100	3,612	0	++
	$\gamma(111)$	43,39		5,00		12	30			
	$\gamma(200)$	50,27	50,48	0,61	0,61	38	25	3,617		
	$\gamma(220)$	74,21	74,46	0,62	0,62	84	27	3,609		
	$\gamma(311)$	89,99	90,34	0,71	0,71	33	12	3,607		
$2.10^{16}$ 100 keV	$\gamma(111)$	43,15		0,62		28448	100	3,629	42	+
	$\alpha(110)$	44,12		0,53		14980	100	2,900		
	$\gamma(200)$	50,51		0,72		5353	19	3,611		
	$\alpha(200)$	64,36		1,26		3602	24	2,893		
	$\gamma(220)$	74,03		1,14		3608	13	3,619		
	$\alpha(211)$	81,36		0,96		4610	31	2,895		
	$\gamma(311)$	89,75		1,53		2524	9	3,621		
$2.10^{16}$ 150 keV	$\gamma(111)$	43,23		0,42		40465	100	3,622	10	-
	$\alpha(110)$	44,34		0,39		3395	100	2,887		
	$\gamma(200)$	50,35		0,68		15357	38	3,622		
	$\alpha(200)$	64,60		0,85		858	25	2,883		
	$\gamma(220)$	73,78		0,89		19652	49	3,630		
	$\alpha(211)$	81,45		0,67		1264	37	2,893		
	$\gamma(311)$	89,57		1,23		10711	26	3,627		

**Tableau III.2.10 :** Caractéristiques des pics obtenus sur le diffractogramme des échantillons d'acier 316LVM implantés à  $T_{amb}$  avec  $2.10^{16} \text{ Mo/cm}^2$  à 49, 100 et 150 keV.

Cette étude se propose d'examiner plus particulièrement l'influence de l'énergie d'implantation sur le facteur d'expansion de la structure austénitique. Par conséquent, le

spectre  $\gamma(220)$  d'un échantillon implanté à 49 keV pour une dose de  $8.10^{15}$  Mo/cm<sup>2</sup> ne présentant ni ferrite ni amorphisation visible de la structure a été modélisé et présenté dans la figure III.2.27. Les simulations des raies  $\gamma(220)$  des échantillons implantés selon les conditions de la figure III.2.25 y sont également présentées. Les résultats sont donnés dans le tableau III.2.11.

La valeur du coefficient d'expansion obtenue pour la simulation de la raie  $\gamma(220)$  pour l'échantillon implanté à  $8.10^{15}$  Mo/cm<sup>2</sup> et 49 keV est semblable ( $5,6.10^{-3}$ ) à celle obtenue pour les implantations à 150 keV ( $5,2.10^{-3}$ , cf. paragraphe III.2.2.2.1). Par conséquent, le coefficient d'expansion de la maille austénitique ne dépend pas de manière sensible de l'énergie d'implantation dans le cas du molybdène. Cependant, les coefficients d'expansion obtenus pour les implantations  $2.10^{16}$  Mo/cm<sup>2</sup> à 49 keV et  $2.10^{16}$  Mo/cm<sup>2</sup> à 100 keV sont visiblement plus faibles. Ceci peut s'expliquer par l'amorphisation ou/et la proportion importante de ferrite. En effet, la diminution de la quantité d'austénite n'implique pas une diminution du coefficient d'expansion si la concentration du molybdène implanté reste identique dans la structure austénitique. La diminution du coefficient d'expansion de la structure austénitique implique une diminution de la concentration de molybdène dans la maille austénitique. Le molybdène se retrouve donc préférentiellement dans la structure ferritique ou dans une phase amorphe qui ne diffracte pas.



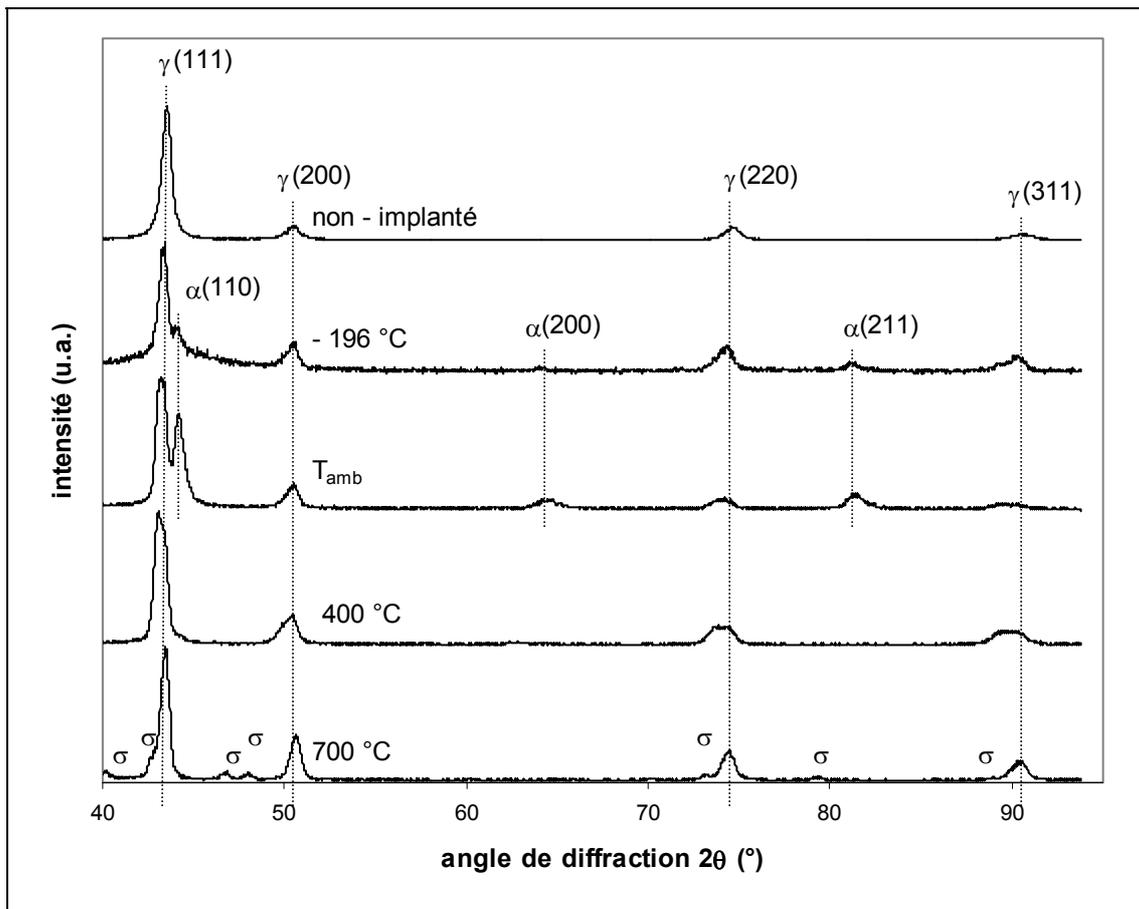
**Figure III.2.27 :** Simulations de la raie  $\gamma(220)$  à l'angle d'incidence  $0,5^\circ$  des échantillons implantés à  $8.10^{15}$  Mo/cm<sup>2</sup> à  $T_{amb}$  à 49 keV (a) et  $2.10^{16}$  Mo/cm<sup>2</sup> à  $T_{amb}$  à 49, 100 et 150 keV (b, c, d).

Dose / énergie	$k \cdot 10^3$	$f_c$
$8.10^{15}$ / 49 keV	5,6	0,976
$2.10^{16}$ / 49 keV	2,3	0,972
$2.10^{16}$ / 100 keV	4,2	0,954
$2.10^{16}$ / 150 keV	5,0	0,992

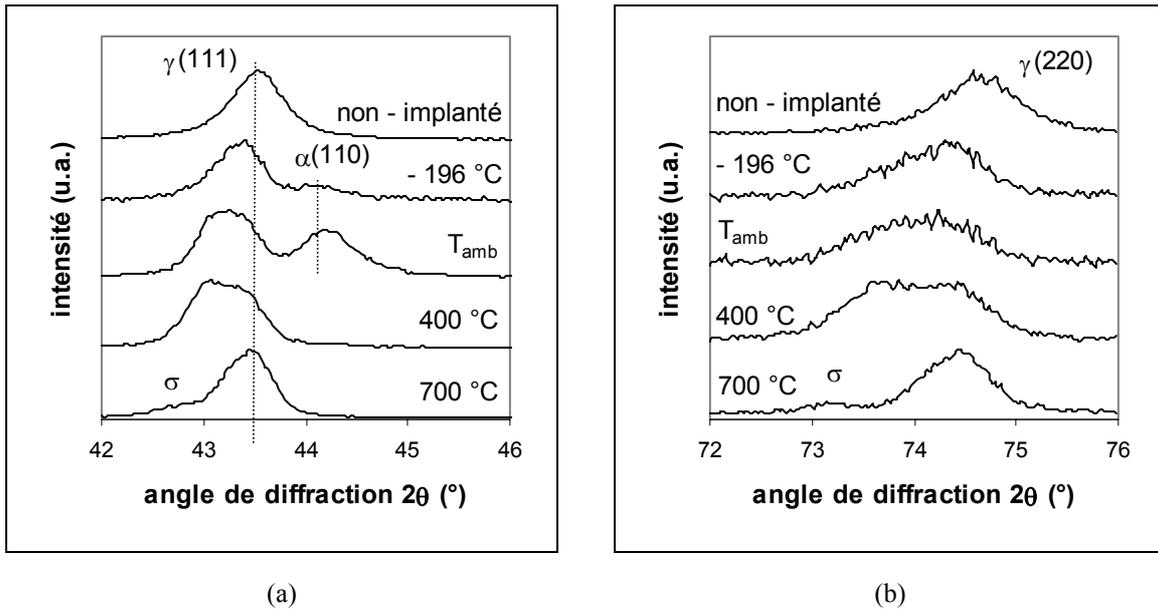
**Tableau III.2.11 :** Paramètres déterminés par simulation pour les échantillons implantés à  $8.10^{15}$  Mo/cm<sup>2</sup> à  $T_{amb}$  à 49 keV. à  $2.10^{16}$  Mo/cm<sup>2</sup> à  $T_{amb}$  à 49, 100 et 150 keV pour un angle d'incidence  $0,5^\circ$ .

### III.2.2.4 Influence de la température pendant l'implantation.

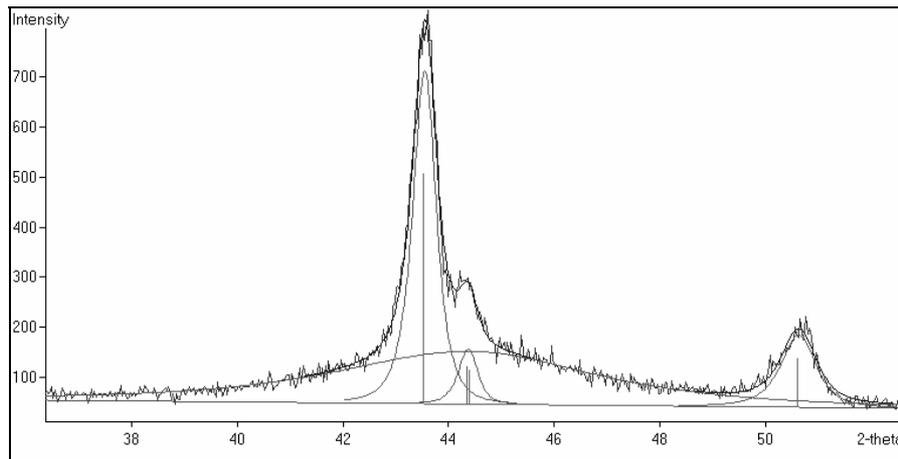
Afin d'appréhender l'influence de la température de l'échantillon pendant l'implantation, des échantillons ont été implantés en molybdène à une énergie de 100 keV et à une dose de  $2.10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup> à différentes températures : -196 °C,  $T_{amb}$ , 400 °C et 700 °C. Les diffractogrammes, pour un angle d'incidence de 0,5 °, des échantillons implantés selon ces conditions sont présentés sur les figures III.2.28, III.2.29 et les caractéristiques des raies de diffraction sont présentées dans le tableau III.2.12.



**Figure III.2.28 :** Diffractogrammes à un angle d'incidence de 0,5 ° des échantillons d'acier 316LVM non-implanté, implanté à  $2.10^{16}$  Mo/cm<sup>2</sup> et 100 keV à -196 °C,  $T_{amb}$ , 400 °C et 700 °C.



**Figure III.2.29 :** Diffractogrammes des échantillons d'acier 316LVM non-implanté, implanté à  $2.10^{16}$  Mo/cm<sup>2</sup> et 100 keV à -196 °C,  $T_{amb}$ , 400 °C et 700 °C pour un angle d'incidence de 0,5 ° entre les angles 42 et 46 ° (a) et 72 et 76 ° (b).



**Figure III.2.30 :** diffractogramme de l'échantillon d'acier implanté à  $2.10^{16}$  Mo/cm<sup>2</sup> à 100 keV et -196 °C.

L'échantillon implanté à -196 °C présente un diffractogramme de faible intensité avec un dédoublement des pics de l'austénite et un signal de ferrite important. La base large des pics  $\gamma(111)$  et  $\alpha(110)$  (figure III.2.30) indique la présence de cristallites de très petite taille. Le diamètre moyen des cristallites calculé par la formule de Scherrer, citée dans le paragraphe II.1, permet d'estimer ce diamètre à 50 nm, ce qui représente environ 200 plans cristallins.

Pour l'échantillon implanté à  $T_{amb}$ , le signal de diffraction est globalement plus intense. La quantité de ferrite est plus importante dans cet échantillon que dans celui implanté à -196 °C.

Dans le cas de l'échantillon implanté à 400 °C, le diffractogramme présente

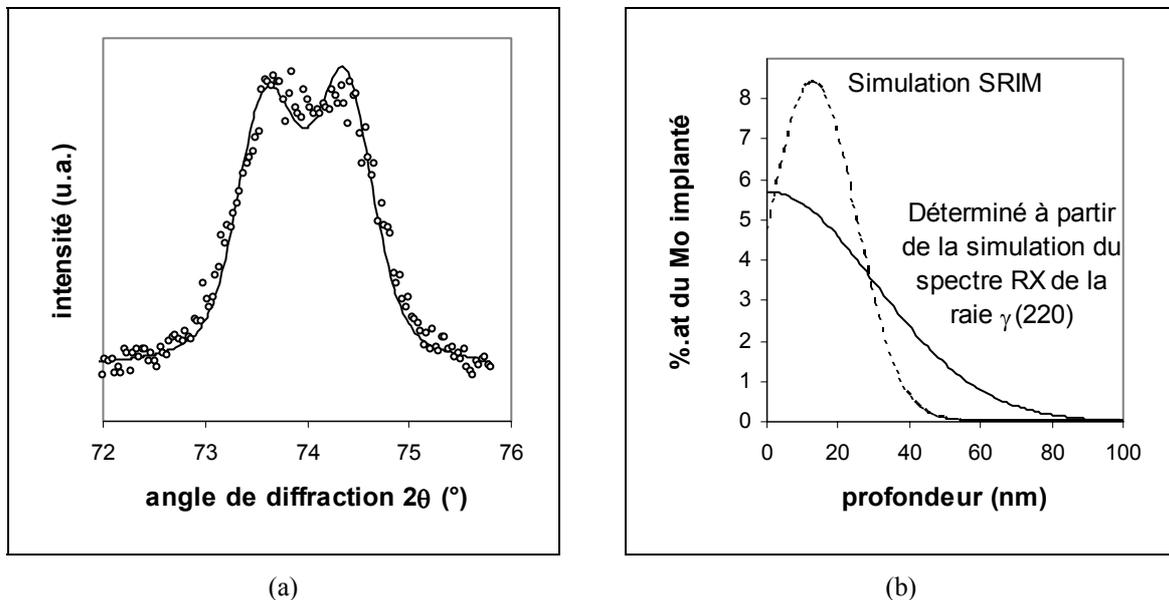
uniquement les raies caractéristiques de la structure austénitique.

Après implantation à 700 °C, en plus de la phase austénitique, apparaît une phase intermétallique identifiée comme étant la phase  $\sigma$  (annexe A). Cette phase de type cubique se forme habituellement lors d'un recuit prolongé à 700 °C des aciers [Tanaka 1997]. Elle est connue pour concentrer les éléments alphas comme le chrome et le molybdène.

$T_{\text{implantation}}$	raie	$2\theta$ (°)	FWHM (°)		Aire	$I_r$	a (Å)		$P_f$ (%)	$P_a$ (%)	
non-implanté	$\gamma(111)$	43,51	0,59		73342	100	3,600		0	-	
	$\gamma(200)$	50,50	0,83		9566	13	3,612				
	$\gamma(220)$	74,60	0,90		10410	14	3,596				
	$\gamma(311)$	90,52	1,42		7335	10	3,597				
-196 °C	$\gamma(111)$	43,32	0,40		24486	100	3,615		16	+	
	$\alpha(110)$	44,18	0,40		3467	100	2,897				
	$\alpha(110)$	44,33	5,62		36667	-	2,888				
	$\gamma(200)$	50,44	0,75		4851	20	3,616				
	$\gamma(220)$	74,23	0,85		6120	25	3,610				
	$\alpha(211)$	81,28	0,44		965	28	2,897				
	$\gamma(311)$	90,00	1,12		2436	10	3,613				
$T_{\text{amb}}$	$\gamma(111)$	43,15	0,62		28448	100	3,629		42	-	
	$\alpha(110)$	44,12	0,53		14980	100	2,900				
	$\gamma(200)$	50,51	0,72		5353	19	3,611				
	$\alpha(200)$	64,36	1,26		3602	24	2,893				
	$\gamma(220)$	74,03	1,14		3608	13	3,619				
	$\alpha(211)$	81,36	0,96		4610	31	2,895				
	$\gamma(311)$	89,75	1,53		2524	9	3,621				
400 °C	$\gamma(111)$	42,98	43,35	0,40	0,47	43269	100	3,642	3,612	0	-
	$\gamma(200)$	49,91	50,44	0,68	0,54	11739	27	3,651	3,616		
	$\gamma(220)$	73,60	74,34	0,73	0,75	11318	26	3,637	3,606		
	$\gamma(311)$	89,23	90,18	0,87	1,28	10773	25	3,638	3,607		
700 °C	$\sigma$	40,16							0	-	
	$\sigma$	42,69									
	$\gamma(111)$	43,45	0,52		35835	100	3,604				
	$\sigma$	46,83									
	$\sigma$	48,01									
	$\gamma(200)$	50,60	0,58		13597	38	3,605				
	$\sigma$	73,16									
	$\gamma(220)$	74,39	0,69		10921	30	3,604				
	$\sigma$	79,35									
	$\gamma(311)$	90,39	0,87		8504	24	3,601				

**Tableau III.2.12 :** Caractéristiques des pics obtenus sur les diffractogrammes des échantillons d'acier 316LVM implanté à  $2.10^{16}$  Mo/cm<sup>2</sup> à 100 keV à des températures de - 196 °C,  $T_{\text{amb}}$ , 400°C et 700°C.

Dans le cas de l'échantillon implanté à 400 °C, le dédoublement des raies de l'austénite est très visible. La simulation de la raie  $\gamma(220)$  a permis de déterminer le profil de concentration du molybdène dans la maille austénitique en fonction de la profondeur (cf. paragraphe II.2). Le facteur d'expansion de la maille austénitique est pris égal à  $5,2 \cdot 10^{-3}$ . Il est supposé indépendant de la température. Le profil de répartition du molybdène calculé à partir des données SRIM n'est plus valable car ce profil suppose une température suffisamment basse pour qu'il n'y ait pas de diffusion. A 400°C, l'implantation s'accompagne ici d'une diffusion du molybdène. Les résultats de la simulation ainsi que le profil déterminé sont présentés dans la figure III.2.31 Ce profil présente un maximum en surface et la concentration décroît uniformément en fonction de la profondeur. Il y a diffusion du molybdène implanté aussi bien dans le volume que vers la surface avec une accumulation de Mo à la surface. L'épaisseur estimée de la couche implantée est de 100 nm. L'aire sous le profil représente la quantité d'ions retenue dans l'échantillon. Dans le cas de l'implantation à 400 °C, l'aire évaluée est identique à celle obtenue grâce au profil déterminé à partir des données SRIM. L'intégralité du molybdène implanté est donc présente dans l'échantillon et de plus située dans la maille austénitique.



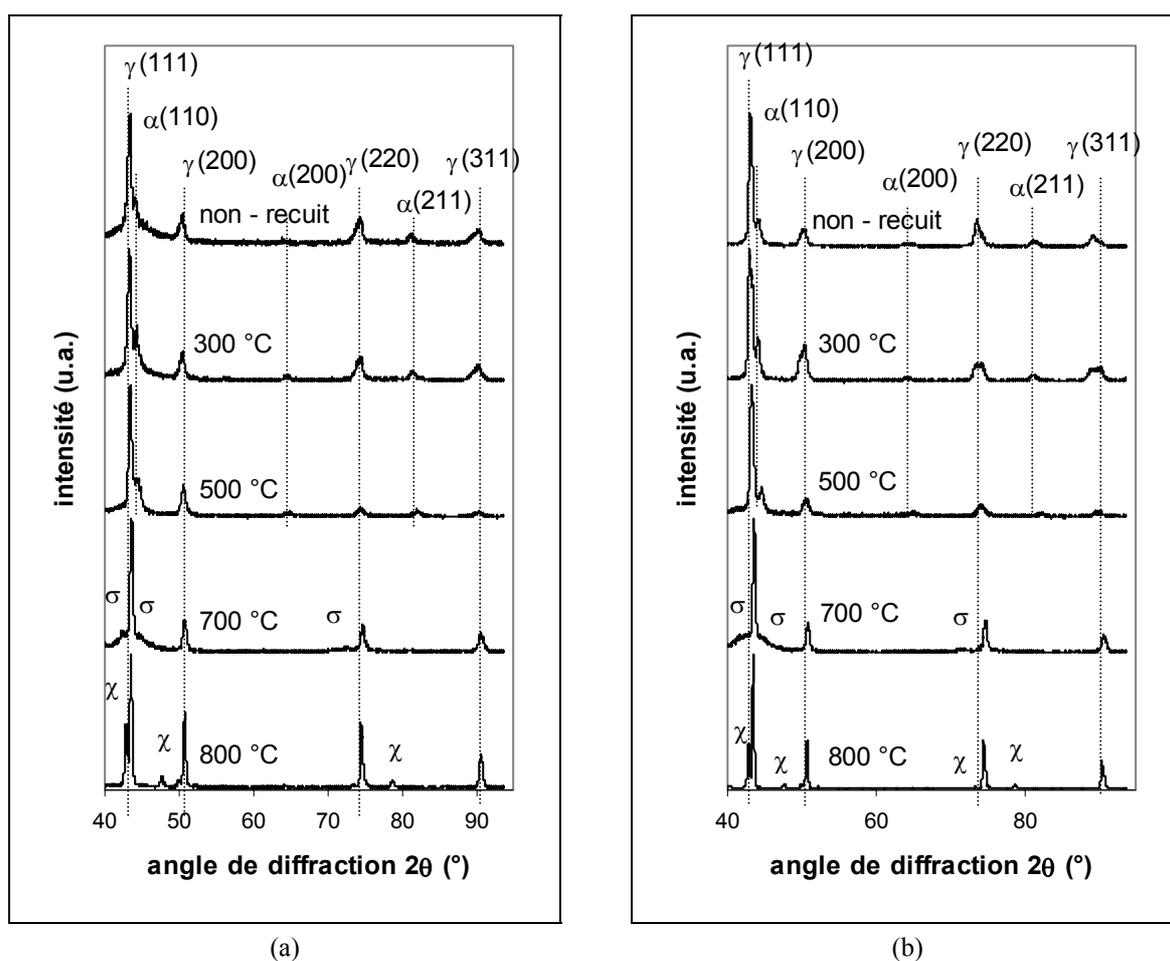
**Figure III.2.31 :** Simulation réalisée sur l'échantillon d'acier 316LVM implanté à  $2 \cdot 10^{16}$  Mo/cm<sup>2</sup> à 100 keV et 400 °C. Spectres de diffraction à l'angle d'incidence 0,5 ° de la raie  $\gamma(220)$  expérimental et simulé (a) et profil de concentration de Mo dans la maille austénitique évaluée à partir des données SRIM et à partir de la simulation de la raie  $\gamma(220)$  (b).

Après implantation à 700 °C, la phase austénitique est très peu expansée (tableau III.2.12). Comme le montre le spectre RBS (cf. paragraphe I.2) les ions molybdène implantés

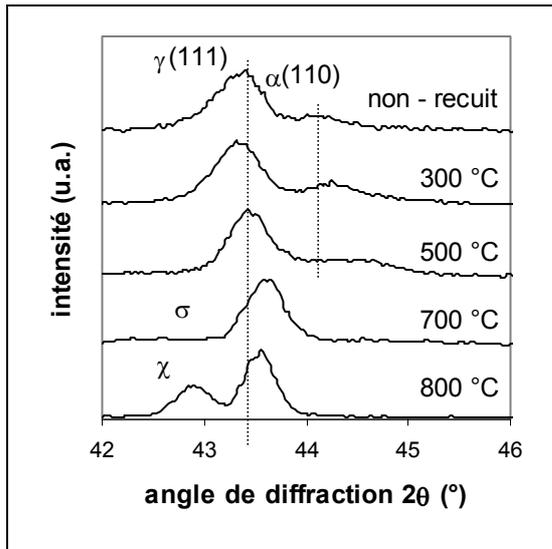
se retrouvent dans la phase  $\sigma$  et dans la phase austénitique selon un profil de même type que celui proposé pour l'implantation à 400°C mais jusqu'à une profondeur de plusieurs  $\mu\text{m}$ .

### III.2.2.5 Influence du recuit après implantation.

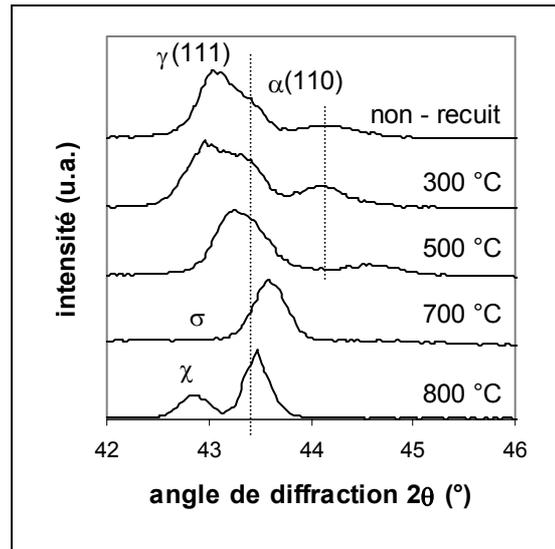
Afin d'observer l'évolution en température de la couche implantée au cours d'un recuit, un échantillon 316LVM implanté à  $2.10^{16}$  Mo/cm<sup>2</sup>, à 100 keV et -196 °C et un échantillon 316LVM implanté à  $3.10^{16}$  Mo/cm<sup>2</sup> à 150 keV et  $T_{\text{amb}}$  ont été recuits successivement à des températures de 300, 500, 700 et 800 °C sous ultra-vide pendant 15 minutes. Les diffractogrammes obtenus pour un angle d'incidence  $\alpha = 0,5^\circ$  sont présentés dans les figures III.2.32 III.2.33 et III.2.34. Les caractéristiques des raies de diffraction sont présentées dans les tableaux III.2.13 et III.2.14 où seules les 3 raies les plus intenses des phases  $\sigma$  et  $\chi$  sont répertoriées.



**Figure III.2.32 :** Diffractogrammes obtenus sur les échantillons d'acier 316LVM implantés à  $2.10^{16}$  Mo/cm<sup>2</sup> à 100 keV et -196 °C (a) et  $3.10^{16}$  Mo/cm<sup>2</sup> à 150 keV, à  $T_{\text{amb}}$  (b) puis recuit à 300, 500, 700 et 800 °C.



**Figure III.2.33 :** Diffractogrammes obtenus sur les échantillons d'acier 316LVM implantés à  $2.10^{16}$  Mo/cm<sup>2</sup> à 100 keV et -196 °C puis recuit à 300, 500, 700 et 800 °C.



**Figure III.2.34 :** Diffractogrammes obtenus sur les échantillons d'acier 316LVM implantés à  $3.10^{16}$  Mo/cm<sup>2</sup> à 150 keV, à  $T_{amb}$  puis recuit à 300, 500, 700 et 800 °C.

Alors que le diffractogramme de l'échantillon implanté à  $2.10^{16}$  Mo/cm<sup>2</sup> à 100 keV et -196 °C indique, comme déjà décrit précédemment, la présence d'une couche implantée perturbée et partiellement amorphe, celui de l'échantillon implanté à  $3.10^{16}$  Mo/cm<sup>2</sup> à 150 keV, à  $T_{amb}$  met en évidence un dédoublement des raies de l'austénite et l'apparition de ferrite.

Après un recuit à 300°C, le diffractogramme de l'échantillon implanté à  $2.10^{16}$  Mo/cm<sup>2</sup>, 100 keV et -196 °C présente un signal globalement plus intense. La base large du pic  $\alpha(110)$  observée plus haut disparaît après recuit à 300 °C. La couche implantée est mieux cristallisée. Les raies de diffraction de la ferrite sont observées. Pour un recuit à 500°C, le diffractogramme ne présente pas de modification majeure. Pour des recuits à des températures supérieures à 700 °C, les raies de diffraction de la ferrite ont disparu. Des phases intermétalliques apparaissent pour le recuit à 700 °C (phase  $\sigma$ ) et 800 °C (phase  $\chi$ ). Il est à noter que l'apparition des phases intermétalliques se fait en un temps très court (15 minutes), comparable à celui nécessaire à leur apparition dans un acier duplex [Chen 2001], par rapport à celui nécessaire à leur apparition dans l'acier 316L (quelques centaines d'heures) [Sourmail 2003 ; Lai 2004].

T <sub>recuit</sub>	raie	2θ (°)	FWHM (°)	Aire	I <sub>r</sub>	a (Å)	P <sub>f</sub> (%)	Pa (%)
non-implanté	γ(111)	43,51	0,59	73342	100	3,600	0	-
	γ(200)	50,50	0,83	9566	13	3,612		
	γ(220)	74,60	0,90	10410	14	3,596		
	γ(311)	90,52	1,42	7335	10	3,597		
2 10 <sup>16</sup> 100 keV -196°C	γ(111)	43,32	0,40	24486	100	3,615	16	+
	α(110)	44,18	0,40	3467	100	2,897		
	α(110)	44,33	5,62	36667	-	2,888		
	γ(200)	50,44	0,75	4851	20	3,616		
	γ(220)	74,23	0,85	6120	25	3,610		
	α(211)	81,28	0,44	965	28	2,897		
	γ(311)	90,00	1,12	2436	10	3,613		
300 °C	γ(111)	43,31	0,52	17982	100	3,615	38	-
	α(110)	44,11	0,80	8005	100	2,901		
	γ(200)	50,46	0,63	4333	24	3,614		
	α(200)	65,46	0,83	751	9	2,849		
	γ(220)	74,33	0,88	5257	29	3,607		
	α(211)	81,27	0,91	1743	22	2,897		
	γ(311)	90,19	1,18	4532	25	3,607		
500 °C	γ(111)	43,43	0,45	23596	100	3,606	43	-
	α(110)	44,55	0,99	12912	100	2,874		
	γ(200)	50,74	0,63	7040	30	3,596		
	α(200)	64,74	1,22	1524	12	2,877		
	γ(220)	74,43	0,96	2636	11	3,603		
	α(211)	82,13	1,02	1779	14	2,872		
	γ(311)	90,34	1,28	2176	9	3,602		
700 °C	σ	42,53					0	-
	γ(111)	43,57	0,41	12733	100	3,595		
	σ	44,76						
	σ	45,75						
	γ(200)	50,76	0,49	3972	31	3,594		
	γ(220)	74,68	0,55	3934	31	3,592		
	γ(311)	90,58	0,69	6102	24	3,595		
800 °C	χ	42,86					0	-
	γ(111)	43,50	0,30	15227	100	3,600		
	χ	47,66						
	γ(200)	50,70	3,29	9637	63	3,598		
	γ(220)	74,49	0,25	7578	50	3,600		
	χ	78,74						
	γ(311)	90,58	0,37	5552	36	3,595		

**Tableau III.2.13 :** Caractéristiques des pics obtenus sur les diffractogrammes de l'échantillon d'acier 316LVM implanté à 2.10<sup>16</sup> Mo/cm<sup>2</sup> à 100 keV et -196 °C puis recuit à des températures de 300, 500, 700 et 800 °C.

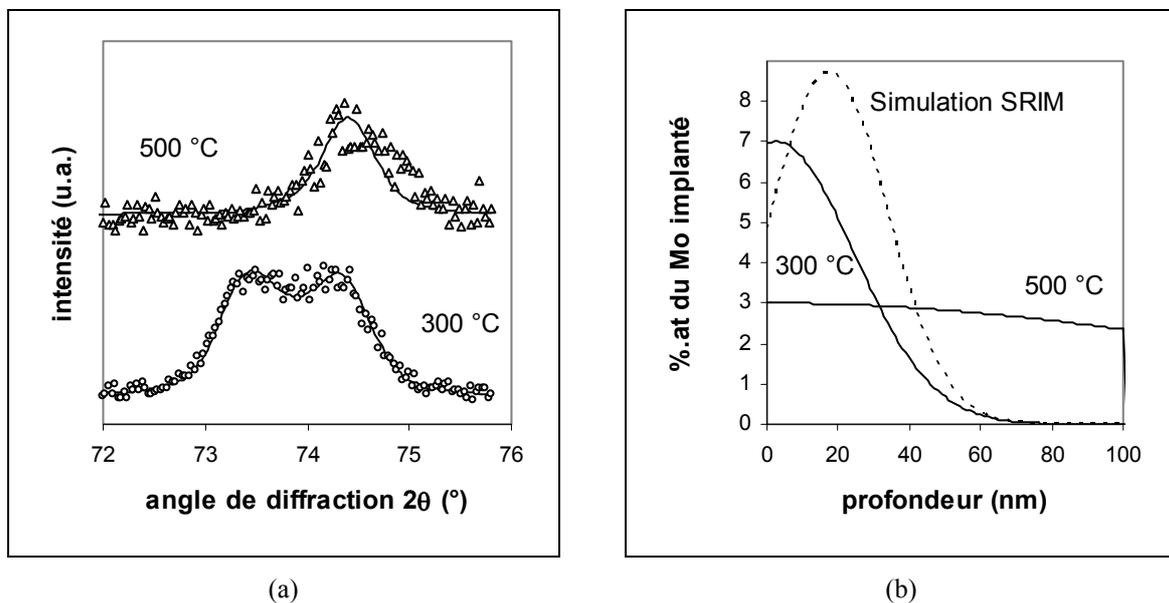
T <sub>recuit</sub>	raie	2θ (°)	FWHM (°)		Aire	I <sub>r</sub>	a (Å)		P <sub>f</sub>	P <sub>a</sub>	
non-implanté	γ(111)	43,51	0,59		73342	100	3,600		0	-	
	γ(200)	50,50	0,83		9566	13	3,612				
	γ(220)	74,60	0,90		10410	14	3,596				
	γ(311)	90,52	1,42		7335	10	3,597				
3.10 <sup>16</sup> 150 keV T <sub>amb</sub>	γ(111)	43,05	0,54		51502	100	3,637		15	-	
	α(110)	44,26	0,47		6582	100	2,892				
	γ(200)	50,05	50,55	0,53	0,53	9613	19	3,642			3,608
	α(200)	64,26		1,31		2410	37	2,897			
	γ(220)	73,55	74,37	0,71	0,73	16303	32	3,639			3,605
	α(211)	81,37		1,06		3876	59	2,894			
	γ(311)	89,22	90,35	0,93	0,98	8891	17	3,638			3,602
300 °C	γ(111)	42,89	43,33	0,40	0,44	31559	100	3,649	3,614	26	-
	α(110)	44,04		0,49		7790	100	2,906			
	γ(200)	49,80	50,40	0,58	0,60	12768	40	3,659	3,618		
	α(200)	64,32		1,07		1034	13	2,894			
	γ(220)	73,45	74,28	0,80	0,65	8753	28	3,643	3,609		
	α(211)	81,22		0,89		2104	27	2,899			
	γ(311)	89,21	90,25	1,19	0,54	8371	27	3,638	3,605		
500 °C	γ(111)	43,21	0,51		16863	100	3,623		18	-	
	α(110)	44,59	0,54		2703	100	2,871				
	γ(200)	50,56	0,77		2843	17	3,608				
	γ(220)	74,14	0,99		2476	15	3,614				
	γ(311)	89,50	1,48		1408	8	3,629				
700 °C	σ	41,45							0	-	
	σ	43,60									
	γ(111)	43,56	0,34		15754	100	3,596				
	σ	44,44									
	γ(200)	50,83	0,44		4263	27	3,590				
	γ(220)	74,66	0,50		5686	36	3,593				
	γ(311)	90,60	0,62		3576	23	3,594				
800 °C	χ	42,83							0	-	
	γ(111)	43,43	0,22		33671	100	3,606				
	χ	47,62									
	γ(200)	50,69	0,25		14820	44	3,599				
	γ(220)	74,47	0,25		17606	52	3,601				
	χ	78,66									
	γ(311)	90,44	0,27		10,782	32	3,599				

**Tableau III.2.14 :** Caractéristiques des pics obtenus sur les diffractogrammes de l'échantillon d'acier 316LVM implanté à 3.10<sup>16</sup> Mo/cm<sup>2</sup> à 150 keV et T<sub>amb</sub> puis recuit à des températures de 300, 500, 700 et 800 °C.

Pour l'acier implanté à 3.10<sup>16</sup> Mo/cm<sup>2</sup>, 150 keV et T<sub>amb</sub> et recuit à 300 °C, le

dédoublage des pics de l'austénite est très visible. Les raies de diffraction de la ferrite sont observées. Pour le recuit à 500°C, le dédoublement des raies de l'austénite s'estompe et les raies de la ferrite sont moins intenses. A 700 °C, la phase  $\sigma$  apparaît et à 800 °C la phase  $\chi$ . Les raies de l'austénite ont alors les positions caractéristiques du volume de l'échantillon.

L'apparition de ces deux phases s'explique par l'augmentation de la concentration en Mo due à l'implantation. Les recuits se font à des températures suffisantes pour favoriser la diffusion et donc la formation des phases intermétalliques qui contiennent du Mo. Ce phénomène n'est évidemment pas observé pour les échantillons d'aciers bruts pour lesquels la quantité de Mo est insuffisante.



**Figure III.2.35 :** Echantillon d'acier 316LVM implanté à  $3.10^{16}$  Mo/cm<sup>2</sup> à 150 keV et  $T_{amb}$  puis recuit à 300 °C et 500°C. Spectres de diffraction à l'angle d'incidence 0,5 °de la raie  $\gamma(220)$  expérimental et simulé (a) ; profil de concentration de Mo dans la maille austénitique évalué à partir des données SRIM et à partir de la simulation de la raie  $\gamma(220)$  (b).

Les raies  $\gamma(220)$  des échantillons implantés à  $3.10^{16}$  Mo/cm<sup>2</sup> à 150 keV et  $T_{amb}$  puis recuit à 300°C et 500 °C ont été simulées en considérant que le coefficient d'expansion de la maille austénitique est indépendant de la température. Ceci a permis d'estimer le profil de répartition du molybdène dans l'austénite en fonction de la profondeur.

Les résultats sont présentés dans la figure III.2.35. L'aire sous le profil de concentration en molybdène implanté en fonction de la profondeur représente la quantité totale d'ions implantés dans le matériau. Après recuit à 300 °C, seul 70 % du molybdène implanté contribue à l'expansion de la maille austénitique. Cet échantillon contient 74 % d'austénite et 26 % de ferrite (tableau III.2.14). Si tout le molybdène implanté est présent dans

des structures qui diffractent alors le molybdène est donc réparti de façon homogène entre les phases austénitique et ferritique. Dans ce cas, 74 % de l'échantillon (austénite) contient 70 % de molybdène implanté, et 26 % de l'échantillon (ferrite) en contient 30 %.

La même démarche réalisée sur le même échantillon recuit à 500 °C montre que le molybdène diffuse de manière plus importante à cette température, figure III.2.35.

### III.2.3 Mesure des contraintes sur les échantillons brut, implantés avec $2.10^{16}$ Cr/cm<sup>2</sup> à 90 keV, $2.10^{16}$ Ar/cm<sup>2</sup> à 75 keV à T<sub>amb</sub>.

La méthode des  $\sin^2 \psi$  présentée dans le paragraphe II.1.2.4 avec un angle d'incidence de 0,5 ° permet de déterminer les contraintes résiduelles présentes dans la couche de surface du matériau (66 % du signal provient des 26 premiers nms). La détermination des contraintes se base sur la position des raies de la structure austénitique. Lorsque les déformations de la structure (dédoublment des raies) sont trop importantes, la détermination d'un maximum ( $2\theta_\psi$ ) n'est pas pertinente. Les mesures ont donc été effectuées sur la raie  $\gamma(311)$  sur un échantillon non-implanté, des échantillons implantés avec  $2.10^{16}$  Cr/cm<sup>2</sup> à 90 keV,  $2.10^{16}$  Ar/cm<sup>2</sup> à 75 keV.

L'utilisation de l'équation donnée dans le paragraphe II.1.2.4 permet de déterminer la contrainte ( $\sigma$ ) et le paramètre de maille libre de contrainte ( $a_{hkl,\sigma=0}$ ) par le tracé de  $\ln(1/\sin \theta_\psi)$  en fonction de  $\sin^2 \psi$ . Une régression linéaire sur ces données, figure III.2.36, permet d'avoir accès à la contrainte par la pente qui vaut  $\frac{1}{2}S_2$ . Les résultats sont présentés dans le tableau III.2.15.

échantillon	$\sigma_{(311)}$ (MPa)	$a_{311,\sigma=0}$ (Å)	$a_{311,\psi=46^\circ}$ (Å)
poli, non-implanté	$-400 \pm 50$	$3,604 \pm 0,003$	3,600
$2.10^{16}$ Cr/cm <sup>2</sup> , 90 keV	$-50 \pm 25$	$3,606 \pm 0,003$	3,603
$2.10^{16}$ Ar/cm <sup>2</sup> , 75 keV	$-1040 \pm 145$	$3,624 \pm 0,003$	3,621

**Tableau III.2.15 :** Contraintes et paramètres de maille libre de contrainte et paramètre de maille pour  $\psi = 46^\circ$  obtenus par la méthode des  $\sin^2 \psi$ .

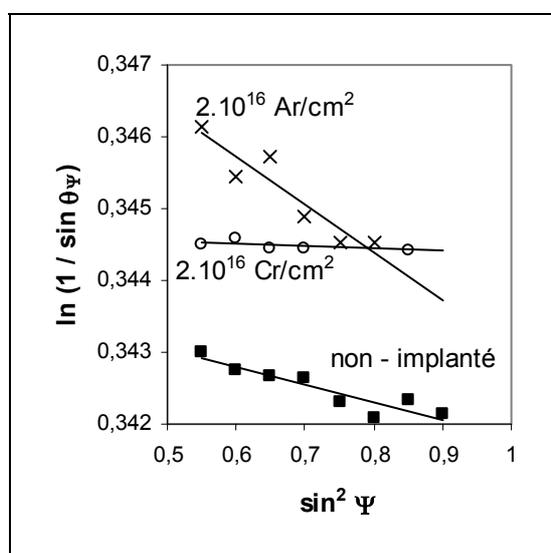
L'échantillon brut présente dans la couche de surface une forte contrainte de compression de 400 MPa induite par le polissage mécanique. Alors que l'échantillon implanté en Cr ne présente pas de contrainte, l'échantillon implanté en argon présente une contrainte de compression extrêmement élevée.

L'épaisseur pulvérisée lors de l'implantation de Cr (12 nm) permet d'éliminer la

couche perturbée par le polissage qui présente des contraintes de compression élevées. La faible distorsion de la maille n'introduit alors pas de contrainte.

La contrainte extrêmement élevée, observée pour l'échantillon implanté en Ar a déjà été relevée par de nombreux auteurs sur d'autres systèmes [Pranevicius 2004]. Lors de l'implantation de gaz rares, la formation de bulles [Sakamoto 1990] est observée et pourrait être à l'origine des fortes contraintes de compression.

Les valeurs de paramètres de maille trouvés par cette méthode sont semblables à celle trouvées en configuration plane asymétrique correspondant à l'angle  $\psi = 46^\circ$  (tableau III.2.15).



**Figure III.2.36 :**  $\ln(1/\sin \theta_\psi)$  en fonction de  $\sin^2 \psi$  pour la raie  $\gamma(311)$  des échantillons non-implantés, implantés avec  $2.10^{16}$  Cr/cm<sup>2</sup> à 90 keV,  $2.10^{16}$  Ar/cm<sup>2</sup> à 75 keV. angle d'incidence  $0,5^\circ$ .

### III.3 Discussion.

Un résumé de l'essentiel des résultats est présenté dans le tableau III.3.1.

L'implantation d'ions conduit à trois phénomènes : la formation de nouvelles phases ( $\alpha$  et  $\sigma$ ), la déformation de la structure austénitique mis en évidence par le coefficient d'expansion et l'amorphisation de la structure.

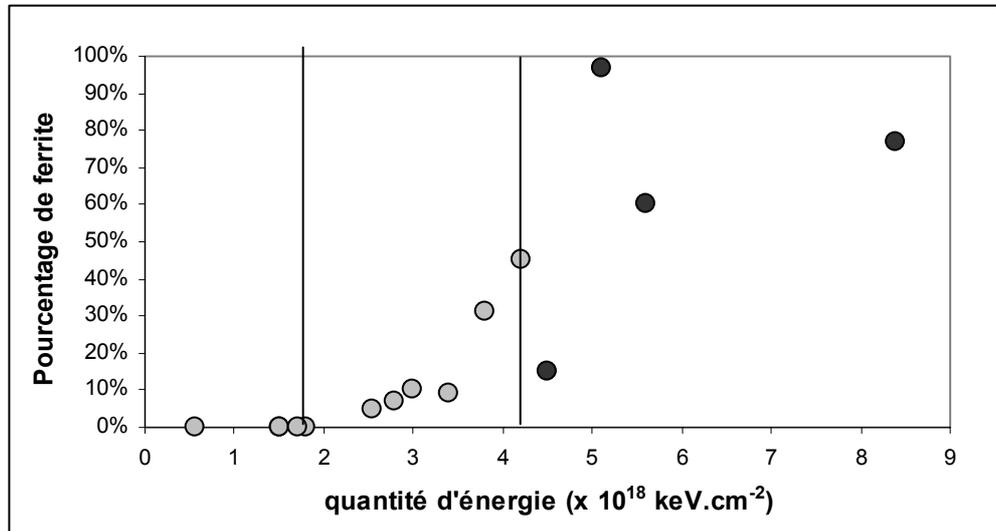
Conditions d'implantation				Résultats SRIM				AFM/MFM	GIXRD		
Ion	E keV	dose ions/cm <sup>2</sup>	T	e nm	C <sub>max</sub> %at.	R <sub>p</sub> nm	$\Delta R_p$ nm	Observations	Phases	k.10 <sup>3</sup>	P <sub>f</sub>
N	28	2.10 <sup>16</sup>	T <sub>amb</sub>	3	5,4	31	19,3	identique au brut	$\gamma$	6,1	-
Ar	75			9	5,5	29	18,1	identique au brut	$\gamma$	2,5	-
Cr	90			12	5,7	25	17,3	identique au brut	$\gamma$	1,2	-
Xe	190			8,9	6,8	21	14,4	$\alpha$ aux joints de grains et macles	$\gamma + \alpha$	2,3	31
Mo	49	8.10 <sup>15</sup>	T <sub>amb</sub>	6	6,2	8	6,6		$\gamma$	5,6	-
		2.10 <sup>16</sup>		15	12,1	5	8,0		$\gamma + A(++)$	2,3	-
	100	2.10 <sup>16</sup>	T <sub>Nl</sub>					$\alpha$ aux joints de grains	$\gamma + \alpha + A(+)$		16
			T <sub>amb</sub>	18	8,5	12	11,9	$\alpha$ en surface	$\gamma + \alpha + A(+)$	4,2	42
			400°C						$\gamma + \alpha$		3
			700°C					agrégats et macles	$\gamma + \sigma$		-
	150	T <sub>amb</sub>	1.10 <sup>16</sup>	9	3,3	22	14,6	identique au brut	$\gamma$	4,4	-
			2.10 <sup>16</sup>	18	6,1	21	15,6	$\alpha$ aux joints de grains	$\gamma + \alpha$	5,3	10
3.10 <sup>16</sup>			27	8,7	16	17,0	$\alpha$ aux joints de grains	$\gamma + \alpha$	5,2	15	
Ag	170	T <sub>amb</sub>	1.10 <sup>16</sup>	10	3,5	27	14,0	identique au brut	$\gamma$	7,0	-
			1,5.10 <sup>16</sup>	14	4,9	26	14,4		$\gamma + \alpha$	9,0	5
			2.10 <sup>16</sup>	20	6,6	21	15,0	$\alpha$ aux joints de grains	$\gamma + \alpha$	8,2	9
			3.10 <sup>16</sup>	29	8,9	17	16,6	$\alpha$ majoritaire	$\alpha + A(+)$		97
Pb	280	T <sub>amb</sub>	1.10 <sup>16</sup>	15	4,2	25	11,7	cratères	$\gamma + \alpha$	6,6	7
			1,5.10 <sup>16</sup>	21	5,6	22	12,8	cratères	$\gamma + \alpha + A(+)$		45
			2.10 <sup>16</sup>	29	7,0	19	14,7		$\gamma + \alpha + A(++)$	9,0	60
			3.10 <sup>16</sup>	43	8,0	14	17,7		$\gamma + \alpha + A(++)$		76

**Tableau III.3.1 :** Résumé des données SRIM et des observations en AFM/MFM et GIXRD sur les échantillons implantés dans les diverses conditions explorées. T<sub>Nl</sub> température azote liquide, A phase amorphe.

#### III.3.1 Apparition de différentes phases et amorphisation.

A T<sub>amb</sub>, la seule phase de structure différente de la phase  $\gamma$  est la phase  $\alpha$ . Pour voir apparaître la phase  $\sigma$ , il faut implanter du Mo à haute température. Les observations AFM concernant la présence de ferrite et de phase  $\sigma$  sont en accord avec les résultats de GIXRD.

La figure III.3.1 présente la variation du pourcentage de ferrite en fonction de l'énergie totale envoyée, c'est-à-dire le produit de la dose par l'énergie d'un ion. Concrètement, le pourcentage de ferrite est calculé par rapport aux phases qui diffractent.

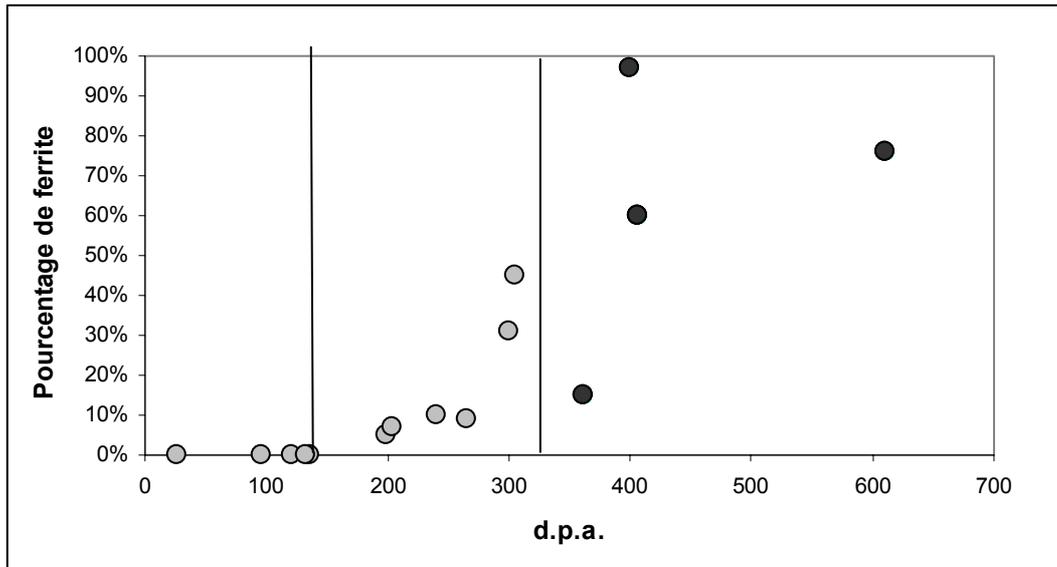


**Figure III.3.1 :** Pourcentage de ferrite en fonction de la quantité d'énergie envoyée sur les échantillons implantés (les points en noir représentent les échantillons présentant une amorphisation).

Trois zones distinctes apparaissent nettement. Dans la première zone, limitée à une quantité d'énergie de  $1,7 \cdot 10^{18} \text{ keV.cm}^{-2}$  il n'y a pas apparition de ferrite. Dans la seconde zone limitée à une quantité d'énergie de  $4,2 \cdot 10^{18} \text{ keV.cm}^{-2}$ , une partie de l'austénite se décompose en ferrite. Au-delà, il y a amorphisation.

La formation de ferrite dépend donc de la quantité d'énergie envoyée. La décomposition  $\gamma \rightarrow \alpha$  est bien connue, l'austénite étant métastable à température ambiante. Comme toute phase métastable, un apport d'énergie peut entraîner une transformation  $\gamma \rightarrow \alpha$ . Ce graphique montre que l'effet de l'énergie est prédominant par rapport à la nature chimique de l'ion implanté. En effet, le chrome et le molybdène sont des éléments alphagènes (cf. paragraphe I.2), malgré cela, il y a apparition de ferrite lors de l'implantation de Mo, mais pas lors de l'implantation de Cr : dans ce dernier cas, la quantité d'énergie est plus faible. De même pour l'implantation de Ar et de Xe, deux éléments inertes, il y a apparition de ferrite dans un cas (Xe) mais pas dans l'autre (Ar). Ag et Pb entraînent également la formation de ferrite alors que ces deux éléments cristallisent en phase cubique à faces centrées lorsqu'ils sont purs.

L'amorphisation de la structure dépend également de la quantité d'énergie envoyée.



**Figure III.3.2 :** *Pourcentage de ferrite en fonction du nombre de déplacements engendrés : d.p.a. (les points en noir représentent les échantillons présentant une amorphisation).*

Le tracé du taux de ferrite formé en fonction du nombre de déplacements par atomes (de la couche implantée), notée dpa est présenté sur la figure III.3.2. La tendance observée est la même que celle présentée sur le graphique III.3.1.

### III.3.2 Déformation de la maille austénitique.

La forme des raies de l'austénite observées en diffraction en incidence rasante dépend de l'élément implanté, de la dose, de la température mais également de l'angle d'incidence, en fonction duquel les raies de diffraction peuvent présenter des formes très différentes : épaulement, élargissement, pic multiple...

Lorsque le taux de ferrite est faible, les raies de diffraction de l'austénite peuvent être simulées grâce au modèle présenté dans le paragraphe II.2, qui prend en compte - l'absorption des RX en fonction de l'angle d'incidence - la dilatation de la maille austénitique qui est proportionnelle à la concentration atomique d'éléments implantés par l'intermédiaire du coefficient d'expansion  $k$ , -le profil de concentration de l'ion implanté de forme généralement gaussienne.

Tous les éléments implantés causent une expansion de la maille austénitique : les coefficients d'expansion  $k$  sont tous positifs. Ce coefficient ne dépend pas de l'angle d'incidence : le coefficient  $k$  est donc constant sur l'ensemble de la couche implantée. Pour l'implantation en Mo et Ag, ce coefficient est indépendant de la dose. Pour l'implantation en Mo, il est également indépendant de l'énergie d'implantation. On peut généraliser ces

résultats aux autres éléments. Cependant on peut remarquer que pour des doses faibles, par exemple  $1.10^{16}$  Mo/cm<sup>2</sup> à 150 keV à T<sub>amb</sub> et  $1.10^{16}$  Ag/cm<sup>2</sup> à 170 keV, ce coefficient est plus faible que pour des doses plus élevées. Ceci peut s'expliquer par le fait que dans ce cas l'épaisseur pulvérisée est faible (<10 nm) et la couche sur laquelle se produit l'implantation est perturbée. Pour des doses plus importantes où il y a formation d'une quantité importante de ferrite (>10 %) et/ou une amorphisation de la couche implantée, par exemple  $2.10^{16}$  Mo/cm<sup>2</sup> à 100 keV à T<sub>amb</sub>, le coefficient d'expansion est plus faible. Une partie de l'élément implanté est incorporée dans la ferrite ou dans la phase amorphe.

Afin de comparer ces coefficients d'expansion  $k$  avec les valeurs théoriques  $k_{théo}$  (calculées d'après une loi de type de Végard) ou les valeurs obtenues par d'autres auteurs, ils sont corrigés du paramètre de maille initial  $a_0$  ( $a_0 = 3,597$  Å).

$$k' = \frac{k}{a_0}$$

Le tableau III.3.2 récapitule l'ensemble de ces valeurs. A partir des taux d'expansion et des concentrations en élément inséré dans la maille austénitique nous avons calculé les valeurs des coefficients d'expansion  $k'$  déterminées dans la littérature. Ces valeurs ne concernent que l'insertion d'azote et des couches plus épaisses obtenues dans des conditions très différentes des nôtres (nituration PIII). De plus le taux d'expansion est généralement évalué à partir des maxima des raies de diffraction. Il est à remarquer la large gamme de valeurs obtenues.

Les valeurs théoriques  $k_{théo}$  sont calculées à partir de la variation du paramètre de maille ( $a$ ).

$$k_{théo} = \frac{a - a_0}{a_0}$$

Dans le cas du Cr, Mo, Ag, Xe, Pb, la variation du paramètre de maille ( $a-a_0$ ) est attribuée à la substitution d'un atome de la maille austénitique par l'atome implanté. Elle est due à une variation de l'encombrement stérique évalué à partir du rayon atomique  $R$  des éléments qui est calculé grâce au paramètre de la maille dans laquelle il cristallise. Pour les éléments qui cristallisent dans le système cubique à faces centrées, le rayon atomique  $R$  est égal à  $a\sqrt{2}/4$  (Ag cfc  $a = 4,0857$  Å ; Pb cfc  $a = 4,9502$  Å). Pour les éléments qui cristallisent dans le système cubique centré, le rayon atomique, égal à  $a\sqrt{3}/4$  (Mo cc  $a=3,1470$ Å ; Cr cc  $a= 2,8850$  Å) est ramené à un rayon atomique pour une maille cubique à faces centrées et est par conséquent divisé par 0,97 [Lubarda 2003]. La valeur  $k_{théo}$  est donc calculée de la façon suivante :

$$k_{théo} = \frac{R - R_0}{R_0}$$

avec  $R_0$  rayon initial ( $R_0 = 1,2714 \text{ \AA}$ ), et  $R$  rayon de l'atome implanté. Pour l'azote, et pour les éléments de gaz rares, le rayon choisi est le rayon covalent. Pour l'azote qui se place en insertion dans la maille austénitique dans les sites octaédriques de la maille, la variation du paramètre de maille est égale à  $2(R_0 + R) - 2R\sqrt{2}$  pour 1 atome d'azote par atome métallique. La valeur de  $k_{théo}$  est donc égale à :

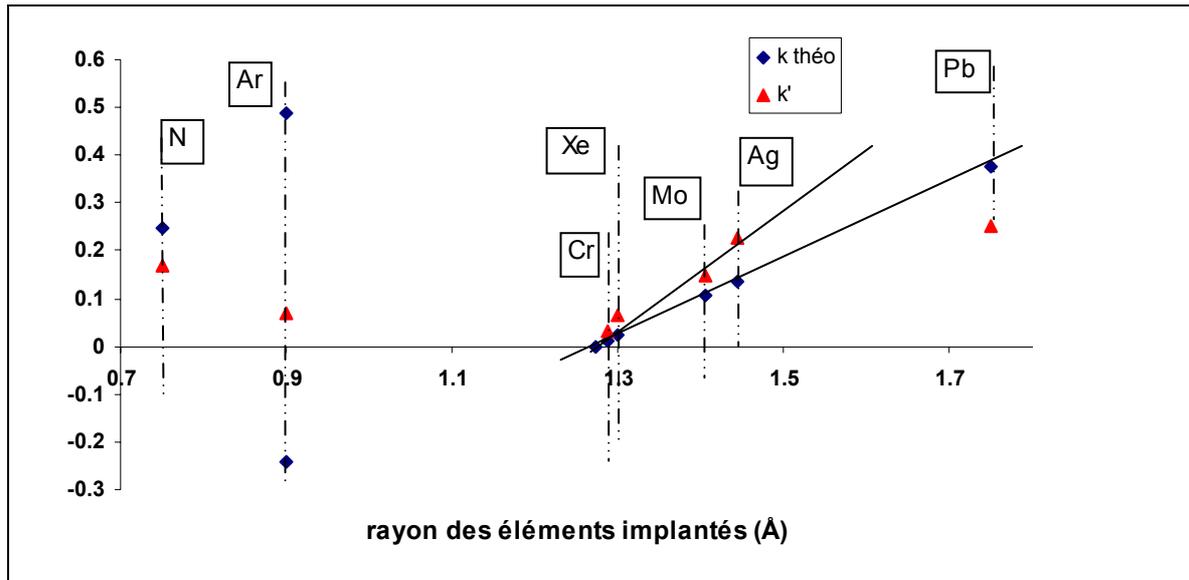
$$k_{théo} = \frac{2(R + R_0) - 2R\sqrt{2}}{R_0} \times \frac{1}{0,5}$$

La position dans la maille des atomes d'Ar n'est pas déterminée. Son rayon ne lui permet pas de se placer en insertion et le positionnement en substitution entraîne une distorsion de la maille très importante. On peut donc envisager un positionnement mixte insertion / substitution.

Elément	$k'$	rayon (Å)	$k_{théo}$	littérature
N	0,17	0,75	0,25	0,17 <sup>[1,2]</sup> ; 0,20 <sup>[3]</sup> ; 0,21 <sup>[4]</sup> ; 0,22 <sup>[5]</sup> 0,27 <sup>[6]</sup> ; 0,30 <sup>[7]</sup>
Ar	0,07	0,97	0,49 <sup>a</sup> -0,24 <sup>b</sup>	
Cr	0,03	1,288	0,01	0,0143 <sup>[8]</sup>
Mo	0,15	1,405	0,10	0,0843 <sup>[8]</sup>
Ag	0,23	1,445	0,14	
Xe	0,06	1,30	0,02	
Pb	0,25	1,750	0,38	

**Tableau III.3.2 :** Récapitulatif des valeurs de  $k'$ ,  $k_{théo}$  calculées pour les différents éléments implantés et déterminées lors de la nitruration d'aciers 304 ou 316 : <sup>[1]</sup> Grigull, 2000; <sup>[2]</sup> Mandl, 2005 ; Guemmaz, 1998 <sup>[3]</sup> ; <sup>[4]</sup> Pedraza, 2003; <sup>[5]</sup> Orturk, 1995; <sup>[6]</sup> Williamson, 1998 ; <sup>[7]</sup> Blawert, 2001 et déterminées pour des solutions solides ; <sup>[8]</sup> King, 1966.

<sup>a</sup> positionnement en insertion, <sup>b</sup> positionnement en substitution.



**Figure III.3.3 :** Variation des coefficients d'expansion  $k'$  et  $k_{théo}$  en fonction du rayon atomique.

La figure III.3.3 représente les coefficients d'expansion  $k'$  et  $k_{théo}$  en fonction du rayon défini ci-dessus. Dans les deux cas, on observe une variation linéaire des coefficients. Trois éléments font exception, à savoir N, Ar, et Pb.

- Contrairement aux autres éléments, l'azote se place en insertion dans la maille austénitique. Il est logique d'observer un comportement différent dans la mesure où une loi de type Vegard ne peut s'appliquer.
- Comme vu précédemment, le positionnement mixte de l'Ar (insertion/substitution) dans la maille ne permet pas l'application d'une loi de type Vegard.
- La valeur calculée pour Pb ne peut pas être prise en considération. En effet, son implantation introduit également une amorphisation importante de la maille (cf chap.III.2.2.2.3), la totalité des atomes de Pb implanté n'est pas dans l'austénite qui diffracte.

La déformation des pics austénitiques ne semble pas être liée uniquement à l'encombrement stérique des atomes implantés. En effet, les valeurs de  $k_{théo}$  sont inférieures aux valeurs de  $k'$ . Cette différence peut résulter de plusieurs phénomènes qui peuvent coexister, les effets correspondants pouvant s'ajouter ou se retrancher : -la présence de contrainte déjà mise en évidence par de nombreux auteurs. [Marques 2005 ; Pelletier 2002 ; Sun 1999 ; Abrasonis 2005 ; Pranevicius 2004] et l'introduction lors de l'implantation de nombreux défauts ponctuels et linéaires, envisagée par certains auteurs [Rivière 2002,

**Blawert 2001, Mottu 2002]**. Il est remarquable, que quelle que soient la ou les origines des phénomènes responsables de cette différence, ces phénomènes présentent une dépendance linéaire en fonction du rayon de l'élément implanté. Pour pouvoir discerner le rôle respectif des contraintes d'une part et de l'introduction de défauts d'autre part, il faudrait pouvoir mesurer de façon précise les contraintes à l'intérieur de la couche implantée. Ceci n'a pas été possible dans les conditions dans lesquelles nous avons travaillé (cf. chapitre III.2.3).

## Conclusion.

L'implantation ionique d'un acier 316LVM dans les conditions décrites dans ce travail (énergie d'implantation comprise entre 28 et 190 keV) conduit à l'introduction de l'élément implanté (N, Ar, Cr, Mo, Ag, Xe et Pb) dans une couche d'épaisseur limitée à 80 nm. Le profil de concentration en fonction de la profondeur de type gaussien avec une concentration maximale en élément implanté n'excédant pas 6%at. peut être simulé grâce aux données SRIM en tenant compte de la pulvérisation induite par les ions incidents.

Cette introduction d'éléments engendre des modifications structurales, qui dépendent des conditions d'implantation (élément, énergie, température, dose). La transformation de l'austénite en ferrite se fait initialement aux joints de grains et ne dépend pas de la nature de l'ion implanté (alphagène, gammagène, inerte). La formation de ferrite ainsi que l'amorphisation de la structure de la couche implantée dépendent de la quantité d'énergie reçue par la couche de surface. Un seuil d'énergie pour la formation de ferrite et un seuil d'énergie pour l'amorphisation de la couche implantée ont été mis en évidence.

Une déformation de la structure austénitique a été également mise en évidence et étudiée par diffraction des rayons X en incidence rasante à différents angles d'incidence (de 0,5° à 3°). Elle se manifeste sur les diffractogrammes par un élargissement et/ou un décalage et/ou un dédoublement des raies de diffraction.

La littérature relate que cette déformation est attribuée à la formation d'une structure austénitique expansée avec une modification de la maille due à l'introduction d'éléments, associée à la création au sein de la couche de contraintes et de défauts afin d'accommoder au mieux ces contraintes. Les valeurs de contrainte mesurées sont généralement très élevées, au delà du seuil d'élasticité.

Afin de comprendre la nature de cette déformation, un modèle permettant de simuler les raies de diffraction de l'austénite a été proposé. Ce modèle prend en compte l'absorption des RX en fonction de la profondeur et se base sur l'hypothèse que l'expansion de la maille due à la présence de l'élément implanté est proportionnelle à la concentration en élément implanté au travers d'un coefficient appelé ici coefficient d'expansion  $k'$ . Ce coefficient  $k'$  permet d'ajuster le modèle proposé aux raies de diffraction observées. Ce modèle permet d'expliquer l'élargissement, le décalage et le dédoublement des raies de diffraction. Il traduit une variation du paramètre de maille en fonction de la profondeur de type gaussienne

combinée avec une profondeur de pénétration des RX qui diminue selon une fonction exponentielle avec la profondeur. L'application de ce modèle est restreinte aux échantillons implantés ne présentant ni un taux de ferrite supérieur à 10% ni une amorphisation. En effet, dans ce cas, l'élément implanté ne contribue pas dans son intégralité à la déformation de la maille austénitique.

Le coefficient  $k'$ , qui relie la concentration atomique de l'élément implanté à la dilatation de la maille, n'est sensible ni à l'angle d'incidence de l'analyse par GIXRD, ni à la dose implantée, ni à l'énergie d'implantation mais dépend de l'élément implanté et présente une variation linéaire en fonction du rayon de cet élément. Ce coefficient  $k'$  résulte d'une part, d'une déformation de la maille selon une loi d'encombrement stérique et d'autre part, d'une contrainte et/ou de la présence de défauts introduit lors de l'implantation qui semblent être proportionnels à la concentration en élément implanté et qui seraient donc non uniformes au sein de la couche implantée.

La déformation des raies de l'austénite résulte donc d'une modification du paramètre de maille due à un effet d'encombrement stérique mais également d'une modification du paramètre de maille due aux contraintes et aux défauts.

Ce modèle concilie à la fois les travaux trouvés dans la littérature où les auteurs expliquent leurs résultats par la présence de contraintes et de défauts et ceux où les auteurs les expliquent par un simple effet stérique dû à l'insertion ou à la substitution de l'élément implanté dans la maille austénitique.

## Références.

- [Abrasonis 2005] G. Abrasonis, J.P. Rivière, C. Templier, A. Declémy, S. Muzard, L. Pranevicius, **Surf. Coat. Tech.** **196**, 262 (2005).
- [Angel 1954] T. Angel, **Journal of Iron and Steel Institute**, 165 (1954).
- [Angelini 1998] E. Angelini, A. Bindese, B. DeBenedetti, **Metall. Sci. Technol.** **6**, 33 (1998).
- [Balanzat 1992] E. Balanzat, S. Bouffard, *Materials under irradiation*, édité par A. Dunlop, R. Rullier-Albenque, C. Jaouen, C. Templier, J. Davenas, **Trans. Tech. Publications**, 7-74 (1992).
- [Blawert 2001] C. Blawert, H. Halvelage, B.L. Mordike, G.A. Collins, K.T. Short, Y. Jiraskova, O. Schneeweiss, **Surf. Coat. Tech.** **136**, 181 (2001).
- [Calonne 2003] V. Calonne, A.F. Fourgues, A. Pineau, **Fatigue Fract. Engng. Mater. Struct.** **27** (2003) 31.
- [Cerofolini 1987] G.F. Cerofolini, L. Meda, **Phys. Rev. B** **36**, 5131 (1987).
- [Chen 2001] T.H. Chen, J.R. Yang, **Mat. Sci. and Eng. A** **311**, 28 (2001).
- [Chico 2005] B. Chico, L. Martinez, J.F. Perez, **Appl. Surf. Sci.** **243**, 809 (2005).
- [Clausen 1997] B. Clausen, T. Lorentzen, T. Leffers, **Acta Mater.** **46**, 3087 (1997)
- [Collins 1995] G.A. Collins, R. Hutchings, K.T. Short, J. Tendys, X. Li, M. Samadi, **Surf. Coat. Tech.** **74-75**, 417 (1995).
- [Cooney 1989] E.C. Cooney, S.L. Lee, G.B. Fisher, D.L. Potter, **Mat. Sci. and Eng. A116**, 27 (1989).
- [Coterill 1977] R.M.J. Coterill, **Phys. Lett. A** **60**, 61 (1977).
- [Cornet 2001] A. Cornet, J.P. Delville, *Physique et ingénierie des surfaces*, Éd EDP Sciences (1998).
- [Cullity 1959] B.D. Cullity, *Elements of X-rays Diffraction*, Éd Addison-Wesley (1959).
- [De Buchère 1996] X. De Buchère, P. Andreazza, C. Andreazza – Vignolle, C. Clinard, R. Erre, **Surf. Coat. Tech.** **80**, 49 (1996).
- [Dias 2000] A. Dias, M.S. Antrade, **Appl. Surf. Sci.** **161**, 109 (2000).
- [Feugeas 2002] J. Feugeas, B. Gomez, A. Craievich, **Surf. Coat. Tech.** **154**, 167 (2002).
- [Fewell 2000] M.P. Fewell, D.R.G. Mitchell, J.M. Priest, K.T. Short, G.A. Collins, **Surf. Coat. Tech.** **131**, 300 (2000).
- [Fujii 2005] Y. Fujii, E. Yanase, K. Arai, **Appl. Surf. Sci.** **244**, 230 (2005).
- [Grigull 2000] S. Grigull, S. Parascandola, **J. Appl. Phys.** **88**, 6925 (2000).

- [Guemmaz 1998] M. Guemmaz, A. Mosser, J.J. Grob, R. Stuck, **Surf. Coat. Tech.** **100-101**, 353 (1998).
- [Hayashi 1982] N. Hayashi, T. Takahashi, **Appl. Phys. Lett.** **41**, 1100 (1982).
- [James 1958] R. W. James, *The optical principles of the diffraction of X-rays*, London (1958).
- [Jiang 2000] J.C. Jiang, E.I. Meletis, **J. Appl. Phys.** **88**, 4026 (2000).
- [Jiraskova 2002] Y. Jiraskova, G. Brauer, O. Schneeweiss, C. Blawert, W. Anwand, P.G. Coleman, **Appl. Surf. Sci.** **194**, 145 (2002).
- [King 1966] H.W. King, **J. Mater. Sci.** **1**, 79 (1966).
- [Lai 2004] J.K.L. Lai, C.H. Shek, Y.Z. Shao, A.B. Pakhomov, **Mat. Sci. and Eng. A** **379**, 308 (2004).
- [Lei 2005] M.K. Lei, X.M. Zhu, **Surf. Coat. Tech.** **193**, 22 (2005).
- [Li 1995] X. Li, M. Samadi, D. Dunne, R. Hutchings, **Surf. Coat. Tech.** **71**, 175 (1995).
- [Li 1996] X. Li, M. Samadi, D. Dunne, G. Collins, J. Tendys, K. Short, R. Hutchings, **Surf. Coat. Tech.** **85**, 28 (1996).
- [Li 1999] B. Li, K. Tao, X. Liu, W. Miao, J. Luo, **Thin Solids Films** **353**, 56 (1999).
- [Lindhard 1963] J. Lindhard, N. Scharff, H.E. Schiott, **Mat. Phys. Medd. Dan. Vid. Velk** **33**, 14 (1963).
- [Lubarda 2003] V.A. Lubarda, **Mech. Mater.** **35**, 53 (2003).
- [Luo 1996] J. Luo, K. Tao, **Thin Solids Films** **279**, 53 (1996).
- [Maeder 1986] G. Maeder, **Chemica Scripta** **26A**, 23 (1986).
- [Majid 1999] C.A. Majid, **Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B** **149**, 433 (1999).
- [Mändl 2000a] S. Mändl, B. Rauschenbach, **J. Appl. Phys.** **88**, 3323 (2000).
- [Mändl 2000b] S. Mändl, R. Günzel, E. Richter, W. Möller, B. Rauchenbach, **Surf. Coat. Tech.** **128-129**, 423 (2000).
- [Mändl 2004] S. Mändl, B. Rauschenbach, **Surf. Coat. Tech.** **186**, 277 (2004).
- [Mändl 2005] S. Mändl, D. Manova, H. Neumann, M.T. Pham, E. Richter, B. Rauschenbach, **Surf. Coat. Tech.** **200**, 104 (2005).
- [Marchev 1999] K. Marchev, R. Hidalgo, M. Landis, R. Vallerio, C.V. Cooper, B.C. Giesen, **Surf. Coat. Tech.** **112**, 67 (1999).
- [Marques 2005] M.J. Marques, J. Pina, A.M. Dias, J.L. Lebrun, J. Feugeas, **Surf. Coat. Tech.** **195**, 8 (2005).
- [Menthe 1995] E. Menthe, K.T. Rie, J.W. Schultze, S. Simson, **Surf. Coat. Tech.** **74-75**, 412 (1995).
- [Mitchell 2003] D.R.G. Mitchell, D.J. Attard, G.A. Collins, K.T. Short, **Surf. Coat. Tech.** **165**, 107 (2003).

- [Mottu 2001] N. Mottu, thèse de l'université d'Orléans, *Étude d'aciers austénitiques 316LVM traités par implantation ionique de molybdène en surface: corrélation entre réactivité chimique et propriétés physico-chimiques et structurales* (2001).
- [Mottu 2002] N. Mottu, M. Vayer, P. Andrezza, T. Sauvage, G. Blondiaux, R. Erre, **Surf. Coat. Tech.** **151-152**, 47 (2002).
- [Mottu 2004] N. Mottu, M. Vayer, R. Erre, **Surf. Coat. Tech.** **183**, 165 (2004).
- [Murphy 2005] M.E. Murphy, G.M. Insley, M.T. Laugier, S.B. Newcomb, **Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B** **234**, 256 (2005).
- [Nosei 2004] L. Nosei, M. Avalos, B.J. Gomez, L. Nachez, J. Feugeas, **Thin Solid Films** **468**, 134 (2004).
- [Ozturk 1995] O. Ozturk, D.L. Williamson, **J. Appl. Phys.** **77**, 3839 (1995).
- [Padil 2005] S.S. Padil, R.P. Fernandes, N.K. Patel, P.A. Rayjada, P.M. Raole, D.C. Kothary, **Surf. Coat. Tech.** **196**, 284 (2005).
- [Pedraza 2003] F. Pedraza, J.L. Grosseau-Poussard, G. Abrasonis, J.P. Rivière, J.F. Dinhut, **J. Appl. Phys.** **94**, 7509 (2003).
- [Pelletier 2002] H. Pelletier, D. Müller, P. Mille, A. Cornet, J.J. Grob, **Surf. Coat. Tech.** **151-152**, 377 (2002).
- [Penelle 1994] R. Penelle, T. Baudin, Analyse des contraintes résiduelles par diffraction des rayons X et des neutrons, Ed. Sci. A. Lodini, M. Perrin, CEA (1994).
- [Pranevicius 2004] L. Pranevicius, L.L. Pranevicius, D. Milcius, S. Muzard, C. Templier, J.P. Rivière, **Vacuum** **72**, 161 (2004).
- [Rivière 2001] J.P. Rivière, *Implantation ionique et les dépôts assistés par faisceau d'ions*, Éd. Hermès (2001).
- [Rivière 2002] J.P. Rivière, P. Meheust, J.P. Villain, C. Templier, M. Cahoreau, G. Abrasonis, L. Pranevicius, **Surf. Coat. Tech.** **158-159**, 99 (2002).
- [Sakamoto 1990] I. Sakamoto, N. Hyashi, B. Furubayashi, H. Tanoue, **J. Appl. Phys.** **68**, 4508 (1990).
- [Seidel 1988] A. Seidel, S. Massing, B. Strehlau, G. Linker, **Phys. Rev. B** **38**, 2273 (1988).
- [Sienz 2002] S. Sienz, S. Mändl, B. Rauschenbach, **Surf. Coat. Tech.** **156**, 185 (2002).
- [Sigmund 1969] P. Sigmund, **Phys. Rev. B** **5** (12), 383 (1969).
- [Sourmail 2003] T. Sourmail, H.K.D.H. Bhadeshia, **Calphad** **27**, 169 (2003).
- [SRIM 2003] <http://srim.org/>
- [Stahl 2003] B. Stahl, E. Kankeleit, G. Walter, **Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B** **211**, 227 (2003).
- [Sun 1999] Y. Sun, X.Y. Li, T. Bell, **J. Mater. Sci.** **34**, 4793 (1999).
- [Tanaka 1997] H. Tanaka, M. Murata, F. Abe, K. Yagi, **Mater. Sci. and Eng. A** **234-236**, 1049 (1997).

- [Tech. Ing. M1135] Techniques de l'ingénieur, volume M1135, *Traitements superficiels des aciers à outils*.
- [Tech. Ing. M323] Techniques de l'Ingénieur, volume M323, *Données numériques sur les aciers inoxydables*.
- [Tech. Ing. M4540] Techniques de l'Ingénieur, volume M4540, *Aciers inoxydables, critères de choix et structure*.
- [Tech. Ing. P1080] Techniques de l'Ingénieur, volume P1080, *Caractérisation de solides cristallisés par diffraction X*.
- [Walter 1996] G. Walter, R. Heitzmann, D.M. Rück, B. Stahl, R. Gellert, O. Geiss, G. Kingelshöfer, E. Kankleit, **Nucl. Instrum. Meth Phys. Res. B 113**, 167 (1996).
- [Wang 1999] Y.D. Wang, R. Lin Peng, R. McGreevy, **Scripta Mater. 41**, 995 (1999).
- [Wang 2003] Q. Wang, H. Ogiso, S. Nakano, J. Akedo, H. Ishikawa, **Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B 206**, 118 (2003).
- [Wang 2004] Q. Wang, H. Ishikawa, S. Nakano, H. Ogiso, J. Akedo, **Vacuum 75**, 225 (2004).
- [Warren 1969] B.E. Warren, *X-ray Diffraction*, Éd Addison-Wesley (1969).
- [Wiedemann 1985] K.E. Wiedemann, J. Unnam, **J. Appl. Phys. 58**, 1095 (1985).
- [Williamson 1998] D.L. Williamson, J.A. Davis, P.J. Wilbur, **Surf. Coat. Tech. 103-104**, 178 (1998).
- [Wu 2002] H. Wu, B. Li, W. Miao, X. Liu, K. Tao, **Surf. Coat. Tech. 149**, 198 (2002).
- [Xiaolei 2005] X. Xiaolei, W. Liang, Y. Zhiwei, H. Zukun, **Surf. Coat. Tech. 192**, 220 (2005).
- [Xie 2000] G. Xie, M. Song, K. Mitsuishi, K. Furuya, **J. Nucl. Mater. 281**, 80 (2000).
- [Xu 2000] X.L. Xu, L. Wang, Z.W. Yu, Z.K. Hei, **Surf. Coat. Tech. 132**, 270 (2000).
- [Xu 2003] X. Xu, Z. Yu, L. Wang, J. Qiang, Z. Hei, **Surf. Coat. Tech. 162**, 242 (2003).
- [Ziegler 1985] J.F. Ziegler, J.P. Biersack, U. Littmark, *The Stopping and Range of Ions in Solids*, Pergamon Press (1985).
- [Zhang 2006] L. Zhang, C. Xie, J. Wu, **Scripta Mater. 55**, 609 (2006).
- [Zolotoyabko 2003] E. Zolotoyabko, J.P. Quintana, **Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B 200**, 382 (2003).

## Annexe A : Fiches JCPDS.

phase	structure	paramètre de maille (Å)	raie	position 2θ (°)	d (Å)	I/I <sub>0</sub>
austénite (33-197)	γ (c.f.c.)	3,5911	(111)	43,582	2,075	100
			(200)	50,791	1,796	45
			(220)	74,697	1,270	26
			(311)	90,694	1,083	30
ferrite (6-696)	α (c.c.)	2,8644	(110)	44,671	2,027	100
			(200)	65,018	1,433	20
			(211)	82,329	1,170	30
Fe <sub>36</sub> Cr <sub>12</sub> Mo <sub>10</sub> (6-674)	type α-Mn (cubique)	8,89	(400)	40,605	2,220	30
			(330)	43,253	2,090	100
			(332)	48,103	1,890	70
			(422)	50,373	1,810	50
			(510)	52,551	1,740	50
			(521)	56,781	1,620	10
			(530)	60,897	1,520	10
			(600)	62,726	1,480	40
			(611)	64,677	1,440	50
			(541)	68,423	1,370	30
			(622)	70,176	1,340	40
			(631)	72,030	1,310	30
			(444)	73,793	1,283	50
			(550)	75,583	1,257	70
			(721)	79,077	1,210	100
(642)	80,840	1,188	40			

## Annexe A.

phase	structure	paramètre de maille (Å)	raie	position 2θ (°)	d (Å)	I/I <sub>0</sub>
FeCrMo (5-703)	σ	a = 6,489 c = 9,483	(300)	41,805	2,159	50
			(213)	42,422	2,129	100
			(114)	42,908	2,106	50
			(310)	44,906	2,017	50
			(311)	45,020	2,012	100
			(302)	46,183	1,964	50
			(204)	47,383	1,917	20
			(214)	49,611	1,836	20
			(403)	64,326	1,447	50
			(324)	65,031	1,433	50
			(413)	66,174	1,411	20
			(216)	67,415	1,388	50
			(007)	69,463	1,352	5
			(414)	71,904	1,312	50
			(430)	72,802	1,298	20
			(306)	74,394	1,274	20
			(432)	76,010	1,251	20
(217)	78,534	1,217	5			
FeCr (5-708)	σ	a = 8,799 c = 4,544	(410)	42,443	2,128	100
			(330)	43,848	2,063	80
			(202)	44,949	2,015	60
			(420)	46,183	1,964	80
			(411)	47,097	1,928	100
			(331)	48,457	1,877	80
			(222)	49,785	1,830	10
			(430)	52,068	1,755	10
			(322)	55,150	1,664	1
			(431)	56,102	1,638	1
			(511)	57,128	1,611	1
			(620)	67,306	1,390	1
			(522)	70,967	1,327	1
			(532)	75,513	1,258	10
			(550)	76,515	1,244	10
			(413)	77,101	1,236	40
			(333)	77,999	1,224	20
			(720)	79,155	1,209	40
			(551)	79,947	1,199	10
			(622)	81,004	1,186	10
(542)	81,755	1,177	10			
(721)	82,435	1,169	40			
(513)	85,199	1,138	40			

## Liste des figures.

Figure I.1.1 : Pouvoir d'arrêt massique du $^{98}\text{Mo}^+$ dans le fer pur (simulé par SRIM).	15
Figure I.1.2 : Cascade de déplacements induite par l'ion projectile.	16
Figure I.1.3 : Exemple de parcours d'un ion.	17
Figure I.1.4 : Différents types de défauts ponctuels.	19
Figure I.1.5 : Répartition des défauts et des ions en fonction de la profondeur.	19
Figure I.1.6 : Répartition en profondeur de l'énergie dissipée par l'ion projectile.	21
Figure I.1.7 : Diagramme de phases fer - chrome.	23
Figure I.1.8 : Coupes de diagramme de phases ternaire fer - chrome - nickel.	24
Figure I.1.9 : Diffractogrammes $\theta/2\theta$ d'un échantillon d'acier 304L implanté en azote par immersion plasma puis abrasé par des ions Ar à 1 keV.	26
Figure I.1.10 : Image par microscopie à force atomique (a) et magnétique (b) d'un échantillon d'acier 316L implanté en azote par immersion plasma.	26
Figure I.1.11 : Relation entre $d_{111}/d_{200}$ et $d_{111}$ dans le cas d'un acier 304 traité par nitruration plasma.	28
Figure I.1.12 : Expansion des distances interréticulaires d'un acier 316L traité par nitruration plasma.	30
Figure I.1.13 : Expansion du plan (002) d'un acier 316L monocristallin orienté [001] traité par nitruration plasma.	30
Figure I.1.14 : Images MET montrant les fautes d'empilement d'une structure $\gamma_N$ produite par nitruration plasma d'un acier 304.	31
Figure I.1.15 : Image AFM d'un acier 304 traité par nitruration plasma.	32
Figure I.1.16 : Mise en évidence de phase $\alpha'$ et CrN apparues après nitruration plasma d'un acier 316L.	34
Figure I.1.17 : Observation par diffraction des rayons X en incidence rasante des nitrures formés lors de l'implantation d'azote par faisceau d'ion d'acier 316L.	37
Figure I.1.18 : Image MET et nano-diffractogramme associé de la couche amorphe d'un acier 316	38
Figure I.1.19 : Diffractogramme en incidence rasante à plusieurs angles d'incidence d'un acier 316LVM implanté à $5.10^{16}$ Mo/cm <sup>2</sup> à 150 keV.	38
Figure I.1.20 : Films d'Al implantés en Mn. Diffractogrammes obtenus pour différentes doses.	41
Figure I.1.21 : Fraction des atomes Mn en substitution en fonction du pourcentage atomique de Mn.	41
Figure I.1.22 : Pente de la droite de Wilson en fonction du pourcentage atomique de Mn.	41
Figure I.1.23 : Contraintes mesurées en fonction du pourcentage atomique de Mn.	42
Figure I.1.24 : Pourcentage amorphe en fonction du pourcentage atomique de Mn.	42
Figure I.2.1 : Position de l'acier 316LVM utilisé dans le diagramme de Schaeffler.	45
Figure I.2.2 : Exemple du parcours (en rouge) d'un ion molybdène accéléré à 150 keV dans l'acier 316LVM.	48
Figure I.2.3 : Probabilité de présence d'un ion molybdène implanté à 150 keV dans l'acier 316LVM.	48
Figure I.2.4 : Répartition en profondeur de l'énergie dissipée dans le cas d'une implantation de Mo à 150 keV dans le fer pur.	50
Figure I.2.5 : probabilité de présence en fonction de la profondeur de l'ion implanté obtenu par SRIM.	51

Figure I.2.6 : Exemples de profils de concentration en fonction de la profondeur de couches élémentaires dans le cas d'implantation de $2.10^{16}$ Mo/cm <sup>2</sup> à 150 keV.	51
Figure I.2.7 : Profil de concentration final obtenu après la sommation de l'ensemble des couches élémentaires dans le cas d'une implantation de $2.10^{16}$ Mo/cm <sup>2</sup> à 150 keV	52
Figure I.2.8 : Profil de concentration final obtenu après sommation sans tenir compte la pulvérisation (rouge) et en tenant compte de la pulvérisation (noir).	52
Figure I.2.9 : Profils de concentration en fonction de la profondeur obtenus à l'aide des données SRIM : implantations de différents éléments à la dose de $2.10^{16}$ ions/cm <sup>2</sup> dans l'acier 316LVM.	53
Figure I.2.10 : Profils de concentration en fonction de la profondeur de Mo à 150 keV à différentes doses.	53
Figure I.2.11 : Profils de concentration en fonction de la profondeur de Ag à 170 keV à différentes doses.	53
Figure I.2.12 : Profils de concentration en fonction de la profondeur de Pb à 280 keV à différentes doses.	53
Figure I.2.13 : Profils de concentration de Mo en fonction de la profondeur à différentes énergies.	53
Figure I.2.14 : Schéma du dispositif d'implantation ionique.	55
Figure I.2.15 : Spectres RBS de deux échantillons d'acier 316LVM : brut et implanté à $2.10^{16}$ Mo/cm <sup>2</sup> , 150 keV et $T_{amb}$ .	58
Figure I.2.16 : Superposition du spectre RBS expérimental d'un échantillon d'acier 316LVM implanté à $2.10^{16}$ Mo/cm <sup>2</sup> à 150 keV et $T_{amb}$ et du spectre RBS simulé associé.	58
Figure I.2.17 : Spectres RBS de deux échantillons d'acier 316LVM : brut et implanté à $2.10^{16}$ Mo/cm <sup>2</sup> , 150 keV et 800 °C.	59
Figure I.2.18 : Comparaison RBS vs SRIM de la composition de la couche implantée d'un acier 316LVM implanté à $2.10^{16}$ Mo/cm <sup>2</sup> à 150 keV - $T_{amb}$ .	59
Figure I.2.19 : Comparaison RBS vs SRIM de la composition de la couche implantée d'un acier 316LVM implanté à $2.10^{16}$ Xe/cm <sup>2</sup> à 190 keV - $T_{amb}$ .	59
Figure II.1.1 : Image du micro-levier.	61
Figure II.1.2 : Image de la pointe.	61
Figure II.1.3 : Les trois modes d'utilisation de l'AFM.	62
Figure II.1.4 : Schéma illustrant le fait que l'amplitude d'oscillation du levier diminue lorsque celui-ci se rapproche de la surface.	62
Figure II.1.5 : Schéma du principe de régulation de l'AFM.	63
Figure II.1.6 : Images AFM (a et c) et MFM (b et d) de l'acier duplex, non implanté. distance pointe – échantillon = 75 nm (b) et 100 nm (d).	65
Figure II.1.7 : Rémanences du signal magnétique de la ferrite observée sur les domaines austénitiques dans le cas d'un échantillon d'acier duplex poli, non implanté. distance pointe – échantillon = 75 nm	65
Figure II.1.8 : Décalage angulaire d'un pic de diffraction dans le cas d'une solution solide.	67
Figure II.1.9 : Écarts sur la position d'un pic de diffraction dus à une contrainte.	67
Figure II.1.10 : Effet des micro-contraintes, élargissement d'un pic de diffraction.	67
Figure II.1.11 : Effet de la réfraction lors du passage vide/matériau.	69
Figure II.1.12 : Représentation des angles de mesures.	72
Figure II.1.13 : Berceau d'Euler - montage 4 cercles.	73
Figure II.1.14 : Dispositif expérimental de diffraction des rayons X.	74
Figure II.1.15 : Images du faisceau direct (bleu) et écranté par l'échantillon (vert).	74
Figure II.2.1 : Variation de la concentration atomique de l'élément implanté C(z) et du paramètre de maille a(z) en fonction de la profondeur	80
Figure II.2.2 : contribution $CS_{0-z}(\alpha)$ pour différents angles d'incidence.	83

Figure II.2.3 : contribution $CS_i(\alpha)$ à l'intensité totale diffractée par les différentes couches	83
Figure II.2.4 : Angle de diffraction pour la raie $\gamma(220)$ et intensité relative $CS_i(\alpha, \theta)$ en fonction de la profondeur de la couche pour un échantillon d'acier 316LVM implanté avec $2.10^{16}$ Mo/cm <sup>2</sup> à 150 keV (l'échantillon est divisé en couches d'épaisseur 5 nm) ( $a_0 = 3,600$ et $k = 5,6.10^{-3}$ ).	84
Figure II.2.5 : Intensité relative $CS_i(\alpha, \theta)$ en fonction de l'angle de diffraction pour la raie $\gamma(220)$ pour un échantillon d'acier 316LVM implanté avec $2.10^{16}$ Mo/cm <sup>2</sup> à 150 keV (L'échantillon est divisé en couches d'épaisseur 5 nm) ( $a_0 = 3,600$ et $k = 5,6.10^{-3}$ ).	85
Figure II.2.6 : Spectre théorique obtenu pour l'implantation de Mo à 150 keV et $2.10^{16}$ ions/cm <sup>2</sup> dans le cas de couches d'épaisseur 0.5 nm ( $a_0 = 3,600$ et $k = 5,6.10^{-3}$ ).	85
Figure II.2.7 : Spectre de la raie (331) de l'échantillon de silicium polycristallin.	86
Figure II.2.8 : Spectres théoriques de la raie $\gamma(220)$ obtenus dans le cas d'acier 316LVM	87
Figure II.2.9 : Démarche suivie pour la simulation.	88
Figure II.2.10 : Superpositions des spectres simulés et expérimentaux de la raie $\gamma(220)$ de l'échantillon d'acier 316LVM implanté à $2.10^{16}$ Mo/cm <sup>2</sup> , 150 keV et $T_{amb}$ .	89
Figure II.2.11 : Superposition des profils d'implantation de $2.10^{16}$ Mo/cm <sup>2</sup> à 150 keV et $T_{amb}$ obtenus à partir de SRIM, par RBS et à partir de la diffraction des rayons X à l'angle d'incidence $0,5^\circ$ .	90
Figure II.2.12 : Spectres de diffraction (a) simulés de la raie (220) à l'angle d'incidence $0,5^\circ$ pour trois profils de répartition de molybdène (b). $k = 5,6.10^{-3}$ $a = 3.597\text{\AA}$	91
Figure II.2.13 : Simulation de la raie (111) de l'acier 316LVM implanté à $2.10^{16}$ Mo/cm <sup>2</sup> à 150 keV.	92
Figure III.1.1 : Image AFM de l'acier 316LVM poli, non implanté (a) puis recuit à $800^\circ\text{C}$ (b).	96
Figure III.1.2 : Image AFM de l'acier 316LVM implanté à $2.10^{16}$ Cr/cm <sup>2</sup> à 90 keV à $T_{amb}$ .	97
Figure III.1.3 : Image AFM de l'acier 316LVM implanté à $2.10^{16}$ Xe/cm <sup>2</sup> à 190 keV à $T_{amb}$ .	97
Figure III.1.4 : Images AFM (a) et MFM (b) de l'acier 316LVM implanté à $2.10^{16}$ Mo/cm <sup>2</sup> à 150 keV à $T_{amb}$ . distance pointe – échantillon = 100 nm.	98
Figure III.1.5 : Images AFM (a) et MFM (b) de l'acier 316LVM implanté à $2.10^{16}$ Ag/cm <sup>2</sup> à 170 keV à $T_{amb}$ . distance pointe – échantillon = 100 nm.	98
Figure III.1.6 : Images AFM (a) et MFM (b) de l'acier 316LVM implanté à $3.10^{16}$ Ag/cm <sup>2</sup> à 170 keV à $T_{amb}$ . distance pointe – échantillon = 100 nm.	98
Figure III.1.7 : Image AFM de l'acier 316LVM implanté à $2.10^{16}$ Pb/cm <sup>2</sup> à 280 keV à $T_{amb}$ .	99
Figure III.1.8 : Image AFM de l'acier 316LVM implanté à $2.10^{16}$ Mo/cm <sup>2</sup> à $800^\circ\text{C}$ .	100
Figure III.2.1 : Diffractogrammes d'un échantillon d'acier 316LVM brut poli pour des angles d'incidence de $0,5^\circ$ et $3,0^\circ$ et d'un échantillon brut recuit pour un angle d'incidence de $3,0^\circ$ .	100
Figure III.2.2 : Diffractogrammes de la raie $\gamma(220)$ d'un échantillon d'acier 316LVM brut poli à différents angles d'incidence.	102
Figure III.2.3 : Diffractogrammes des échantillons d'acier 316 LVM implantés avec une dose de $2.10^{16}$ ions/cm <sup>2</sup> à $T_{amb}$ en N à 28 keV, Ar à 75 keV, Cr à 90 keV, Mo à 150 keV, Ag à 170 keV, Xe à 190 keV et Pb à 280 keV.	104
Figure III.2.4 : Diffractogrammes des échantillons d'acier 316LVM non-implanté, implanté à $T_{amb}$ avec une dose de $2.10^{16}$ ions/cm <sup>2</sup> en Mo à 150 keV, Ag à 170 keV, Xe à 190 keV et Pb à 280 keV entre les angles $2\theta = 42$ et $46^\circ$ .	106
Figure III.2.5 : Diffractogrammes des échantillons d'acier 316LVM non-implanté, implanté à $T_{amb}$ avec une dose de $2.10^{16}$ ions/cm <sup>2</sup> en N à 28 keV, Ar à 75 keV, Cr à 90 keV, Mo à 150 keV, Ag à 170 keV, Xe à 190 keV et Pb à 280 keV entre les angles $2\theta = 72$ et $76^\circ$ .	106

Figure III.2.6 : Superpositions des diffractogrammes simulés et expérimentaux de la raie $\gamma(220)$ des échantillons implantés à $T_{amb}$ à dose constante $2.10^{16}$ ions/cm <sup>2</sup> : N à 28 keV (a), Ar à 75 keV (b), Cr à 90 keV (c), Mo à 150 keV (d), Ag à 170 keV (e) et Xe à 190 keV (f).	107
Figure III.2.7 : Diffractogrammes des échantillons d'acier 316LVM	109
Figure III.2.8 : Diffractogrammes des échantillons d'acier 316LVM non-implanté et implantés en molybdène à différentes doses entre les angles 42 et 46 ° pour une incidence de 0,5 °.	110
Figure III.2.9 : Diffractogrammes de l'échantillon d'acier 316LVM implanté à $1.10^{16}$ Mo/cm <sup>2</sup> à 150 keV entre les angles 72 et 76 ° pour différents angles d'incidence.	111
Figure III.2.10 : Diffractogrammes de l'échantillon d'acier 316LVM implanté à $2.10^{16}$ Mo/cm <sup>2</sup> à 150 keV entre les angles 72 et 76 ° pour différents angles d'incidence.	111
Figure III.2.11 : Diffractogrammes de l'échantillon d'acier 316LVM implanté à $3.10^{16}$ Mo/cm <sup>2</sup> à 150 keV entre les angles 72 et 76 ° pour différents angles d'incidence.	111
Figure III.2.12 : Spectres expérimentaux et théoriques de la raie $\gamma(220)$ d'un échantillon d'acier 316LVM implanté à $1.10^{16}$ Mo/cm <sup>2</sup> à $T_{amb}$ et 150 keV.	112
Figure III.2.13 : Spectres expérimentaux et théoriques de la raie $\gamma(220)$ d'un échantillon d'acier 316LVM implanté à $2.10^{16}$ Mo/cm <sup>2</sup> à $T_{amb}$ et 150 keV.	112
Figure III.2.14 : Spectres expérimentaux et théoriques de la raie $\gamma(220)$ d'un échantillon d'acier 316LVM implanté à $3.10^{16}$ Mo/cm <sup>2</sup> à $T_{amb}$ et 150 keV.	112
Figure III.2.15 : Diffractogrammes des échantillons d'acier 316LVM	113
Figure III.2.16 : Diffractogrammes de l'échantillon d'acier 316LVM implanté à $3.10^{16}$ Ag/cm <sup>2</sup> à 170 keV pour différents angles d'incidence entre les angles 42 et 26 ° (a) et 72 et 76 ° (b).	115
Figure III.2.17 : Diffractogramme de la raie $\gamma(220)$ d'un échantillon d'acier 316LVM implanté à $1.10^{16}$ Ag/cm <sup>2</sup> à 170 keV et $T_{amb}$ .	116
Figure III.2.18 : Diffractogramme de la raie $\gamma(220)$ d'un échantillon d'acier 316LVM implanté à $1,5.10^{16}$ Ag/cm <sup>2</sup> à 170 keV et $T_{amb}$ .	116
Figure III.2.19 : Diffractogramme de la raie $\gamma(220)$ d'un échantillon d'acier 316LVM implanté à $2.10^{16}$ Ag/cm <sup>2</sup> à 170 keV et $T_{amb}$ .	117
Figure III.2.20 : Diffractogrammes des échantillons d'acier 316LVM implantés à $T_{amb}$ à 280 keV $1.10^{16}$ , $1,5.10^{16}$ , $2.10^{16}$ et $3.10^{16}$ Pb/cm <sup>2</sup> .	118
Figure III.2.21 : Spectres des raies $\gamma(111)$ et $\alpha(110)$ des échantillons d'acier 316LVM implantés à $T_{amb}$ à différentes doses de Pb à 280 keV.	120
Figure III.2.22 : Spectres de la raie $\gamma(220)$ de l'échantillon d'acier 316LVM implanté à $T_{amb}$ à $2.10^{16}$ Pb/cm <sup>2</sup> .	120
Figure III.2.23 : Spectres expérimentaux et théoriques de la raie $\gamma(220)$ d'un échantillon d'acier 316LVM implanté à $1.10^{16}$ Pb/cm <sup>2</sup> .	121
Figure III.2.24 : Spectres expérimentaux et théoriques de la raie $\gamma(111)$ d'un échantillon d'acier 316LVM implanté à $2.10^{16}$ Pb/cm <sup>2</sup> .	121
Figure III.2.25 : Diffractogrammes des échantillons d'acier 316LVM non-implanté, implantés à $2.10^{16}$ Mo/cm <sup>2</sup> à 49 keV, $2.10^{16}$ Mo/cm <sup>2</sup> à 100 keV et $2.10^{16}$ Mo/cm <sup>2</sup> à 150 keV à $T_{amb}$ .	122
Figure III.2.26 : Spectres des raies $\gamma(111)$ et $\alpha(110)$ des échantillons d'acier 316LVM implantés à $2.10^{16}$ Mo/cm <sup>2</sup> à 49 keV, à 100 keV et à 150 keV à $T_{amb}$ .	123
Figure III.2.27 : Simulations de la raie $\gamma(220)$ à l'angle d'incidence 0,5 ° des échantillons implantés à $8.10^{15}$ Mo/cm <sup>2</sup> à $T_{amb}$ à 49 keV (a) et $2.10^{16}$ Mo/cm <sup>2</sup> à $T_{amb}$ à 49, 100 et 150 keV (b, c, d).	124

Figure III.2.28 : <i>Diffractogrammes à un angle d'incidence de 0,5 ° des échantillons d'acier 316LVM non-implanté, implanté à <math>2.10^{16}</math> Mo/cm<sup>2</sup> et 100 keV à -196 °C, <math>T_{amb}</math>, 400 °C et 700 °C.</i>	125
Figure III.2.29 : <i>Diffractogrammes des échantillons d'acier 316LVM non-implanté, implanté à <math>2.10^{16}</math> Mo/cm<sup>2</sup> et 100 keV à -196 °C, <math>T_{amb}</math>, 400 °C et 700 °C pour un angle d'incidence de 0,5 ° entre les angles 42 et 46 ° (a) et 72 et 76 ° (b).</i>	126
Figure III.2.30 : <i>diffractogramme de l'échantillon d'acier implanté à <math>2.10^{16}</math> Mo/cm<sup>2</sup> à 100 keV et -196 °C.</i>	126
Figure III.2.31 : <i>Simulation réalisée sur l'échantillon d'acier 316LVM implanté à <math>2.10^{16}</math> Mo/cm<sup>2</sup> à 100 keV et 400 °C. Spectres de diffraction à l'angle d'incidence 0,5 ° de la raie <math>\gamma(220)</math> expérimental et simulé (a) et profil de concentration de Mo dans la maille austénitique évaluée à partir des données SRIM et à partir de la simulation de la raie <math>\gamma(220)</math> (b).</i>	128
Figure III.2.32 : <i>Diffractogrammes obtenus sur les échantillons d'acier 316LVM implantés à <math>2.10^{16}</math> Mo/cm<sup>2</sup> à 100 keV et -196 °C (a) et <math>3.10^{16}</math> Mo/cm<sup>2</sup> à 150 keV, à <math>T_{amb}</math> (b) puis recuit à 300, 500, 700 et 800 °C.</i>	129
Figure III.2.33 : <i>Diffractogrammes obtenus sur les échantillons d'acier 316LVM implantés à <math>2.10^{16}</math> Mo/cm<sup>2</sup> à 100 keV et -196 °C puis recuit à 300, 500, 700 et 800 °C.</i>	130
Figure III.2.34 : <i>Diffractogrammes obtenus sur les échantillons d'acier 316LVM implantés à <math>3.10^{16}</math> Mo/cm<sup>2</sup> à 150 keV, à <math>T_{amb}</math> puis recuit à 300, 500, 700 et 800 °C.</i>	130
Figure III.2.35 : <i>Echantillon d'acier 316LVM implanté à <math>3.10^{16}</math> Mo/cm<sup>2</sup> à 150 keV et <math>T_{amb}</math> puis recuit à 300 °C et 500°C. Spectres de diffraction à l'angle d'incidence 0,5 ° de la raie <math>\gamma(220)</math> expérimental et simulé (a) ; profil de concentration de Mo dans la maille austénitique évalué à partir des données SRIM et à partir de la simulation de la raie <math>\gamma(220)</math> (b).</i>	133
Figure III.3.1 : <i>Pourcentage de ferrite en fonction de la quantité d'énergie envoyée sur les échantillons implantés (les points en noir représentent les échantillons présentant une amorphisation).</i>	137
Figure III.3.2 : <i>Pourcentage de ferrite en fonction du nombre de déplacements engendrés : d.p.a. (les points en noir représentent les échantillons présentant une amorphisation).</i>	138
Figure III.3.3 : <i>Variation des coefficients d'expansion <math>k'</math> et <math>k_{théo}</math> en fonction du rayon atomique.</i>	141



## Liste des tableaux.

Tableau I.2.1 : <i>Composition de l'acier 316LVM.</i>	44
Tableau I.2.2 : <i>Protocole utilisé pour le polissage des échantillons.</i>	46
Tableau I.2.3 : <i>Énergies de surface utilisées pour le calcul des taux de pulvérisation.</i>	49
Tableau I.2.4 : <i>Données caractéristiques des implantations obtenues par SRIM.</i>	49
Tableau I.2.5 : <i>Caractéristiques des profils simulés à partir des données SRIM en tenant compte du phénomène de pulvérisation. E est l'énergie de l'ion, Y le taux de pulvérisation, C<sub>max</sub> la concentration atomique maximale (à R<sub>p</sub>).</i>	54
Tableau I.2.6 : <i>Liste des conditions d'implantation.</i>	56
Tableau II.1.1 : <i>Caractéristiques de l'anticathode en cuivre.</i>	73
Tableau II.1.2 : <i>Caractéristiques optiques des éléments composant l'acier 316LVM.</i>	75
Tableau II.1.3 : <i>Valeurs des profondeurs de pénétration et corrections angulaires à différents angles d'incidence.</i>	75
Tableau II.1.4 : <i>Conditions expérimentales pour la mesure de contrainte sur la raie <math>\gamma(311)</math>.</i>	77
Tableau II.1.5 : <i>Constantes radiocristallographiques pour l'acier 316LVM.</i>	77
Tableau II.2.1 : <i>Valeurs des résolutions des fonctions gaussiennes et lorentziennes utilisées.</i>	86
Tableau II.2.2 : <i>Paramètres des groupes A (laissés libres puis fixés) et B déterminés lors de la simulation du spectre de la raie <math>\gamma(220)</math> de l'échantillon d'acier 316LVM implanté à <math>2.10^{16}</math> Mo/cm<sup>2</sup>, 150 keV et T<sub>amb</sub>.</i>	89
Tableau III.1.1 : <i>Analyses par AFM/MFM des échantillons d'acier 316LVM non implantés et implantés ; observations et rugosités rms (nm).</i>	95
Tableau III.2.1 : <i>Caractéristiques des raies obtenues sur les diffractogrammes</i>	101
Tableau III.2.2 : <i>Caractéristiques de raies obtenues sur les diffractogrammes des échantillons d'acier 316LVM implantés à <math>2.10^{16}</math> ions/cm<sup>2</sup>.</i>	105
Tableau III.2.3 : <i>Paramètres déterminés par simulation pour les échantillons d'acier 316LVM implantés à <math>2.10^{16}</math> ions/cm<sup>2</sup> pour différents éléments.</i>	108
Tableau III.2.4 : <i>Caractéristiques des pics obtenus sur les diffractogrammes des échantillons d'acier 316LVM implantés à <math>1.10^{16}</math>, <math>2.10^{16}</math> et <math>3.10^{16}</math> Mo/cm<sup>2</sup> à T<sub>amb</sub> et 150 keV.</i>	110
Tableau III.2.5 : <i>Paramètres déterminés par simulation pour les échantillons d'acier 316LVM implantés à différentes doses de molybdène à 150 keV.</i>	112
Tableau III.2.6 : <i>Caractéristiques de raies obtenues sur les diffractogrammes des échantillons d'acier 316LVM implantés à différentes doses d'argent à un angle d'incidence de 0,5°.</i>	114
Tableau III.2.7 : <i>Caractéristiques des raies <math>\gamma(111)</math> et <math>\alpha(110)</math> de l'échantillon d'acier 316LVM implanté à <math>3.10^{16}</math> Ag/cm<sup>2</sup> à 170 keV pour différents angles d'incidence.</i>	115
Tableau III.2.8 : <i>Paramètres déterminés par simulation pour les échantillons d'acier 316LVM implantés à différentes doses d'argent à 170 keV.</i>	117
Tableau III.2.9 : <i>Caractéristiques des raies obtenues sur les diffractogrammes des échantillons d'acier 316LVM implantés à 280 keV à T<sub>amb</sub> à <math>1.10^{16}</math>, <math>1,5.10^{16}</math>, <math>2.10^{16}</math> et <math>3.10^{16}</math> Pb/cm<sup>2</sup>.</i>	119
Tableau III.2.10 : <i>Caractéristiques des pics obtenus sur le diffractogramme des échantillons d'acier 316LVM implantés à T<sub>amb</sub> avec <math>2.10^{16}</math> Mo/cm<sup>2</sup> à 49, 100 et 150 keV.</i>	123
Tableau III.2.11 : <i>Paramètres déterminés par simulation pour les échantillons</i>	124
Tableau III.2.12 : <i>Caractéristiques des pics obtenus sur les diffractogrammes des échantillons d'acier 316LVM implanté à <math>2.10^{16}</math> Mo/cm<sup>2</sup> à 100 keV à des températures de -196 °C, T<sub>amb</sub>, 400°C et 700°C.</i>	127

Tableau III.2.13 : *Caractéristiques des pics obtenus sur les diffractogrammes de l'échantillon d'acier 316LVM implanté à  $2 \cdot 10^{16}$  Mo/cm<sup>2</sup> à 100 keV et -196 °C puis recuit à des températures de 300, 500, 700 et 800 °C.* \_\_\_\_\_ 131

Tableau III.2.14 : *Caractéristiques des pics obtenus sur les diffractogrammes de l'échantillon d'acier 316LVM implanté à  $3 \cdot 10^{16}$  Mo/cm<sup>2</sup> à 150 keV et  $T_{amb}$  puis recuit à des températures de 300, 500, 700 et 800 °C.* \_\_\_\_\_ 132

Tableau III.2.15 : *Contraintes et paramètres de maille libre de contrainte et paramètre de maille pour  $\psi = 46^\circ$  obtenus par la méthode des  $\sin^2 \psi$ .* \_\_\_\_\_ 134

Tableau III.3.1 : *Résumé des données SRIM et des observations en AFM/MFM et GIXRD sur les échantillons implantés dans les diverses conditions explorées.  $T_{NI}$  température azote liquide, A phase amorphe.* \_\_\_\_\_ 136

Tableau III.3.2 : *Récapitulatif des valeurs de  $k'$ ,  $k_{théo}$  calculées pour les différents éléments implantés et déterminées lors de la nitruration d'aciers 304 ou 316 : <sup>[1]</sup> Grigull, 2000; <sup>[2]</sup> Mandl, 2005 ; Guemmaz, 1998 <sup>[3]</sup> ; <sup>[4]</sup> Pedraza, 2003; <sup>[5]</sup> Orturk, 1995; <sup>[6]</sup> Williamson, 1998 ; <sup>[7]</sup> Blawert, 2001 et déterminées pour des solutions solides ; <sup>[8]</sup> King, 1966.* \_\_\_\_\_ 140



## **Etude des modifications structurales induites par implantation ionique dans les aciers austénitiques**

L'implantation ionique dans les aciers, bien que largement utilisée pour l'amélioration des propriétés d'usage, entraîne des modifications structurales des couches superficielles, qui restent sujettes à controverse. Dans ce cadre, différents éléments (N, Ar, Cr, Mo, Ag, Xe et Pb) ont été implantés (à des énergies allant de 28 à 280 keV) dans un acier 316LVM austénitique dans une couche d'épaisseur limitée à 80 nm avec une concentration maximale en élément implanté n'excédant pas 10 %at. L'analyse de la couche implantée par diffraction des rayons X en incidence rasante permet de mettre en évidence des déformations des raies de l'austénite, l'apparition de ferrite et l'amorphisation de la couche.

La phase ferritique apparaît aux joints de grains, quelle que soit la nature de l'élément implanté, à partir d'une quantité « seuil » d'énergie totale envoyée (produit de la dose par l'énergie d'un ion). La formation de ferrite ainsi que l'amorphisation de la couche implantée ne dépendent que de la quantité totale d'énergie envoyée.

Afin de comprendre les déformations des raies de diffraction de l'austénite, un modèle de simulation de ces raies a été élaboré. Le modèle écrit correctement les déformations (élargissement, décalage, dédoublement) observées à partir de l'hypothèse que l'expansion de la maille austénitique est due à la présence de l'élément implanté et est proportionnelle à la concentration de l'élément au travers d'un coefficient  $k'$ . Ce coefficient ne dépend que de l'élément et varie linéairement avec son rayon.

**MOTS-CLES : Implantation ionique, Diffraction des rayons X en incidence rasante, Microscopie à force atomique et magnétique, Simulation, Acier 316LVM austénitique.**

## **Study of structural modifications induced by ion implantation in austenitic stainless steel**

Ion implantation in steels, although largely used to improve the properties of use, involves structural modifications of the surface layer, which remain still prone to controversies. Within this context, various elements (N, Ar, Cr, Mo, Ag, Xe and Pb) were implanted (with energies varying from 28 to 280 keV) in a 316LVM austenitic stainless steel. The implanted layer has a thickness limited to 80 nm and a maximum implanted element concentration lower than 10 %at. The analysis of the implanted layer by grazing incidence X-ray diffraction highlights deformations of austenite lines, appearance of ferrite and amorphisation of the layer.

Ferritic phase which appears at the grain boundaries, whatever the implanted element, is formed above a given "threshold" of energy (produced of fluency by the energy of an ion). The formation of ferrite as well as the amorphisation of the implanted layer depends only on energy.

In order to understand the deformations of austenite diffraction lines, a simulation model of these lines was elaborated. The model correctly describes the observed deformations (broadening, shift, splitting) with the assumption that the expansion of the austenitic lattice is due to the presence of implanted element and is proportional to the element concentration through a coefficient  $k'$ . This coefficient only depends on the element and varies linearly with its radius.

**KEY-WORDS : Ion implantation, Grazing incidence X-ray diffraction, Atomic and magnetic force microscopy, Simulation, 316LVM austenitic stainless steel.**

**DISCIPLINE - SPECIALITE DOCTORALE : Science des matériaux**

**INTITULE ET ADRESSE DE L'U.F.R. OU DU LABORATOIRE : Centre de Recherche sur la Matière Divisée (UMR 6619), 1b rue de la férollerie, 45071 Orléans Cedex 2.**