

50376  
1993  
324

N° d'ordre : 1192

50376  
1993  
324

# THESE

Présentée à

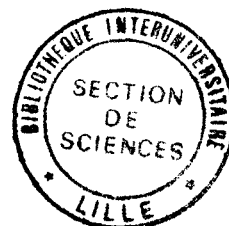
L'UNIVERSITE  
DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

pour obtenir le titre de

**DOCTEUR**  
*en*  
**SCIENCES DES MATERIAUX**

par

*Laurent* BOURDEAU

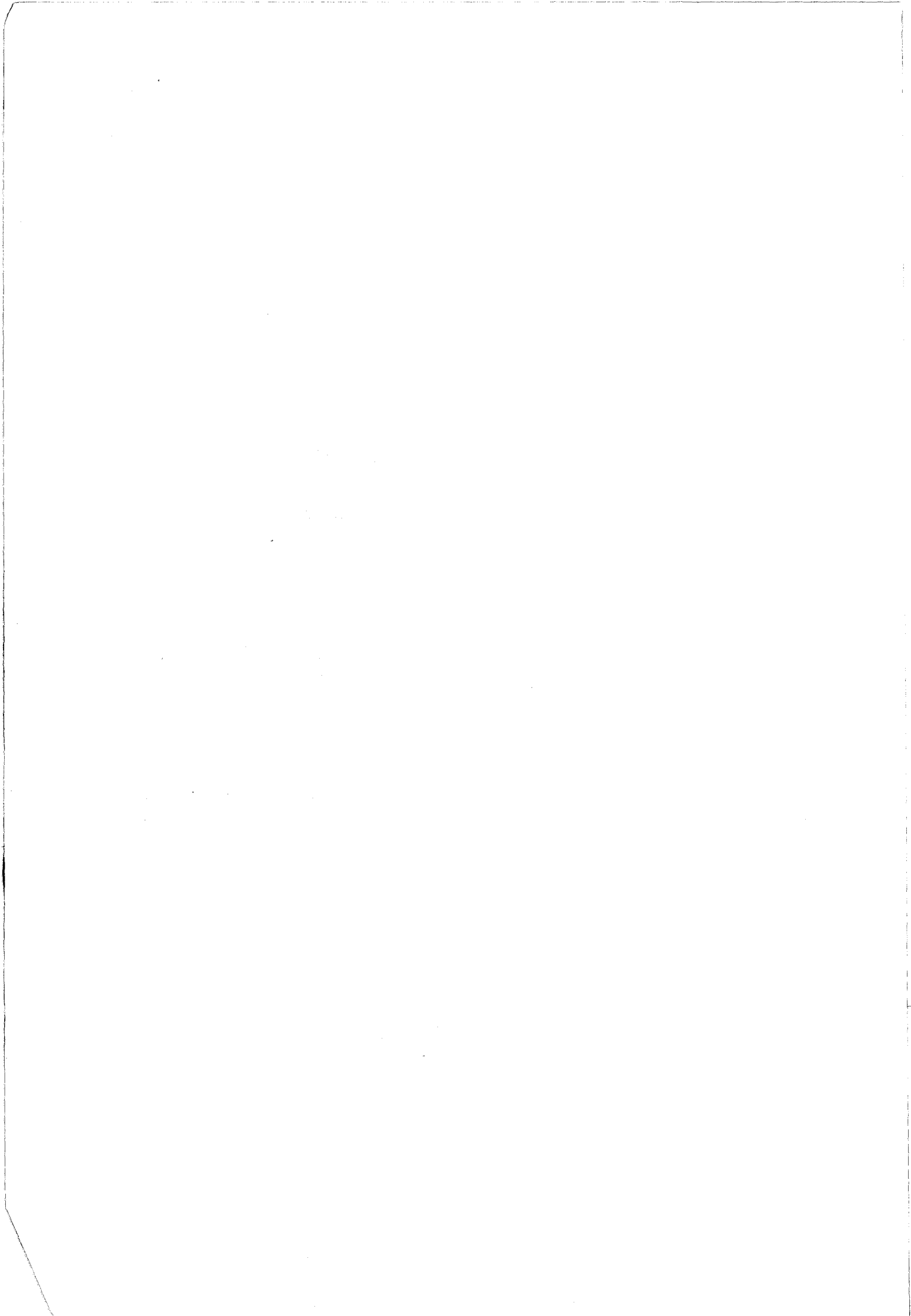


**INFLUENCE DE L'IMPLANTATION  
IONIQUE D'AZOTE SUR LES PROPRIETES  
MICROSTRUCTURALES  
ET LES MECANISMES DE FATIGUE ET  
FATIGUE-CORROSION DU 316L**

à Lille le 5 novembre 1993

Commission d'examen :

MM	J. FOCT	Professeur, Lille I	Président
	D. DESJARDINS	Professeur, Bordeaux I	Rapporteur
	J. MENDEZ	Directeur de Recherche CNRS Poitiers	Rapporteur
	P. RABBE	Directeur de la Recherche IRSID	Examineur
	R. LEVEQUE	Directeur Technique, IRSID	Examineur
	J.B. VOGT	Professeur, ENSCL	Examineur
	T. MAGNIN	Professeur, Lille I	Directeur de Thèse



INFLUENCE OF NITROGEN ION IMPLANTATION ON  
MICROSTRUCTURAL BEHAVIOUR AND CORROSION FATIGUE  
DAMAGE MECANISMS OF 316L STAINLESS STEEL

L. BOURDEAU

Nitrogen ion implantation is a surface treatment which allows to modify the surface plasticity and the electrochemical properties and then the microcracks behaviour in very close relation with implantation parameters.

This needs to well control the implantation conditions and their consequences on microstructure with different methods (GXR, GDOS, CEMS) on mechanical surface properties (microhardness) and on electrochemical behaviour (free potential, potentio-kinetic curves).

The comparative study of surface damage between unimplanted and implanted 316L allows to emphasize the preponderant factors which control the fatigue and corrosion fatigue behaviour of material.

This study relies on microcracks density measurments for "in air" fatigue tests and on the correlation between microcraks densities and electrochemical response of material during corrosion fatigue test. This sensitive electrochemical method is very useful to follow the damage process.

This thesis propose to take into account the determining role of surface microcracks by their collective behaviour (population, density) in regard to crystallographic barrier (grain boundary) in corrosion fatigue surface damage of AISI 316L stainless steel.

KEY WORDS :

FATIGUE

CORROSION

MICROSTRUCTURE

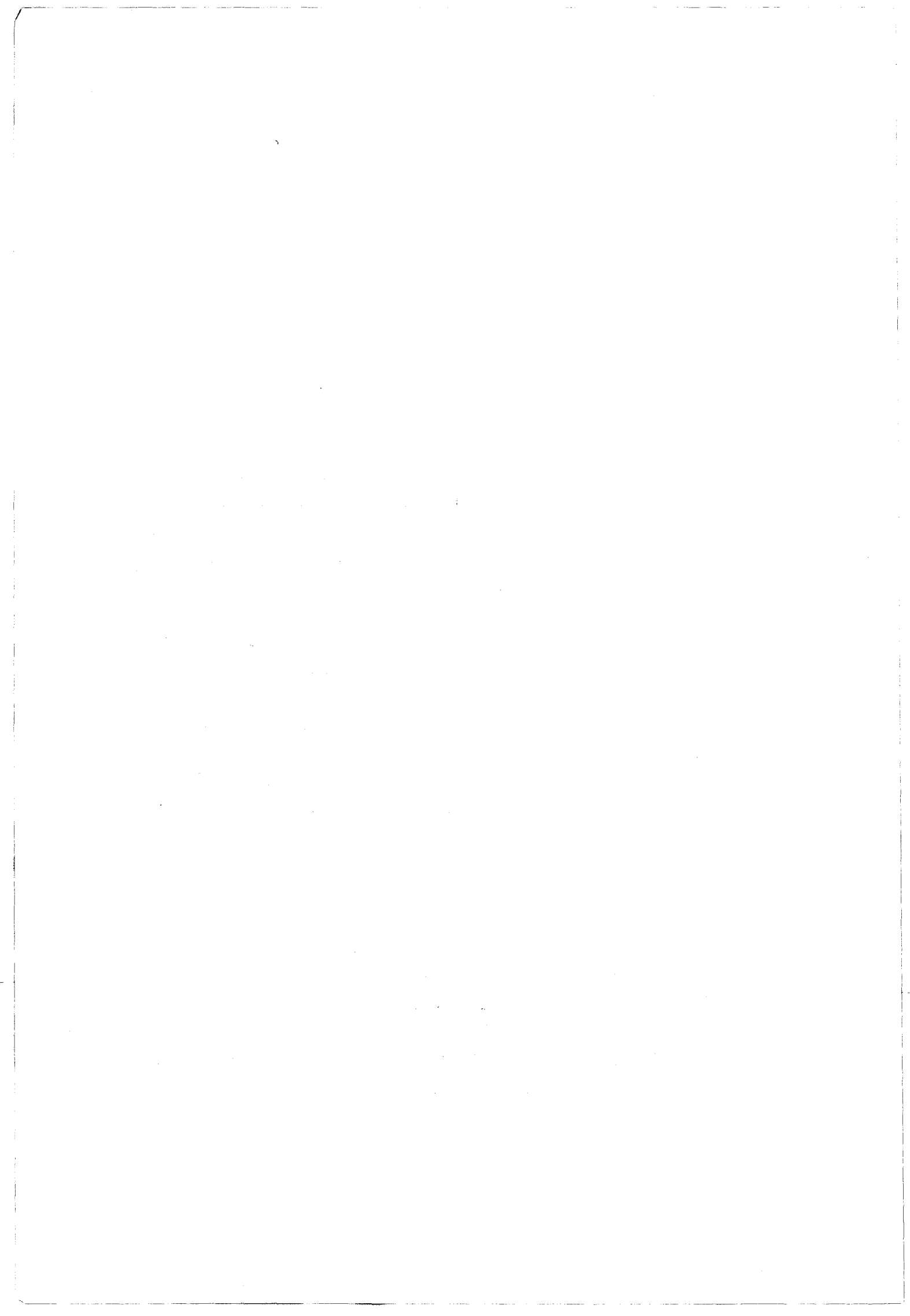
DAMAGE

ION IMPLANTATION

NITROGEN

316L

STAINLESS STEEL





# AVANT-PROPOS

Cette Thèse concrétise une collaboration déjà longue et fructueuse entre le Laboratoire de Métallurgie Physique de l'Université de Lille I (URA CNRS 234) et l'Institut de la Recherche Sidérurgique (IRSID) du groupe USINOR-SACILOR.

Les sujets abordés dans ce travail se situent dans le champs pluridisciplinaire de la Science des Matériaux et plus particulièrement dans les domaines de la Métallurgie, des traitements et propriétés des surfaces et les techniques adaptées à leurs caractérisations, mais aussi dans les domaines des propriétés mécaniques et électrochimiques (corrosion).

Cette recherche n'aurait pas pû être menée à bien sans une collaboration étroite avec de nombreux partenaires, aussi bien industriels qu'universitaires, qui m'ont généreusement offert leur temps et leurs compétences.

En premier lieu, je tiens à remercier le Professeur T. MAGNIN, mon Directeur de Thèse.

Je tiens aussi à exprimer ma reconnaissance au Professeur J. FOCT pour m'avoir accueilli au sein de son Laboratoire et avoir accepté de présider mon Jury de Thèse.

Je remercie les courageux rapporteurs Messieurs le Professeur D. DESJARDINS (Université de Bordeaux I) et J. MENDEZ, Directeur de Recherches CNRS (ENSMA, Poitiers), qui m'ont fait l'honneur de porter un regard critique et néanmoins bienveillant sur ce travail.

Je n'oublierai pas le rôle de Monsieur P. RABBE, Directeur de l'IRSID St Germain, dans le démarrage de cette collaboration. Je le remercie de sa confiance et de sa présence dans le Jury.

Je remercie Messieurs R. LEVEQUE (Directeur Technique de l'IRSID Unieux) et J.B. VOGT, Professeur à l'ENSCL, pour avoir suivi ce travail, respectivement à l'IRSID et au Laboratoire de Métallurgie Physique, ainsi que d'avoir accepté de le juger.



J'exprime ma reconnaissance à l'ensemble du personnel de l'IRSID Unieux et plus particulièrement :

à Monsieur R. BLONDEAU, Directeur de l'établissement, qui m'a compté au nombre de ses cadres de recherche.

à Monsieur J.P. DOUCET (et ses collaborateurs), chef du service Fatigue-Mécanique-Informatique, pour son accueil chaleureux au sein de son équipe et son appui scientifique et technique.

à Marc THEOBALT, mon Parrain à l'IRSID.

à Monsieur P. COMBRADE (et son équipe), chef du service Corrosion, pour le temps qu'il a consacré aux problèmes que je rencontrais en électrochimie.

à Chantal HOUPERT et Olivier VALFORD, qui ont fait preuve de patience et se sont investis avec moi dans l'étude de la diffraction des rayons X sous incidences rasantes.

à Bernadette DEGACHE et Gilles CHATELARD.

Cette étude n'aurait pas pu se faire sans la collaboration de la Société NITRUID (Fraisses) à qui je dois les traitements de surface par implantation ionique.

Je tiens à remercier et à féliciter Louis-Marie RABBE pour avoir été un interlocuteur privilégié et attentif, pour avoir investi de son temps malgré son propre travail de Thèse et pour son amitié.

J'exprime ma profonde gratitude à Monsieur BRUNEL, Directeur de Recherches CNRS (Grenoble), pour l'attention qu'il a portée à mon travail sur la diffraction des rayons X sous incidences rasantes.

Au sein même du Laboratoire de Métallurgie Physique, je tiens à remercier le Professeur Alain IOST, de m'avoir fait partager sa maîtrise des problèmes de microdureté et de son soutien.

Je n'oublierai pas non plus tous les membres de ce Laboratoire qui ont apporté, chacun à leur façon, leur contribution à ce travail.

Je dédie cette Thèse à *Isabelle* et *Emilie* qui ont résisté toutes deux à cette épreuve, m'ont soutenu inconditionnellement et ont supporté mes absences longues et répétées.

Elles sont ma hauteur, ma largeur et ma profondeur.



# Sommaire

## Introduction

## Chapitre I Bibliographie

### I - Mécanismes et paramètres de l'implantation ionique

- 1) - Introduction
- 2) - Pénétration des ions dans la cible
- 3) - Production de défauts
- 4) - Simulations de l'effet de l'implantation ionique
- 5) - Un exemple d'implantation ionique
- 6) - Avantages et inconvénients de l'implantation ionique
- 7) - Les utilisations
  - a) - Les matériaux non métalliques
  - b) - Les semi-conducteurs
  - c) - Les métaux et alliages

### II - Effet de l'implantation ionique et de l'azote sur la microstructure des aciers inoxydables austénitiques

- 1) - Effet d'irradiation
  - a) - Structures de dislocations - formation de défauts
  - b) - Les transformations de phases
- 2) - Effet d'alliage
  - a) - Formation de nitrures
  - b) - Formation de composés métastables

### III - Conséquences sur les propriétés de corrosion

- 1) - Influence de l'azote en tant qu'élément d'alliage
  - a) - Sous forme de précipités
  - b) - En solution solide
- 2) - Influence de l'implantation ionique d'azote

### IV - Conséquences de l'implantation ionique sur les propriétés de fatigue des aciers inoxydables austénitiques

- 1) - Fatigue des aciers inoxydables austénitiques
  - a) - Les structures de dislocations et leur évolution
  - b) - Les microfissures
- 2) - Influence de l'azote : élément d'alliage et implantation ionique
  - a) - Effet de l'azote en tant qu'élément d'alliage
  - b) - Effet de l'implantation ionique

### V - Les mécanismes de fatigue-corrosion

- 1) - Introduction
- 2) - Mécanismes et modèles

### VI - Conclusion

# *Chapitre II Caractérisation du 316L implanté*

## I - Présentation du matériau et de l'implantation ionique

- 1) - Le matériau
- 2) - L'implantation ionique

## II - Les techniques de caractérisation

- 1) - Spectrométrie à décharge lumineuse (SDL)
- 2) - Diffraction des Rayons X sous Incidences Rasantes
  - a) - Montage et caractéristiques
  - b) - Ajustement et calibration
  - c) - Angle critique de réflexion totale
  - d) - Profondeur de diffraction en incidence rasante
  - e) - Effet de réfraction
- 3) - Microdureté des matériaux revêtus
  - a) - Introduction
  - b) - Effet de la taille d'empreinte
- 4) - Caractérisation électrochimique

## II - Application à l'étude du 316L implanté

- 1) - Effet de la dose d'azote
  - a) - Analyse SDL
  - b) - Diffraction des rayons X sous incidences rasantes
  - c) - Mesures de microdureté
  - d) - Propriétés de corrosion
- 2) - Effet du courant d'implantation
  - a) - Analyse SDL
  - b) - Diffraction des rayons X sous incidences rasantes
  - c) - Mesures de microdureté
  - d) - Propriétés de corrosion

## III - Analyses et conclusions

# *Chapitre III Essais de fatigue à l'air*

## I - Méthode expérimentale

- 1) - Appareillage
- 2) - Technique de réplique des surfaces et comptage des microfissures

## II - Comportement cyclique de fatigue du 316L non implanté

- 1) - Comportement cyclique du 316L
- 2) - Endommagement de surface - Densités de microfissures
  - a) -  $\Delta\varepsilon_{p/2} = \pm 4 \cdot 10^{-3}$
  - b) -  $\Delta\varepsilon_{p/2} = \pm 5 \cdot 10^{-4}$

## III - Effet de l'implantation ionique

- 1) - Comportement cyclique
- 2) - Déformation à la surface et amorçage de microfissures

- 3) - Quantification de l'endommagement : densités de microfissures
  - a) - Implantation n°1 :  $2 \cdot 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup> ;  $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$
  - b) - Implantation n°2 : " $1 \cdot 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup>" ;  $5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$
- 4) - Analyse et conclusion sur l'endommagement à l'air
  - a) - Résumé des observations
  - b) - Analyse

#### IV - Simulation numérique et Fatigue cumulée

- 1) - Présentation de la simulation numérique
  - a) - Présentation générale
  - b) - Paramètres de la simulation
- 2) - Application à la fatigue du 316L
  - a) -  $\Delta\varepsilon_{p/2} = \pm 4 \cdot 10^{-3}$
  - b) -  $\Delta\varepsilon_{p/2} = \pm 5 \cdot 10^{-4}$
- 3) - Modifications pour simuler l'effet de l'implantation ionique
- 4) - Simulation de l'endommagement cumulé et vérification expérimentale
  - a) - Simulation numérique de l'endommagement cumulé
  - b) - Vérification expérimentale

#### V - Conclusion

## *Chapitre IV Fatigue-corrosion*

### *PREMIERE PARTIE*

#### *Approche des mécanismes d'endommagement par la mesure du potentiel électrochimique*

#### I - Montage et conditions expérimentales

#### II - Endommagement de surface du 316L en fatigue-corrosion

- 1) - Comportement cyclique
- 2) - Endommagement de surface
  - a) - Observations microscopiques
  - b) - Densités de microfissures
  - c) - Conclusion

#### III - Variation du potentiel électrochimique lors d'essais de fatigue

- 1) - Observations générales
- 2) - Evolution du potentiel moyen
- 3) - Forme des transitoires de potentiel
- 4) - Amplitude des transitoires de potentiel

#### IV - Corrélation avec l'endommagement de surface (microfissures)

- 1) - Densité de microfissures/potentiel électrochimique à  $\Delta\varepsilon_{p/2} = 4 \cdot 10^{-3}$
- 2) - Validation des résultats
- 3) - Evolution du potentiel électrochimique lors d'essai à  $\Delta\varepsilon_{p/2} = 5 \cdot 10^{-4}$

## V - Analyse et conclusion

### SECONDE PARTIE *Influence de l'implantation ionique*

#### I - Implantation de $2 \cdot 10^{17}$ ions/cm<sup>2</sup> à 1 $\mu$ A/cm<sup>2</sup>

- 1) - Comportement cyclique
- 2) - Essais à  $\Delta\varepsilon_p/2 = \pm 4 \cdot 10^{-3}$ 
  - a) - Densités de microfissures
  - b) - Evolution du potentiel électrochimique
  - c) - Conclusion
- 3) - Essais à  $\Delta\varepsilon_p/2 = \pm 5 \cdot 10^{-4}$
- 4) - Conclusion pour l'implantation n°1

#### II - Implantation de $1 \cdot 10^{17}$ ions/cm<sup>2</sup> à 5 $\mu$ A/cm<sup>2</sup>

- 1) - Comportement cyclique
- 2) - Evolution du potentiel à  $\Delta\varepsilon_p/2 = \pm 4 \cdot 10^{-3}$ 
  - a) - Variations du potentiel moyen
  - b) - Variation de l'amplitude et de la forme des transitoires
  - c) - Analyse
- 3) - Evolution du potentiel à  $\Delta\varepsilon_p/2 = \pm 5 \cdot 10^{-4}$ 
  - a) - Variation du potentiel moyen
  - b) - Variation de l'amplitude des transitoires
  - c) - Analyse

### TROISIEME PARTIE

*Conclusion sur les mécanismes d'endommagement du 316L en fatigue-corrosion:*

## *Chapitre V Conclusion*

## *Références bibliographiques*

## *Annexe*



# *INTRODUCTION*



# INTRODUCTION

Dans de nombreux domaines d'application, la surface joue un rôle particulièrement déterminant sur les propriétés des matériaux. Il en va ainsi bien entendu en corrosion. Dans le domaine de la fatigue et de la fatigue-corrosion, des études récentes ont montré l'importance capitale des microfissures de surface sur la tenue des structures. Dans ce domaine encore, la surface joue un rôle déterminant sur l'endommagement.

Les chercheurs industriels et universitaires se sont penchés sur ce problème, les uns pour améliorer les propriétés d'emploi et valoriser leurs produits, les autres pour mieux comprendre le rôle fondamental des surfaces mais aussi pour essayer d'appréhender les mécanismes d'interaction corrosion-déformation.

Il est clair aujourd'hui que l'endommagement en fatigue-corrosion n'est pas du à la superposition des dommages occasionnés par la corrosion et la fatigue, mais qu'il existe un phénomène de synergie entre ces deux modes d'endommagement. Cela veut dire que la sensibilité d'un matériau à un milieu corrosif peut être modifiée sous l'effet d'une déformation plastique, mais aussi que l'endommagement mécanique peut être également modifié par le milieu corrosif.

Plus récemment, des études sur l'implantation ionique d'aciers inoxydables ont montré que ce traitement de surface pouvait avoir, dans certaines conditions, un effet bénéfique sur la tenue à la corrosion (anoblissement, résistance à la piqûration) et sur le niveau d'endommagement de surface en fatigue. Le rôle de l'implantation sur ces deux modes d'endommagement n'est pas encore clairement défini mais semble dépendre fortement des conditions d'implantation (type d'ions, énergie, dose, flux, température ...) et ses conséquences sur la microstructure du matériau traité. De plus, les microstructures conduisant à des améliorations des propriétés de fatigue et de corrosion ne sont généralement pas les mêmes. Il est donc nécessaire d'optimiser les conditions d'implantation vis à vis cette microstructure corrélée aux propriétés de fatigue et de corrosion afin d'avoir un effet de résistance optimal en fatigue-corrosion.

Nous avons choisi, dans cette étude, l'acier inoxydable austénitique type 316L pour ses bonnes caractéristiques vis à vis de la corrosion et pour son emploi déjà très répandu dans le domaine des biomatériaux. En ce qui concerne l'implantation ionique, le choix du type d'ion s'est porté sur l'azote du fait des améliorations qu'il apporte, en tant qu'élément d'alliage, autant en fatigue qu'en corrosion et pour la facilité de mise en œuvre lors de l'implantation.

Ce mémoire sera composé de cinq chapitres :

*Chapitre I* : Après avoir décrit de manière théorique l'implantation ionique, une analyse de ses effets sur les propriétés de fatigue et de corrosion sera présentée à partir de la littérature. Le phénomène de fatigue-corrosion sera illustré par quelques exemples afin d'introduire les différentes approches visant à décrire les mécanismes de ce mode d'endommagement. Nous dégagerons de cette étude :

- la nécessité de bien contrôler la microstructure du matériau et donc d'optimiser les paramètres d'implantation.
- l'intérêt d'étudier le matériau à l'échelle mésoscopique, c'est à dire à l'échelle du grain, par l'intermédiaire des densités de microfissures.
- l'utilité de contrôler les paramètres électrochimiques.

*Chapitre II* : Cette partie sera consacrée à l'optimisation du traitement d'implantation ionique à partir de deux paramètres : la dose (quantité d'azote implanté) et le courant d'implantation (flux du faisceau d'ions).

Cette étude s'appuiera sur la caractérisation :

- microstructurale à partir de la spectroscopie à décharge lumineuse (SDL ou GDOS), la diffraction des rayons X en incidence rasante (GIXD) et la spectroscopie Mössbauer d'électrons de conversion (CEMS).
- mécanique grâce à la microdureté Knoop.
- électrochimique par des essais classiques de corrosion (potentiel d'abandon, courbe intensité-potentiel).

De cette étude ressortira :

- les caractéristiques microstructurales, mécaniques et électrochimiques des surfaces implantées.
- l'importance des effets temps et concentration sur la microstructure des matériaux implantés.
- le choix de deux conditions d'implantation lié au type de microstructure observée.

**Chapitre III** : Nous étudierons dans ce chapitre, l'influence des deux conditions d'implantation sur les propriétés de fatigue oligocyclique à l'air (traction-compression).

Cette étude sera essentiellement basée sur l'étude des populations de microfissures de surface. Après avoir résumé les résultats antérieurs dans ce domaine, nous montrerons le peu d'effet de l'implantation sur la durée de vie en fatigue à l'air mais aussi l'importance de l'évolution des microfissures, grâce à l'adaptation d'un modèle de simulation numérique aux matériaux implantés. Nous mettrons alors en évidence les effets statistiques et de population de fissures sur l'endommagement en fatigue oligocyclique.

**Chapitre IV** : Cette partie sera consacrée aux mécanismes d'endommagement en fatigue-corrosion oligocyclique en milieu chloruré neutre.

Nous détaillerons, dans une première partie, une analyse fine de l'évolution du matériau depuis les premiers cycles jusqu'à la rupture finale à partir des mesures électrochimiques (transitoires de potentiel) et des densités de microfissures. Cela permettra, dans une seconde partie, de suivre l'effet de l'implantation sur ce type d'endommagement et de mieux appréhender l'effet de la surface en fatigue-corrosion.

**Chapitre V** : Nous présenterons finalement en conclusion une description détaillée et critique sur :

- l'effet de l'implantation ionique sur la microstructure et les propriétés de fatigue-corrosion de l'acier inoxydable austénitique 316L.

- les principales améliorations que nous avons apportées aux techniques de caractérisation des matériaux implantés.
- l'analyse des mécanismes de fatigue-corrosion à partir du suivi du potentiel électrochimique.

Nous proposerons finalement des champs d'investigation dans lesquels l'implantation ionique d'azote pourrait avoir des effets bénéfiques.

*CHAPITRE I*  
*BIBLIOGRAPHIE*





# Chapitre I

## Bibliographie

### I - Mécanismes et paramètres de l'implantation ionique

#### 1) - Introduction

L'implantation ionique est une technique industrielle (pour un historique voir [1]) qui consiste à bombarder une cible par des particules ionisées de forte énergie. Pour pouvoir pénétrer dans la cible et y continuer sa trajectoire, l'ion incident doit posséder une énergie au moins égale à l'énergie de liaison interatomique. En dessous de cette énergie l'ion rebondira de manière quasi-élastique sur la surface.

L'implantation ionique est un traitement de conversion, c'est à dire de modification de la région proche de la surface proprement dite, et cela par un double effet :

- un effet d'irradiation, lié au passage de particules à forte énergie. Cet effet n'est pas propre à l'azote mais peut être obtenu par implantation d'autres types d'ions ( $\text{Cr}^+$ ,  $\text{C}^+$ ,  $\text{Ar}^+$ , ...) ou particules telles que des protons. On associe à cet effet :
  - \* la formation de nombreux défauts ponctuels (lacunes), uni- (dislocations), bi- et tridimensionnels (clusters).
  - \* des phénomènes de diffusion sous irradiation (exodiffusion) qui engendrent des ségrégations et enrichissements de certain éléments.
  - \* la modification dans l'équilibre de formation de phases métastables, par exemple, l'acier 304 sous forme austénitique et martensitique.

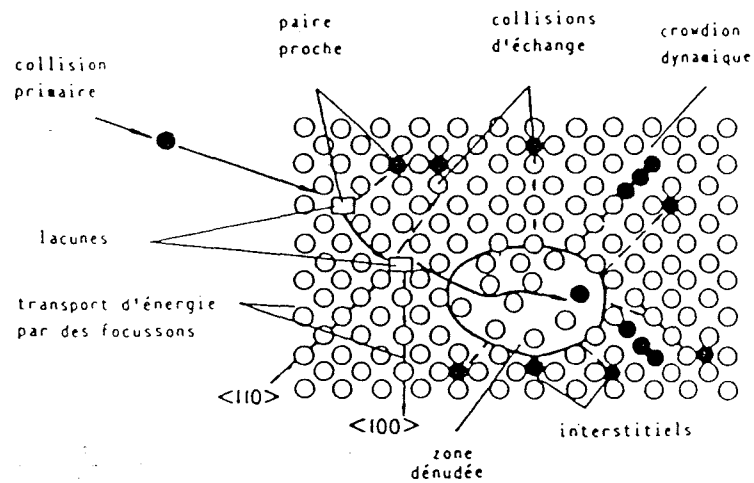


figure I-1 : Différents types de défauts rencontrés à la suite d'une implantation ionique [2].

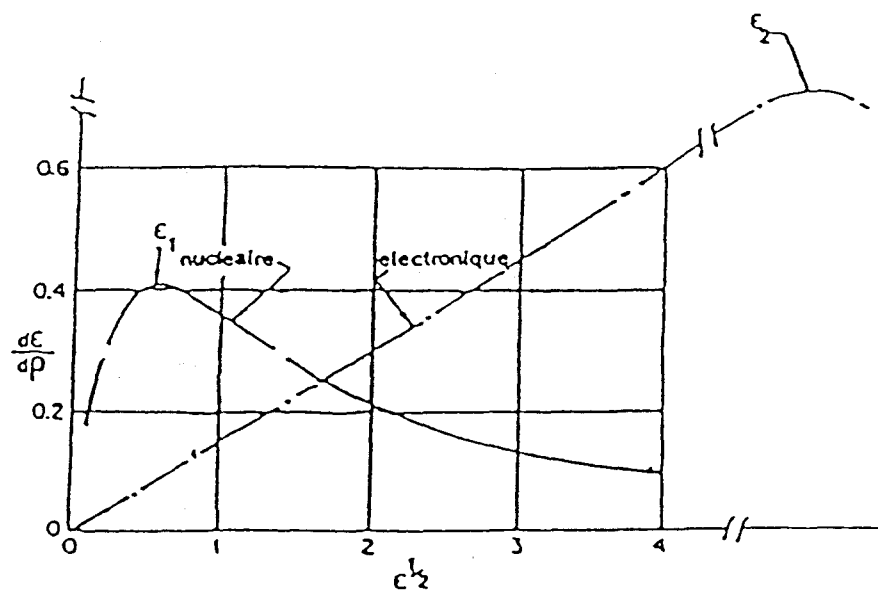


figure I-2 : Contributions électroniques et nucléaires à la perte d'énergie spécifique  $dE/dx$  en fonction de la vitesse des ions [3].

- un effet de modification des phases présentes du fait de l'introduction d'éléments chimiques supplémentaires au matériau de base. Cet effet entraîne souvent la formation de phases hors de leur équilibre thermodynamique.

Les conséquences d'une telle implantation peuvent affecter considérablement les propriétés du matériau dans la zone modifiée, que cela se produise au niveau électrochimique, mécanique ou structural.

## 2) - Pénétration des ions dans la cible

La trajectoire de l'ion dans le matériau est erratique. Pendant son parcours les ions perdent leur énergie, de nombreux atomes sont déplacés, des phases nouvelles se forment et d'autres disparaissent, ainsi que de nombreux défauts (*figure I-1*).

Si l'implantation ionique présente un intérêt indiscutable pour l'amélioration des propriétés d'emploi de certains matériaux industriels, elle représente aussi un outil sophistiqué dans l'étude théorique des matériaux sous irradiation. Pour cela une littérature très fournie décrit les différents mécanismes mis en jeu et des modèles numériques ont même été développés afin de simuler les conséquences de l'implantation ionique.

Le ralentissement des ions lors de la cascade dans le matériau est lié bien entendu à leur perte d'énergie.

L'énergie d'arrêt, ou la perte d'énergie spécifique, peut être écrite comme  $-dE/dx$ , où  $E$  est l'énergie de l'ion et  $x$  la distance parcourue. Les deux mécanismes principaux intervenant dans le processus de perte d'énergie sont (i) du type nucléaire et (ii) du type électronique par interaction entre les ions implantés et les atomes de la cible.

$$\frac{dE}{dx} = \left(\frac{dE}{dx}\right)_{\text{nucléaire}} + \left(\frac{dE}{dx}\right)_{\text{électronique}}$$

La *figure I-2* [2] montre les contributions de ces deux mécanismes en fonction du niveau d'énergie de l'ion incident : à faible énergie,



l'interaction nucléaire est prédominante alors qu'à forte énergie l'interaction électronique est le mécanisme dominant [3].

Quand l'énergie de l'ion descend en dessous de 20 eV, l'ion s'arrête définitivement, capté par les forces de cohésion du métal.

Du fait de la fluctuation qui existe dans le taux d'énergie perdue et dans les angles de rebond à chaque collision, la distance totale parcourue par les ions est de nature statistique.

Une étude théorique approfondie de la perte d'énergie des ions à travers des structures cristallines a été développée par Lindhard, Scharff et Schiott [4] et une discussion générale de cette théorie a été réalisée par Ashworth, Grant et Procter [5].

En première estimation la distribution  $C(x)$  des atomes implantés selon la normale à la surface est une gaussienne [6-8] centrée autour d'un parcours moyen projeté  $\langle R_p \rangle$  d'écart type  $\langle \Delta R_p \rangle$  :

$$C(x) = \frac{\Phi_t}{\sqrt{2\pi} N \langle \Delta R_p \rangle} \exp - \frac{(x - \langle R_p \rangle)^2}{2 \langle \Delta R_p \rangle^2}$$

où  $N$  est la densité atomique de la cible,  $\Phi_t$  la dose implantée (fluence),  $R_p$  et  $\Delta R_p$  la position moyenne et l'écart type de la distribution de l'azote.

### 3) - Production de défauts

L'implantation ionique est en quelque sorte un mécanisme d'agitation atomique non thermique. En effet, la durée d'une cascade est de l'ordre de  $10^{-12}$  -  $10^{-13}$  s, et pour un courant d'implantation de  $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , le temps entre deux impacts au même endroit est de 0,2 s. Pendant la durée très brève de la cascade, il est difficile de définir une température. Néanmoins, on estime que la vitesse de refroidissement est de l'ordre de  $10^{14}$  à  $10^{15}$  K/s. On comprend mieux dès lors comment l'implantation ionique par transfert d'énergie peut amener le matériau à se trouver hors d'état d'équilibre thermodynamique.

L'implantation ionique génère donc de très nombreux défauts intrinsèques créés dans les cascades de collision. Robinson et Jenkins [9] ont montré que ces défauts sont principalement des boucles de dislocations mais

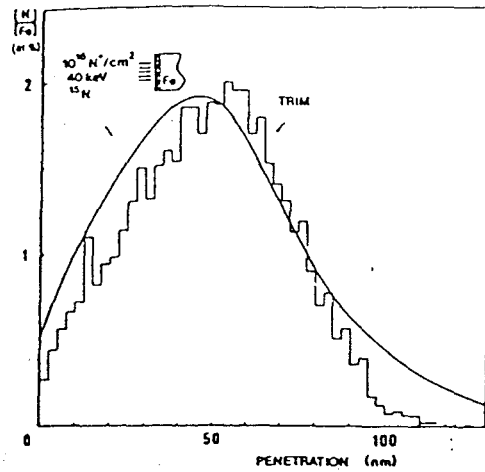


figure I-3 : Profil de distribution d'ions azote implantés dans du fer. Comparaison des mesures R.B.S. avec la simulation T.R.I.M [2].

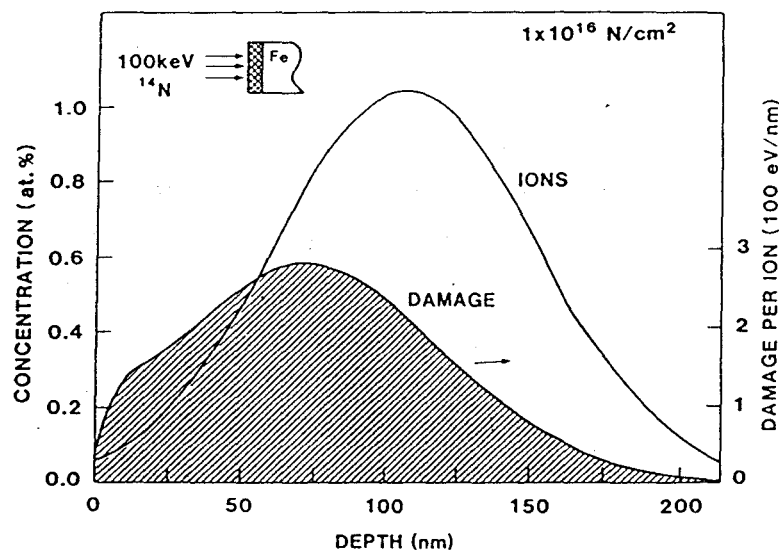


figure I-4 : Concentration calculée d'ions implantés et de défauts d'irradiation en fonction de la profondeur [2].

d'autres défauts coexistent (lacunes, interstitiels, ...) et peuvent se recombinaison. On estime que environ 1 % de l'énergie initiale des ions est stockée sous forme d'énergie potentielle (désordre).

Nous avons choisi de développer en détail la microstructure des matériaux implantés dans un chapitre propre, car il semble que ces différents phénomènes soient déterminants vis à vis des modifications des propriétés de surfaces.

#### 4) - Simulations de l'effet de l'implantation ionique

Il existe actuellement plusieurs programmes de calcul plus ou moins élaborés permettant de simuler les profils de distribution d'ions implantés. Parmi les plus courants on peut noter celui de EVOLVE [10], MARLOWE [11], et TRIM [12]. La *figure I-3* donne un exemple de simulation comparé à une mesure par analyse nucléaire. Un programme comme TRIM (Transport of Ion in Matter) peut être mis en oeuvre sur un micro-ordinateur courant et donne en quelques heures non seulement la distribution des ions implantés mais aussi celles en défauts intrinsèques qui lui est obligatoirement associée (*figure I-4*).

La méthode consiste à suivre pas à pas un grand nombre d'ions individuels pendant leur périple dans la cible. Chaque impact commence avec une énergie, une position et une direction donnée. La particule change de direction du fait des collisions atomiques binaires et se déplace de façon rectiligne sur les libres parcours séparant deux collisions. L'énergie diminue au fur et à mesure par suite des pertes d'énergies nucléaire et électronique (inélastiques) et le parcours est terminé lorsque l'énergie de l'ion devient inférieure au seuil d'absorption.

#### 5) - Un exemple d'implantation ionique

Ces simulations sont réalistes dans le cas de faible fluence et lorsque le rapport masse de l'ion implanté sur "masse" du matériau implanté est faible. Ceci est le cas dans l'implantation d'azote dans le 316L. La *figure I-5* présente le résultat d'une simulation, à l'aide du logiciel TRIM, de l'implantation de  $N_2^+$ , 80 keV dans un 316L. On peut observer, que le profil



Commande: 50, E, R, P, p, G, N, F2 Version - 4.4

Ion - N 28 80 keV

Target 1- 316L  
-7.34 g/cm<sup>3</sup>

Layers 2-  
3-

Ion Number : 12927  
Ion Energy : 40.9 keV  
Cascade E : 0 eV  
Backscatter : 179  
Transmit. : 0

AVERAGES  
Mean Range : 912 A  
Straggling : 369 A  
Vac/ Ion : 811

ENERGY LOSS (%)  
IONS RECOILS  
Ioniz. : 29.7 12.8  
Vac. : 2 18  
Phen. : 1 26.7

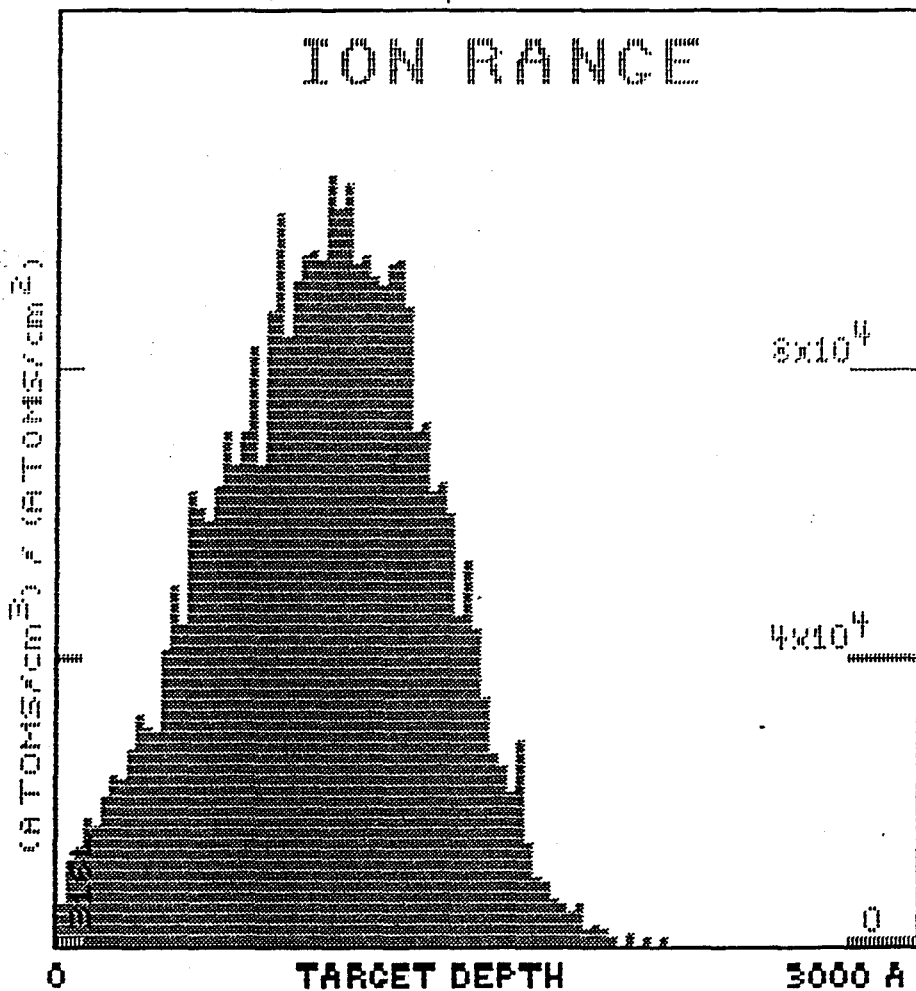


figure I-5 : Simulation T.R.I.M. d'implantation ionique d'azote (N<sub>2</sub><sup>+</sup>, 80 keV) dans du 316L.



de défauts est légèrement en retrait par rapport à celui de l'azote (environ 70 %), le maximum de la distribution d'azote ( $R_p$ ) se situe à environ 100 nm de la surface, sa largeur de distribution ( $\Delta R_p$ ) est de 35 nm, et la profondeur totale affectée par l'implantation est de 250 nm.

Pour donner une idée des ordres de grandeur mis en jeu durant une implantation ionique, nous avons regroupé les différentes valeurs obtenues.

Un ion  $N_2^+$  de 80 keV est implanté dans un acier type 316L.

- L'ion va parcourir en moyenne 125 nm en zigzagant.
- Lorsqu'il s'arrêtera, il se trouvera à seulement 95 nm de la surface.
- Il aura subi environ 240 collisions.
- Son libre parcours moyen aura donc été d'environ 0,5 nm.

Pour plusieurs ions implantés ( $10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup>) :

- La distribution s'apparente à une gaussienne :
 

centrée sur le parcours moyen projeté $R_p$	95 nm
d'écart type	35 nm
- La pulvérisation de la surface se définit à partir du rendement de pulvérisation (nombre d'atomes éjectés par ion incident)  
il est de 1 atome/ion dans ces conditions  
12 nm sont pulvérisés pour la dose de  $10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup>
- Chaque atome de fer aura été déplacé en moyenne 90 fois.

## 6) - Avantages et inconvénients de l'implantation ionique

### Avantages :

- Pas d'élévation de la température globale de l'échantillon donc pas de distorsions thermiques pour les pièces de précision



- Pas de risques de décollement ou de manque d'adhérence puisque l'implantation ionique est une technique de conversion de surface (pas d'interfaces).
- Pas de modifications des dimensions macroscopiques des pièces (la pulvérisation étant négligeable).
- Les distributions en profondeur sont contrôlables.
- Possibilité de former des phases hors d'état d'équilibre thermodynamique (amorphe, métastable sursaturée, ...) ou/et très dispersées (microcristallines).
- Création de contraintes résiduelles de compression souvent bénéfiques pour les propriétés mécaniques mais difficilement mesurables [13].
- Il est possible d'implanter à priori n'importe quel ion dans n'importe quel substrat (métal, polymère, céramique, ...).

#### **Limitations :**

- Les épaisseurs modifiées sont très faibles (rarement supérieures à 0,5  $\mu\text{m}$ )
- Les pièces à géométrie complexe ne peuvent être traitées car les surfaces à implanter doivent être en regard du faisceau d'ions.
- Le traitement est très sensible aux pollutions pouvant venir essentiellement du vide résiduel. Ce paramètre est d'ailleurs extrêmement difficile à contrôler.

#### **7) - Les utilisations**

Comme nous l'avons vu, tous les types de matériaux peuvent être implantés. Nous les avons répartis en trois catégories :

- les matériaux non métalliques
- les semi-conducteurs

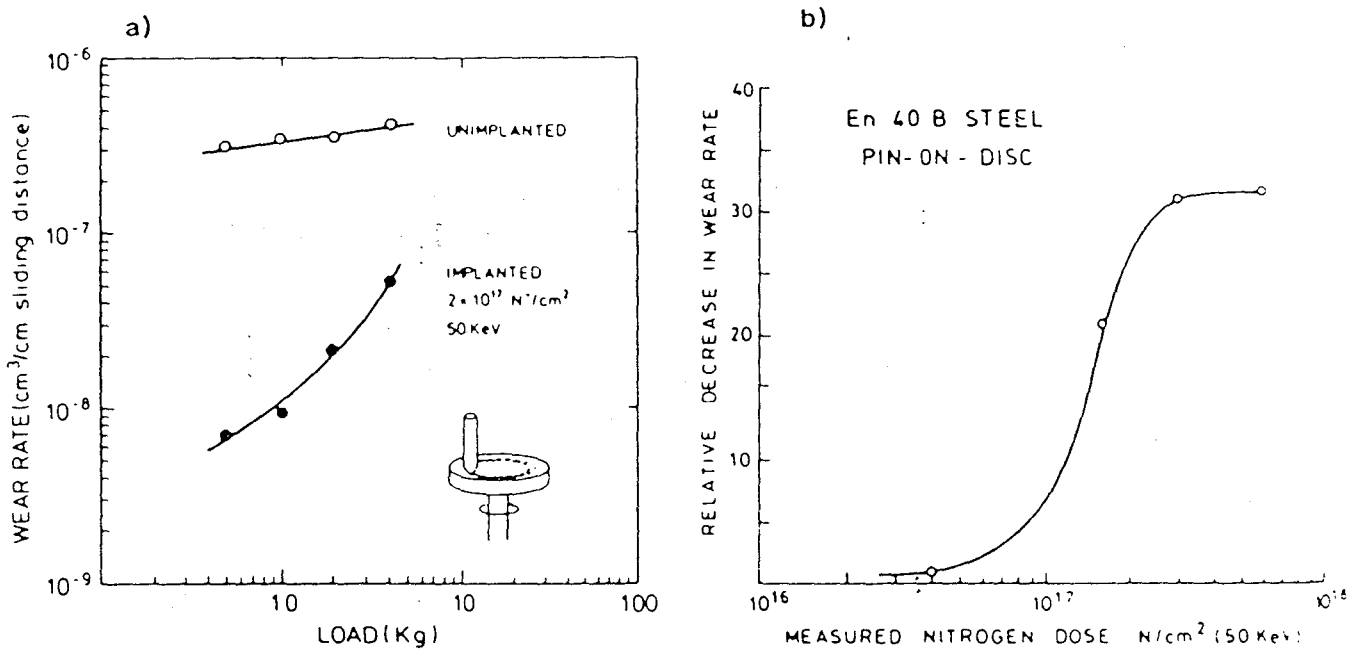


figure I-6 : Amélioration des propriétés de frottement par l'implantation ionique d'azote dans un acier [6].

- les métaux et alliages.

a) - Les matériaux non métalliques

Il s'agit généralement de céramiques et de polymères. Pour les céramiques [14], le but est d'améliorer les propriétés mécaniques (frottement, usure, fatigue) ou chimique (adhésion).

Dans le cas des polymères [15], on vise également les mêmes propriétés en ajoutant en plus certaines propriétés électriques et de catalyse hétérogène.

b) - Les semi-conducteurs [16]

L'implantation ionique a révolutionné l'industrie de la micro-électronique. Deux utilisations principales font appel à l'implantation ionique :

- La fabrication de dispositifs dans lesquels une quantité de dopant est souhaitée à une profondeur bien déterminée.
- La fabrication de couches isolantes d'oxydes en profondeur.

c) - Les métaux et alliages

L'implantation ionique dans ces matériaux est nettement moins favorable que dans les cas précédents, ce qui explique l'approche encore largement empirique dans ce domaine. Cela résulte de :

- l'utilisation de matériaux complexes en composition et en structure.
- de la nécessité d'implanter des surfaces importantes et rarement planes.
- de la sévérité des sollicitations mécaniques et/ou chimiques qui rendent des épaisseurs implantées supérieures à 0,1 mm souhaitables voir nécessaires.

Toutefois certaines propriétés sont modifiées de manière significative et mènent à des changements de comportement dans les domaines de l'usure et du frottement (*figure I-6*), de la fatigue, de la corrosion et même dans le domaine de l'optique.



## II - Effet de l'implantation ionique d'azote sur la microstructure des aciers inoxydables austénitiques

Les mécanismes fondamentaux [18] de l'implantation ionique, que nous avons partiellement vus au chapitre précédent sont de deux natures différentes :

modification par effet d'irradiation :

- la production et l'agglomération de défauts.
- le mixage et diffusion induite par irradiation.
- les transformations de phase.

modification par effet d'alliage :

- la formation de nitrures (implantation d'azote).
- la formation de composés métastables.

### 1) - Effet d'irradiation

#### a) - Structures de dislocations - formation de défauts

Le désordre créé en surface par bombardement ionique peut aller jusqu'à l'amorphisation complète de la structure [19]. Avant d'en arriver là, l'implantation induit la formation de défauts de toute sorte et notamment de dislocations. Ce type de défauts n'est pas lié directement à la nature des ions implantés mais plutôt à l'effet d'irradiation.

La concentration en défauts intrinsèques peut être évaluée en utilisant la notion de volume de recombinaison spontanée [20]. Un atome interstitiel séparé de moins de 3 distances interatomiques d'une lacune, se recombinera de manière spontanée quelle que soit la température. Cela correspond à un volume d'environ 100 atomes autour de chaque lacune. Globalement, la limite de concentration en paires de Frenkel ne dépassera pas 1 %.

L'étude des structures de dislocations est rendue très délicate par la très faible épaisseur des couches implantés. Quelques études signalent une augmentation très importante (plusieurs ordre de grandeur) de la densité de dislocations (*figure I-7*). Nous reviendrons sur ce sujet avec l'effet de l'implantation en fatigue.

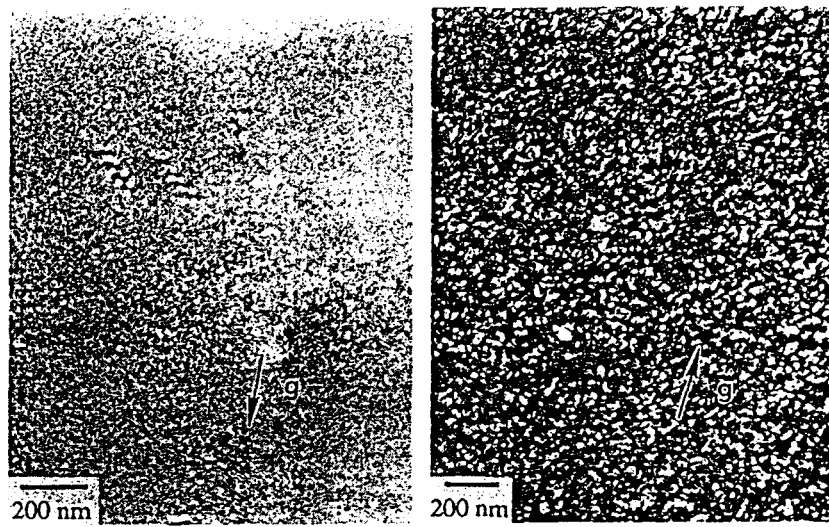


figure I-7 : Micrographie MET de la région de la surface a) nickel non implanté ; b) nickel implanté [9].

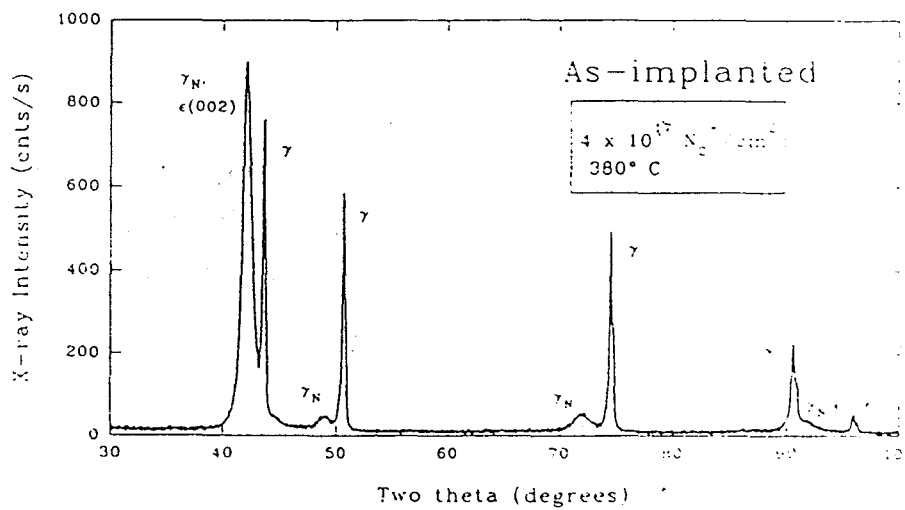


figure I-8 : Spectre de diffraction X d'un acier 304 implanté en ions azote [29].

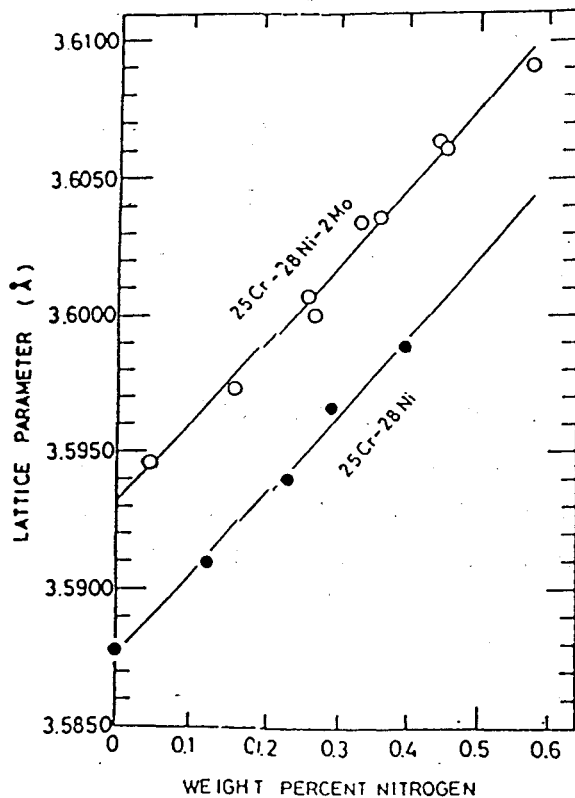


figure I-9 : Evolution du paramètre de maille pour deux aciers (25 % Cr, 28 % Ni et 25 % Cr, 28 % Ni, 2 % Mo) en fonction de la teneur en azote interstitiel [30].



### b) - Les transformations de phases

L'implantation dans un acier type 304 peut produire une phase martensitique à la surface [21]. Cette phase n'est pas à proprement parlé due à l'introduction d'azote mais plutôt à l'effet d'irradiation [22]. Cette martensite est d'ailleurs comparable à celle obtenue après polissage (martensite d'écaillage). Il faut noter que l'acier 316L est beaucoup moins sensible vis à vis de la formation de martensite. Cela sera d'ailleurs confirmé dans le chapitre caractérisation.

## 2) - Effet d'alliage

### a) - Formation de nitrures

L'implantation d'azote à forte dose entraîne généralement la formation de précipités. Il s'agit uniquement de nitrures. Ces nitrures sont préférentiellement à base de chrome [23] du fait de la haute affinité de cet élément pour l'azote. Toutefois des nitrures de fer ( $\text{Fe}_2\text{N}$ ,  $\epsilon\text{-Fe}_{2+x}\text{N}$ ) sont souvent observés aussi [23-25]. Une étude a montré aussi l'existence de nitrures de nickel ( $\text{Ni}_3\text{N}$ ) [23]. Enfin un certain nombre d'études propose un effet d'orientation préférentielle de ces précipités [25, 26] qui serait dû au fort niveau de contrainte [27, 28].

### b) - Formation de composés métastables

Récemment Williamson [29] a observé la formation d'une phase austénitique riche en azote superposée à la phase initiale après implantation d'azote 60 keV dans du 304L (austénitique) à 400°C (*figure I-8*). Il est difficile de dire dans ce cas, s'il s'agit d'une formation ou d'une transformation de phase car à l'évidence cette phase  $\gamma_N$  provient de l'enrichissement en azote de la phase  $\gamma$  (matrice 304L) mais les teneurs en azote évaluées (jusqu'à 20 % atomique) sont telles que l'on peut penser qu'il s'agit de la formation d'une nouvelle phase.

L'évolution de la concentration en azote dans cette phase austénitique a été faite par extrapolation de la relation empirique proposée par Kikuchi [30] (*figure I-9*). Cette relation proposée pour divers matériaux donne une même pente fonction du pourcentage atomique d'azote et d'ordonnée à l'origine variant en fonction de la teneur en éléments d'alliage. Les concentrations d'azote varient jusqu'à environ 10 % atomique. Williamson fait l'hypothèse que cette dépendance reste constante jusqu'à près de 20 %.

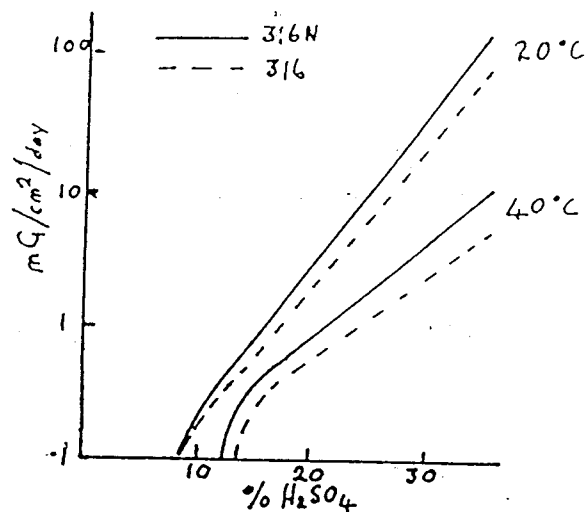


figure I-10 : Effet de l'azote sur la vitesse de corrosion d'un acier 316 en milieu acide [39].

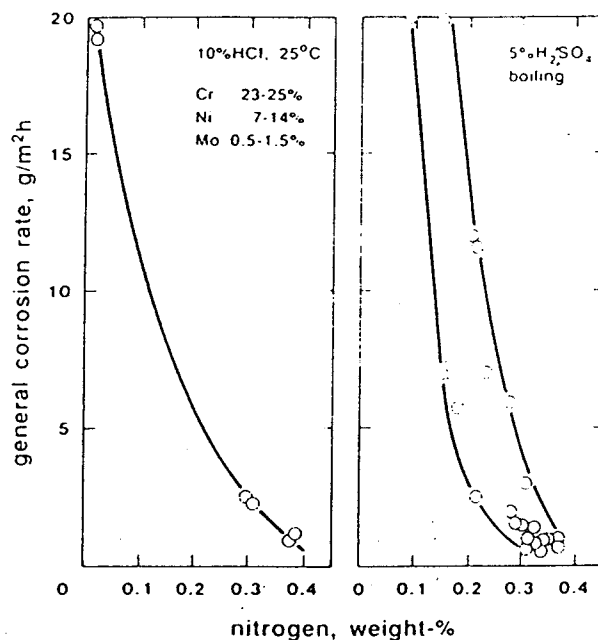


figure I-11 : Reduction de la vitesse de corrosion généralisée en milieu acide, en fonction de la concentration en azote [40].

### III - Conséquences sur les propriétés de corrosion

Le rôle de l'azote sur les propriétés de corrosion des aciers reste encore très discuté. La diversité des matériaux et des milieux corrosifs (acides, basiques, chlorurés, ...), l'importance de l'état de surface et des conditions opératoires, rendent difficile la comparaison des différentes études sur le sujet. Nous passerons rapidement en revue les divers résultats obtenus sur des aciers contenant de l'azote, en tant qu'élément d'alliage, et implantés.

#### 1) - Influence de l'azote en tant qu'élément d'alliage

En terme de résistance à la corrosion, l'azote est un élément d'alliage important car il favorise la passivation [31, 32]. Cet effet bénéfique est augmenté par la présence de Mo.

Cet élément, dans les aciers, peut se trouver sous deux états : en tant que précipités (essentiellement des nitrures de chrome), ou en solution solide d'insertion. Vis à vis des propriétés de corrosion, cet état microstructural est déterminant.

##### a) - Sous forme de précipités

L'azote, en étendant la plage de passivation, peut induire une amélioration de la résistance à la corrosion généralisée. Cela n'est pas toujours observé car, même en absence de sensibilisation, l'azote peut ségréger aux joints de grain causant ainsi une corrosion intergranulaire avec un détachement de matière augmentant apparemment la perte de masse.

Par contre, dans les aciers au carbone, l'azote retarde la précipitation de  $M_{23}C_6$  [33] et réduit ainsi l'effet néfaste du carbone dans la corrosion intergranulaire [34]. Malgré cela, et même en l'absence de  $Cr_{23}C_6$ , plusieurs études ont montré que la ségrégation de l'azote aux joints de grain est extrêmement préjudiciable vis à vis de la corrosion intergranulaire. Le mécanisme proposé est lié à la déchromisation locale qui affaiblit le film passif [35-38].

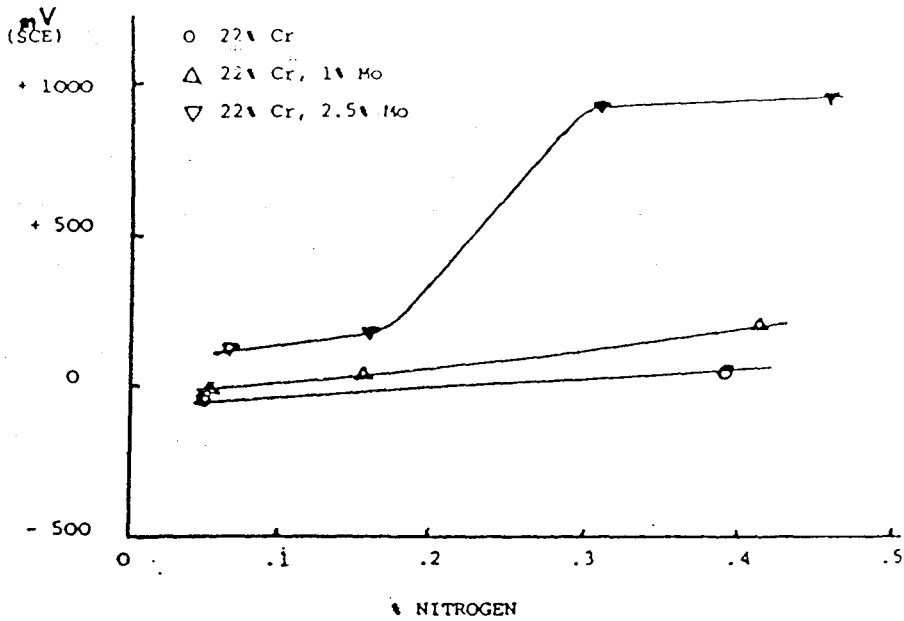


figure I-12 : Effet de la concentration en azote et en molybdène sur le potentiel de piqûration en milieu acide [44].

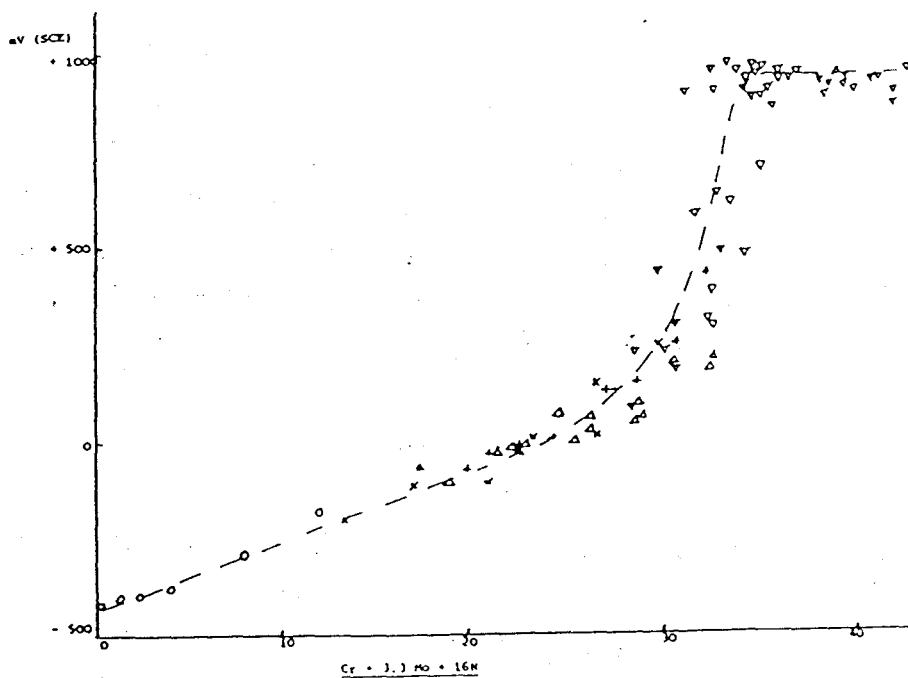


figure I-13 : Potentiel de piqûration en fonction du facteur  $Cr + 3,3 Mo + 16 N$ , pour divers aciers (austénitiques, martensitiques, ferritique ...) [44].

## b) - L'azote en solution solide

### \* corrosion généralisée

De nombreuses études de corrosion sont disponibles pour les aciers austénitiques mais il est difficile de déterminer le rôle exacte de l'azote du fait des grandes hétérogénéités de composition. Pourtant l'azote semble être responsable de la diminution de la cinétique de dissolution dans un acier 316 (*figure I-10*) en milieu acide [39].

Pour des aciers austénitiques plus fortement alliés (23-25 % Cr, 7-14 % Ni et 0,5-1,5 % Mo), en milieu acide, Skamoto [40] indique une réduction progressive de la vitesse de corrosion (*figure I-11*) avec l'augmentation de la teneur en azote (0,1 à 0,38 % pds).

### \* corrosion par piqûres

La corrosion par piqûres apparaît pour les aciers inoxydables en milieu faiblement acide mais aussi en milieu neutre et basique, exclusivement en présence d'halogénures. Les chlorures et les bromures sont les plus agressifs car ils affaiblissent le film passif et rendent difficile sa reconstruction. Les piqûrations se propagent en profondeur par un processus auto-entretenu.

L'effet du molybdène est maintenant reconnu vis à vis des améliorations qu'il apporte sur la résistance à la corrosion localisée [41].

De nombreux auteurs rapportent l'effet bénéfique de l'azote sur la résistance à la piqûration [42-43]. Il semble que l'effet bénéfique soit lié à la combinaison de l'azote et du molybdène [44] (*figure I-12*). Cette interaction a été confirmée pour d'autres aciers et une formule est proposée pour prédire la valeur du potentiel de piqûration qui convient aussi bien aux aciers austénitiques, que ferritiques ou martensitiques (*figure I-13*).

## 2) - Influence de l'implantation ionique d'azote

Beaucoup de travaux traitent de l'influence de l'implantation ionique sur la corrosion aqueuse des métaux [42-51]. L'implantation d'azote dans le fer et les aciers donne des résultats contradictoires :

Dans le cas du fer, une implantation de  $N_2^+$  à 150 keV de  $3 \cdot 10^{16}$  à  $1 \cdot 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup> en milieu tampon acétique, modifie faiblement son comportement électrochimique [52]. Par contre, la vitesse de dissolution est abaissée ( $N^+$ ,  $5 \cdot 10^{14}$  à  $1 \cdot 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup> à 30 keV) en milieu sulfurique 1M [53], tandis que le temps d'induction à la piqûration est augmenté en milieu tampon pH = 8,5 (contenant  $5 \cdot 10^{-3}$  mole de NaCl) [54]. Les auteurs pensent

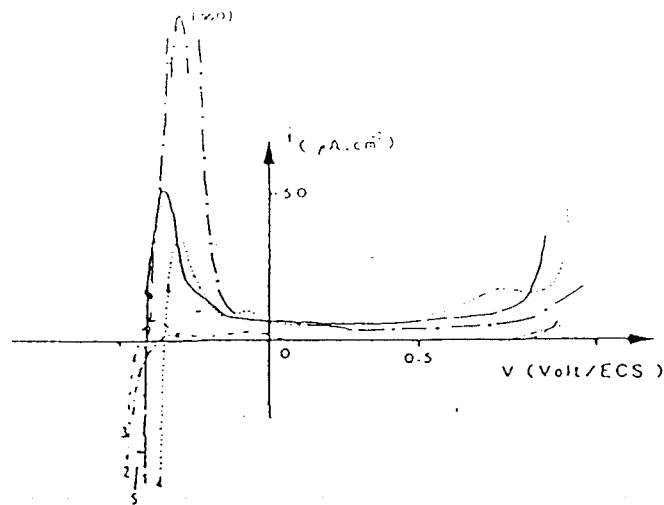


figure I-14 : Courbe intensité-potentielle en milieu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (2 N) d'aciers implantés en ions azote ( $4 \cdot 10^{17}$  ions/ $\text{cm}^2$ ) à divers courants d'implantation : 1) témoin non implanté ; 2)  $j=0,5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  ; 3)  $j=1,3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  ; 4)  $j=2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  ; 5)  $j=5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  [60].

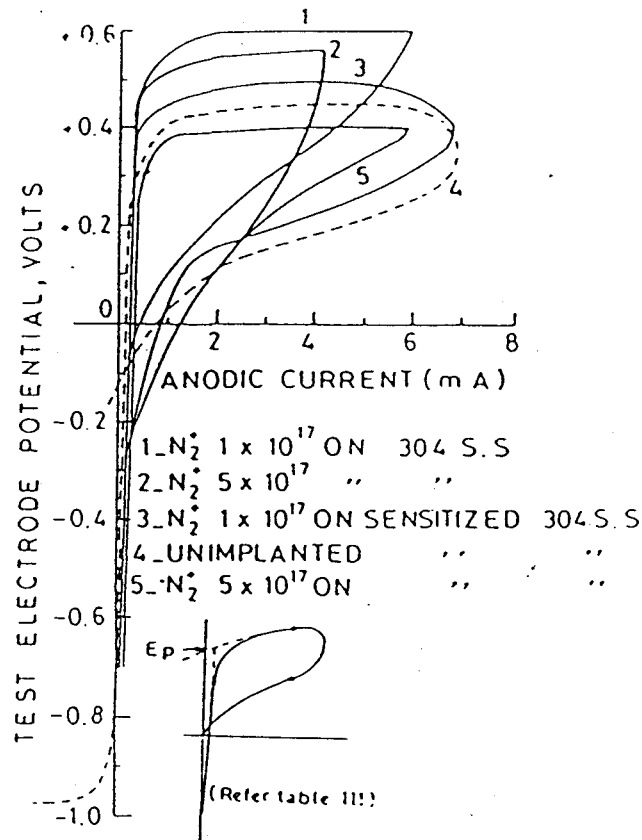


figure I-15 : Courbe intensité-potentielle d'un acier 304 implanté en ions  $\text{N}_2^+$  en milieu  $\text{NaCl}$  3,5 % à température ambiante [59].

que ces améliorations sont dues à la formation, au niveau de la couche implantée, d'un film plus homogène et plus protecteur.

Des essais ont été réalisés sur des aciers martensitiques du type 17-4 PH et AISI 420 à outil. Ces aciers ont été implantés avec de l'azote et du monoxyde d'azote ( $N_2^+$  et  $NO^+$ ) à des doses variant de  $1 \cdot 10^{17}$  à  $5 \cdot 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup> (150 keV). L'implantation induit un ralentissement de la dissolution anodique, plus efficace dans le cas du monoxyde d'azote [55].

Dans le cas de l'acier 4145 [56] ( $N_2^+$ ,  $2 \cdot 10^{16}$ - $1 \cdot 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup> à 100 keV), l'étude montre que le potentiel de corrosion augmente et que le courant de corrosion diminue avec la dose implantée.

L'implantation de  $N^+$  (80 keV,  $1 \cdot 10^{15}$ - $1 \cdot 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup>) dans un acier ferritique en milieu sulfurique augmente la vitesse de corrosion et, diminue le potentiel de piqûre en milieu NaCl à pH neutre [57].

Deux aciers austénitiques (AISI 304 et 321) implantés en azote  $N_2^+$  ( $5 \cdot 10^{16}$  à  $4 \cdot 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup>, 100 keV) ont été étudiés en milieu sulfurique molaire [58]. Dans certains cas l'implantation semble provoquer la formation d'une couche ralentissant la dissolution mais cette couche n'est pas stable. Il faut noter aussi la très forte influence du paramètre densité de courant d'implantation sur la forme du pic d'activité (*figure I-14*).

L'acier 304 a aussi été étudié en milieu NaCl 3,5 % [59]. L'implantation d'azote à 30 keV à des doses variant de  $1 \cdot 10^{17}$  à  $5 \cdot 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup> provoque une augmentation du potentiel de piqûration et une diminution du courant de corrosion (*figure I-15*).

Il a été montré que dans les aciers austénitiques, l'azote en solution solide améliore leur résistance à la corrosion par piqûre en milieu chloruré [56, 58-60]. En revanche, l'azote sous la forme de précipités est dangereux. Les précipités sont très généralement des nitrures de chrome. Ils induisent une corrosion locale à leur voisinage en milieu acide par un effet de déchromisation, diminuant ainsi la tenue globale à la corrosion du matériau [61]. Il est à signaler que les précipités de nitrures de chrome se forment d'autant plus facilement que les densités de courant utilisées pendant l'implantation sont importantes.

Ainsi les effets de l'implantation ionique d'azote sur les propriétés de corrosion sont assez divers. En ce qui concerne les aciers austénitiques, il semble que l'implantation d'azote induise une disparition du pic d'activité ainsi qu'une diminution du courant de corrosion si les densités de courant utilisées sont faibles. De plus, la microstructure, induite par l'implantation, semble jouer un rôle déterminant sur la tenue à la corrosion.

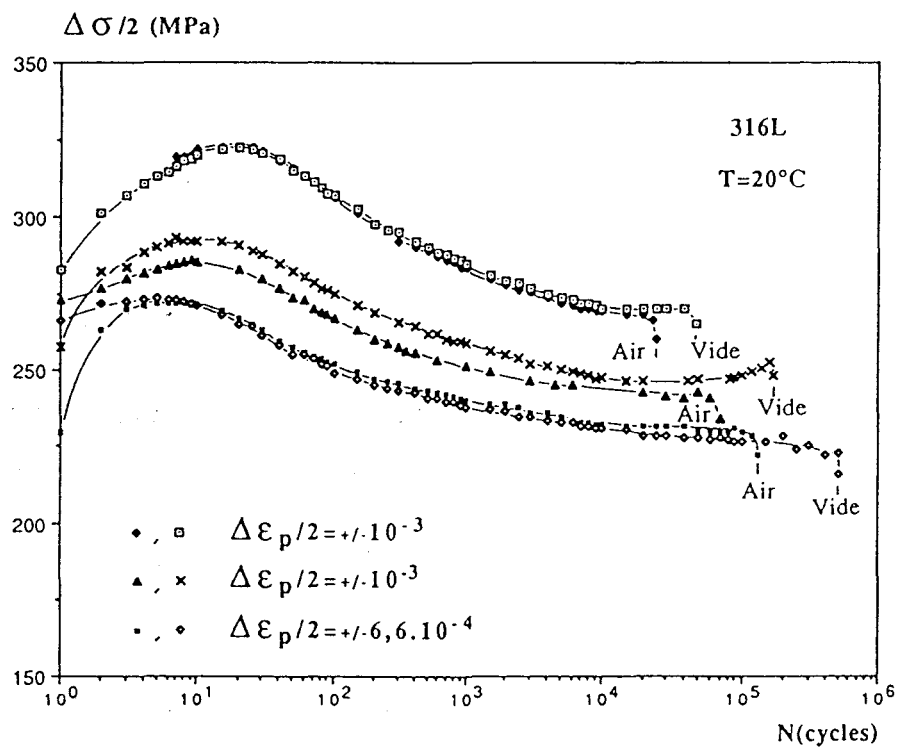


figure I-16 : Courbes de consolidation cyclique du 316L sous air et sous vide pour différentes amplitudes de déformation plastique (d'après P. Villechaise, Thèse Poitiers 1991).[67]



## IV - Conséquences de l'implantation ionique sur les propriétés de fatigue des aciers inoxydables austénitiques

### 1) - Fatigue des aciers inoxydables austénitiques

Dans un premier temps, il faut préciser que l'air n'est pas un milieu inerte vis à vis des essais de fatigue. En effet, des études [62, 63] ont montré que le comportement d'un matériau pouvait être extrêmement différent à l'air et dans le vide (*figure I-16*).

Nous utiliserons dans cette étude l'air comme référence pour les essais effectués en milieu corrosif.

L'étude des mécanismes de fatigue oligocyclique amène à se poser un certain nombre de questions :

- comment et où se fait l'accumulation de l'endommagement ?
- comment et où se forment les microfissures et comment se propagent-elles à la surface du matériau ?
- à partir de quel moment se propagent-elles en volume et à quelle vitesse ?

A ces trois questions correspondent trois échelles d'observation :

- *l'échelle microscopique* c'est à dire l'échelle des dislocations. L'utilisation de la Microscopie Electronique en Transmission a largement contribué à corrélérer le comportement des structures de dislocations aux modes d'accumulation de l'endommagement [64-66].

- *l'échelle mésoscopique*, c'est à dire l'échelle du grain, pour l'observation de la formation des microfissures et leurs évolutions en *surface* (micropropagation).

- *l'échelle macroscopique*, c'est à dire l'échelle de l'observateur, essentiellement dans le domaine de la fatigue propagation, pour étudier les vitesses de propagation en *volume* des fissures en fonction de leur longueur.

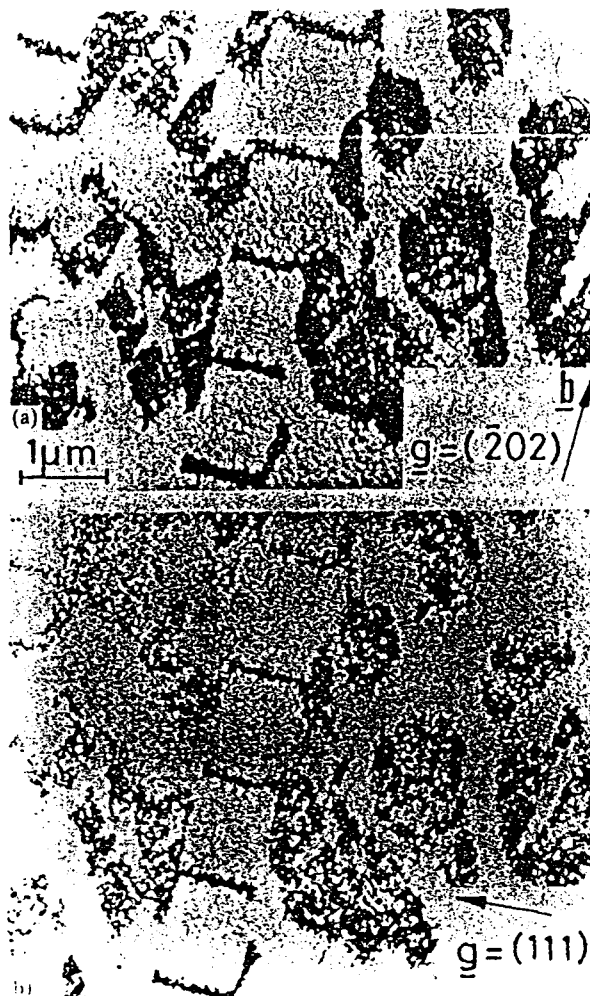


figure I-17 : Structure de BGP dans du cuivre monocristallin [71].

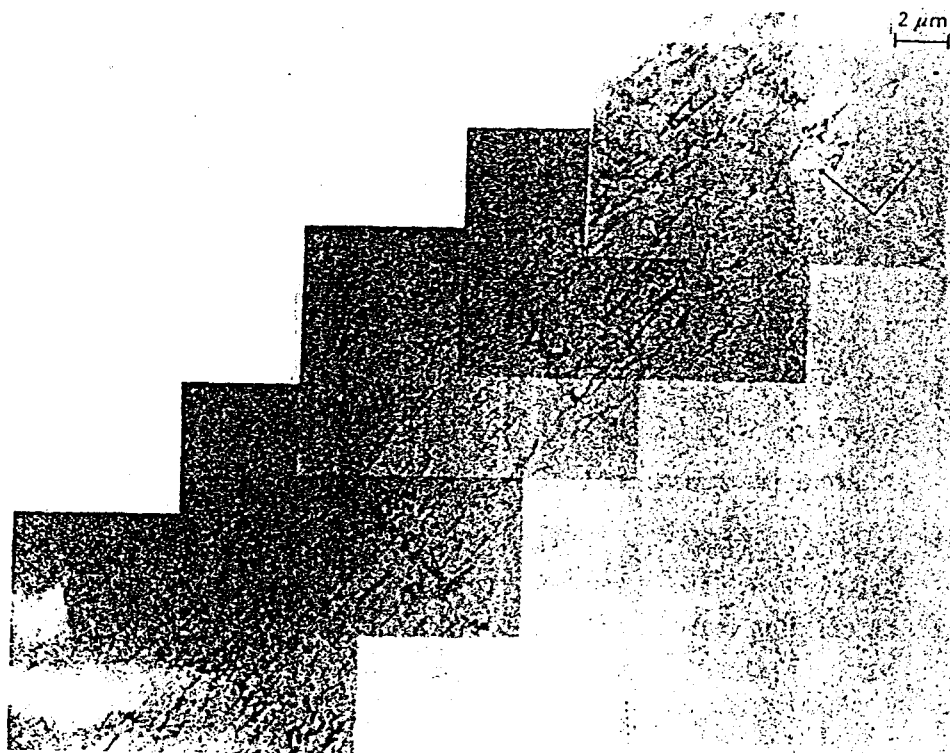


figure I-18 : Arrangement planaire des dislocations dans un monocristal<sup>1</sup> de 316L [67].

Un nombre croissant d'études montre le rôle déterminant de la surface et des microfissures sur l'endommagement mécanique cyclique, cette importance est d'autant plus marquée en milieu corrosif. Après avoir décrit le comportement microscopique des matériaux CFC en fatigue, nous nous intéresserons plus particulièrement à l'échelle mésoscopique développée ces dernières années à travers les travaux de Magnin et ses collaborateurs.

#### a) - Les structures de dislocations et leur évolution

Au cours d'un essai de fatigue, on distingue trois stades dans le comportement du matériau : la consolidation cyclique, la saturation et la rupture. Ces trois domaines ont été largement étudiés au niveau des structures de dislocations.

i) - La *consolidation cyclique* se traduit soit par un durcissement soit par un adoucissement suivant l'état initial du matériau [68] et correspond, au niveau microscopique, à la création de nombreuses dislocations qui interagissent avec la structure déjà présente.

ii) - La *saturation*, qui occupe la majeure partie de la durée de vie du matériau, est caractérisée par un état quasi-stationnaire du niveau de contrainte. D'un point de vue microscopique, il s'établit un équilibre entre les dislocations qui se forment et celles qui s'annihilent [67-70].

A ce stade, la structure de dislocations évolue pour former des zones où la déformation se localise. Ces zones se comportent de manière sensiblement différentes suivant le type de glissement des dislocations. Lorsque le glissement dévié est favorisé, la localisation de la déformation se fera dans des bandes persistantes de glissement (BGP) (*figure I-17*) [71], alors que pour un glissement plan (*figure I-18*) des dislocations, la déformation se localisera dans des bandes intenses de glissement [67]. La différence entre ces deux types de déformation réside dans la réversibilité plus importante du glissement dans les bandes intenses de glissement et donc une évolution différente des structures de dislocations. L'amorçage des fissures se fera dans tous les cas à partir de ces bandes de glissement.

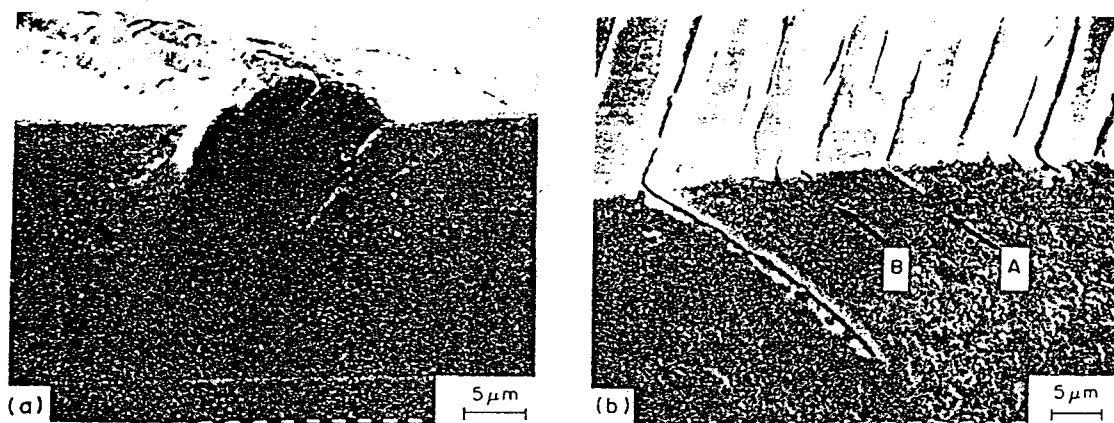


figure I-19 : Sites d'amorçage des microfissures dans le cuivre monocristallin : a) au niveau de l'interface bande de glissement persistante/matrice ; b) au niveau d'intrusions [77].

De nombreux auteurs s'accordent à penser qu'un accroissement de la teneur en azote favorise le glissement plan des dislocations [72-74]. Cela à alors pour conséquence de rendre plus réversible la déformation et donc, d'augmenter la durée de vie du matériau.

Ces résultats, obtenus à partir de monocristaux, ne sont pas toujours aisément applicables aux polycristaux. Il faut tenir compte de l'influence des joints de grain qui jouent un rôle important en tant que sites de concentration de contraintes [75].

iii) - La phase de *rupture* du matériau ne concerne que quelques pour-cents de la durée de vie. Elle est étroitement liée à la formation et l'évolution des microfissures durant le stade précédent. Ces microfissures semblent être le moteur de l'endommagement du matériau en fatigue.

## b) - Les microfissures

### - Germination

Dans le cas du cuivre (glissement dévié), les microfissures se forment à la surface à partir des BPG et plus précisément [76, 77] dans un premier temps à l'interface BPG/matrice puis dans les BPG au niveau des intrusions/extrusions (*figure I-19*).

Dans le cas du 316L (glissement plan), Gorlier [78] précise que les microfissures s'amorcent à l'air dans les bandes de glissement où se localise la déformation plastique.

On peut voir que les mécanismes de germination de microfissures sont sensiblement identiques dans les deux cas. Toutefois, à forte déformation plastique ( $\Delta\epsilon_p/2 > 10^{-2}$ ), le mécanisme devient intergranulaire car l'interaction BPG/joints de grain ou bandes de glissement/joints de grain est importante [78, 79].

À plus faible déformation plastique ( $\Delta\epsilon_p/2 \approx \pm 2 \cdot 10^{-3}$ ) il y a possibilité de germination à l'intersection bandes de glissement/joints de grain mais le mécanisme reste majoritairement transgranulaire.

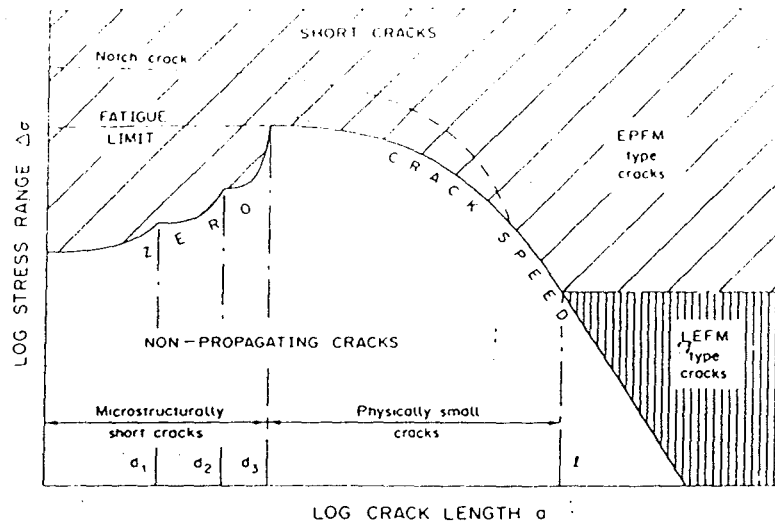


figure I-20 : Trois régimes de croissance des fissures (EPFM : ElastoPlastic Fracture Mechanics ; LEFM : Linear Elastic Fracture Mechanics) [82].

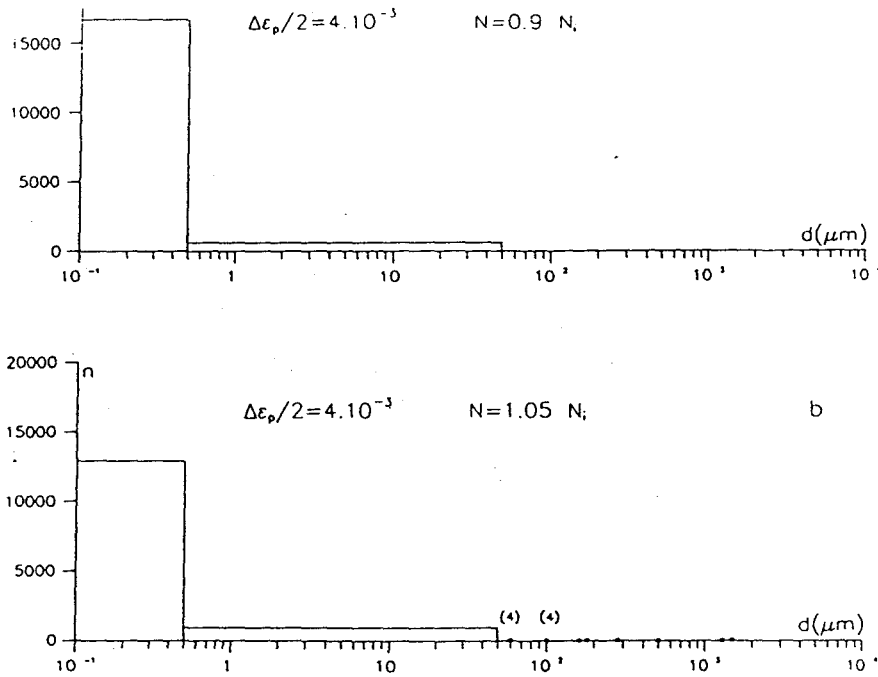


figure I-21 : Histogramme de répartition en taille des fissures de surfaces avant et après la durée de vie à l'amorçage (chute brusque de 1 % de l'amplitude de contrainte en traction) [83].

### - Croissance

Du point de vue de la croissance il existe trois types de fissures [80, 81] :

- la fissure microstructurale ou fissure courte, dont la longueur est inférieure aux dimensions microstructurales du matériau
- la fissure physiquement courte de dimension supérieure à celle de la microstructure mais dont le comportement ne suit pas la théorie de l'élasticité linéaire.
- la fissure longue, dégagée des contraintes microstructurales.

Ces trois catégories sont schématisées sur la *figure I-20* [82].

A partir de ces trois types de fissures en volume, Coudreuse, Lardon et Magnin [85] ont imaginé une classification des microfissures de surface en fonction de leur taille en rapport avec la microstructure du matériau. Récemment, Bataille [84] a proposé une simulation numérique de l'endommagement cyclique en fatigue oligocyclique basée sur un modèle statistique de formation et d'évolution des microfissures.

### - Classification

Magnin et al. [85] ont montré dans le cas du 316L et Fe-26Cr-1Mo en fatigue oligocyclique à  $\Delta\varepsilon_p/2 = \pm 2 \cdot 10^{-3}$  que les microfissures se forment très tôt (~ 10 % de la durée de vie). La majeure partie de la durée de vie ensuite est liée à l'évolution de ces microfissures (micropropagation) en surface alors que la contrainte n'évolue quasiment pas (saturation). Une fois la chute de contrainte amorcée (1 % de chute rapide de l'amplitude de contrainte), le matériau se rompt rapidement. Cette valeur de 1 % est utilisée pour définir, à partir des travaux de Ramade [83], une durée de vie à l'amorçage  $N_a$  (*figure I-21*). On appelle durée de vie réduite le pourcentage provenant du rapport entre le nombre de cycles et la durée de vie à l'amorçage ( $N/N_a$ ).

Sur des coupes longitudinales d'éprouvettes cyclées, on observe que :

- avant l'amorçage ( $0,9 N_a$ ), 97 % des fissures ont une profondeur de l'ordre du micron, les 3 % restant ayant une profondeur inférieure à la taille de grain.
- juste après ( $1,05 N_a$ ), seules quelques fissures se développent en volume.

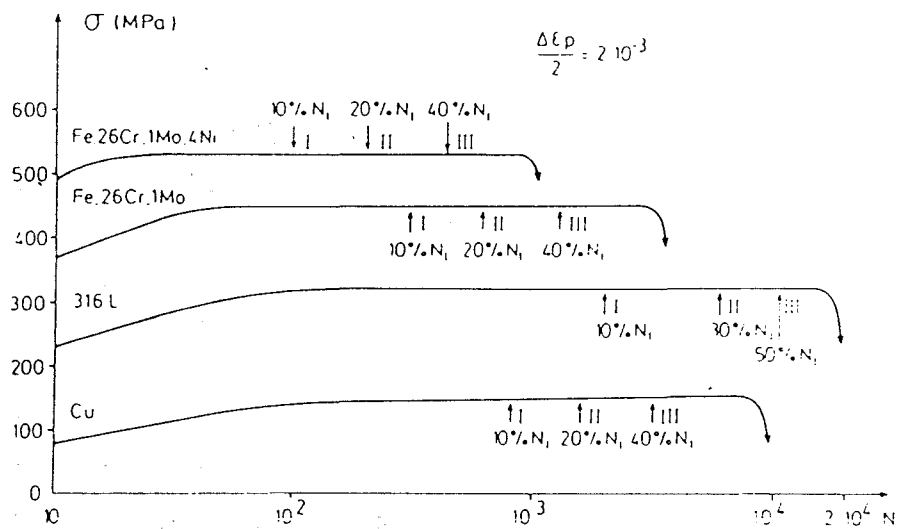


figure I-22 : Courbes d'érouissage cyclique et pourcentages de durée de vie correspondant à la formation des microfissures de Type I, II et III [85].



Sur des matériaux très différents, en terme de microstructure, de niveau de contrainte, durée de vie, mode de fissuration, comme le cuivre et les aciers 316L, Fe-26Cr-1Mo et Fe-26Cr-1Mo-4Ni, Magnin et al. ont montré un certains nombres de points homologues (*figure I-22*).

On remarque, en particulier, que l'amorçage des premières microfissures se situe au même moment en durée de vie réduite pour les différents types de matériaux. De plus, l'évolution de la taille des microfissures (par rapport à la taille de grain) est identique en durée de vie réduite.

Il est donc intéressant de créer une classification des microfissures. Elles sont partagées en quatre types suivant leur taille par rapport aux dimensions microstructurales :

- *Les fissures de Type I* sont de taille inférieure à la taille du grain. A l'intérieur d'un grain et à sa surface, elle n'ont pas franchi de barrière cristallographique telles que les joints de grain.

Leur croissance se fait suivant les bandes de glissement dont elles sont issues. Souvent très nombreuses, elles sont difficilement différenciables des intrusions/extrusions même en microscopie électronique. Il semble aujourd'hui que la meilleure définition entre ces deux états soit liée au fait que la microfissure est un système qui évoluera par micropropagation de surface alors que les intrusions/extrusions resteront confinées au grain qui leur a donné naissance.

Leur évolution est rendue difficile par la présence des joints de grain mais aussi par la désorientation cristallographique entre deux grains voisins.

- *Les fissures de Type II* sont celles qui ont franchi un ou deux joints de grain. Dans notre étude sur le 316L, cette classe regroupe les microfissures de taille comprise entre 50 et 150  $\mu\text{m}$ . Leur croissance reste cristallographique, mais au fur et à mesure de leur évolution, l'influence des joints de grain diminue.

- *Les fissures de Type III*, peuvent être décrites par l'élasticité linéaire. Leur croissance moyenne est perpendiculaire à l'axe de sollicitation principal. Leur taille est de l'ordre de 150 à 500  $\mu\text{m}$  mais leur profondeur reste inférieure à la taille de grain. Il s'agit donc encore de fissures de surface.

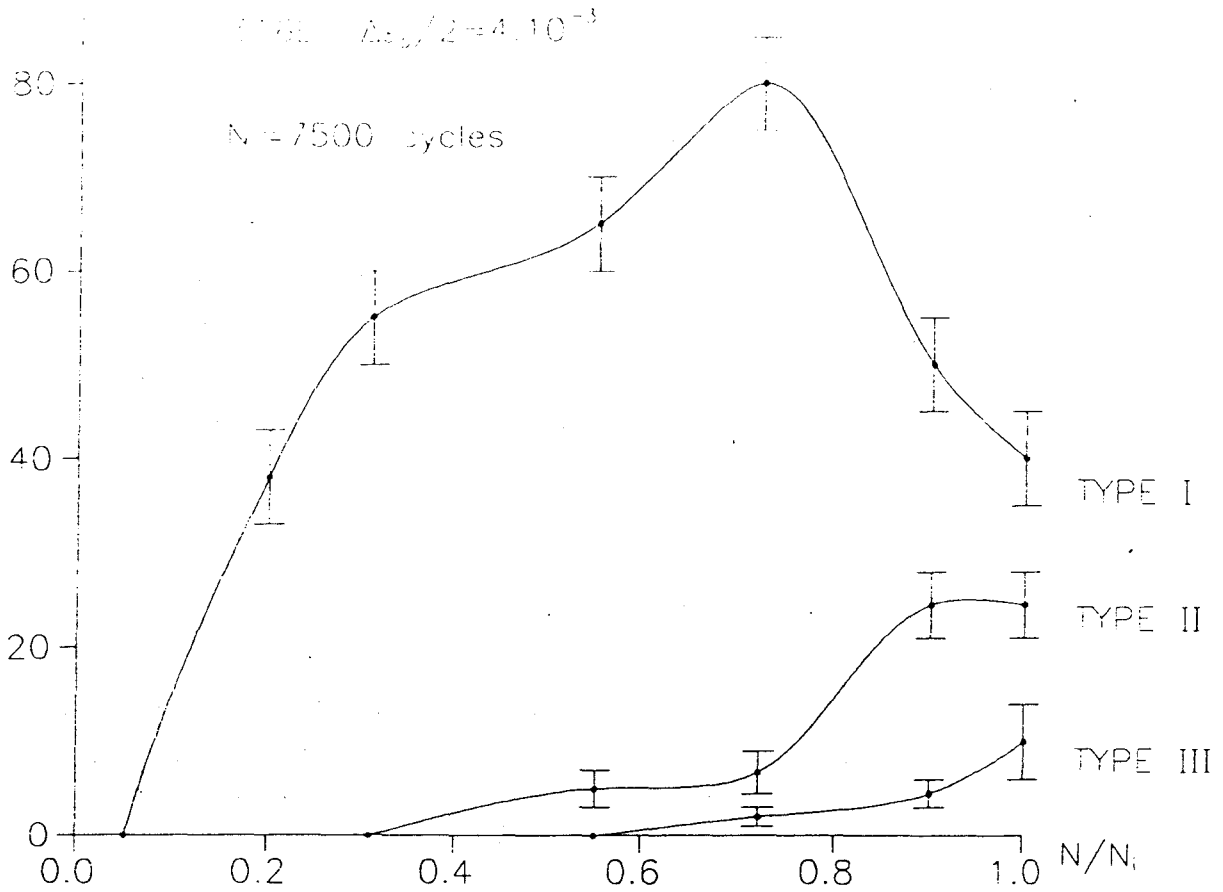


figure I-23 : Evolution de la densité de microfissures de Type I, II et III, dans le 316L à  $\Delta\epsilon_p/2 = 4.10^{-3}$  [83].

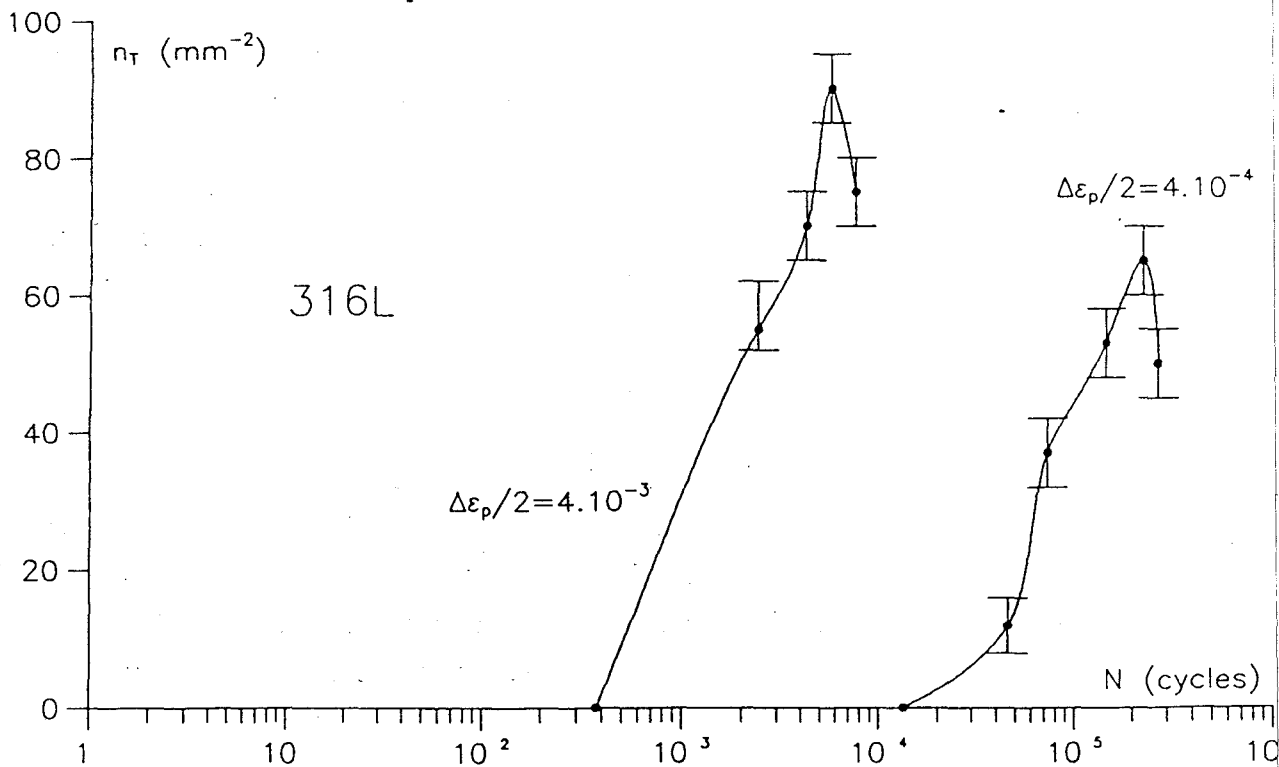


figure I-24 : Evolution de la densité totale de microfissures de surface pour le 316L à deux niveaux de déformation plastique [83].

- Les fissures de Type IV sont très peu nombreuses. Leur formation précède de peu la rupture de l'éprouvette. Leur longueur est de l'ordre du millimètre et leur propagation en volume devient importante.

Cette classification va nous permettre par la suite de suivre l'évolution de la densité de microfissures en fonction du nombre de cycles (ou de la durée de vie réduite). Ramade, Coudreuse, Lardon, ont étudié ces évolutions pour divers matériaux à l'air, sous vide et en milieu corrosif et ont noté l'influence des conditions d'essai. Nous ne présenterons que les travaux effectués sur le 316L à l'air et en milieu corrosif.

#### - Cas du 316L à l'air:

La *figure I-23* [83] présente l'évolution des densités de microfissures de Types I, II et III en fonction de la durée de vie réduite à l'air à  $\Delta\varepsilon_p/2 = \pm 4 \cdot 10^{-3}$ . Le graphique peut être divisé en quatre domaines :

- Le *domaine I*, compris entre 0 et 10 % N/Na, où aucune microfissure n'est encore détectée.
- Le *domaine II*, compris entre 10 et 40 % N/Na, où seules les microfissures de Type I sont présentes.
- Le *domaine III*, compris entre 40 et 70 % N/Na, où des microfissures de Type I et II coexistent. Le taux de croissance des microfissures de Type I diminue.
- Le *domaine IV*, compris entre 70 et 100 % N/Na, où l'on trouve les trois types de microfissures. Dans ce domaine, la densité de Type I diminue et le taux de croissance des Type II augmente.

La densité de microfissures de Type I décrit une courbe en cloche dont le maximum se situe à environ 70 % de la durée de vie réduite.

La *figure I-24* montre l'évolution de la densité totale de microfissures (c'est à dire la somme des différentes densités). Elle décrit aussi une courbe en cloche dont le maximum est situé au même point que pour les Types I. On peut remarquer de plus qu'au passage entre le domaine II et III, le taux de croissance global de la densité de microfissures ne varie pratiquement pas. Cela veut dire que le taux de croissance du nombre de Type I, en fait, ne varie pas. La diminution apparente observée dans la *figure I-23* est la conséquence du passage d'un certain nombre de microfissures du Type I en

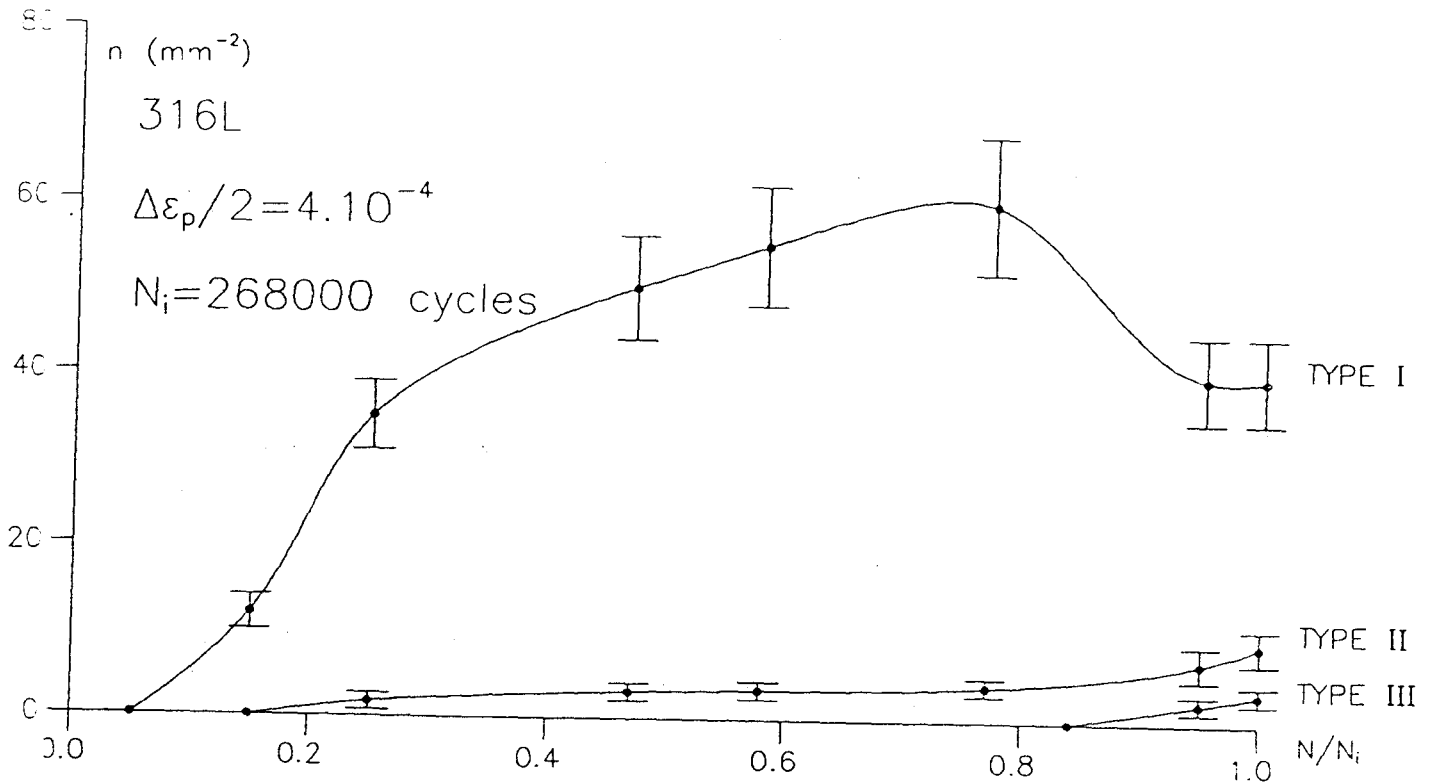


figure I-25 : Evolution de la densité de microfissures de Type I, II et III, dans le 316L à  $\Delta\epsilon_p/2 = 4.10^{-4}$  [83].

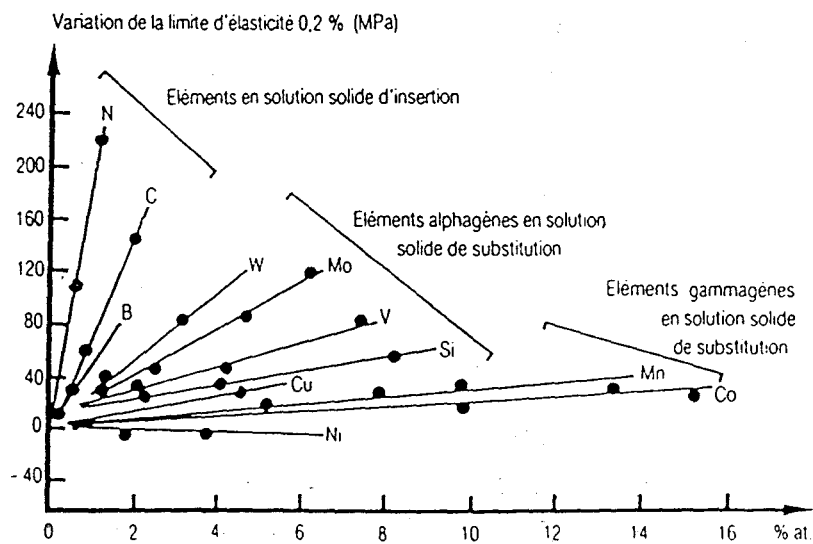


figure I-26 : Effet des éléments d'alliage sur le durcissement par solution solide de l'austénite [87].

Type II. Par contre, vers 75 % N/Na, lorsque la densité cumulée diminue, le taux de génération des fissures de Type I diminue effectivement. Cela est dû à la localisation de la déformation plastique sur les fissures les plus grandes. La chute importante de la densité de Type I provient d'une part du passage accéléré en Type II (dont le taux de croissance augmente fortement) et, d'autre part, de l'absorption et la coalescence des microfissures de Type III avec les microfissures de type inférieur.

A faible niveau de déformation plastique, seul la densité de microfissures semble être affecté. La *figure I-25* [83] montre l'évolution des densités de microfissure à  $\Delta\varepsilon_{p/2} = 4 \cdot 10^{-4}$ . On observe un comportement globalement identique des diverses populations mais d'une manière moins marquée. La densité maximum de Type I, qui était d'environ  $80/\text{mm}^2$  à  $\Delta\varepsilon_{p/2} = \pm 4 \cdot 10^{-3}$ , est d'environ  $60/\text{mm}^2$  à  $\Delta\varepsilon_{p/2} = \pm 4 \cdot 10^{-4}$ .

Une étude récente, effectuée par Bataille [84] à partir de ces résultats expérimentaux, a permis de mettre en évidence l'importance de ces densités de microfissures sur le niveaux d'endommagement du matériau. De plus, l'application de la théorie de la percolation aux populations de microfissures a permis de retrouver la loi empirique de Manson-Coffin [86].

Dans notre étude, nous reprendrons la technique de caractérisation de l'endommagement de surface de Ramade et le modèle de simulation numérique de Bataille que nous modifierons au besoin pour les appliquer au cas du 316L implanté à l'azote à l'air et en milieu corrosif.

## 2) - Influence de l'azote : élément d'alliage et implantation ionique

### a) - Effet de l'azote en tant qu'élément d'alliage

#### - Durcissement par solution solide

Le durcissement de l'austénite par solution solide est visible pour différents éléments sur la *figure I-26* [87]. Un durcissement considérable est obtenu de manière générale dans les solutions solides interstitielles et particulièrement avec l'azote. Un durcissement plus modéré est obtenu pour les éléments d'alliages substitutionnels.

Le durcissement des austénitiques serait dû aux fortes interactions entre les interstitiels et le coeur des dislocations (effet d'ancrage), le

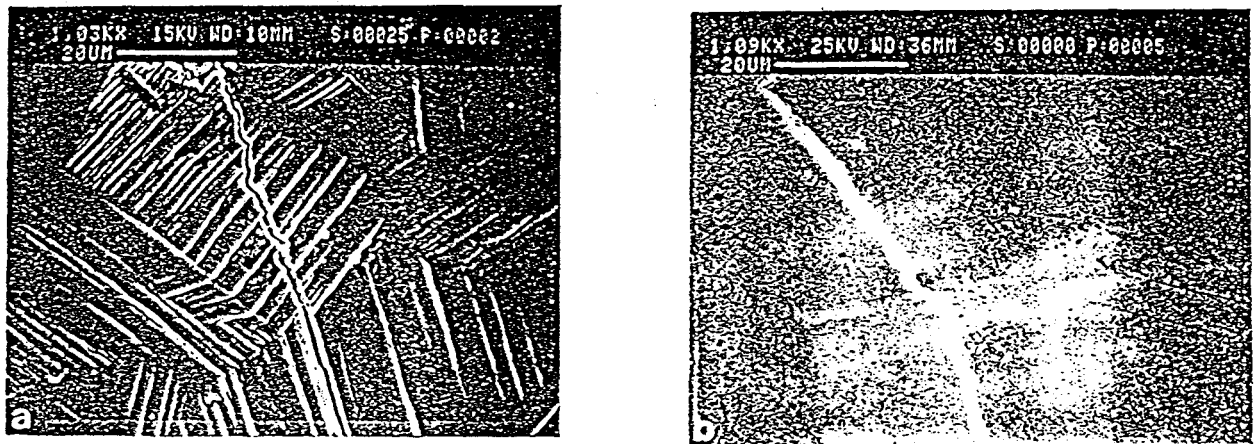


figure I-27 : Déformation de surface d'un acier 316L à  $\Delta\epsilon_p/2 = 6.6 \cdot 10^{-4}$  ; a) Non implanté ; b) Implanté à l'azote [100].

mouvement de celles-ci étant très sensible aux distorsions du réseau cristallin [88].

#### - Durcissement par précipitation

Le meilleur durcissement par précipitation est dû à de fins précipités répartis de manière homogène au sein de la matrice. Cette précipitation s'obtient notamment grâce à l'azote, le carbone et le bore et l'aide d'éléments nitrogènes et carburigènes (V, Nb, Ti) ainsi qu'un excès de lacunes de trempe [89].

#### - Fatigue des aciers à l'azote

De nombreux auteurs [90-93] attribuent la meilleure résistance à la fatigue des aciers alliés à l'azote, à un allongement de la période d'amorçage, dû essentiellement à une déformation plus homogène grâce aux interactions dislocations-soluté. L'effet favorable du glissement plan des dislocations sur la résistance à la fatigue a été démontré pour d'autres types d'alliages cubique faces centrées [67, 94] ; celui de l'homogénéité de la déformation a été clairement décrit par Pelloux [95] et Mughrabi [96] dans des articles de synthèse.

#### b) - Effet de l'implantation ionique

Nous avons vu que le principal facteur qui influe sur la formation des bandes de glissement et donc des microfissures, est l'irréversibilité du glissement cyclique. Le *taux* d'irréversibilité est lié au glissement dévié, à l'annihilation des dislocations, à la formation de défauts en surface et aux effets d'environnement sur les marches de glissement (oxydation, dissolution anodique).

C'est ainsi que des modifications de la composition chimique, des états de contrainte ou des structures de défauts sont des approches traditionnelles pour améliorer les propriétés de fatigue.

L'homogénéité et la réversibilité du glissement cyclique dans la région proche de la surface peut être contrôlée en faisant varier les interactions avec l'environnement extérieur, et en contrôlant la formation des dislocations mobiles.

Tableau 1 : Fatigue Oligocyclique

Matériau	ion	Dose ions/cm <sup>2</sup>	Energie keV	Durée de Vie	$\Delta\epsilon_{p/2}$	Observations	Ref.
316 L	N <sub>2</sub> <sup>+</sup>	3 10 <sup>17</sup>	180	+ 8%	6.6 10 <sup>-4</sup>	- pas d'augmentation de la contrainte à saturation. - disparition des bandes de glissement. - précipitation de nitrure de chrome.	[100]
Cu	N <sub>2</sub> <sup>+</sup>	3 10 <sup>17</sup>	180	+ 50 %	6 10 <sup>-4</sup>	- pas de variation de la contrainte à saturation. - forte diminution de la densité de microfissure.	[100]
Ti-24V	N <sup>+</sup>	2 10 <sup>17</sup>	100	oui	10 <sup>-3</sup> -10 <sup>-2</sup>	- lignes de glissement plus homogènes. - précipitation de nitrures de titane (TiN <sub>x</sub> ).	[101]
304	N <sup>+</sup>	3 10 <sup>17</sup>	3 000	x 2,5	3 10 <sup>-3</sup>	- disparition des lignes de glissement.	[99]
4140	N ?	2 10 <sup>21</sup>	100	non	3.2 10 <sup>-3</sup> 3.7 10 <sup>-4</sup>	Sur le matériau vieilli 6h à 200°C : - durcissement du matériau (+12% $\sigma_{saturation}$ ). - homogénéisation des surfaces de glissement.	[98]
1018	N <sup>+</sup>	2 10 <sup>17</sup>	150	x 2 à faible déformation	3.2 10 <sup>-3</sup> 5 10 <sup>-3</sup>	- vieilli à 130°C. - inhibition de l'endommagement de surface.	[102]

Tableau 2 : Endurance

Matériau	Ion	Dose ions/cm <sup>2</sup>	Energie keV	Limite endurance	Observations	Ref.
1018 S	N <sub>2</sub> <sup>+</sup>	2 10 <sup>17</sup>	150	10 %	- Très forte augmentation de la durée de vie. - Forte influence du vieillissement. - Fins précipités de Fe <sub>16</sub> N <sub>2</sub> et présence de martensite à l'azote.	[103] [104]
4140 S	N ?	2 10 <sup>21</sup>	100	30 %	- Nitrures (Fe <sub>16</sub> N <sub>2</sub> ). - Homogénéisation des surfaces de glissement. - Augmentation de la réversibilité en compression.	[98]
Cu	N <sup>+</sup>	5 10 <sup>16</sup>	120	non	- Suppression des lignes de glissement.	[105]
Ni	N ?	2 10 <sup>17</sup>	150	21 %	- Diminution du nombre et de l'amplitude des bandes de glissement. - Amorçage dans les bandes de glissement, propagation intergranulaire.	[106]
2017 Al	N <sub>2</sub> <sup>+</sup>	3 10 <sup>17</sup>	80	non	- Pas de modification de l'aspect de surface de l'échantillon.	[100]
Ti-6Al-4V	N <sup>+</sup>	2 10 <sup>17</sup>	40	non	- Amélioration en frottement-corrosion dans l'eau de mer.	[107]
Ti-6Al-4V	N <sub>2</sub> <sup>+</sup>	2 10 <sup>17</sup>	75	10 %	- Amorçage sub-surfacique. - Influence de l'implantation plus faible pour les contraintes élevées.	[108]
Ti-24V	N <sup>+</sup>	2 10 <sup>17</sup>	100	5 %	- Fins précipités de TiN <sub>x</sub> . - Disparition des extrusions.	[101]



L'implantation ionique, par son effet d'irradiation, provoque de nombreux déplacements des atomes dans un volume qui dépend de l'énergie des ions incidents et de la température de l'échantillon. Une recombinaison partielle de ces défauts à lieu pour former des structures complexes de dislocations (boucles, défauts d'empilement) [97] sur une profondeur pouvant aller jusqu'à plusieurs ordres de grandeur de la zone modifiée chimiquement.

Plusieurs études récentes (*tableaux 1 et 2*) [98-109], portant sur la fatigue de matériaux dont la surface a été modifiée par faisceau d'ions, ont montré que la durée de vie en fatigue pouvait être améliorée par de tels traitements. L'implantation d'atomes de faible taille (bore, azote, carbone) produit moins d'effet que pour des atomes plus gros (cuivre, aluminium), spécialement à faible dose. Généralement, un traitement thermique à la suite de l'implantation pour former des précipités, est nécessaire pour observer une amélioration des performances en fatigue. Des implantations à fortes doses ( $< 1. 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup>) donnent de meilleurs résultats [108].

Dans la plupart des expériences où les performances de fatigue ont été améliorées par l'implantation ionique, les phénomènes de glissement en surface sont homogénéisés ou même supprimés (*figure I-27*), par la faculté apparente de la zone implantée à bloquer l'émergence des bandes de glissement qui se forment à cœur [100, 109]. Cet effet a été attribué à l'augmentation de la dureté de la zone implantée (par solution solide ou et précipitation) et à la modification du module d'élasticité et de l'énergie de faute d'empilement.

Le durcissement de la zone implantée semble avoir une influence sur l'émergence des lignes de glissement à la surface. Ce durcissement peut provenir de la formation d'une solution solide, ou de précipités, ou de l'interaction des champs de contrainte des dislocations mobiles et des défauts induits par l'implantation. Il en résulte une inhibition du glissement des dislocations et de la formation des BGP [99, 101, 105, 109-114]. De plus l'augmentation de la limite d'élasticité dans la zone implantée entraîne une réduction de la déformation plastique à la surface [99, 101, 111].

Les contraintes de compression induites dans la zone implantée [115] peuvent être aussi élevées que la contrainte d'écoulement du matériau. Elles réduisent la composante de cisaillement dans les plans de glissement pendant la phase de traction du cycle de fatigue, mais la favorisent durant la phase de compression. Cela se traduit par une augmentation de la durée de vie en traction alternée [106] et une diminution en compression alternée.

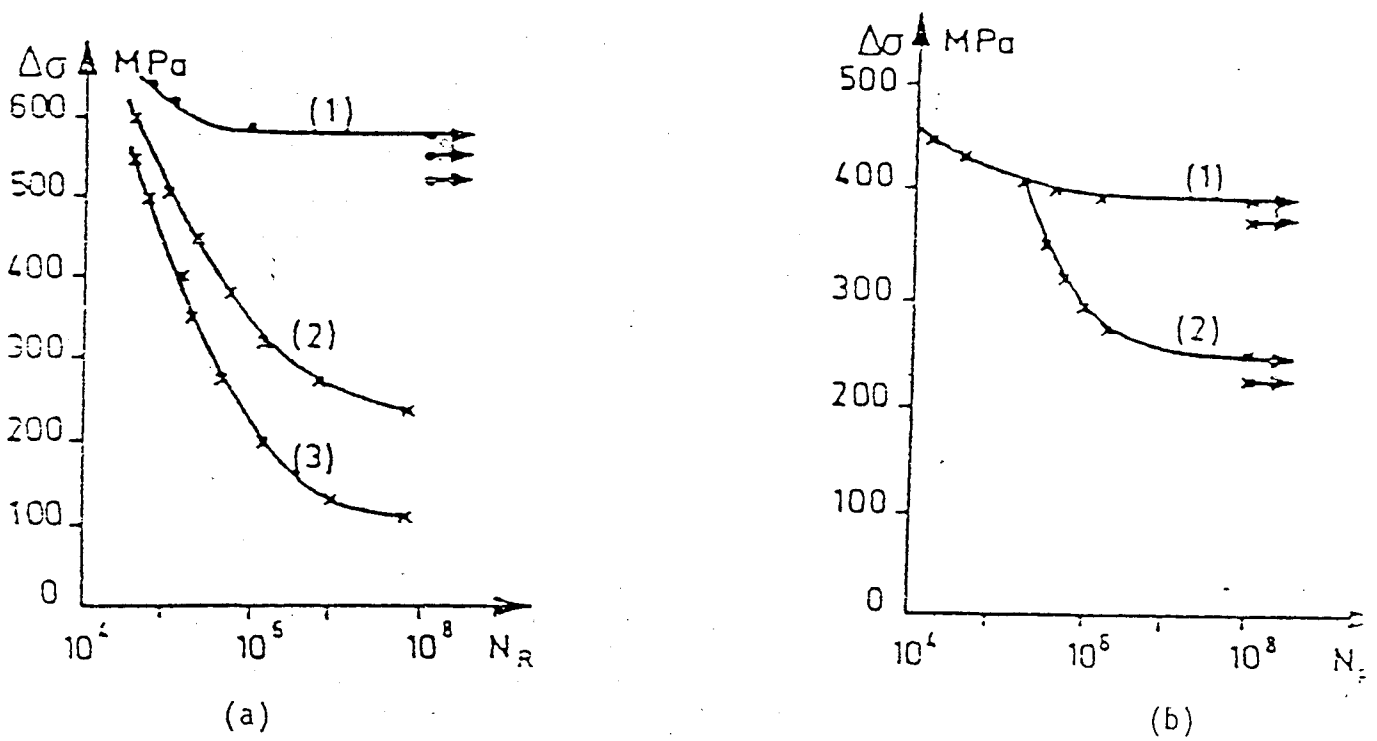


figure I-28 : Comportement en fatigue d'aciers Fe-12Cr (a), et Fe-18Cr (b) :  
1) à l'air ; 2) en milieu NaCl (0,5 N) ; 3) NaCl (4 N) [116].

## V - Les mécanismes de fatigue-corrosion

### 1) - Introduction

Sous le terme *fatigue-corrosion*, il faut comprendre l'action conjointe d'une sollicitation mécanique cyclique et d'un environnement plus ou moins corrosif (air, solution aqueuse ...).

L'effet de ces deux modes d'endommagement ne peut généralement pas être décrit simplement par la superposition des dommages occasionnés par la fatigue et la corrosion. Dans la plupart des cas, il existe un réel phénomène de *synergie* qui a pour effet de réduire de manière très sensible la durée de vie de certains matériaux. Quelques études (par exemple [116, 117]) montrent même que la limite de fatigue disparaît en milieu corrosif (*figure I-28*). D'un autre côté, la stabilité d'un matériau vis à vis d'un milieu corrosif peut être fortement perturbée par l'application d'une contrainte cyclique ou non. Dans le domaine de la fatigue-corrosion un historique a été réalisé par Duquette [118].

Du fait de la forte interaction entre ces deux modes d'endommagement, les mécanismes fondamentaux régissant la rupture d'un matériau en fatigue-corrosion restent encore mal compris. En fatigue-corrosion, les paramètres mécaniques (amplitude et vitesse de déformation ...) et électrochimiques (potentiel, pH, concentration en chlorures ...) sont fortement interdépendants. Malgré cela, une bonne compréhension des mécanismes de la fatigue-corrosion doit nécessairement passer par une étude approfondie des mécanismes de fatigue et des phénomènes électrochimiques.

Nous passerons donc en revue les mécanismes proposés dans le cas de la fatigue à l'air des matériaux cubique faces centrées puis les différents mécanismes proposés pour décrire les phénomènes observés en fatigue-corrosion. Une place prépondérante sera prise par les études antérieures de fatigue et fatigue-corrosion du 316L.

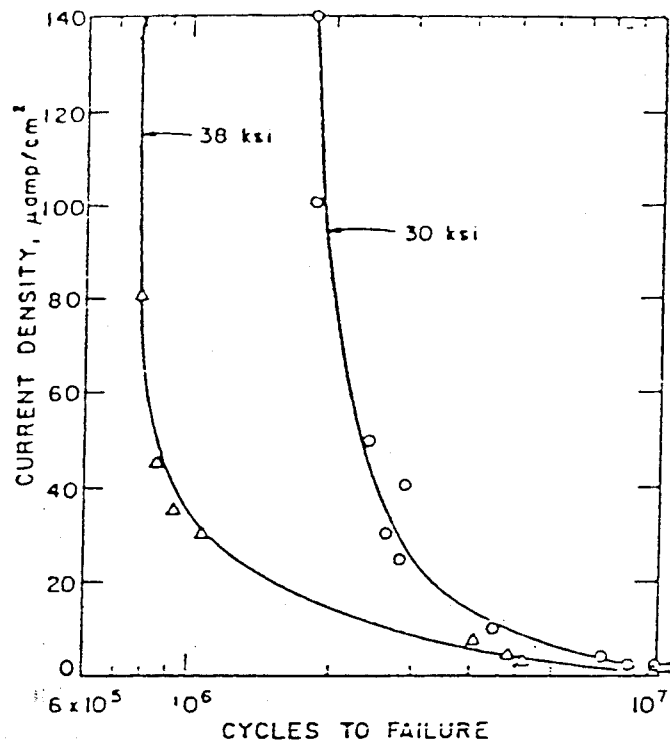


figure I-29 : Effet d'un courant anodique imposé sur la résistance à la fatigue d'un acier bas carbone (NaCl, 0,5 N, désaéré) [120].

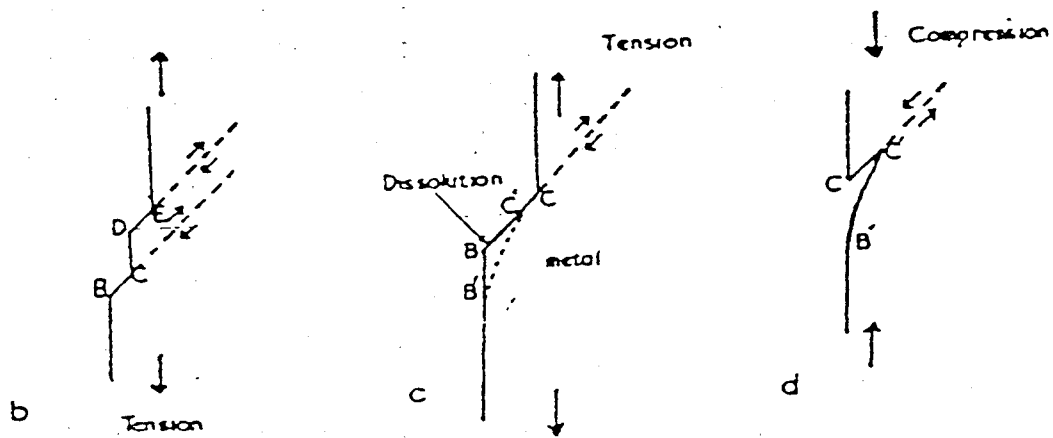


figure I-30 : Mécanisme de dissolution anodique/déformation plastique :

- a) Formation de marches de glissement.
- b) Dissolution de la marche BC.
- c) Formation d'une microfissure en compression.

## 2) - Mécanismes et modèles

Les premiers travaux consacrés à la fatigue-corrosion [116, 119] portent sur une assez grande variété d'alliages essentiellement en fatigue endurance. Certains ont même montré la disparition de la limite d'endurance en milieu corrosif. L'amorçage prématuré des fissures était expliqué par la formation de piqûres.

Par la suite, des modèles reposant sur la dissolution anodique ont été proposés. Duquette [120] mit en évidence l'existence d'un courant critique de corrosion en dessous duquel il n'y avait plus de fatigue-corrosion (*figure I-29*). Comme Uhlig [121], le modèle repose sur la dissolution des marches de glissement. Il suppose qu'au moment de l'inversion de la déformation, une quantité suffisante de métal a été dissoute de manière à créer une "microfissure" (*figure I-30*). On peut voir dans ces études la première approche du phénomène de *synergie* de la fatigue-corrosion : les sites déformés (bandes de glissement) constituent des zones anodiques vis à vis du métal avoisinant. Cela conduit à la dissolution préférentielle du métal dans cette zone qui devient alors un site d'intensification de la contrainte et donc du glissement [122].

Les modèles de dissolution anodique peuvent aussi s'appliquer aux alliages recouverts d'un film passif [123-126]. Ils reposent alors sur la compétition entre les cinétiques de dépassivation mécanique (rupture du film passif), de repassivation électrochimique et de dissolution anodique.

Outre ceux reposant sur la dissolution anodique, d'autres modèles prennent en considération l'effet de fragilisation par l'hydrogène qui existe dans les alliages *cc* et dans certains alliages *cfc* (aluminium) [127, 128].

D'une manière générale tous ces mécanismes font ressortir l'importance du courant de dissolution anodique (ou cathodique) et posent la question de savoir où se passe la dissolution et quelles sont les valeurs locales du courant.

Enfin certains auteurs proposent des mécanismes basés sur l'abaissement de l'énergie de surface du fait de l'adsorption d'espèces chimiques [126, 129-132]. Si l'action du milieu corrosif sur l'amorçage des fissures n'est pas encore clairement définie, en revanche il a été clairement montré l'action d'espèces adsorbées en fond de fissures sur la diminution de l'énergie de surface.

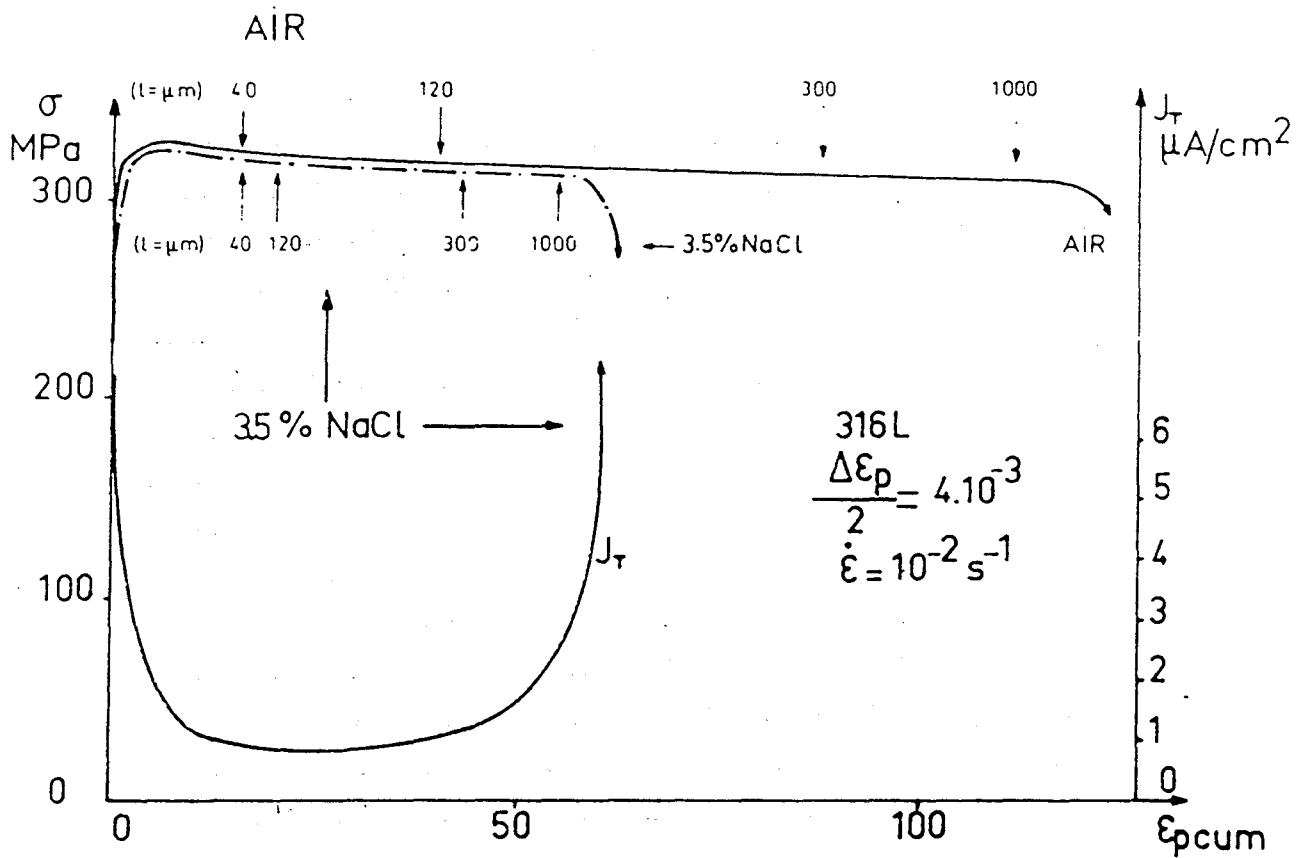


figure I-31 : Corrélation entre le courant de corrosion  $J_T$  et la taille des microfissures [133].

La diversité des types de sollicitation mécanique (traction-compression, contrainte ou déformation imposée, flexion-rotative, etc.) rend difficile la comparaison des résultats entre les différents auteurs. De plus, des couples matériau/milieu peu différents peuvent amener à des conclusions très différentes. Ainsi des résultats obtenus sur des aciers inoxydables montrent que le milieu corrosif peut intervenir soit sur l'amorçage soit sur la propagation des fissures selon le type d'alliage.

Parmi les études de fatigue-corrosion, peu se sont attachées à contrôler et mesurer les paramètres électrochimiques. Parmi celles-là, toutes ont signalé l'importance de contrôler le potentiel électrochimique de l'échantillon tout au long de l'essai (fatigue-corrosion sous maintien potentiostatique). De très belles études ont montré ainsi l'importance des paramètres mécaniques et électrochimiques sur les valeurs de courant de corrosion mais aussi la possibilité de détecter des phénomènes microstructuraux tels que la formation de lignes de glissement ou de microfissures par l'intermédiaire des transitoires de courant [133-137]. Magnin, Coudreuse et Lardon observent (*figure I-31*), entre autre, que l'accélération du processus de fissuration est lié à l'augmentation des pics de dissolution cyclique dont l'amplitude croît avec la vitesse de déformation.

De telles études sont très intéressantes pour observer les premières phases de l'endommagement d'un matériau et l'influence des paramètres expérimentaux tels que la vitesse et l'amplitude de déformation. Par contre à partir du moment où les microfissures se forment, les couplages galvaniques mis en jeux sont faussés du fait que le potentiel de l'éprouvette est imposé.

L'amélioration des techniques électrochimiques permet aujourd'hui de suivre des essais de fatigue-corrosion en enregistrant les variations fines du potentiel. Toutefois l'analyse des transitoires de potentiel est très délicate. Nous montrerons que cette technique est très sensible et permet de suivre pratiquement toute l'évolution de l'endommagement du matériau en fatigue-corrosion oligocyclique.

L'effet de l'azote sur la résistance à la fatigue-corrosion est là aussi controversé. Dans le cas d'un 316 en milieu NaCl 3% [138], la limite d'endurance est supérieure pour l'acier à l'azote par rapport à l'acier standard. La chute de la limite d'endurance entre l'air et le milieu corrosif

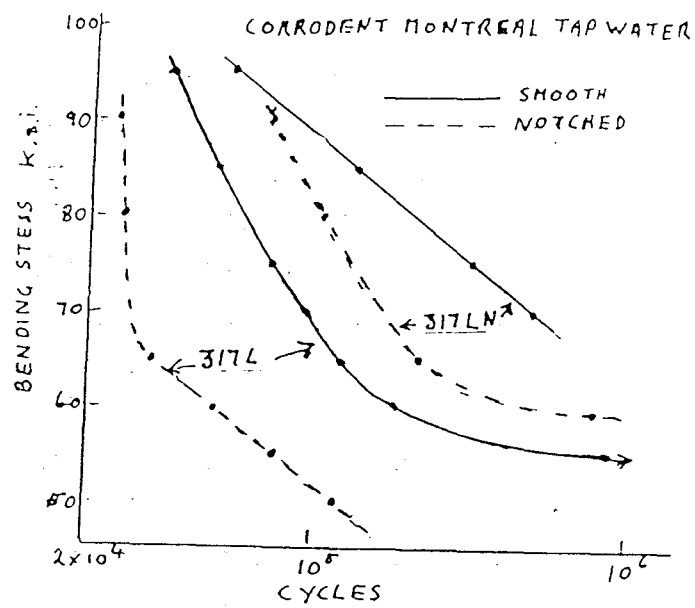


figure I-32 : Courbe d'endurance d'aciers 317L et 317LN en milieu eau potable [139].



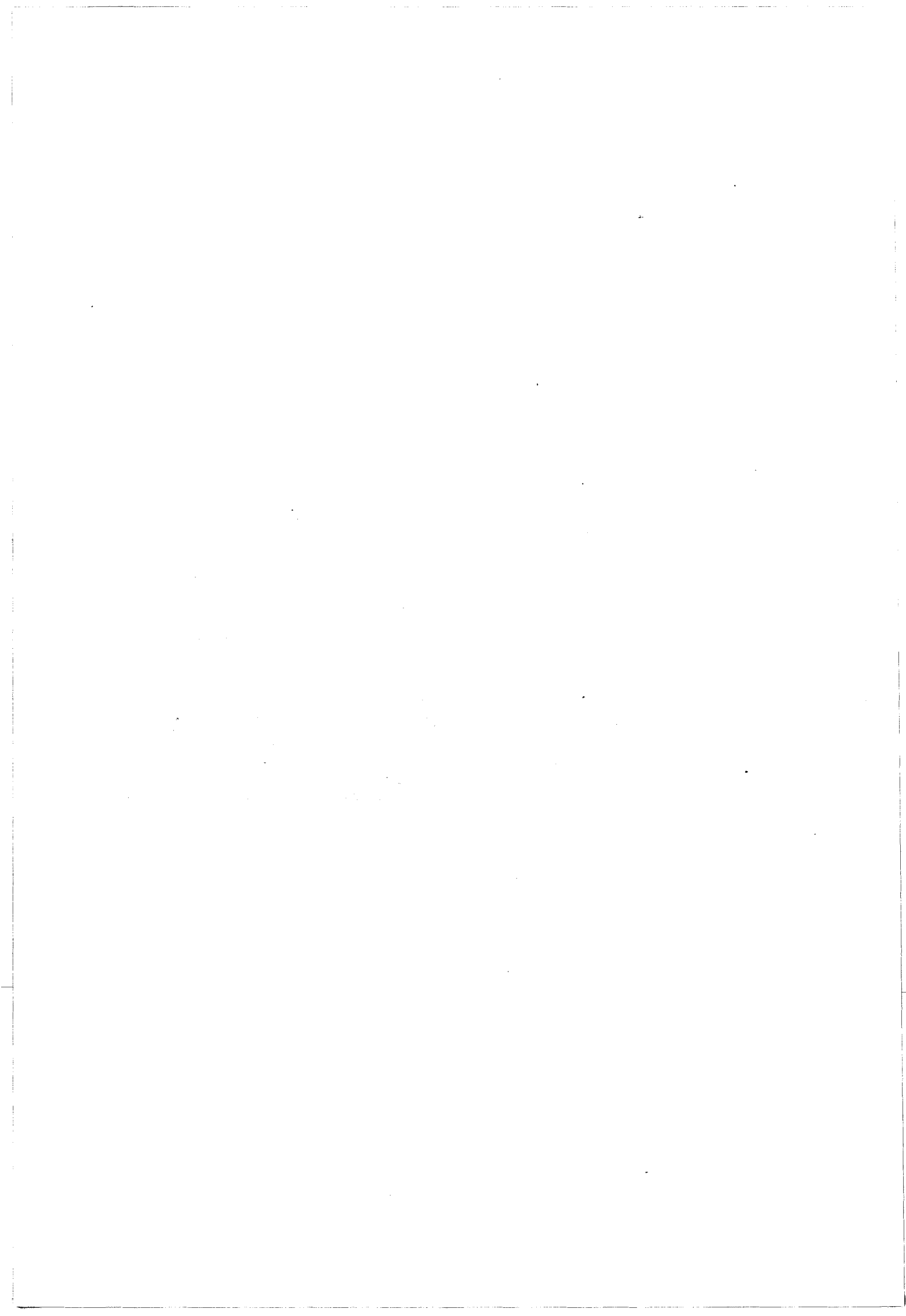
est moins importante pour l'acier à l'azote, alors qu'aucune amélioration significative n'est trouvée pour un acier 304 à haute teneur en azote. La *figure I-32* montre quant à elle une forte amélioration dans le cas d'un acier 317L [139].

## VI - Conclusion

Il est maintenant admis que l'amorçage et la propagation des fissures sont très sensibles aux effets d'environnement. L'effet du milieu corrosif apparaît généralement sur des inhomogénéités de la surface. Les extrusions et intrusions ainsi que les microfissures formées au cours des cycles de fatigue sont alors des sites privilégiés pour l'attaque du milieu corrosif.

Nous avons pu voir que l'implantation ionique modifie la plasticité des surfaces traitées et notamment l'émergence des bandes de glissement. De plus, sous certaines conditions opératoires, ce traitement peut améliorer les propriétés de piqûration du matériau.

Il est donc intéressant d'étudier l'influence de ce traitement de surface sur l'évolution de l'endommagement de surface via les densités de microfissures en étroite relation avec la microstructure. De plus, une modification du comportement des microfissures permettra de mieux appréhender les mécanismes de fatigue-corrosion.



*CHAPITRE II*

*CARACTERISATION  
PHYSICO-CHIMIQUE  
DU 316L IMPLANTE*



# Chapitre II

## Caractérisation physico-chimique du 316L implanté

Tout, dans le sujet qui nous intéresse, se rapporte à des considérations de *surface* : la fatigue oligocyclique avec l'étude des microfissures et leur propagation de surface, la corrosion et l'implantation ionique. Il est donc important de caractériser cette surface le plus précisément possible. Pour cela nous avons utilisé un certain nombre de techniques classiques mais aussi développé des analyses à partir de techniques récentes (*Microdureté de matériau revêtu, Diffraction des Rayons X sous Incidence Rasante*).

Nous nous sommes donc attachés à définir la surface du matériau implanté d'un point de vue *microstructural* (SDL, diffraction des rayons X, Mössbauer), d'un point de vue *mécanique* (microdureté Knoop) et d'un point de vue *électrochimique* (courbes potentio-cinétiques)

Nous présenterons dans un premier temps les caractéristiques classiques du matériau, les spécificités techniques de l'implantation ionique et les différentes techniques d'analyse, pour ensuite les appliquer à l'étude du 316L implanté. Nous avons cherché à comprendre l'effet de deux paramètres de l'implantation qui sont la dose d'azote implanté et le flux d'ions (courant d'implantation) afin d'essayer d'optimiser le traitement vis à vis de son application en fatigue-corrosion.



## I - Présentation du matériau et de l'implantation ionique.

### 1) - Le matériau

L'alliage 316L (Z2CND18-12) est un acier inoxydable austénitique, élaboré par C3F à Firminy et fourni par l'IRSID (centre de recherche d'Unieux). Le 316L utilisé, dont la composition chimique en poids est indiquée dans le *tableau II-1*, provient d'une billette dans laquelle seule la périphérie a été utilisée, afin d'avoir une bonne homogénéité de composition et de structure, d'un échantillon à l'autre.

C	Mn	Si	S	Ni	Cr	Mo	N	Fe
0,023	1,876	0,386	0,002	12,03	17,59	2,30	0,072	34,47

*Tableau II-1*

Les ébauches prélevées dans le sens long sont hypereutectées à 1050°C. L'analyse métallographique révèle des grains isotropes de diamètre moyen  $d_0 = 50 \mu\text{m}$ . Les échantillons sont polis mécaniquement jusqu'à  $1 \mu\text{m}$ .

Les caractéristiques mécaniques conventionnelles sont indiquées dans les *tableaux II-2* et *II-3*.

Température	$R_p 0,1 \%$	$R_p 0,2 \%$	$R_p 1 \%$	$R_m$
20 °C	222 MPa	230 MPa	246 MPa	556 MPa

*Tableau II-2*

A	Z	$Z_u$	$E_{théo}$	$K_{cu}$
64 %	83 %	487 MPa	195 600 MPa	275 MPa

*Tableau II-3*

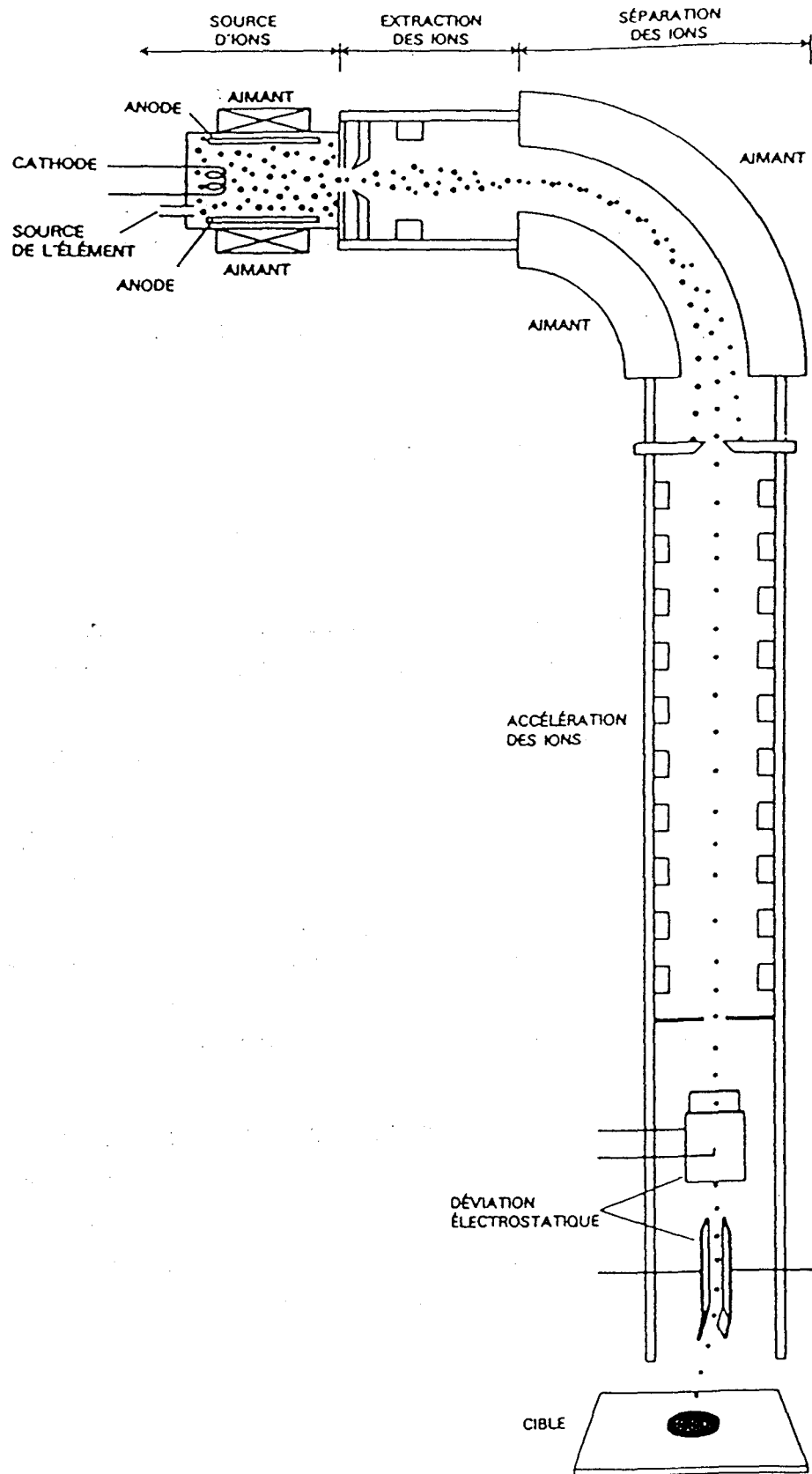


figure II-1 : Schéma de principe d'un implanteur multi-ions.



## 2) - L'implantation ionique

L'implantation ionique a été effectuée par Nitruvid (Fraisses) sur un appareil Spire. Cette installation (*figure II-1*), équipée d'un séparateur magnétique, permet de choisir le type d'ion que l'on veut implanter.

Les paramètres d'implantation invariants durant toute cette étude sont les suivants :

le type d'ion :	$N_2^+$
l'énergie d'implantation	80 keV
la température	$< 70^\circ C$
le vide	$2 \cdot 10^{-6}$ torr

Les éprouvettes sont, bien entendu, implantées une fois polies, et testées dès que possible, afin d'éviter tout phénomène de vieillissement.

Les éprouvettes et échantillons sont positionnés sur un plateau tournant faisant un angle de  $45^\circ$  par rapport au faisceau d'ions. L'angle du plateau a été choisi de manière à obtenir le même type d'implantation (dose, flux) pour des échantillons positionnés horizontalement et verticalement. Le plateau refroidi permet une bonne évacuation de la chaleur. La température ne dépasse pas  $70^\circ C$  dans les échantillons. L'espacement entre les éprouvettes (verticales) est calculé de façon à ne pas avoir d'ombre portée sur les éprouvettes avoisinantes.

Le problème principal que nous avons rencontré, est celui de la reproductibilité des implantations. Il semble que cela soit étroitement lié à la qualité du vide résiduel. En effet, une quantité très faible d'éléments tels que le soufre ou le carbone, dans le vide résiduel, suffit à polluer de manière non négligeable la surface des échantillons traités.

## II - Les techniques de caractérisation

De nombreuses études tentent d'identifier les phases générées à partir de l'implantation d'azote [140-143]. L'analyse élémentaire des échantillons et la détermination de l'état chimique de l'azote peuvent être obtenues par différentes techniques spectroscopiques. L'analyse de la zone implantée (250 à 300 nm) amène généralement à détruire progressivement la surface par pulvérisation. Pourtant, certaines techniques permettent une analyse non destructive. Ainsi, la Diffraction des Rayons X sous Incidences Rasantes, nous permettra d'identifier le type de phase rencontrée dans la zone implantée.

L'analyse par spectrométrie Mössbauer ne sera pas développée dans ce chapitre. Le lecteur pourra, s'il le désire, consulter les résultats et analyses obtenus sur les échantillons implantés à travers deux articles [144, 145]. Nous retiendrons de cette technique le fait qu'aucune phase magnétique n'est présente à la surface des échantillons implantés. Cela élimine un bon nombre de nitrures de fer et surtout la martensite souvent observée sur le 304 implanté à l'azote.

### 1) - Spectrométrie à décharge lumineuse (SDL) (GDOS : Glow Discharge Optical Spectroscopy)

Parmi les méthodes d'analyse disponibles, peu sont réellement adaptées au contrôle industriel, car difficiles à mettre en œuvre. Une solution intéressante est apportée par la spectroscopie d'émission optique utilisant une source à décharge lumineuse.

C'est à partir de 1960 que différents auteurs ont commencé à présenter les possibilités d'analyse liées à la décharge lumineuse. Les premières applications industrielles sont bien plus tardives [146] (1968), et leur réel développement, en tant que techniques d'analyse de surface, revient à R. Berneron [147] de l'IRSID en 1971.

La SDL met en œuvre des phénomènes lumineux liés au passage d'un courant électrique dans un gaz à basse pression. Le matériau à analyser est

utilisé comme cathode d'un tube à décharge de géométrie particulière et de faible volume. Lors de la pulvérisation cathodique des atomes, des électrons et des ions arrachés à l'échantillon pénètrent dans le plasma et subissent une excitation par chocs électroniques et collisions de seconde espèce. Le plasma obtenu est plus dense : sa composition ainsi que son émission spectrale sont à chaque instant représentatives de la couche pulvérisée. L'érosion étant généralement homogène et progressive, il est possible d'enregistrer les variations des intensités du spectre en fonction du temps d'érosion. La vitesse d'érosion reste constante sur des temps très longs dans le cas d'un matériau homogène, ce qui permet, dans certains cas, de relier le temps d'érosion à la profondeur analysée.

Tous les éléments sont théoriquement analysables par cette méthode, avec des sensibilités variables. Les limites de détection sont souvent très basses et comparables à celles du SIMS. Le signal électrique prélevé à la sortie des photomultiplicateurs peut être amplifié puis visualisé. On obtient alors, sur le même graphique, l'intensité lumineuse pour les éléments choisis en fonction du temps d'érosion.

Compte tenu de sa facilité de mise en œuvre et de sa sensibilité, les performances de la spectrométrie à décharge lumineuse sont remarquables pour des couches d'épaisseurs comprises entre 20 nm et 200  $\mu\text{m}$ . Son application est donc toute indiquée dans le cas d'études de surfaces implantées.

Toutefois, la SDL ne permet pas de connaître la structure des couches analysées, et pour cela il est nécessaire d'utiliser des méthodes complémentaires. Dans notre cas, nous avons utilisé la spectrométrie Mössbauer et la Diffraction des Rayons X à Incidences Rasantes.

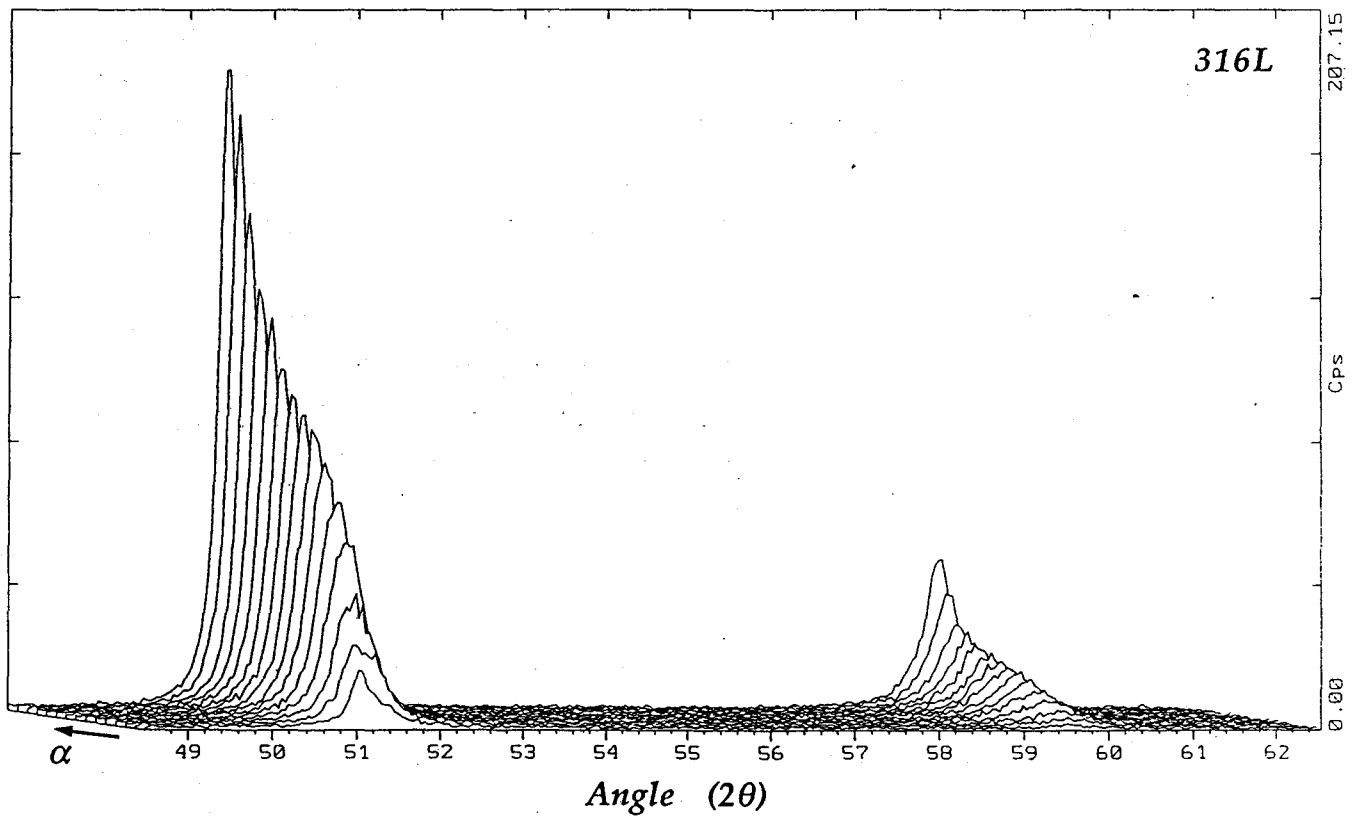
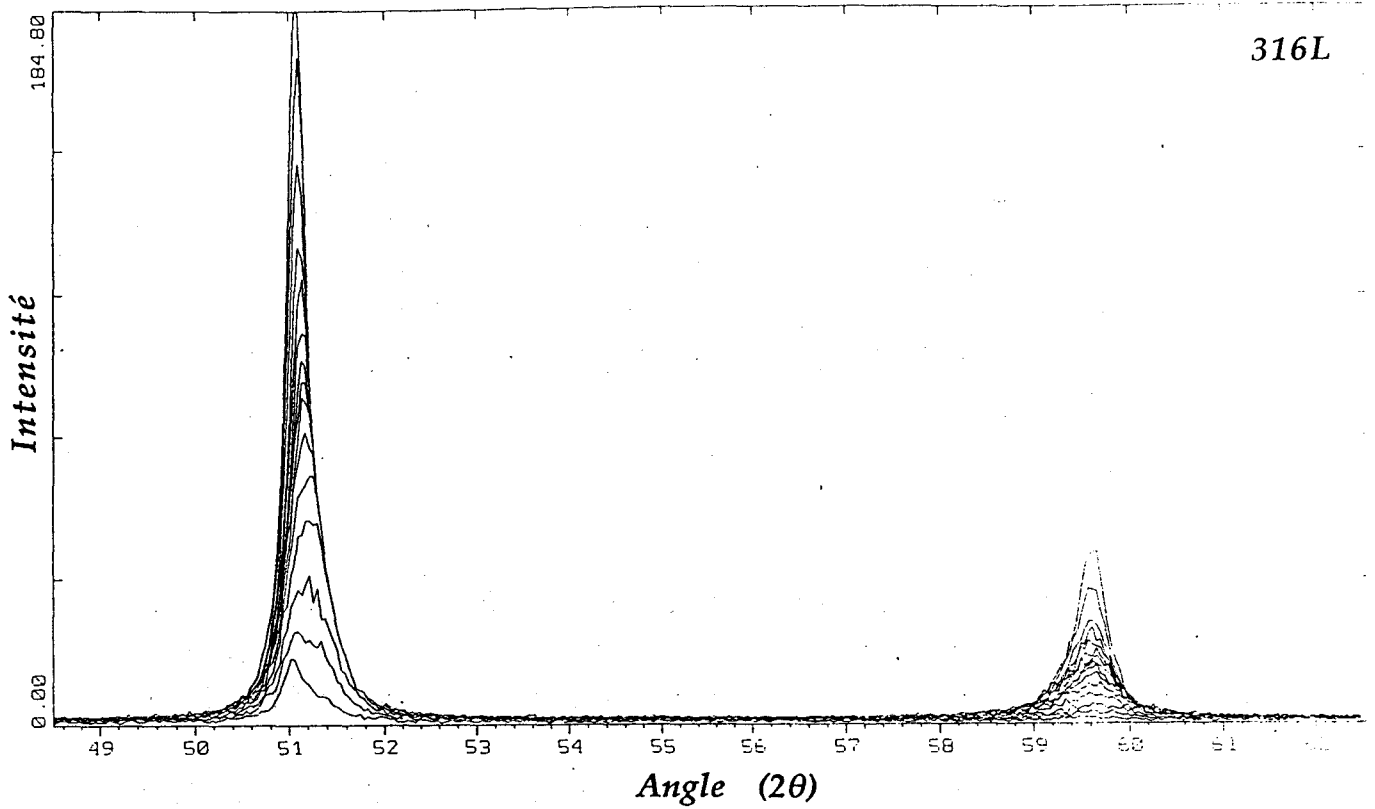


figure II-2 : Spectre de diffraction des rayons X sous incidences rasantes croissantes : a) spectres décalés ; b) spectres superposés.

## 2) - Diffraction des Rayons X sous Incidences Rasantes (GIXD : Grazing Incidence X-ray Diffraction)

La diffraction des rayons-X sous incidences rasantes est une technique récente, développée pour permettre une caractérisation non destructive des structures dans un faible volume à la surface des matériaux.

Elle se distingue de la diffraction "*classique*" par la valeur très faible de l'angle entre le faisceau X et l'échantillon étudié. Cette technique a été jusqu'à présent essentiellement développée par Arnaud et Brunel dans le domaine des matériaux métalliques [23, 148, 149].

Du fait que la valeur de l'indice de réfraction des solides dans le domaine de fréquences des rayons X est inférieure à 1, il se crée une réflexion spéculaire (quasi-totale) à la surface, pour des angles d'incidence de quelques dixième de degrés [150].

A de tels angles, l'onde X pénètre à une très faible profondeur (quelques nanomètres, dépendant du matériau et de la longueur d'onde X utilisée), et plus de 98 % du faisceau est réfléchi par les couches superficielles [151]. En plaçant l'angle d'incidence à la valeur critique de réflexion  $\alpha_c$ , et en l'augmentant pas à pas, on peut explorer des couches de profondeur croissante et analyser leur composition chimique et leur structure cristallographique à l'aide d'expériences de fluorescence ou de diffraction.

Une telle technique a été utilisée pour étudier la croissance de films épitaxiés sur monocristal, avec un enregistrement tridimensionnel de la distribution spatiale des raies réfléchies par l'interface, et diffractées par le film [152]. De plus, cette technique permet, par l'augmentation successive de l'angle d'incidence, de réaliser une cartographie en profondeur des différentes phases présentes dans l'échantillon [153].

Du fait de la faible valeur de l'angle d'incidence du faisceau incident, il se produit un phénomène de réfraction qui est responsable d'un écart entre les valeurs des angles de diffraction observés et théoriques. Dans le cas d'une analyse de phase cela ne pose, en pratique, pas de problème car les écarts ne sont jamais très importants. Aucune étude ne porte d'ailleurs beaucoup d'attention à ce phénomène. Nous avons toutefois développé les calculs théoriques qui nous permettent d'obtenir la profondeur diffractée en fonction de l'angle d'incidence tenant compte des effets de réfraction.

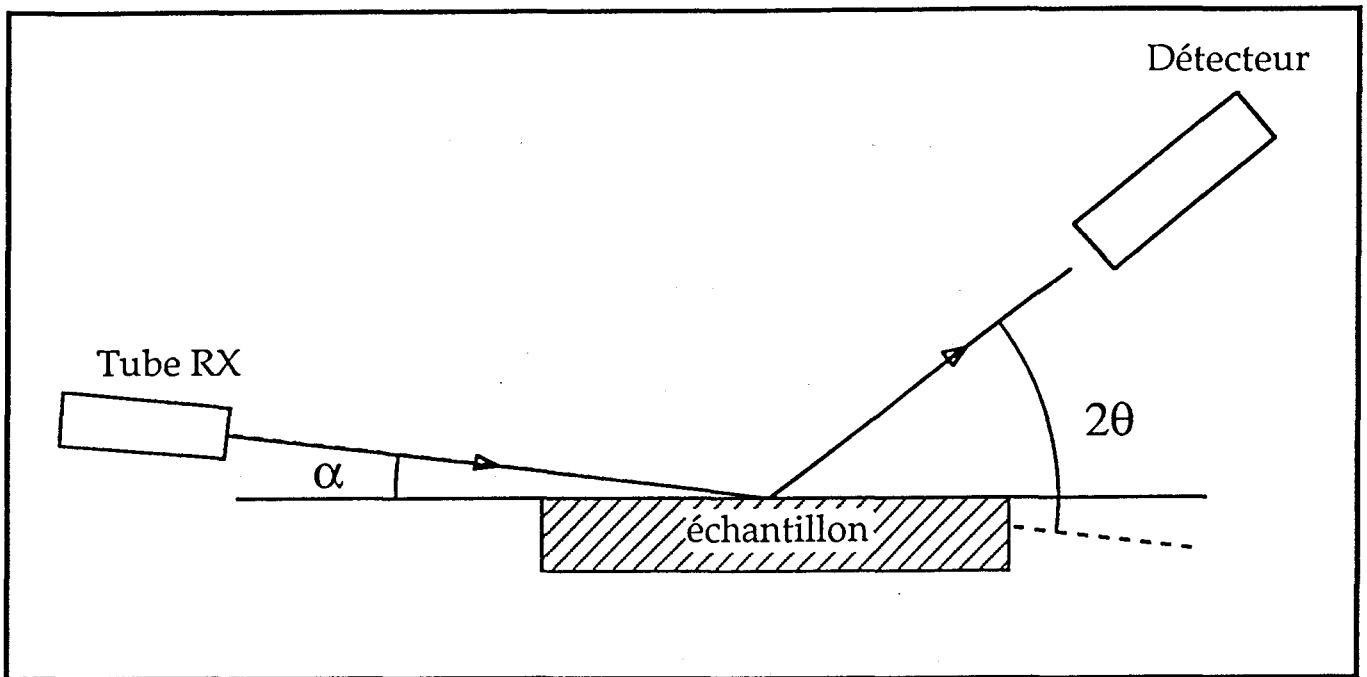


figure II-3 : Principe du montage de diffraction sous incidences rasantes.

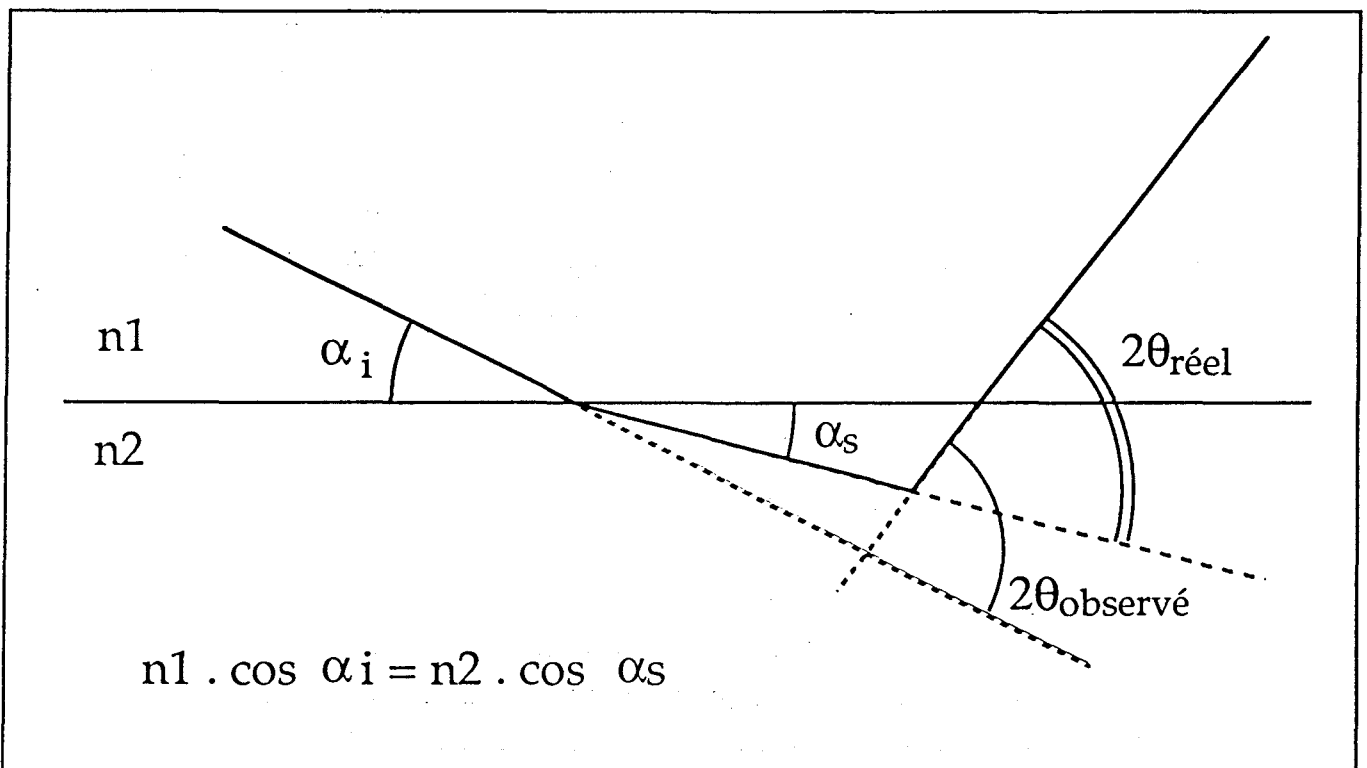


figure II-4 : Illustration de l'effet de réfraction à faibles incidences.

Dans notre étude, nous nous sommes intéressés particulièrement aux effets de réfraction qui vont nous permettre d'avoir des informations sur la distribution de l'azote, ainsi que des défauts dans la zone implantée.

#### a) - Montage et caractéristiques

La *figure II-3* schématise le montage utilisé. Le générateur de rayon X est fixe, faisant un angle  $\alpha$  avec la surface de l'échantillon. Le détecteur est mobile et balaie la plage d'angle désirée. La longueur d'onde utilisée est la raie  $K\alpha$  du Cobalt (0,17893 nm).

#### b) - Ajustement et calibration

L'ajustement de l'angle d'incidence  $\alpha$ , à une valeur proche de l'angle critique de réflexion spéculaire  $\alpha_c$ , dépend du positionnement précis de l'échantillon dans le plan de référence. Pour cela, l'échantillon est positionné de manière à obtenir, pour  $\alpha = 0$ , une intensité au niveau du détecteur égale à la moitié de l'intensité du faisceau initial.

De plus, l'objet de ce travail étant de se situer à proximité de l'angle critique et au dessus, il est nécessaire de définir expérimentalement de manière précise la valeur de l'angle critique. La bonne concordance de la valeur expérimentale et théorique est une preuve de la bonne qualité du positionnement.

#### c) - Angle critique de réflexion totale

##### - Détermination théorique

Depuis les premiers travaux de Compton, on sait que l'indice de réfraction d'un solide pour les longueurs d'onde voisines de l'Angstroem est inférieur à 1. Il existe alors un angle limite d'incidence  $\alpha_c$ , au-dessous duquel la totalité de l'onde incidente est réfléchiée. La loi de Descartes :

$$\cos \alpha_i = n \cos \alpha_r$$

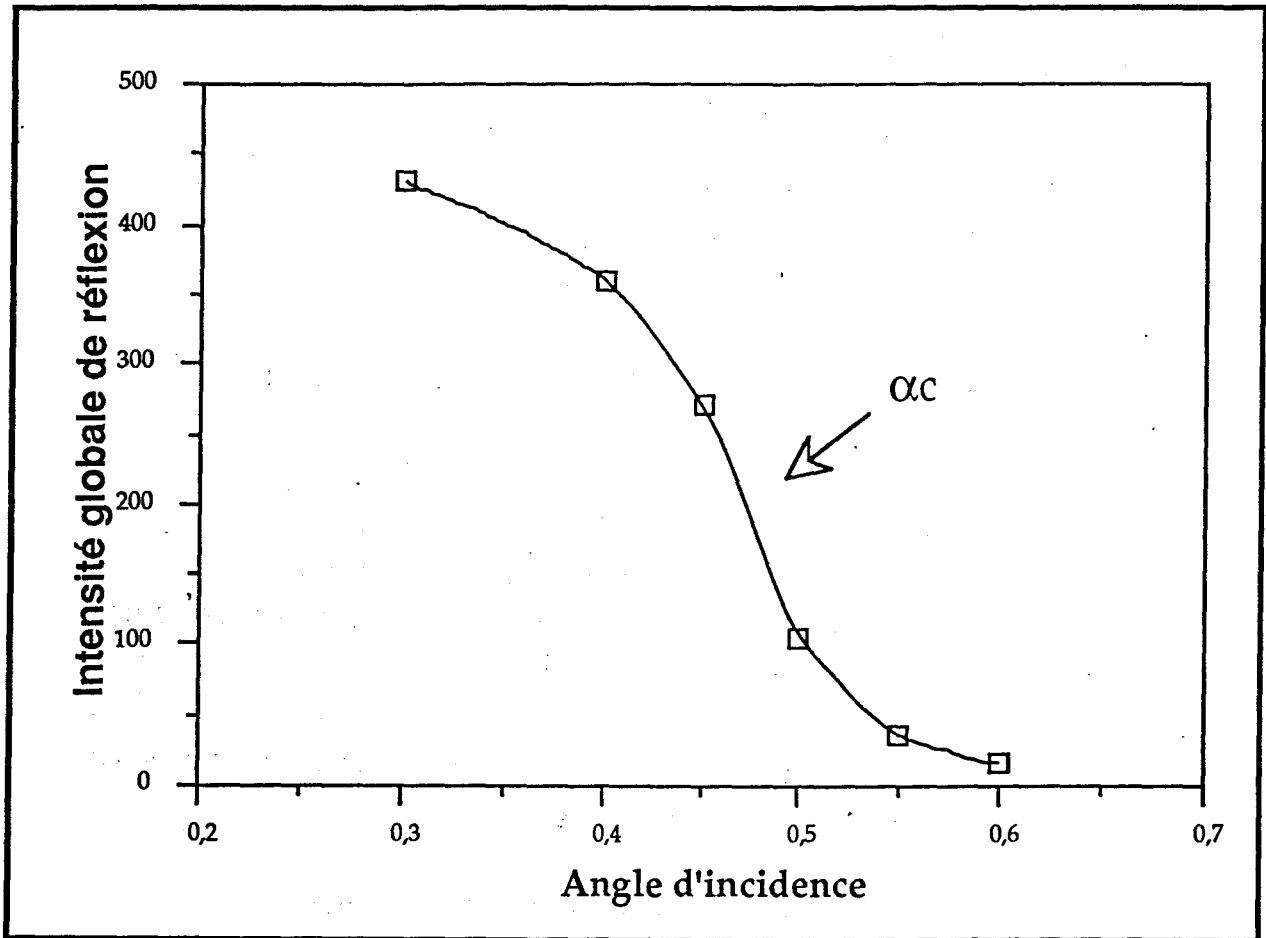


figure II-5 : Détermination expérimentale de l'angle critique de réflexion spéculaire.



qui définit la déviation du faisceau (*figure II-4*) à l'interface entre deux milieux, permet d'obtenir la valeur de l'angle critique. Celui-ci est défini lorsque l'équation n'a plus de solutions réelles :

$$\cos \alpha_c = n$$

L'indice de réfraction dans le cas des rayons X est très peu différent de 1 et on peut donc effectuer un développement limité. On a alors :

$$\alpha_c = \sqrt{-2n'}$$

où  $n'$  est la partie réelle de l'indice de réfraction  $n$  (avec  $n = 1 + n' + in''$ ).

#### - Détermination expérimentale

Pour déterminer la valeur expérimentale de l'angle critique, le faisceau est positionné à différentes valeurs d'angle  $\alpha$  autour de la valeur supposée, et le détecteur enregistre le faisceau réfléchi sur quelques degrés autour de  $\alpha$ . Il faut ensuite représenter l'intensité globale du pic obtenu en fonction de  $\alpha$  (*figure II-5*).  $\alpha_c$  est alors déterminé en prenant le point d'inflexion de la courbe. Il faut remarquer que la valeur ainsi obtenue est en parfaite concordance avec le calcul théorique.

#### d) - Profondeur de diffraction en incidence rasante

Le faisceau X peut être considéré comme une onde plane électromagnétique non polarisée, d'incidence  $\alpha$  sur la surface d'un matériau d'indice de réfraction  $n$ .

$$E(x,z) = A(\alpha) \cdot \exp i \left\langle \left( \omega t - \frac{2\pi}{\lambda} \right) \cdot n \left[ x \cos \alpha_r + z \sin \alpha_r \right] \right\rangle$$

Lorsque l'incidence est très faible, la polarisation n'intervient pas, ce qui simplifie considérablement les équations de continuité. L'onde transmise est décomposée en deux parties : une racine réelle  $R(\alpha)$ , et une racine imaginaire  $J(\alpha)$ , avec la relation :

$$\sin \alpha_r = \frac{1}{n} (R(\alpha) - i J(\alpha))$$

et

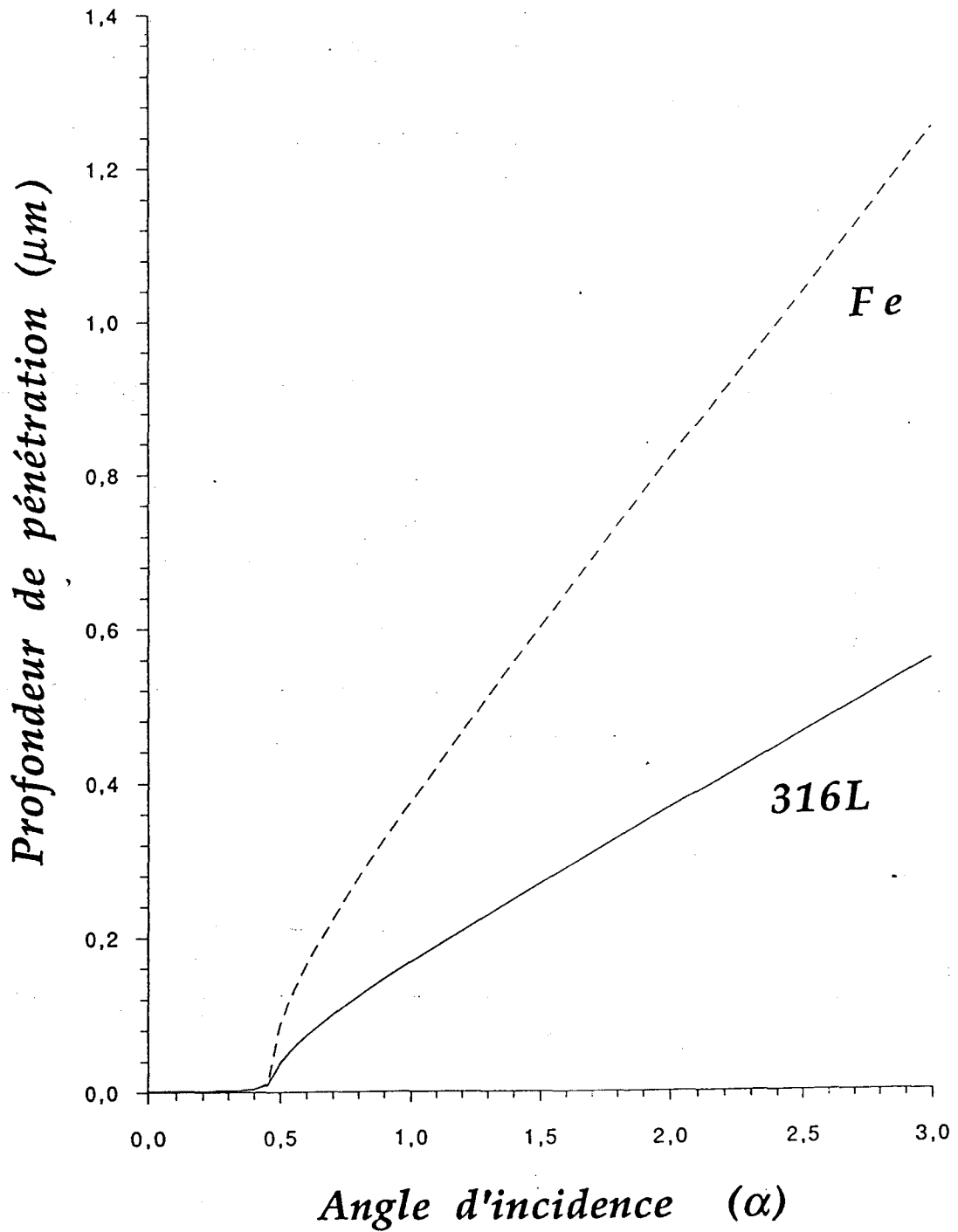


figure II-6 : Evolutions de la profondeur de diffraction en fonction de l'angle d'incidence rasant pour a) le fer ; b) le 316L.

$$E(x,z) = A(\alpha) \cdot \exp\left(-\frac{2\pi}{\lambda} J(\alpha) z\right) \cdot \exp\left(i \omega t - i \frac{2\pi}{\lambda} \cos\alpha \cdot x - i \frac{2\pi}{\lambda} R(\alpha) \cdot z\right)$$

Il faut considérer deux domaines, suivant que l'angle d'incidence est inférieur ou supérieur à  $\alpha_c$ .

Pour  $\alpha < \alpha_c$ , il apparaît une onde réfléchie dont l'intensité est égale à celle de l'onde incidente. La partie imaginaire de l'onde transmise  $J(\alpha)$  augmente, tandis que sa partie réelle diminue très rapidement. L'onde est alors évanescence et sa propagation se fait presque parallèlement à la surface.

Pour  $\alpha \gg \alpha_c$ ,  $J(\alpha)$  devient très faible et l'onde transmise se propage dans la direction de l'onde incidente. Le terme d'atténuation peut être remplacé par :

$$\exp\left(-\frac{z}{2 \cdot \tau(\alpha)}\right)$$

où  $\tau(\alpha)$  est la profondeur d'atténuation, qui s'exprime par :

$$\tau(\alpha) = \frac{\lambda}{4\pi \cdot J(\alpha)}$$

Les paramètres  $n'$  et  $n''$  sont liés à la densité électronique du matériau  $NZ$  et au coefficient d'absorption linéaire  $\mu$  :

$$n' = -\frac{e^2}{mc^2} \cdot \frac{\lambda^2}{2\pi} \cdot NZ$$

$$n'' = \frac{\lambda}{4\pi} \mu \quad \text{et} \quad NZ = N \cdot \frac{Z}{A} \cdot \rho$$

#### A propos du 316L sous un faisceau X K $\alpha$ Co

Le faisceau X :

$$\lambda = 0,17893 \text{ nm}$$

Le 316L :

$$Z = 26,2$$

$$A = 56,3$$

$$\rho = 7,9$$

$$\mu/\rho = 117,4$$

Valeurs calculées

$$n' = -3,186 \cdot 10^{-5}$$

$$n'' = 1,32 \cdot 10^{-6}$$

$$\alpha = 0,457^\circ$$

$\alpha$	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	1	1,5	3
$\tau(\alpha)$ (nm)	2	2,4	3,7	38	73	99	123	167	268	556

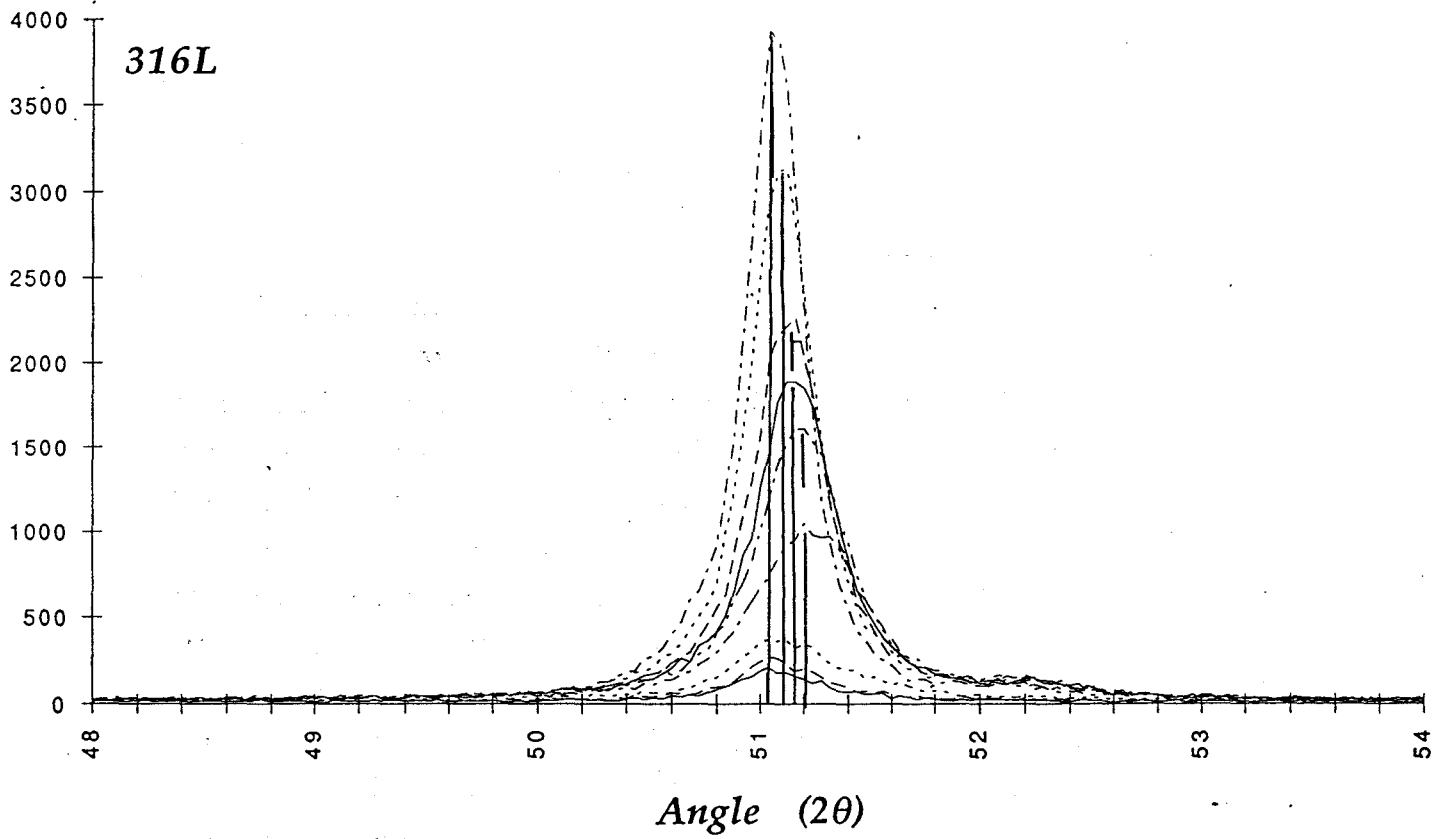


figure II-7 : Effet de réfraction sur la raie (111) austénitique du 316L.

La *figure II-6* présente l'évolution de la profondeur de pénétration du faisceau en fonction de son angle d'incidence. On peut voir la très nette chute de la pénétration à l'approche de l'angle critique. En dessous de l'angle critique, la profondeur de pénétration n'évolue pratiquement plus, il est donc inutile de se situer en dessous de cette valeur.

#### e) - Effet de réfraction

La *figure II-7* présente les spectres de diffraction en  $2\theta$  du pic (111) de l'austénite pour différentes valeurs de l'angle d'incidence.

On peut remarquer que :

- L'intensité du pic (111) de l'austénite décroît régulièrement avec la diminution de l'angle d'incidence  $\alpha$ .

- La variation de la position de l'angle de diffraction est très nettement visible. Lorsque  $\alpha$  diminue, le pic se décale vers les fortes valeurs en  $2\theta$ , pour revenir rapidement à sa position d'origine lorsque  $\alpha$  devient inférieur à  $\alpha_c$ . Globalement, ce phénomène est en accord avec la théorie. Pourtant, il existe un léger écart avec les valeurs calculées. L'écart entre les deux courbes peut être annulé en faisant intervenir, d'une part un coefficient de correction sur la position de l'échantillon, et d'autre part en considérant que la densité du matériau n'est pas constante dans la région proche de la surface de l'échantillon. Névoit [154] utilise d'ailleurs cette technique pour étudier des verres silicatés dont la densité de surface peut, suivant leur composition, augmenter ou diminuer à la suite du polissage. En effet, nous l'avons vu, l'indice de réfraction est directement lié à la densité électronique du matériau, c'est à dire à sa densité, le rapport  $Z/A$  étant en effet peu sensible aux variations de composition.

$$n' = - \frac{e^2}{mc^2} \cdot \frac{\lambda^2}{2\pi} \cdot N \cdot \frac{Z}{A} \cdot \rho$$

L'analyse de l'effet de réfraction permet d'apprécier le pouvoir réfléchissant d'une surface et donc de savoir si effectivement on se trouve en conditions de diffraction sous incidences rasantes.

Cette technique d'analyse est, nous allons le voir, particulièrement bien adaptée à l'étude de la microstructure de surfaces planes.

### 3) - Microdureté des matériaux revêtus

#### a) - Introduction

L'essai de dureté constitue, sans doute, la plus ancienne des pratiques expérimentales de caractérisation mécanique des matériaux. Pourtant, il reste un sujet d'actualité tant son interprétation est rendue difficile par les multiples paramètres qu'il met en jeu.

On définit généralement la dureté d'un corps comme étant la résistance mécanique qu'il oppose à la pénétration d'un autre corps plus dur (*l'indenteur*). Cette définition illustre bien la nature vague de la notion de dureté.

Les propriétés mécaniques liées aux valeurs de dureté dépendent, bien sûr, de la géométrie de l'indenteur, mais aussi d'une dualité entre la nature du matériau et le mode opératoire.

Ainsi, l'utilisation d'un indenteur pointu dans les aciers, fournit essentiellement des informations sur la plasticité du matériau, alors qu'un indenteur plat donne plutôt des caractéristiques d'élasticité. De même, en fonction de la vitesse de pénétration de l'indenteur, les informations portent sur l'élasticité, la plasticité ou le fluage du matériau. Dans le cas des matériaux fragiles, du fait du réseau de fissures qui se forme sous charge, la valeur de dureté se rapproche d'une mesure de ténacité.

Il est possible de voir, à travers ces quelques exemples, le potentiel d'informations qui peut être obtenu à partir des essais de dureté. De plus, leur facilité de mise en œuvre et leur caractère quasi-non-destructif leur ouvrent un champ d'applications très vaste. En contre-partie, l'interprétation est très délicate. Les premiers travaux scientifiques datent du début du siècle avec Brinell, mais l'essai de dureté reste aujourd'hui un domaine très ouvert. Parmi les problèmes peu traités, celui des matériaux revêtus occupe une place prépondérante du fait du développement important de leurs applications dans l'industrie.

Il faut définir trois domaines de dureté en fonction des charges utilisées :

la *macrodureté*, pour des charges supérieures à 10 N (essais Brinell, Rockwell).

la *microdureté*, pour des charges comprises entre 0,1 et 10 N (essais Vickers, Knoop). Ce domaine de dureté est de loin le plus utilisé pour caractériser les matériaux revêtus. Dans ce domaine il existe un effet de taille d'empreinte qui se traduit généralement par une augmentation de la valeur de dureté lorsque la taille de l'empreinte diminue. Nous reviendrons sur ce phénomène par la suite.

la *nanodureté*, pour des charges de l'ordre de 10  $\mu\text{N}$  à 5 mN (essais Berkovich). Cette nouvelle technique très sophistiquée, est encore difficilement exploitable.

La définition retenue aujourd'hui de la valeur de dureté d'un matériau est la suivante :

$$\text{Dureté} = \frac{\text{Force appliquée}}{\text{Surface projetée de l'empreinte}}$$

Dans le cas des essais Knoop, le diamant fait une empreinte en forme de losange dont les angle aux sommets font respectivement 172,5 ° et 130° pour la grande et petite diagonale. La surface projetée de l'empreinte est donc égale à :

$$S = \frac{1}{2} \cdot \frac{\text{tang } \beta}{\text{tang } \alpha} \cdot D^2$$

et donc :

$$H_K = 1422,8 \cdot \frac{P}{D^2}$$

$D$  étant la grande diagonale de l'empreinte en  $\mu\text{m}$  et  $P$  la charge appliquée en kgf.

A l'expression de la dureté en  $D$  il est toutefois préférable dans le cas des matériaux revêtus de choisir l'expression en  $h$  (profondeur de l'empreinte). Dans le cas de la microdureté Knoop, le rapport  $D/h$  est de l'ordre de 30, ce qui rend ce type d'indenteur très intéressant dans l'étude des matériaux revêtus

La mesure de dureté sur matériaux revêtus se fait essentiellement suivant la normale à la surface. Cette façon de procéder pose le risque de voir la valeur de dureté obtenue affectée par la présence du substrat. Jusqu'à présent, l'utilisation de la *régle empirique du dixième* (profondeur de l'empreinte 10 fois plus faible que l'épaisseur du film) permettait d'avoir, dans certains cas, une bonne approximation de la dureté du film, mais, les films étant de plus en plus minces, il devient difficile de respecter cette règle. Pour cela, un certain nombre de travaux sur les matériaux revêtus tentent de décomposer les valeurs de dureté globale, en contributions de dureté du film et du substrat. Ces modèles sont appelés *modèles composites*.

### b) - Effet de la taille d'empreinte

S'il est bien établi qu'à l'échelle macroscopique la pression d'indentation ne varie pas avec la charge appliquée, c'est à dire que la dureté ne varie pas avec la charge appliquée, on sait que ce n'est pratiquement jamais vrai lorsque la taille de l'empreinte devient faible. Il s'agit d'un problème encore mal compris, et le développement des essais de dureté sous faibles charges a renforcé l'étude de ce phénomène.

Dans certains cas, on observe une diminution de la dureté avec la taille d'empreinte. Cet effet est attribué à l'influence des vibrations ou à l'adoucissement du matériau en surface. Dans le cas beaucoup plus courant où la dureté augmente avec la diminution de la taille d'empreinte, les variations des propriétés mécaniques en surface sont mises en cause (écrouissage dû au polissage, ségrégation chimique, formation de film d'oxyde). Il faut noter que ces phénomènes reviennent à considérer un matériau revêtu. Finalement, quelques auteurs ont suggéré un retour élastique du diamètre de l'empreinte, non proportionnel à sa taille, ou bien que l'erreur expérimentale de lecture introduisait une erreur systématique et, donc, proportionnellement plus grande pour les petites empreintes.

Devant la difficulté d'apporter une signification physique à ce phénomène, des tentatives de représentation empirique ont été faites. L'une est basée sur une loi des puissances ou *loi de Meyer*, l'autre propose de représenter l'évolution de la dureté en fonction de l'inverse du diamètre d'empreinte. Plusieurs variantes autour de ces approches ont été bien entendu proposées.



### - Indice de Meyer ou indice d'effet de taille

Lorsque la dureté varie avec la taille de l'empreinte, la relation :

$$P_i = a d_i^2$$

ne peut plus directement être appliquée. Une modification introduite dans la relation de Meyer permet de relier tout de même la charge à la taille de l'empreinte par la relation :

$$P_i = a' d_i^{n-2}$$

En introduisant l'expression dans la définition de la dureté, il vient :

$$H_i = q d_i^{n-2}$$

dans laquelle  $n$  désigne l'indice de Meyer, ou l'indice d'effet de taille d'empreinte (ISE).

Si  $n > 2$ , la dureté diminue lorsque la charge d'essai diminue ;

Si  $n < 2$ , la dureté croît lorsque la charge diminue ;

Si  $n = 2$ , la dureté est indépendante de la charge appliquée.

En pratique,  $n$  est obtenu en représentant en échelle bilogarithmique la charge en fonction de la taille d'empreinte :

$$\text{Log } P_i = n \text{ Log } d_i + \text{Log } a'$$

La relation de Meyer exprime mathématiquement la variation de la charge en fonction de la taille d'empreinte et caractérise un matériau par un indice  $n$ . Mais elle ne permet pas de résoudre le problème qui consiste à associer au couple  $P_i, d_i$  mesuré, le couple  $P_i, d_i$  nécessaire pour calculer la dureté intrinsèque  $H_0$  du matériau.

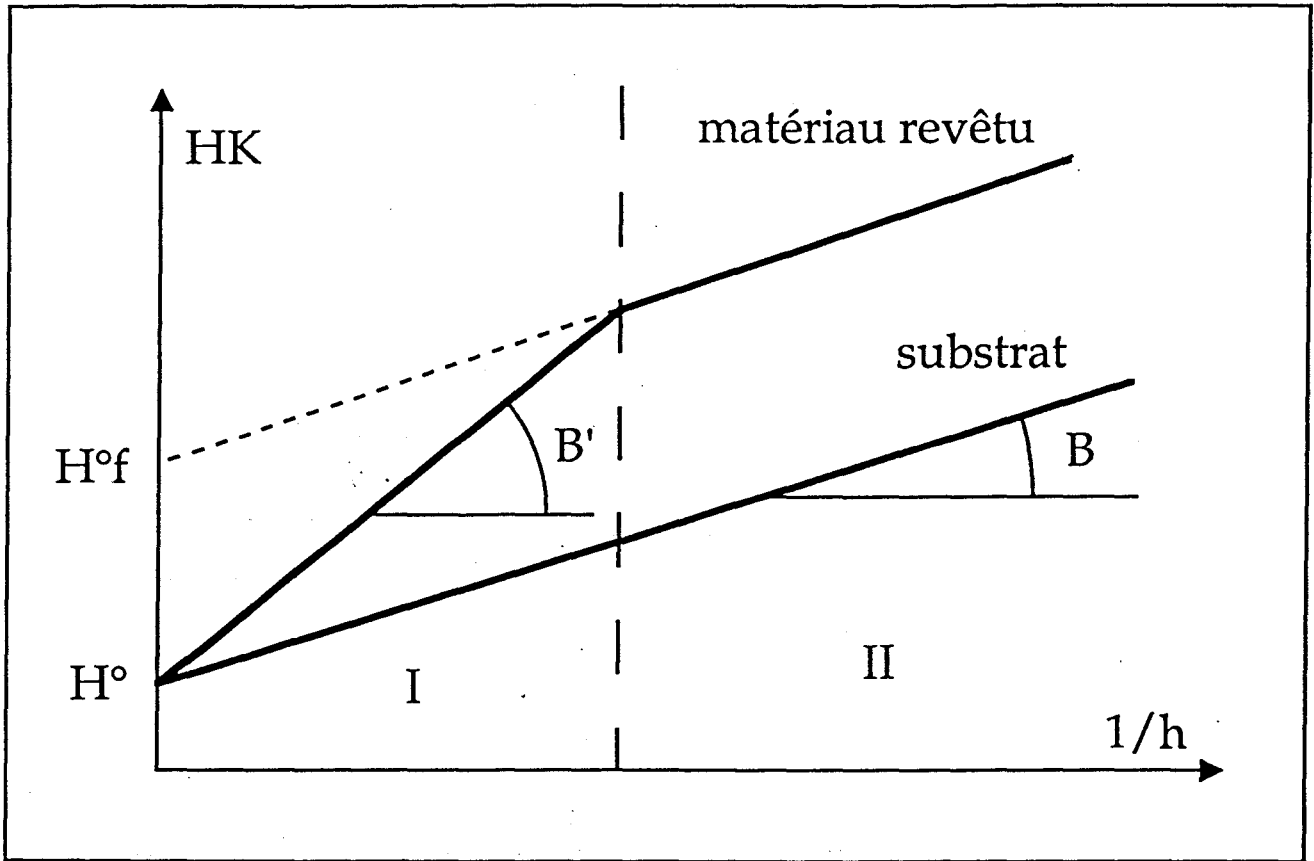


figure II-8 : Schéma présentant l'effet de la taille d'empreinte sur la microdureté d'un matériau revêtu.

- Méthode de la droite  $H = f(1/d)$

Cette méthode très simple consiste à exprimer la dureté par la relation empirique :

$$H_i = H_0 + \frac{B}{d'_i}$$

La représentation de la dureté se fait alors en fonction de l'inverse de la diagonale de l'empreinte ou mieux, dans le cas de matériaux revêtus, en fonction de l'inverse de la profondeur d'empreinte. On obtient alors une évolution linéaire de la dureté.

La *figure II-8* schématise une telle représentation. Il apparaît nettement que lorsque la charge tend vers l'infini, la valeur  $1/d$  ou  $1/h$  tend vers zéro. Par extrapolation des valeurs expérimentales, on obtient alors une valeur de dureté à l'ordonnée à l'origine que l'on définit comme la dureté intrinsèque du matériau  $H^0$ .

Dans le cas de matériaux revêtus (film plus dur que le substrat), on peut observer (*figure II-8*) une évolution de la dureté suivant deux segments de droite. Dans la partie I, la dureté du matériau résulte d'un mélange de la dureté du substrat et de celle du film, et dans la partie II, seule la dureté du film est mesurée. En extrapolant la portion de droite de la partie II pour les charges infinies, il est alors possible de définir une dureté intrinsèque du film ( $H^0_f$ ).

Différents modèles, basés sur la loi des mélanges, ont été proposés. Ils rendent compte, avec plus ou moins de succès, de l'évolution de la dureté avec la charge des matériaux revêtus. Nous en avons présenté une rapide revue bibliographique en annexe.

La pente  $B'$  de la première portion de droite, fait l'objet de nombreuses études et modèles (développés en annexe). Dans la majorité des cas,  $B'$  est relié à la différence de dureté intrinsèque entre le film et le substrat et à l'épaisseur du film. Aucun de ces modèles n'est satisfaisant, notamment en ce qui concerne la transition entre la dureté de la partie I et celle de la partie II.

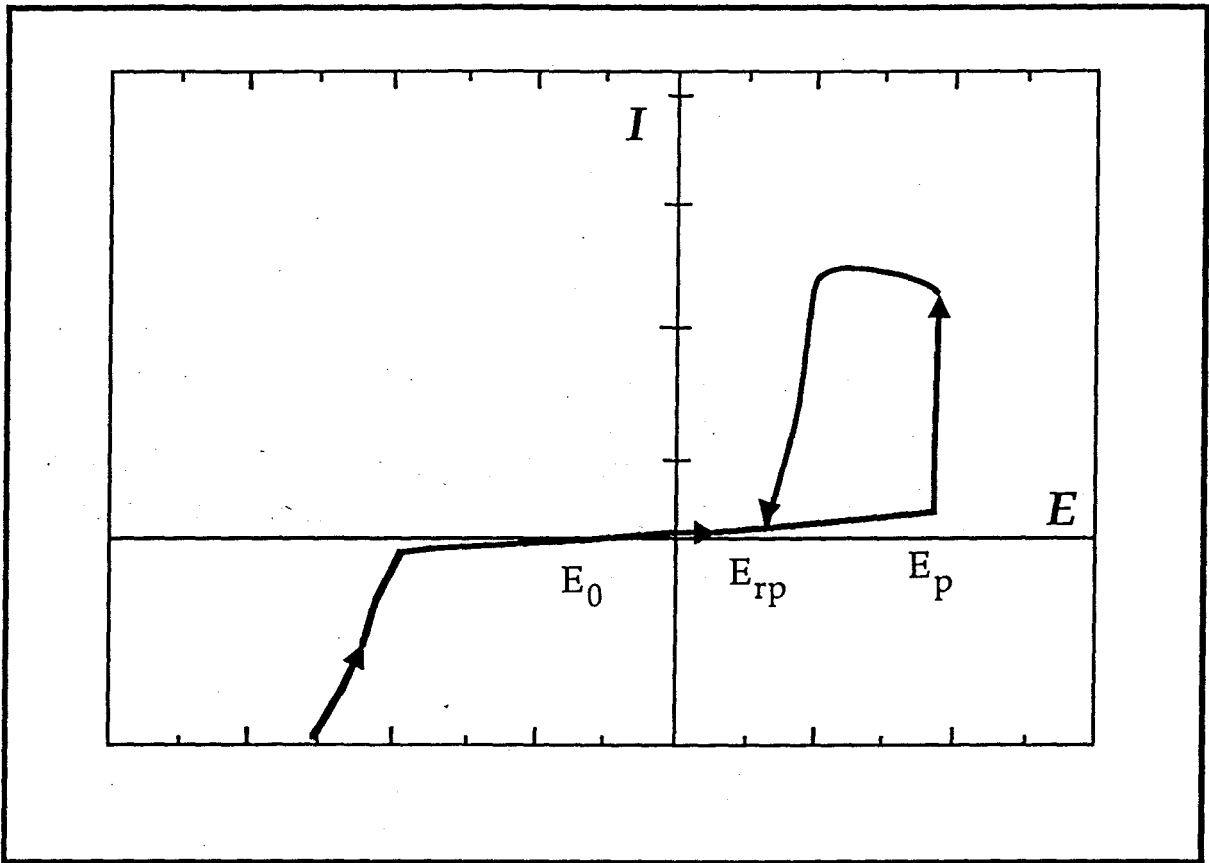


figure II-9 : Représentation des diverses caractéristiques électrochimiques sur une courbe intensité-potentiel typique d'un acier en milieu neutre.

Nous utiliserons néanmoins le modèle de Jonsson (voir en annexe), basé sur le rapport des surfaces entre le substrat et le film, qui se résume en l'application de la formule :

$$H_f^o = H_s^o + \left( \frac{B_c - B_s}{2.C.e} \right)$$

où  $C$  est un coefficient compris entre 0,5 et 1, dépendant de la géométrie de l'empreinte et qui traduit le caractère ductile ou fragile du film ; lorsque le film se comporte plastiquement en épousant la forme du substrat dans l'empreinte, le coefficient prend la valeur 0,5, par contre, si le film a un caractère fragile,  $C$  vaut 1. La variable  $e$  représente l'épaisseur du film qui dans notre cas est évaluée à environ 0,25  $\mu\text{m}$ .

$B_s$  et  $B_c$  représentent respectivement les pentes des droites liées au substrat et au composite (implanté), et  $H_s^o$ ,  $H_f^o$  les duretés intrinsèques respectivement du substrat et du film.

#### 4) - Caractérisation électrochimique

Pour caractériser d'un point de vue électrochimique notre matériau, qu'il soit vierge ou implanté, nous avons effectué, dans un premier temps, des mesures de potentiel d'abandon (potentiel libre, noté  $E_0$ ) et le tracé des courbes intensité-potentiel à vitesse de balayage contrôlée, dont la description de la technique a largement été développée au paravant [155].

Nous avons, de plus, réalisé des observations en microscopie optique et électronique à balayage, qui nous ont donné des renseignements sur la densité et la morphologie des piqûres.

La courbe intensité-potentiel, sans effets mécaniques, en milieu neutre, schématisée sur la *figure II-9*, présente différents domaines :

- Pour  $E < E_0$ , un domaine dans lequel prédomine des réactions cathodiques soit de réduction de l'oxygène soit de l'hydrogène, soit les deux.

- Pour  $E_0 < E < E_{rp}$ , un domaine de passivité stable dont la borne supérieure est déterminée à partir du potentiel de repassivation des piqûres (courbe retour).

- Pour  $E_{rp} < E < E_p$ , un domaine de passivité instable dans lequel les piqûres n'apparaissent pas, mais si elles préexistent, alors elles se propagent.  $E_p$  est le potentiel d'amorçage des piqûres.

- Pour  $E > E_p$ , les piqûres s'amorcent et se propagent.

Dans notre étude, les essais sont réalisés à l'aide d'une cellule standardisée Tacussell en milieu désaéré. La surface de l'échantillon exposée à la solution est de  $1 \text{ mm}^2$ . La solution corrosive est composée de NaCl à 30 g/l et  $\text{pH} = 6,5$ . La vitesse de balayage est fixée à  $900 \text{ mV/h}$  et l'essai est stoppé dès que l'intensité atteint  $10^3 \mu\text{A/cm}^2$ . Nous avons utilisé comme référence une électrode au calomel saturé (noté ECS).

Avant de débiter l'essai, l'échantillon est polarisé quelques minutes à  $-700 \text{ mV/ECS}$ , afin d'éliminer toute traces de films d'oxyde qui auraient pu se former. Le potentiel libre est ensuite enregistré pendant 2 heures. Puis après un nouveau passage à  $-700 \text{ mV}$ , la courbe intensité-potentiel est enregistrée.

## II - Application à l'étude du 316L implanté

Dans le but d'optimiser les paramètres d'implantation vis à vis des propriétés microstructurales, mécaniques, et électrochimiques, il nous a semblé intéressant de faire varier deux types de paramètres : la concentration en azote par l'intermédiaire de la dose d'azote, et le temps d'implantation, grâce au courant d'implantation qui définit le flux d'ions implantés. Ces deux paramètres ont, semble-t-il, une influence importante sur l'équilibre des phases formées par implantation ionique dans le 316L.

Nous présenterons dans une première partie les résultats des caractérisations du 316L implanté à différentes doses pour un courant d'implantation donné, puis dans une seconde partie l'effet du courant d'implantation pour une dose donnée.

Les techniques d'investigation sont celles présentées dans la première partie de ce chapitre, soit la SDL, la diffraction des rayons X en incidence rasante et la spectrométrie Mössbauer (voir en annexe) en ce qui concerne l'aspect microstructural, la microdureté Knoop pour les propriétés mécaniques de surface et des essais potentiocinétiques (courbes intensité-potentiel) pour les propriétés électrochimiques.





### 1) - Effet de la dose d'azote

Nous nous sommes intéressés dans un premier temps à l'influence de la dose d'azote implantée dans les échantillons de 316L. Pour cela, nous avons choisi cinq doses de valeurs comprises entre  $10^{16}$  et  $2 \cdot 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup>.

La dose de  $2 \cdot 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup> correspond à la dose de saturation du 316L. C'est à dire qu'au delà de cette valeur, le nombre d'ions implantés est quasiment égal à la quantité d'atomes d'azote pulvérisés.

Nous avons choisi dans cette première partie un courant d'implantation de faible valeur ( $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ), afin d'éviter tout échauffement de l'échantillon. En contre partie, la durée du traitement est relativement longue (10 h), ce qui peut favoriser des phénomènes d'exodiffusion et de pollution par le vide résiduel.

Le tableau ci-dessous présente les conditions expérimentales fixées dans le cadre de cette étude.

Cible :	316L
Ions :	N <sub>2</sub> <sup>+</sup>
Energie :	80 keV
Courant d'implantation :	$1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$
Température :	< 70 °C
Durée de traitement :	10 h
Vide :	$2 \cdot 10^{-6}$ torr
Les différentes doses étudiées :	$1 \cdot 10^{16}$ ions/cm <sup>2</sup> $5 \cdot 10^{16}$ ions/cm <sup>2</sup> $1 \cdot 10^{17}$ ions/cm <sup>2</sup> $1,5 \cdot 10^{17}$ ions/cm <sup>2</sup> $2 \cdot 10^{17}$ ions/cm <sup>2</sup>

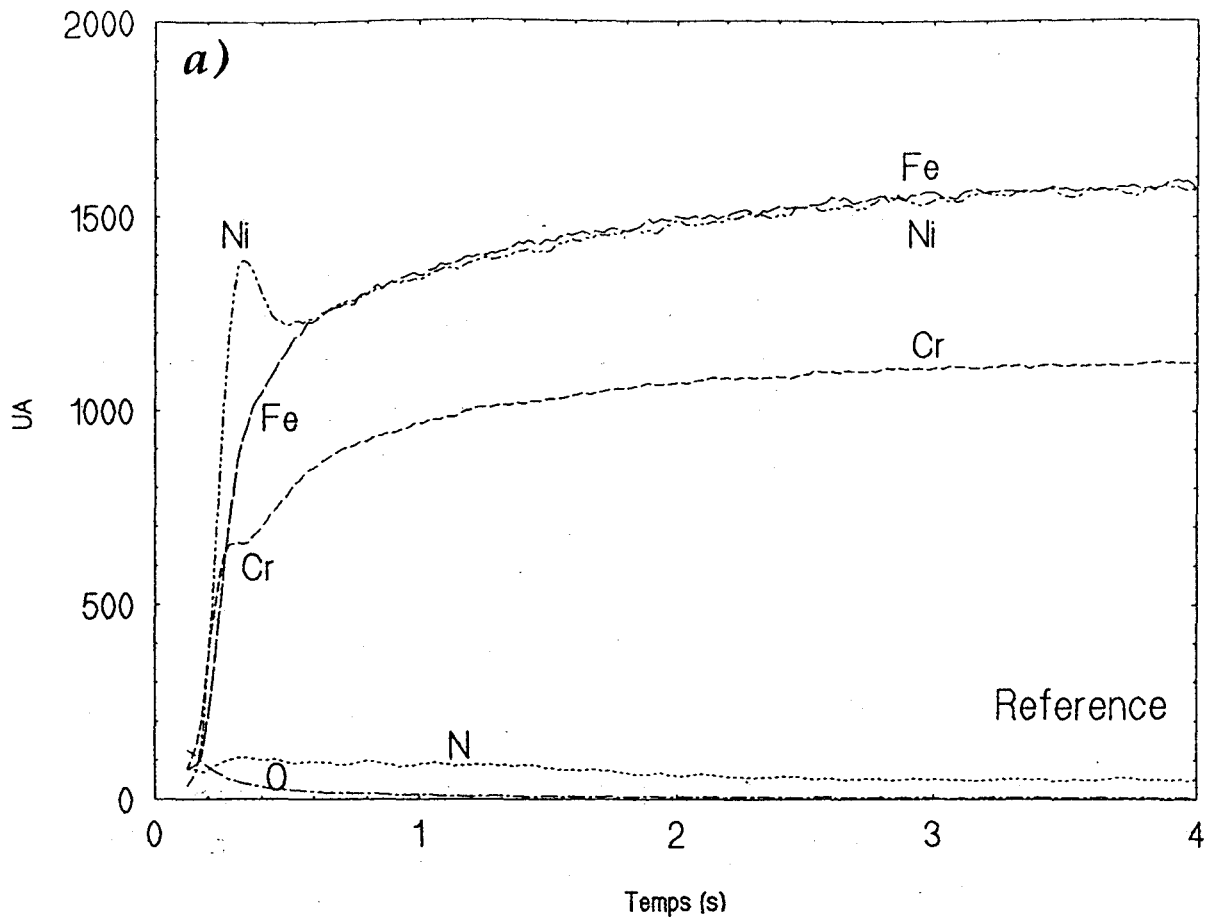
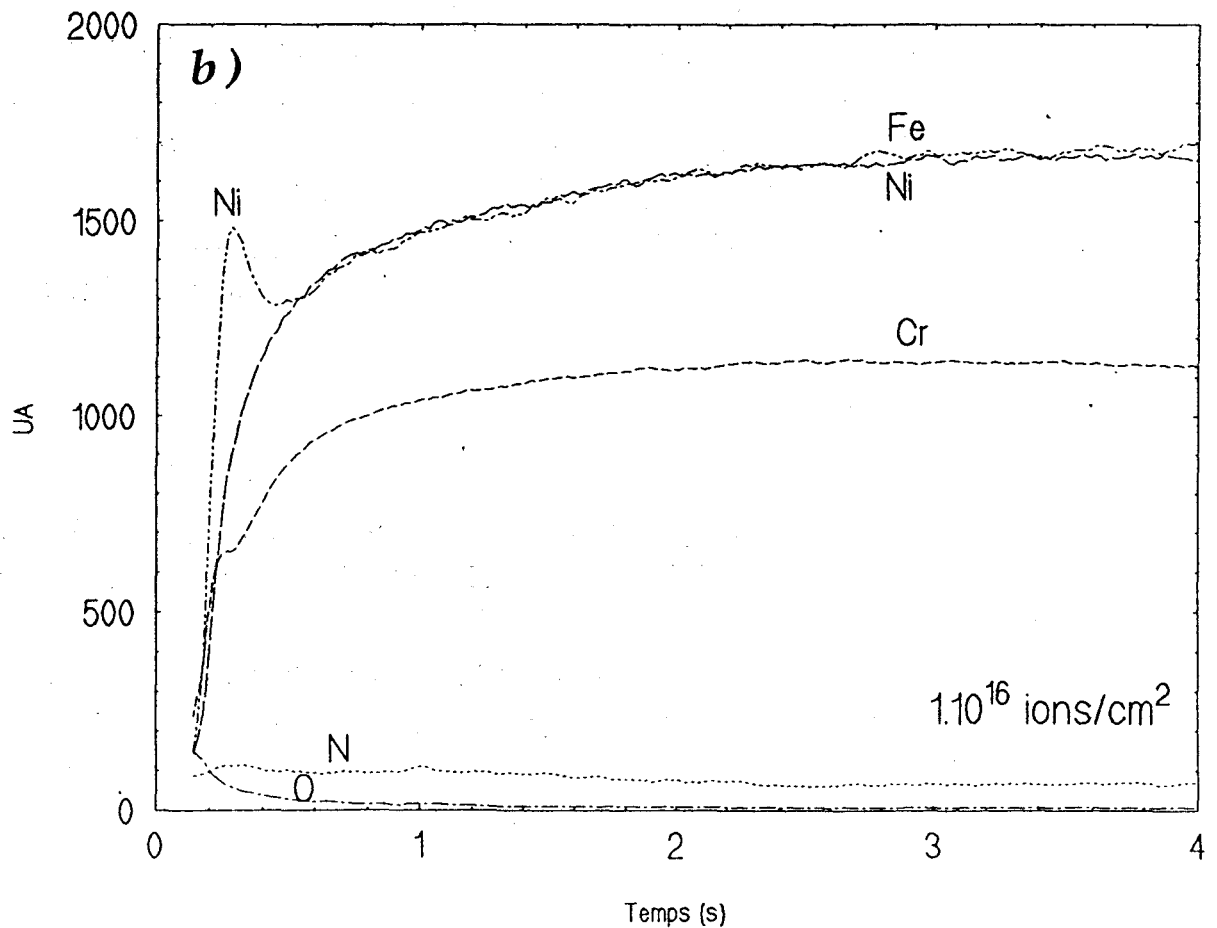


figure II-10 : Spectre SDL de l'acier 316L avant et après implantations :  
 a) non implanté ; implanté :  $N_2^+$ , 80 keV,  $1 \mu A/cm^2$ ,  
 b)  $1 \cdot 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup> ; c)  $5 \cdot 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup> ; d)  $1 \cdot 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup> ;  
 e)  $1.5 \cdot 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup> ; f)  $2 \cdot 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup>.



### a) - Analyse SDL

Nous avons vu que la SDL est une technique indiquée pour l'analyse de surfaces implantées. Nous montrerons que cette technique permet d'avoir une analyse aussi bien qualitative que quantitative des couches modifiées par l'implantation ionique d'azote.

Pour chaque dose d'implantation, les éléments fer, chrome, nickel oxygène et azote ont été étudiés. Les *figures II-10 a* à *f* présentent les spectres obtenus aux différentes doses.

Pour le 316L non implanté (*figure II-10 a*), on remarque la présence d'un pic de concentration en nickel, ainsi qu'un épaulement du chrome dans la région proche de la surface.

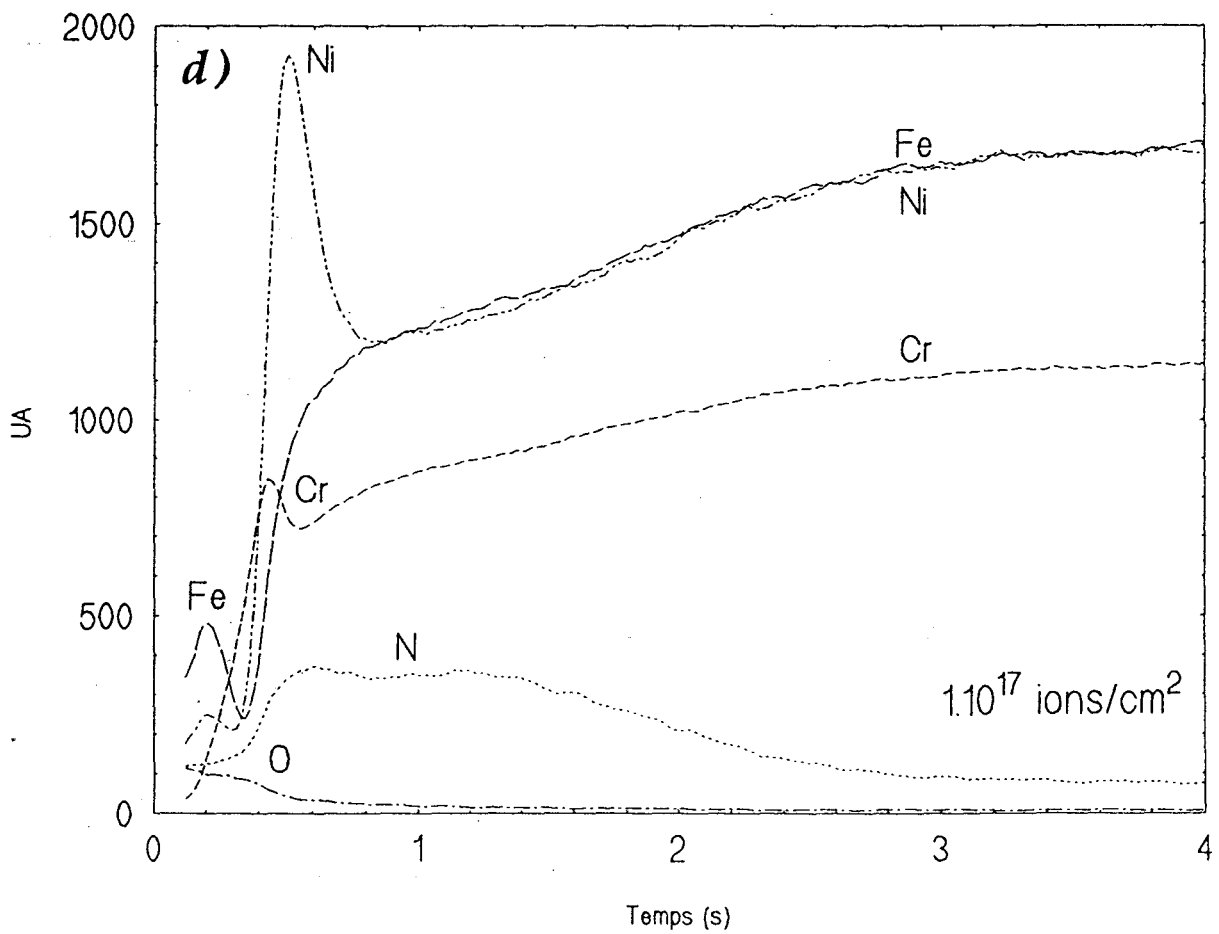
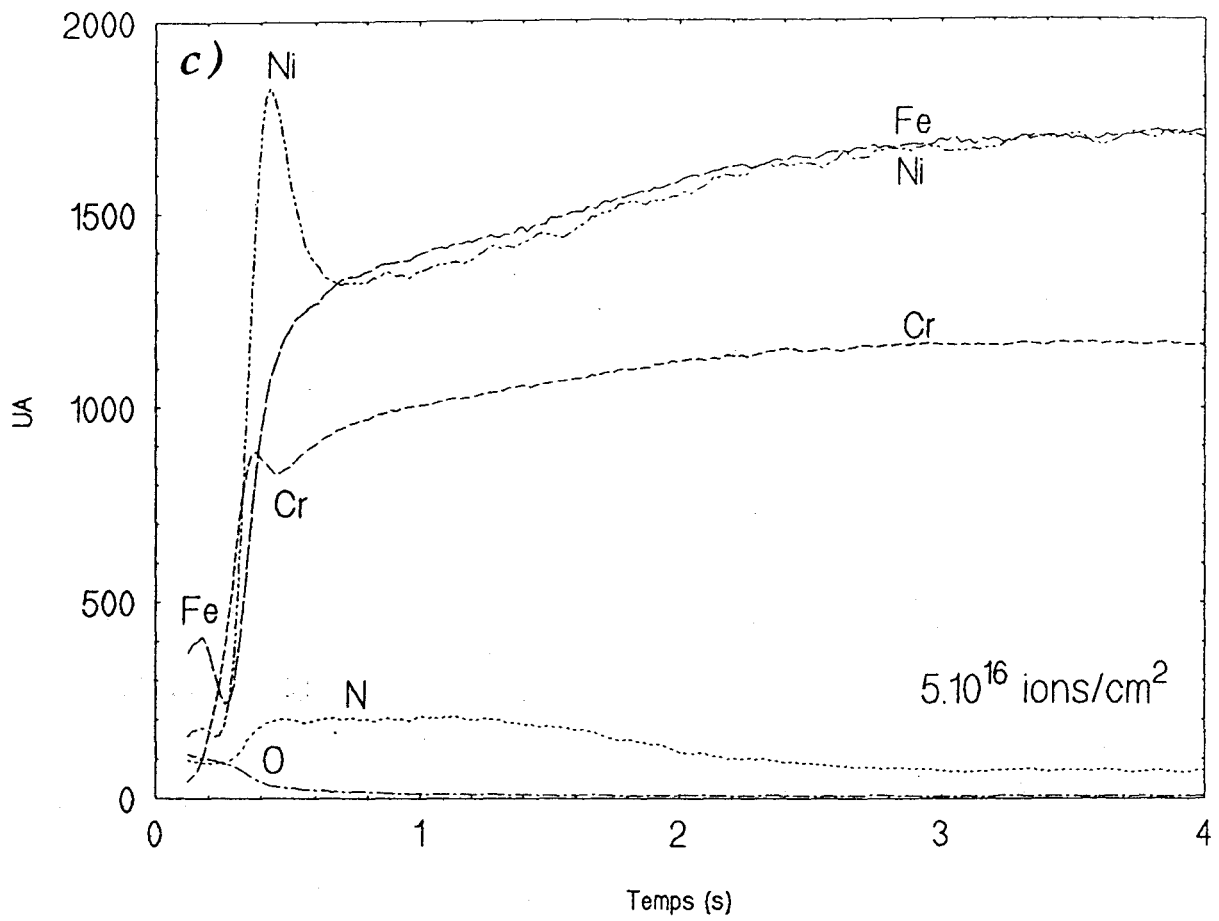
Pour la dose de  $10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup> (*figure II-10 b*), le spectre SDL semble pratiquement identique au non implanté.

A partir de  $5 \cdot 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup>, apparaît un pic plus marqué de chrome, coïncidant avec celui du nickel, ainsi que des enrichissements en fer, chrome et oxygène, en extrême surface, s'étalant de plus en plus profondément au fur et à mesure que la dose augmente. Entre 1 et 3 secondes d'érosion, la concentration en fer, nickel et chrome semble d'autant plus diminuer que le profil d'azote est important.

Ce dernier phénomène ne correspond pas à un appauvrissement réel des éléments du substrat, mais à un effet de compensation du fait de la présence de l'azote.

La *figure II-11* regroupe les profils d'azote obtenus aux différentes doses. Nous remarquons l'évolution croissante des profils avec la dose implantée.

Le temps d'érosion au bout duquel la concentration d'azote revient à sa valeur normale reste constant pour chacune des doses étudiées



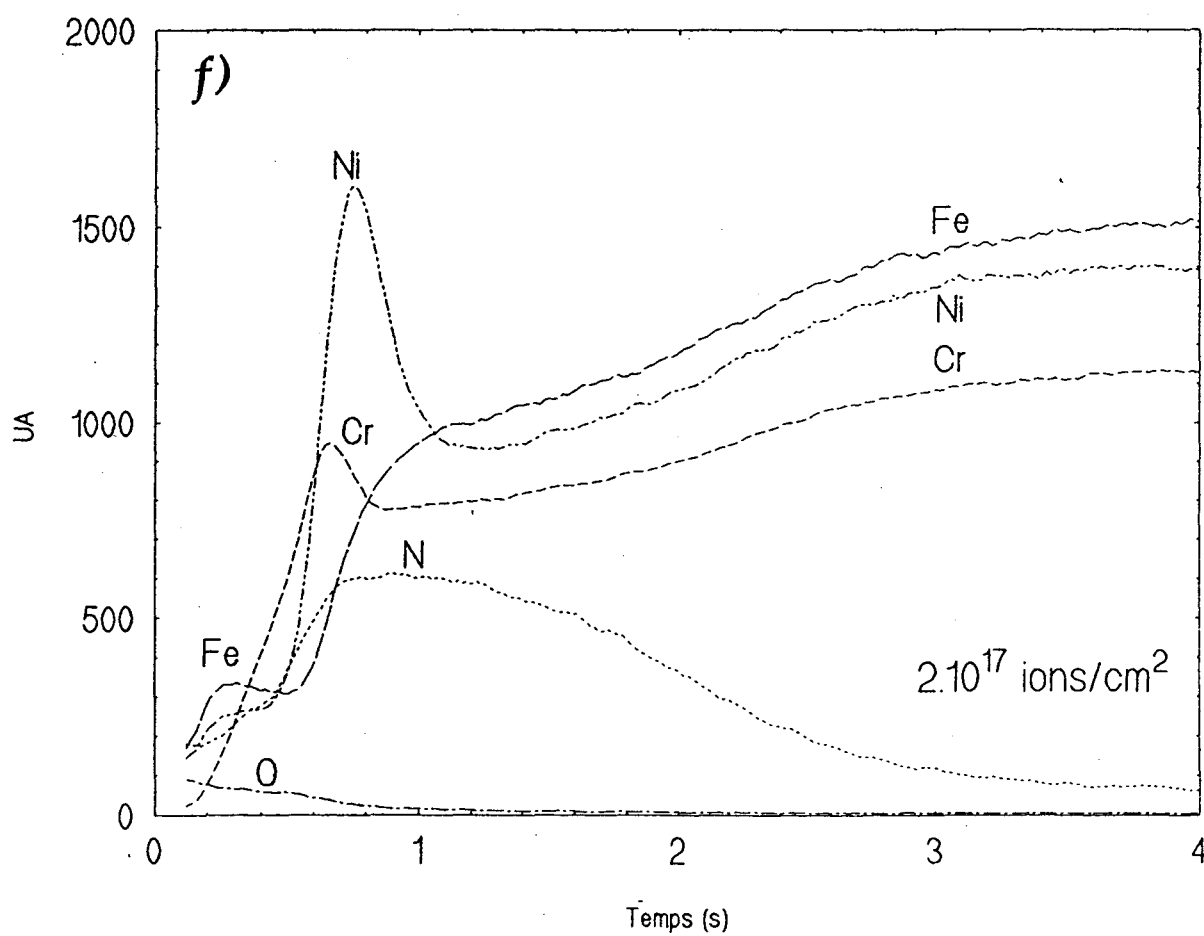
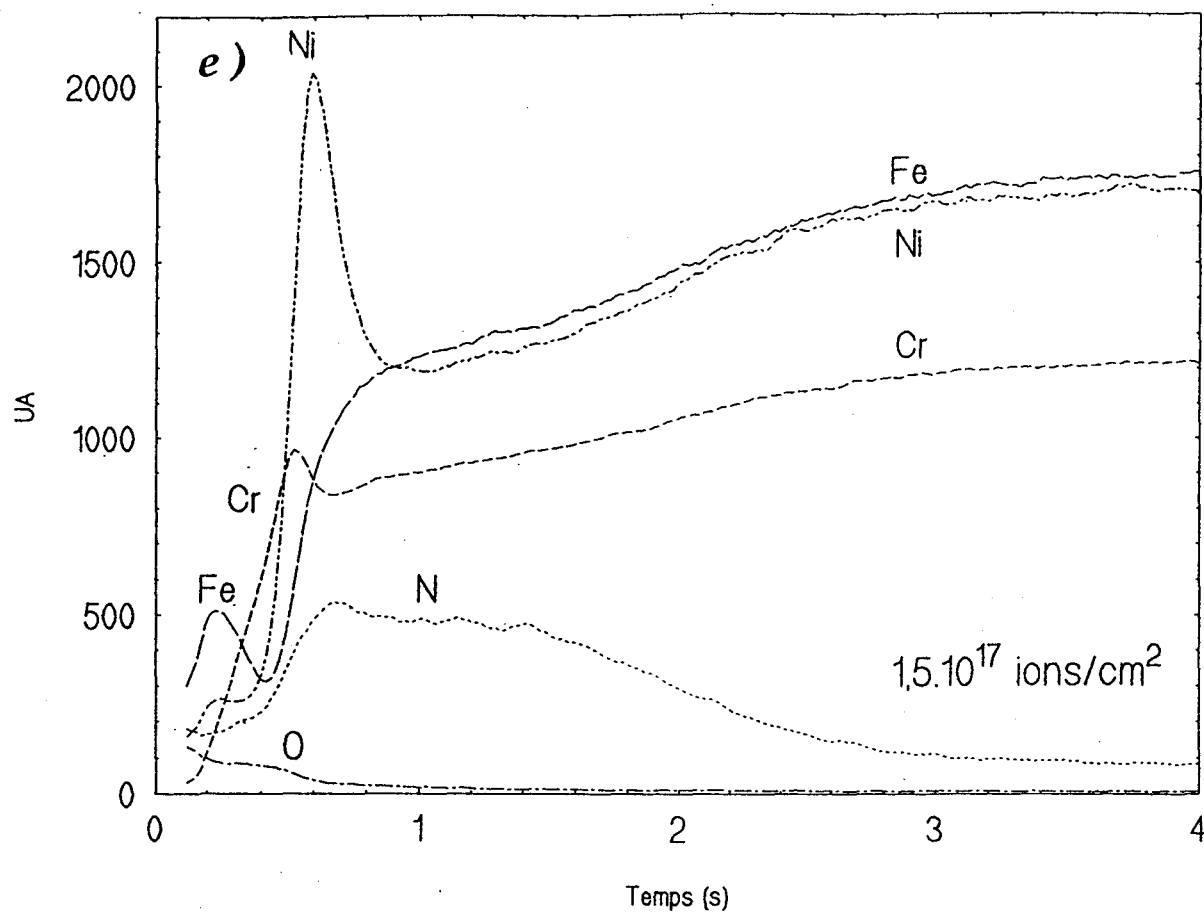


figure II-11 : Profils SDL de l'azote pour les différentes doses.

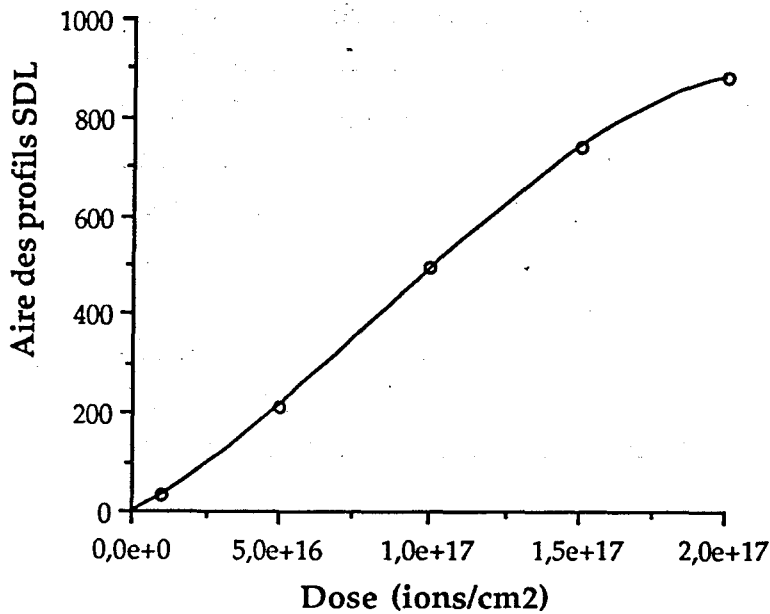
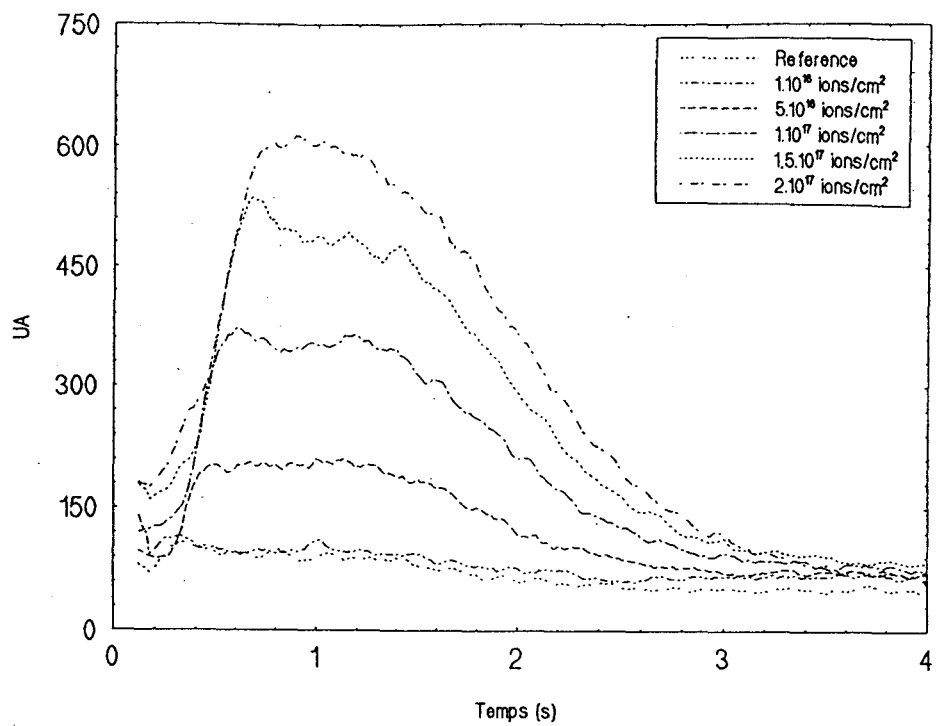
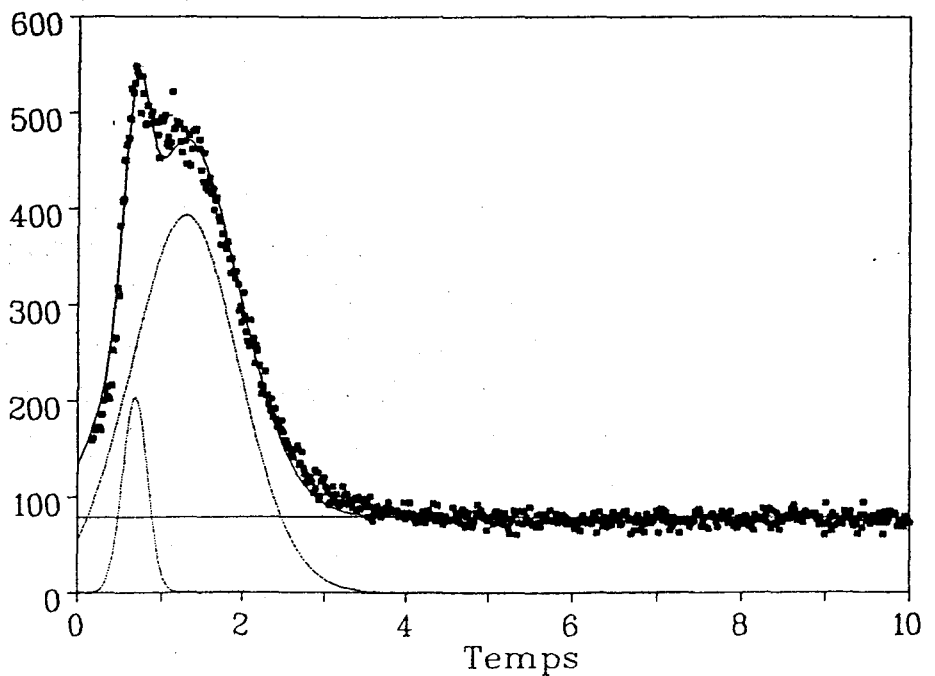


figure II-12 : Evolution de l'aire de profils SDL de l'azote en fonction de la dose d'implantation.

figure II-13 : Déconvolution d'un profil SDL d'azote (Dose =  $1,5 \cdot 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup>) en deux distributions gaussiennes.



(environ 3,5 s). Cela confirme le fait que la pulvérisation est négligeable pour ces doses et surtout que l'érosion peut effectivement être considérée comme homogène d'un échantillon à l'autre. Il nous est alors possible de comparer de manière quantitative les positions et les aires des profils d'azote aux différentes doses.

Nous avons représenté sur la *figure II-12* l'évolution de l'aire des profils d'azote en fonction de la dose d'implantation. La courbe en *S* traduit bien l'effet de saturation qui commence à être significatif à partir de  $2 \cdot 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup>.

Contrairement à la théorie, les profils obtenus n'ont pas une allure gaussienne. On peut remarquer un épaulement sur la distribution du côté de la surface de plus en plus marqué avec la dose. Ce fait traduit une accumulation d'azote dans les zones superficielles, déjà signalée [156]. Ce phénomène est expliqué par un mécanisme de diffusion induite par irradiation, produisant un flux de matière en sens inverse de celui des ions implantés. Ce flux concerne aussi bien l'azote déjà présent, que les éléments d'alliage de la matrice.

La déconvolution des profils d'azote en deux gaussiennes (*figure II-13*) permet de montrer que l'accumulation d'azote en surface correspond à l'augmentation des concentrations en chrome, nickel et de manière peu sensible, en fer.

En conclusion, il apparaît qu'au delà d'un simple enrichissement d'azote, le matériau subit des modifications de sa composition chimique locale qui se traduisent par la formation de trois domaines :

- une zone constituée d'oxyde riche en fer, nickel, dont l'épaisseur croît avec la dose, c'est à dire avec le temps d'implantation.
- une zone riche en chrome, nickel et azote. Cette accumulation due au phénomène d'exodiffusion devrait conduire à la formation de nitrures de chrome et de nickel.
- une zone riche en azote et où les concentrations relatives de fer, nickel et chrome n'ont pas varié. Nous verrons que cette zone, qui représente la majeure partie de la couche implantée, est une solution solide d'insertion d'azote.

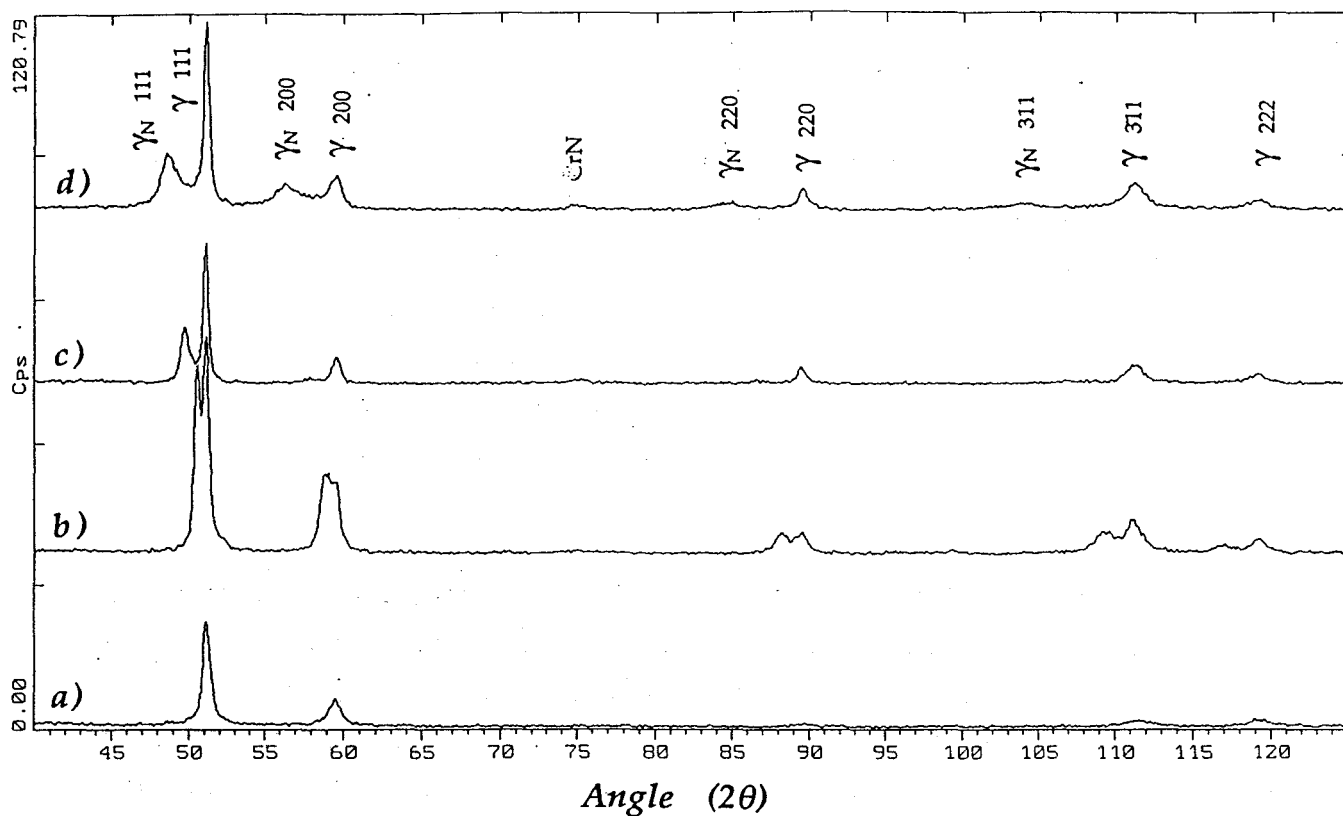


figure II-14 : Spectres de diffraction des rayons X sous incidence rasante  $\alpha = 0,7^\circ$  du 316L : a) non implanté et implanté :  $N_2^+$ , 80 keV,  $1 \mu A/cm^2$ , b)  $5 \cdot 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup> ; c)  $1 \cdot 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup> ; d)  $1,5 \cdot 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup>.

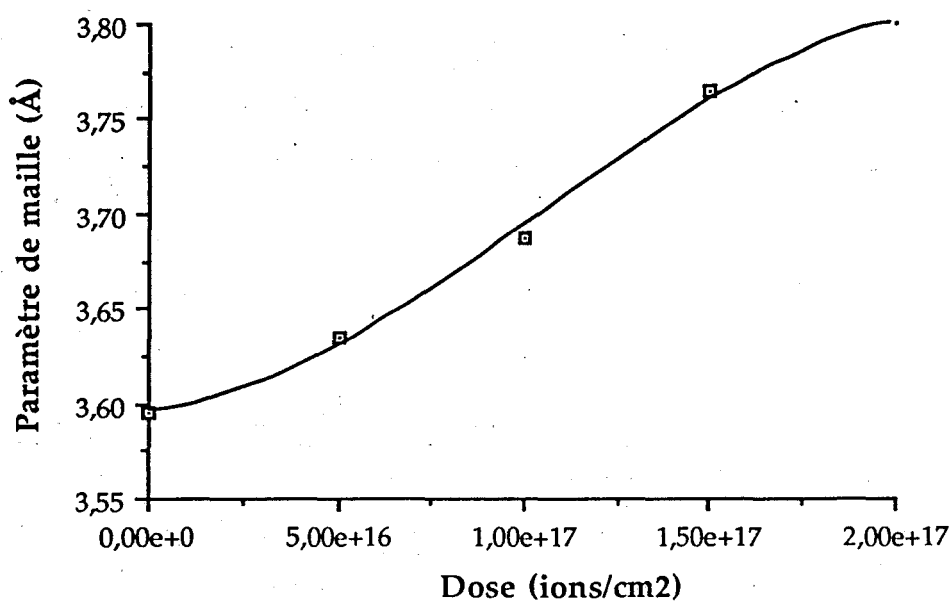


figure II-15 : Evolution du paramètre de maille de l'austénite riche en azote,  $\gamma_N$ , en fonction de la dose d'implantation.



### b) - Diffraction des rayons X sous incidences rasantes

Les spectres de diffraction ont été réalisés pour des angles d'incidence variant entre 0,3 et 3°. La profondeur analysée est théoriquement de l'ordre de 3 à 500 nm environ. Le domaine d'analyse s'étend de 40° à 130° en  $2\theta$ .

L'angle critique de réflexion, nous l'avons vu, est égal à environ 0,46°, suivant la procédure décrite dans la partie précédente.

Le spectre de diffraction du 316L implanté à faible dose ( $10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup>) ne sera pas traité dans cette partie car il ne présente pas de différences significatives avec le matériau non implanté.

La *figure II-14* montre les spectres de diffraction du 316L non implanté (a) (Référence), ainsi que ceux du matériau implanté aux doses de  $5 \cdot 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup> (b),  $10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup> (c) et  $1,5 \cdot 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup> (d).

On observe un phénomène de dédoublement de tous les pics de l'austénite. Ce dédoublement est d'autant plus marqué que la dose implantée est élevée. Cette phase notée  $\gamma_N$  a les caractéristiques d'une structure cubique à faces centrées du même type que l'austénite initiale (notée  $\gamma$ ).

Le *tableau II-4* regroupe les valeurs des angles des pics de diffraction de la phase  $\gamma_N$  pour chaque dose. Les paramètres de maille présentés sont calculés à partir des indices  $h, k, l$  de l'austénite. On remarque que l'indexation est très bonne et que le paramètre de maille varie de 3,595 Å pour la référence à environ 3,76 Å pour la plus forte dose ( $1,5 \cdot 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup>)

indice	5. 10 <sup>16</sup> ions/cm <sup>2</sup>		10 <sup>17</sup> ions/cm <sup>2</sup>		1,5 10 <sup>17</sup> ions/cm <sup>2</sup>	
	2 $\theta$	a	2 $\theta$	a	2 $\theta$	a
111	50,49	3,633	49,72	3,686	49,54	3,770
200	58,94	3,637	58,03	3,689	56,54	3,778
220	88,24	3,635	86,56	3,691	84,46	3,765
311	109,43	3,635	107,26	3,685	103,94	3,767
222	117,00	3,635	114,50	3,685	*	*
a [Å]	3,635		3,687		3,765	
C <sub><math>\gamma_N</math></sub> <sup>N</sup>	5		12		22	

Tableau II-4

\* non observable

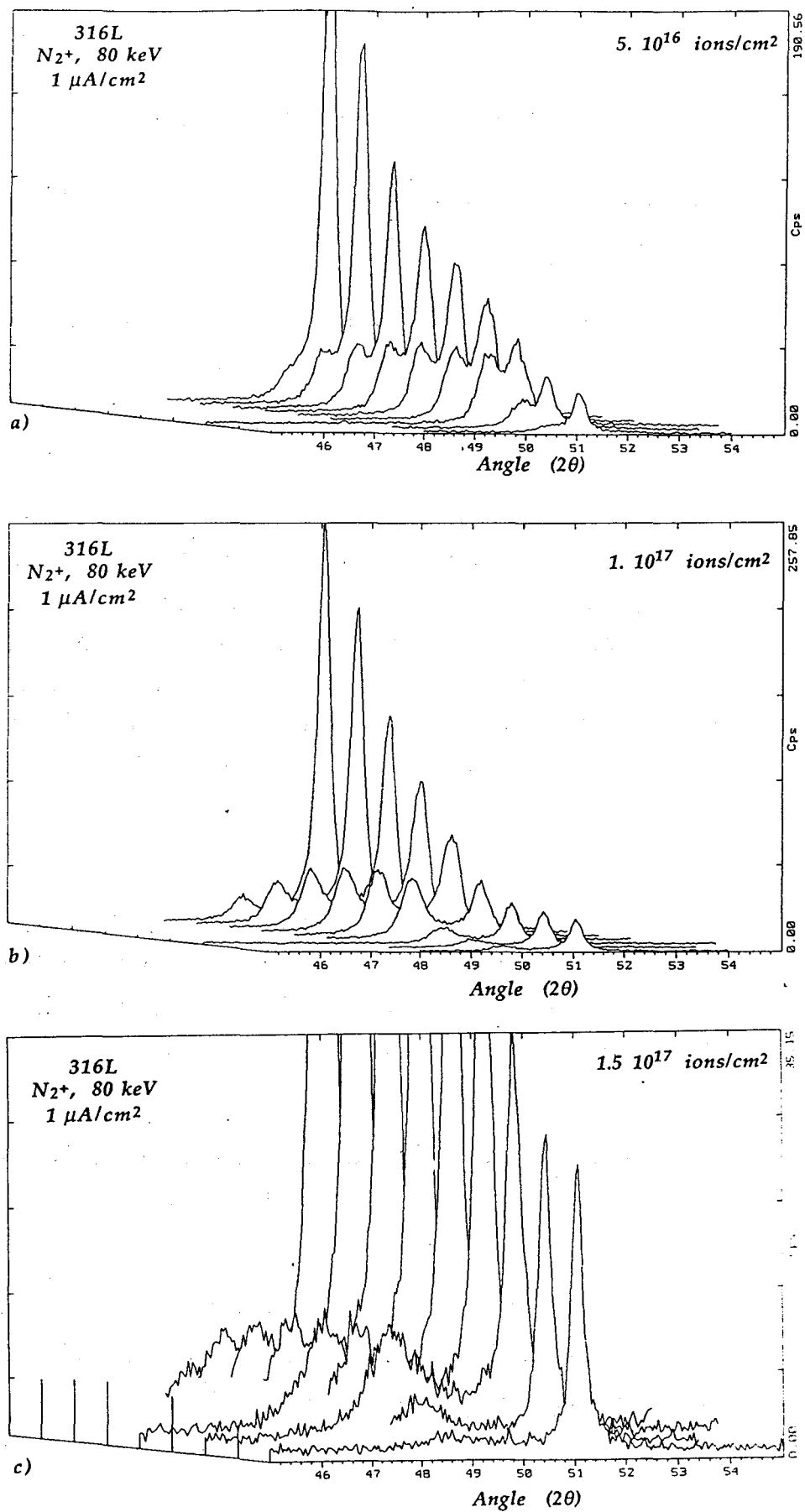


figure II-16 : Spectres de diffraction X pour divers angles d'incidence rasante du 316L implanté : N<sub>2</sub><sup>+</sup>, 80 keV, 1 μA/cm<sup>2</sup>, a) 5. 10<sup>16</sup> ions/cm<sup>2</sup> ; b) 1. 10<sup>17</sup> ions/cm<sup>2</sup> ; c) 1.5 10<sup>17</sup> ions/cm<sup>2</sup>.

Cette seconde phase semble être une austénite riche en azote de paramètre de maille plus grand. Les atomes d'azote, situés dans les sites octaédriques de la structure cubique à faces centrées, sont responsables de l'expansion du paramètre de maille.

La *figure II-15* montre l'évolution des pics (111) de  $\gamma$  et  $\gamma_N$  en fonction de l'angle d'incidence pour les trois doses  $5 \cdot 10^{16}$ ,  $1 \cdot 10^{17}$  et  $1,5 \cdot 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup>.

On peut voir que l'évolution de l'intensité du pic  $\gamma_N$  en fonction de  $\alpha$  suit sensiblement le profil d'azote obtenu en SDL. On observe, de plus, une diminution de l'importance du pic  $\gamma_N$ , alors que sa concentration en azote augmente. Il apparaît donc qu'avec l'augmentation de la dose d'azote, il se forme une phase de plus en plus riche en azote mais, proportionnellement, en quantité de moins en moins importante. Ce phénomène s'accompagne de l'apparition d'une quantité de plus en plus marquée de nitrures de chrome CrN dont le pic (211) est visible à  $2\theta \approx 74,9^\circ$ . La formation de ce nitrure de chrome est détectée dès la dose de  $5 \cdot 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup>.

L'évolution de la valeur du paramètre de maille avec la dose d'azote implanté (*figure II-16*) suit un profil similaire à celle de la courbe en S de l'aire SDL. Cette correspondance paraît être logique. Toutefois, la valeur du paramètre de maille ne suit pas une loi linéaire avec l'aire SDL. Pour cette observation, deux explications peuvent être avancées :

- l'aire SDL, comparable d'un échantillon à l'autre, n'est pas une représentation de la valeur absolue de la concentration d'azote dans le matériau, alors que la paramètre de maille s'en approche. De ce fait, on ne compare pas des valeurs comparables.

- la valeur globale de concentration en azote obtenue en SDL doit alors être comparée à la valeur locale dans  $\gamma_N$ , pondérée par la concentration en  $\gamma_N$  dans l'austénite initiale :

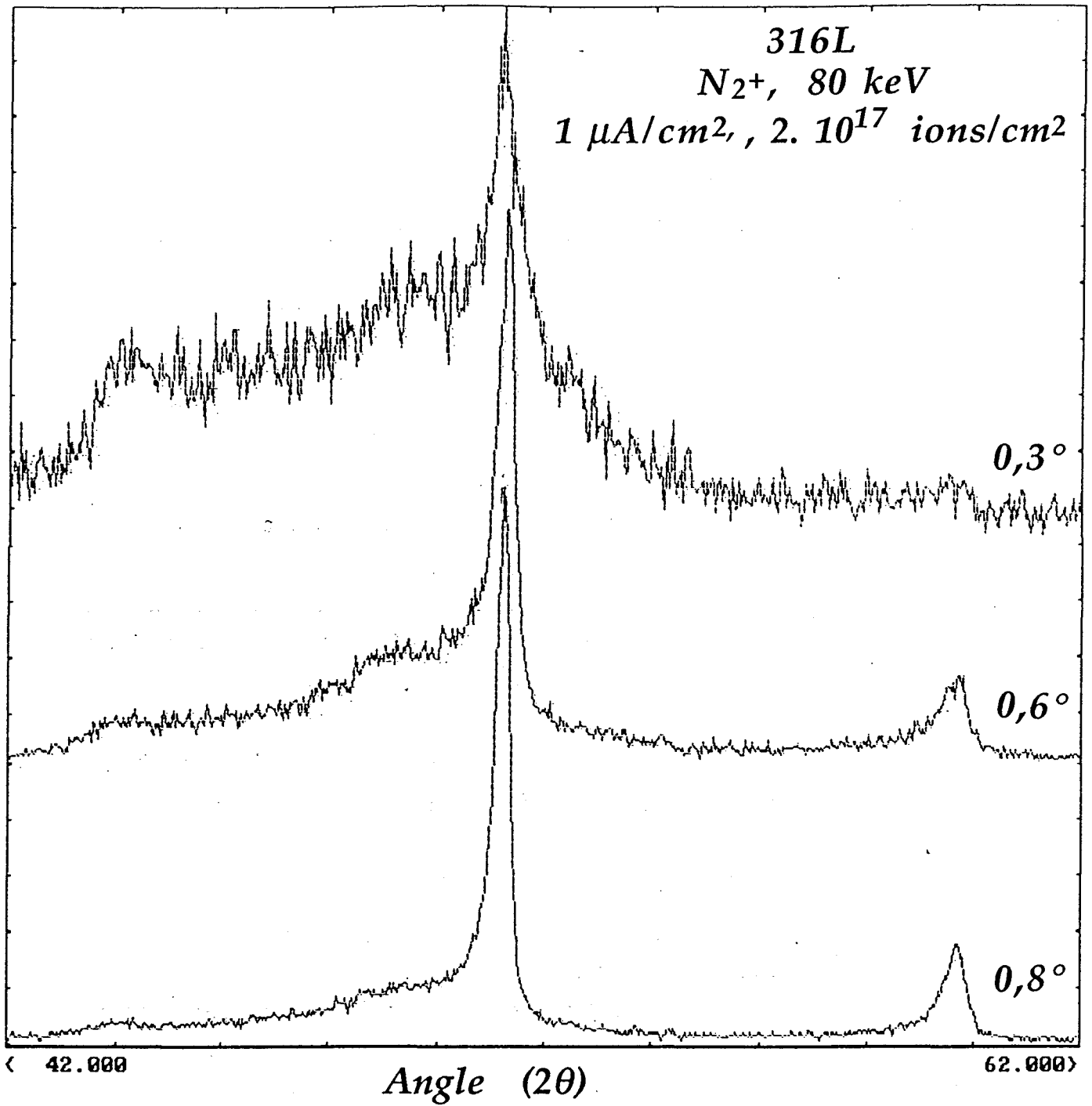


figure II-17 : Spectres de diffraction X du 316L implanté :  $N_2^+$ , 80 keV,  $1 \mu A/cm^2$ ,  $2 \cdot 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup> pour trois angles d'incidence.

$$C_{\text{total}}^{\text{N}} = C_{\gamma_{\text{N}}}^{\text{N}} * C_{\gamma}^{\gamma_{\text{N}}}$$

A partir de cette seconde hypothèse, nous avons tenté de déterminer les deux concentrations  $C_{\gamma_{\text{N}}}^{\text{N}}$  et  $C_{\gamma}^{\gamma_{\text{N}}}$ . La détermination de la concentration

d'azote dans la phase  $\gamma_{\text{N}}$  se base sur l'expansion du paramètre de maille liée à l'introduction d'azote interstitiel, et celle de la concentration de phase  $\gamma_{\text{N}}$  dans  $\gamma$ , sur la valeur relative des aires des pics (111) des deux austénites.

#### - Détermination de la concentration d'azote dans $\gamma_{\text{N}}$

La formation de solutions solides d'azote avec un tel paramètre de maille a rarement été observée jusqu'à présent, et jamais à température ambiante. Williamson [29] a étudié une telle phase dans des aciers 304 et 310 à 400° C à forte dose ( $4 \cdot 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup>) et à très fort courant d'implantation (100  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ). Dans cette étude, la concentration en azote de la phase  $\gamma_{\text{N}}$  est évaluée en utilisant la relation empirique [30] :

$$a = a_0 + 7,8 \cdot 10^{-3} \cdot c$$

où  $a$  et  $a_0$  sont exprimés en Å et  $c$  en pourcentage atomique ( $a_0 = 3,595$  Å pour le 316L dans cette étude).

Cette expression a été déterminée à partir de nombreuses nuances austénitiques de teneur en azote variable, allant jusqu'à 5 % atomique. Par extrapolation, Williamson et al. ont évalué des teneurs en azote pouvant aller jusqu'à 20 % atomique dans la phase  $\gamma_{\text{N}}$ .

Sur cette même base, nous avons déterminé des concentrations du même ordre de grandeur : 5, 12 et 22 % pour les doses respectivement de

où  $C_{\text{total}}^{\text{N}}$  est la concentration d'azote total,  $C_{\gamma_{\text{N}}}^{\text{N}}$  est la concentration d'azote dans la phase  $\gamma_{\text{N}}$  et  $C_{\gamma}^{\gamma_{\text{N}}}$  la concentration de  $\gamma_{\text{N}}$  dans la phase  $\gamma$ .

5.  $10^{16}$ , 1.  $10^{17}$  et 1,5  $10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup> (*tableau II-4*).

Cette dernière concentration est supérieure à celle de  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N et semble très élevée.

#### - Détermination de la concentration de $\gamma_N$ dans $\gamma$

Une mesure quantitative de la teneur en  $\gamma_N$  a été effectuée par intégration de l'aire relative du pic de diffraction (111) en fonction de la profondeur. Ces intégrations ont été réalisées jusqu'à une profondeur de 100 nm. On obtient, respectivement pour les doses 5.  $10^{16}$ , 1.  $10^{17}$  et 1,5  $10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup>, un pourcentage de phase  $\gamma_N$  égal à 64 %, 43 % et 38 %.

Le calcul est réalisé sur la moitié du profil d'azote (100 nm) pour éviter les erreurs trop importantes liées au signal qui intègre une partie des couches diffractantes précédentes. Au delà du maximum de concentration, l'erreur relative devient importante.

Le tableau II-5 résume les valeurs de concentrations obtenues pour les différentes implantations.

Doses	$C_{\gamma_N}^N$ (%)	$C_{\gamma_N}^N$ (%)	Doses calculées
5. $10^{16}$ ions/cm <sup>2</sup>	64	5	5,4 $10^{16}$
1. $10^{17}$ ions/cm <sup>2</sup>	43	12	8,8 $10^{16}$
1,5 $10^{17}$ ions/cm <sup>2</sup>	38	22	1,4 $10^{17}$

En considérant un volume de matière de dimensions 1 cm<sup>2</sup> sur 100 nm, on peut calculer le nombre d'atomes le constituant à partir de sa masse molaire et de sa densité. on trouve alors environ 8,4  $10^{17}$  atomes de métal dans ce volume. En appliquant les concentrations de  $\gamma_N$  dans  $\gamma$  et d'azote dans  $\gamma_N$ , on trouve respectivement pour les trois doses croissantes 2,2  $10^{16}$ , 4,4  $10^{16}$  et 7,1  $10^{16}$  atomes d'azote. Ces valeurs sont à multiplier par deux afin de considérer l'autre moitié du profil d'azote. Les valeurs obtenues sont tout à fait satisfaisantes compte tenu des erreurs de mesures et du fait que le profil d'azote n'est pas exactement symétrique.

La *figure II-17* montre le spectre de diffraction d'un échantillon implanté à une dose de  $2 \cdot 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup> lors d'une précédente implantation. On observe que la phase  $\gamma_N$  est bien moins importante et plus étalée que précédemment alors que la présence de nitrures de chrome (CrN) et de fer (Fe<sub>2</sub>N-Fe<sub>3</sub>N) est très marquée.

En conclusion, la diffraction des rayons X sous incidences rasantes nous donne des renseignements très précieux autant au niveau qualitatif que quantitatif. On a pu voir que

- l'implantation d'azote induit la formation d'une phase cristalline de structure cubique à faces centrées,  $\gamma_N$ , voisine de l'austénite initiale.
- la phase  $\gamma_N$  semble être due à un enrichissement en azote d'une partie de la phase austénitique.
- en fonction de la dose implantée, la phase  $\gamma_N$  devient de plus en plus riche en azote, mais, proportionnellement en quantité de plus en plus faible vis à vis de l'austénite de base.
- à partir de  $5 \cdot 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup>, il se forme une quantité croissante de nitrures de chrome.
- par rapport à l'analyse SDL précédente, on remarque l'absence d'oxyde.
- la dose d'azote implantée peut être retrouvée à l'aide de la mesure du paramètre de maille et des aires relatives des pics (111) des austénites.

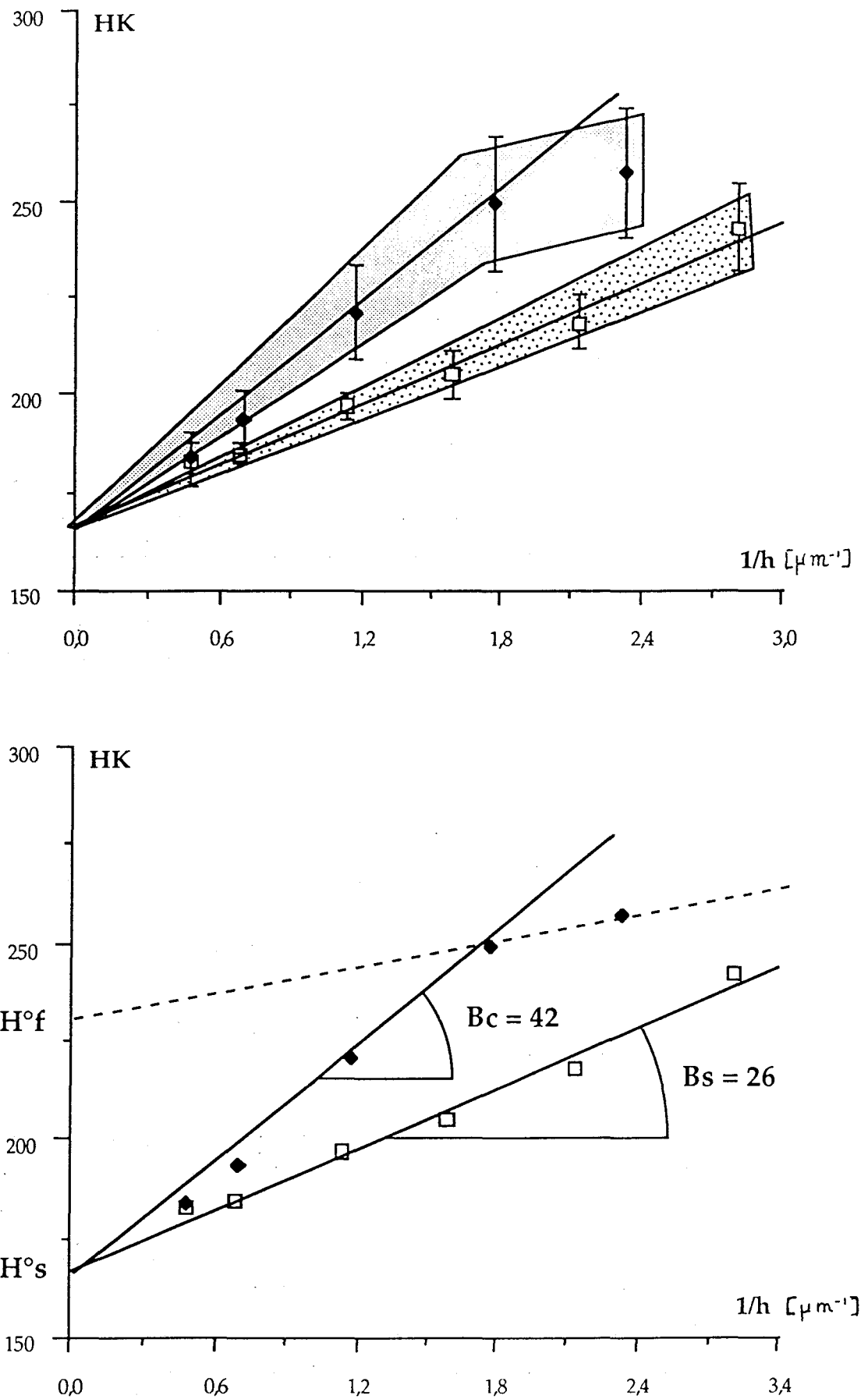


figure II-18 : Evolution de la microdureté Knoop en fonction de l'inverse de la profondeur d'empreinte pour le 316L non implanté et implanté ( $\text{N}_2^+$ , 80 keV,  $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ,  $2 \cdot 10^{17}$  ions/ $\text{cm}^2$ ).



### c) - Mesures de microdureté

Nous avons réalisé des mesures de dureté sur du 316L implanté grâce à un microduromètre classique, en faisant varier pour chaque échantillon la charge appliquée de 2 à 500 g. Les duretés pour chaque charge sont déterminées à partir de 12 empreintes, d'où sont tirés la moyenne et l'écart type.

La *figure II-18* présente l'évolution de la dureté Knoop en fonction de l'inverse de la profondeur d'empreinte pour le 316L non implanté et le 316L implanté à  $2 \cdot 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup> ainsi que les zones d'incertitude.

On peut remarquer l'augmentation de la dureté avec la diminution de la charge. La dureté intrinsèque pour une charge infinie est identique dans les deux cas :

$$H^{\circ}_s = 166$$

La pente est plus forte dans le cas du 316L implanté que pour le non implanté et traduit le fait que la couche implantée est plus dure que le substrat.

$$B_s = 26 \text{ et } B_c = 42$$

L'amélioration de la dureté devient significative à partir de  $1/h \approx 1 \mu\text{m}^{-1}$  soit  $h < 1 \mu\text{m}$ .

Nous avons appliqué le modèle de Jonsson (voir annexe) en faisant l'hypothèse que l'épaisseur de la zone implantée est d'environ  $0,25 \mu\text{m}$ . De plus, nous avons supposé que la dureté est globalement identique sur l'étendue de cette zone. Finalement, la constante  $C$  est fixée à 0,5 pour traduire un comportement ductile de la surface.

A partir de ces hypothèses, nous avons calculé une estimation de la dureté intrinsèque de la zone implantée : 230 HK correspondant à une augmentation d'environ 40 % de la dureté intrinsèque du matériau.

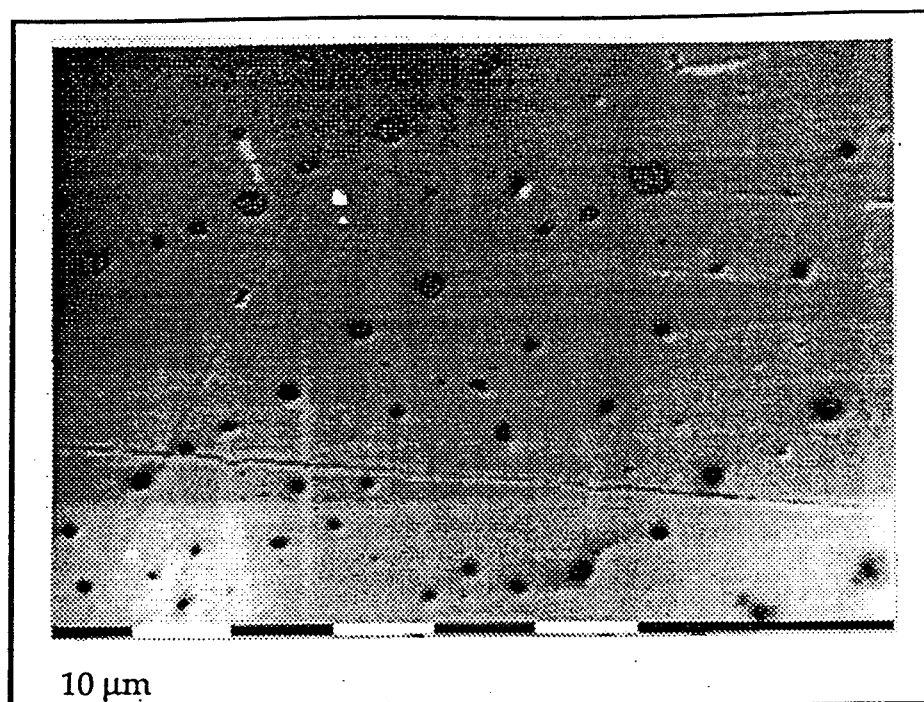


figure II-19 : Endommagement (micrographie MEB) à la surface d'un échantillon de 316L implanté ( $N_2^+$ , 80 keV,  $1 \mu A/cm^2$ ,  $2 \cdot 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup>).

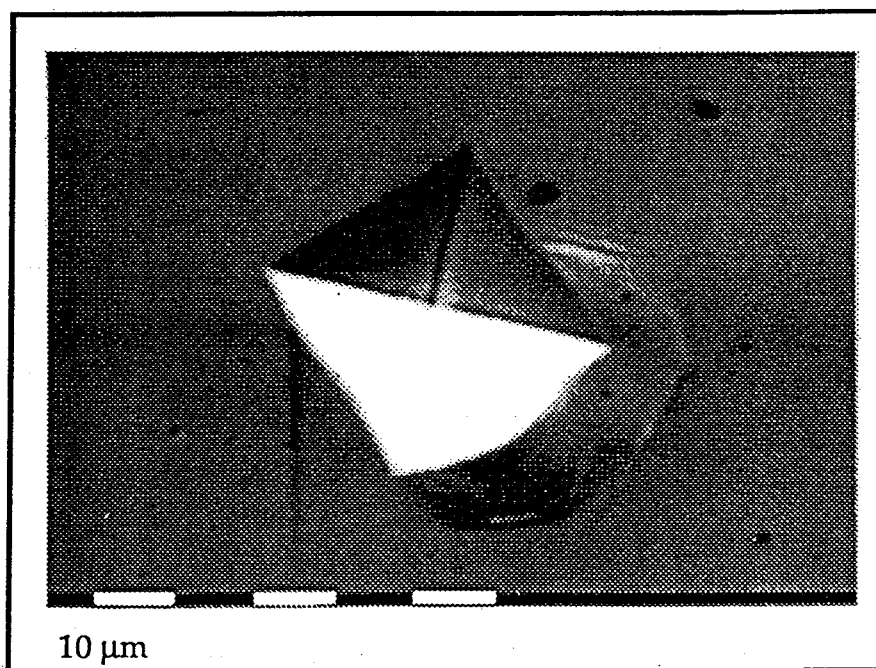


figure II-20 : Affaissement d'une empreinte de microdureté (Vickers sous 500 g) sur un échantillons de 316L implanté ( $N_2^+$ , 80 keV,  $1 \mu A/cm^2$ ,  $2 \cdot 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup>).

Pour les doses intermédiaires les duretés se situent entre les droites de la référence et de l'implanté à  $2 \cdot 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup>. L'amélioration, en terme de dureté, n'est pas réellement significative pour ces doses intermédiaires.

La dureté intrinsèque obtenue par le modèle semble faible par rapport à la quantité d'azote contenue dans le matériau (jusqu'à 20 % atomique). Nous avons pu voir dans le chapitre bibliographique quels pouvaient être les effets de l'azote sur la limite élastique et la dureté des aciers. Des observations au microscope électronique à balayage nous fournissent l'explication du phénomène.

On peut observer sur la *figure II-19* une micrographie réalisée sur un échantillon implanté à la dose de  $1 \cdot 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup>. La surface, polie initialement avant l'implantation ionique, est constellée de trous de quelques micromètres de diamètre.

Une récente étude [157] sur l'implantation d'azote dans du TA6V (alliage de titane) met en évidence ce phénomène lorsque le substrat est saturé en azote ( $> 2 \cdot 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup>). Sous l'action du faisceau les atomes d'azote se recombinaient pour former des bulles qui s'échappent à la surface et forment de nombreux trous. Pour le 316L, la limite de solubilité est nettement plus basse que pour le TA6V et ce phénomène apparaît donc plus tôt.

Les nombreux trous à la surface ne laissent en rien présager de l'état de la zone implantée sous-jacente. Pourtant, on peut imaginer de nombreux clusters de lacunes qui seraient alors responsables de la faible valeur de la dureté. On peut voir sur la *micrographie II-20* une empreinte de dureté (Vickers) autour de laquelle ces défauts sont visibles, mais surtout, on peut voir une sorte d'affaissement du matériau sur un côté de l'empreinte.

Nous allons voir que ces défauts, qui ne sont pas signalés dans la littérature pour ces conditions d'implantations, vont avoir une conséquence dramatique sur la tenue à la corrosion des échantillons traités.

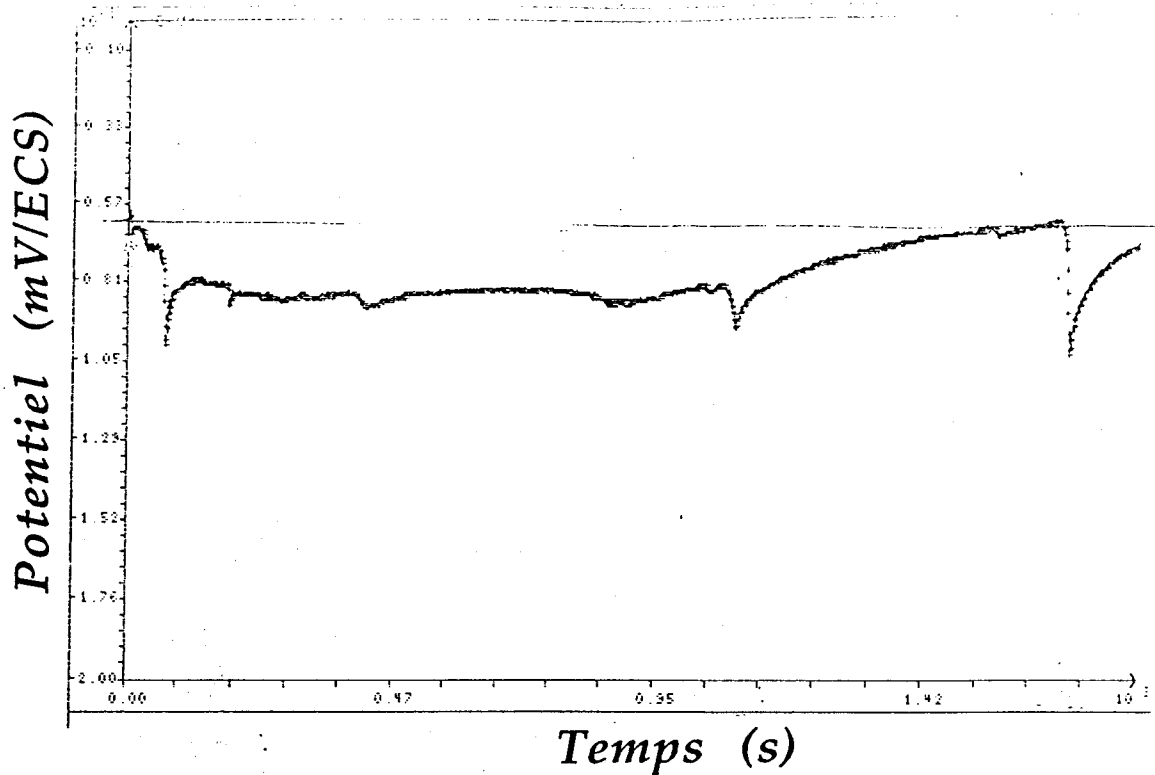


figure II-21 : Evolution typique du potentiel libre, en fonction du temps, d'un échantillon implanté ( $N_2^+$ , 80 keV,  $1 \mu A / cm^2$ ,  $2 \cdot 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup>).

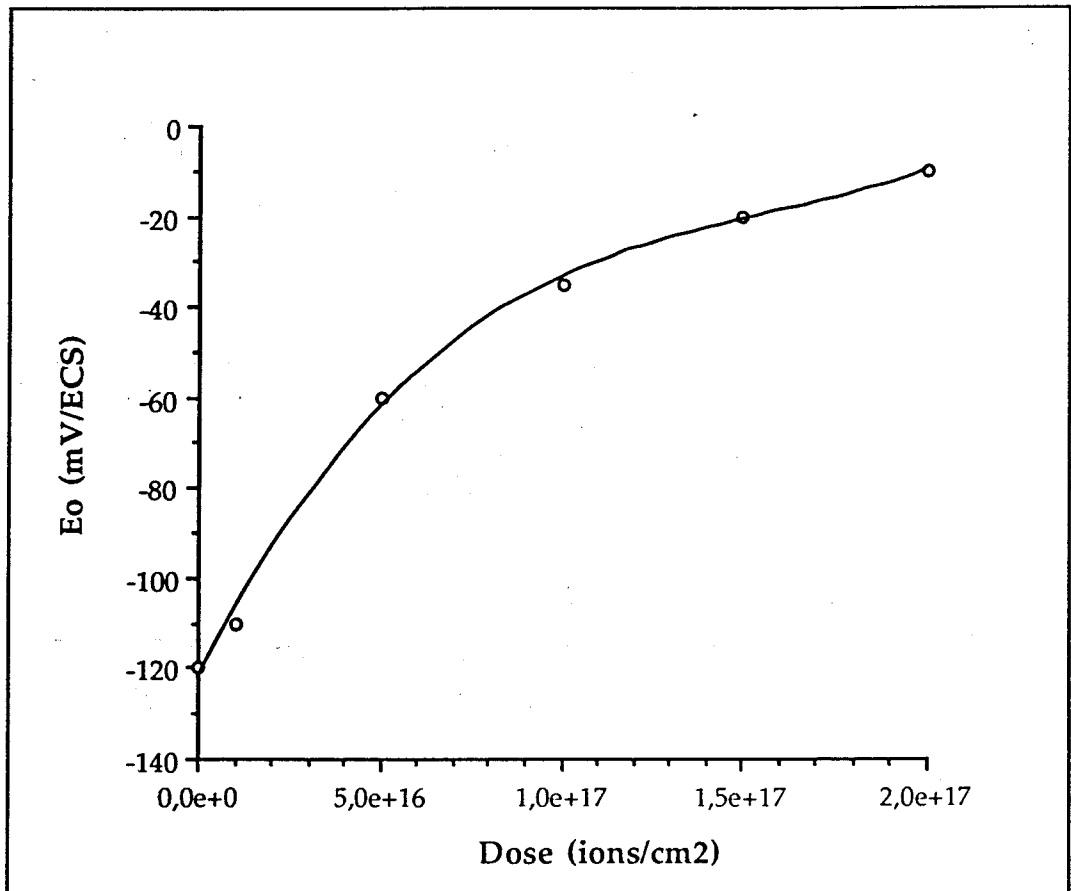


figure II-22 : Effet d'anoblissement de l'implantation ionique d'azote sur le 316L en fonction de la dose.

## d) - Propriétés de corrosion

### - Mesure du potentiel libre

Les mesures de potentiel libre ont été réalisées en milieu désaéré (NaCl 30 g/l, pH  $\approx$  6,5) sur une période de temps de 2 heures. Après une période de fortes variations dues à l'instabilité du film passif en cours de formation, le potentiel se stabilise progressivement, pour atteindre une valeur asymptotique (*figure II-21*). Cette stabilité est quelques fois perturbée par de brusques chutes surement liées à la rupture locale du film. On a remarqué, de plus, que le temps au bout duquel le potentiel devenait effectivement stable était d'autant plus long que la dose d'azote était élevée. La *figure II-22* montre l'évolution de la valeur du potentiel d'abandon  $E_0$ , en fonction de la dose d'azote implanté.

On observe une augmentation continue du potentiel de -120 mV/ECS pour la référence à -10 mV/ECS pour l'implanté à  $2 \cdot 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup>. La courbe est, là aussi, légèrement en S, tout comme l'évolution de la quantité d'azote effective et le paramètre de maille de  $\gamma_N$  en fonction de la dose. Le *tableau II-6* regroupe les différentes valeurs de  $E_0$  en fonction de la dose d'azote implantée.

Dose (ions/cm <sup>2</sup> )	0	$1 \cdot 10^{16}$	$5 \cdot 10^{16}$	$1 \cdot 10^{17}$	$1,5 \cdot 10^{17}$	$2 \cdot 10^{17}$
$E_0$ (mV/ECS)	-120	-110	-60	-35	-20	-10

*tableau II-6*

L'azote a, comme prévu, un effet anoblissant sur le 316L. Il est remarquable que cet effet soit, en quelque sorte, proportionnel à la quantité d'azote implantée.

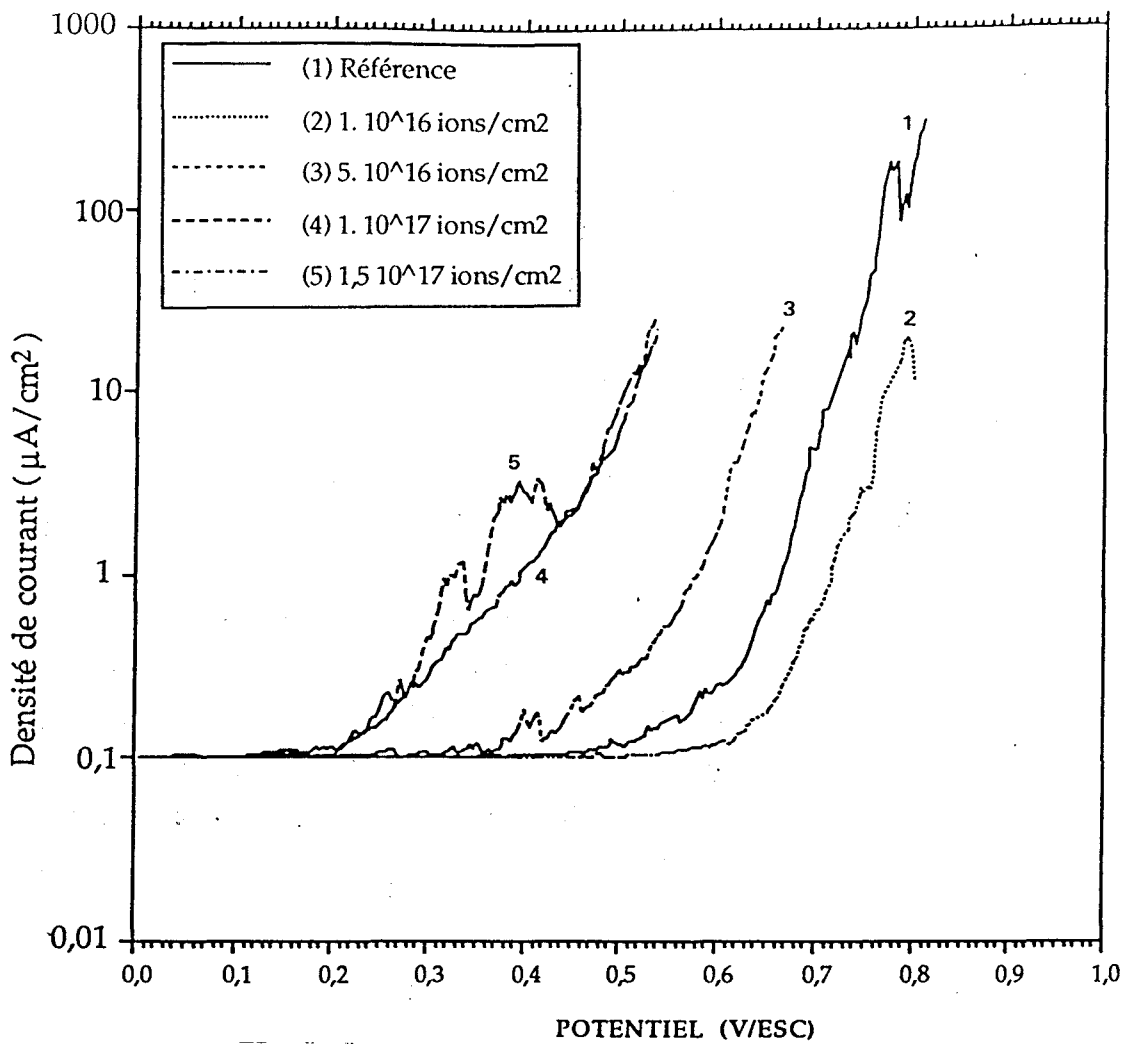


figure II-23 : Courbes intensité-potentiel du 316L pour les diverses doses d'implantation.

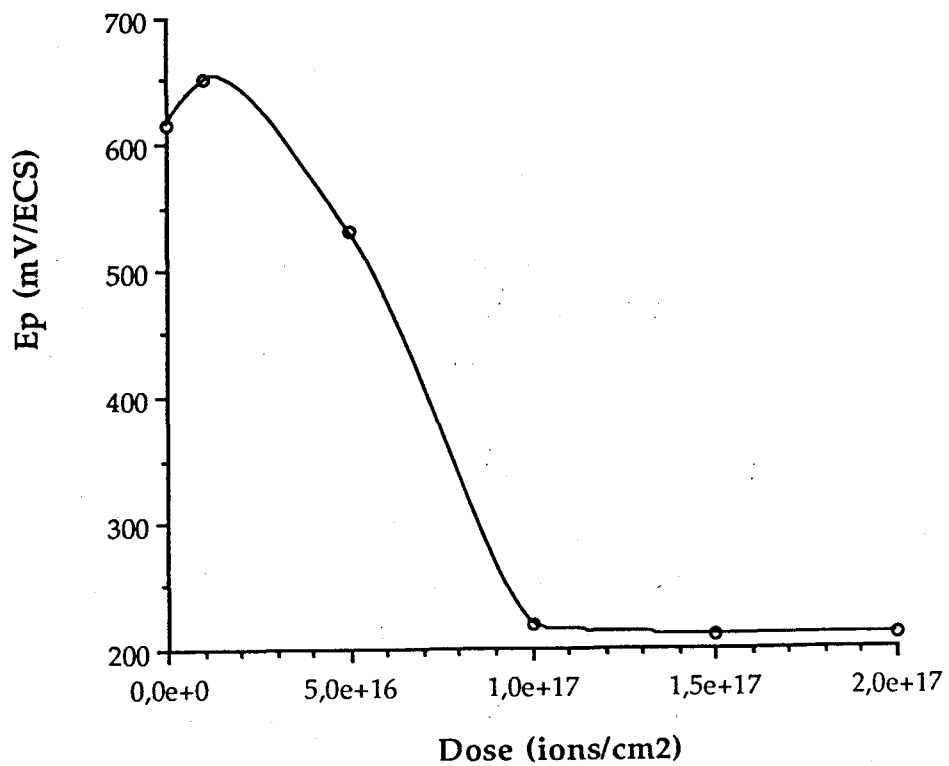


figure II-24 : Evolution du potentiel de piqûration du 316L en fonction de la dose d'implantation.

### - Mesures du potentiel de piqûration

Les essais de polarisation potentiocinétiques ont été réalisés dans le même milieu que l'étude précédente. La vitesse de balayage en potentiel est fixée à 900 mV/h par incrément de 5 mV. L'échantillon est en premier lieu polarisé cathodiquement à -700 mV/ECS pendant 5 minutes, avant de débiter le balayage.

La *figure II-23* présente l'évolution du courant de corrosion en fonction du potentiel de polarisation des échantillons pour les différentes doses d'implantation. On remarque que l'effet bénéfique de l'implantation à faible dose ( $5 \cdot 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup>) se dégrade fortement dès que la dose devient plus élevée. Cet effet est nettement visible sur la *figure II-24* qui représente l'évolution du potentiel de piqûration en fonction de la dose implantée. Un palier est atteint à partir de  $1 \cdot 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup>.

Les courbes intensité-potential des échantillons implantés montrent, de plus, de nombreuses piqûrations dans la zone passive. Ces piqûres ne sont pas actives, c'est à dire qu'elles se repassivent très rapidement.

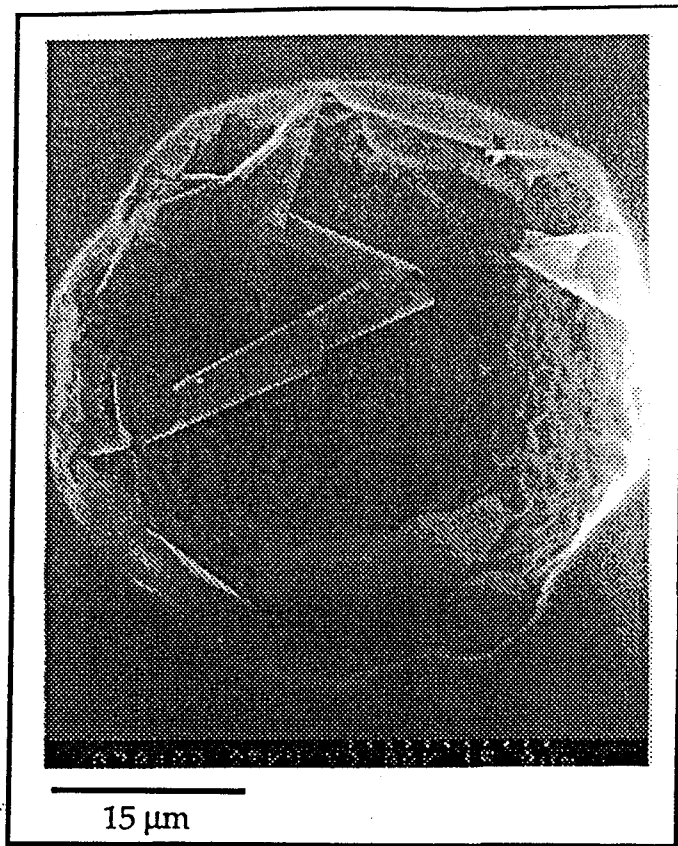
Nous avons donc effectué une série d'essais que nous avons arrêtés à différents moments dans la plage de balayage de potentiel. Les échantillons ont ensuite été observés en microscopie optique et électronique à balayage.

Nous avons pu observer trois phénomènes :

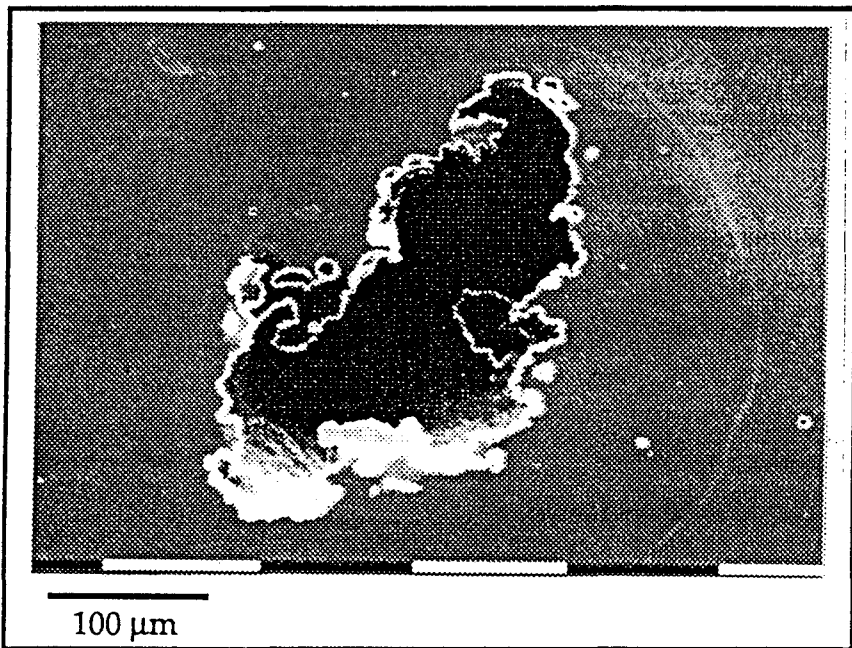
- la densité de piqûres, mesurée avant le potentiel de piqûration, croît avec la dose d'azote. A faible dose, le nombre de piqûres est sensiblement identique à celui du 316L de référence, et croît très fortement à partir de  $5 \cdot 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup>.

- les piqûres ont toutes une pellicule enroulée sur elle-même, qui reste accrochée au bord de la piqûre (*micrographie II-25-a*). Cette pellicule est en fait la couche implantée qui a résisté à la corrosion et qui décore la piqûre qui s'est formée en dessous.

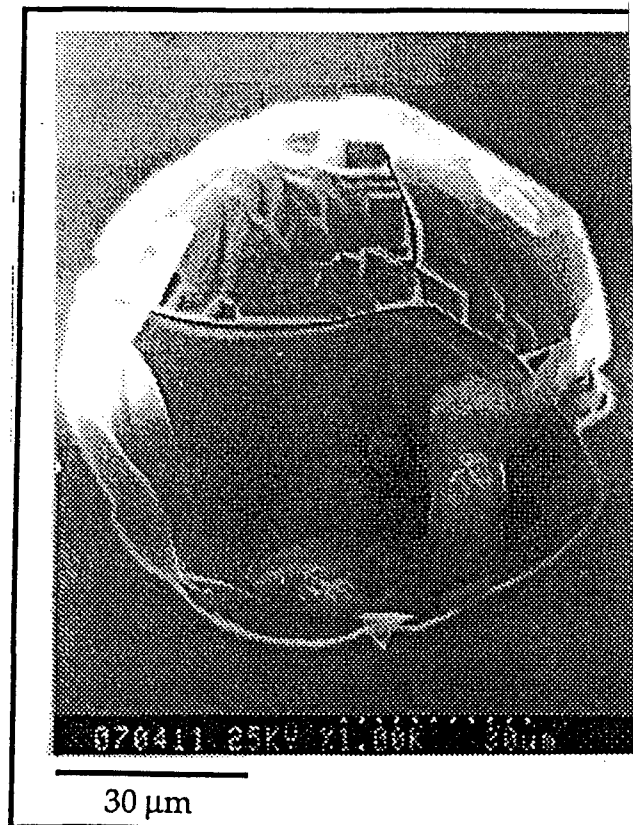
- il existe deux types de piqûres, fonction du fait qu'elles se soient amorcées dans la zone passive ou au delà du potentiel de piqûration. Ces piqûres ont une morphologie différente dans chaque cas.



a)



b)



c)

figure II-25 : Morphologie des piqûres de corrosion : après Ep : a) forme hémisphérique sans attaque préférentielle ; avant Ep : b) mise en évidence d'une cavité sous la surface ; c) attaque cristallographique et aux joints de grain.



Les piqûres formées au delà du potentiel de piqûration (*micrographie II-25-a*) ont toutes une forme hémisphérique. Le fond de la piqûre montre que la corrosion est généralisée sans attaque préférentielle.

Les piqûres qui se sont formées au cours du balayage n'ont pas forcément une forme hémisphérique (*micrographie II-25-b*). Sur cette photo on observe une piqûre ouverte dont les bords sont très découpés et une auréole qui délimite la cavité sous-jacente. On peut y voir, de plus, quelques trous que nous avons mentionnés dans l'étude de la microdureté. Le fond de ces piqûres est très lisse (*micrographie II-25-c*), ce qui montre que l'attaque s'est faite préférentiellement suivant des plans cristallographiques. En outre, les joints de grain sont visibles, et semblent avoir fait l'objet d'attaques localisées intenses.

L'implantation ionique à faible courant et pour des doses supérieures à  $5 \cdot 10^{16}$  ions/cm<sup>2</sup> engendre une perte des propriétés du matériau vis à vis de la résistance à la piqûration. Cet effet est dû à la présence des défauts (trous) de surface liés, semble-t-il, à la saturation en azote du matériau. Néanmoins l'implantation a un bon effet sur l'anoblissement du 316L qui est d'autant plus fort que la quantité d'azote implantée est importante.

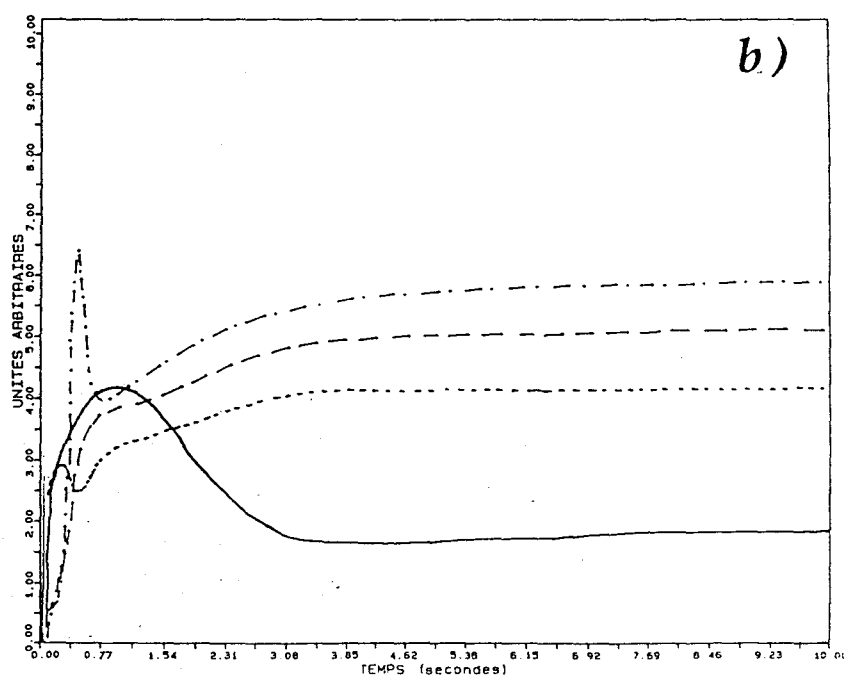
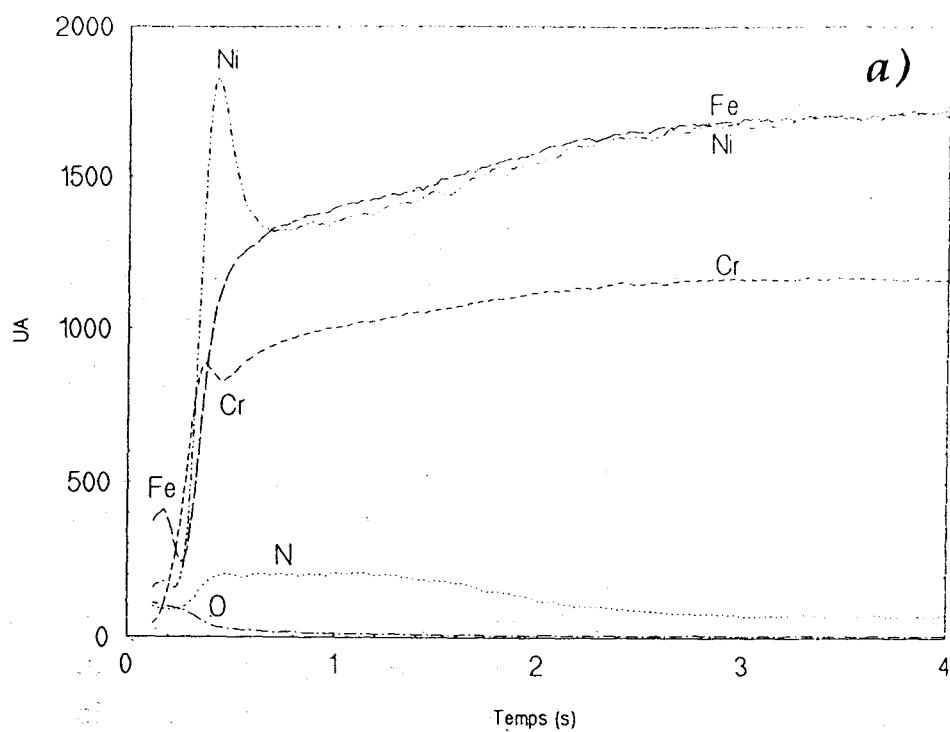


figure II-26 : Spectres SDL du 316L implanté  $N_2^+$ , 80 keV,  $1 \cdot 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup>  
 a)  $1 \mu A/cm^2$  ; b)  $5 \mu A/cm^2$ .

## 2) - Effet du courant d'implantation

Nous venons de voir l'effet de l'implantation ionique d'azote pour un faible flux d'ions ( $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) et pour différentes doses sur les propriétés du 316L. Les résultats peu encourageants proviennent, semble-t-il essentiellement de facteurs cinétiques, c'est à dire liés au temps d'implantation. Il nous a donc semblé intéressant d'étudier pour une dose donnée, l'effet du temps d'implantation en augmentant le flux d'ions. En choisissant un courant d'implantation de l'ordre de  $5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , la durée de traitement est diminuée d'un facteur 5.

Un problème se pose lorsque le courant d'implantation devient fort. Il est alors impossible de contrôler de manière rigoureuse la quantité d'azote implantée, car la cage de Faraday, servant à évaluer le flux d'ions, est saturée du fait du courant élevé. Nous pourrions néanmoins avoir une bonne estimation de la dose implantée d'une part en comparant les profils SDL et d'autre part en utilisant la technique de diffraction des rayons X sous incidences rasantes.

### a) - Analyse SDL

Les figures II-26 a et b présentent les spectres SDL pour le 316L implanté à la dose de  $5 \cdot 10^{16}$  ions/ $\text{cm}^2$  respectivement à  $1$  et  $5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ .

Ces caractérisations n'ont pas été faites sur le même appareillage, ce qui explique les différences d'intensité relative des différents constituants. Un échantillon à  $2 \cdot 10^{17}$  ions/ $\text{cm}^2$  de la précédente implantation a été analysé avec ce nouvel appareillage, ce qui nous a permis, après un recalage, de comparer les profils des différents éléments.

On observe très peu de différences entre les deux types d'implantations. Les pics d'enrichissement en nickel et chrome sont présents. Toutefois, il faut noter la disparition des pics du fer et de l'oxygène en extrême surface, pics que nous avons attribués à la présence d'un film d'oxyde.

L'absence de la couche d'oxyde s'explique par la diminution du temps de traitement liée à l'augmentation du courant d'implantation. Le



temps d'implantation passe en effet de 10 heures pour un courant de  $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  à 2 heures seulement pour  $5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ .

En ce qui concerne le profil d'azote, il se rapproche plus d'un profil gaussien que pour l'implantation à faible courant. Là aussi, le facteur temps semble jouer un rôle déterminant dans l'effet d'exodiffusion, ce qui rend la répartition des ions azote plus proche d'une distribution aléatoire et donc d'un profil gaussien.

Nous avons comparé le profil d'azote de l'implantation à fort courant avec l'évolution des profils pour les doses  $1 \cdot 10^{16}$ ,  $5 \cdot 10^{16}$ ,  $1 \cdot 10^{17}$ ,  $1,5 \cdot 10^{17}$  et  $2 \cdot 10^{17}$  ions/ $\text{cm}^2$ . Nous avons dit qu'au niveau expérimental il était impossible d'avoir une idée précise de la dose d'azote implantée, mais en comparant les profils SDL, il semble que la dose d'azote soit de  $1 \cdot 10^{17}$  ions/ $\text{cm}^2$ .

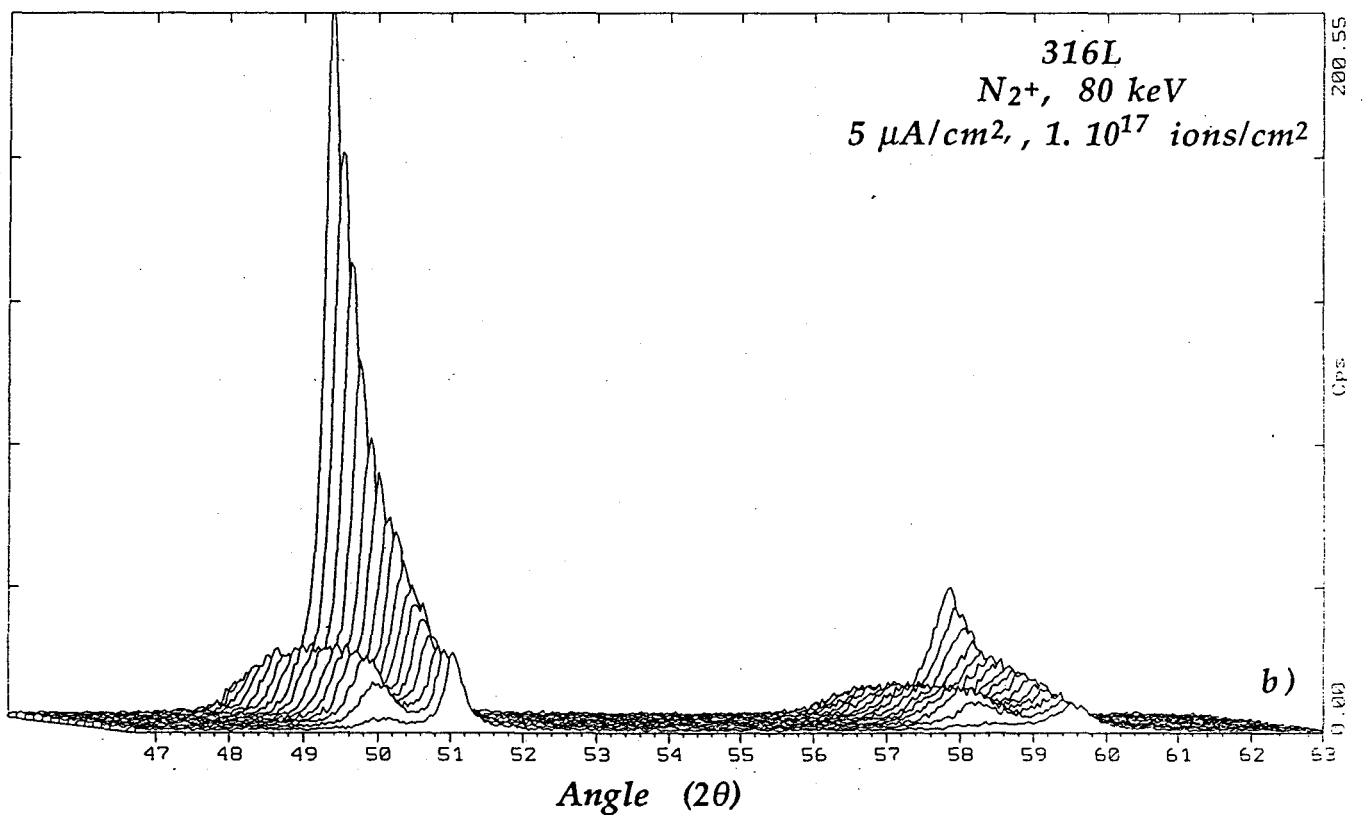
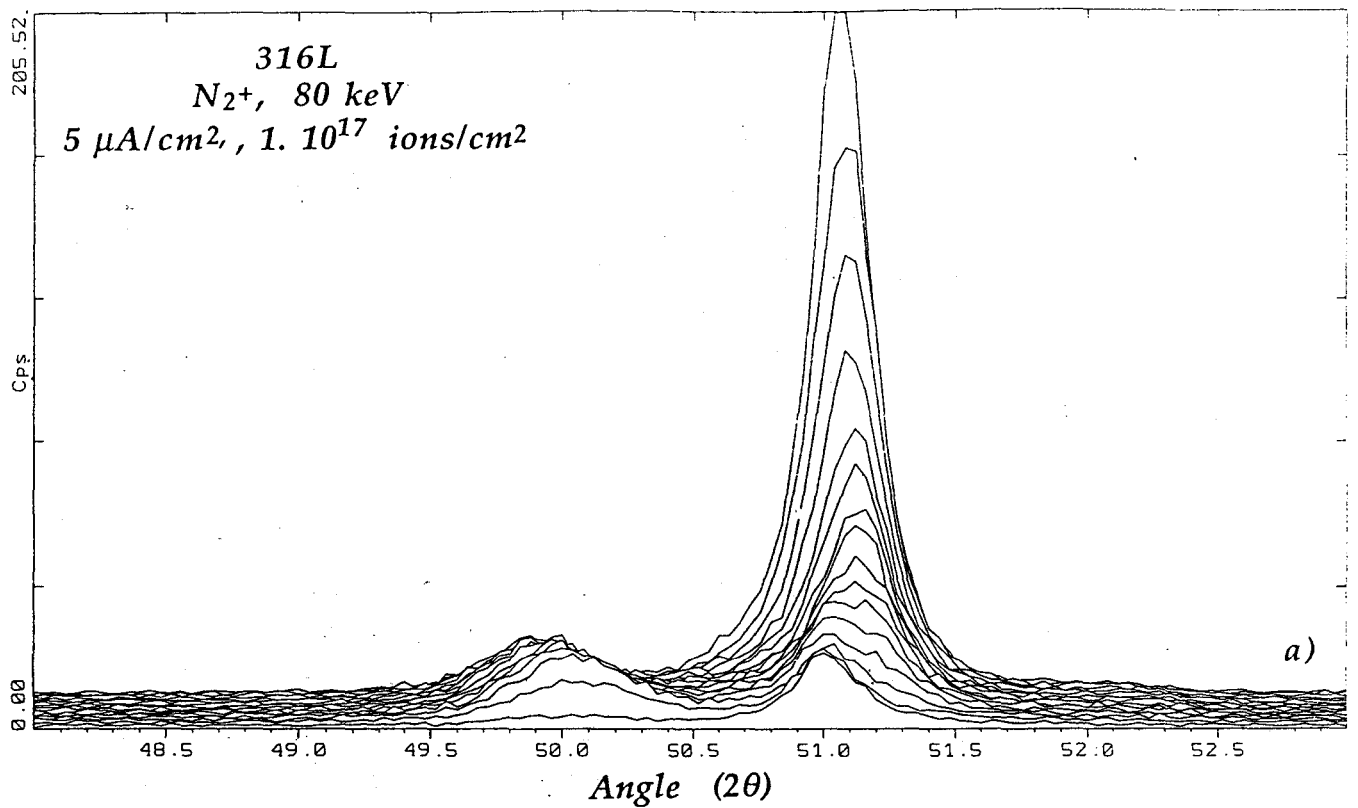


figure II-27 : Spectres de diffraction X à différents angles d'incidence du 316L implanté  $N_2^+$ , 80 keV,  $1. 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup>,  $5\mu A/cm^2$  : a) spectres superposés ; b) spectres décalés.

### b) - Diffraction des rayons X sous incidences rasantes

La *figure II-27* présente les spectres de diffraction sous incidences rasantes du 316L implanté à  $5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  pour de nombreux angles d'incidence.

La *figure II-27-b* permet d'apprécier d'une part le dédoublement des pics de diffraction (111) et (200) de l'austénite, et d'autre part l'évolution de l'intensité des pics de la phase  $\gamma_N$ .

La phase austénitique riche en azote  $\gamma_N$ , qui se forme dans ces conditions d'implantation, a un paramètre de maille observé de  $3,70 \text{ \AA}$ .

En résumant les valeurs des paramètres de maille obtenues précédemment pour le courant d'implantation de  $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  aux différentes doses dans le tableau ci-dessous, il est facile de constater que la valeur du paramètre obtenue pour la dose de  $1 \cdot 10^{17} \text{ ions}/\text{cm}^2$  (estimée par la SDL) à  $5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  correspond, également à celle de l'implantation de à  $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ .

	Courant	Dose	Paramètre [ $\text{\AA}$ ]
Référence	*	*	3,594
Implanté	$1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$	$5 \cdot 10^{16} \text{ ions}/\text{cm}^2$	3,635
		$1 \cdot 10^{17} \text{ ions}/\text{cm}^2$	3,687
		$1,5 \cdot 10^{17} \text{ ions}/\text{cm}^2$	3,765
Implanté	$5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$	$1 \cdot 10^{17} \text{ ions}/\text{cm}^2$	3,700

Le calcul, sur la base des aires relatives des pics (111) de l'austénite, ne montre pas de différences sur la concentration de  $\gamma_N$  dans la phase  $\gamma$ . Il semble donc que le courant d'implantation n'a pas d'influence ni sur la concentration d'azote dans la phase  $\gamma_N$ , ni sur la quantité de  $\gamma_N$  dans  $\gamma$ .

Par contre, dans ces conditions d'implantation, on ne détecte pas la présence de nitrures de chrome.

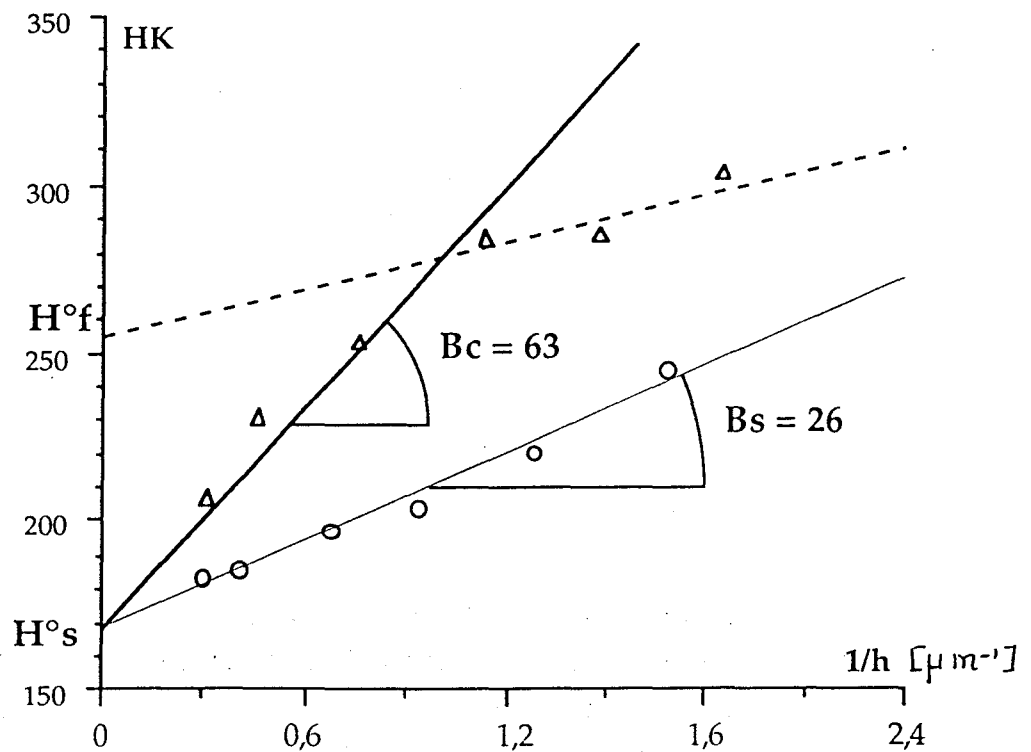
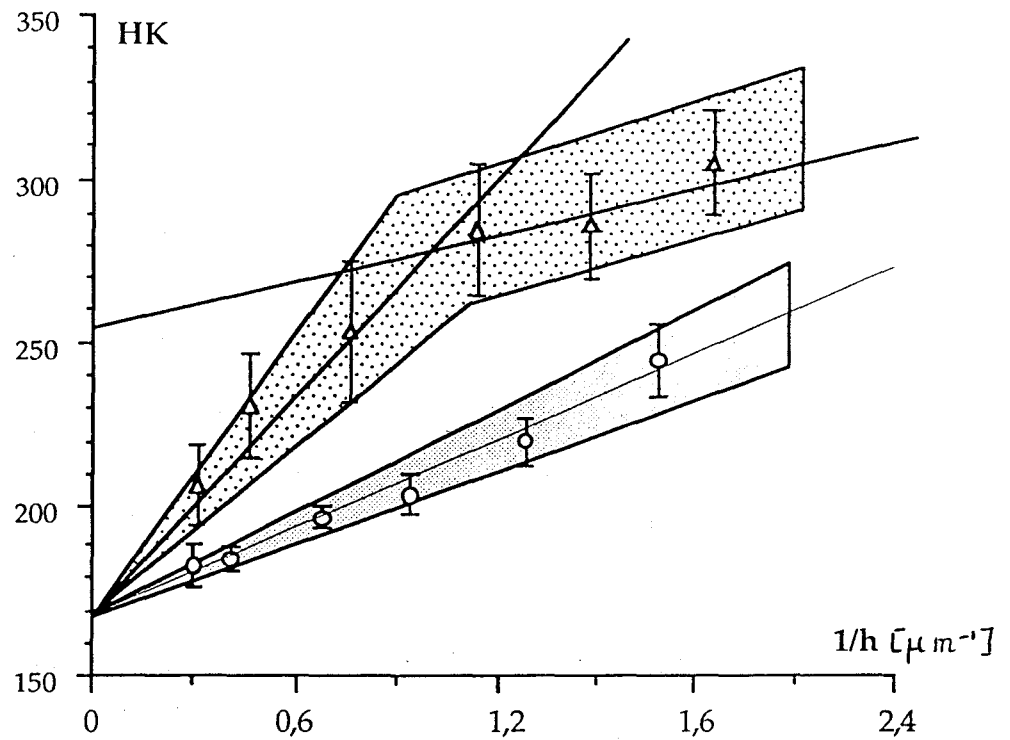


figure II-28 : Evolution de la microdureté Knoop en fonction de l'inverse de la profondeur d'empreinte pour le 316L non implanté et implanté ( $N_2^+$ , 80 keV,  $5 \mu A/cm^2$ ,  $1.10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup>).



### c) - Mesures de microdureté

L'évolution de la dureté du matériau implanté à  $5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  en fonction de la charge a été observée dans les mêmes conditions d'expérience que précédemment.

La *figure II-28* permet de constater que la dureté dans ce cas est significativement augmentée. En effet, même à forte charge, la dureté du 316L implanté est supérieure à celle du non implanté. La régression linéaire sur les premiers points donne comme ordonnée à l'origine la même dureté intrinsèque que pour le substrat.

On peut observer aussi la rupture de pente dans l'évolution de la dureté du matériau implanté comme nous l'avons signalé dans la première partie de ce chapitre.

La pente de la droite pour le composite est nettement supérieure ( $B_c \approx 63$ ) à celle obtenue pour le courant d'implantation plus faible ( $B_c \approx 42$ ).

De la même manière, il est possible d'appliquer le modèle de Jonsson :

$$B_s = 26 \quad B_c = 63$$

$$\begin{array}{ll} \text{Hypothèses :} & e = 0,25 \mu\text{m} \quad \text{Résultat : } H^{\circ f} = 314 \\ & C = 0,5 \\ & H^{\circ f} = \text{Cst} \end{array}$$

En prenant pour  $C$  la valeur 0,5 comme dans le cas précédent, la dureté intrinsèque de la zone implantée est de 314 HK. Cette valeur, bien que plausible, ne convient pas car la régression linéaire sur les trois derniers points (à faible charge) donne une dureté intrinsèque de l'ordre de 260 HK. Il faut donc revoir les hypothèses de départ.

La profondeur de  $0,25 \mu\text{m}$  ne doit pas varier avec le courant d'implantation, par contre les caractéristiques plastiques de la zone implantée peuvent être modifiées. Pour ajuster la valeur  $H^{\circ f}$  à 260, il faut prendre alors comme valeur  $C \approx 0,8$ . C'est à dire considérer que la zone implantée a un comportement plus fragile et épouse moins bien la forme de l'empreinte.

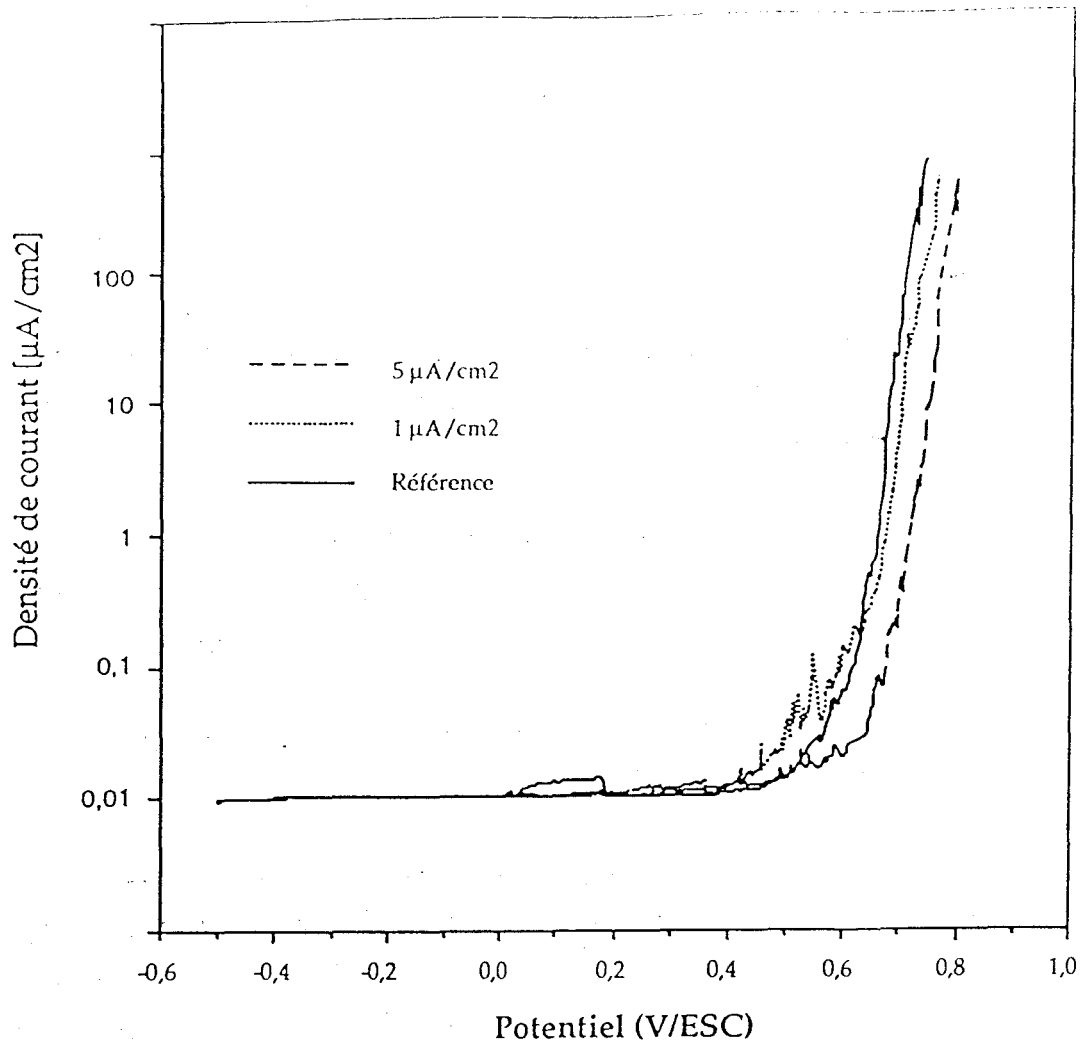
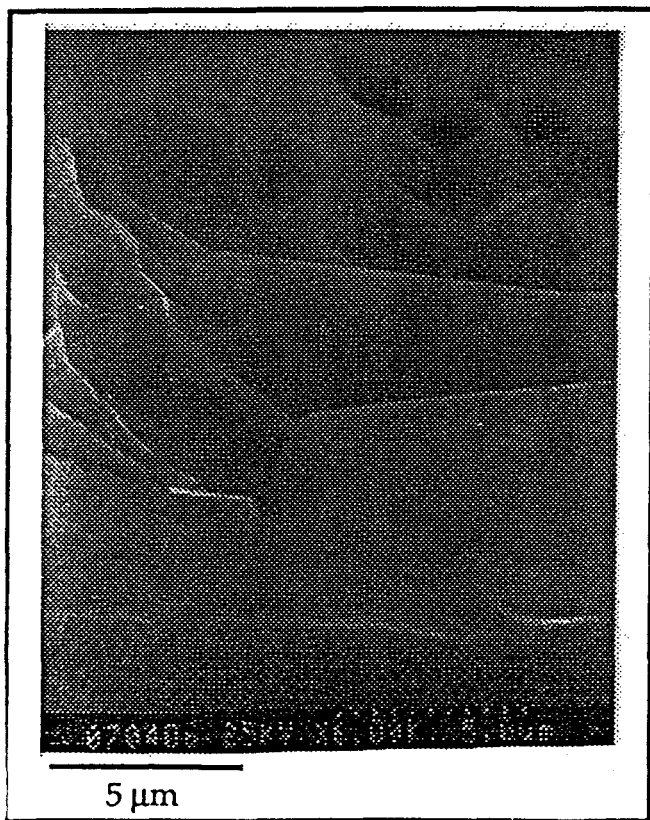
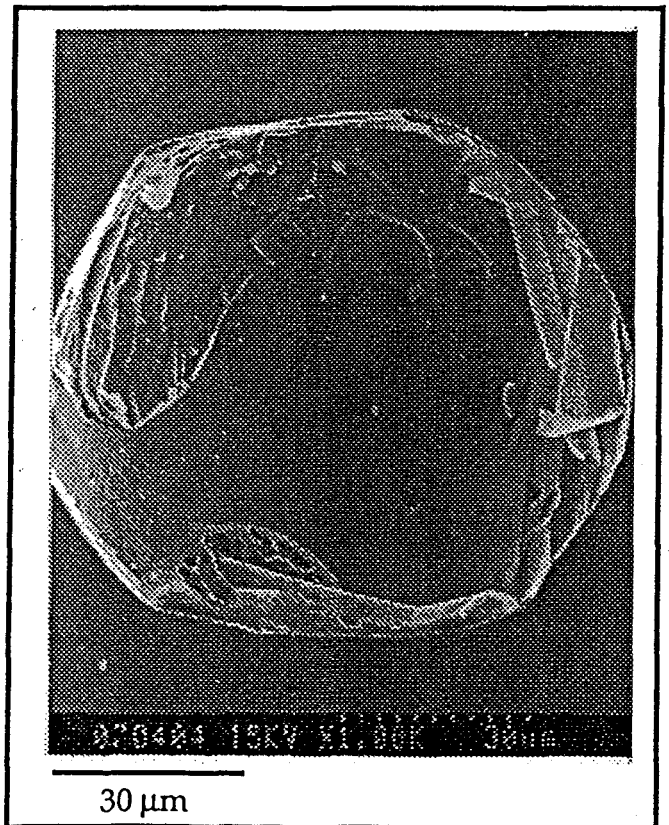


figure II-29 : Courbes intensité-potential du 316L pour les deux courants d'implantation.



a)



b)

figure II-30 : Morphologie d'une piqûres de corrosion avant Ep pour le 316L implanté ( $N_2^+$ , 80 keV,  $5 \mu A/cm^2$ ,  $1 \cdot 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup>) : a) vue d'ensemble ; b-c) détails de l'attaque cristallographique et du film.

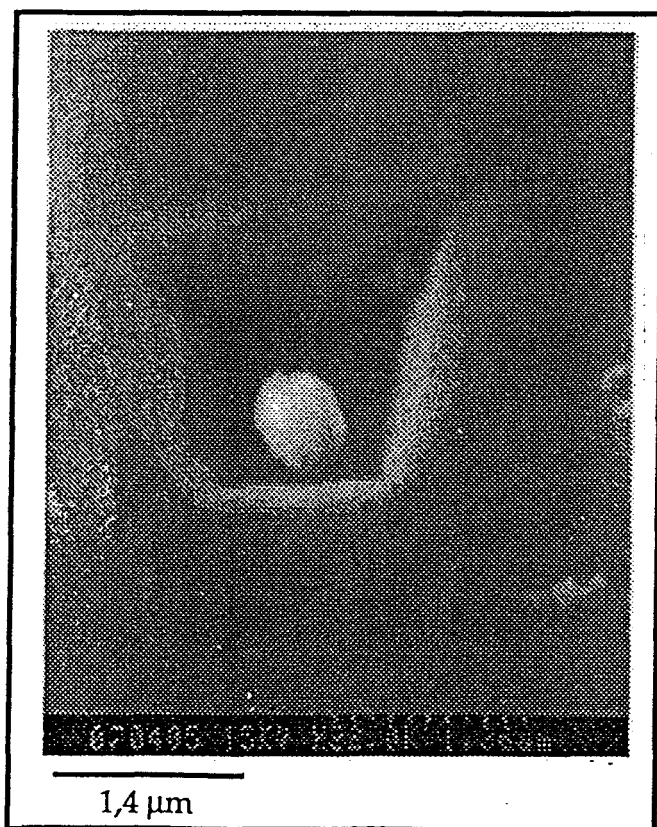
#### d) - Propriétés de corrosion

Le potentiel d'abandon du 316L implanté à  $5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  est de  $-30 \text{ mV}/\text{ECS}$ . Cette valeur est proche de celle obtenue pour la dose de  $1 \cdot 10^{17} \text{ ions}/\text{cm}^2$  à  $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ .

Les courbes intensité-potentiel dans ce cas, présentent encore quelques accidents dans la zone passive, c'est à dire quelques piqûres, mais en quantité nettement inférieure par rapport à l'implantation à faible courant.

Le potentiel de piqûration n'est pas significativement affecté par cette implantation (*figure II-29*).

L'observation en microscopie électronique à balayage révèle la présence de quelques piqûres de type cristallographique (*micrographie II-30*), sur lesquelles on peut observer très nettement la dissolution préférentielle suivant certains plans privilégiés. Les piqûres sont toutefois majoritairement du type hémisphérique, avec une corrosion généralisée du matériau.



c)



### III - Analyses et conclusions

Il ressort de cette étude un certain nombre de corrélations entre les paramètres de l'implantation ionique et les caractéristiques microstructurales, mécaniques et électrochimiques du 316L. Ces propriétés sont fondées essentiellement sur des mécanismes de formation et transformation de phases, gouvernés par des facteurs cinétiques et thermodynamiques.

#### Au niveau microstructural :

- l'implantation ionique d'azote  $N_2^+$  à 80 keV, engendre la formation d'une phase austénitique riche en azote (solution solide, notée  $\gamma_N$ ) coexistant avec la phase initiale  $\gamma$  (pauvre en azote) et éventuellement des nitrures de chrome et de fer. La spectrométrie Mössbauer nous donne de précieux renseignements sur l'absence de phases magnétiques, ce qui élimine la présence de la plupart des nitrures de fer et de la martensite d'écrouissage.

- il se forme en extrême surface des matériaux implantés à faible courant une couche d'oxydes d'autant plus épaisse que le temps d'implantation est long (dose élevée). A fort courant d'implantation, cette couche d'oxydes est inexistante ou non détectable.

- La phase  $\gamma_N$  est d'autant plus riche en azote que la dose est forte, mais en quantité de moins en moins importante par rapport à la phase initiale  $\gamma$ . Ce phénomène est accompagné par la formation, de plus en plus importante, de nitrures de chrome. A fort courant, la phase  $\gamma_N$  est proportionnellement aussi riche en azote comparé à la même dose à faible courant, mais il n'y a pas de traces de nitrures de chrome. De cette dernière remarque il est possible de conclure que, pour une quantité d'azote donnée, il se forme une phase  $\gamma_N$ . Si la diffusion de l'azote est favorisée, soit par un temps d'implantation élevé, soit par une température de l'échantillon

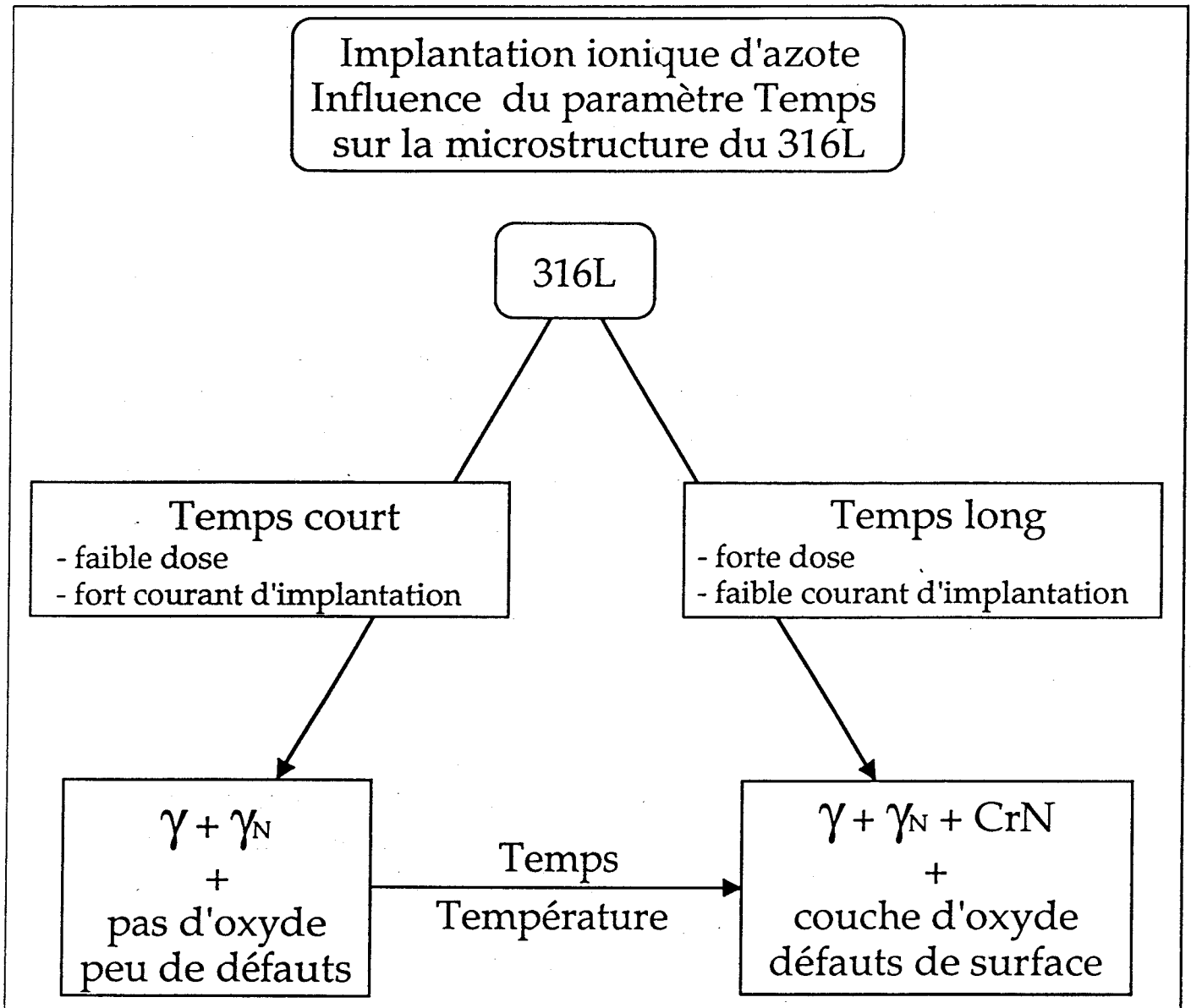


figure II-31 : Effet du courant et de la dose d'implantation d'azote sur le type de microstructure du 316L.

suffisamment forte, la phase  $\gamma_N$  se décompose en une phase plus pauvre en azote de même structure et en nitrures de chrome. De plus, une recombinaison de l'azote semble se produire conduisant à la formation de zones très riches en azote sous forme gazeuse, responsables de la présence de nombreux trous à la surface des échantillons.

Il semble donc y avoir un équilibre qui s'instaure entre la stabilité thermodynamique de la phase  $\gamma_N$  et la cinétique de recombinaison de l'azote via sa diffusion dans le matériau, conduisant à la formation de nitrures de chrome et de défauts de surface. Cet équilibre est contrôlé essentiellement par le facteur temps, que l'on retrouve, soit dans la valeur du courant d'implantation (quantité d'azote implanté par seconde et par unité de surface), soit dans la valeur de la dose pour un courant donné (plus la dose est élevée et plus le temps d'implantation est long). A cela il faut ajouter le facteur température, que nous avons considéré comme constant pour les différentes implantations. Le *schéma II-31* résume le mécanisme que nous venons de proposer.

#### Au niveau mécanique :

- l'implantation ionique d'azote améliore la dureté superficielle du 316L, d'autant plus que la dose est forte et que le courant d'implantation est élevé. Toutefois cette augmentation de dureté n'est pas en rapport avec ce que l'on peut attendre d'un matériau aussi riche (jusqu'à 20 % atomique) en azote sous forme de solution solide. Cela a été expliqué par la présence de trous dus à la recombinaison de l'azote.

- En se basant sur le modèle composite de Jönsson, il semble qu'à faible courant d'implantation, la zone implantée accommode mieux la déformation plastique ( $C \approx 0,5$ ) qu'à fort courant ( $C \approx 0,8$ ).

#### Au niveau électrochimique :

- L'implantation d'azote a un effet très bénéfique sur l'anoblissement du matériau. Cet effet est d'autant plus marqué que la dose d'azote est élevée. Le courant d'implantation ne semble pas avoir d'influence sur la valeur du potentiel libre. On peut conclure alors, que

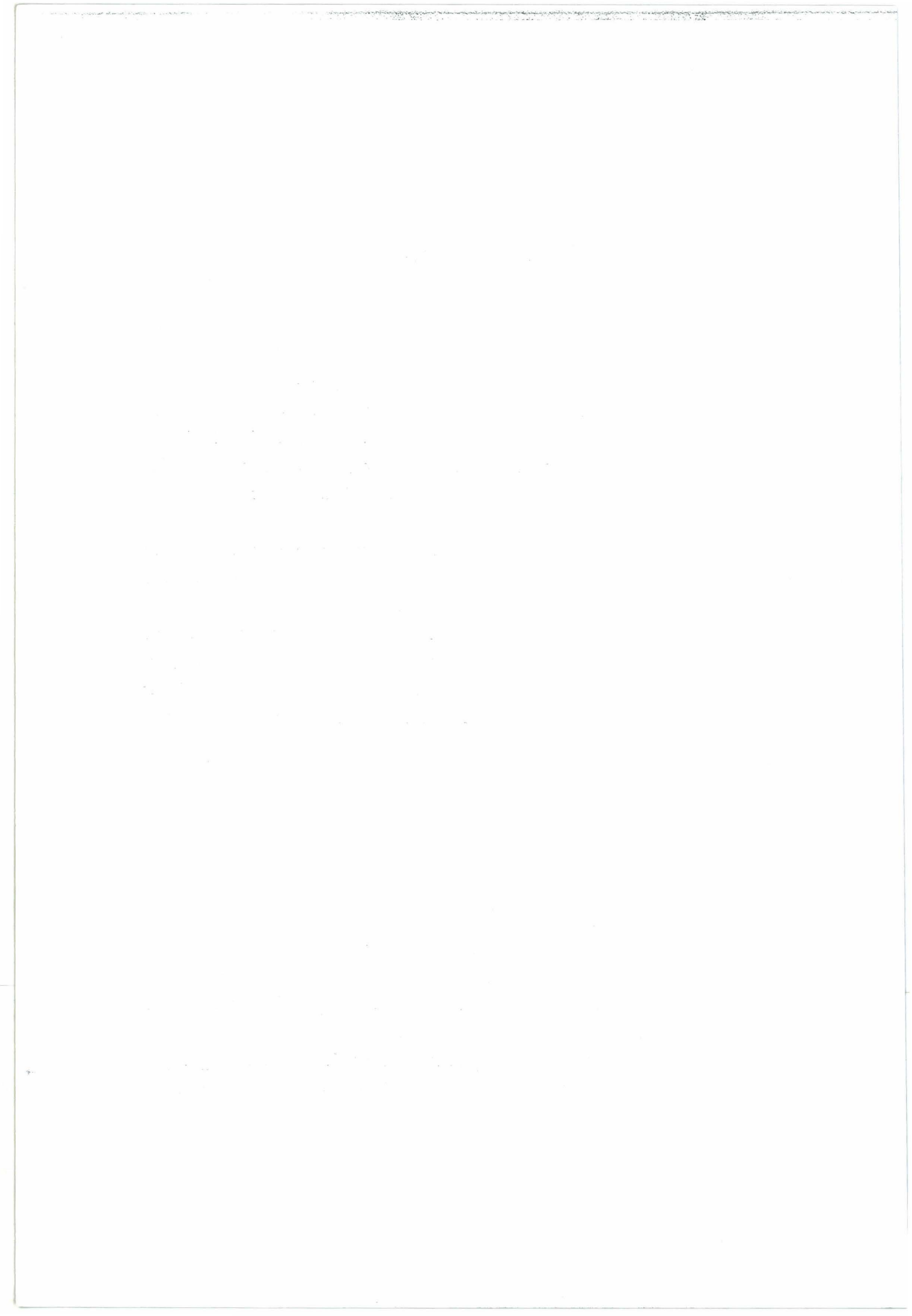
l'effet anoblissant obtenu par implantation ionique d'azote est lié à un effet chimique (concentration) plus qu'à un effet microstructural.

- Au niveau de la résistance à la piqûration, l'implantation ionique à faible courant d'implantation a un effet néfaste. Nous avons pu voir que cela était dû essentiellement à la formation de défauts à la surface. A fort courant d'implantation, le potentiel de piqûration n'est pas sensiblement affecté, ni dans un sens ni dans l'autre.



*CHAPITRE III*

*ESSAIS DE FATIGUE  
A L'AIR*



# Chapitre III

## Essais de fatigue à l'air

Après avoir rappelé les conditions expérimentales et la technique de suivi de l'endommagement de surface par la prise de répliques, nous examinerons, dans un premier temps, le comportement cyclique du 316L non implanté aux deux niveaux de déformation plastique choisis. Nous analyserons ensuite, au niveau de l'endommagement de surface, les modifications liées à l'implantation ionique d'azote pour les deux conditions opératoires.

Cette première partie nous permettra de proposer une explication sur les modes d'endommagement en fatigue oligocyclique et le rôle des microfissures dans le processus de ruine du matériau.

Finalement, à l'aide d'une simulation numérique du type Monté Carlo, nous proposerons un moyen de confirmer cette première analyse, en faisant une prévision du comportement des matériaux non implantés et implanté en fatigue cumulée ; ces prévisions seront confirmées par des essais réels.

### I - Méthode expérimentale

#### 1) - Appareillage

Pour conserver une bonne homogénéité entre chaque éprouvette, les ébauches sont découpées sur une couronne dans la billette (*figure III-1*). L'hypertrempe est réalisée sur les ébauches mêmes, puis les éprouvettes sont usinées suivant le schéma de la *figure III-2*.

La partie utile est polie mécaniquement de manière semi-automatique à l'aide de meules en résine de grade 600 à 1200. Un polissage à la pâte diamantée permet de finir au 1  $\mu\text{m}$ .

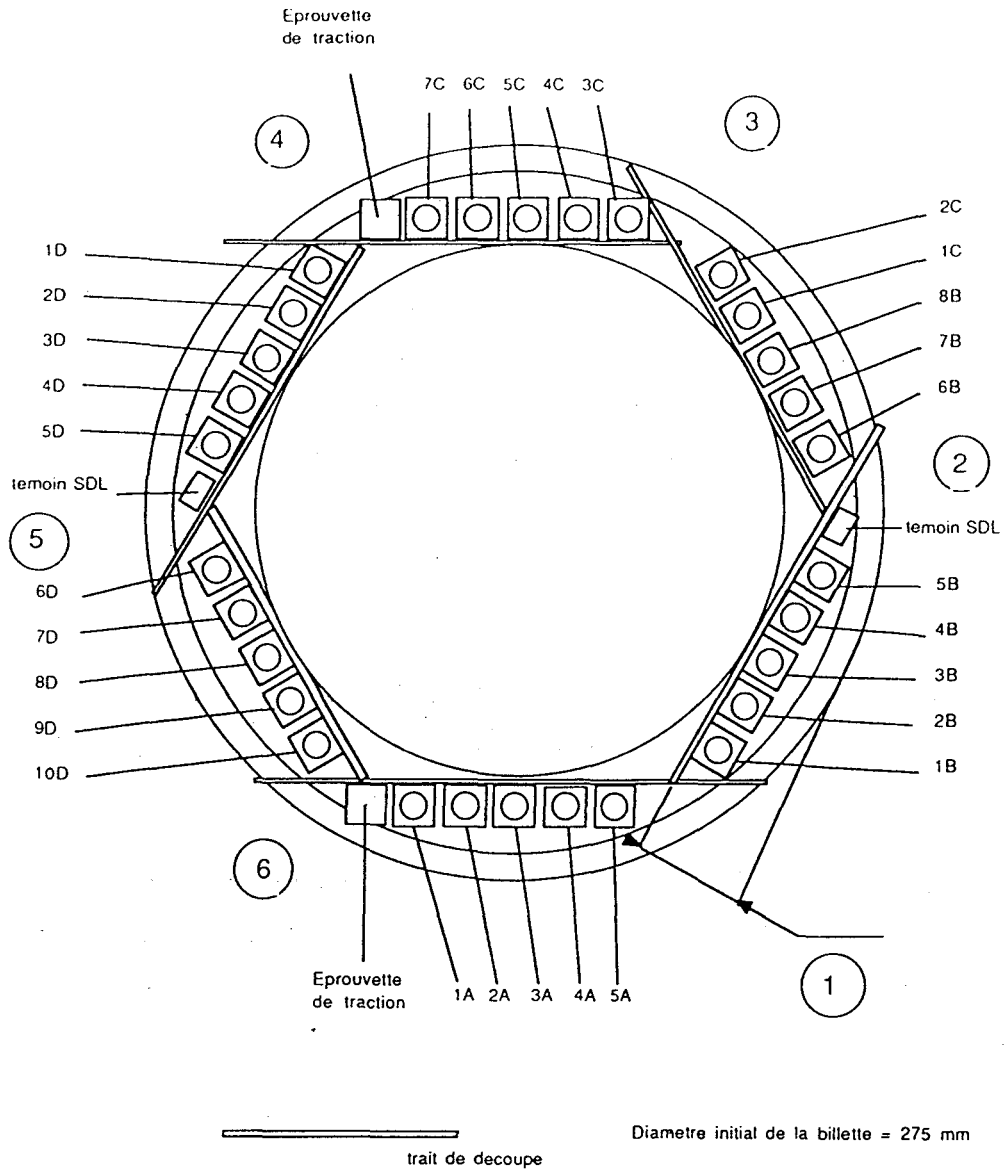


figure III-1 : Schéma de découpe des ébauches et échantillons dans la billette d'origine.

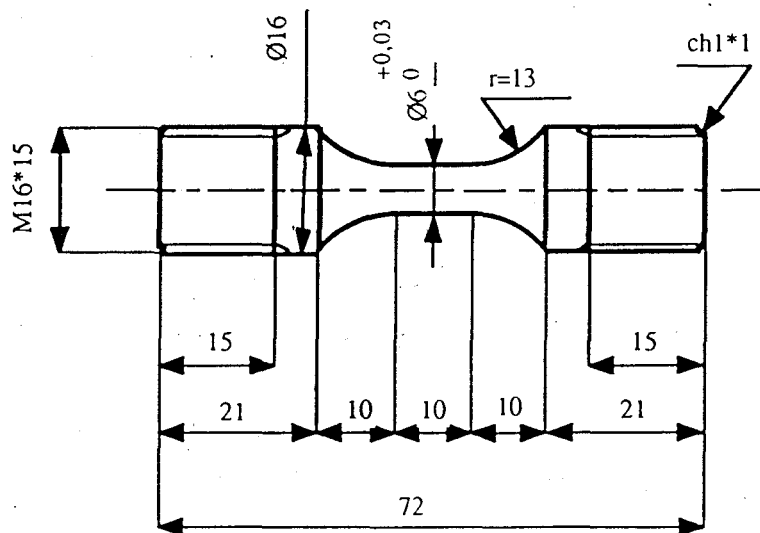


figure III-2 : Schéma d'usinage d'une éprouvette de fatigue oligo-cyclique pour les essais à l'air et en milieu corrosif.

Les essais de fatigue sont effectués sur éprouvettes lisses à l'aide d'une machine MTS 2,5 T à commande servo-hydraulique. La sollicitation mécanique en traction-compression suit un signal triangulaire symétrique. Les essais sont réalisés à déformation totale imposée, par l'intermédiaire d'un extensomètre à jauges de déformation, fixé sur des tiges de renvoi de part et d'autre des mors. Ce montage permet de réaliser facilement des répliques de la surface et d'autre part il ne demande pas d'autres adaptations pour les essais de fatigue-corrosion.

Un étalonnage a été réalisé en plaçant simultanément un extensomètre sur les tiges de renvoi et un autre directement sur le fût de l'éprouvette. De cette manière nous avons pu contrôler la rigidité du montage et faire une correspondance entre la déformation appliquée et la déformation réelle de l'éprouvette. Les valeurs données par la suite correspondent à celles obtenues après correction.

Les essais sont réalisés dans le domaine oligocyclique, pour les deux amplitudes de déformation que nous avons choisis d'étudier ( $\Delta\epsilon_p/2 = \pm 4 \cdot 10^{-3}$  et  $\pm 5 \cdot 10^{-4}$ ). La vitesse de déformation totale est fixée à  $4 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ .

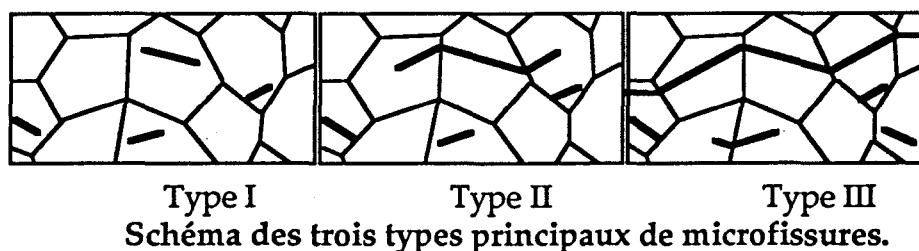
## 2) - Technique de réplique des surfaces et comptage des microfissures.

Pour effectuer des répliques de la surface, nous avons utilisé un film en acétate de cellulose d'épaisseur  $100 \mu\text{m}$ . Appliqué sur la surface de l'éprouvette, le film est ramolli par de l'acétone et sèche rapidement pour reprendre sa rigidité initiale. Les répliques sont ensuite mises à plat sur des lamelles de verre. Les observations et comptages des microfissures se font alors grâce à l'utilisation d'un microscope optique. Toutefois, dans un premier temps, afin de faire la différence entre des bandes de glissement et des microfissures, nous avons fait des observations au microscope électronique à balayage après métallisation de la réplique. Le nombre de plages d'observation varie entre 10 et 15, représentant une surface totale d'environ  $2 \text{ mm}^2$  à différents endroits de la partie utile.

Les répliques sont pratiquées à intervalles réguliers au cours des essais de fatigue, ce qui nous permet de tracer l'évolution des populations de microfissures. La classification que nous avons retenue est celle développée par Coudreuse, Lardon et Magnin [133] que nous rappelons brièvement. Les

graphiques représentant les densités de microfissures sont tracés en fonction du pourcentage de durée de vie, c'est à dire par rapport à la durée de vie à l'amorçage (définie dans le premier chapitre).

La schéma ci-dessous représente une portion de la surface d'une éprouvette, sur laquelle un certain nombre de grains est représenté. En traits épais sont figurées des microfissures de différents types définis suivant les critères suivants.



Les *type I* sont des microfissures inférieures à la taille de grain. Il est, en réalité, difficile de les distinguer des bandes intenses de glissement. Toutefois, des observations fines au MEB permettent de faire cette différence.

Les *type II* sont des microfissures ayant une longueur de un à trois diamètres de grains environ. Ce sont des microfissures ayant franchi un ou plusieurs joints de grain et se propageant cristallographiquement en surface, c'est-à-dire en suivant les plans de glissement principaux.

Les *type III* sont des microfissures de taille supérieure à trois diamètres de grain et pouvant aller jusqu'à environ dix tailles de grain. Elles sont caractérisées principalement par leur propagation à la surface qui a lieu suivant une direction sensiblement perpendiculaire à l'axe de sollicitation.

Les microfissures de *type IV* sont caractérisées par leur grande taille (environ 1 mm), mais surtout par leur mode de propagation qui se fait en volume contrairement aux trois types précédents. Elles sont très peu nombreuses et sont responsables de la rupture finale du matériau.

Cette classification, basée sur des critères cristallographiques, a été souvent discutée. Nous verrons par la suite qu'elle s'accorde bien avec résultats électrochimiques.

Les mesures de densités de microfissures ont été réalisées pour deux niveaux de déformation sur des éprouvettes de 316L non implantées et implantées. Nous avons conservé de l'étude microstructurale deux types d'implantation :

implantation n° 1 :      Dose :  $2 \cdot 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup>  
                                  Energie : 80 keV  
                                  Courant : 1  $\mu$ A/cm<sup>2</sup>

implantation n° 2 :      Dose :  $1 \cdot 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup>  
                                  Energie : 80 keV  
                                  Courant : 5  $\mu$ A/cm<sup>2</sup>

Le choix de ces paramètres d'implantation ionique est lié aux caractérisations microstructurales décrites au chapitre précédent. Nous avons choisi l'implantation à forte dose et faible courant pour les nombreux défauts et les nitrures qui sont formés. L'implantation n°2 devrait être un cas plus favorable pour les propriétés de fatigue et fatigue-corrosion, du fait de l'absence de nitrures et du faible nombre de défauts à la surface.

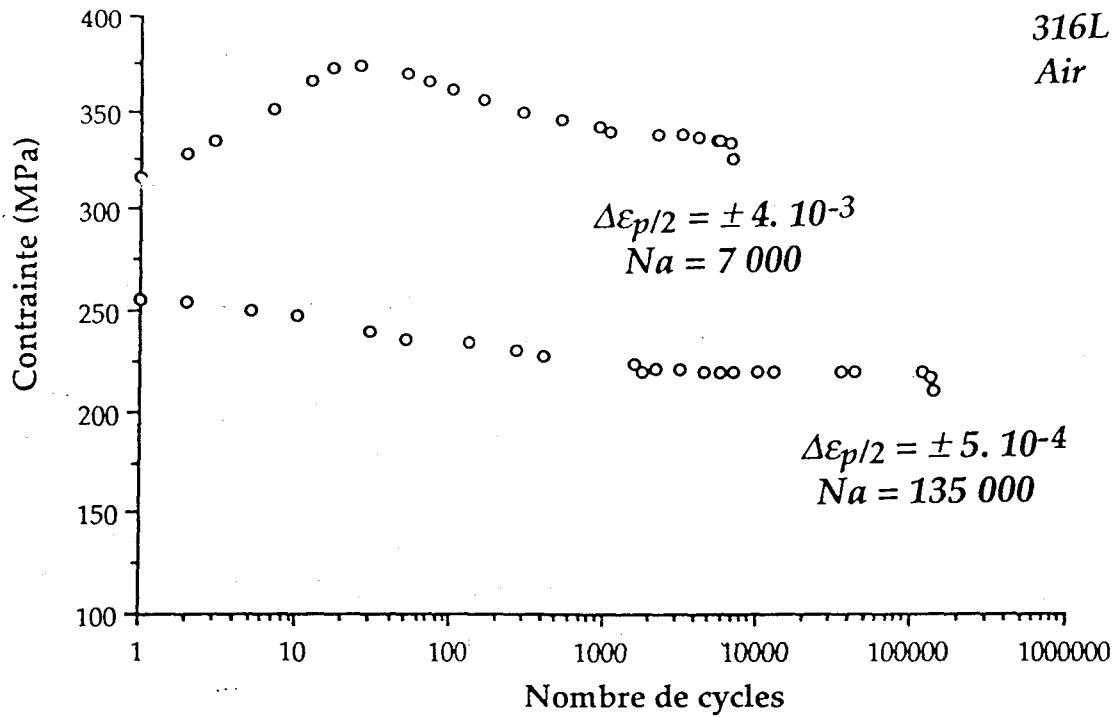


figure III-3 : Courbes de consolidation cyclique en fonction du nombre de cycles du 316L à  $\Delta\varepsilon_p/2 = \pm 4.10^{-3}$  et  $\pm 5.10^{-4}$ , à l'air.

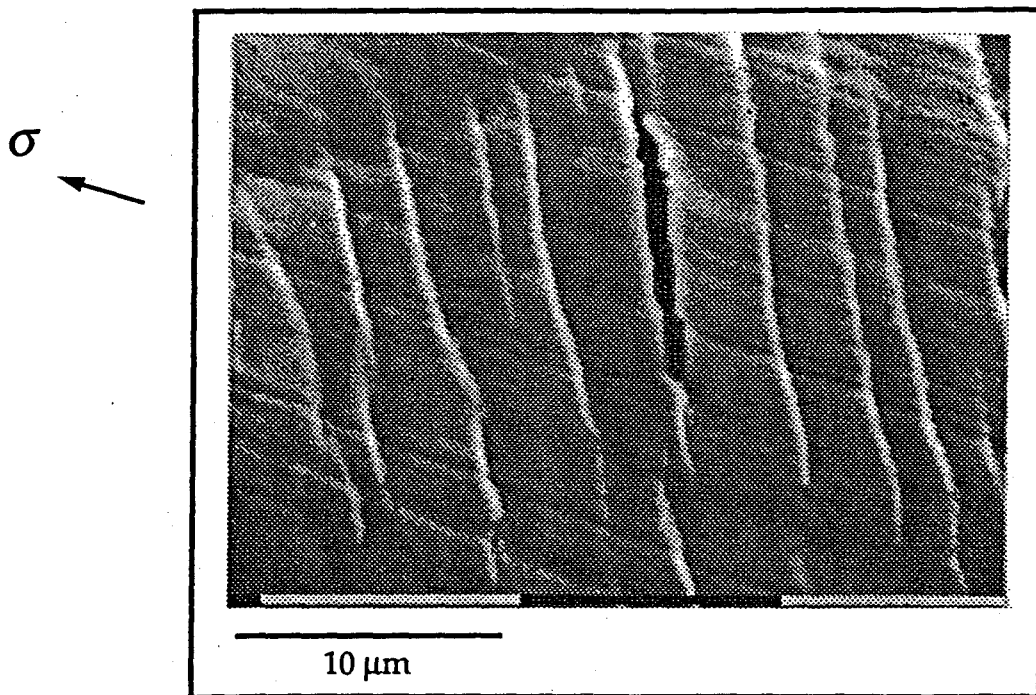


figure III-4 : Microfissure de Type I, trans-granulaire associée aux bandes de glissement,  $\Delta\varepsilon_p/2 = \pm 4.10^{-3}$ .



## II - Comportement cyclique de fatigue du 316L non implanté

### 1) - Comportement cyclique du 316L

Les courbes de consolidation cyclique en fonction du nombre de cycles pour les deux niveaux de déformation :  $\Delta\varepsilon_{p/2} = \pm 4 \cdot 10^{-3}$  et  $\Delta\varepsilon_{p/2} = \pm 5 \cdot 10^{-4}$ , sont présentées sur la *figure III-3*. Les valeurs de contrainte et de durée de vie sont en accord avec les résultats des différentes études réalisées sur ce type de matériau (*tableau III-1*).

Après une courte période de durcissement, le matériau s'adoucit, pour se stabiliser rapidement à son niveau de contrainte à saturation. Ces niveaux sont de 340 MPa à  $4 \cdot 10^{-3}$  et 220 MPa à  $5 \cdot 10^{-4}$ .

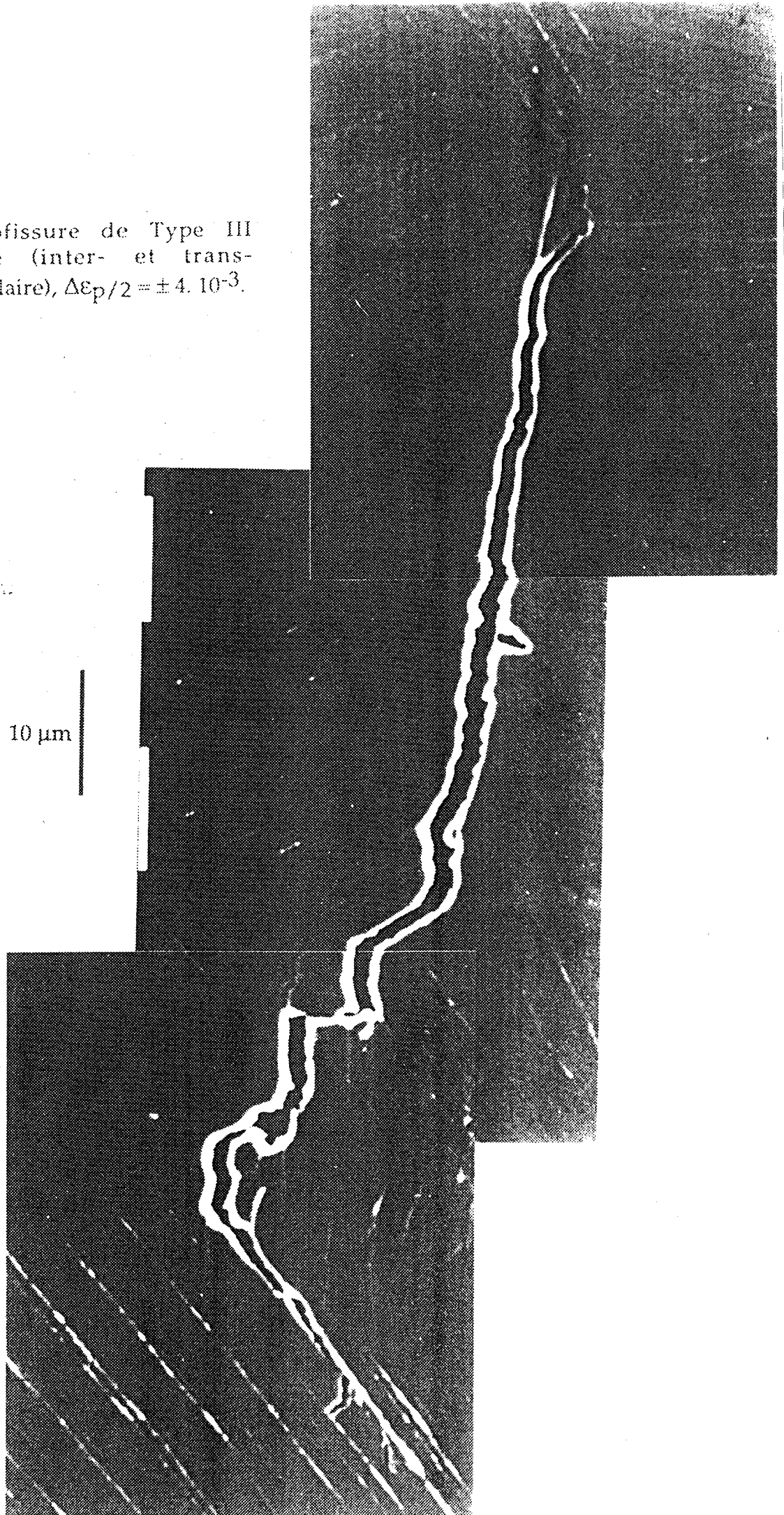
Des observations au microscope électronique à balayage nous ont permis de visualiser les modes d'amorçage et de propagation des microfissures de surface sur les éprouvettes de 316L.

On remarque tout d'abord que pratiquement la totalité des grains à la surface sont plastifiés en fin d'essai (Na) à  $\Delta\varepsilon_{p/2} = \pm 4 \cdot 10^{-3}$ , car nous pouvons observer de nombreuses bandes de glissement (*figure III-4*). Il semble n'y avoir qu'un système de glissement actif dans chaque grain. Quelques grains, en nombre très limité, présentent tout de même des systèmes de glissement multiple.

	$\Delta\varepsilon_{p/2} = \pm 4 \cdot 10^{-3}$	$\Delta\varepsilon_{p/2} = \pm 5 \cdot 10^{-4}$
$\sigma/2_{\max}$ [MPa]	380	260
$\sigma/2_{\text{saturation}}$ [MPa]	340	220
Na	7 300	140 000
	7 100	135 000
	6 950	

Tableau III-1

Figure III-5 : Microfissure de Type III mixte (inter- et trans-granulaire),  $\Delta\varepsilon_p/2 = \pm 4 \cdot 10^{-3}$ .



Les microfissures s'amorcent exclusivement dans les bandes de glissement à l'intérieur des grains (*figure III-4*). L'amorçage est donc transgranulaire. Leur propagation, jusqu'au joint de grain suit généralement la bande de glissement qui lui a donné naissance.

Les microfissures de Type II ont généralement un caractère mixte inter- et transgranulaire. Leur amorçage transgranulaire dans les bandes de glissement du grain d'origine est suivi d'une propagation dans le joint de grain qui le borde. A ce stade, quelques propagations transgranulaires au delà du joint de grain ont été observées, liées sans doute à l'orientation favorable des système de glissement par rapport à l'axe de sollicitation.

Pour les fissures ayant des tailles supérieures (au delà de trois tailles de grains), le mode de propagation revient majoritairement transgranulaire. On observe (*figures III-5*) que les fissures se propagent par sauts successifs d'une bande de glissement à l'autre à l'intérieur d'un même grain. Ce phénomène est lié aussi à l'orientation des bandes de glissement par rapport à l'axe de sollicitation.

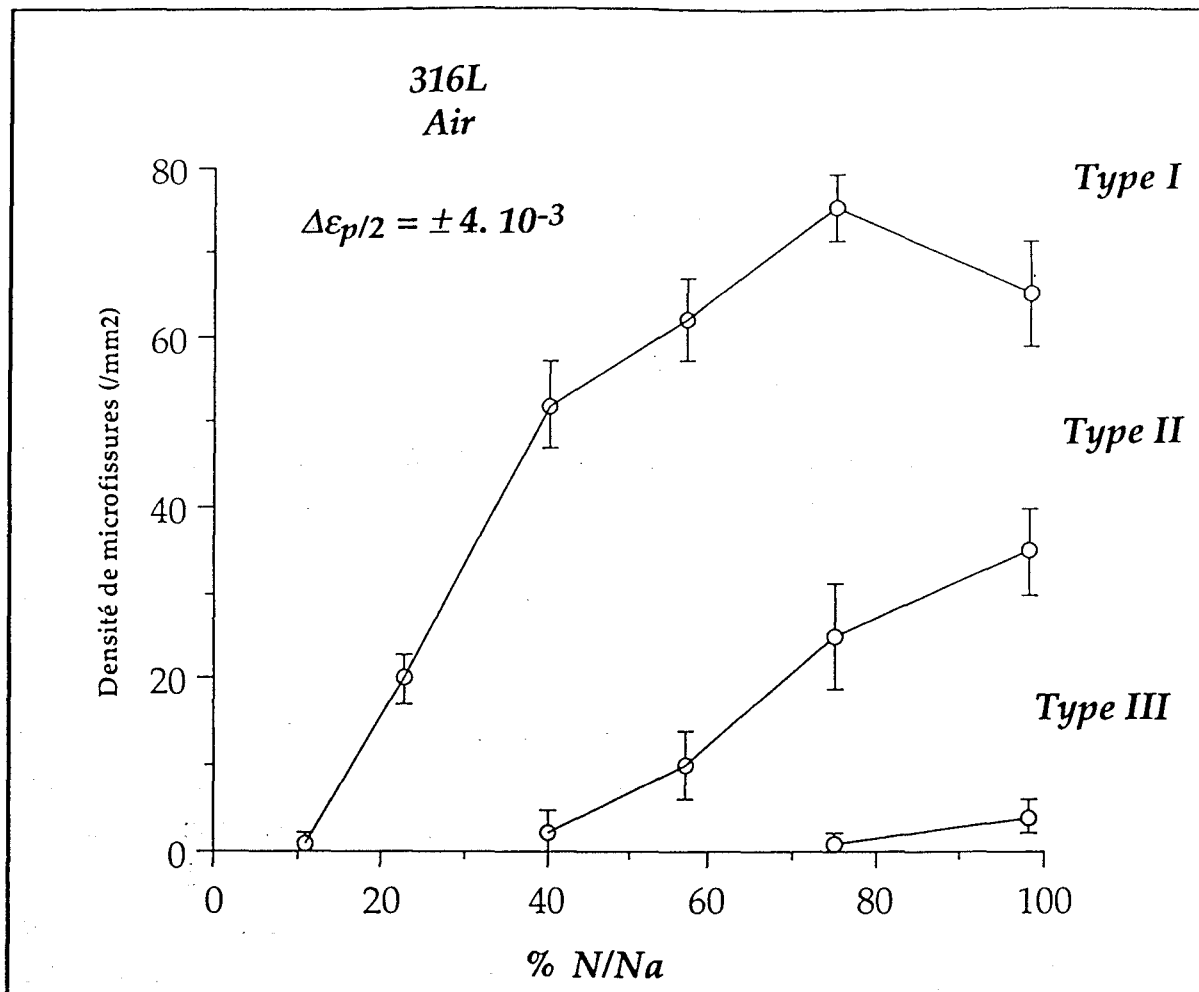


figure III-6 : Evolution des densités de microfissures de Types I, II et III du 316L à l'air, en fonction du pourcentage de durée de vie,  $\Delta\epsilon_p/2 = \pm 4 \cdot 10^{-3}$ .

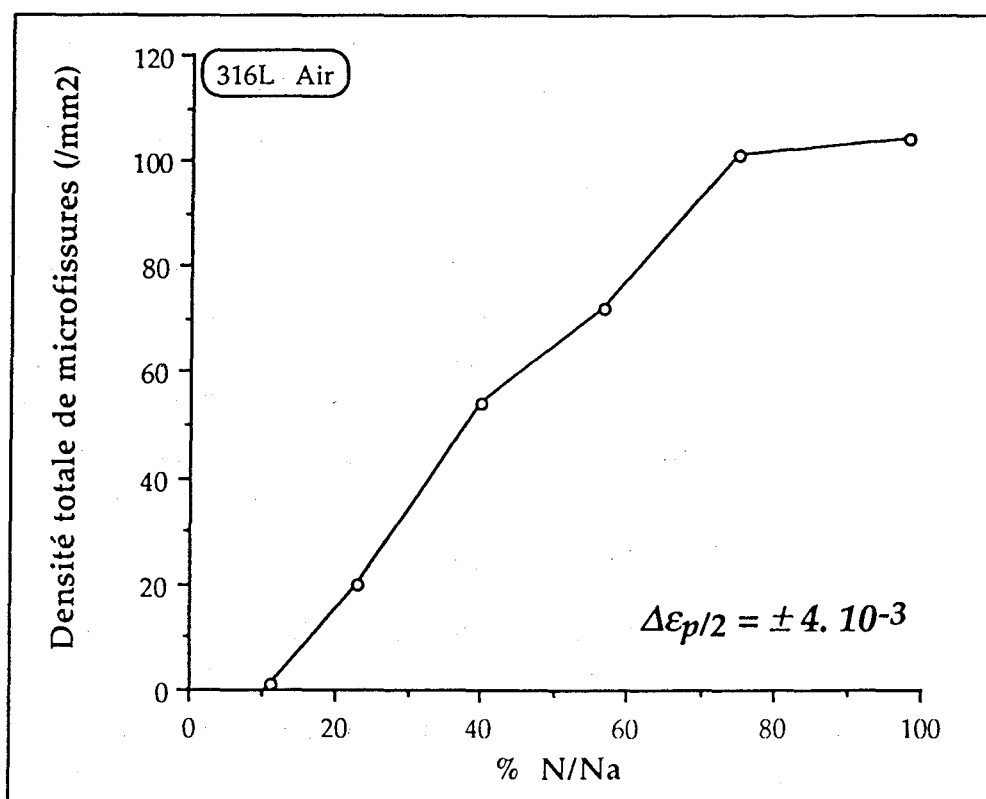


figure III-7 : Evolution de la densité totale de microfissures en fonction du pourcentage de durée de vie à  $\Delta\epsilon_p/2 = \pm 4 \cdot 10^{-3}$ .

## 2) - Endommagement de surface - Densités de microfissures

$$a) - \Delta\varepsilon_{p/2} = \pm 4. 10^{-3}$$

Pour le 316L cyclé à l'air à  $\Delta\varepsilon_{p/2} = \pm 4. 10^{-3}$ , nous présentons sur la *figure III-6* les résultats des mesures de densités de microfissures.

On distingue quatre phases dans l'évolution des densités de microfissures :

*i)* Une première période (environ 10 % de la durée de vie), où aucune microfissure n'est encore présente. Cette période coïncide avec la phase de durcissement puis d'adoucissement du matériau. Durant cette période les grains se plastifient, et de nombreuses lignes de glissement apparaissent. Les lignes de glissement vont par la suite se regrouper en bandes de glissement intense, dans lesquelles la déformation plastique va se localiser. Ce sont ces bandes de glissement intense qui vont être à l'origine de la formation des premières microfissures de type I.

*ii)* Une période de forte croissance de la densité de microfissures de type I. L'observation des premières microfissures se situe vers la fin de la phase d'adoucissement du matériau, à environ 10 % de la durée de vie réduite. Le taux d'amorçage est constant, jusqu'à l'avènement des premières microfissures de Type II.

*iii)* Vers 40 % de la durée de vie, les microfissures de type II, provenant de la micropropagation en surface des microfissures de type I, commencent à être observées. En conséquence, l'accroissement de la densité de Type I diminue. En fait, si l'on regarde la *figure III-7*, on s'aperçoit que le taux de génération des microfissures de Type I ne varie pas. Le ralentissement dans la croissance du nombre de Type I ne provient que du passage de certaines d'entre elles en Type II.

*iv)* Vers 80 % de la durée de vie, les premières microfissures de type III commencent à être formées. En parallèle, le nombre de microfissures de Type I diminue de manière significative et l'accroissement du nombre de Type II est ralenti. La *figure III-7* montre qu'il y a une stagnation de la densité totale de microfissures. Cela peut être

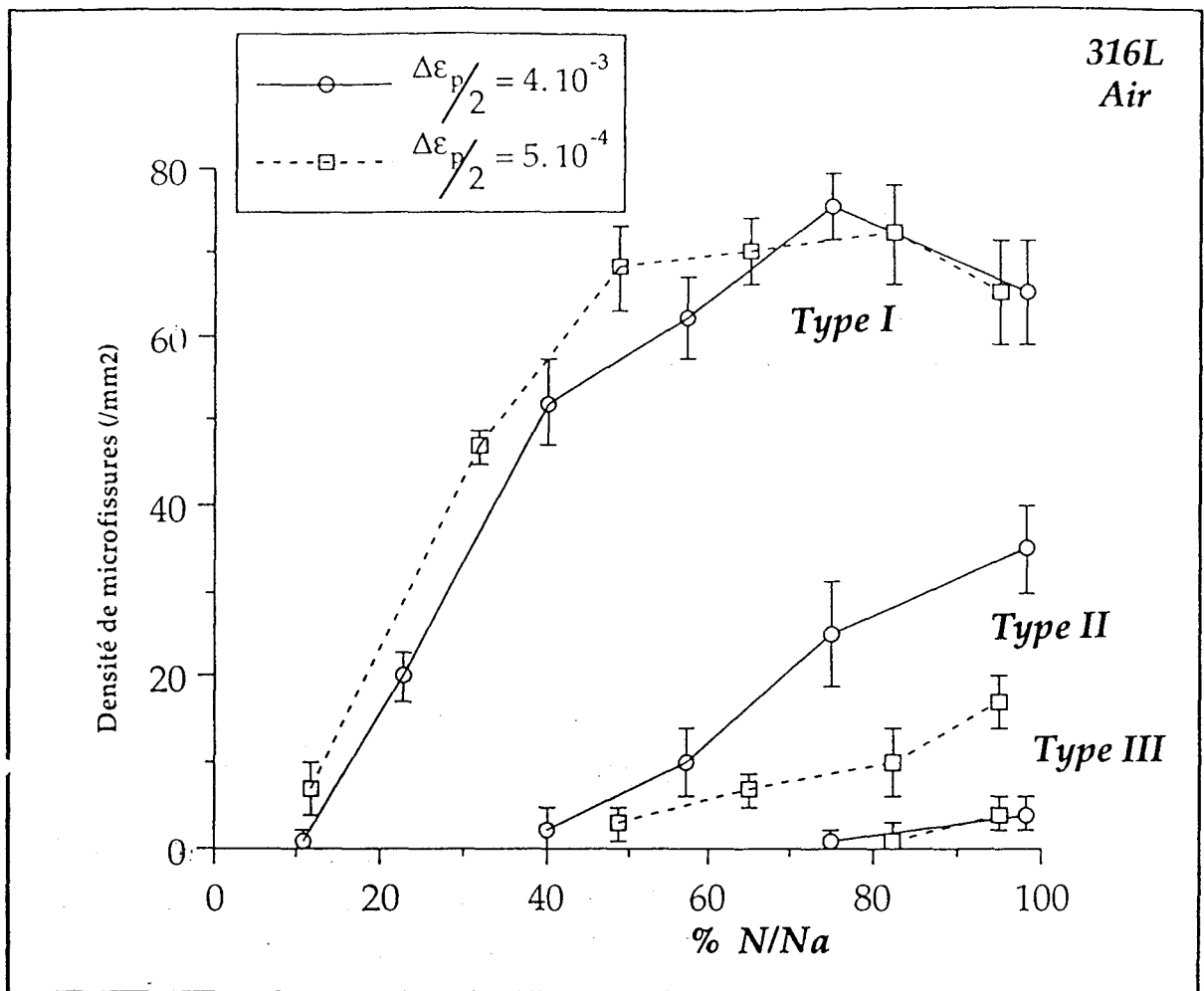


figure III-8 : Evolutions comparées des densités de microfissures de Types I, II et III à deux niveaux de déformation plastique,  $\Delta \epsilon_p / 2 = \pm 4.10^{-3}$  et  $\pm 5.10^{-4}$ .

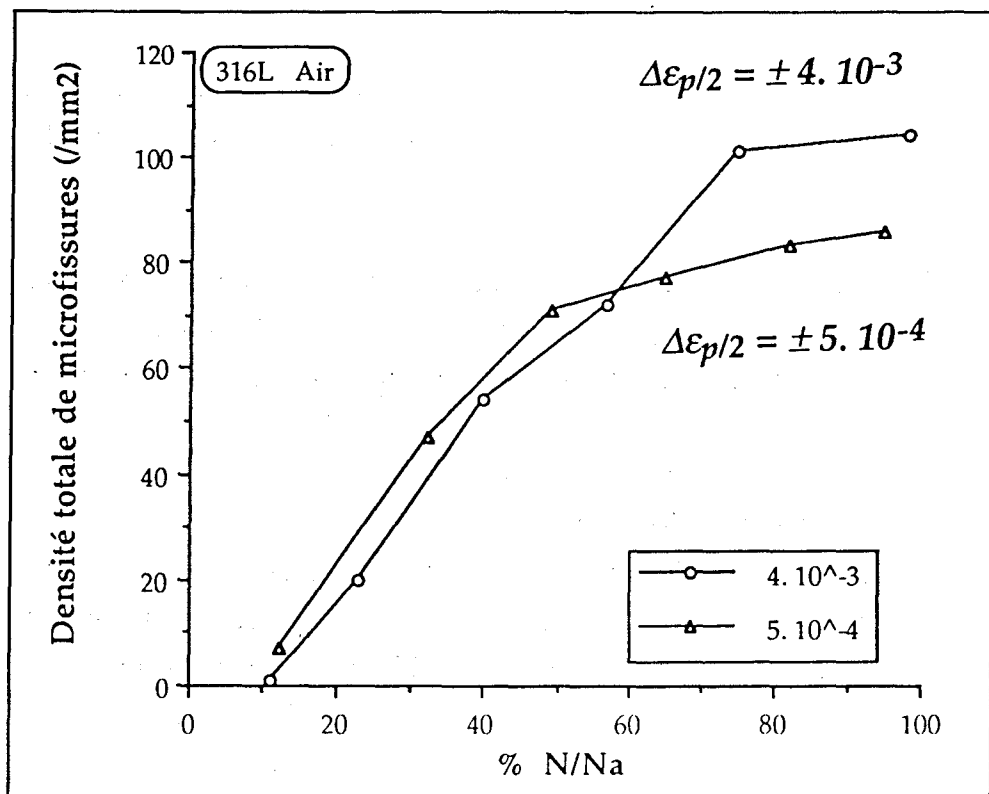


figure III-9 : Evolution comparée de la densité totale de microfissures du 316L à l'air, aux deux niveaux de déformation plastique.

expliqué, d'une part par la coalescence de microfissures par les plus grandes et, d'autre part, par la diminution du taux de génération de microfissures de Type I, du fait de la localisation de la déformation plastique dans les microfissures de Type III.

$$b) - \Delta \varepsilon_p / 2 = \pm 5 \cdot 10^{-4}$$

On peut observer sur la *figure III-8* l'évolution des densités de microfissures de type I, II et III en fonction de la durée de vie réduite pour les niveaux de déformation plastique de  $\pm 4 \cdot 10^{-3}$  (traits pleins) et  $\pm 5 \cdot 10^{-4}$  (traits pointillés).

On remarque l'évolution homologue en durée de vie réduite de la densité de microfissures de Type I aux deux niveaux de déformation plastique tout au long de la durée de vie. Par contre, il existe une différence notable au niveau de l'évolution de la densité de Type II. Celle-ci est nettement plus faible à bas niveau de déformation qu'à haut niveau.

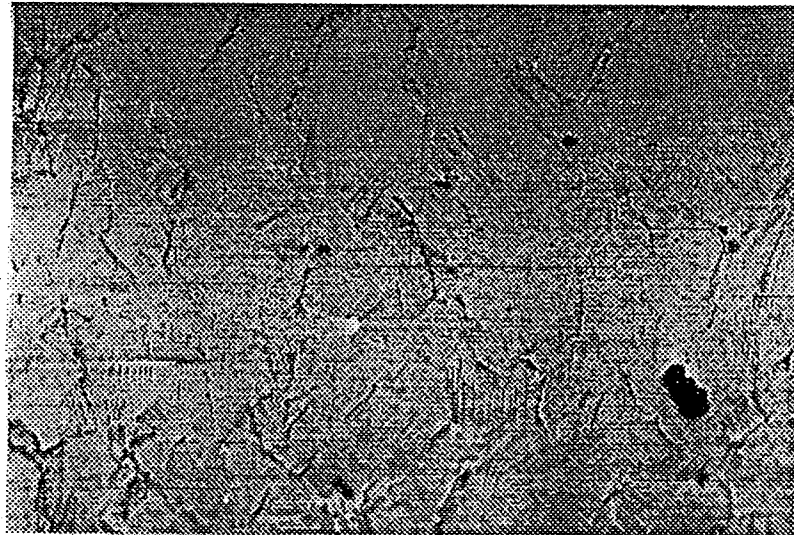
Les densités de type III évoluent de manière identique dans les deux cas.

La *figure III-9* montre nettement une modification dans le processus d'endommagement du matériau entre les deux niveaux de déformation plastique.

A bas niveau de déformation, la croissance du nombre total de microfissures semble fortement affectée par la formation des microfissures de Type II, alors qu'elle ne l'est pas à haut niveau. Cela traduit le fait que le taux de génération des microfissures de Type I diminue lorsque les Types II sont présentes à la surface du matériau. Il semble donc y avoir une localisation de la déformation, plus forte dans les microfissures de Type II à bas niveau de déformation plastique.

Par contre, la croissance du nombre total de microfissures n'est pas affectée par la formation des microfissures de Type III. Cela peut se traduire par : d'une part, une localisation de la déformation plastique qui n'est pas modifiée, et/ou d'autre part, par l'absence ou le faible nombre de coalescence à ce niveau de déformation. Cela confirme les hypothèses de A. Bataille que nous verrons plus loin.

a)  
316L



200 μm

b)  
316L implanté



200 μm

figure III-10 : Réplique de la surface d'une éprouvette cyclée à rupture à  $\Delta\varepsilon_p/2 = \pm 4 \cdot 10^{-3}$  : a) 316L non implanté, b) 316L implanté ( $N_2^+$ , 80 keV,  $2 \cdot 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup>, 1 μA/cm<sup>2</sup>).



### III - Effet de l'implantation ionique

Des éprouvettes traitées dans les deux conditions d'implantation ont été testées aux deux niveaux de déformation plastique :  $\Delta\varepsilon_p/2 = \pm 4 \cdot 10^{-3}$  et  $\pm 5 \cdot 10^{-4}$ . Les densités de microfissures ont été mesurées, comme dans le cas précédent.

#### 1) - Comportement cyclique

Macroscopiquement, l'implantation ionique d'azote (pour les deux conditions choisies) n'a pas d'influence sur le comportement cyclique du 316L. Pour les deux niveaux de déformation ( $\Delta\varepsilon_p/2 = \pm 4 \cdot 10^{-3}$  et  $\pm 5 \cdot 10^{-4}$ ), le niveau de contrainte à saturation est identique à celui du 316L non implanté (respectivement  $\Delta\sigma/2 = \pm 340$  MPa et  $\pm 220$  MPa).

De même, la durée de vie à l'amorçage n'est pas modifiée par l'implantation d'azote. Les valeurs de durée de vie sont regroupées dans le *Tableau III-2* ci-dessous.

$\Delta\varepsilon_p/2$	non implanté	implantation n°1	Implantation n°2
$\pm 4 \cdot 10^{-3}$	7 300 7 100 6 950	7 000 6 800	7050
$\pm 5 \cdot 10^{-4}$	140 000 135 000	145 000	

*Tableau III-2*

#### 2) - Déformation à la surface et amorçage de microfissures

Nous avons vu, dans la revue bibliographique, que l'implantation modifiait la plasticité de surface dans de nombreux matériaux. Il en va de même dans le 316L implanté à l'azote, sous certaines conditions.

Dans notre étude, seules les éprouvettes implantées dans les *conditions n°1* (faible courant d'implantation) présentent un comportement nettement différent par rapport au matériau de référence. On peut observer sur la *figure III-10* la surface d'éprouvettes de fatigue non implantées et

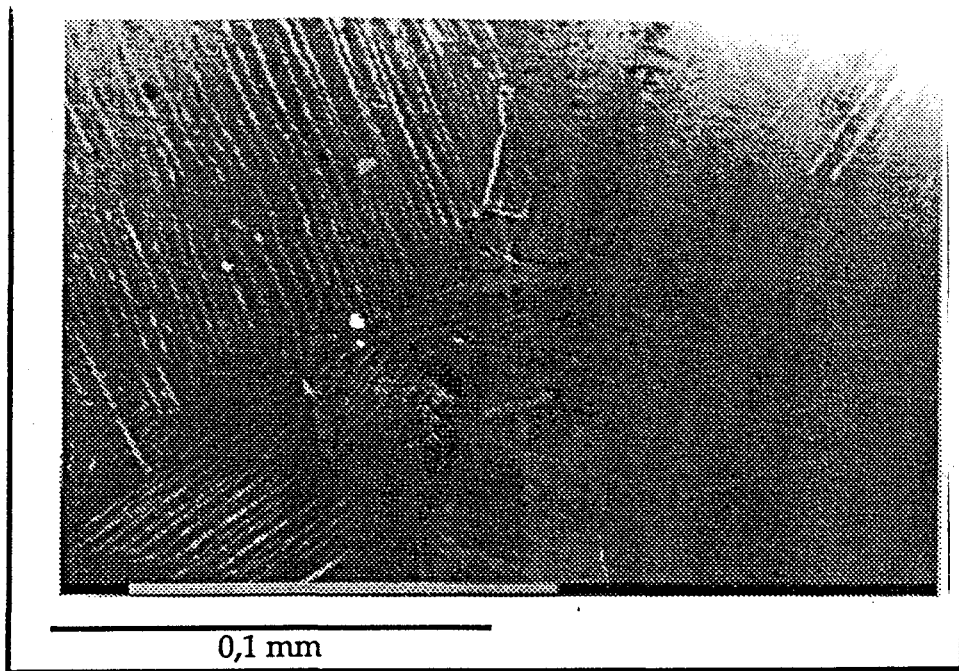


figure III-11 : Surface d'une éprouvette de 316L partiellement implantée après 3 000 cycles ( $N_2^+$ , 80 keV,  $2 \cdot 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup>,  $1 \mu A/cm^2$ ) à  $\Delta\epsilon_p/2 = \pm 4 \cdot 10^{-3}$  : à gauche, la zone non implantée, à droite, la zone implantée.

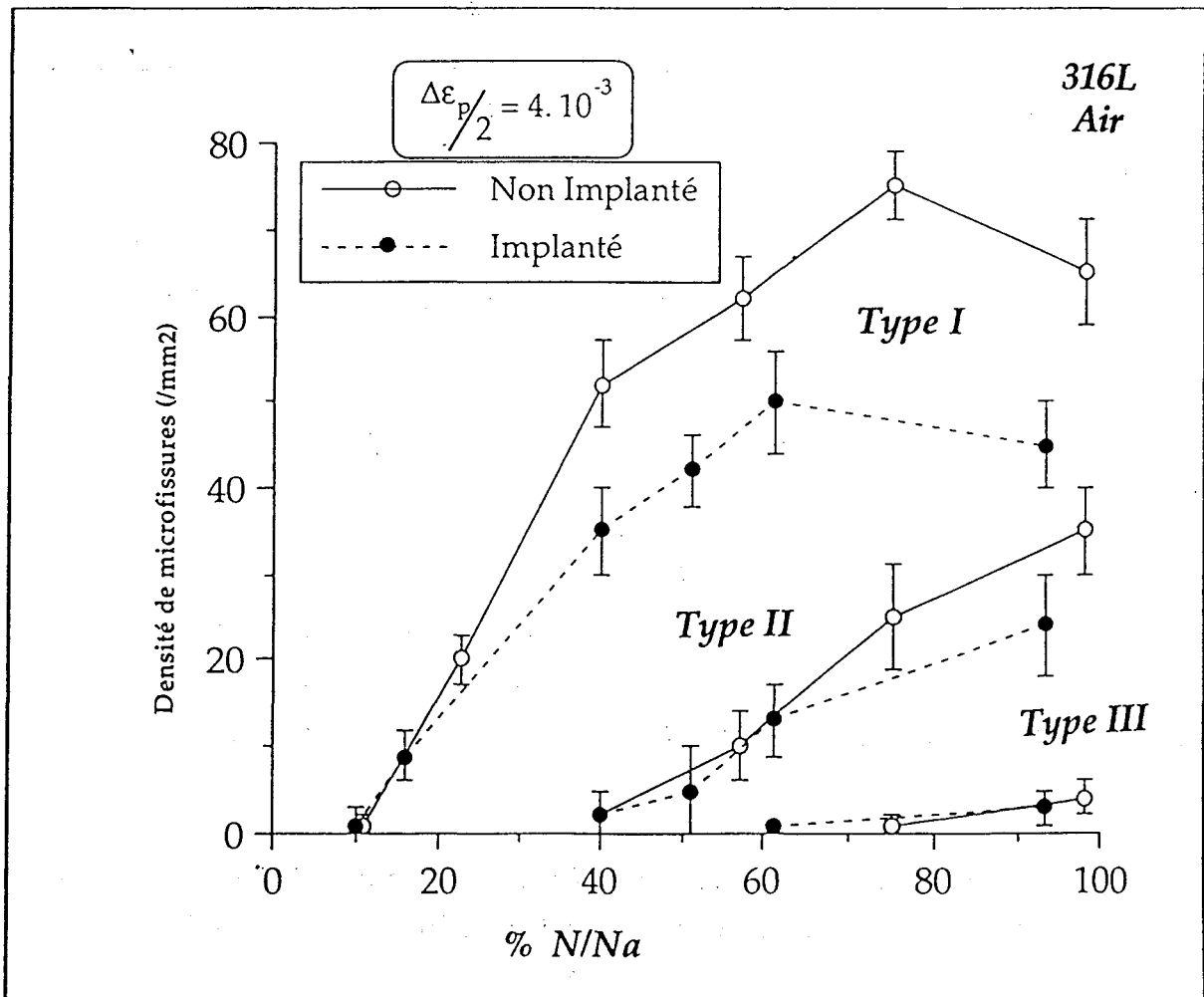


figure III-12 : Evolutions comparées des densités de microfissures de Types I, II et III du 316L non implanté (traits pleins) et 316L implanté (traits pointillés) à  $\Delta\epsilon_p/2 = \pm 4 \cdot 10^{-3}$ .

implantées (*implantation n°1*) après cyclage à  $\Delta\varepsilon_p/2 = \pm 4 \cdot 10^{-3}$ . La densité globale de microfissures apparaît très nettement inférieure dans le matériau implanté par rapport au non implanté.

A faible niveau de déformation plastique, les systèmes de glissement, nettement visibles sur le matériau non implanté, sont très peu visibles sur les éprouvettes implantées. La "couche" implantée est cisailée aux endroits où sont observées des microfissures. Celles-ci se situent soit le long des bandes de glissement, soit à l'intersection des bandes de glissement et des joints de grain, comme pour le 316L non implanté.

Sur la *micrographie III-11* nous pouvons observer la surface d'une éprouvette partiellement implantée et cyclée 3 000 cycles à  $\Delta\varepsilon_p/2 = \pm 4 \cdot 10^{-3}$ . La transition entre la zone implantée et non implantée y est très nettement visible. Les bandes de glissement nettement définies dans la partie gauche (non implantée), ne se prolongent pas dans la zone implantée (partie droite).

Dans le cas de l'implantation réalisée dans les *conditions n°2* (fort courant d'implantation), la modification de plasticité de surface n'est pas aussi marquée. Il y a, en effet, moins de systèmes de glissement.

### 3) - Quantification de l'endommagement : densités de microfissures

a) - Implantation n°1 : ( $2 \cdot 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup> ; 1  $\mu$ A/cm<sup>2</sup>)

$$- \Delta\varepsilon_p/2 = \pm 4 \cdot 10^{-3}$$

La *figure III-12* présente l'évolution comparée des densités de microfissures de Type I, II et III pour le 316L non implanté (trait plein) et implanté (trait pointillé) dans les *conditions n°1* pour un niveau de déformation plastique  $\Delta\varepsilon_p/2 = \pm 4 \cdot 10^{-3}$ .

Les premières microfissures sont détectées à environ 10 % de la durée de vie réduite, tout comme pour le non traité. Par contre, l'évolution du nombre de microfissures de type I est nettement différente. L'écart, faiblement significatif au début, le devient à partir d'environ 40 % de la durée de vie réduite.

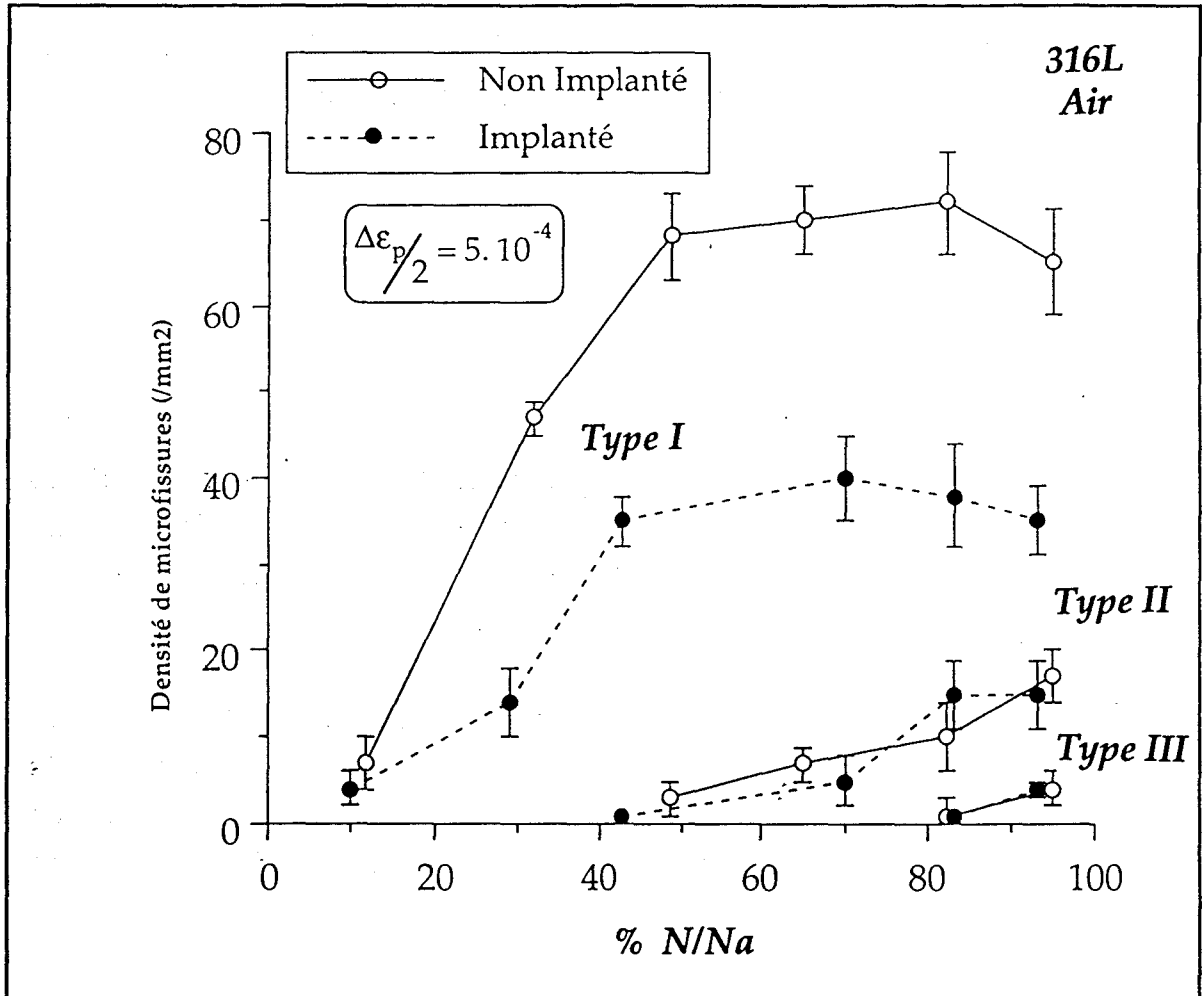


figure III-13 : Evolutions comparées des densités de microfissures de Types I, II et III du 316L non implanté (traits pleins) et 316L implanté (traits pointillés) à  $\Delta\epsilon_p/2 = \pm 5 \cdot 10^{-4}$ .

En fin d'essai, la densité de microfissures de Type I est d'environ 45/mm<sup>2</sup> pour le matériau implanté, alors qu'elle est d'environ 65/mm<sup>2</sup> pour le 316L non traité.

L'évolution des densités de microfissures de Type II et III est sensiblement identique dans les deux cas. L'implantation ionique ne semble pas jouer directement sur ces populations. Pourtant, on peut noter que les premières microfissures de type III sont détectées plus tôt dans le matériau implanté.

$$-\Delta\varepsilon_p/2 = \pm 5 \cdot 10^{-4}$$

A faible niveau de déformation plastique ( $\pm 5 \cdot 10^{-4}$ ) des observations similaires sont faites. La *figure III-13* représente, à ce niveau de déformation, les densités de microfissures en fonction de la durée de vie réduite.

Les microfissures de Type I sont détectées dès 10 % de la durée de vie du matériau, comme pour le 316L non implanté. Mais, l'écart des densités de microfissures de Type I, entre le 316L non implanté et implanté, est très rapidement significatif et se creuse plus encore au cours de l'essai. La diminution de la densité de Type I est de l'ordre de 50 % à faible niveau de déformation, alors qu'il est de 30 % à  $\Delta\varepsilon_p/2 = \pm 4 \cdot 10^{-3}$ .

Les microfissures de Type II sont détectées vers 40 % de la durée de vie et leur évolution en nombre est analogue à celle du 316L non implanté.

Les microfissures de Type III apparaissent à environ 80% et sont très peu nombreuses, comme pour le 316L non implanté.

**b) - Implantation n°2 : ("1. 10<sup>17</sup> ions/cm<sup>2</sup>" ; 5 μA/cm<sup>2</sup>)**

Pour cette implantation, seul le niveau de déformation plastique de  $4 \cdot 10^{-3}$  a été étudiée à l'air. Peu d'éprouvettes ayant été implantées, nous avons préféré les utiliser pour étudier leur comportement en fatigue-corrosion.

L'évolution des densités de microfissures est quasiment identique à celle du 316L non traité. Les microfissures de Type I semblent moins nombreuses, mais l'écart avec le matériau de référence n'est pas réellement significatif. Il en va de même pour les densités de microfissures de Type II et III.

La durée de vie n'est pas modifiée, là non plus, par cette implantation ionique.

L'implantation ionique dans les *conditions n°2*, ne semble donc pas avoir d'influence ni sur le comportement cyclique (niveau de contrainte, durée de vie), ni sur la plasticité de surface (densité de microfissures).

**4) - Analyse et conclusion sur l'endommagement à l'air**

**a) - Résumé des observations**

D'après les résultats obtenus dans cette partie de l'étude, nous constatons :

**- En ce qui concerne le matériau de référence**

- La durée de la période d'amorçage des microfissures de Type I, en durée de vie réduite, n'est pas influencée par le niveau de déformation plastique. Celle-ci représente environ 10 % de la durée de vie du matériau.
- L'évolution de la densité de microfissures de type I en durée de vie réduite est identique à  $\Delta\varepsilon_{p/2} = \pm 4 \cdot 10^{-3}$  et  $\Delta\varepsilon_{p/2} = \pm 5 \cdot 10^{-4}$ .
- La formation des premières microfissures de Type II est observée, pour les deux niveaux de déformation, à environ 40 % de Na.

- La densité de microfissures de Type II est plus faible à bas qu'à haut niveau de déformation.
- Le taux de génération des microfissures de Type I ne semble pas être affecté par la formation des Type II à haut niveau de déformation, alors qu'il l'est à bas niveau.
- La densité de microfissures de Type III est identique dans les deux cas.
- Les microfissures de Type III semblent se former plus tôt à haut niveau de déformation plastique.
- La coalescence, importante à haut niveau de déformation, ne semble pas être un mécanisme dominant dans la propagation des microfissures, à bas niveau de déformation plastique. Cela confirme les hypothèses de A. Bataille [84].
- La localisation de la déformation plastique sur les microfissures de Type II et III semble plus importante à bas niveau de déformation.

- En ce qui concerne le 316L implanté :

- La durée de vie à l'amorçage des microfissures de Type I n'est pas influencée quelle que soit l'implantation ionique.
- La plasticité de surface, nettement modifiée dans le cas de l'implantation à faible courant, ne semble pas avoir été affectée par le traitement à fort courant d'implantation.
- La densité de microfissures de Type I est plus faible sur le 316L implanté dans les *conditions n°1*. Cette diminution est de l'ordre de 30 % pour  $\Delta\varepsilon_{p/2} = \pm 4 \cdot 10^{-3}$  et atteint près de 50 % à  $\Delta\varepsilon_{p/2} = \pm 5 \cdot 10^{-4}$ .
- Les valeurs des densités de microfissures de Type II et III ne sont pas modifiées par l'implantation ionique (*conditions n°1*).

- Dans le cas de l'implantation ionique d'azote dans les *conditions n°2*, aucune différence significative n'a été observée sur les différentes densités.
- Malgré la différence de densité de microfissures de type I dans l'implantation n°1, la durée de vie du matériau n'est pas modifiée.
- De même, les niveaux de contrainte à saturation, restent identiques quel que soit le traitement, et aux deux niveaux de déformation plastique.
- Le mode d'amorçage des microfissures n'est pas altéré par l'implantation ionique d'azote.



## b) - Analyse

*D'après les résultats de densités obtenus sur le 316L non implanté aux deux niveaux de déformation plastique, il est possible d'avancer un certain nombre d'hypothèses.*

### - Amorçage et propagation des microfissures de Type I

- l'amorçage des microfissures de type I semble lié à une accumulation de la déformation plastique, proportionnelle au niveau de déformation du matériau. D'après Kitagawa [158], il est possible d'établir une relation linéaire entre le niveau de déformation plastique et le pourcentage de grain plastifié. Ainsi, quel que soit le niveau de déformation plastique dans le domaine de la fatigue oligocyclique, la durée de vie à l'amorçage des microfissures de Type I représente environ 10 % de la durée de vie du matériau.
- Pour les mêmes raisons, l'évolution de la densité de Type I, en durée de vie réduite, n'est pas influencée par le niveau de déformation plastique.
- La vitesse de propagation des microfissures de Type I est proportionnelle au niveau de déformation plastique [84].

### - Formation des microfissures de Type II

- Le nombre de microfissures de Type II est lié à la propagation des fissures de Type I au delà des joints de grain. Il existe, en fait, un effet antagoniste de la densité de microfissures de Type I sur la formation des fissures de Type II. D'une part, il apparait un effet statistique lié à la probabilité pour les Types I de franchir les joints de grain. Cette probabilité est augmentée avec le niveau de déformation plastique et la densité de microfissures de Type I. D'autre part, il faut considérer que la localisation de la déformation plastique dans les microfissures de Type II sera d'autant plus importante que la densité de microfissures sera faible. Cet effet joue en sens inverse par rapport au précédent.

- Les mesures de densités de microfissures, à  $\Delta\varepsilon_p/2 = \pm 5 \cdot 10^{-4}$ , illustrent bien ce phénomène, par le fait que la durée de vie au bout de laquelle les fissures de Type II se forment, est approximativement équivalente.

#### - Propagation des microfissures Type II

La propagation de surface des microfissures de type II est naturellement proportionnelle au niveau de déformation plastique, mais peut être accélérée par les possibilités de coalescence.

Le phénomène de coalescence est lié, semble-t-il, à la présence en tête de fissure d'une zone d'interaction plastique dont la taille est fonction de la longueur de la fissure, et du niveau de déformation. Pour que deux fissures coalescent, il faut que leurs zones plastiques se chevauchent.

La coalescence peut être influencée par deux phénomènes : la taille de la zone d'interaction des microfissures, qui est liée à la localisation de la déformation plastique, et le nombre de microfissures avoisinantes. Le phénomène de population peut être appelé "*effet pointillé*", du fait que les microfissures font, en quelque sorte, un pré-découpage de la surface. La fissure d'où part la coalescence n'a plus qu'à suivre un chemin préférentiel de propagation, en absorbant les fissures alentours.

#### *D'après les résultats de densités obtenus sur le 316L implanté :*

- La densité de microfissures de Type I ne semble pas jouer sur la durée de vie au bout de laquelle les premières microfissures de Type II se forment. En fait, la propagation des microfissures de Type I peut être bloquée par des barrières microstructurales (joints de grain), et relève d'un effet statistique.
- Les microfissures de Type II semblent gouverner la résistance à la fatigue du 316L. La densité de microfissures de Type I joue un rôle important sur la propagation de ces fissures et, notamment, par l'effet de coalescence. Dans le cas d'une surface implantée, l'effet de diminution de la densité de microfissures de Type I

n'est pas suffisante pour contrebalancer l'effet de la localisation de la déformation plastique. Il apparait un effet de densité critique de microfissures de type I au dessus de laquelle la propagation des microfissures de Type II n'est pas affectée. La durée de vie du matériau n'est pas modifiée lorsque la densité de microfissures de Type I dépasse cette densité critique. Cette densité critique doit sans aucun doute dépendre du niveau de déformation plastique.

Pour essayer d'y voir un peu plus clair, il nous a semblé intéressant de faire varier artificiellement le couple *densité de microfissures/taux de déformation plastique*, par l'intermédiaire d'essais de fatigue cumulée. L'essai de fatigue cumulée consiste à réaliser un certain nombre de cycles à un niveau de déformation donné, puis à continuer l'essai à un autre niveau de déformation jusqu'à rupture. Ainsi, il est possible, en faisant varier le nombre de cycles au premier niveau de déformation, d'obtenir des rapports de densités de microfissures différents de ceux normalement obtenus au second niveau de déformation.

Pour arriver à ces fins, il faut réaliser une courbe représentant la durée de vie résiduelle au second niveau de déformation en fonction du nombre de cycles (rapporté en durée de vie réduite) au premier niveau. Cela aurait demandé énormément d'essais si A. Bataille [84, 159] n'avait développé récemment un programme de simulation numérique, basée sur la méthode de Monté Carlo. Ce programme, dont les paramètres ont été ajustés pour le 316L, rend parfaitement compte de la durée de vie du matériau, à travers la formation et l'évolution des microfissures, sur une large gamme de niveaux de déformations plastiques.

Dans la partie suivante, nous présenterons, dans un premier temps, la simulation numérique, en insistant sur les différents paramètres qui ont été pris en considération. Nous verrons qu'en modifiant certains de ces paramètres, il est possible de simuler le comportement du 316L implanté (moins de microfissures pour une même durée de vie). Il nous sera alors possible de présenter les résultats de fatigue cumulée et de mettre clairement en évidence les phénomènes de densités critiques en comparant les résultats obtenus sur le 316L non traité et implanté. Ces résultats seront ensuite confirmés grâce à des essais réels.

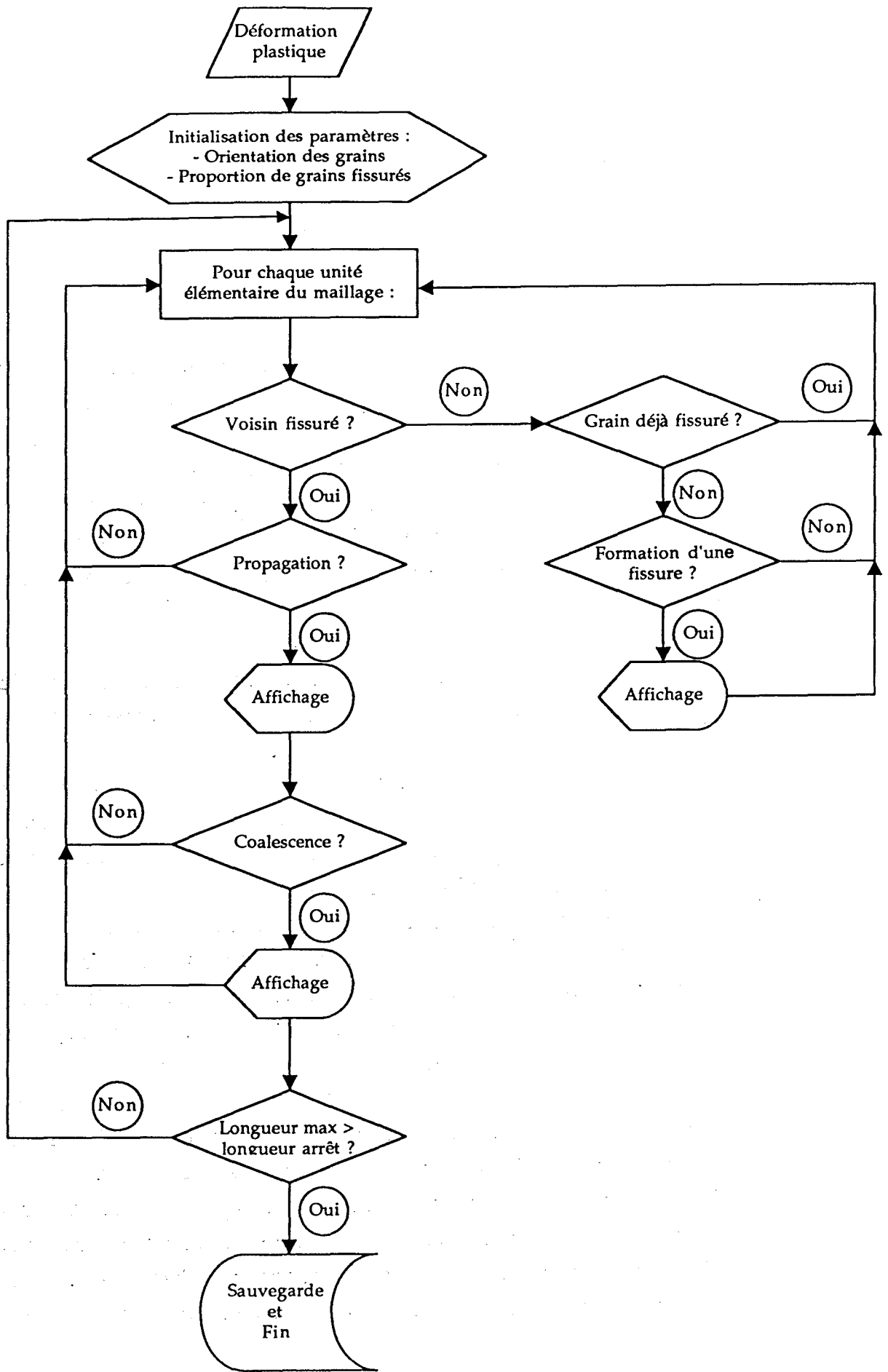


figure III-14 : Organigramme de fonctionnement du programme de simulation numérique.

## IV - Simulation numérique et Fatigue cumulée

### 1) - Présentation de la simulation numérique

#### a) - Présentation générale

La simulation numérique, du type Monté Carlo, que nous avons utilisée est dérivée du travail de A. Bataille [84]. Elle est basée sur le concept statistique de l'endommagement lié à la formation et à la propagation des microfissures à la surface des matériaux. Ce programme rend compte, de manière très convainquante, de l'évolution des différentes populations de microfissures et de la durée de vie du 316L pour une large gamme de déformations plastiques. Le *schéma III-14* présente l'organigramme que suit cette simulation.

En premier lieu, un réseau de grain de forme hexagonale (composé lui même de 36 unités élémentaires) est défini avec une orientation de glissement préférentiel spécifique.

A partir de là, en fonction du niveau de déformation plastique, un nombre plus ou moins important de grains va être susceptible d'être le siège d'un amorçage de microfissures. Le programme teste chacun de ces grains par rapport à un seuil de probabilité d'amorçage.

Par la suite, chaque unité élémentaire du maillage est testée pour reconnaître si elle correspond à : un élément d'une fissure présente, la proximité d'une fissure, ou rien. Dans le dernier cas, si le grain auquel appartient l'élément du maillage n'est pas déjà fissuré, le programme effectue un test d'amorçage dans les mêmes conditions que précédemment. Dans le cas où le pointeur se situe à proximité d'une fissure, le programme teste la propagation de la fissure. Dans le cas des microfissures de Type III, la propagation se fait inexorablement du fait de leur taille importante.

De plus, si les zones plastiques (dont nous avons parlé précédemment) de deux fissures se chevauchent, là encore un test de coalescence est effectué.

Le calcul du nombre de cycles, correspondant à chaque évolution globale des fissures, est calculé sur la base de la croissance moyenne de microfissures.

Le programme s'arrête lorsqu'une des fissures atteint au moins la taille de 500  $\mu\text{m}$ .

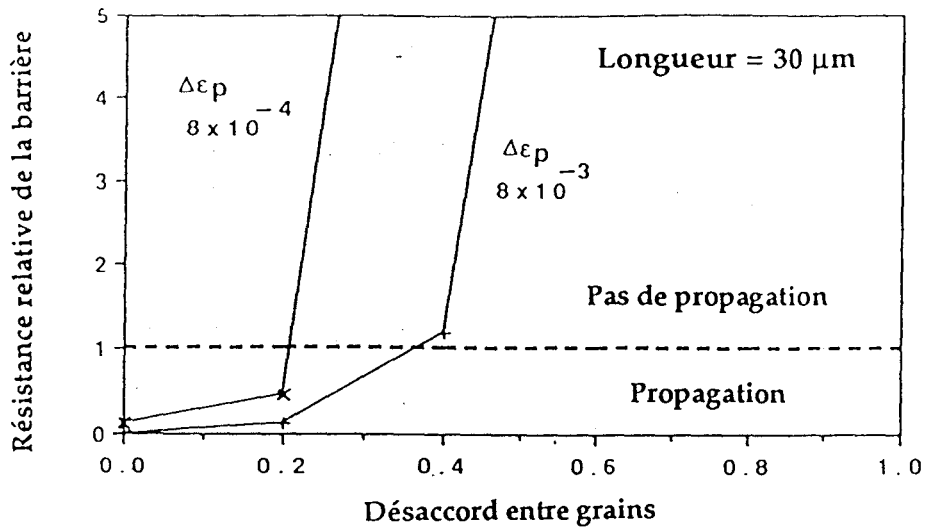


figure III-15 : Evolution de la résistance des joints de grain en fonction du désaccord cristallographique entre les grains. [84]

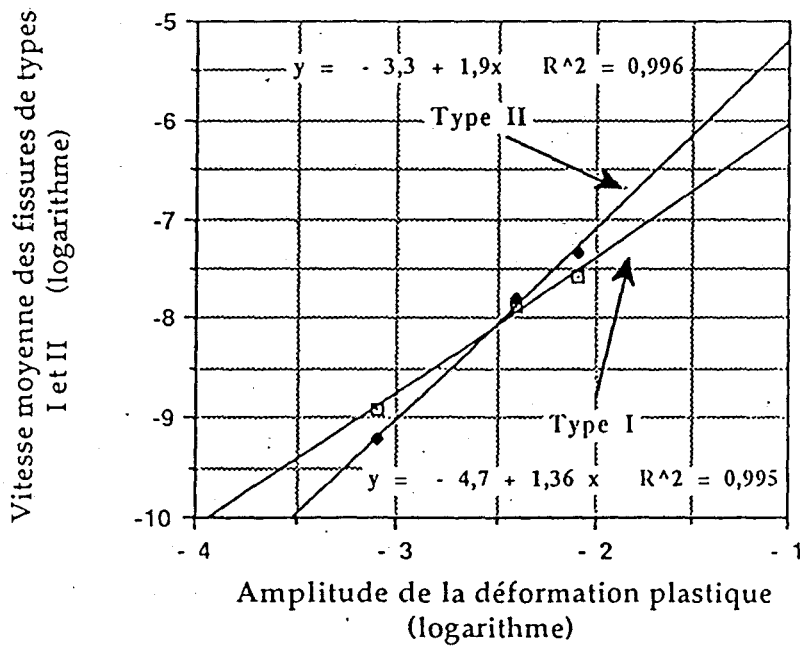


figure III-16 : Evolution des vitesses moyennes de propagation de surface des microfissures de Types I et II en fonction de l'amplitude de déformation plastique. [84]

## b) - Paramètres de la simulation

Nous allons revenir sur un certain nombre de paramètres de cette simulation en précisant sur quels critères ils ont été choisis, et quels en sont les facteurs influents.

- Le nombre de grains susceptibles d'être fissurés est basé sur une relation, proche de celle de Kitagawa [158], entre l'amplitude de déformation plastique et le pourcentage de grains plastifiés. Cette relation linéaire donne 60 % de grains plastifiés à  $\Delta\varepsilon_p/2 = \pm 4 \cdot 10^{-4}$  et 100 % à  $\Delta\varepsilon_p/2 = \pm 4 \cdot 10^{-3}$ .

- Le seuil d'amorçage, c'est à dire la probabilité pour qu'un grain soit fissuré, est indépendant du niveau de déformation plastique. Cette valeur a été ajustée de manière à rendre compte du taux de formation des fissures de Type I dans le 316L.

- Le seuil de propagation est une fonction du niveau de déformation plastique, de la désorientation cristallographique des grains (*figure III-15*) et de la longueur de la fissure considérée. Dans le cas d'une propagation interne au grain, cette probabilité est minimale, par contre lors du franchissement d'un joint de grain, la probabilité est très fortement influencée par la désorientation cristallographique entre les deux grains. Là aussi, les valeurs ont été optimisées, afin de rendre compte au mieux de la réalité.

- Le critère de coalescence est appliqué seulement dans le cas des fissures de Type II et III. Chaque microfissure possède une zone d'interaction proportionnelle au dixième de sa longueur. Si les zones d'interaction de deux fissures se recouvrent, le critère de coalescence est appliqué. D'après les travaux d'Ochi [160] et Melin [161], la coalescence pourra avoir lieu si la distance séparant les deux fissures est inférieure à 11 % de la somme de leurs longueurs à la surface.

- les vitesses de propagation des microfissures de Type I et II sont constantes, fonctions du niveau de déformation plastique (*figure III-16*). La vitesse de propagation des fissures de Type III est fonction de leur longueur. Ces vitesses ont été déterminées à partir des travaux de Ramade [83].

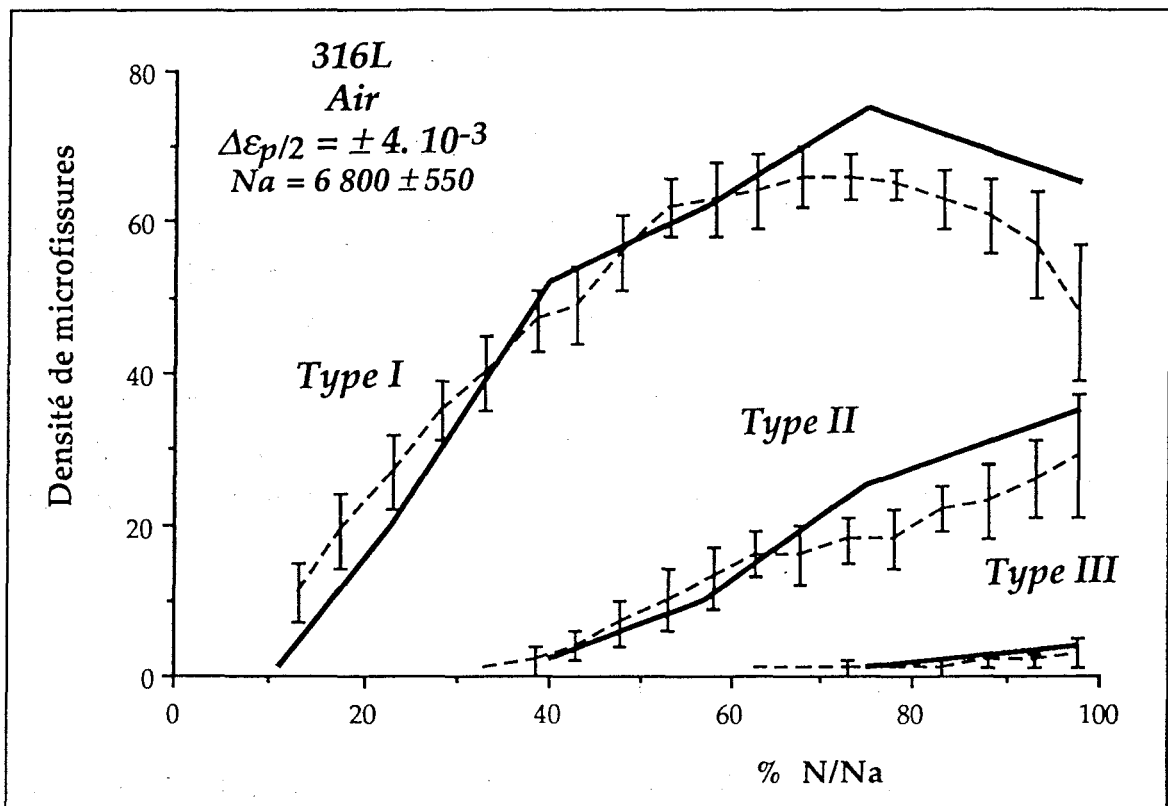


figure III-17 : Comparaison de l'évolution des densités de microfissures entre les résultats expérimentaux (traits pleins) et la simulation numérique (traits pointillés) pour le 316L à  $\Delta\epsilon_p/2 = \pm 4 \cdot 10^{-3}$ .



Vitesse de propagation  
des microfissures de Type I et II

$$\frac{dl}{dN} = A \Delta \varepsilon_p^\alpha$$

Type I :  $A = 2.10^{-5}$  et  $\alpha = 1,36$

Type II :  $A = 5.10^{-4}$  et  $\alpha = 1,9$

Vitesse de propagation  
des microfissures de Type III

$$\frac{dl}{dN} = B \cdot l \cdot \Delta \varepsilon_p$$

$B = 1,5 \cdot 10^{-2}$

Un certain nombre de remarques complémentaires peut être fait :

- un grain ne peut être le siège d'un amorçage multiple.
- la génération des fissures (formation des types I) est stoppée à la formation des premières fissures de Type III. Cela rend compte de la localisation de la déformation plastique dans ces fissures.
- la propagation des microfissures de Type III est perpendiculaire à l'axe de sollicitation. Cela s'appuie sur la diminution de l'effet des barrières cristallographiques lorsque les fissures atteignent de telles tailles.

## 2) - Application à la fatigue du 316L

Les *figures III-17* et *III-18* représentent les résultats de la simulation numérique, comparés aux courbes expérimentales (traits pleins) de densités de microfissures en fonction de la durée de vie réduite, respectivement pour les niveaux de déformation plastique  $\Delta \varepsilon_{p/2} = \pm 4 \cdot 10^{-3}$  et  $\Delta \varepsilon_{p/2} = \pm 5 \cdot 10^{-4}$ . Les courbes simulées sont effectuées à partir de 50 simulations, afin de réduire les écarts liés aux effets statistiques. Les courbes représentent les moyennes des densités avec leurs écarts types.

En terme de durée de vie, les simulations sont en très bon accord avec les résultats expérimentaux. La simulation donne une durée de vie de l'ordre de 6 800 cycles  $\pm 550$  à  $\Delta \varepsilon_{p/2} = \pm 4 \cdot 10^{-3}$  comparée à 7 100 cycles expérimentalement, et 150 000 cycles  $\pm 10 000$  par rapport à 137 000 cycles à  $\Delta \varepsilon_{p/2} = \pm 5 \cdot 10^{-4}$ .

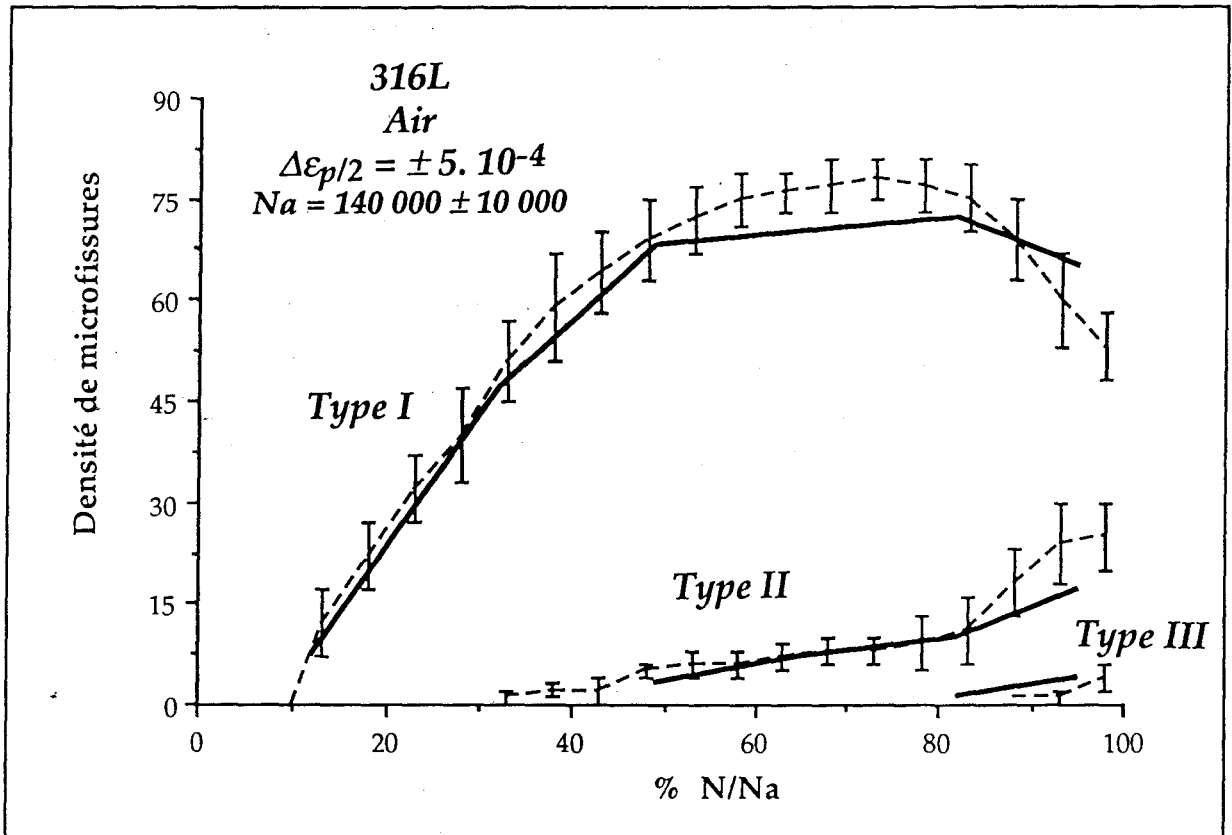


figure III-18 : Comparaison de l'évolution des densités de microfissures entre les résultats expérimentaux (traits pleins) et la simulation numérique (traits pointillés) pour le 316L à  $\Delta\varepsilon_p/2 = \pm 5. 10^{-4}$ .

$$a) - \Delta\varepsilon_{p/2} = \pm 4. 10^{-3} :$$

Au niveau des densités de microfissures de Type I, l'accord est satisfaisant jusqu'à 75 % de la durée de vie réduite. Au delà, la simulation prévoit une diminution plus importante de la densité de microfissures.

Pour les microfissures de Type II, l'accord est bon pratiquement sur la totalité de la durée de vie du matériau.

En ce qui concerne les microfissures de Type III, la durée de vie au bout de laquelle les premières fissures sont formées, est plus courte dans la simulation que expérimentalement. Cela s'explique de deux manières : d'une part, le nombre de microfissures étant faible, quelques simulations proposant des fissures au bout de cette durée de vie suffisent pour fausser la courbe ; d'autre part, si on relie la formation précoce des fissures de Type III avec la diminution théorique du nombre de Type I et II, on peut penser que les phénomènes de coalescence ont été plus importants que prévu.

$$b) - \Delta\varepsilon_{p/2} = \pm 5. 10^{-4} :$$

Pour ce niveau de déformation, la simulation numérique est en parfait accord sur tous les points.

On remarque un maximum dans la densité de microfissures de Type I situé à environ 70 % de la durée de vie réduite, ainsi qu'une accélération de la croissance du nombre de fissures de Type II vers 80 %, simultanément avec la formation des premières fissures de Type III.

Il faut remarquer aussi que la simulation numérique prévoit la formation des microfissures de Type II assez tôt (environ 30 % de la durée de vie).

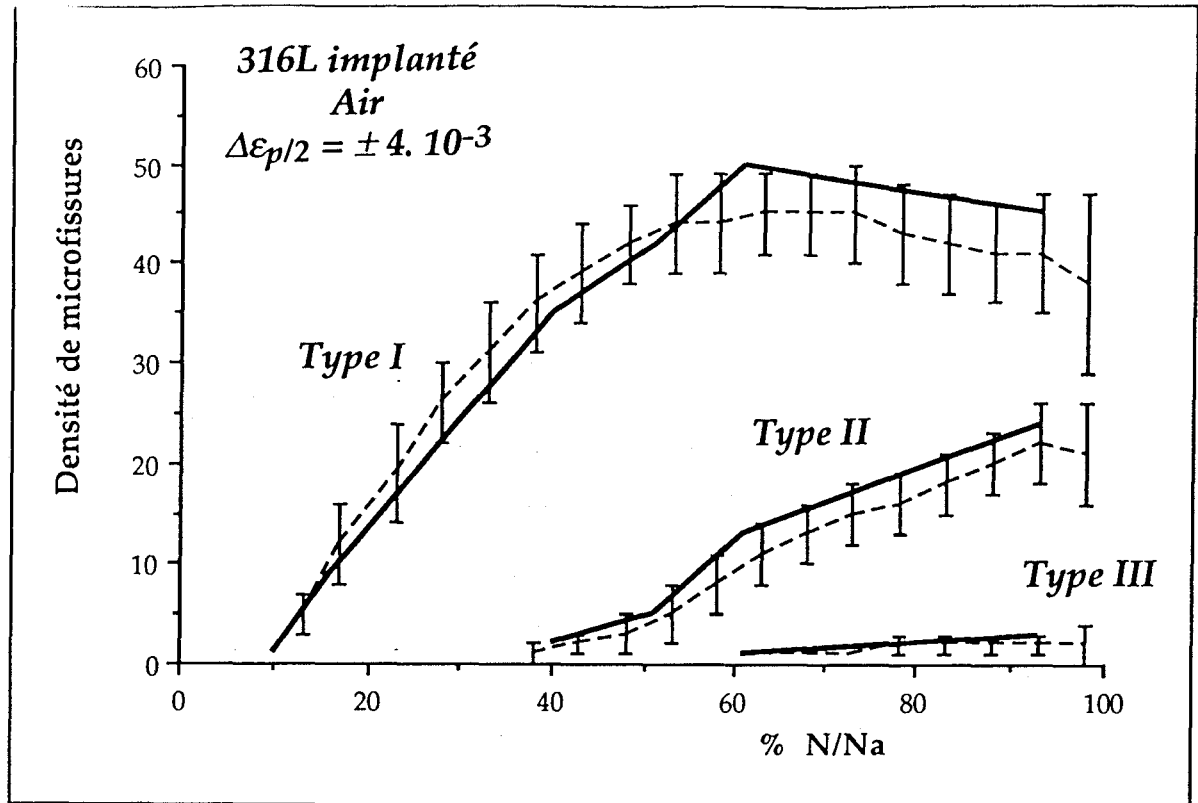


figure III-19 : Comparaison de l'évolution des densités de microfissures entre les résultats expérimentaux (traits pleins) et la simulation numérique (traits pointillés) à  $\Delta\epsilon_p/2 = \pm 4.10^{-3}$  pour le 316L implanté.

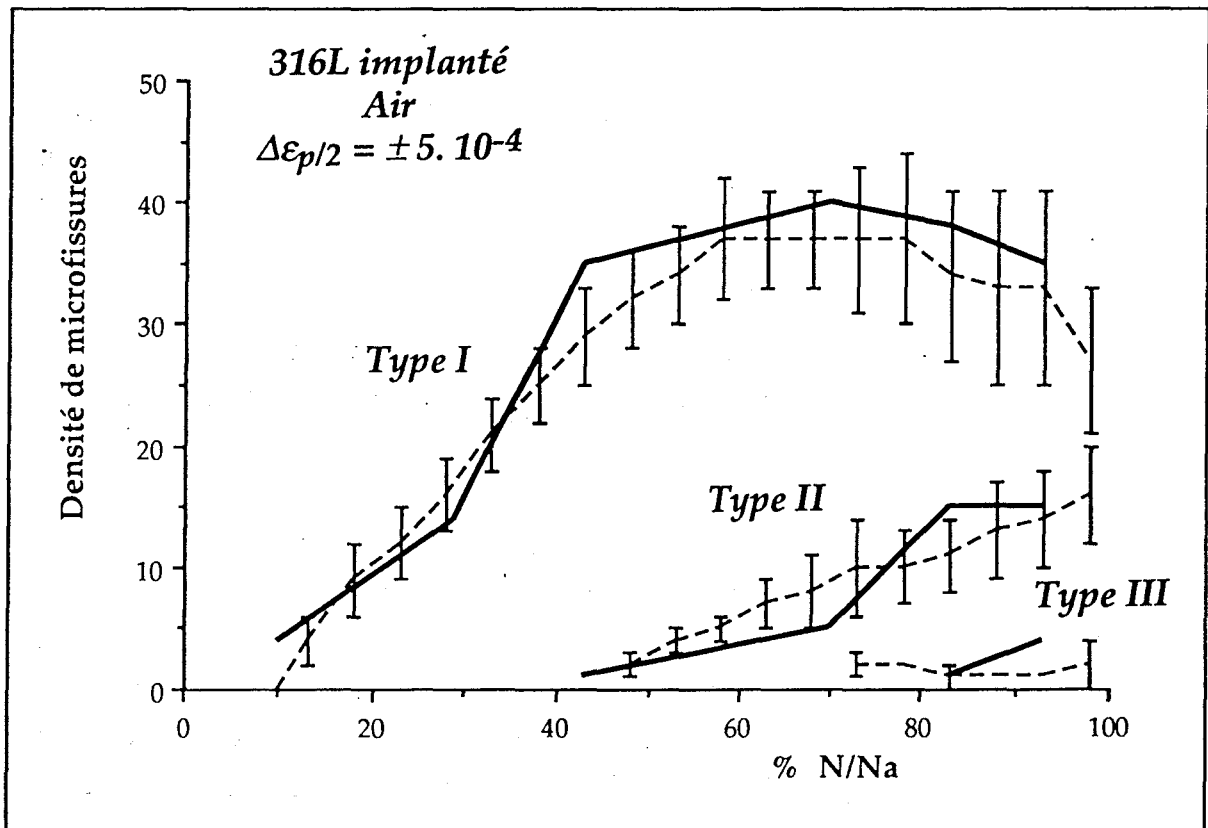


figure III-20 : Comparaison de l'évolution des densités de microfissures entre les résultats expérimentaux (traits pleins) et la simulation numérique (traits pointillés) à  $\Delta\epsilon_p/2 = \pm 5.10^{-4}$  pour le 316L implanté.

### 3) - Modifications pour simuler l'effet de l'implantation ionique

Pour simuler l'endommagement cyclique sur le 316L implanté, un certain nombre de modifications ont été apportées au programme. Ces modifications ont été faites en tenant compte des observations microscopiques et des caractérisations mécaniques (microdureté).

Ainsi, la diminution du nombre de bandes de glissement à la surface, ainsi que l'augmentation de la dureté superficielle des échantillons implantés, nous ont engagés à modifier la probabilité d'amorçage des microfissures de Type I.

De plus, la vitesse de propagation des microfissures de Type I et II a été augmentée pour rendre compte des défauts de surface observés dans le *Chapitre II*. En effet, il est raisonnable de penser que de tels défauts favorisent la formation et la propagation des fissures par un effet de localisation de la déformation.

Finalement, la probabilité de propagation des microfissures aux joints de grain a été légèrement diminuée, pour rendre compte de l'augmentation de la localisation de la déformation plastique dans un nombre moins important de microfissures.

Tous ces paramètres ont été ajustés pour le niveau de déformation plastique de  $\pm 4 \cdot 10^{-3}$ . Nous avons ensuite testé le programme pour le niveau de déformation plastique de  $\pm 5 \cdot 10^{-4}$ .

Les *figures III-19* et *III-20* présentent les résultats des simulations numériques après ajustement des paramètres pour les deux niveaux de déformation. Ces courbes simulées (traits pointillés) sont comparées aux évolutions expérimentales des densités de microfissures, relevées sur les éprouvettes implantées dans les *conditions n°1*. On peut voir le très bon accord obtenu à  $\Delta\epsilon_p/2 = \pm 4 \cdot 10^{-3}$  ainsi que la bonne transposition réalisée au faible niveau de déformation.

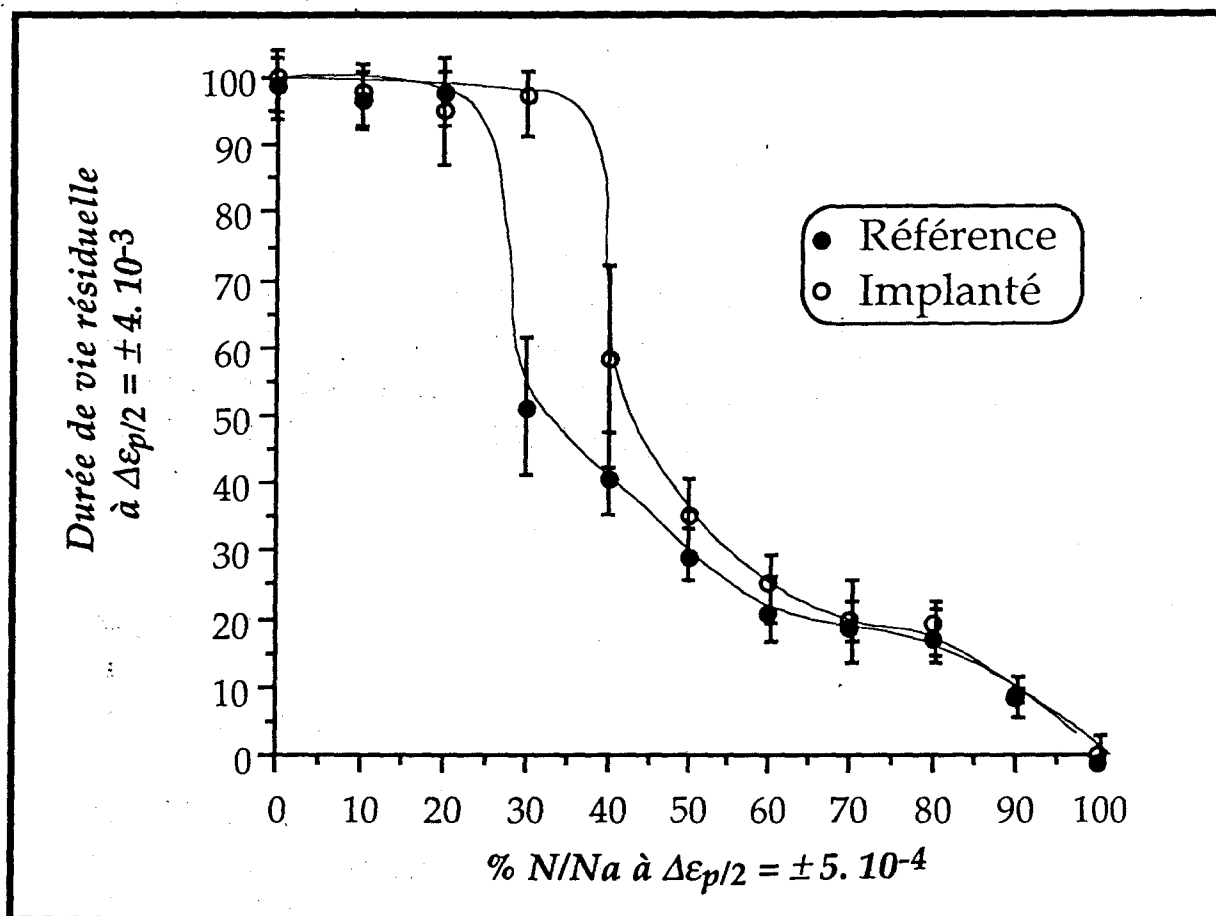


figure III-21 : Courbes d'endommagement cumulé du 316L non traité et le 316L implanté (condition n°1). Durée de vie résiduelle à  $\Delta\epsilon_p/2 = \pm 4 \cdot 10^{-3}$  en fonction du nombre de cycles effectués à  $\Delta\epsilon_p/2 = \pm 5 \cdot 10^{-4}$  (rapporté en durée de vie réduite).

#### 4) - Simulation de l'endommagement cumulé et vérification expérimentale

##### a) - Simulation numérique de l'endommagement cumulé

Nous avons choisi de faire un endommagement cumulé suivant la séquence bas puis haut niveau de déformation. Cela se justifie par le fait que le taux de plastification des grains à bas niveau a peu d'influence, par la suite, sur l'évolution du matériau à haut niveau. L'inverse est difficile à prévoir.

Le premier niveau de déformation est donc de  $\Delta\varepsilon_{p/2} = \pm 5 \cdot 10^{-4}$ , pendant un nombre de cycles variable, suivi d'une déformation cyclique à  $\Delta\varepsilon_{p/2} = \pm 4 \cdot 10^{-3}$  jusqu'à rupture. Nous étudierons alors le nombre de cycles résiduels à haut niveau, rapporté à la durée de vie dans les conditions normales, en fonction du nombre de cycles à  $5 \cdot 10^{-4}$  rapporté à la durée de vie à ce niveau.

La *figure III-21* présente les résultats de cette simulation numérique dans les cas du 316L non traité et implanté, dans une séquence bas/haut niveau de déformation. Il est évident que le cumul de l'endommagement ne se fait pas de manière linéaire.

On observe, pour le 316L non implanté, que la durée de vie résiduelle n'est pas affectée par le précyclage, lorsque celui ci correspond à moins de 30 % de la durée de vie réduite à  $\Delta\varepsilon_{p/2} = \pm 5 \cdot 10^{-4}$ . Au delà, la durée de vie résiduelle chute fortement.

Pour le 316L implanté dans les *conditions n°1*, la zone durant laquelle la durée de vie résiduelle à  $\Delta\varepsilon_{p/2} = \pm 4 \cdot 10^{-3}$  n'est pas affectée par le précyclage est étendue jusqu'à près de 40 % de la durée de vie réduite à bas niveau de déformation. La chute de durée de vie résiduelle intervient aussi brusquement que dans les cas du matériau non traité. Les courbes se superposent ensuite.

Au delà de 50 % de cyclage à  $\Delta\varepsilon_{p/2} = \pm 5 \cdot 10^{-4}$ , la durée de vie résiduelle est, à peu de chose près, proportionnelle au précyclage. Dans cette partie, il n'y a pas de différences de comportement entre le 316L non traité et le 316L implanté.

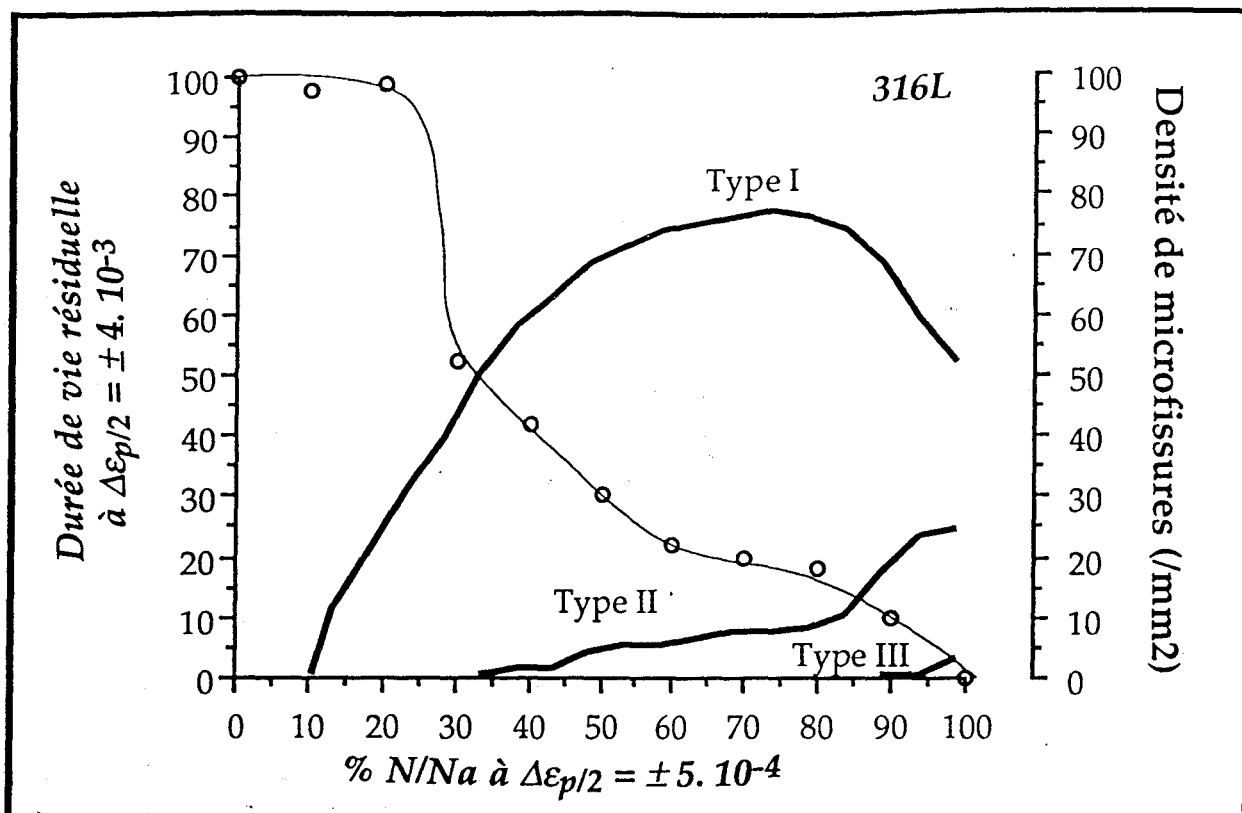


figure III-22 : Comparaison de la courbe d'endommagement cumulé et des densité de microfissures pour le 316L (simulation).

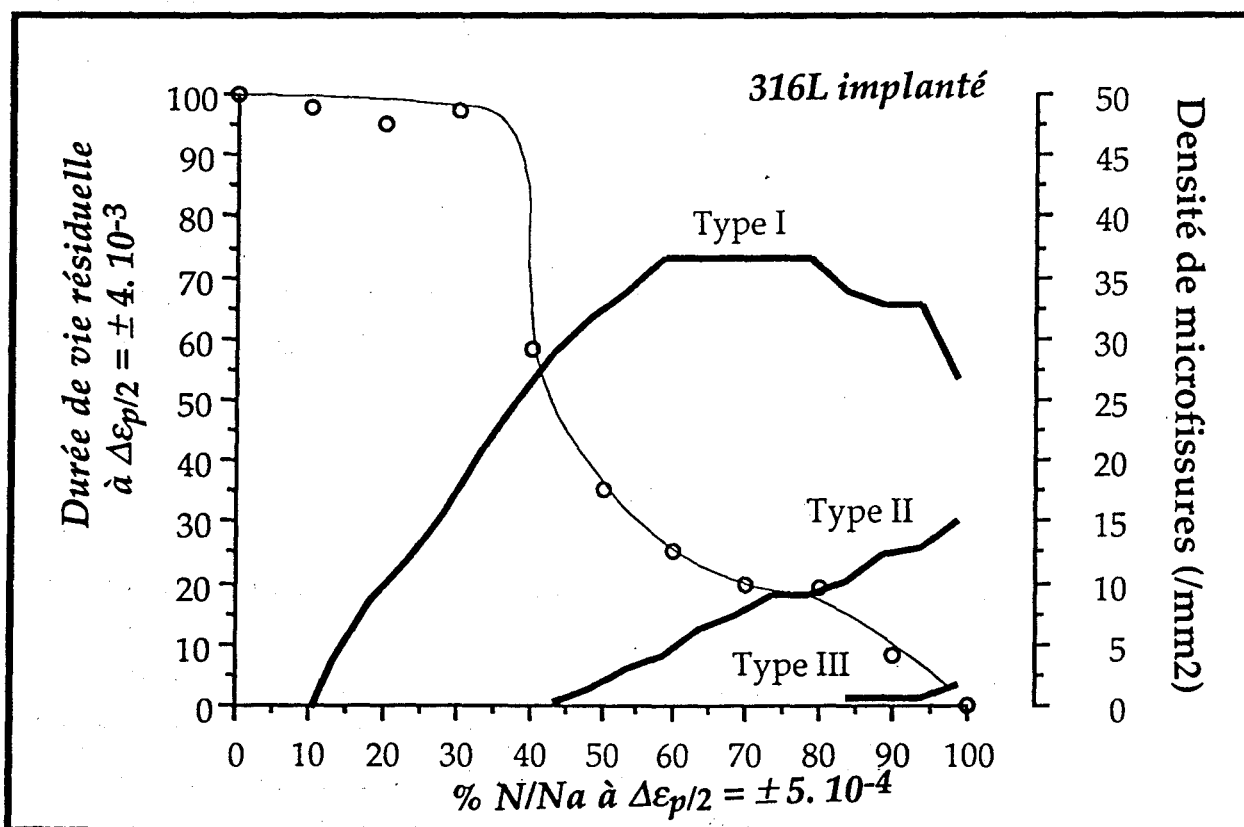


figure III-23 : Comparaison de la courbe d'endommagement cumulé et des densité de microfissures pour le 316L implanté (simulation).



L'observation d'une brusque chute de la durée de vie résiduelle indique qu'il existe bien une grandeur critique qui gère le processus d'endommagement. Nous avons émis l'hypothèse que cette grandeur critique est liée aux densités de microfissures et en particulier à la densité de microfissures de Type I. Pour y voir plus clair, on peut relier le comportement du matériau au second niveau de déformation à l'historique de ces populations de microfissures au premier niveau.

Les *figures III-22 et III-23* présentent une comparaison entre la courbe d'endommagement cumulé, et les densités de microfissures à  $\Delta\varepsilon_p/2 = \pm 5 \cdot 10^{-4}$ , pour le 316L non traité et le 316L implanté, obtenues à partir de la simulation numérique.

Il est clairement visible que la chute de durée de vie intervient juste avant la formation des premières microfissures de Type II. En effet, pour le 316L non implanté, la transition se fait entre 20 et 30 % de la durée de vie et les premières fissures de Type II sont formées vers 30 %.

De plus, vers 80 % à  $\Delta\varepsilon_p/2 = \pm 5 \cdot 10^{-4}$ , la population de microfissures de Type II croît brusquement, et semble à nouveau correspondre à une accélération de la chute de durée de vie résiduelle, ainsi qu'à la formation des premières fissures de Type III.

Dans le cas du matériau implanté, la transition se fait plus tardivement (entre 30 et 40 % de la durée de vie à  $\Delta\varepsilon_p/2 = \pm 5 \cdot 10^{-4}$ ) et correspond, dans ce cas aussi, à un phénomène précurseur de la formation des fissures de Type II.

Les densités de microfissures de Type I, au moment de la transition, sont d'environ  $35/\text{mm}^2 \pm 15$  dans le 316L non implanté, et d'environ  $25/\text{mm}^2 \pm 10$  pour le matériau implanté. Le faible écart entre ces valeurs (compte tenu de l'erreur statistique) tend à prouver l'existence d'une densité critique de microfissures de type I, proportionnelle au niveau de déformation plastique. Cela explique que, malgré la diminution de densité de microfissures, le matériau implanté ne voit pas sa durée de vie modifiée.

Vers 80 % de la durée de vie à  $\Delta\varepsilon_p/2 = \pm 5 \cdot 10^{-4}$ , pour le 316L implanté, on peut voir qu'il existe le même phénomène d'accélération de l'endommagement que pour le 316L non implanté. Il semble y avoir là aussi une seconde grandeur critique liée à la densité de microfissures de Type II.

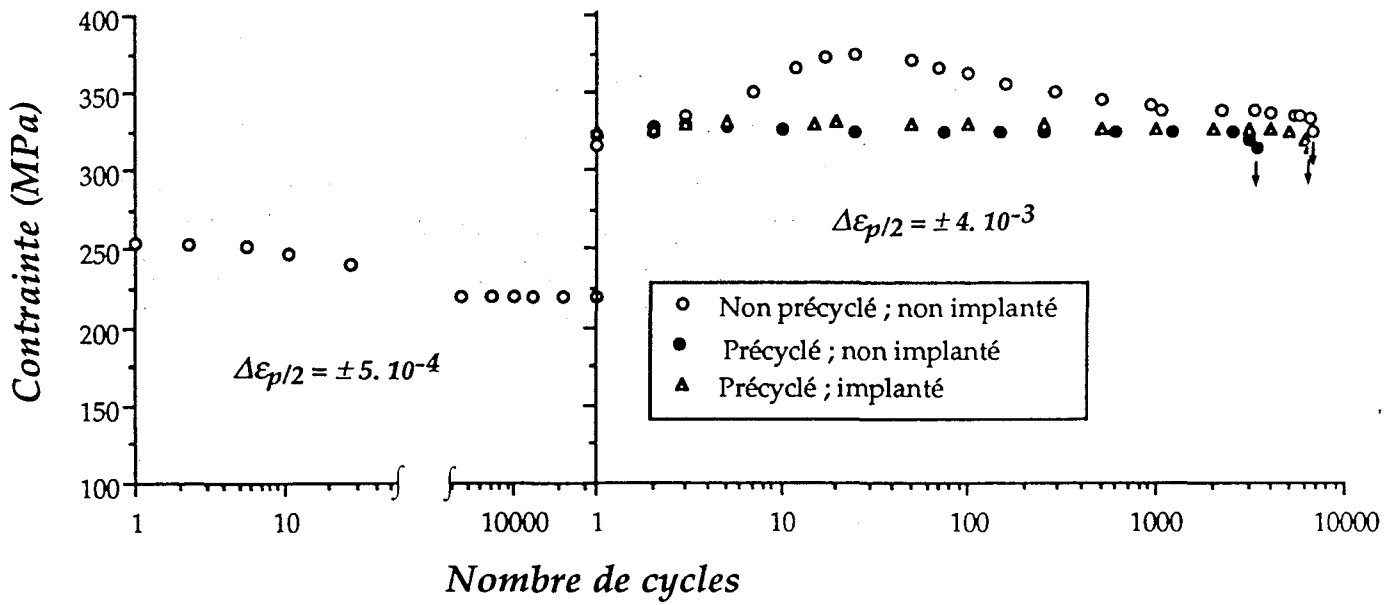


figure III-24 : Courbes expérimentales de consolidation cyclique en fatigue cumulé. Partie de gauche : pré-cyclage à  $\Delta\epsilon_p/2 = \pm 5.10^{-4}$  durant 36 000 cycles ; partie de droite : comportement jusqu'à rupture. Comparaison entre le 316L non implanté et non pré-cyclé (référence), le 316L précyclé non implanté et le 316L précyclé implanté.

### b) - Vérification expérimentale

La *figure III-24* présente l'évolution de la contrainte cyclique en fonction du nombre de cycles, dans le cas d'un essai de fatigue cumulée. La première partie correspond à l'évolution à  $\Delta\varepsilon_p/2 = \pm 5 \cdot 10^{-4}$  jusqu'à 30 % de la durée de vie réduite, c'est à dire environ 36 000 cycles. La seconde partie montre l'évolution de la contrainte après le passage au second niveau de déformation plastique  $\Delta\varepsilon_p/2 = \pm 4 \cdot 10^{-3}$ .

On peut observer que le niveau de contrainte au second niveau est sensiblement équivalent à celui des essais à  $\Delta\varepsilon_p/2 = \pm 4 \cdot 10^{-3}$ . De plus, le niveau de contrainte est identique dans les cas du matériau implanté et dans le cas du 316L non traité. Par contre, la durée de vie résiduelle à  $\Delta\varepsilon_p/2 = \pm 4 \cdot 10^{-3}$  est nettement supérieure lorsque le matériau est implanté. En effet, elle est de 6 800 cycles pour l'éprouvette implantée, alors qu'elle n'est que de 3 300 cycles dans le cas du 316L sans implantation. La différence de durée de vie est alors de près de 50 %. Un second essai sur une éprouvette non implantée donne un résultat presque équivalent. La durée de vie résiduelle, dans ce second essai, est de 4 100 cycles. Il ne nous a pas été possible, malheureusement, de doubler l'essai sur le matériau implanté.

Il est remarquable d'avoir une aussi bonne concordance entre la prévision de la simulation numérique et l'expérience. Malgré la transition très brusque que nous avons simulée en endommagement cumulé, et les erreurs possibles liées à la dispersion expérimentale, ces résultats nous semblent significatifs.

En ce qui concerne la fatigue oligocyclique à l'air, il semble que les essais de fatigue cumulé soit le seul cas dans lequel l'implantation ionique d'azote apporte des améliorations. On peut noter que ce type d'essais tend à se rapprocher des essais de fatigue aléatoire qui essayent de rendre compte de l'endommagement réel en service des matériaux.

## V - Conclusion

L'implantation ionique d'azote dans les deux types de conditions d'implantation (*implantation n°1* :  $N_2^+$ , 80 keV,  $2 \cdot 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup>,  $1 \mu A/cm^2$  ; *implantation n°2* :  $N_2^+$ , 80 keV,  $1 \cdot 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup>,  $5 \mu A/cm^2$ ) et pour des essais de fatigue oligocyclique à l'air n'a pas d'effet ni sur le comportement mécanique cyclique, ni sur la durée de vie du 316L, et cela aux deux niveaux de déformation plastique que nous avons étudiés ( $\Delta \epsilon_p/2 = \pm 4 \cdot 10^{-3}$  et  $\pm 5 \cdot 10^{-4}$ ).

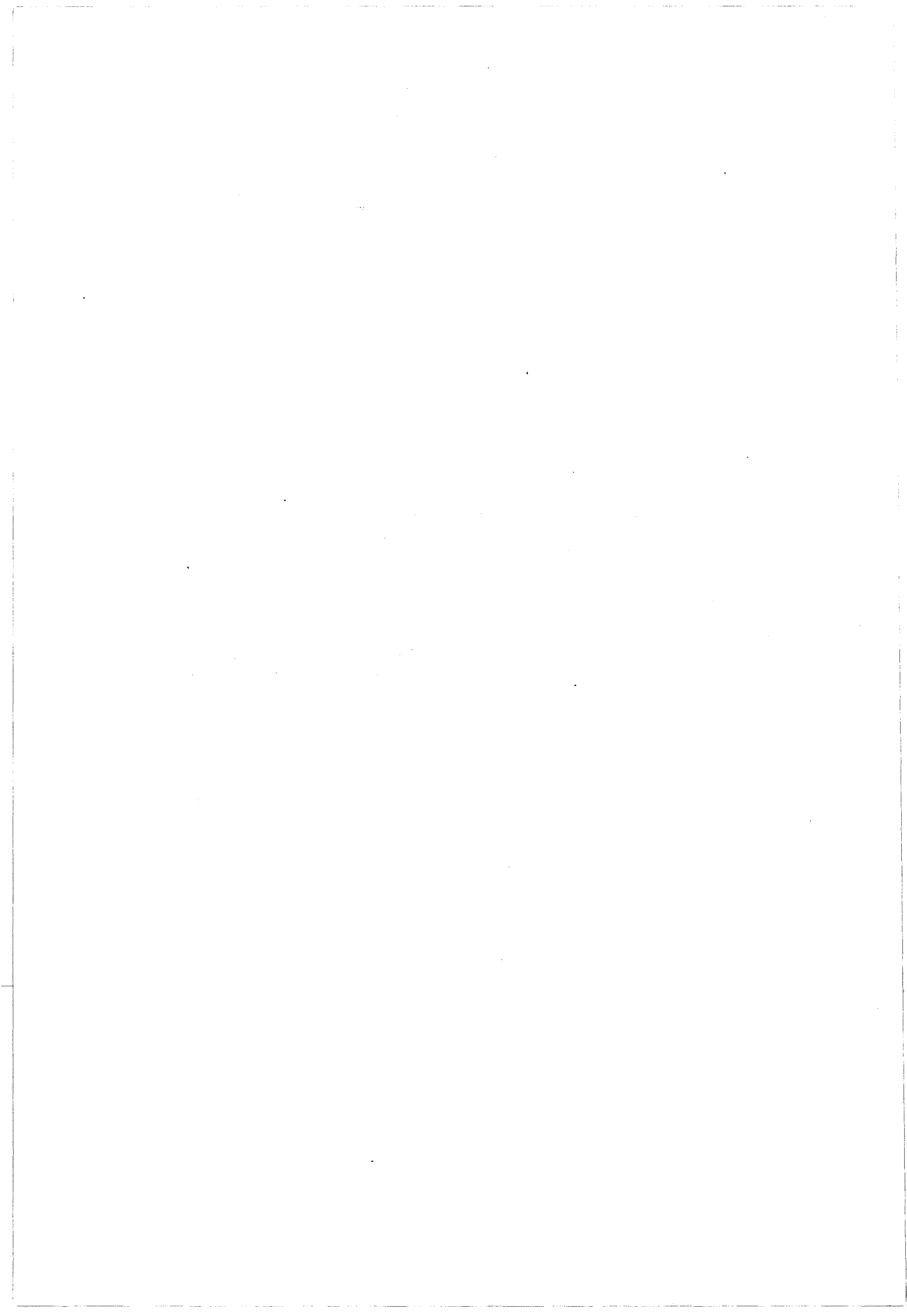
Par contre, l'implantation ionique dans les *conditions n°1* a un effet important sur la plasticité de surface. On observe un nombre de systèmes de glissement beaucoup plus faible que dans le cas du 316L non implanté. Cela a pour conséquence, semble-t-il, de diminuer la densité de microfissures de Type I (c'est à dire des fissures inférieures à la taille de grain : 50  $\mu m$ ) tout au long de l'essai. Considérant les microfissures de Type I comme les éléments endommageant du matériau [86], il est alors apparu que seule l'existence d'une densité critique pouvait expliquer le fait que la durée de vie ne soit pas modifiée par l'implantation ionique (*condition n°1*).

Les essais de fatigue cumulé ont eu pour rôle de révéler l'existence de cette densité critique. En s'appuyant sur les résultats d'une simulation numérique basée sur la méthode de Monté Carlo nous avons donc réalisé des courbes d'endommagement cumulé dans la séquence bas/haut niveau de déformation plastique.

Ces courbes d'endommagement présentent trois domaines. Le premier domaine, qui correspond à environ 30 % de la durée de vie à  $\Delta \epsilon_p/2 = \pm 5 \cdot 10^{-4}$  est caractérisé par l'absence d'effet sur le second niveau de déformation. Dans le second domaine, on observe une dépendance quasi-linéaire de la durée de vie résiduelle avec le pourcentage de durée de vie initiale. Enfin dans le dernier domaine, on note une accélération de l'endommagement. Les limites de chaque domaine sont caractérisées par la présence d'une brusque chute de la durée de vie résiduelle. En comparant le 316L non traité et le 316L implanté, il a été possible de déterminer l'existence de deux densités critiques correspondant aux deux transitions et liées respectivement aux microfissures de Type I et de Type II.

L'implantation ionique en diminuant le nombre de microfissures de Type I a pour conséquence de repousser la transition entre le premier et le second domaine.

A ce point de transition, la durée de vie du 316L implanté à l'azote est deux fois plus importante que celle du 316L non traité. Ce résultat semble le seul cas où l'implantation ionique d'azote a un effet favorable sur les propriétés cycliques en fatigue du 316L. Ce maigre résultat a pourtant son importance compte tenue du fait que ce type d'essai se rapproche de ceux réalisés en fatigue aléatoire qui ont pour but de simuler l'endommagement des matériaux en service.



*CHAPITRE IV*

*FATIGUE-CORROSION*





# Chapitre IV

## *Fatigue-corrosion*

Ce chapitre apporte des éléments de réflexion sur la corrélation existant entre l'endommagement de surface d'un matériau, et le signal électrochimique résultant. Pour cela, nous nous sommes basés sur l'étude simultanée de la microstructure (microfissures) d'éprouvettes lisses, et du potentiel électrochimique enregistré au cours d'essais de fatigue oligocyclique en milieu corrosif (NaCl 30 g/l) à potentiel laissé libre. Cette technique va nous permettre à la fois de suivre l'évolution du matériau sans avoir recours aux observations microscopiques, mais aussi d'émettre des hypothèses sur les mécanismes d'endommagement de la fatigue-corrosion en faisant la comparaison avec le matériau implanté.

Pour comprendre ces phénomènes, il est indispensable de contrôler, autant que possible, les paramètres mécaniques et électrochimiques. Nous avons choisi de réaliser les essais de fatigue-corrosion en laissant le potentiel libre. Cela se justifie par l'idée de se placer dans les conditions les plus proches d'une situation réelle. En contrepartie, ce choix nous prive de la possibilité de quantifier les réactions électrochimiques, comme c'est le cas pour des essais réalisés à potentiel imposé.

Nous avons pu voir, dans le chapitre précédent, que les microfissures se formaient très tôt (10 % de la durée de vie) lors des essais de fatigue oligocyclique à l'air. De plus, leur nombre est très important (plus de 100 /mm<sup>2</sup>). Il est évident que l'action d'un milieu corrosif sur ces microfissures peut avoir un rôle non négligeable sur la durée de vie du matériau. A l'inverse, le rôle du milieu corrosif sur l'augmentation de la susceptibilité à la fissuration existe aussi, mais est souvent plus délicat à déterminer.

Dans une première partie, nous analyserons les résultats obtenus sur le 316L non implanté, à deux niveaux de déformation, afin d'essayer de dégager un certain nombre d'hypothèses sur les mécanismes d'endommagement de la fatigue-corrosion.

Dans une seconde partie, nous utiliserons les hypothèses émises dans la première partie, pour étudier le comportement du 316L implantés. Nous essayerons finalement de dégager certains des mécanismes prépondérants de l'endommagement en fatigue-corrosion.

## PREMIERE PARTIE

### *Approche des mécanismes d'endommagement par la mesure du potentiel électrochimique*

Il est bien établi, maintenant, que les microfissures de surface sont à la base de l'endommagement d'un matériau en fatigue. Leur évolution est caractérisée par un effet statistique au niveau de la formation des microfissures et leur propagation des joints de grain et, par un effet de population sur l'accélération de l'endommagement au cours de l'essai. Le milieu corrosif (NaCl 30 g/l), nous allons le voir, joue un double rôle sur les 316L en favorisant la formation des premières microfissures et, surtout, en augmentant leur propagation à la surface par la suite.

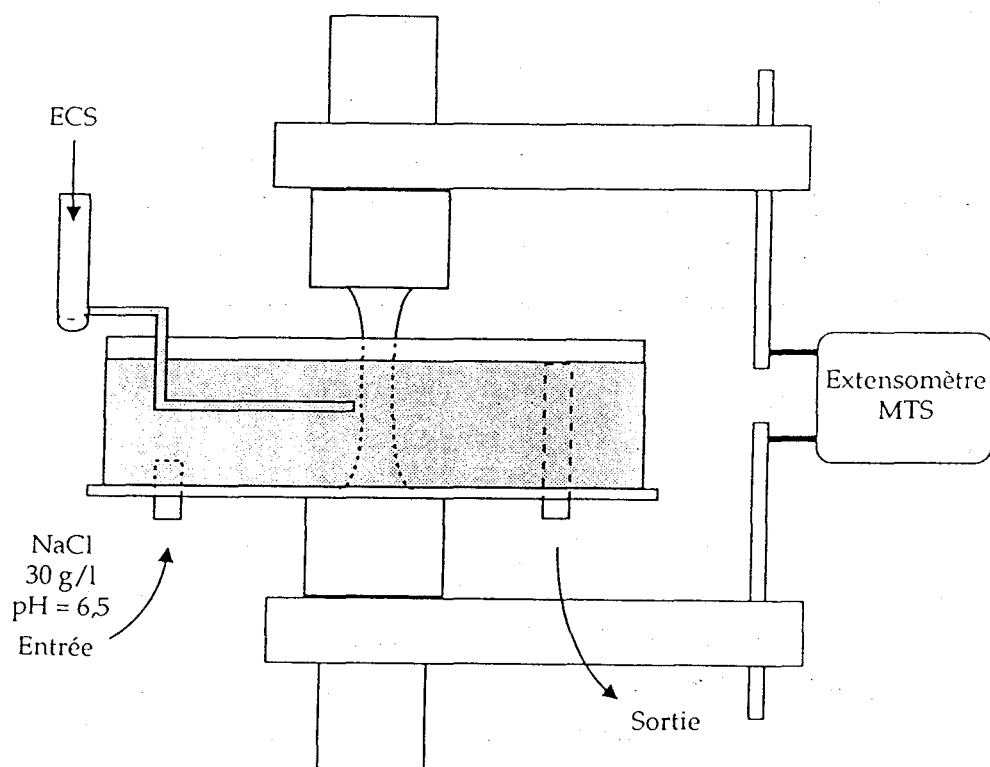
Nous présenterons, dans un premier temps, une étude de l'endommagement de surface du 316L à  $\Delta\varepsilon_p/2 = \pm 4 \cdot 10^{-3}$  à partir des densités de microfissures. Nous montrerons les corrélations qui existent entre la présence de ces microfissures, et la mesure du potentiel électrochimique, lors d'essais à potentiel laissé libre pour ce même niveau de déformation. Une validation des résultats sera faite à partir d'essais interrompus. Puis nous transposerons ces analyses pour des essais réalisés à  $\Delta\varepsilon_p/2 = \pm 5 \cdot 10^{-4}$ . Nous essayerons par la suite de dégager une première analyse des mécanismes de fatigue-corrosion, avant d'étudier l'effet de l'implantation ionique d'azote.

## I - Montage et conditions expérimentales

Le milieu corrosif utilisé est le même que celui des essais de corrosion. Il s'agit d'une solution de NaCl à 30 g/l dont le pH est de 6,5, naturellement aérée.

Du point de vue mécanique, les essais de fatigue sont réalisés, comme à l'air, en traction-compression à la vitesse de déformation de  $4 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ .

Les éprouvettes de 316L ont les mêmes caractéristiques que pour les essais de fatigue à l'air. Les congés sont toutefois recouverts d'un verni (Lacomit™) de manière à isoler cette partie du milieu corrosif. La cellule contenant la solution corrosive est de forme cylindrique et s'appuie sur le mor inférieur. Le schéma sur la *figure IV-1* présente l'aspect du montage. La circulation de la solution saline est assurée par un système de vase communicant et d'une pompe à membrane. Cela assure un débit régulier et sans turbulence (environ 2 litres/heure). Le volume totale de solution est de 2,5 litres, ce qui permet d'avoir une bonne stabilité au niveau de la concentration et du pH du milieu.



*figure IV-1* : Schéma du montage de fatigue-corrosion.

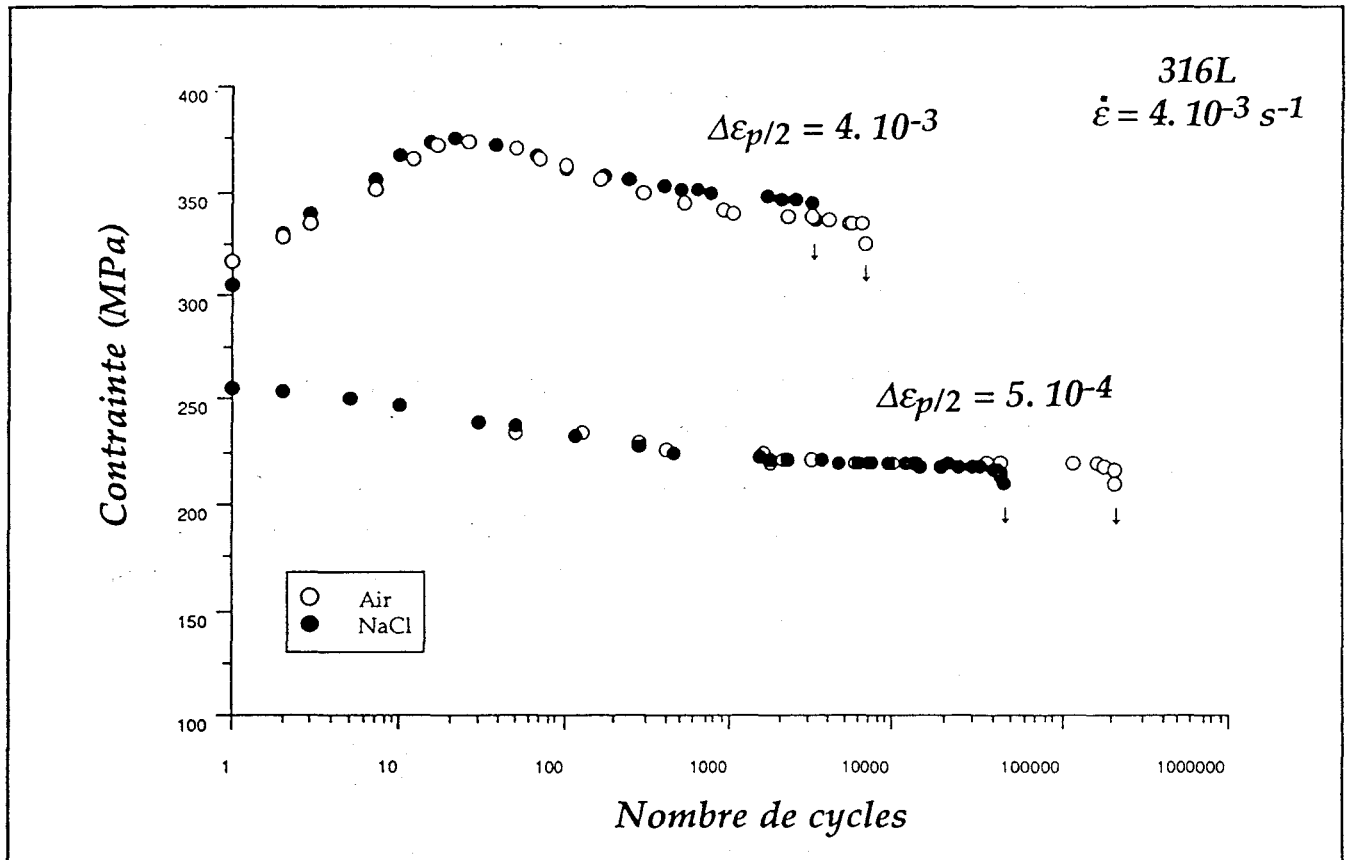


figure IV-2 : Comportement cyclique du 316L à l'air et en milieu corrosif à deux niveaux de déformation plastique :  $\Delta\epsilon_{p/2} = \pm 4.10^{-3}$  et  $\pm 5.10^{-4}$ .

## II - Endommagement de surface du 316L en fatigue-corrosion

Comme pour les essais à l'air, les éprouvettes de fatigue ont fait l'objet d'observations en microscopie électronique à balayage et optique. Nous avons pu ainsi nous rendre compte de l'effet du milieu corrosif sur l'endommagement de surface du 316L. De plus dans certain cas, nous avons essayé de quantifier cet endommagement par des mesures de densités de microfissures.

### 1) - Comportement cyclique

La *figure IV-2* montre l'évolution de l'amplitude de contrainte au cours d'essais à l'air et en milieu corrosif.

On observe, tout d'abord, que le niveau de contrainte n'est pas modifié entre les essais à l'air et ceux en milieu corrosif. Les niveaux de contrainte sont de 340 MPa à  $\Delta\varepsilon_p/2 = \pm 4 \cdot 10^{-3}$  et de 220 MPa à  $\Delta\varepsilon_p/2 = \pm 5 \cdot 10^{-4}$ , valeurs conformes aux courbes d'érouissage cyclique du 316L.

$\Delta\varepsilon_p/2$	AIR		NaCl	
	Na	$\Delta\sigma/2$ (MPa)	Na	$\Delta\sigma/2$ (MPa)
$4 \cdot 10^{-3}$	7 300 7 100 6 950	340	3 500 3 470 3 400	350
$5 \cdot 10^{-4}$	140 000 135 000	220	42 000 41 500	220

*Récapitulatif des valeurs de fatigue oligocyclique à l'air.*

La chute de durée de vie est proportionnellement plus importante à faible niveau de déformation plastique. En effet, elle est de 50 % à  $\Delta\varepsilon_p/2 = \pm 4 \cdot 10^{-3}$ , alors qu'elle est de près de 70 % à  $\Delta\varepsilon_p/2 = \pm 5 \cdot 10^{-4}$ . On peut voir l'importance du milieu dans lequel sont effectués les essais de fatigue.

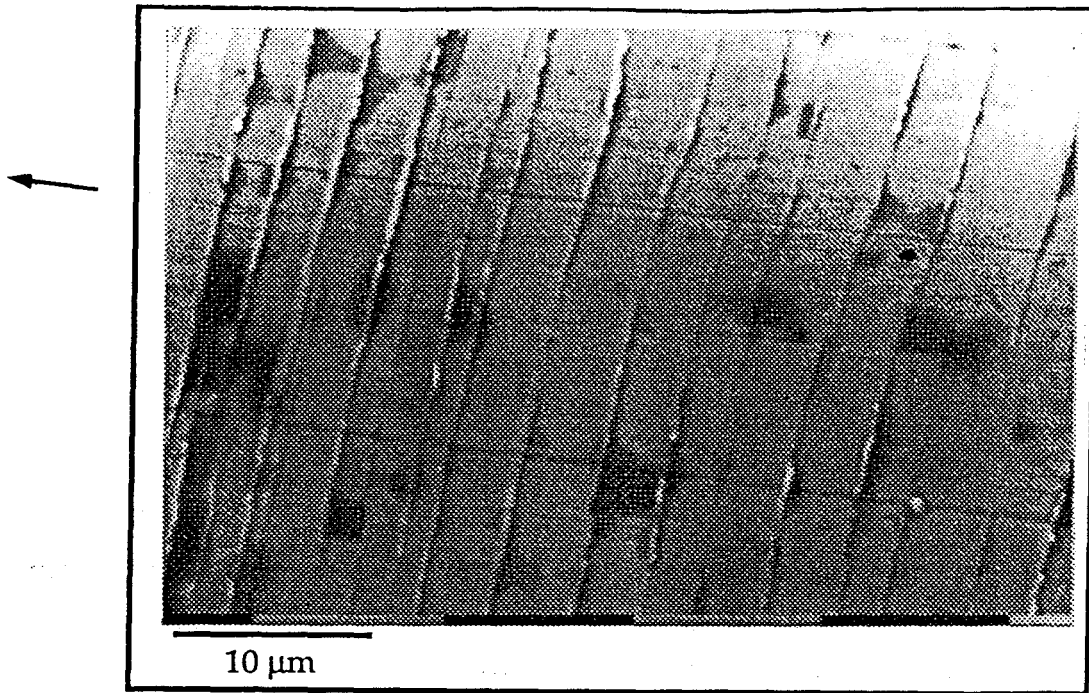


figure IV-3 : Bandes de glissement à la surface d'une éprouvette cyclée en fatigue-corrosion à  $\Delta\varepsilon_{p/2} = \pm 4 \cdot 10^{-3}$ .

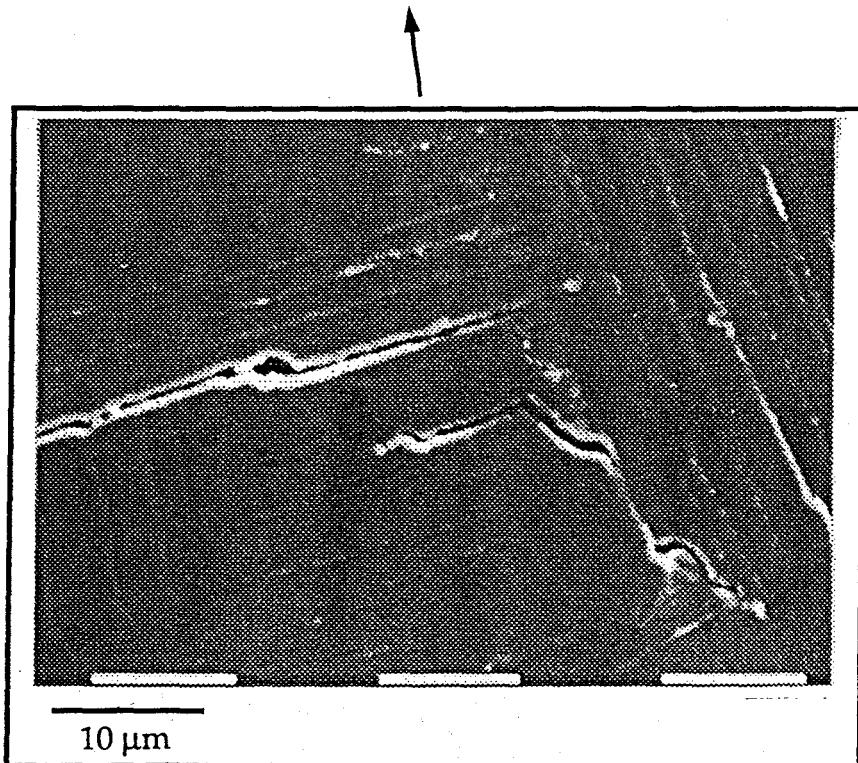


figure IV-4 : Amorçage à l'intersection bandes de glissement/joints de grain (316L,  $\Delta\varepsilon_{p/2} = \pm 4 \cdot 10^{-3}$ ).

## 2) - Endommagement de surface

### a) - Observations microscopiques

Les observations, en microscopie électronique à balayage de la surface des éprouvettes, révèlent la présence, tout comme pour les essais à l'air, de bandes de glissement. Celles-ci se différencient par leur nombre plus limité, mais aussi par l'intensité du glissement dans ces bandes qui semble plus intense (*micrographie IV-3*).

L'amorçage des fissures se situe dans les bandes de glissement (c'est à dire à caractère transgranulaire). Par contre, on observe en nombre plus important par rapport à l'air, des fissures à caractère mixte, c'est à dire à l'intersection entre les bandes de glissement et les joints de grain (*micrographie IV-4*). Cela semble révéler une diminution de l'influence des joints de grain par le milieu corrosif.

Finalement, on observe systématiquement sur les fissures de taille supérieure à  $150\ \mu\text{m}$ , un dépôt de part et d'autre de la partie centrale (*micrographie IV-5*). Cela traduit une forte activité électrochimique entre l'intérieur de la fissure (zone de dissolution anodique) et ses lèvres de la fissure (zone dépôt cathodique). Le couplage galvanique qui se crée entre ces deux zones est responsable de l'accélération du processus de propagation autant en surface qu'en volume.

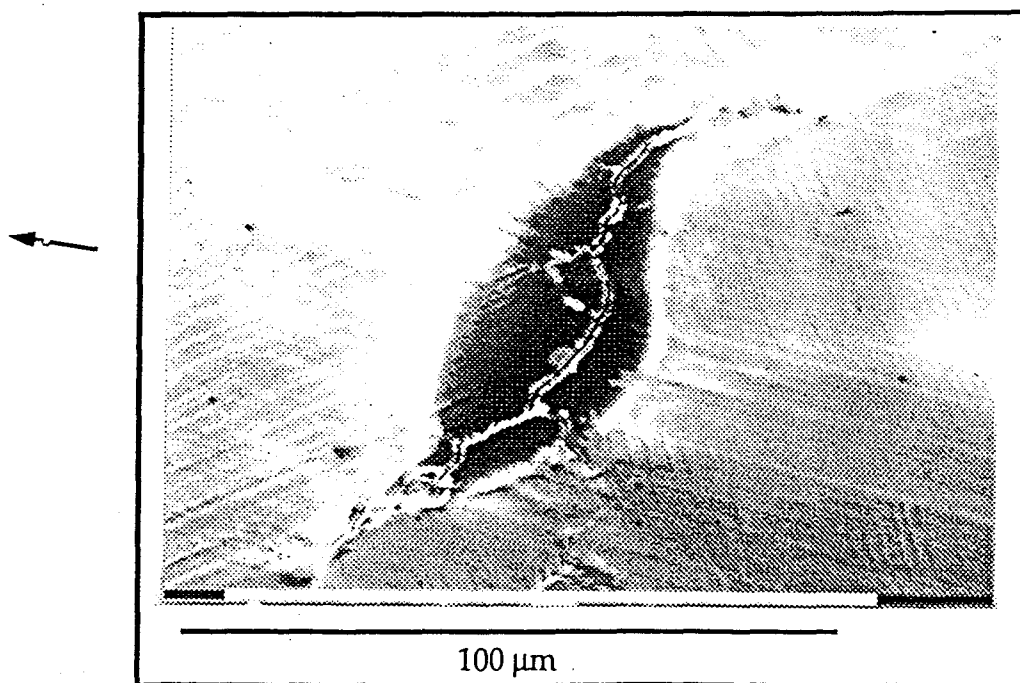


figure IV-5 : Dépôt de part et d'autre des lèvres d'une fissure de Type III, témoin d'une forte activité électrochimique.

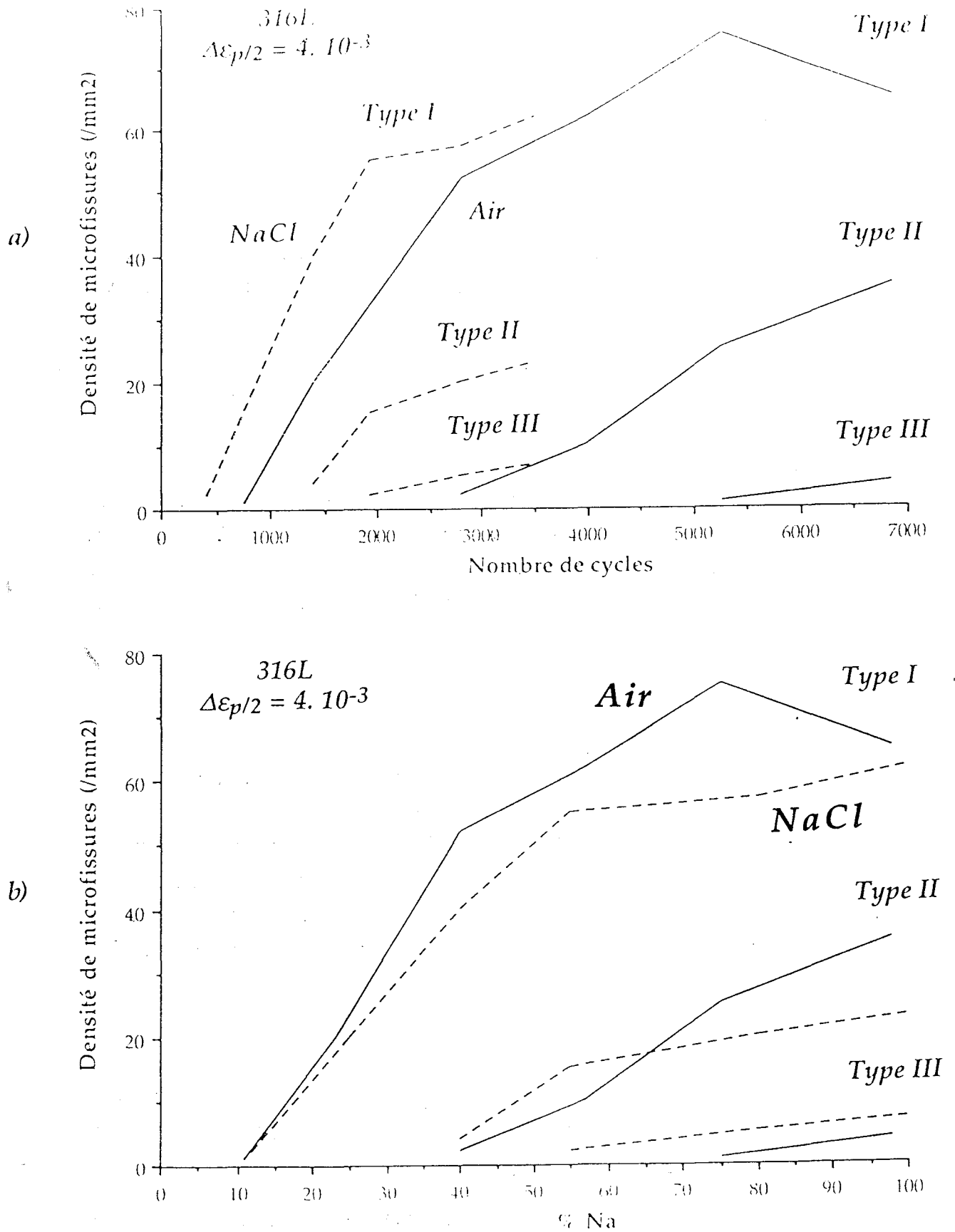


figure IV-6 : Evolution des densités de microfissures de surface du 316L lors d'essais de fatigue et fatigue-corrosion à  $\Delta\epsilon_{p/2} = \pm 4 \cdot 10^{-3}$ , en fonction a) du nombre de cycles ; b) de la durée de vie réduite.



b) - Densités de microfissures

$$-\Delta\varepsilon_{p/2} = \pm 4. 10^{-3}$$

Les figures IV-6 a) et b) montrent les résultats de densités obtenus lors d'essais en milieu corrosif à  $\Delta\varepsilon_{p/2} = \pm 4. 10^{-3}$ . Ces valeurs sont comparées à celles obtenues à l'air dans le chapitre précédent.

En comparant par classes de microfissures nous constatons que :

*Pour les Types I :*

- a) - les premières microfissures de Type I sont observées plus tôt en milieu corrosif qu'à l'air. Par contre en durée de vie réduite (nombre de cycles rapportés à la durée de vie), ce type de microfissures est observé vers 10 % N/Na aussi bien à l'air qu'en milieu corrosif.
- b) - l'évolution de la densité de microfissures de Type I est identique à l'air et en milieu corrosif.
- c) - en milieu NaCl, il n'y a pas, à proprement parler, de diminution de la densité de microfissures de Type I vers la fin de l'essai mais plutôt une diminution de la croissance de celle-ci. La cinétique de formation des microfissures de Type I semble être augmentée par le milieu corrosif. De plus, par rapport à l'air, cette cinétique est moins affectée par la présence de grandes fissures.

*Pour les Types II :*

- a) - même remarque que pour les Types I a) : la durée de vie réduite pour laquelle sont détectées les premières Types II est d'environ 40 %, comme à l'air.
- b) - la densité de microfissures de Type II est sensiblement égale à l'air et en milieu corrosif.



*Pour les Types III :*

- a) - en durée de vie réduite, la formation des premières fissures de Type III est détectée bien plus tôt en milieu corrosif (avant 50 % contre 75 % à l'air).
- b) - la densité en fin d'essai est nettement supérieure en milieu NaCl (6 / mm<sup>2</sup>) qu'à l'air (2 / mm<sup>2</sup>).

A la vue de ces premiers résultats, le milieu corrosif a un effet important sur la formation des microfissures en doublant le taux de formation des premières microfissures. Cela a pour conséquence de diminuer d'un facteur deux le nombre de cycles au bout duquel les premières microfissures se forment. Ce phénomène s'explique par l'effet de dissolution anodique intervenant au niveau des lignes et bandes de glissement, qui rend moins réversible la déformation plastique. D'autre part, la déformation plastique agit comme un facteur de dépassivation en créant des ruptures localisée du film passif, favorisant ainsi l'effet de dissolution anodique.

L'effet du milieu corrosif se fait également fortement sentir par l'accélération importante des vitesses de propagation de surface des microfissures. Cela s'observe par la diminution d'un facteur deux du nombre de cycles séparant la formation des premières microfissures de Type I et II, par rapport aux essais à l'air, mais aussi, d'une manière beaucoup plus marquée sur la propagation des microfissures de Type II. En effet, les premières fissures de Type III sont observées très tôt, dès 50 % N/Na. Ceci est confirmé par l'observation des dépôts de produits de corrosion sur les lèvres de ces fissures qui, nous l'avons vu, traduit une forte activité électrochimique.

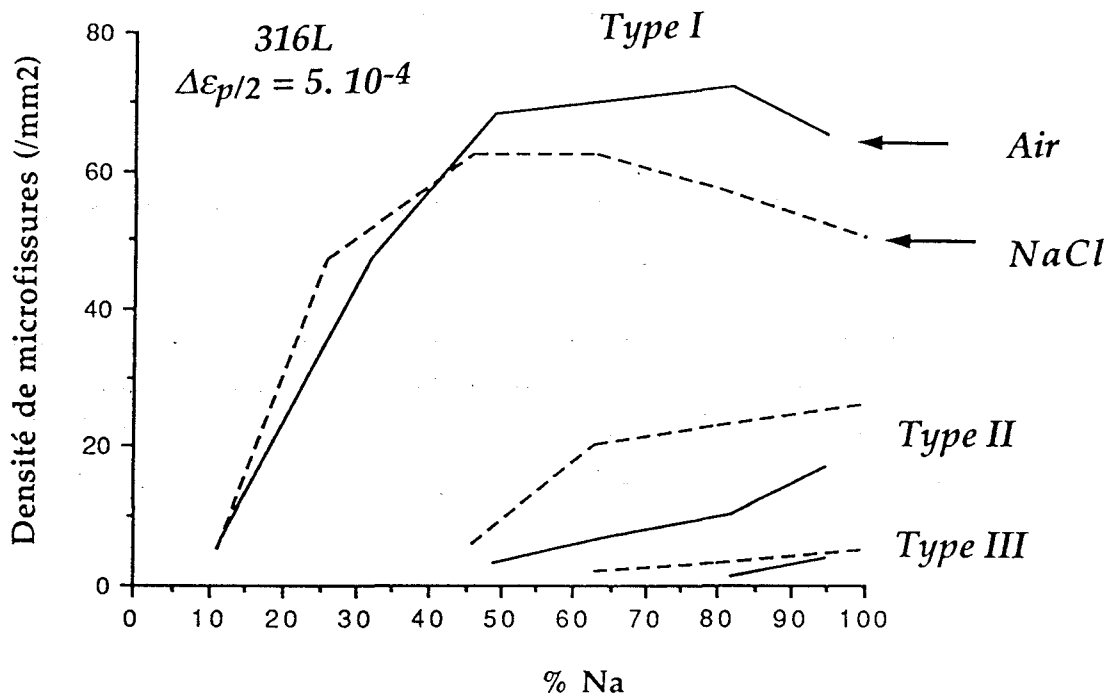


figure IV-7 : Evolution des densités de microfissures de surface du 316L lors d'essais de fatigue et fatigue-corrosion à  $\Delta\epsilon_{p/2} = \pm 5.10^{-4}$ , en fonction de la durée de vie réduite.

$$-\Delta\varepsilon_p/2 = \pm 5 \cdot 10^{-4}$$

La *figure IV-7* présente l'évolution des densités de microfissures de Types I, II et III en fonction de la durée de vie à  $\Delta\varepsilon_p/2 = \pm 5 \cdot 10^{-4}$ , à l'air (traits pleins) et en milieu corrosif (traits pointillés).

*Pour les Types I*

- a) Comme pour les essais à  $\Delta\varepsilon_p/2 = \pm 4 \cdot 10^{-3}$ , les premières microfissures se forment dès 10 % de la durée de vie.
- b) L'évolution de la densité de microfissures de Type I est pratiquement similaire à l'air et en milieu corrosif. On note, toutefois, un effet plus marqué sur la croissance de la population des microfissures de Type I lorsque les fissures de Type II sont présentes.

*Pour les Types II*

- a) La formation des premières fissures de Type II se situe vers 40 % de la durée de vie comme pour les essais à l'air.
- b) La densité de microfissures de Type II croît plus vite en milieu corrosif qu'à l'air. Cela semble lié à la chute de la densité de fissures de Type I. Il apparaît qu'à faible niveau de déformation plastique, le passage de microfissures de Type I en Type II soit facilité par le milieu corrosif et donc que les joints de grains sont des barrières moins importantes à la propagation des fissures.

*Pour les Types III*

- a) Les fissures de Type III se forment très tôt, avant 60 % de la durée de vie, par rapport aux essais à l'air.
- b) Leur nombre reste en quantité faible jusqu'à la fin de l'essai.



### c) - Conclusion

Le milieu corrosif a un effet certain sur la cinétique de formation des premières microfissures. Cela est sans aucun doute lié à un effet combiné de rupture du film passif et de dissolution anodique dans les bandes de glissement. Cela a pour conséquence de diminuer le nombre de cycles au bout duquel les premières fissures se forment et d'augmenter la vitesse de croissance de la population de microfissures de Type I. L'augmentation du taux de génération de microfissures de Type I est plus importante à bas niveau de déformation plastique. Cela souligne l'importance du facteur temps dans les processus de corrosion.

Il est remarquable de constater que les microfissures de Type I sont détectées vers 10 % de N/Na aussi bien à l'air qu'en milieu corrosif et aux deux niveaux de déformation plastique. Cela montre le caractère déterminant de la propagation des microfissures sur la durée de vie du 316L, contrairement à la fatigue dans le domaine de l'endurance où la période d'amorçage des premières fissures est l'étape qui gouverne la durée de vie du matériau.

La propagation des microfissures de Type I est accélérée proportionnellement à leur vitesse de formation. Cette hypothèse s'appuie sur le fait que les microfissures de Type II sont aussi détectées pour la même durée de vie à l'air et en milieu corrosif. Cela montre que les mécanismes conduisant à la formation des microfissures de Type I, et ceux régissant leur propagation, sont étroitement liés. Ce mode de déformation en cisaillement occasionne la rupture du film passif. Le métal fraîchement exposé est alors attaqué par le milieu corrosif en compétition avec la cinétique de repassivation du métal. A faible niveau de déformation et pour une même vitesse de déformation, le temps entre deux dépassivations est diminué défavorisant la cinétique de repassivation au profit de celle de la dissolution. De ce fait, l'augmentation de la vitesse de propagation de surface des microfissures par le milieu corrosif est plus importante à faible niveau de déformation plastique. Cela est confirmé par une densité de microfissures de Type II plus importante à faible niveau de déformation. Pour les mêmes raisons, la chute de durée de vie due au milieu corrosif est plus importante à faible niveau de déformation plastique.

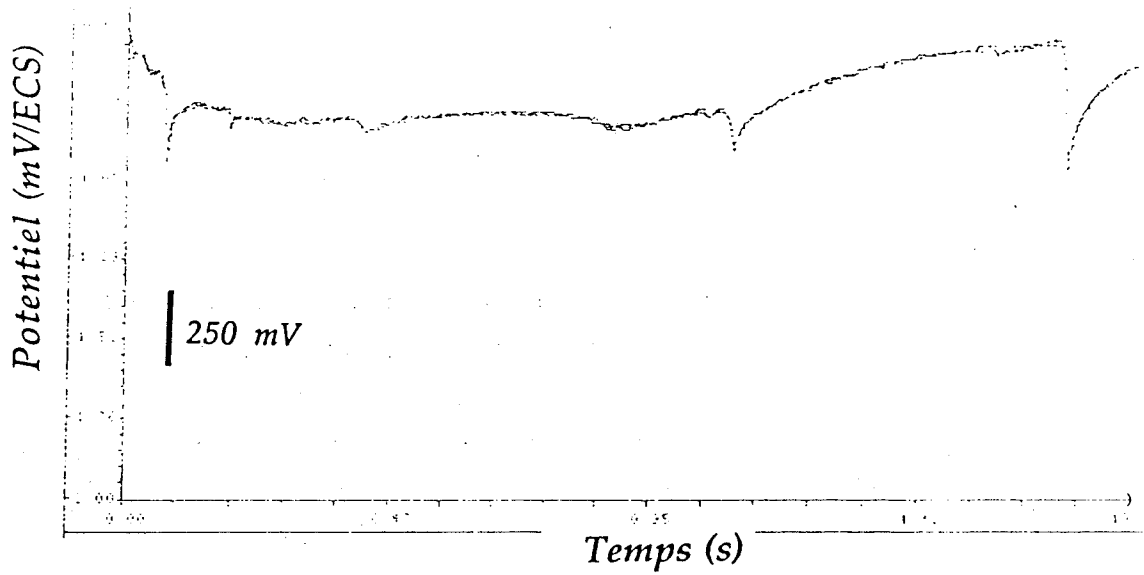


figure IV-8 : Evolution du potentiel libre au cours du temps du 316L.

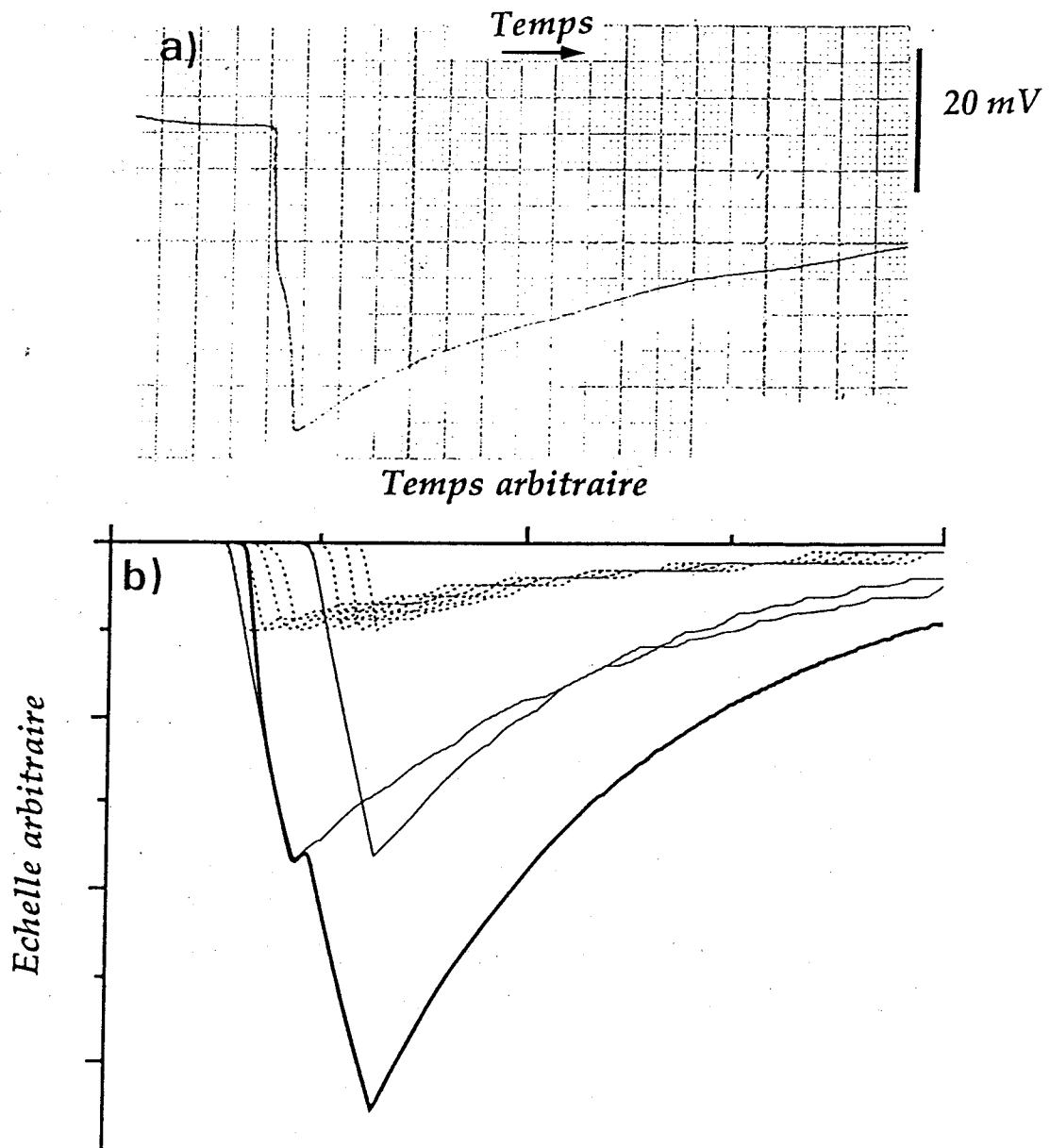


figure IV-9 : Réponse du potentiel au cours d'un cycle de traction compression : a) expérimentale ; b) simulée.



### III - Variation du potentiel électrochimique lors d'essais de fatigue

Le 316L est un acier inoxydable ayant une très forte tendance à former une couche passive lorsqu'il est exposé à un milieu corrosif. Il est possible d'observer la formation de ce film passif en enregistrant l'évolution du potentiel électrochimique. Celui-ci augmente fortement dès le début pour tendre vers une valeur asymptotique une fois le film passif formé. La valeur stable enregistrée est appelée potentiel libre (voir la caractérisation électrochimique). Le 316L, fortement passivable, a une cinétique de passivation lente alors que la réponse à une dépassivation est très rapide. De plus, une dépassivation, même isolée, se traduit par une variation significative du potentiel. Grâce à ces propriétés, il est possible d'observer des phénomènes très localisés et répétitifs.

D'une manière générale, il peut y avoir plusieurs raisons pour que le potentiel électrochimique d'un matériau varie. Cela peut être du à une modification des caractéristiques physico-chimiques du film passif ou, simplement, à sa rupture. Pour le cas de la rupture du film passif, que l'on appelle généralement dépassivation, on dénombre essentiellement deux causes :

- Le film passif peut s'affaiblir pour des raisons électrochimiques. Ce phénomène est à l'origine du processus de piqûration. Cette rupture peut être : spontanée (*figure IV-8*) dans le cas d'une faiblesse du film liée à la présence d'impuretés et de défauts, ou provoquée sous l'action d'une polarisation excessive (courbes intensité-potentiel).

- La dépassivation peut être provoquée par rupture mécanique du film passif, à la suite d'une déformation du matériau ou d'une rayure (scratch test). Sur la *figure IV-9-a*, on peut voir l'effet, sur le potentiel, d'un cycle de traction/compression, sur une éprouvette de 316L en milieu NaCl 30 g/l. La dépassivation, lors d'une déformation mécanique de ce type, ne provient pas d'un seul site. Le signal observé est la résultante d'une série de dépassivations, suivies de leur propre repassivation comme l'illustre la simulation sur la *figure IV-9-b*.

Le signal enregistré est appelé transitoire de potentiel, car il est la résultante d'un état non stationnaire provenant de la compétition des deux cinétiques opposées : passivation, dépassivation.



### 1) - Observations générales

L'étude de la variation du potentiel électrochimique, au cours des essais de fatigue corrosion, est très riche en informations. En effet, elle peut se faire à trois niveaux :

1) - au niveau de la valeur moyenne du potentiel. La variation de cette valeur permet de savoir quelle cinétique est prépondérante. La diminution du potentiel indique la formation de nouveaux phénomènes dépassivants à chaque cycle supplémentaire ; sa stabilité montre qu'il s'est formé un équilibre entre les cinétiques de dépassivation mécanique et de repassivation électrochimique ; son augmentation traduit qu'un certain nombre de sites actifs de dépassivation a disparu.

2) - au niveau de l'amplitude du signal : ce paramètre traduit principalement l'importance de la dépassivation, c'est à dire soit l'intensité des lignes de glissement qui émergent, soit l'importance de l'ouverture des fissures.

3) - au niveau de la forme des transitoires. Les pics de dépassivation en traction et en compression évoluent au cours de l'essai ainsi que le taux de repassivation entre deux dépassivations. Ces phénomènes sont plus délicats à interpréter, mais nous avancerons tout de même un certain nombre d'hypothèses.

Les gammes de variation de ces différentes variables sont tout à fait compatibles avec la sensibilité de l'appareillage de mesure. Le potentiel libre moyen varie entre 0 et -450 mV/ECS et les amplitudes des transitoires varient de quelques millivolts à environ 15 mV. De plus, la vitesse de déformation que nous avons choisie ( $\dot{\epsilon} = 4 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ) permet de suivre facilement les différentes phases de passivation et dépassivation. En effet, à  $\Delta\epsilon_p/2 = \pm 4 \cdot 10^{-3}$ , la durée d'un cycle de fatigue est d'environ 6 secondes.

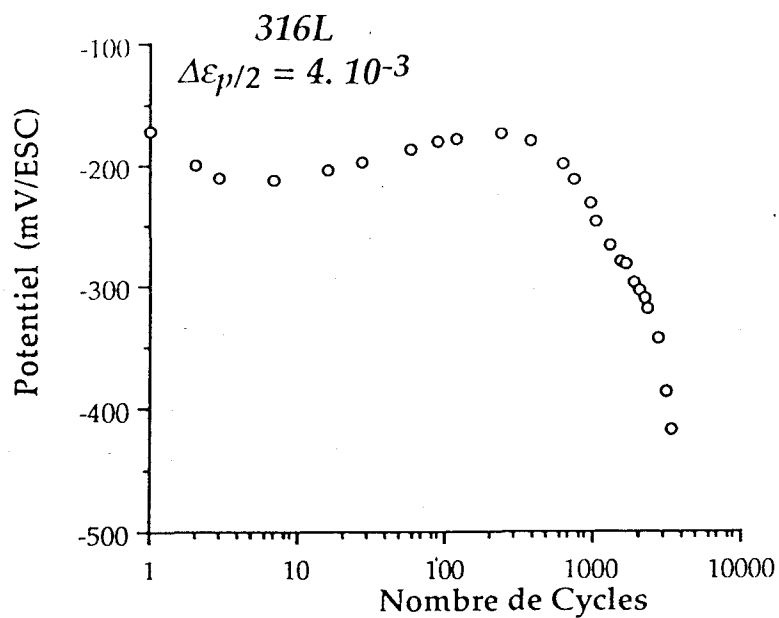


figure IV-11 : Evolution du potentiel moyen du 316L au cours d'un essai de fatigue-corrosion à  $\Delta\epsilon_{p/2} = \pm 4.10^{-3}$ .

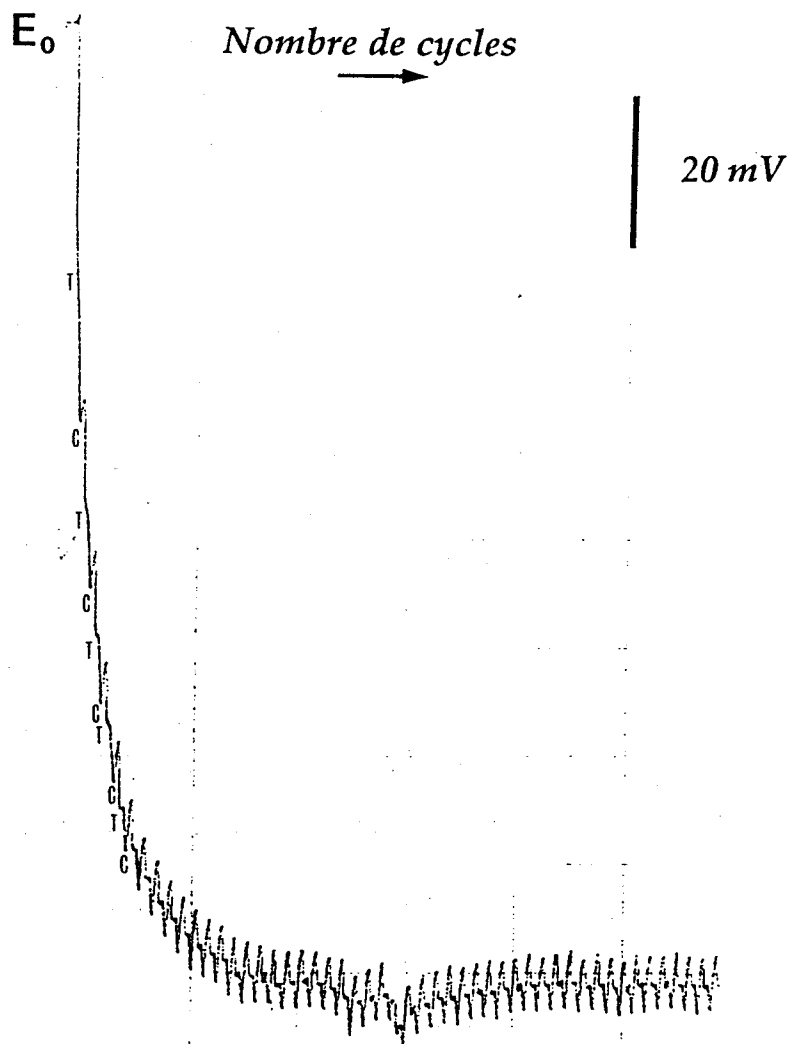


figure IV-12 : Evolution du potentiel pendant les premiers cycles d'un essai de fatigue-corrosion du 316L à  $\Delta\epsilon_{p/2} = \pm 4.10^{-3}$ .

## 2) - Evolution du potentiel moyen

La *figure IV-11* montre l'évolution du potentiel moyen en fonction du nombre de cycles pour un essai à  $\Delta\varepsilon_p/2 = 4 \cdot 10^{-3}$ .

- Dès les premiers cycles, le potentiel, initialement de l'ordre de -120 mV/ECS, chute fortement de près de 100 mV pour se stabiliser ensuite (*figure IV-12*).
- Après une courte période de stabilisation, le potentiel remonte proportionnellement à sa chute précédente, jusqu'à une valeur proche de celle de départ.
- Par la suite, on observe une nouvelle chute du potentiel franche et régulière, pratiquement jusqu'à la fin de l'essai.
- On peut observer une légère accélération de la chute du potentiel moyen, vers 50 % de la durée de vie.
- Finalement, dans les derniers cycles, le potentiel de l'éprouvette augmente à nouveau.

Il est possible d'expliquer dès maintenant un certain nombre de ces observations :

- La chute du potentiel durant les premiers cycles est liée à l'émergence des lignes de glissement à la surface de l'échantillon provoquant la rupture du film passif.
- Les lignes de glissement s'arrangeant en bandes de glissement, conduisent à la diminution du nombre d'événements dépassivants et permettent donc à la cinétique de repassivation de prendre l'ascendant sur la cinétique de dépassivation. Le potentiel libre moyen a alors tendance à remonter.
- La chute du potentiel intervenant ensuite sera expliquée ultérieurement grâce à la corrélation avec les densités de microfissures.
- Finalement, l'augmentation du potentiel en fin d'essai est due à la très forte localisation de la déformation sur une ou deux fissures responsables de la rupture de l'éprouvette.

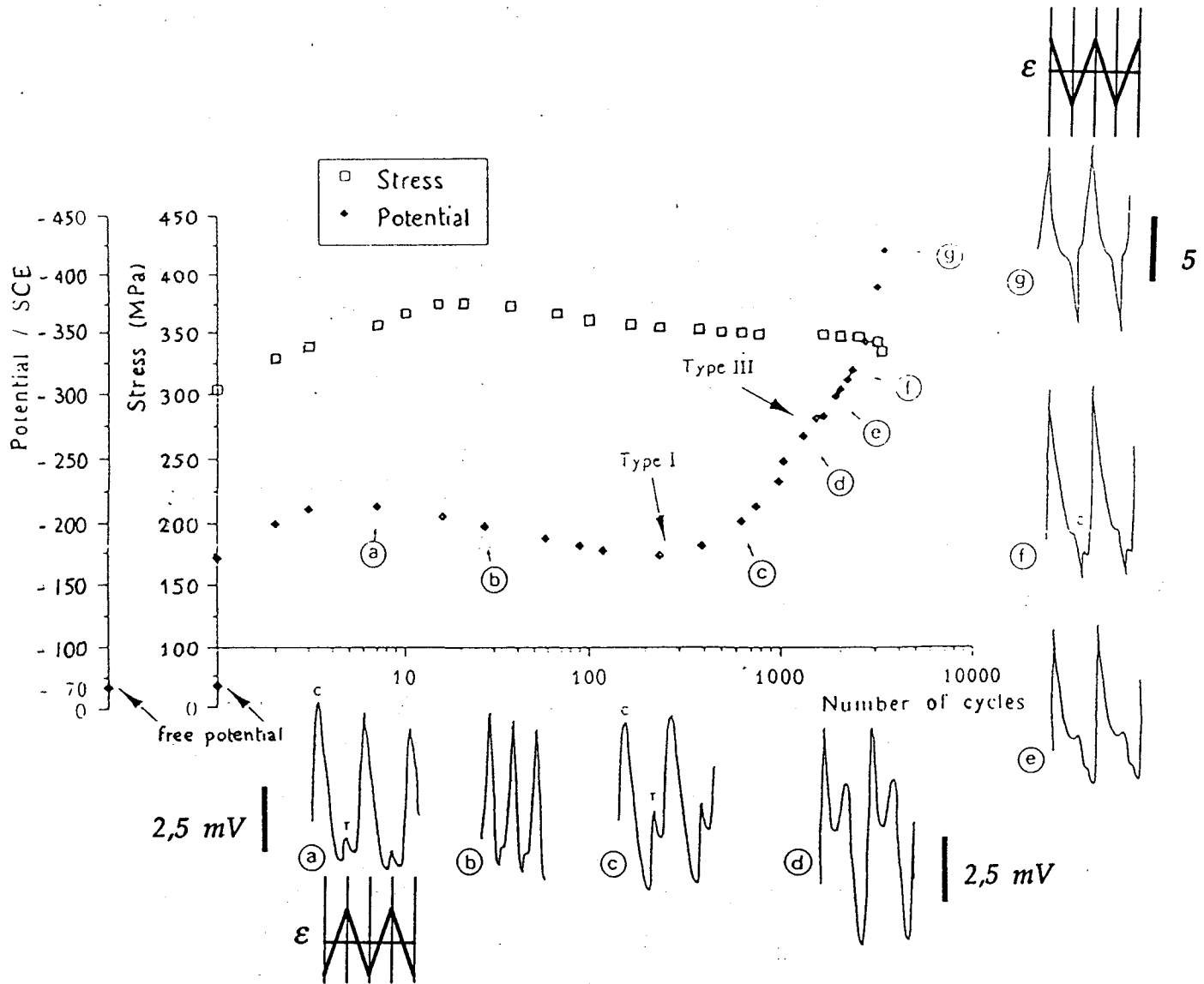


figure IV-13 : Evolution simultanée de l'amplitude de contrainte, du potentiel moyen et de la forme des transitoires de potentiel au cours d'un essai de fatigue-corrosion à  $\Delta\varepsilon_p/2 = \pm 4 \cdot 10^{-3}$ .

### 3) - Forme des transitoires

La *figure IV-13* présente l'évolution de la contrainte, du potentiel libre moyen et de la forme des transitoires en fonction du nombre de cycles, pour un essai à  $\Delta\varepsilon_p/2 = \pm 4 \cdot 10^{-3}$ . L'analyse de la forme des transitoires montre :

- l'existence, bien entendu, de pics de dépassivation aussi bien en traction qu'en compression.
- que l'intensité relative de ces pics varie au cours de l'essai. En début d'essai, le pic de dépassivation en traction est plus faible qu'en compression, et devient égal puis supérieur au cours de l'essai.
- que la repassivation est toujours plus importante après la dépassivation en compression.
- que, finalement, aux alentours de 50% de la durée de vie, un pic de repassivation secondaire (*figure IV-13 - e*) apparaît, qui s'intensifie jusqu'à la rupture.

A partir de là un certain nombre d'hypothèses peut être formulé :

- L'intensité supérieure de la dépassivation en compression indique que la déformation semble être plus endommageante en compression qu'en traction.
- Sur le pic de repassivation secondaire on peut voir que la "dépassivation" et la "repassivation" sont très brusques et que l'extremum correspond au maximum de déformation. Il ne s'agit pas en fait de dépassivation et de repassivation mais d'un effet de fermeture et d'ouverture d'une ou plusieurs fissures.

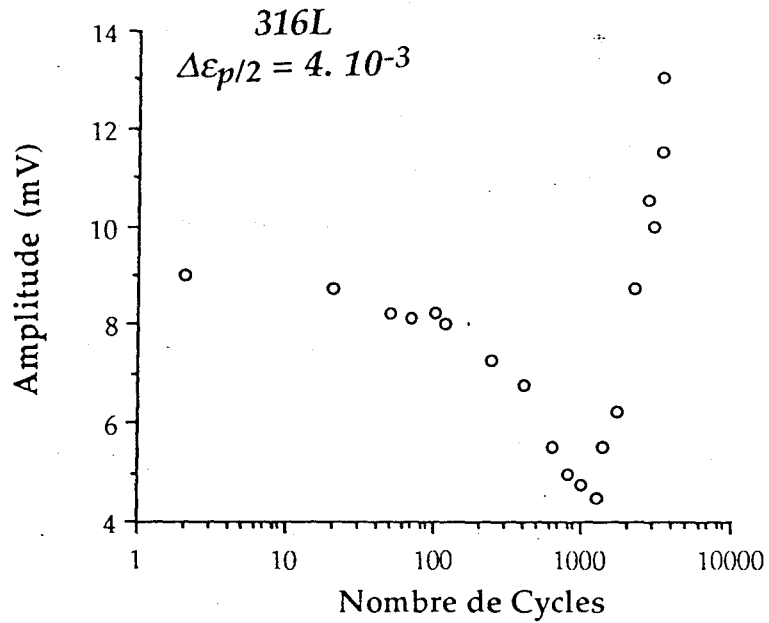


figure IV-14 : Evolution de l'amplitude des transitoires de potentiel en fonction du nombre de cycles au cours d'un essai sur le 316L à  $\Delta\epsilon_{p/2} = \pm 4.10^{-3}$ .

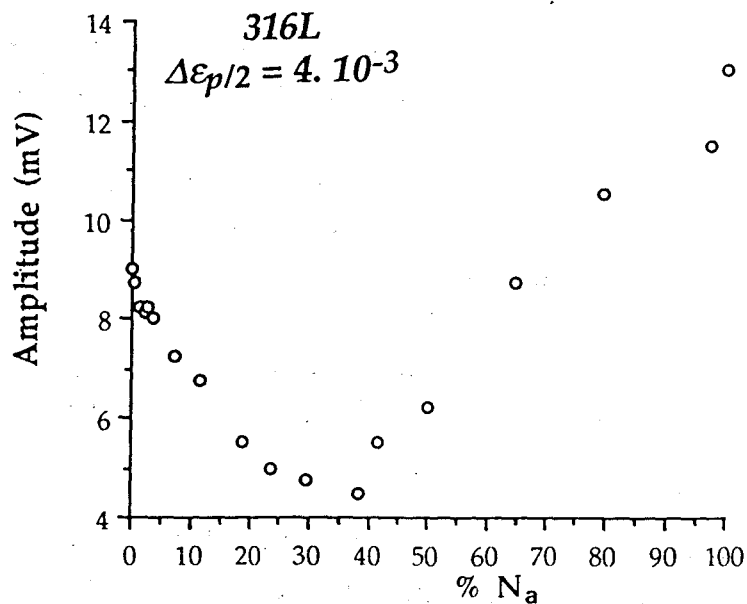


figure IV-15 : Evolution de l'amplitude des transitoires de potentiel en fonction de la durée de vie réduite au cours d'un essai sur le 316L à  $\Delta\epsilon_{p/2} = \pm 4.10^{-3}$ .



#### 4) - Amplitude des transitoires de potentiel

La *figure IV-14* présente l'évolution de l'amplitude des transitoires de potentiel en fonction du nombre de cycles. La mesure s'effectue sur les enregistrements en prenant l'écart de potentiel entre la plus forte dépassivation et la plus forte repassivation.

On peut voir plusieurs domaines bien distincts dans l'évolution de l'amplitude du potentiel.

- 1) Une période pendant laquelle l'amplitude ne varie pratiquement pas.
- 2) une période durant laquelle l'amplitude diminue faiblement.
- 3) Une phase d'augmentation très importante de l'amplitude jusqu'à la rupture.
- 4) Une accélération dans l'augmentation de l'amplitude des transitoires dans les derniers cycles.

Au cours des premiers cycles, l'amplitude et la forme des transitoires n'évoluent pas. Il semble donc que, durant cette période, les éléments dépassivants ne varient pas en intensité. Cette période correspond à l'émergence des lignes de glissement. Cela nous permet de dire qu'il n'y a pas de variation dans l'intensité de la dépassivation entre l'émergence des lignes de glissement et leur arrangement en bandes de glissement. Cela ne modifie pas l'intensité du phénomène, mais ne fait que le raréfier conduisant à une légère augmentation du potentiel moyen.

La chute de l'amplitude des transitoires est due à l'augmentation de la dépassivation en traction et intervient au même moment que la chute du potentiel moyen.

Finalement, l'augmentation brusque qui intervient vers 40 % de la durée de vie indique un changement dans le mode d'endommagement du matériau qui intensifie la dépassivation en traction.

Ces différents points seront repris, plus en détail par la suite, avec un nouveau regard dû à l'analyse des densités de microfissures.

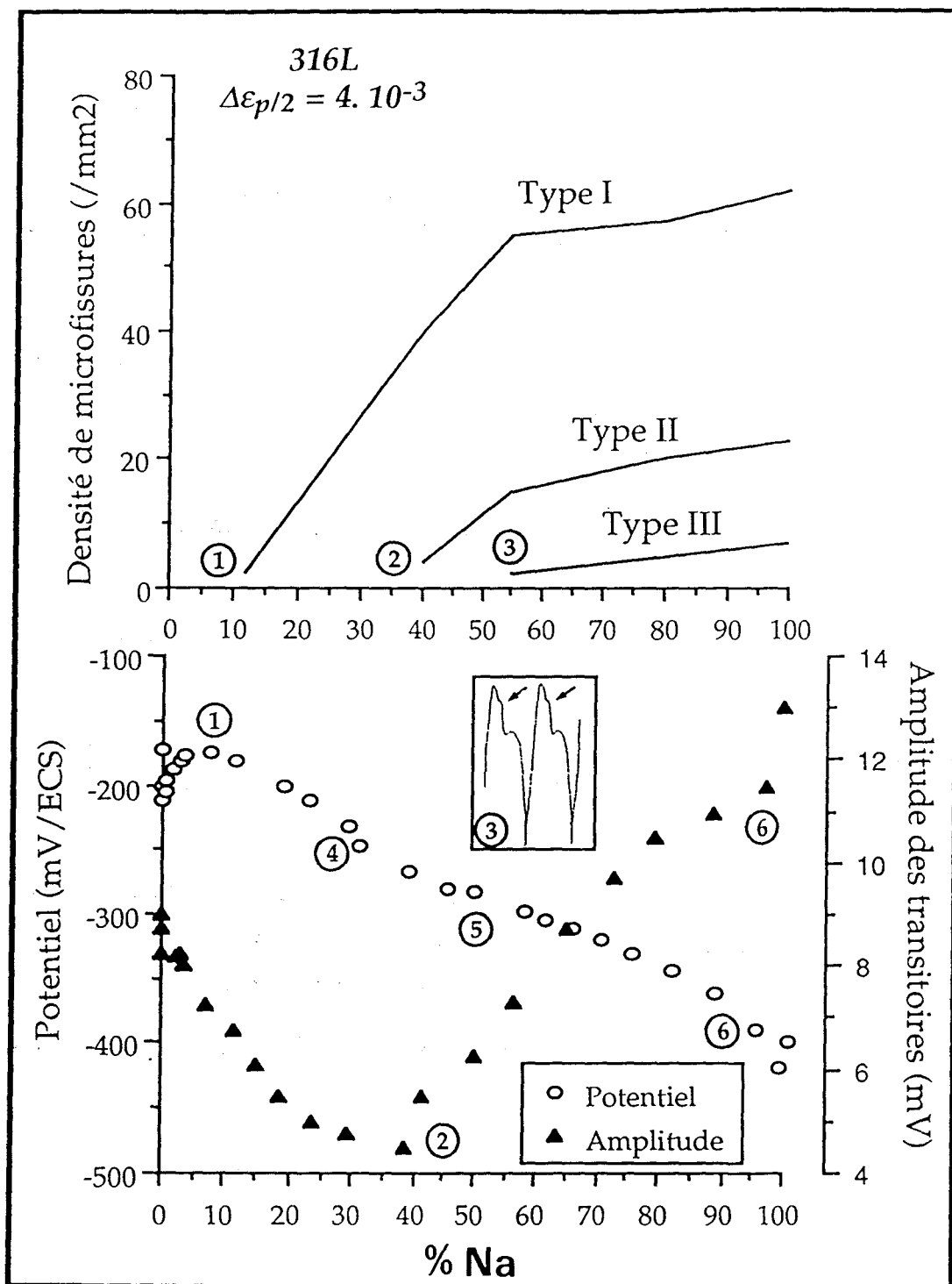


figure IV-16 : Comparaison de l'évolution des densités de microfissures de surface (partie du haut) et de celle du potentiel moyen et de l'amplitude de potentiel (partie du bas) au cours d'un essai de fatigue-corrosion du 316L à  $\Delta\epsilon_p/2 = \pm 4 \cdot 10^{-3}$ .

#### IV - Corrélation avec l'endommagement de surface (microfissures)

##### 1) - Densité de microfissures/potentiel électrochimique à $\Delta\varepsilon_p/2 = 4 \cdot 10^{-3}$

La *figure IV-16* regroupe, dans sa partie supérieure, l'évolution des densités de microfissures de Type I, II et III et, dans sa partie inférieure, celle du potentiel moyen (échelle de gauche en mV/ECS) et de l'amplitude des transitoires de potentiel (échelle de droite en mV). Ces courbes sont représentées en fonction de la durée de vie réduite (nombre de cycles/nombre de cycle à l'amorçage). Les numéros sur la figure se réfèrent à ceux des paragraphes ci-dessous.

Un certain nombre de coïncidences apparaît clairement :

- 1) - la chute de potentiel moyen, observée vers 10% de la durée de vie, correspond à la détection des premières microfissures de Type I.
- 2) - l'augmentation importante (vers 40% de la durée de vie) de l'amplitude des transitoires de potentiel, correspond à la formation des premières microfissures de Type II.
- 3) - l'apparition du pic de repassivation secondaire sur les transitoires de potentiel correspond, à peu près, à la formation des premières microfissures de Type III.

De plus, en observant de plus près l'évolution du potentiel, et en particulier durant sa période de décroissance, on observe :

- 4) - que la chute du potentiel s'accélère légèrement, puis redevient constante en même temps que l'amplitude des transitoires commence à croître (entre 30 et 40 % N/Na).
- 5) - que l'apparition, vers 50 % de la durée de vie, du pic de repassivation secondaire correspond à l'accélération de la chute du potentiel moyen, ainsi qu'à un infléchissement dans l'augmentation de l'amplitude des transitoires.
- 6) - qu'une dernière accélération est visible vers 95 % N/Na, en même temps que l'amplitude des transitoires croît brusquement.

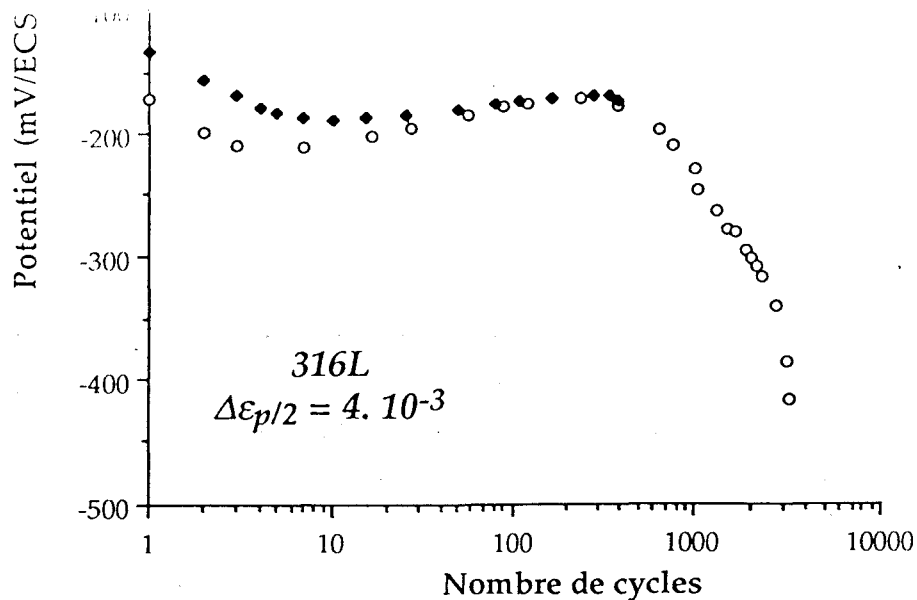


figure IV-17 : Détermination du type de microfissures responsable de la chute du potentiel. Evolution du potentiel moyen pour deux essais, l'un jusqu'à rupture, l'autre interrompu.

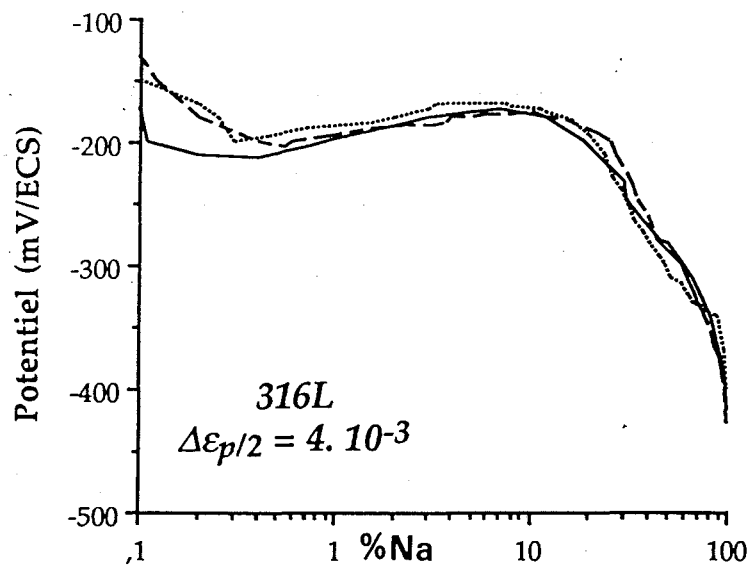


figure IV-18 : Superposition des courbes d'évolution du potentiel moyen pour trois essais de fatigue-corrosion à  $\Delta\epsilon_p/2 = \pm 4. 10^{-3}$ .

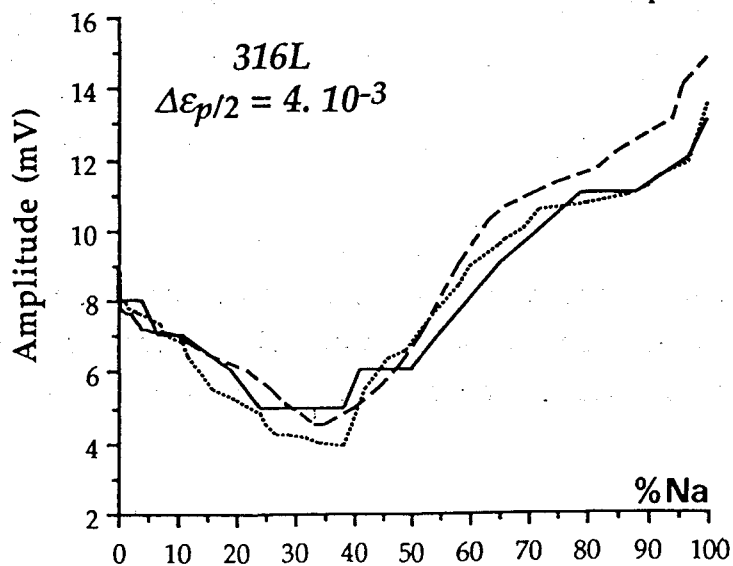


figure IV-19 : Superposition des courbes d'évolution de l'amplitude de potentiel pour trois essais de fatigue-corrosion à  $\Delta\epsilon_p/2 = \pm 4. 10^{-3}$ .

## 2) - Validation des résultats

Nous avons réalisé des essais interrompus, en se basant sur les paramètres électrochimiques, pour ensuite observer les densités de microfissures. Cette démarche, inverse de la précédente, nous a semblé adaptée pour valider les hypothèses que nous avons émises dans la partie précédente.

Dans une première expérience, nous avons stoppé l'essai au moment où le potentiel libre moyen de l'échantillon commençait à diminuer (*figure IV-17*). On remarque au passage la très bonne superposition des valeurs de potentiel et l'excellente concordance en nombre de cycles par rapport à un essai non interrompu dans les mêmes conditions d'expérience.

L'observation de la surface nous révèle la présence de quelques microfissures, environ 1 à 2 /mm<sup>2</sup>, toutes de Type I. Cela tend donc à confirmer que la chute du potentiel moyen est effectivement liée à l'amorçage des premières microfissures de Type I.

Dans une seconde expérience, nous avons voulu observer l'état de la surface de l'éprouvette au moment où l'amplitude des transitoires de potentiel commençait à augmenter (vers 40 % N/Na). L'observation est rendue difficile par la présence des nombreuses microfissures de Type I. Toutefois, nous avons pu constater que les microfissures de tailles supérieures à la taille de grain étaient en très faible quantité. Là encore, cette constatation confirme l'hypothèse de l'augmentation de l'intensité des phénomènes de dépassivation, liée à la formation des microfissures de Type II.

Finalement les *figures IV-18* et *IV-19* présentent, respectivement, l'évolution du potentiel moyen et de l'amplitude des transitoires, pour trois essais réalisés dans les mêmes conditions expérimentales. Ces figures nous permettent de bien montrer la reproductibilité des valeurs de potentiel et d'amplitude.

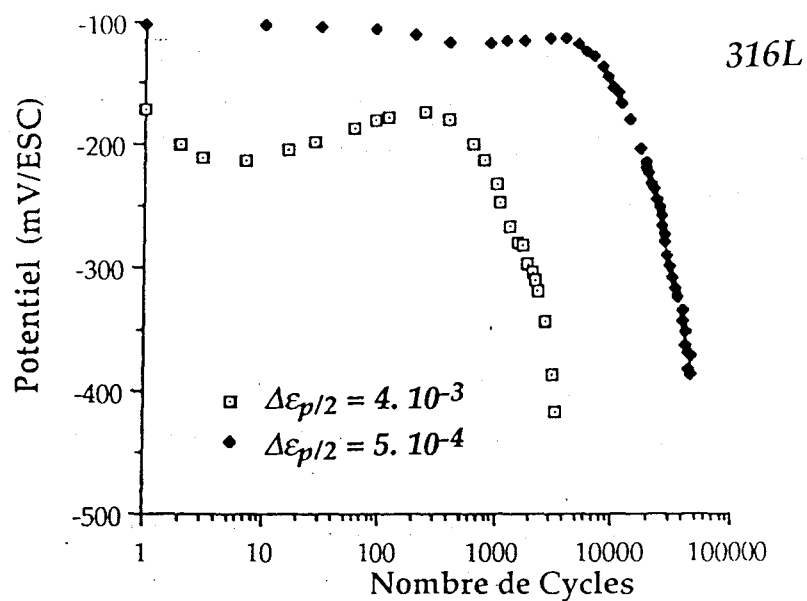


figure IV-20.: Evolution du potentiel moyen du 316L en fonction du nombre de cycles au cours d'essais de fatigue-corrosion à  $\Delta\varepsilon_{p/2} = \pm 4 \cdot 10^{-3}$  et  $\pm 5 \cdot 10^{-4}$ .

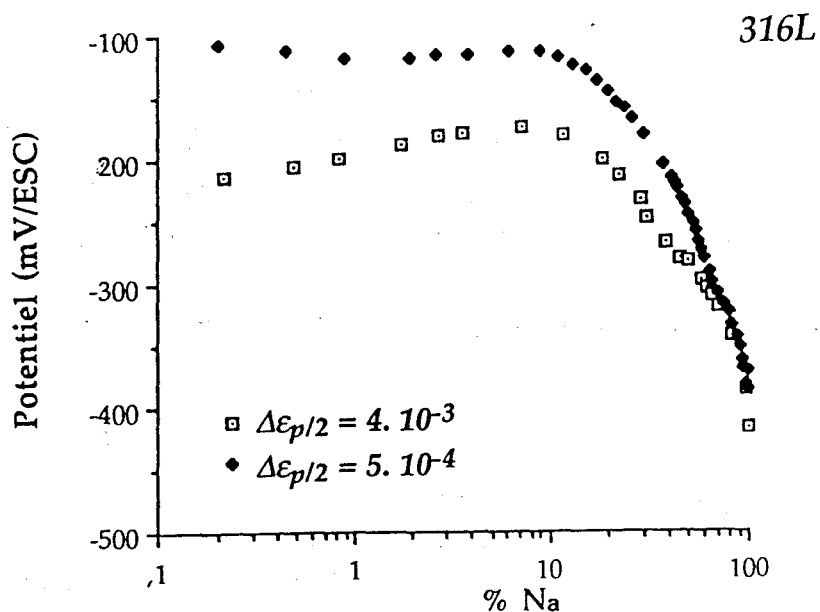


figure IV-21 : Evolution du potentiel moyen du 316L en fonction de la durée de vie réduite au cours d'essais de fatigue-corrosion à  $\Delta\varepsilon_{p/2} = \pm 4 \cdot 10^{-3}$  et  $\pm 5 \cdot 10^{-4}$ .

### 3) - Evolution du potentiel électrochimique lors d'essai à $\Delta\varepsilon_p/2 = 5 \cdot 10^{-4}$

Les figures IV-20 et IV-21 présentent l'évolution du potentiel libre moyen et de l'amplitude des transitoires aux deux niveaux de déformation plastique :  $\Delta\varepsilon_p/2 = \pm 4 \cdot 10^{-3}$  et  $\pm 5 \cdot 10^{-4}$  à  $\dot{\varepsilon} = 4 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  en fonction du nombre de cycles et du pourcentage de durée de vie.

Il est très intéressant de constater que la chute de potentiel, ainsi que l'augmentation brusque de l'amplitude des transitoires, sont observées pour les mêmes valeurs de durée de vie réduite (respectivement 10 et 40 %) aux deux niveaux de déformation. Nous avons vu précédemment que ces deux phénomènes étaient liés à la formation des premières microfissures de Types I et II. Il semble donc que, tout comme pour les essais réalisés à l'air, les microfissures de Type I et II se forment en même temps en durée de vie réduite, aux deux niveaux de déformation plastique, comme nous avons pu déjà le remarquer dans la première partie de ce chapitre.

On peut observer de plus :

pour le potentiel libre moyen :

- a) La chute du potentiel dans les premiers cycles est moins importante pour le faible niveau de déformation. Cela est facilement compréhensible du fait de l'importance plus faible des événements dépassivants à ce niveau de déformation.
- b) L'arrangement des lignes de glissement en bandes de glissement se fait de manière plus tardive à faible niveau de déformation.
- c) La valeur supérieure du potentiel à faible déformation, durant la majeure partie de l'essai, devient identique à celle à forte déformation dans les derniers cycles. Cela confirme que la micropropagation de fissures se fait en surface durant la majeure partie de la durée de vie. En effet, du fait de la faible déformation plastique, le nombre d'événements dépassivants est plus faible. A partir du moment où la valeur du potentiel est régie par l'existence de quelques microfissures, elle devient indépendante du niveau de déformation.

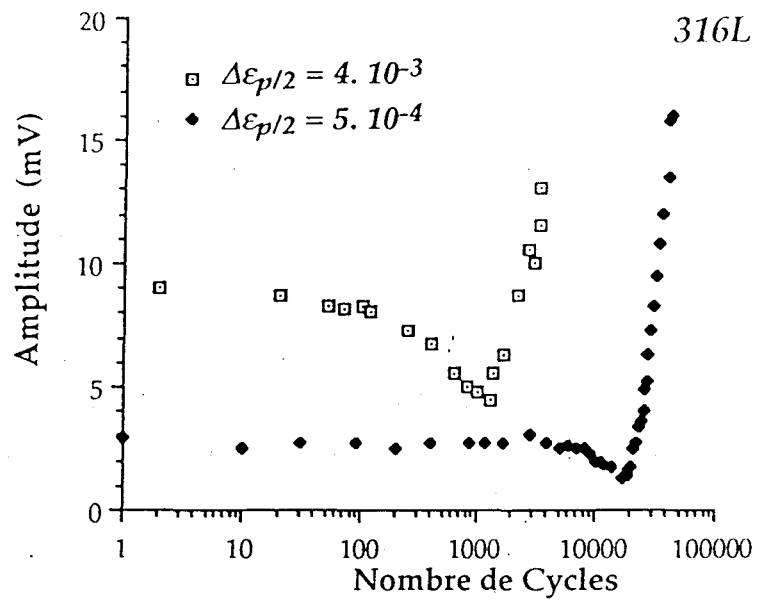


figure IV-22 : Evolution de l'amplitude des transitoires de potentiel du 316L en fonction du nombre de cycles au cours d'essais de fatigue-corrosion à  $\Delta\epsilon_p/2 = \pm 4 \cdot 10^{-3}$  et  $\pm 5 \cdot 10^{-4}$ .

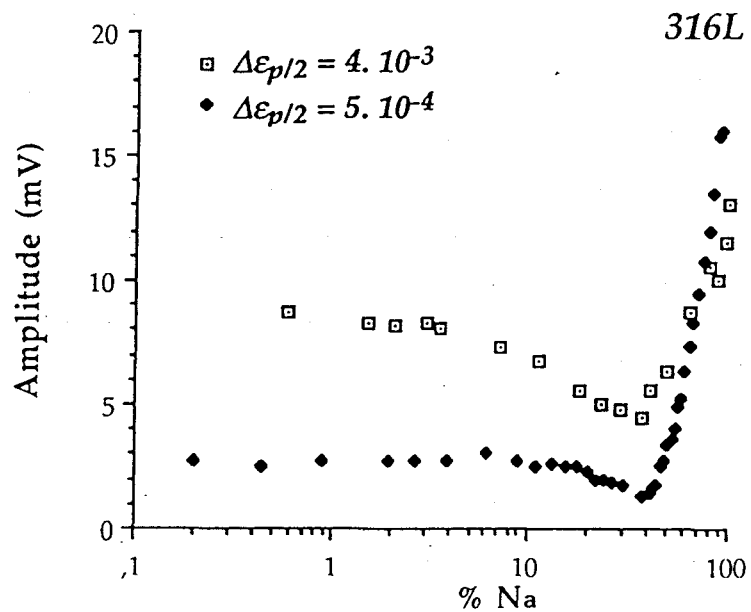


figure IV-23 : Evolution de l'amplitude des transitoires de potentiel du 316L en fonction de la durée de vie réduite au cours d'essais de fatigue-corrosion à  $\Delta\epsilon_p/2 = \pm 4 \cdot 10^{-3}$  et  $\pm 5 \cdot 10^{-4}$ .



pour l'amplitude des transitoires :

- L'amplitude des transitoires est plus faible à bas niveau de déformation (*figure IV-22*). Cela confirme le lien existant entre l'amplitude des transitoires de potentiel et l'intensité de la déformation à la surface. Cette observation est à mettre en relation avec la plus faible chute du potentiel dans les premiers cycles à bas niveau de déformation plastique.
- Comme pour le niveau de déformation précédent, l'amplitude commence par décroître avant de brusquement remonter. Cette diminution semble proportionnelle à la valeur de l'amplitude dans les premiers cycles.
- La valeur de l'amplitude des transitoires croît brusquement vers 40 % de la durée de vie réduite comme à  $\Delta\varepsilon_{p/2} = \pm 4 \cdot 10^{-3}$  (*figures IV-23 et IV-24*).
- Après 40 % de N/Na, la valeur de l'amplitude des transitoires croît beaucoup plus rapidement à faible niveau de déformation pour rejoindre et même dépasser celle à haut niveau de déformation lors du passage en Type III. Si l'on transpose les résultats de densité de microfissures à l'air au milieu corrosif, ce phénomène s'explique par le nombre moins important de microfissures de Type II et III et donc, par la localisation plus forte de la déformation dans ces fissures.

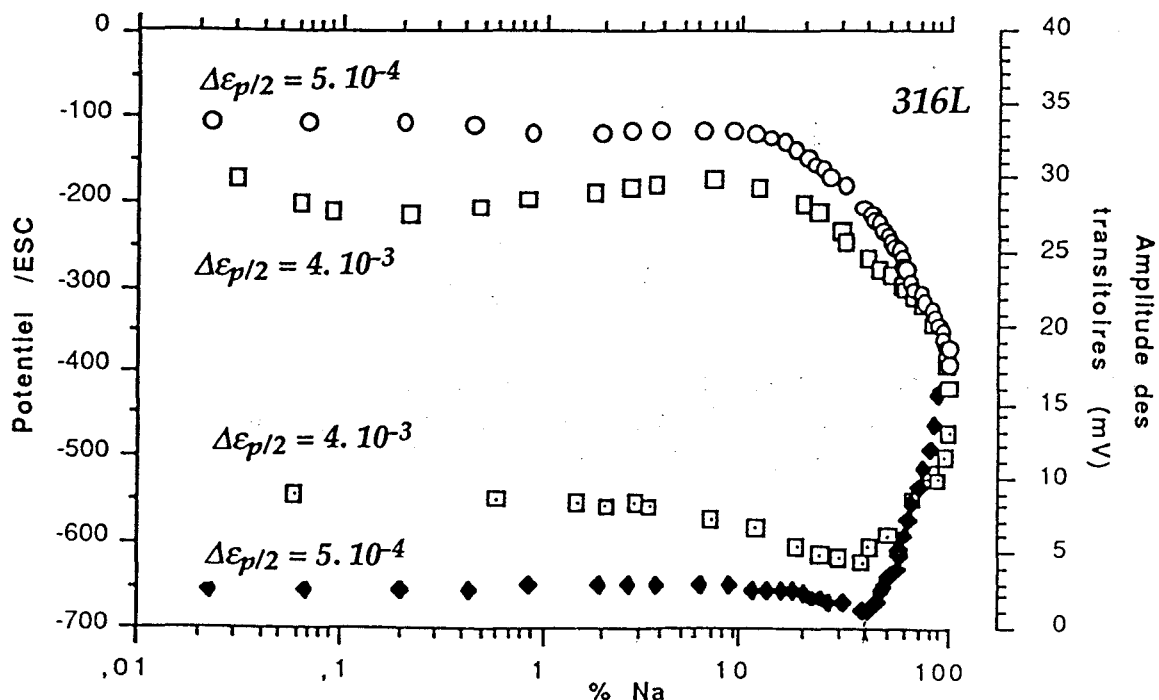
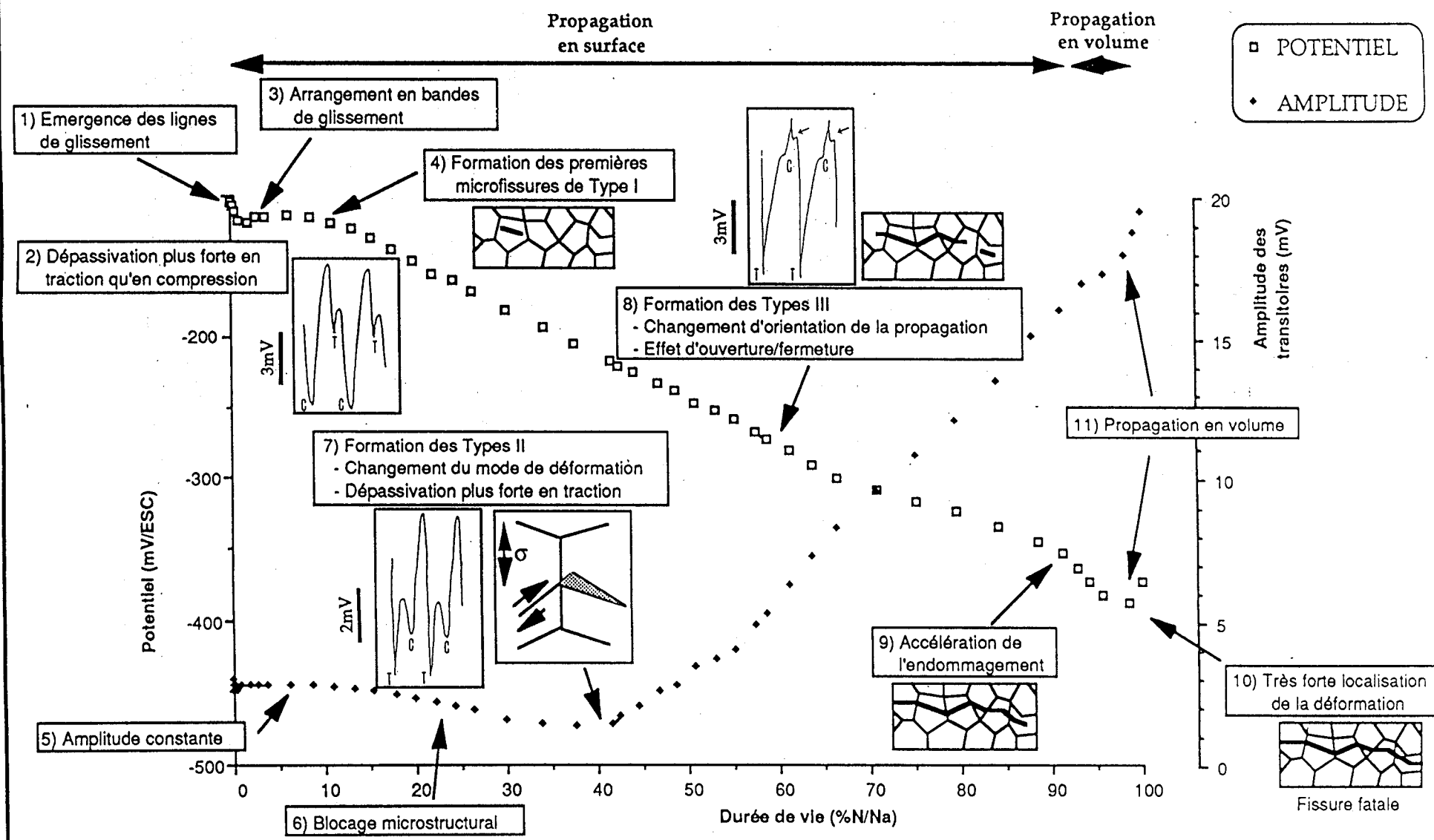


figure IV-24 : Evolution du potentiel moyen et de l'amplitude des transitoires de potentiel du 316L en fonction de la durée de vie réduite au cours d'essais de fatigue-corrosion à  $\Delta\varepsilon_{p/2} = \pm 4 \cdot 10^{-3}$  et  $\pm 5 \cdot 10^{-4}$

# CORRELATION ENTRE L'ENDOMMAGEMENT CYCLIQUE DE SURFACE ET LES TRANSITOIRES DE POTENTIEL EN FATIGUE CORROSION



Chapitre III · Fatigue-corrosion · l'endommagement du 316L en fatigue-corrosion.

figure IV-25 : Schéma récapitulatif de l'ensemble des informations recueillies à partir de l'enregistrement du potentiel sur

## V - Analyse et conclusion

En conclusion de cette partie, nous présenterons un récapitulatif de toutes les conclusions que nous avons pu tirer de l'analyse du potentiel libre (valeur moyenne, amplitude et forme des transitoires), et de la corrélation avec les densités de microfissures. La *figure IV-25* reprend les principaux résultats de ce chapitre.

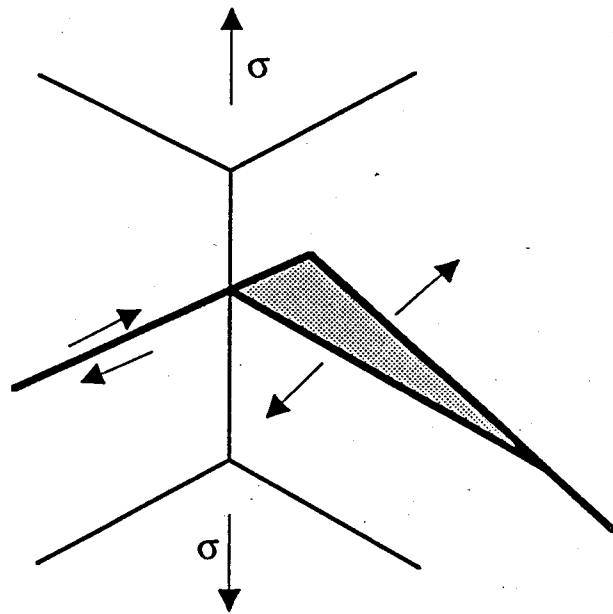
Nous allons essayer de suivre toute l'évolution du matériau depuis le premier cycle, jusqu'à la rupture, à l'aide de l'analyse des transitoires de potentiel.

- 1) Dans les premiers cycles, la diminution du potentiel libre moyen traduit l'émergence des lignes de glissement à la surface.
- 2) Cette irréversibilité est aussi montrée par la forme plus fine des transitoires en traction qu'en compression.
- 3) L'augmentation du potentiel moyen, après quelques cycles, est le signe d'un arrangement des lignes de glissement en bandes de glissement, diminuant ainsi le nombre d'événements dépassivants.
- 4) L'amplitude des transitoires reste stable durant cette période montrant que seul le nombre d'événements dépassivants varie alors que l'intensité des marches de glissement est constante.
- 5) Vers 10% de la durée de vie, le potentiel moyen diminue brusquement, indiquant une déstabilisation des cinétiques de dépassivation/repassivation. On a pu voir que cela correspondait à la formation des premières microfissures de Type I.
- 6) A partir de ce moment l'amplitude des transitoires commence à diminuer. Cela est lié à l'augmentation de l'intensité du pic de dépassivation de traction.
- 7) A environ 40% de la durée de vie, l'amplitude des transitoires augmente brusquement. On a vu que cela correspondait à la

formation des premières microfissures de Type II. Ce phénomène s'explique par le changement du mode de déformation dans les microfissures lorsqu'elles franchissent un joint de grain. La déformation dans les microfissures de Type I, comme dans les bandes de glissement, se fait par cisaillement. A partir du moment où celles-ci franchissent un joint de grain, le cisaillement est rendu difficile, du fait du changement d'orientation du glissement d'un grain à l'autre. Les microfissures de Type II ont donc deux composantes dans leur déformation : la première reste en cisaillement, tandis que la seconde est obligée de s'ouvrir (*figure IV-26*). L'intensité de la dépassivation en traction devient, alors, plus importante.

- 8) L'hypothèse précédente est confirmée par l'augmentation de l'intensité relative de la dépassivation en traction. Ce phénomène est directement lié la propagation des fissures par ouverture.
- 9) Vers 50% de la durée de vie, on observe l'apparition, dans les transitoires de potentiel, d'une repassivation secondaire qui correspond à la formation des premières microfissures de Type III. Du fait de leur taille importante, ces fissures ne peuvent plus se refermer naturellement, et il faut leur appliquer une force de compression pour qu'elles puissent se fermer. Ce phénomène induit alors un effet d'ouverture/fermeture autour du maximum de compression, qui fait varier brusquement la valeur du potentiel. Il ne s'agit pas de dépassivation et de repassivation mais d'une augmentation et diminution de la quantité de métal au contact de la solution.
- 10) On peut noter que cette transition est aussi visible au niveau du potentiel moyen, par l'intermédiaire d'une légère diminution de la pente due à l'augmentation de la localisation de la déformation plastique. Cela s'accompagne aussi d'une légère intensification de la dépassivation visible sur l'amplitude des transitoires.

- 11) Vers 90% de la durée de vie, la chute de potentiel s'intensifie et peut être liée à une accélération du processus d'endommagement par effet de coalescence de certaines microfissures avec la ou les plus grande(s) fissure(s), ainsi qu'au début de la propagation en volume des fissures les plus grandes.
- 12) Finalement, dans les derniers cycles, l'amplitude des transitoires augmente à nouveau brusquement, ainsi que le potentiel libre moyen. Cela est lié à la très forte localisation de la déformation plastique sur la fissure fatale qui se propage en volume. Elle devient alors le seul site dépassivant. Les autres sites se repassivant totalement, le potentiel global augmente.



*figure IV-26* : Hypothèses sur la déformation dans les microfissures avant et après le passage d'un joint de grain.

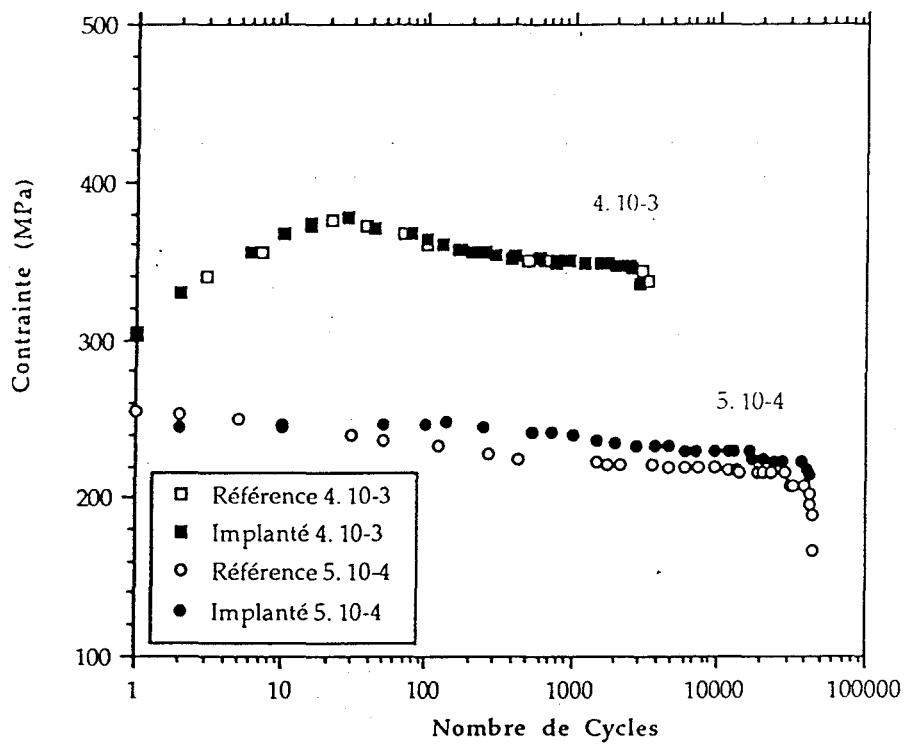


figure IV-27 : Comparaison du comportement cyclique en fatigue-corrosion à deux niveaux de déformation plastique, du 316L et du 316L implanté ( $N_2^+$ , 80 keV,  $2 \cdot 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup>,  $1 \mu A/cm^2$ ).

## SECONDE PARTIE

### *Influence de l'implantation ionique*

Nous avons pu voir, dans la partie précédente, combien le suivi du potentiel électrochimique, au cours d'essais de fatigue-corrosion, était précieux pour les renseignements qu'il nous donne sur l'endommagement du matériau. Dans ce chapitre, cette technique sera utilisée pour étudier le comportement du 316L implanté en fatigue-corrosion.

Pour mémoire, rappelons les deux conditions d'implantation que nous avons définies au *chapitre II* :

	Ions	N <sub>2</sub> <sup>+</sup>
	Energie	80 keV
	Température	< 70 °C
Conditions n°1 :	Dose	2. 10 <sup>17</sup> ions/cm <sup>2</sup>
	Courant	1 μA/cm <sup>2</sup>
Conditions n°2 :	Dose	10 <sup>17</sup> ions/cm <sup>2</sup>
	Courant	5 μA/cm <sup>2</sup>

Les essais sont réalisés dans les mêmes conditions opératoires que pour le 316L non implanté :

$$\begin{aligned} \text{Niveaux de déformation :} & \quad \Delta \epsilon_p / 2 = \pm 4. 10^{-3} \text{ et } \pm 5. 10^{-4} \\ \text{Vitesse de déformation :} & \quad \dot{\epsilon} = 4. 10^{-3} \text{ s}^{-1} \end{aligned}$$

Nous décrirons tour à tour, pour les deux conditions d'implantation, le comportement cyclique et l'endommagement de surface, ainsi que l'évolution des paramètres électrochimiques. Finalement, nous tenterons de mieux comprendre, à travers les modifications apportées par l'implantation ionique, les mécanismes d'endommagement en fatigue-corrosion.

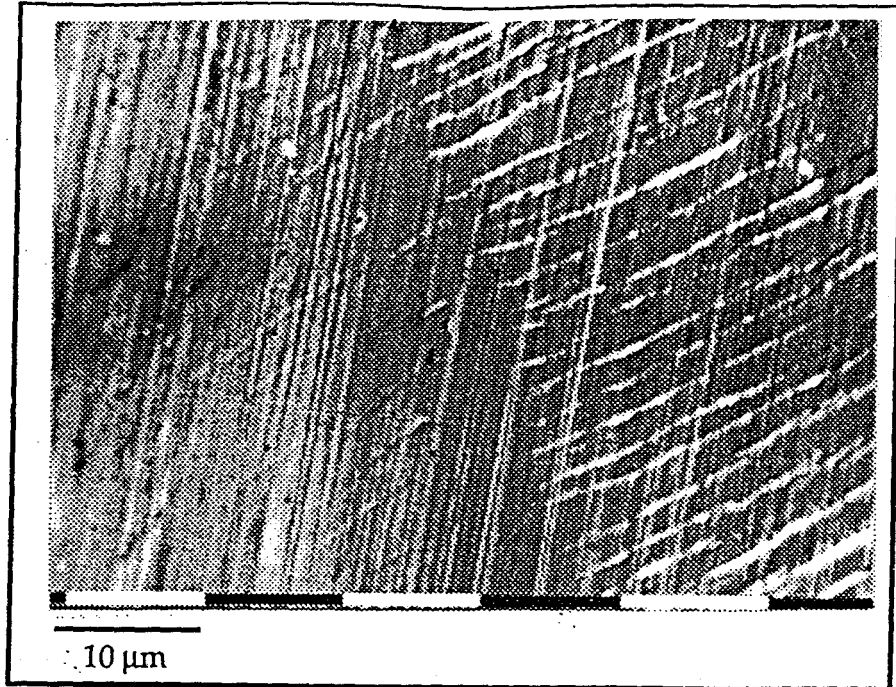


figure IV-28 : Comparaison de la plasticité à la surface après 1 000 cycles à  $\Delta\varepsilon_p/2 = \pm 4 \cdot 10^{-3}$  d'une éprouvette 316L partiellement implantée : zone implantée ( $N_2^+$ , 80 keV,  $2 \cdot 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup>,  $1 \mu A/cm^2$ ) à gauche ; zone non implantée, à droite.

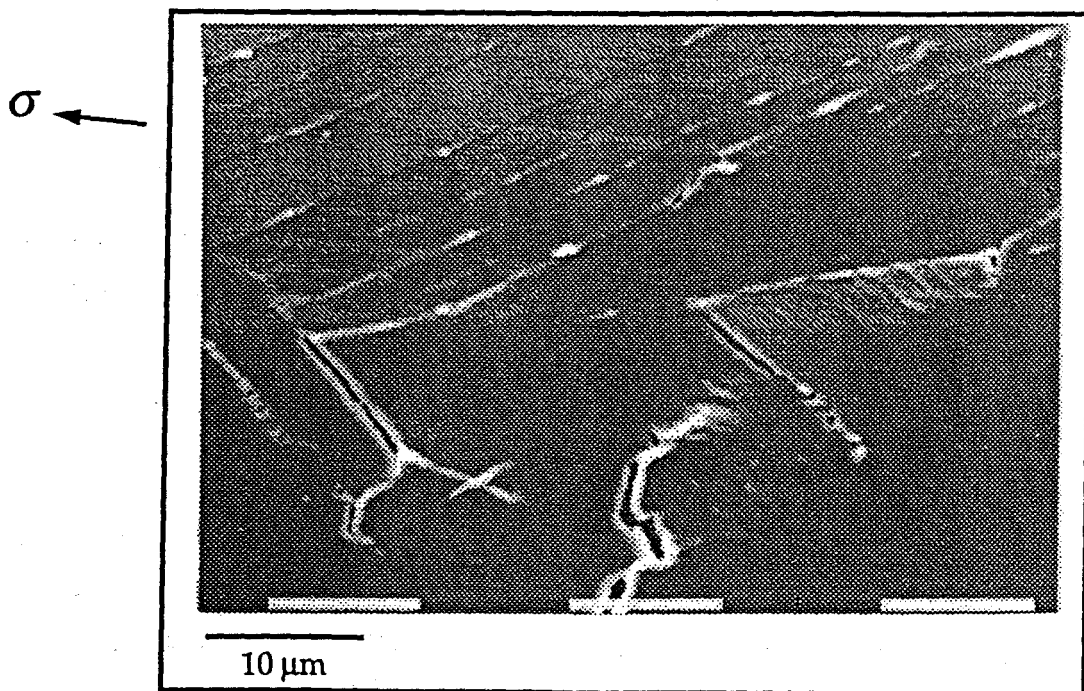


figure IV-29 : Amorçage de microfissures à l'intersection bandes de glissement/joints de grain (316L implanté,  $N_2^+$ , 80 keV,  $2 \cdot 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup>,  $1 \mu A/cm^2$ )  $\Delta\varepsilon_p/2 = \pm 4 \cdot 10^{-3}$ .



## I - Implantation de $2 \cdot 10^{17}$ ions/cm<sup>2</sup> à $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$

### 1) - Comportement cyclique

Comme pour les essais à l'air, cette implantation ionique ne modifie pas le niveau de contrainte (*figure IV-27*). La durée de vie du matériau implanté à  $\Delta\varepsilon_p/2 = \pm 4 \cdot 10^{-3}$  est légèrement inférieure (3 300 contre 3 500 cycles pour le matériau non traité), par contre à  $\Delta\varepsilon_p/2 = \pm 5 \cdot 10^{-4}$  la durée de vie est identique (environ 42 000 cycles  $\pm$  500). L'implantation ionique d'azote, pour ces conditions opératoires, n'a que peu d'influence sur la durée de vie du 316L en fatigue dans le domaine oligocyclique.

$\Delta\varepsilon_p/2$	Référence		Implantation n°1	
	Air	NaCl	Air	NaCl
$\pm 4 \cdot 10^{-3}$	7 300 7 100 6 950	3 500 3 470 3 400	7 000 6 800	3 300
$\pm 5 \cdot 10^{-4}$	140 000 135 000	42 000 41 500	145 000	42 500

Pourtant, l'effet de l'implantation ionique sur la plasticité de surface reste le même que pour les essais à l'air. En effet, sur la *micrographie IV-28*, nous pouvons observer la surface d'une éprouvette après 1 000 cycles à  $\Delta\varepsilon_p/2 = \pm 4 \cdot 10^{-3}$ . Dans la partie de droite, non implantée, les lignes de glissement sont nettement visibles, par contre dans la partie gauche (implantée), leur intensité est très faible.

L'amorçage des microfissures, à la surface du 316L, se fait essentiellement de deux façons : à l'intersection bandes de glissement/joints de grain (*micrographie IV-29*) et sur des piqûres de corrosion (*micrographie IV-30*). Ce dernier mode d'amorçage semble majoritaire. Nous analyserons la totalité des résultats à la fin de cette partie.

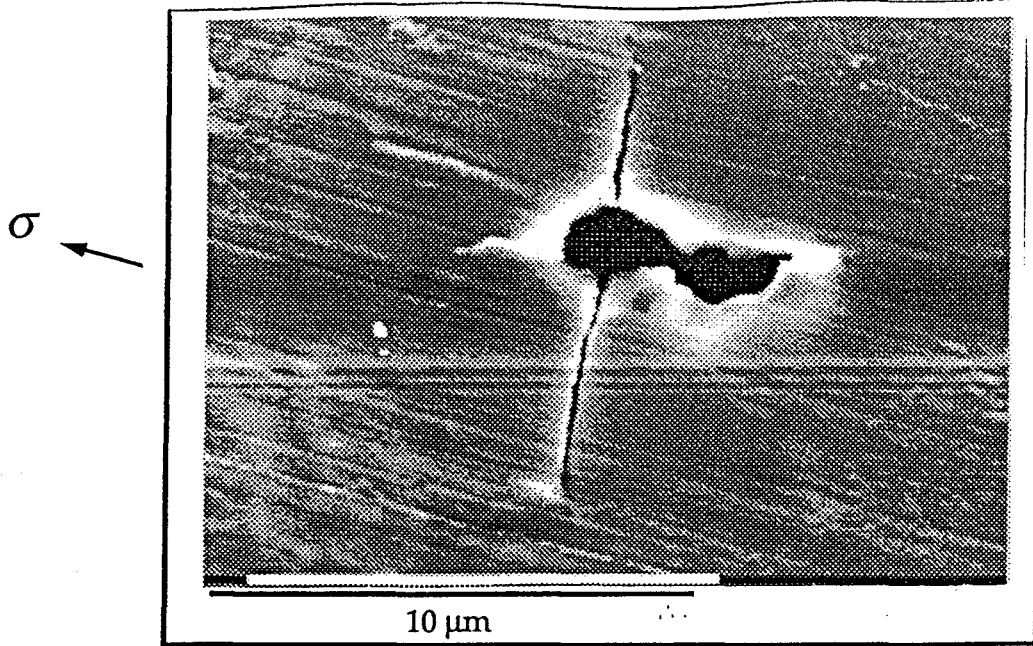


figure IV-30 : Amorçage d'une fissure sur une piqûre de corrosion (316L implanté,  $N_2^+$ , 80 keV,  $2 \cdot 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup>,  $1 \mu A/cm^2$ )  $\Delta \epsilon_{p/2} = \pm 4 \cdot 10^{-3}$ .

figure IV-31 : Comparaison de l'évolution des densités de microfissures sur le 316L implanté ( $N_2^+$ , 80 keV,  $2 \cdot 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup>,  $1 \mu A/cm^2$ ) au cours d'essais à l'air et en milieu corrosif à  $\Delta \epsilon_{p/2} = \pm 4 \cdot 10^{-3}$ .

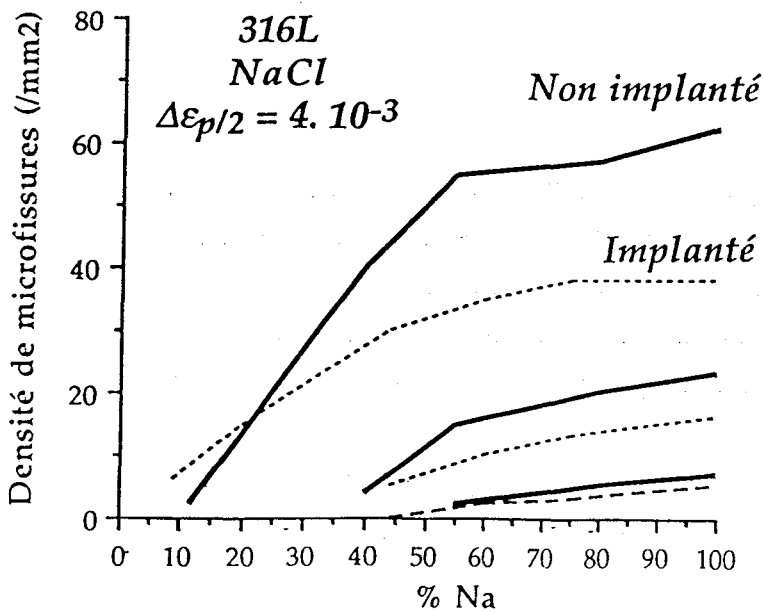
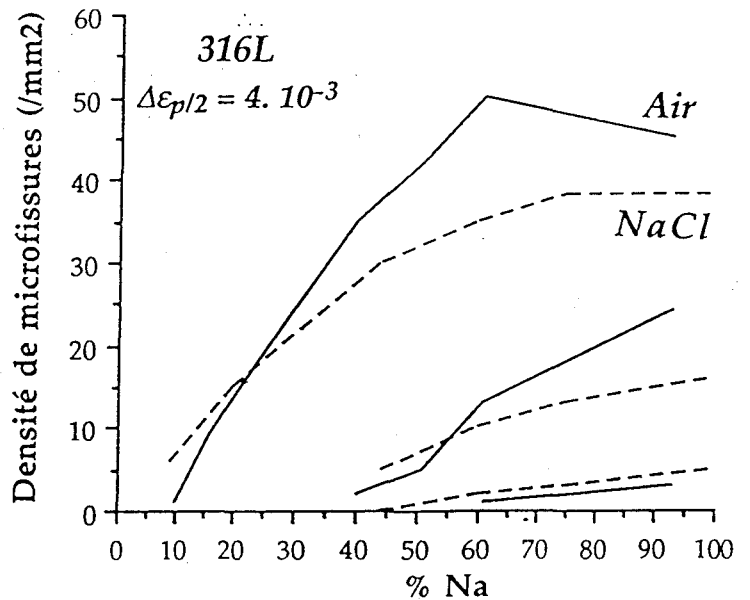


figure IV-32 : Comparaison de l'évolution des densités de microfissures du 316L et du 316L implanté ( $N_2^+$ , 80keV,  $2 \cdot 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup>,  $1 \mu A/cm^2$ ) au cours d'essais en milieu corrosif à  $\Delta \epsilon_{p/2} = \pm 4 \cdot 10^{-3}$ .

## 2) - Essais à $\Delta\varepsilon_p/2 = \pm 4 \cdot 10^{-3}$

### a) - Densités de microfissures

La *figure IV-31* présente l'évolution comparée des densités de microfissures lors d'essais à l'air (traits pleins) et en milieu corrosif (traits pointillés) pour le matériau implanté en fonction du pourcentage de durée de vie. On observe :

#### - pour les microfissures de Type I

Les microfissures de Type I s'amorcent très tôt à environ 50 cycles contre environ 700 cycles à l'air. En durée de vie cela représente moins de 5 % de la durée de vie. La progression de leur densité en nombre de cycles est sensiblement égale à celle de l'air et en milieu corrosif. La densité reste globalement plus faible tout au long de l'essai par rapport à l'air.

#### - pour les microfissures de Type II

La formation des microfissures de Type II semble, là aussi, intervenir plus tôt en durée de vie réduite (inférieure à 40 % de Na). Comme pour les fissures de Type I, la densité de microfissures de Type II est plus faible en milieu corrosif.

#### - pour les microfissures de Type III

Comme pour les deux autres types, les microfissures de Type III se forment bien avant en milieu corrosif (avant 50 % de Na). Par contre, leur densité est aussi faible qu'à l'air.

Avant de voir l'évolution du potentiel pour ce type d'éprouvettes, il est intéressant de comparer l'évolution des densités de microfissures entre le 316L non traité et implanté (*figure IV-32*) en milieu corrosif.

Les microfissures de type I, nous venons de le voir, s'amorcent très tôt vers 5 % de la durée de vie. Par contre pour le 316L non implanté, ces microfissures s'amorcent plus tardivement vers 10 % de la durée de vie. La densité de ce type de microfissures est, comme à l'air, plus faible pour le matériau implanté. Les piqûres, que nous avons observées, semblent être

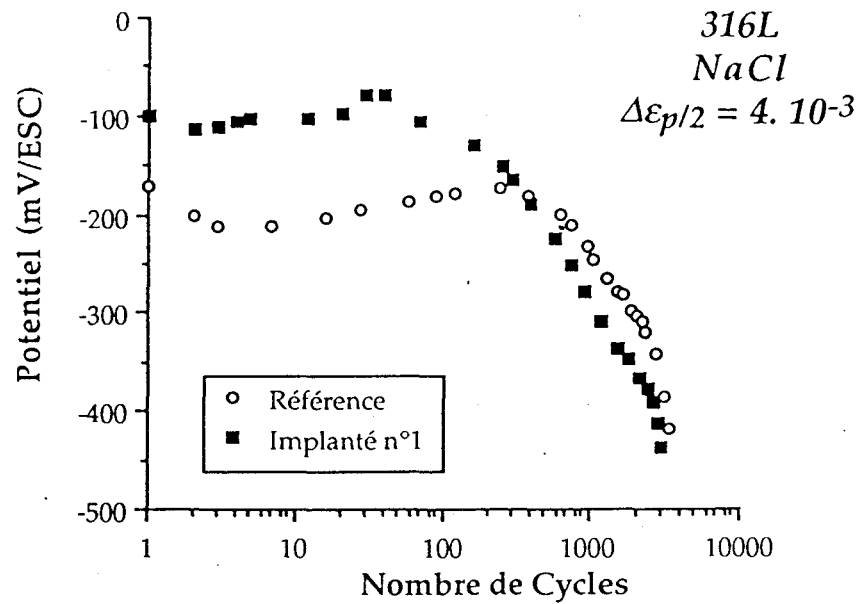


figure IV-33 : Evolution comparée du potentiel moyen à  $\Delta\varepsilon_{p/2} = \pm 4. 10^{-3}$ , pour le 316L et le 316L implanté ( $N_2^+$ , 80 keV,  $2. 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup>, 1  $\mu$ A/cm<sup>2</sup>).

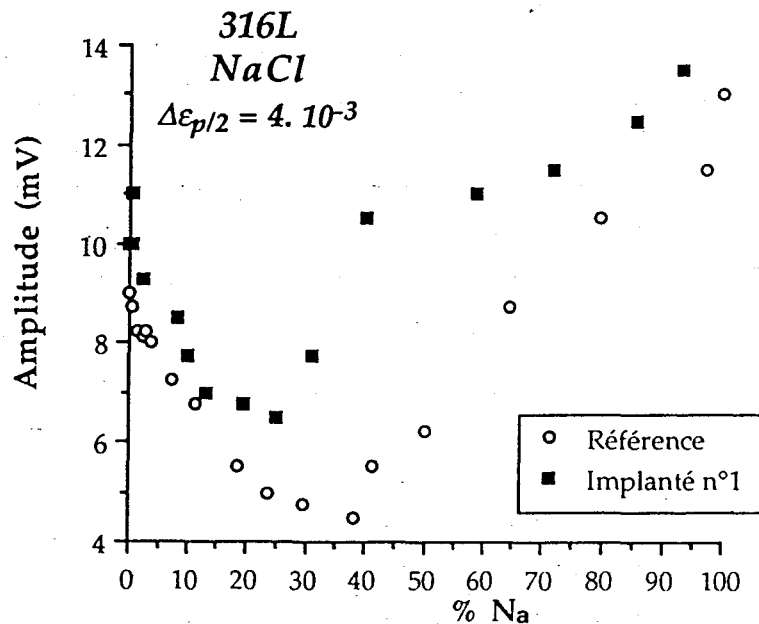


figure IV-34 : Evolution comparée de l'amplitude des transitoires de potentiel à  $\Delta\varepsilon_{p/2} = \pm 4. 10^{-3}$ , pour le 316L et le 316L implanté ( $N_2^+$ , 80 keV,  $2. 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup>, 1  $\mu$ A/cm<sup>2</sup>).

responsables de la formation précoce des microfissures. Mais la propagation des fissures étant l'étape principale, l'amorçage prématuré n'a pas beaucoup d'influence sur la durée de vie du matériau.

Les microfissures de Type II sont détectées pour la même durée de vie dans les deux cas. La densité de fissures de Type II croît régulièrement mais sa valeur est, tout au long de l'essai, légèrement plus faible pour le matériau implanté.

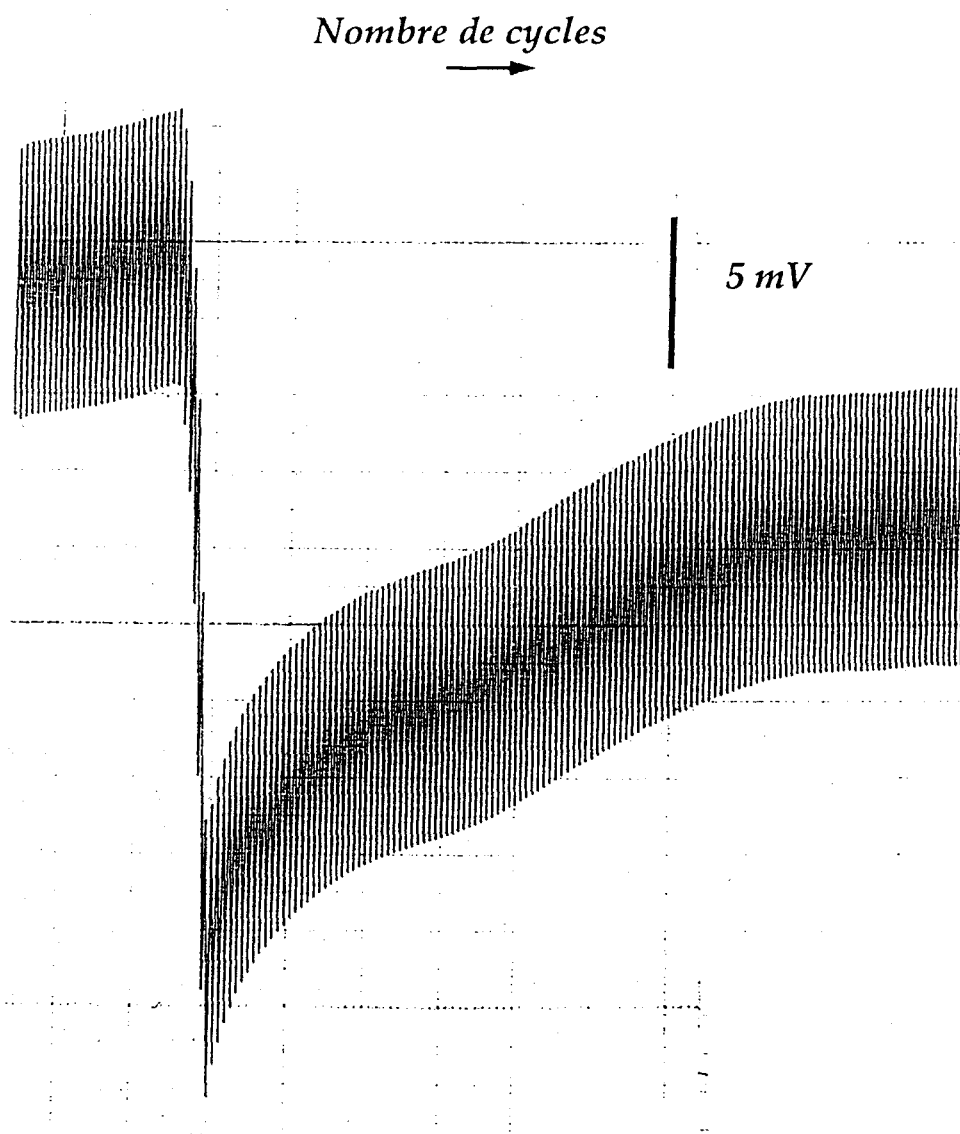
Il n'existe pas de différences notables pour les fissures de Type III, leur nombre est en quantité très limitée.

## b) - Evolution du potentiel électrochimique

### - Remarques générales

Le potentiel libre, au départ de l'ordre de - 50 mV/ECS, chute dès les premiers cycles vers -100 mV/ECS. En comparaison avec le 316L non implanté, cette valeur de potentiel est nettement plus élevée (*figure IV-33*). L'effet anoblissant de l'azote, que nous avons déjà montré dans le *chapitre II*, persiste même au cours du cyclage.

L'évolution de l'amplitude des transitoires de potentiel sur la *figure IV-34* montre que les valeurs d'amplitude sont plus élevées dans le cas du matériau implanté. Les observations au MEB montrent un nombre plus limité de bandes de glissement à la surface du matériau implanté, et nous avons émis l'hypothèse, dans le chapitre précédent, que, de ce fait, la déformation plastique était plus intense. La valeur plus élevée de l'amplitude des transitoires pourrait confirmer cette hypothèse. Deux autres explications peuvent être avancées pour expliquer la valeur plus élevées de l'amplitude des transitoires. La première repose sur le fait que la diminution du potentiel entraîne nécessairement l'augmentation de l'amplitude des transitoires. Alors comment expliquer que, même durant les premiers cycles alors que le potentiel varie peu, l'amplitude des transitoires du 316L implanté soit tout de même supérieure à celle du 316L non implanté ? La seconde explication, qui semble la plus plausible, fait intervenir la densité plus faible de bandes de glissement et donc le nombre moins important d'événements dépassivants. De ce fait, le rapport entre l'aire de zone anodique et cathodique est plus faible dans le cas du 316L



*figure IV-35* : Effet d'une piqûre sur l'enregistrement expérimental du potentiel au cours d'un essai de fatigue-corrosion à  $\Delta\varepsilon_{p/2} = \pm 4 \cdot 10^{-3}$ .

implanté. L'intensité des réaction électrochimiques est alors supérieure et donc les pics de dépassivation sont plus intenses dans le cas du matériau implanté.

#### - Corrélation avec les densités de microfissures

Dès 50 cycles (soit environ 2 % de la durée de vie) le potentiel commence à chuter, indiquant que les première microfissures se sont déjà formées. Ce comportement serait incompréhensible si à plusieurs reprises durant les tous premiers cycles, de fortes et brusques dépassivations n'avaient été observées (*figure IV-35*). Ces phénomènes, sans aucun doute liés à la formation de piqûres, semblent être la cause de l'amorçage précoce des microfissures. Cette hypothèse est confirmée par les observations au MEB que nous avons faites et décrites au début de cette partie. De plus, elle est en accord avec les observations de densités de microfissures.

Vers 30 % de la durée de vie, l'amplitude des transitoires (*figure IV-34*) qui diminuait depuis le début de l'essai, commence à augmenter. Là encore, les valeurs de densités sont confirmées par la mesure du potentiel électrochimique. Sur le matériau non implanté, la formation des premières microfissures de type II a été détectée vers 40 % de la durée de vie. Le nombre de cycles effectués, entre l'amorçage des microfissures de Type I et la formation des fissures de Type II, est donc d'environ 1 000 cycles. Cette valeur est pratiquement identique pour le matériau implanté. Il est alors possible de tirer deux conclusions : d'une part, l'implantation ionique ne modifie pas la vitesse de propagation des microfissures de Type I, d'autre part, en prenant comme taille moyenne de grain, 50  $\mu\text{m}$ , la vitesse de propagation des fissures de Type I en milieu corrosif est évaluée à  $5 \cdot 10^{-8}$  m/cycle. Comparée à la vitesse de propagation calculée lors des essais à l'air (environ  $2,7 \cdot 10^{-8}$  m/cycle), on peut voir que la présence du milieu corrosif double la vitesse de propagation des microfissures de Type I aussi bien pour le 316L non traité que pour le 316L implanté.

Dès 40 % de la durée de vie, le pic de repassivation secondaire commence à apparaître, témoin de la formation de fissures de Type III. On peut observer la conséquence de cet événement sur l'amplitude des transitoires qui reste pendant un moment constante. Lors des mesures de densités de microfissures sur la réplique à 44 % de la durée de vie, une seule





fissure de ce type a été dénombrée sur les 12 plages observées. Cela rend compte de la grande sensibilité de la technique que nous avons développée dans la première partie de ce chapitre.

Il n'est pas raisonnablement possible de définir une vitesse de propagation des microfissures de Type II du fait du faible nombre de cycles séparant la formation des fissures de Type II et III. Toutefois, pour donner un ordre de grandeur, cette vitesse de propagation se situe entre  $2 \cdot 10^{-7}$  et  $3 \cdot 10^{-7}$  m/cycle, soit 4 à 6 fois plus grande que pour les microfissures de Type I.

Malgré, la formation précoce des microfissures de Type I, II et III, la durée de vie du 316L implanté n'est pas fortement réduite. Cela peut s'expliquer par le plus faible nombre de microfissures dans le matériau implanté, environ 55 /mm<sup>2</sup> contre 95 /mm<sup>2</sup> dans le 316L, soit une diminution de plus de 40 % du nombre total de microfissures. La baisse du nombre de fissures diminue les chances de coalescence et donc la vitesse de propagation des grandes fissures.

De même, nous avons noté dans le *chapitre III*, l'importance de la densité de microfissures de Type II sur la tenue du matériau à l'air. Dans le cas du 316L implanté en milieu corrosif, cette densité est légèrement plus faible et donc, si l'hypothèse est vraie, contribue à la faible diminution de la durée de vie.

### c) - Conclusion

L'amélioration potentielle de l'implantation ionique sur la tenue du 316L en fatigue corrosion à  $\Delta\varepsilon_p/2 = \pm 4 \cdot 10^{-3}$  est malheureusement perdue par sa trop grande susceptibilité à la piqûration. En effet, on peut imaginer qu'en l'absence de piqûres, les microfissures de Type I et II se formeraient au même moment que pour le non traité, mais, par contre, l'évolution des fissures de Type II, ralenti par la faible densité globale de fissures, conduirait à une rupture différée.

La sensibilité à la piqûration est liée à la présence à la surface du matériau de nombreux défauts (trous) que nous avons observés dans le chapitre II, mais aussi à l'existence de nitrures de chrome à la surface révélés par la diffraction des rayons X sous incidences rasantes.

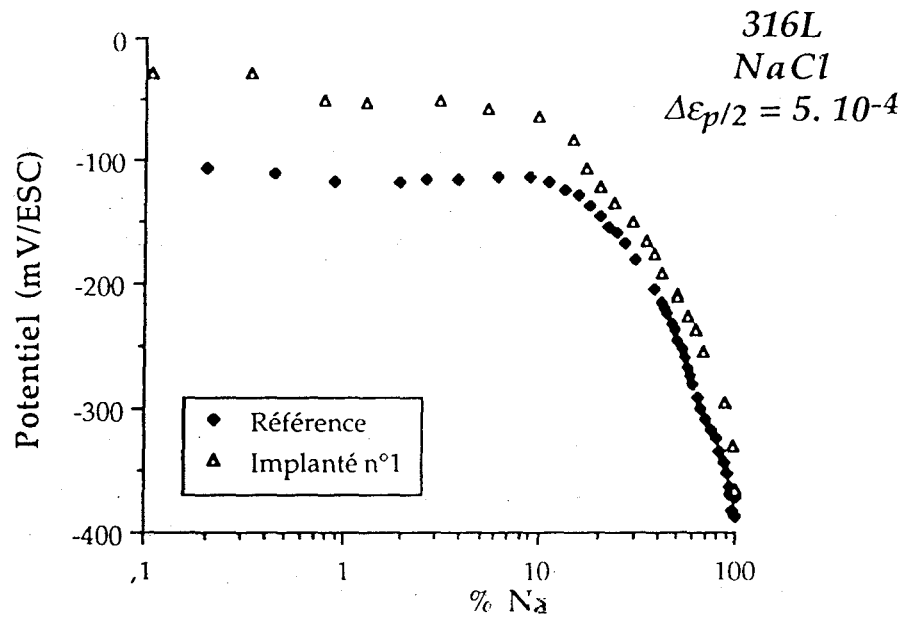


figure IV-36 : Evolution comparée du potentiel moyen à  $\Delta\varepsilon_{p/2} = \pm 5 \cdot 10^{-4}$ , pour le 316L et le 316L implanté ( $N_2^+$ , 80 keV,  $2 \cdot 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup>,  $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ).

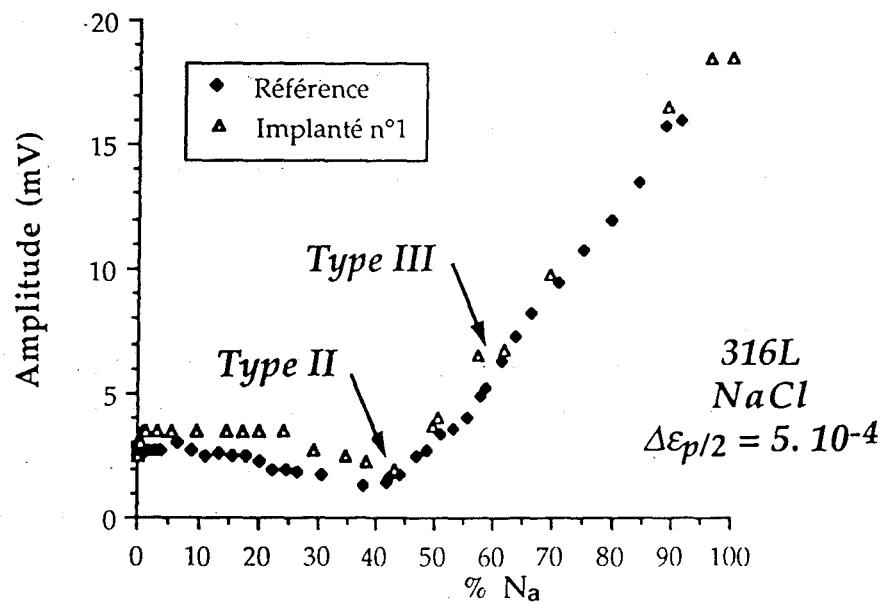


figure IV-37 : Evolution comparée de l'amplitude des transitoires de potentiel à  $\Delta\varepsilon_{p/2} = \pm 5 \cdot 10^{-4}$ , pour le 316L et le 316L implanté ( $N_2^+$ , 80 keV,  $2 \cdot 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup>,  $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ).

### 3) - Essais à $\Delta\epsilon_{p/2} = \pm 5 \cdot 10^{-4}$

Nous n'avons pas pu effectuer de mesures de densités de microfissures à ce niveau de déformation, mais comme dans le chapitre précédent nous supposons que les concordances entre le potentiel électrochimique mesuré et l'état de fissuration de la surface sont valables à ce niveau de déformation.

A ce niveau de déformation, aucune piqûre n'a été observée à partir de la mesure du potentiel, durant toute la durée de vie du matériau.

Sur la *figure IV-36*, on retrouve l'effet anoblissant de l'implantation ionique. Le potentiel moyen, durant les 10 premiers pour-cents de la durée de vie, est de l'ordre de -50 mV/ECS pour le 316L implanté, contre environ -100 mV/ECS pour le non traité. Contrairement au cas précédent à fort niveau de déformation, cet effet se manifeste pratiquement tout au long de l'essai.

La chute de potentiel apparaît pour environ 10 % de la durée de vie comme pour le matériau non implanté. Cette diminution semble toutefois plus brutale. A ce niveau de déformation et en l'absence de piqûration, les microfissures de Type I s'amorcent au bout du même nombre de cycles (environ 4 200 cycles).

La *figure IV-37* présente l'évolution de l'amplitude des transitoires de potentiel du 316L non traité et implanté. La valeur de l'amplitude pour le matériau implanté est peu significativement supérieure à celle du non implanté dans les 40 premiers pour-cents de la durée de vie. La formation des microfissures de Type II est nettement visible à environ 40 % de la durée de vie comme pour le matériau de référence. L'augmentation est nettement plus franche dans le cas de l'implanté.

Vers 55 % de la durée de vie, dans les deux cas, le pic de repassivation secondaire est observé, lié à la formation d'une fissure de grande taille. On observe sur la *figure IV-37* un ralentissement de la croissance de l'amplitude des transitoires.

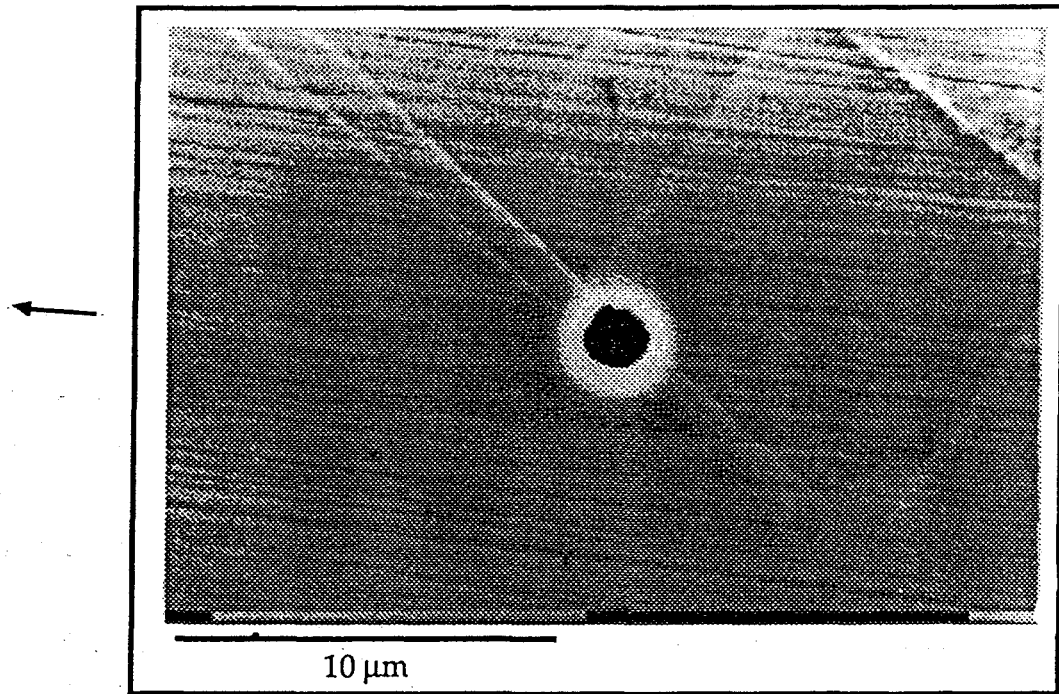


figure IV-38 : Observation au microscope électronique à balayage d'une piqure de corrosion au niveau des bandes de glissement (316L implanté à  $\Delta\varepsilon_{p/2} = \pm 4 \cdot 10^{-3}$ ,  $N_2^+$ , 80 keV,  $2 \cdot 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup>, 1 μA/cm<sup>2</sup>).

#### 4) - Conclusion pour l'implantation n°1

Les caractérisations de cette implantation dans le *chapitre II* ont montré, nous le rappellerons brièvement, que la dureté de la surface est légèrement augmentée. D'après le modèle de microdureté, la zone implantée accommode bien la déformation. La diffraction des rayons X nous a donné des informations sur la présence de nitrures de chrome, et la microscopie électronique à balayage nous a révélé la présence de nombreux trous à la surface des échantillons implantés. Cela a pour conséquence, au niveau des propriétés de corrosion, d'augmenter la susceptibilité du matériau à la piqûration, avec toutefois une amélioration en terme d'anoblissement de potentiel.

Lors des essais de fatigue-corrosion, nous avons retrouvé l'effet anoblissant de l'implantation d'azote.

L'effet de l'implantation ionique d'azote sur l'augmentation de la plasticité de surface est aussi observé en milieu corrosif. On a pu voir en effet que les bandes de glissement sont beaucoup moins nombreuses à la surface du 316L implanté. En conséquence, les densités de microfissures sont plus faible sur les éprouvettes de 316L implanté.

Nous avons pu observer la formation de piqûres de corrosion à fort niveau de déformation alors que ce phénomène n'intervient pas à bas niveau. Il semble donc qu'il y ait un effet de la déformation plastique sur la susceptibilité à la piqûration, sans doute accentué dans le cas du matériau implanté par la plus forte intensité de la déformation dans les bandes de glissement. La *micrographie IV-38* semble accrédiiter cette hypothèse. On peut y voir, en effet, une amorce de piqûre, d'environ 2  $\mu\text{m}$  de diamètre, située sur une bande de glissement.

Les vitesses de propagation des microfissures de Type I, nettement plus élevées en milieu corrosif qu'à l'air, ne sont pas modifiées par l'implantation ionique d'azote.

L'amorçage précoce des microfissures dans le matériau implanté à  $\Delta\varepsilon_p/2 = \pm 4 \cdot 10^{-3}$  n'a pas d'influence sur sa durée de vie. La diminution de la coalescence liée à la plus faible densité de microfissures semble être à l'origine de la propagation plus lente des fissures de Type III. On pourrait croire que l'effet de population de microfissures est plus important en milieu corrosif qu'à l'air, pour ce niveau de déformation.



## II - Implantation de $1 \cdot 10^{17}$ ions/cm<sup>2</sup> à $5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$

### 1) - Comportement cyclique

Le comportement cyclique du 316L, implanté dans ces conditions, est peu différent des deux cas précédents. L'amplitude de contrainte aux deux niveaux de déformation plastique est identique :  $\Delta\sigma/2 = \pm 340$  MPa à  $\Delta\varepsilon_p/2 = \pm 4 \cdot 10^{-3}$  et 220 MPa à  $\pm 5 \cdot 10^{-4}$ . En terme de durée de vie, à fort niveau de déformation, celle-ci n'est que faiblement diminuée : 3 250 cycles contre environ 3 450 cycles sur les 316L. Par contre, à bas niveau de déformation plastique, on remarque une augmentation faiblement significative de la durée de vie.

Le tableau ci-dessous récapitule les différentes valeurs de durée de vie obtenues à l'air et en milieu corrosif, pour le matériau non implanté (référence) et implanté dans les *conditions n°2*.

$\Delta\varepsilon_p/2$	Référence		Implantation n°2	
	Air	NaCl	Air	NaCl
$\pm 4 \cdot 10^{-3}$	7 300 7 100 6 950	3 500 3 470 3 400	7 050	3 250
$\pm 5 \cdot 10^{-4}$	140 000 135 000	42 000 41 500	*	47 000 46 500

\* essai non réalisé

Là encore, l'implantation ionique d'azote n'améliore pas la durée de vie du 316L en milieu corrosif à fort niveau de déformation. Mais nous allons voir que les mécanismes d'endommagement ont été fortement perturbés. Ceci est en relation étroite avec les caractéristiques microstructurales de la surface. A bas niveau de déformation, par contre, la durée de vie est améliorée d'environ 10 %.

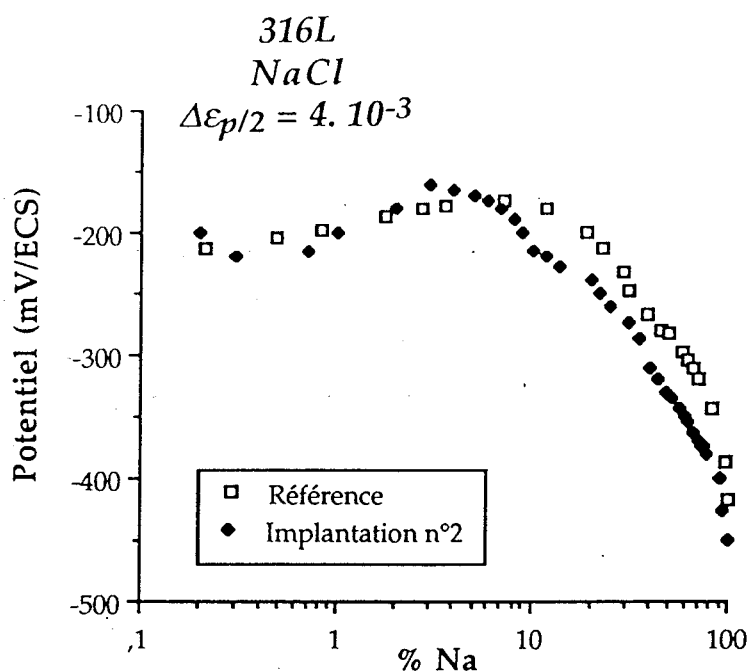


figure IV-39 : Evolution comparée du potentiel moyen à  $\Delta\epsilon_{p/2} = \pm 4 \cdot 10^{-3}$ , pour le 316L et le 316L implanté ( $N_2^+$ , 80 keV,  $1 \cdot 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup>,  $5 \mu A/cm^2$ ).

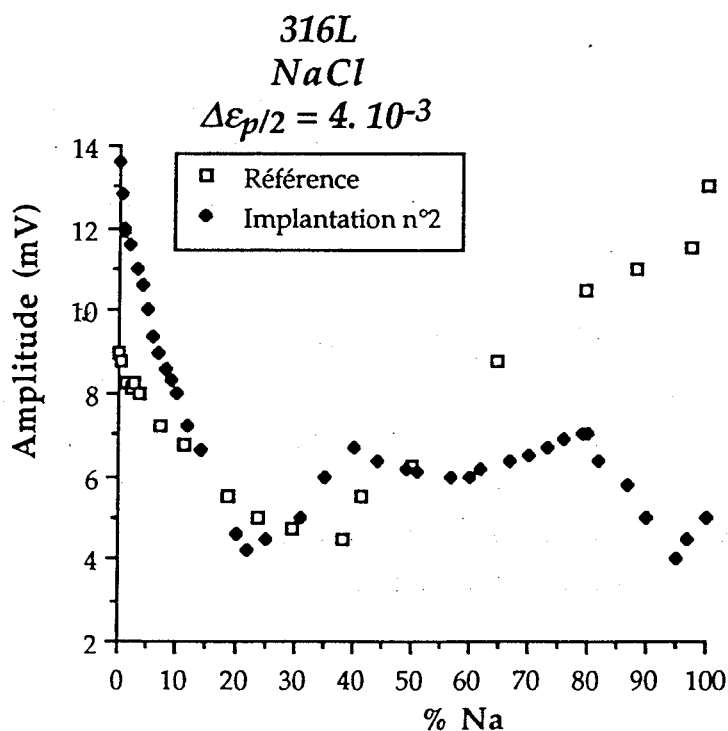


figure IV-40 : Evolution comparée de l'amplitude des transitoires de potentiel à  $\Delta\epsilon_{p/2} = \pm 4 \cdot 10^{-3}$ , pour le 316L et le 316L implanté ( $N_2^+$ , 80 keV,  $1 \cdot 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup>,  $5 \mu A/cm^2$ ).



## 2) - Evolution du potentiel à $\Delta\varepsilon_{p/2} = \pm 4 \cdot 10^{-3}$

### a) - Variations du potentiel moyen

On observe que la valeur du potentiel (*figure IV-39*) qui, au départ, était nettement supérieure à environ -30 mV/ECS, chute très rapidement dès les tous premiers cycles, pour atteindre une valeur pratiquement équivalente à celle du matériau non implanté (-220 mV/ECS).

La chute de potentiel intervient plus tôt que pour le matériau non implanté (vers 4 % de la durée de vie), comme pour l'implantation précédente.

### b) - Variation de l'amplitude et de la forme des transitoires

La variation de l'amplitude des transitoires (*figure IV-40*) ne suit pas le même schéma que lors des autres essais de fatigue-corrosion. La *figure IV-41* regroupe l'évolution des transitoires tout au long de cet essai.

Au début de l'essai, le comportement du 316L implanté (*condition n°2*) est relativement similaire aux autres mesures d'amplitude. Au cours des premiers cycles, la valeur de l'amplitude des transitoires du 316L implanté, qui était plus noble par rapport à la référence, chute très rapidement pour rejoindre celle du matériau non traité.

L'augmentation de l'amplitude des transitoires intervient très tôt vers environ 20 % de la durée de vie. Ce phénomène est la conséquence de l'augmentation brutale du pic de dépassivation en traction liée au passage de microfissures de Type I en Type II. La vitesse de propagation des microfissures de Type I, estimée à environ  $9 \cdot 10^{-8}$  m/cycles, est légèrement plus importante pour cette implantation.

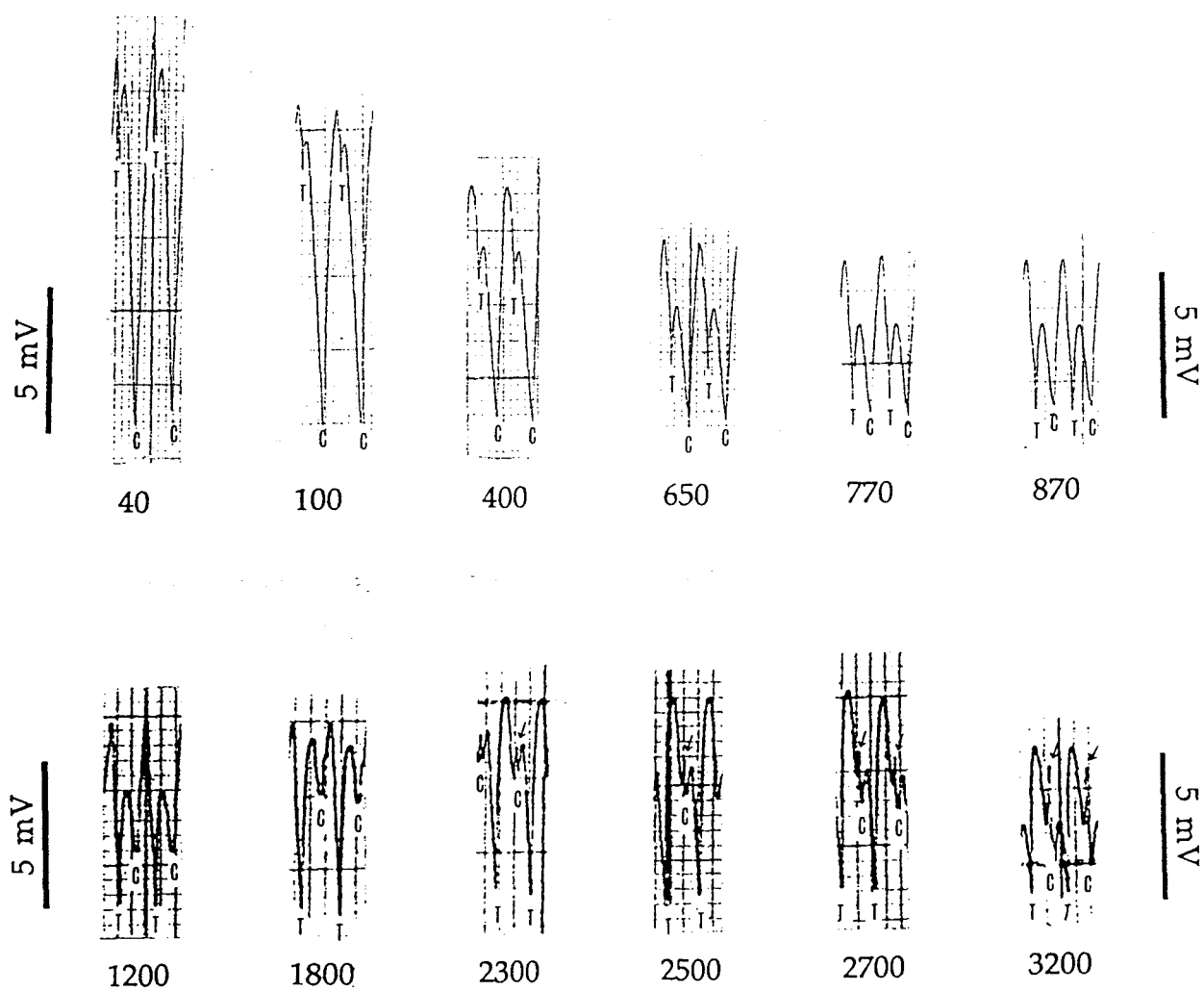


figure IV-41 : Evolution de la forme des transitoires de potentiel du 316L implanté ( $N_2^+$ , 80 keV,  $1 \cdot 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup>,  $5 \mu A/cm^2$ ) au cours d'un essai de fatigue-corrosion à  $\Delta E_p/2 = \pm 4 \cdot 10^{-3}$ .

Vers environ 40 % de la durée de vie, le pic de repassivation secondaire induit une stagnation de l'évolution de l'amplitude des transitoires.

A partir de là, l'évolution devient très différente des autres cas. L'amplitude des transitoires stoppe sa croissance pour diminuer même vers 80 % de la durée de vie. La différence réside d'une part dans le fait que le pic de repassivation secondaire augmente d'intensité rapidement, et d'autre part que le pic de dépassivation en traction cesse de croître et même diminue d'intensité beaucoup plus tôt, contrairement aux autres essais.

Il semble que cela soit dû tout d'abord à une évolution rapide des fissures de Type II et ensuite à un effet de localisation très important de la déformation sur une seule fissure au détriment des autres. Au fur et à mesure que cette fissure croît, un nombre de plus en plus faible de fissures sont le site de dépassivation. La conséquence est donc une diminution de l'intensité du pic de dépassivation en traction et donc de l'amplitude des transitoires.

Vers 95 % de la durée de vie, l'amplitude des transitoires de potentiel augmente à nouveau lié à l'accélération de l'endommagement.



### c) - Analyse

Les mesures de microdureté que nous avons effectuées sur des échantillons plans implantés dans ces conditions, montrent que la dureté de surface est nettement plus importante que le matériau non implanté, mais aussi que la zone implantée a un comportement plus *fragile* que pour l'implantation dans les *conditions n°1*. De plus, les mesures de densités de microfissures effectuées à l'air, pour ce même niveau de déformation, montrent peu de différences avec le 316L non implanté. A défaut d'avoir pu faire des mesures de densité en milieu corrosif, nous supposons que cette différence est aussi faible en fatigue-corrosion.

L'augmentation de la dureté de surface du 316L implanté dans les *conditions n°2* permet d'expliquer la valeur plus élevée de l'amplitude des transitoires durant les premiers cycles de l'essai. De plus le caractère fragile de la zone implantée est nettement visible sur l'évolution de l'amplitude des transitoires. On peut y voir d'une part la formation précoce des microfissures de Type II et leur évolution très rapide et d'autre part la très forte localisation de la déformation sur quelques fissures dès 80 % de la durée de vie.

Mais encore une fois, la durée de vie du matériau implanté n'est pas sensiblement diminuée, malgré la formation précoce des microfissures. On peut voir là une nouvelle illustration de l'effet de population. En effet, du fait que les microfissures de Types II et III se forment très tôt, leur propagation ne peut se faire, par la suite, par les mécanismes de coalescence tant que la densité critique de microfissures n'est pas atteinte. Il n'est malheureusement pas possible de vérifier cette nouvelle hypothèse.

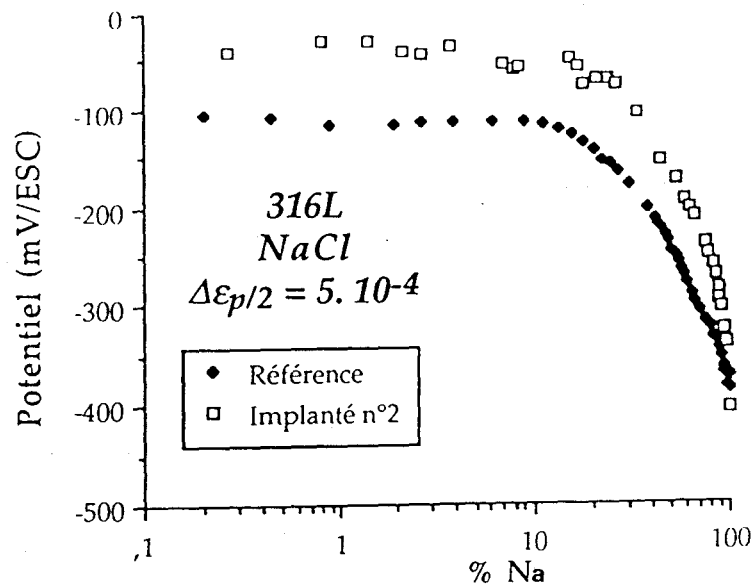


figure IV-42 : Evolution comparée du potentiel moyen à  $\Delta\epsilon_{p/2} = \pm 5.10^{-4}$ , pour le 316L et le 316L implanté ( $N_2^+$ , 80 keV,  $1.10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup>,  $5 \mu A/cm^2$ ).

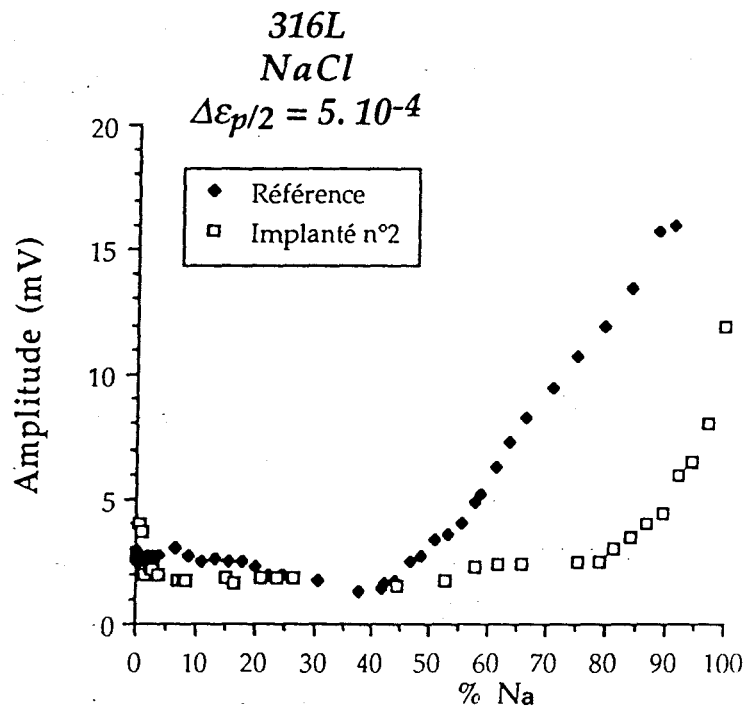


figure IV-43 : Evolution comparée de l'amplitude des transitoires de potentiel à  $\Delta\epsilon_{p/2} = \pm 5.10^{-4}$ , pour le 316L et le 316L implanté ( $N_2^+$ , 80 keV,  $1.10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup>,  $5 \mu A/cm^2$ ).

### 3) - Evolution du potentiel à $\Delta\varepsilon_{p/2} = \pm 5 \cdot 10^{-4}$

#### a) - Variation du potentiel moyen

La courbe de variation du potentiel moyen (*figure IV-42*) est similaire à celle obtenue pour la première implantation dans les mêmes conditions d'essai. Contrairement à l'essai à haut niveau de déformation plastique, le potentiel reste plus noble pratiquement tout au long de l'essai. La valeur rejoint celle du matériau de référence seulement dans les derniers cycles.

La formation des microfissures de Type I se situe à un peu plus de 10 % de la durée de vie, en se basant sur la chute du potentiel. Cette valeur est identique à celle déterminée dans les cas précédents pour ce même niveau de déformation.

#### b) - Variation de l'amplitude des transitoires

L'amplitude des transitoires est identique durant les 40 premiers pourcents de la durée de vie, confirmant le fait qu'il y a peu de différence au niveau de la déformation de surface par rapport au matériau non implanté.

La formation des microfissures de Type II est détectée vers 80 % de la durée de vie, et le pic de repassivation secondaire apparaît vers 95 % de la durée de vie.

#### c) - Analyse

A ce niveau de déformation, la couche implantée résiste mieux à la sollicitation cyclique. La vitesse de propagation des microfissures de Type I est nettement diminuée par l'augmentation de la dureté superficielle du matériau. De ce fait, la formation des microfissures de Type II est repoussée, et la durée de vie est alors augmentée. Le matériau conserve la valeur noble du potentiel pendant pratiquement la totalité de l'essai.

On retrouve l'effet de population, dans la vitesse de propagation très importante des microfissures de Type II. En effet, le moment de leur formation étant repoussé considérablement, la densité de microfissures de Type I doit être supérieure à la normale. On observe alors une propagation accélérée des fissures de Type II, sûrement par les mécanismes de coalescence, qui conduit rapidement à la formation de fissures de Type III et à la rupture.





## TROISIEME PARTIE

### *Conclusions sur les mécanismes d'endommagement du 316L en fatigue-corrosion:*

En fatigue-corrosion (milieu NaCl 30 g/l), tout comme à l'air, le mode d'endommagement prépondérant conduisant à la rupture du 316L (naturellement passivable) est basé sur la notion de densité critique de microfissures. L'effet du milieu corrosif réside essentiellement dans l'accélération qu'il induit sur les mécanismes de formation des microfissures de Type I, d'affaiblissement des barrières microstructurales (joints de grain) et d'augmentation des vitesses de propagation de surface des microfissures. Il faut alors considérer deux phases importantes dans la vie d'une éprouvette de 316L en fatigue corrosion : la phase d'amorçage des premières microfissures, et la phase de propagation à la surface du matériau.

En ce qui concerne la phase d'amorçage des premières microfissures, nous avons montré que le nombre de cycles nécessaire à l'amorçage était approximativement divisé par deux par rapport aux essais à l'air. Les mécanismes mis en jeu doivent prendre en compte l'effet de synergie entre la dissolution anodique et la déformation plastique (extrusion/intrusions) dans les bandes de glissement (*figure IV-44*). C'est à dire, d'une part la déstabilisation du film passif sous l'action d'une déformation plastique, et d'autre part, la localisation de la déformation dans les zones où la dissolution anodique a lieu.

Pour ce qui est du 316L après l'implantation ionique d'azote, deux mécanismes d'amorçage coexistent : l'un dans les bandes de glissement comme précédemment et l'autre sur les piqûres de corrosion.

A fort niveau de déformation plastique, des piqûres se forment dans les bandes de glissement (*micrographie IV-45*), créant des sites de

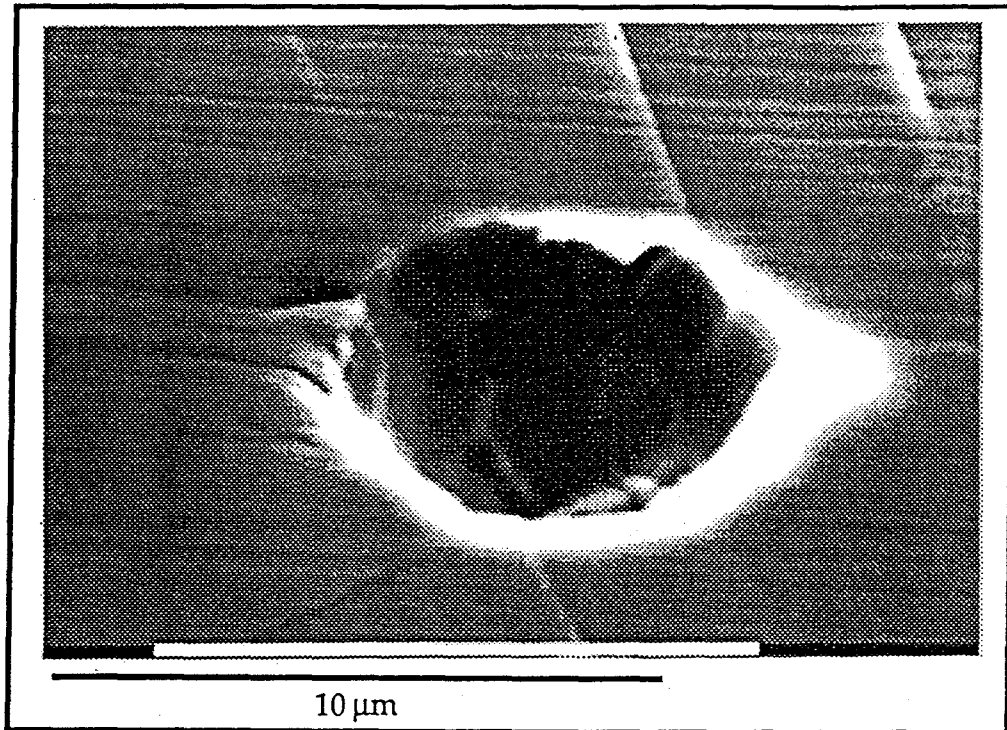


figure IV-45 : Observation au microscope électronique à balayage d'une piqûre de corrosion au niveau des bandes de glissement (316L implanté à  $\Delta\varepsilon_p/2 = \pm 4 \cdot 10^{-3}$ ,  $N_2^+$ , 80 keV,  $2 \cdot 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup>, 1  $\mu$ A/cm<sup>2</sup>).

concentration de contraintes sur lesquels les fissures s'amorcent de manière précoce perpendiculaire à l'axe de contrainte. Ce phénomène de piqûration n'existe pas à faible niveau de déformation, ce qui indique que c'est bien la déformation plastique dans les bandes de glissement qui favorise le processus de piqûration et non l'inverse. Cela illustre bien l'effet que peut avoir une sollicitation mécanique sur les propriétés de corrosion d'un matériau.

L'effet anoblissant de l'implantation d'azote, qui se manifeste par des valeurs de potentiel libre supérieures pour le 316L implanté, persiste durant toute la période d'amorçage et même au delà. Ce n'est qu'en fin d'essai que le potentiel libre devient homologue quel que soit le traitement de surface subit par le matériau. Le potentiel libre du 316L implanté est plus noble tant que les phénomènes d'endommagement restent en surface, ce qui permet de conclure que la majorité de l'endommagement du 316L en fatigue-corrosion se situe en surface.

Les mécanismes d'amorçage des microfissures de Type I ne correspondent pas au facteur prépondérant conduisant à la rupture prématurée du matériau en milieu corrosif. En effet, la diminution de durée de vie, concernée par l'amorçage précoce des microfissures, n'est que de 5 %. La phase de propagation semble donc primordiale sur la tenue du matériau en fatigue-corrosion.

En ce qui concerne la phase de propagation, les vitesses des microfissures de Type I en surface sont évaluées approximativement en considérant que le nombre de cycles entre la formation des fissures de Type I et II, correspond à une avancée de 50  $\mu\text{m}$ . Le tableau suivant regroupe les différentes valeurs calculées, à l'air et en milieu corrosif aux deux niveaux de déformation, en se basant soit sur les mesures de densités de microfissures, soit sur les mesures du potentiel électrochimique.

Vitesse de propagation en m/cycle	Référence		Implantation n°1		Implantation n°2	
	Air	NaCl	Air	NaCl	Air	NaCl
$\pm 4 \cdot 10^{-3}$	$2,3 \cdot 10^{-8}$	$4,8 \cdot 10^{-8}$	$2,4 \cdot 10^{-8}$	$6 \cdot 10^{-8}$	$2,4 \cdot 10^{-8}$	$8 \cdot 10^{-8}$
$\pm 5 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-9}$	$4 \cdot 10^{-9}$	$1,1 \cdot 10^{-9}$	$4 \cdot 10^{-9}$	$1,1 \cdot 10^{-9}$	$2,7 \cdot 10^{-9}$

Vitesses de propagation des microfissures de Type I

En premier lieu, on peut vérifier directement que la vitesse de propagation est liée au niveau de déformation, aussi bien à l'air qu'en milieu corrosif.

En ce qui concerne le 316L implanté, la propagation est accélérée par la présence du milieu corrosif, d'un facteur 2 environ à haut niveau de déformation et d'un facteur 3 à bas niveau de déformation. Cela s'explique par la fréquence de dépassivation supérieure à bas niveau de déformation pour une même vitesse de déformation. La cinétique de repassivation étant lente, la dissolution anodique du métal au niveau des bandes de glissement est favorisée.

La vitesse de propagation est liée aux caractéristiques de surface du matériau. Les différentes implantations permettent de mettre en évidence ce phénomène. A bas niveau de déformation plastique, l'implantation n°1, dont la dureté est faiblement supérieure à celle du matériau non implanté, ne modifie pas la vitesse de propagation des microfissures de Type I. Par contre, l'implantation n°2 semble diminuer de manière conséquente leur propagation. Pour cette seconde implantation, nous avons vu que la dureté était nettement augmentée. Par contre, à fort niveau de déformation, la présence de la zone implantée, qui a un caractère *fragile*, tend alors à augmenter la vitesse de propagation de ce type de fissures.

L'implantation ionique, dans les conditions n°1, accélère le passage des microfissures de Type II. Leur propagation n'est pas aussi rapide que dans le cas du 316L non implanté, car la densité critique n'est pas atteinte aussi rapidement. Ce phénomène permet de mettre en évidence, à nouveau, l'effet statistique de l'endommagement. Dans les conditions d'implantation n°2, au contraire, le passage des microfissures de Type I en Type II est bien plus tardif alors que la densité critique de microfissures de Type I est déjà atteinte.

L'effet de l'implantation aura pour conséquence, dans le premier cas, de minimiser la chute de durée de vie, et dans le second cas, de diminuer l'amélioration de la durée de vie.

Les deux implantations nous permettent de mettre en évidence l'importance des microfissures sur l'endommagement du 316L en fatigue-corrosion, mais surtout, montrent qu'une amélioration de la durée de vie n'est possible que si l'on agit conjointement sur la densité globale de microfissures et sur leur propagation.

*CHAPITRE V*

*CONCLUSION*



# Chapitre V

## Conclusion

Cette recherche a illustré les nombreuses modifications que peut apporter l'utilisation de l'implantation ionique d'azote dans le 316L. Cela s'applique, comme nous venons de le voir, à la microstructure, aux propriétés électrochimiques et mécaniques, à la plasticité de surface et au comportement en fatigue et fatigue-corrosion pour les processus d'endommagement.

Au niveau microstructural, l'implantation ionique d'azote ( $N_2^+$ , 80 keV) induit la formation, soit de nitrures de chrome, soit d'une solution solide d'insertion, suivant les paramètres courant et dose d'implantation. De plus, le facteur temps semble jouer un rôle important sur le type de microstructure observée.

Nous avons montré qu'il existait un équilibre entre la stabilité thermodynamique de la phase  $\gamma_N$  et la cinétique de recombinaison de l'azote sous forme de nitrures de chrome. Cet équilibre est contrôlé essentiellement par le facteur temps, que l'on retrouve dans les paramètres dose et courant d'implantation, et, bien entendu, par la quantité d'azote implantée (*figure V-1*).

L'utilisation de la diffraction des rayons X sous incidences rasantes a occupé une place importante dans l'analyse de la microstructure de surface. La possibilité d'explorer des épaisseurs plus ou moins importantes en faisant varier l'angle d'incidence rend cette technique particulièrement bien adaptée à l'étude de couches de surface submicroniques. En analysant finement les résultats de diffraction, nous avons montré que cette technique, d'abord qualitative, pouvait être aussi quantitative, en nous

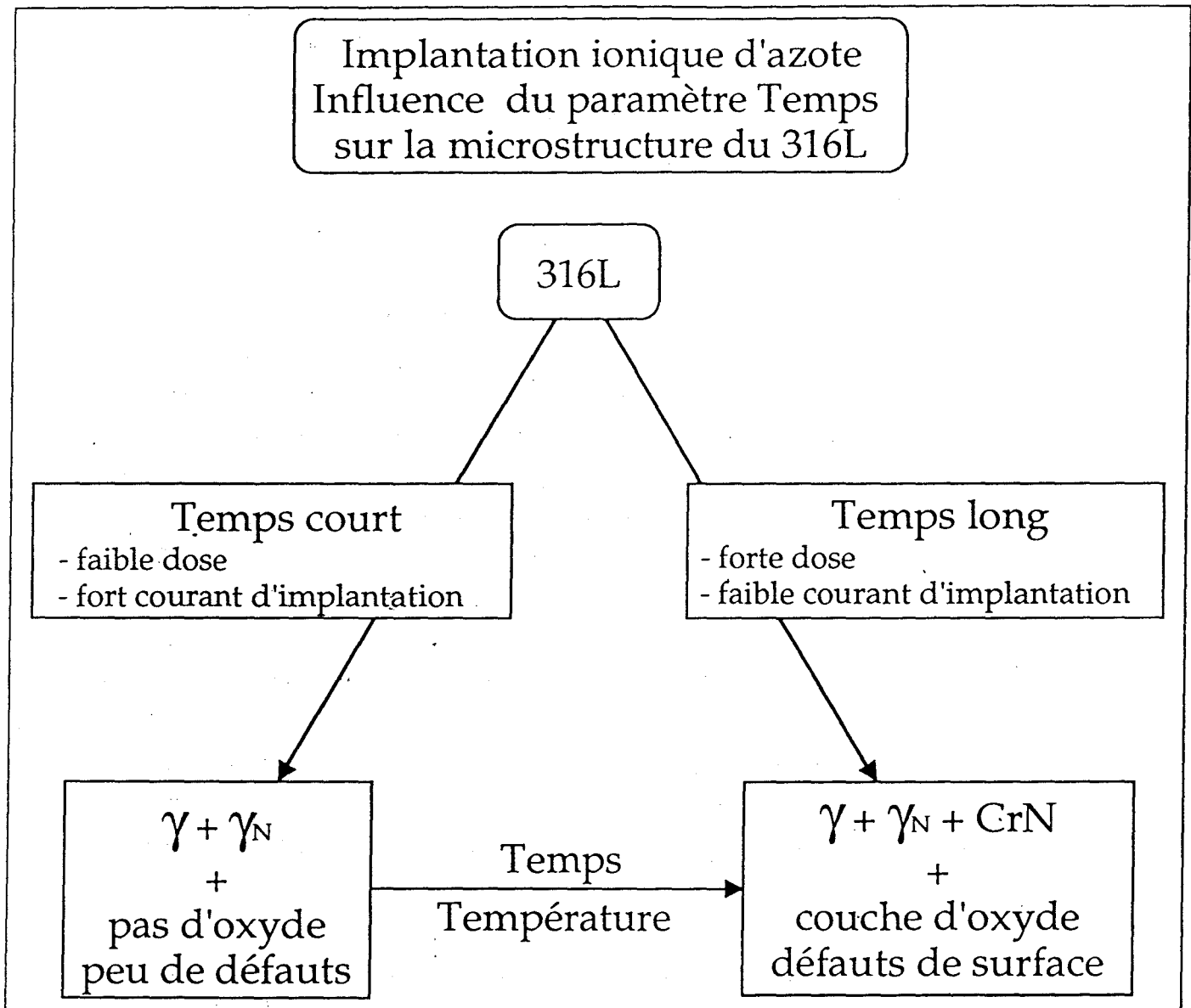


figure V-1 : Effet du courant et de la dose d'implantation d'azote sur le type de microstructure du 316L.



permettant de déterminer la quantité d'azote présente dans la zone implantée.

La spectrométrie Mössbauer a aussi joué un rôle important, en écartant l'hypothèse qu'il pût y avoir des phases magnétiques en surface, comme cela a souvent été observé pour d'autres types d'aciers. La présence de nombreux éléments substitutionnels dans le 316L rend malheureusement l'exploitation de cette technique difficile.

Au niveau mécanique, l'implantation ionique d'azote améliore la dureté superficielle du 316L, d'autant plus que la dose et le courant d'implantation sont élevés. Toutefois, l'amélioration en terme de dureté n'est pas très importante, au regard de la quantité d'azote introduite. Des observations en microscopie électronique à balayage ont révélé la présence de nombreux défauts de surface sous la forme de trous. Ces trous semblent s'être formés à la suite d'une recombinaison spontanée de l'azote sous forme gazeuse. La porosité qui en résulte serait responsable de la faible augmentation de dureté de la surface. A fort courant d'implantation, l'augmentation de dureté est nettement plus significative, sans pour autant atteindre des valeurs très élevées. On observe, conjointement à cela, très peu de défauts à la surface de ces échantillons.

De plus, nous avons adapté à l'implantation ionique un modèle de microdureté (modèle de Jönsson) des matériaux revêtus, qui nous a amenés à formuler l'hypothèse qu'à fort courant d'implantation la surface avait un caractère *fragile*.

Au niveau des propriétés électrochimiques, on retrouve l'effet anoblissant de l'azote sur le potentiel libre du 316L. Cet effet est d'autant plus important que la concentration d'azote (dose) est élevée. Le courant d'implantation, à dose égale, n'a pas d'influence sur la valeur du potentiel libre.

La résistance à la piqûration du 316L est fortement altérée par l'implantation ionique d'azote. La chute du potentiel de piqûration s'accroît avec l'augmentation de la dose à faible courant d'implantation. Cela s'accompagne d'une augmentation de la densité de piqûres. Les défauts de surface (trous), que nous avons signalés, en sont les principaux responsables. A fort courant d'implantation, le potentiel de piqûration n'est pas sensiblement modifié lié à l'absence de trous à la surface.

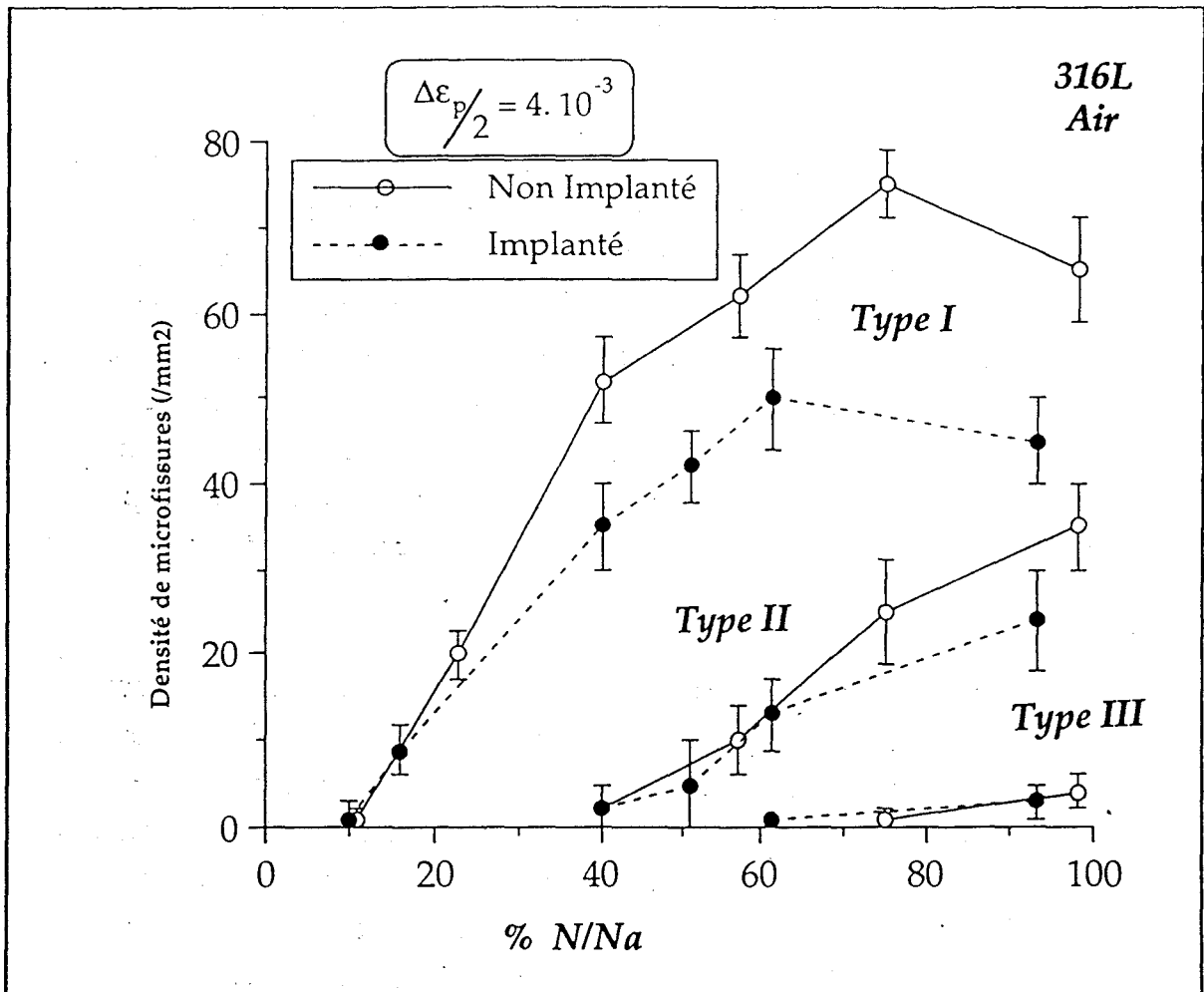


figure V-2 : Evolutions comparées des densités de microfissures de Types I, II et III du 316L non implanté (traits pleins) et 316L implanté (traits pointillés) à  $\Delta\varepsilon_p/2 = \pm 4.10^{-3}$ .

D'après la littérature, l'implantation ionique doit avoir un effet favorable sur les propriétés de piqûration, dans la mesure où l'azote se trouve en solution solide. Nous devons ajouter à cela que l'implantation ne doit pas non plus créer de défauts importants (trous) à la surface. Le faible nombre de ces défauts, à fort courant d'implantation ou à faible dose, semble indiquer que le facteur temps joue un rôle important sur la formation des trous.

Cette première partie de l'étude nous a permis de choisir des conditions d'implantation pour l'étude des propriétés de fatigue et fatigue-corrosion dans le domaine oligocyclique. Nous avons porté notre choix sur deux implantations nettement différentes. La première est dite à bas courant d'implantation soit  $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  à une dose de  $2 \cdot 10^{17}$  ions/ $\text{cm}^2$ . Elle est caractérisée par de nombreux défauts de surface et la présence non négligeable de nitrures de chrome. La seconde à  $5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  et  $1 \cdot 10^{17}$  ions/ $\text{cm}^2$ , est dite à fort courant d'implantation. Le 316L implanté dans ces conditions présente peu de défauts à la surface et pratiquement pas de nitrures, par contre la zone implantée est *fragile*.

Au niveau des propriétés de fatigue à l'air, l'implantation ionique d'azote modifie sensiblement la plasticité de surface. A faible courant d'implantation, le nombre de bandes de glissement est diminué, ainsi que les densités de microfissures. A fort courant d'implantation, aucune modification tangible n'a été observée, ce qui est sans doute dû au caractère *fragile* de la zone implantée. Les défauts de surface ne semblent pas jouer de rôle dans le processus de fissuration de surface en fatigue à l'air.

Au niveau des propriétés mécaniques cycliques en fatigue oligocyclique à l'air, l'implantation ionique d'azote n'apporte pas d'amélioration, aussi bien sur le niveau de contrainte à saturation que sur la durée de vie du 316L. Pourtant, la diminution importante (facteur deux) des densités de microfissures à la surface des éprouvettes (implantation à faible courant :  $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ,  $2 \cdot 10^{17}$  ions/ $\text{cm}^2$ ) tout au long des essais (*figure V-2*), aurait pu laisser présager une amélioration de la durée de vie du matériau. De nombreux travaux ont déjà montré l'importance des microfissures sur l'endommagement des matériaux en fatigue. Cela nous a amenés à formuler l'hypothèse qu'il existe une densité critique de

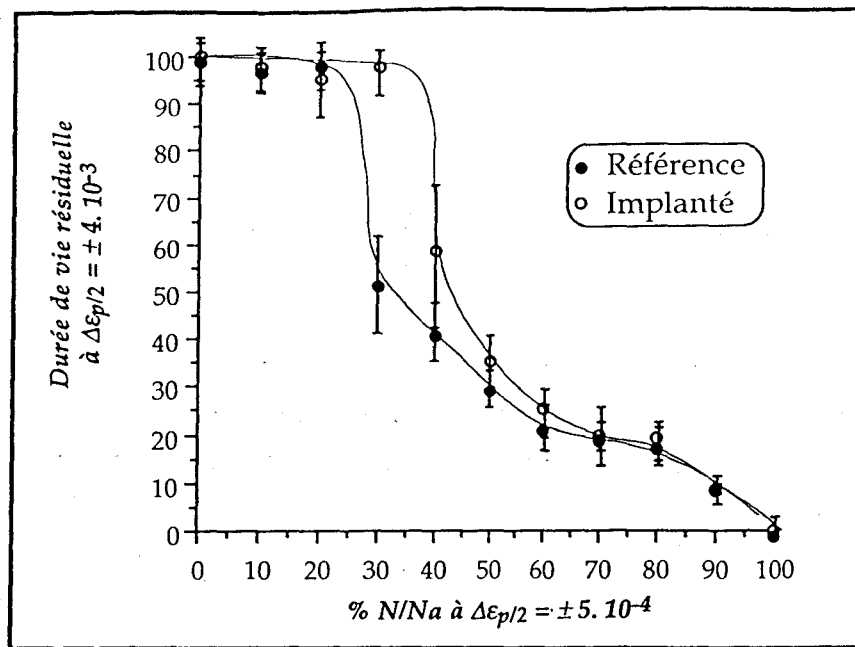


figure V-3 : Courbes d'endommagement cumulé du 316L non traité et le 316L implanté (condition n°1). Durée de vie résiduelle à  $\Delta\varepsilon_p/2 = \pm 4. 10^{-3}$  en fonction du nombre de cycles effectués à  $\Delta\varepsilon_p/2 = \pm 5. 10^{-4}$  (rapporté en durée de vie réduite).

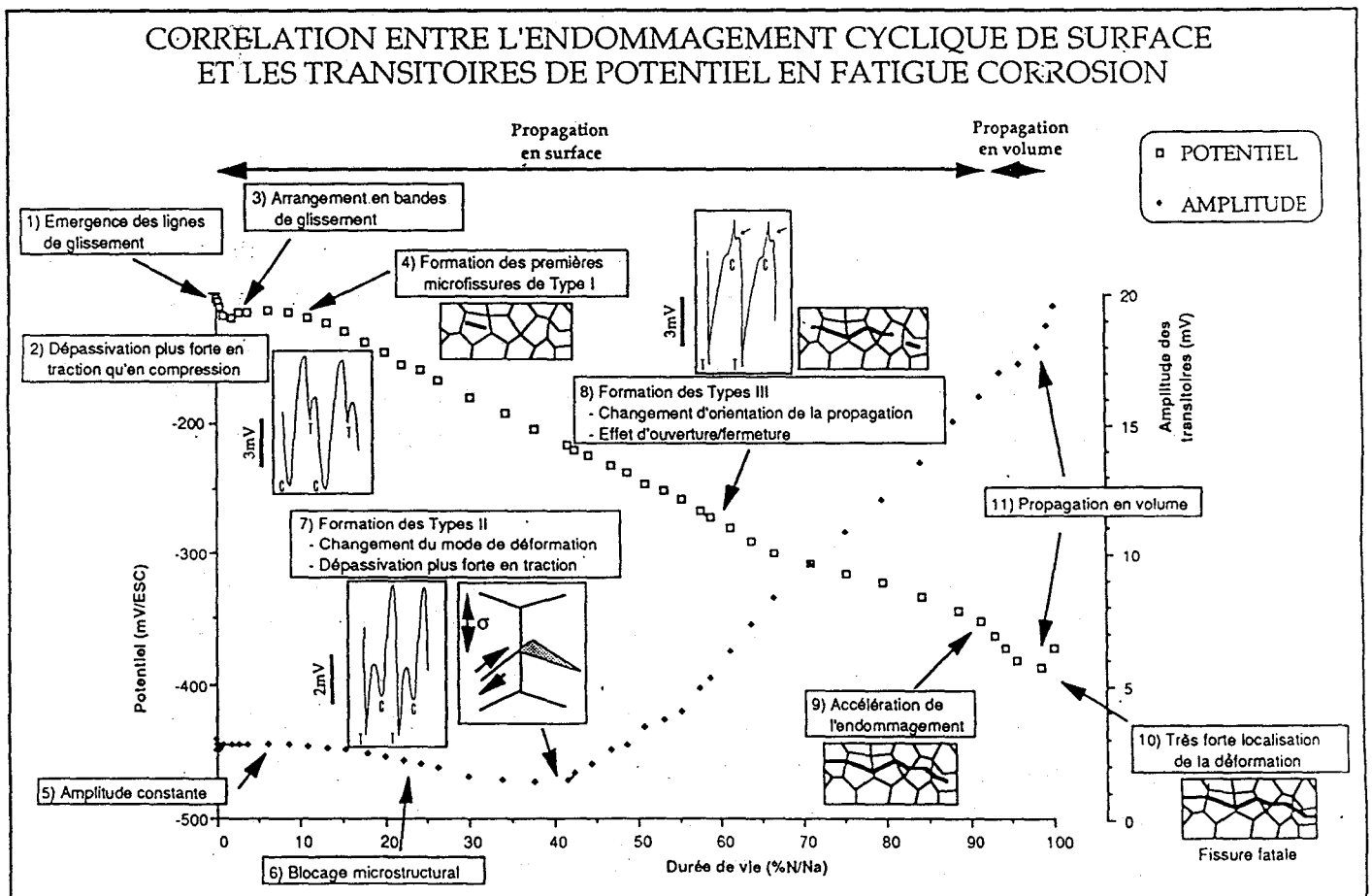


figure V-4 : Schéma récapitulatif de l'ensemble des informations recueillies à partir de l'enregistrement du potentiel sur l'endommagement du 316L en fatigue-corrosion.

microfissures, dépendante du niveau de déformation, au dessus de laquelle le processus d'endommagement n'est pas modifié.

Pour vérifier cette hypothèse, nous avons réalisé des expériences de fatigue cumulée à deux niveaux de déformation (séquence bas/haut niveau de déformation). Cette vérification a été faite en deux temps. Tout d'abord, nous avons utilisé une simulation numérique de l'endommagement en fatigue du 316L, basée sur la formation et l'évolution des microfissures. Ce programme a été modifié et adapté au cas du 316L implanté. Il a permis de mettre en évidence un nombre de cycles (à bas niveau de déformation) en dessous duquel aucune diminution de la durée de vie n'est enregistrée au second niveau de déformation, mais au dessus duquel la chute de la durée de vie résiduelle devient catastrophique (*figure V-3*). Cette zone de transition est sensiblement repoussée dans le cas du 316L implanté en étendant la plage où le pré-cyclage n'a pas d'effet sur la durée de vie résiduelle. La corrélation avec les densités de microfissures met clairement en évidence l'existence de la densité critique de microfissures de Type I déjà évoquée.

Des essais en laboratoire sur du 316L non traité et du 316L implanté dans cette zone, ont permis de valider ces résultats en montrant une amélioration d'un facteur deux de la durée de vie du matériau implanté.

Il apparait que cela soit le seul effet favorable de l'implantation ionique sur les propriétés de fatigue oligocyclique à l'air. Ce résultat a son importance, du fait que la fatigue cumulée se rapproche de la fatigue aléatoire, domaine qui tend à se rapprocher des conditions réelles de sollicitation.

Les études que nous venons de décrire, sont les préliminaires nécessaires à la compréhension du comportement du matériau en fatigue-corrosion (milieu NaCl 30 g/l) dans le domaine oligocyclique.

En plus de cela, nous avons développé une technique électrochimique, basée sur l'observation de l'évolution des transitoires de potentiel au cours des essais de fatigue-corrosion à potentiel laissé libre. Corrélée à l'observation des densités de microfissures, cette technique s'est révélée extrêmement efficace pour suivre l'endommagement du matériau, depuis les premiers cycles jusqu'à la rupture finale (*figure V-4*). En analysant le potentiel moyen, l'amplitude des transitoires et leur forme, il nous est

possible de déterminer le moment où se forment les premières microfissures et de suivre leur évolution.

Là encore, l'implantation ionique n'a pas d'influence sur les propriétés cycliques macroscopiques du matériau en fatigue-corrosion. Mais, les modifications qu'elle apporte sur la susceptibilité à la corrosion, sur la plasticité de surface et sur la dureté superficielle, permettent de mettre en évidence les mécanismes d'endommagement de fatigue-corrosion du 316L.

En premier lieu, l'effet anoblissant, lié à l'azote, persiste pratiquement tout au long des essais de fatigue-corrosion. Cela tend à prouver que les mécanismes de fissuration en fatigue se situent effectivement en surface durant la majorité de la durée de vie du matériau.

L'influence de l'implantation ionique sur les mécanismes d'amorçage et de propagation des microfissures à la surface nous a permis de confirmer l'existence d'une densité critique de microfissures.

Dans le premier cas ( $N_2^+$ , 80 keV,  $1 \mu A/cm^2$ ,  $2 \cdot 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup>), les défauts de surface et la présence de nitrures conduisent à une piqûration spontanée du matériau sous l'action de la déformation cyclique (à fort niveau de déformation  $\Delta\varepsilon_p/2 = \pm 4 \cdot 10^{-3}$ ). Ces défauts à la surface vont accélérer le processus d'amorçage, mais la faible densité de microfissures ralentit le processus de propagation. La durée de vie n'est pas modifiée.

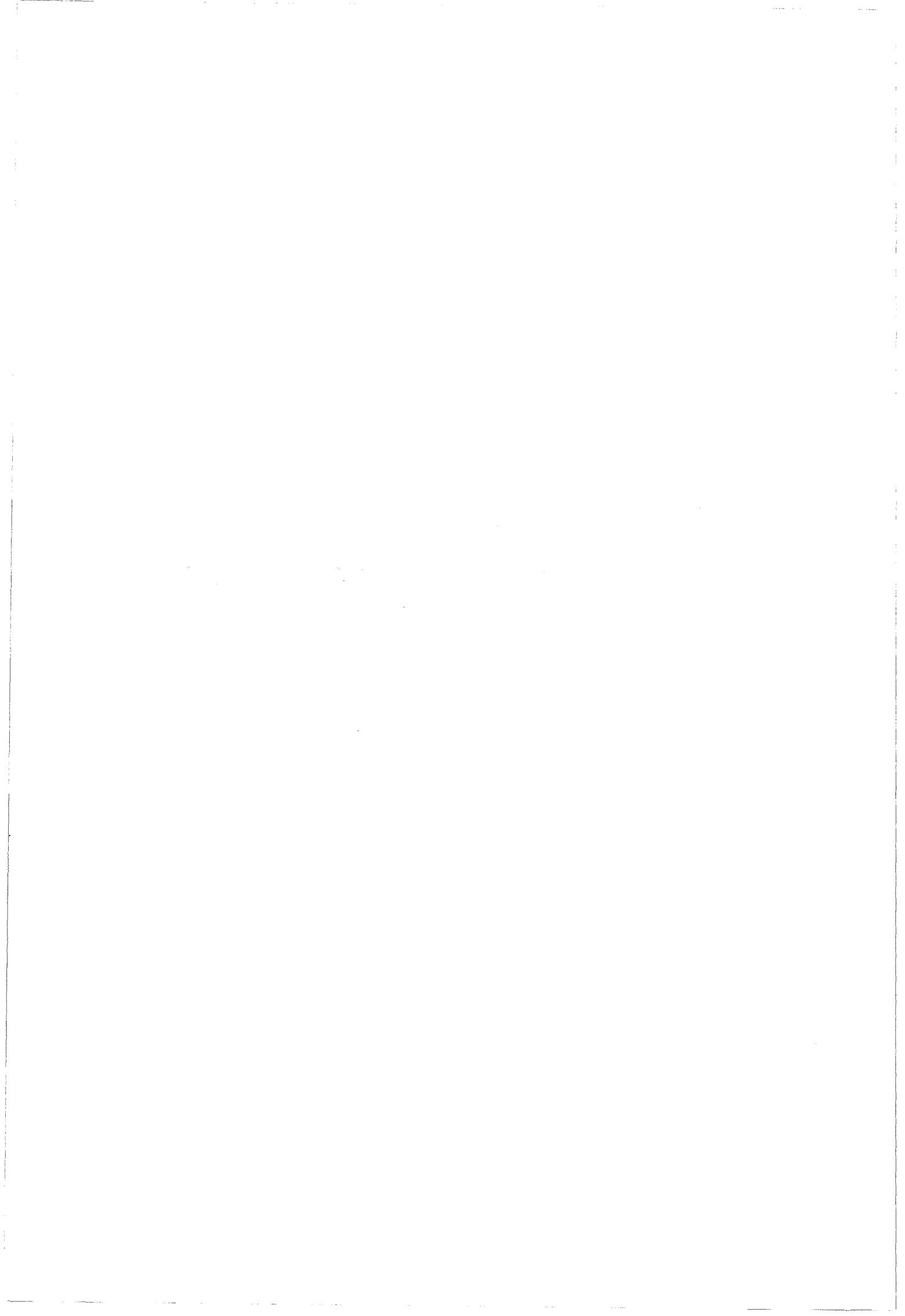
Pour la seconde implantation ( $N_2^+$ , 80 keV,  $5 \mu A/cm^2$ ,  $1 \cdot 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup>), la dureté superficielle retarde la formation des premières microfissures (à faible niveau de déformation  $\Delta\varepsilon_p/2 = \pm 5 \cdot 10^{-4}$ ), mais le caractère *fragile* de la zone implantée accélère la phase de propagation de surface.

L'implantation nous a permis de mettre en évidence le rôle fondamental des microfissures sur l'endommagement du 316L en fatigue à l'air et en milieu corrosif. La phase de propagation de surface semble être le processus déterminant de la durée de vie en fatigue oligocyclique ; cette propagation peut être accélérée par des processus de coalescence et d'interaction des zones plastiques, dans lesquels la densité de microfissures peut avoir une influence importante. La diminution de densité de microfissures, due à l'implantation ionique d'azote, n'est malheureusement pas suffisante pour avoir des conséquences importantes sur ces mécanismes de coalescence.

Malgré les modifications importantes qu'induit l'implantation ionique d'azote au niveau de la microstructure et des mécanismes de fatigue-corrosion du 316L, ce traitement de surface n'a pas d'influence significative sur la durée de vie en milieu corrosif.

Par contre, l'implantation a permis d'améliorer la technique d'analyse par diffraction des rayons X sous incidences rasantes et, par les perturbations sur la plasticité de surface, de mieux comprendre le rôle des microfissures sur l'endommagement en fatigue corrosion.

La méthodologie développée pour l'étude du comportement en fatigue-corrosion du 316L à travers l'analyse des transitoires de potentiel est facilement transposable à d'autres matériaux et d'autres types de traitement de surface.





*REFERENCES*  
*BIBLIOGRAPHIQUES*



## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] N.G. Thompson, B.D. Lichter, *Rev. on Coat. and Corr.*, 2 (1981) 156.
- [2] G. Dearnaley, *Annual Review of Mat. Sci.*, 4 (1974) 93.
- [3] G. Dearnaley, J.H. Freeman, R.S. Nelson, J. Stephen, *Ion Implantation*, North Holland Publishing Co., 1973.
- [4] J. Lindhart, N. Scharff, H.E. Schiott, *Mat. Phys. Medd. Dan. Vid. Selsk*, 33 (1963) 14.
- [5] V. Ashworth, W.A. Grant, R.D.M. Procter, *Corr. Sci.*, 16 (1976) 661.
- [6] I.L. Singer, *Vacuum*, 34 (1969) 383.
- [7] C.G. Dodd, G.P. Meker, S.C. Baumann, J.C. Norberg, K.O. Legg, *Nucl. Inst. Meth.*, B7/8 (1985) 219.
- [8] B.L. Doyle, D.M. Follstaedt, S.T. Picraux, F.G. Yost, L.E. Pope, J.A. Knapp, *Nucl. Inst. Meth.*, B7/8 (1985) 166.
- [9] I.K. Robinson, W. Jenkins, *Nucl. Inst. Meth. Phys. Res.*, B 11/12 (1988) 69.
- [10] M.L. Roush, T.D. Andreadis, O.F. Goktepe, *Rad. Effects*, 55 (1981) 119.
- [11] M.T. Robisson, I.M. Torrens, *Phys. Rev.*, B9, (1974) 5008.
- [12] J.F. Biersack, L.G. Haggmark, *Nucl. Instr. Meth.*, 174 (1980) 257.
- [13] G. Longworth, N.E.W. Hartley, *Thin Sol. Film*, 48 (1978) 52.
- [14] C.J. McHargue, *Def. Diff. Forum*, 57/58 (1988) 359.
- [15] M.S. Dressel-Haus, B. Warsserman, G.E. Wneck, *Mat. Sci. Soc. Symp.*, 27 (1984) 413.
- [16] Y. Akasaka, *Nucl. Inst. Meth. Phys. Res.*, B 37/38 (1989) 9.
- [17] G. Dearnalay, *J. Met.*, 34 (1982) 18.
- [18] H. Wedersich, *Nucl. Inst. Meth.*, B 7/8 (1985) 1.
- [19] P. Ziemann, *Mat. Sci. Eng.*, 69 (1985) 95.

- [20] H.J. Wollenberger, "Vacancies and Interstitials in Metals", North Holland, Amsterdam, (1969) 215.
- [21] J.L. Whitton, G.T. Ewan, M.M. Fergusson, T. Laursen, N. Mitchell, H. Plattner, M.L. Swansen, *Mat. Sci. Eng.*, 69 (1985) 111.
- [22] E. Johnson, A. Johansen, L. Sarholt-Kristensen, L. Graabaek, N. Hayashi, N. Sakamoto, *Nucl. Inst. Meth.*, B19/20 (1987) 171.
- [23] Y. Arnaud, M. Brunel, A.M. Debecdelièvre, M. Romand, P. Thevenard, M. Robelet, *Appl. Surf. Sci.*, 26 (1986) 12.
- [24] S. Fayeulle, D. Treheux, C. Esnouf, *Appl. Surf. Sci.*, 25 (1986) 288.
- [25] C.A. dos Santos, M. Brehar, J.P. de Souza, I.J.R. Baumvol, *Nucl. Inst. Meth.*, 209/210 (1983) 907.
- [26] S. Fayeulle, D. Treheux, *Nucl. Inst. Meth.*, B19/20 (1987) 216.
- [27] N.E.W. Hartley, *J. Vac. Sci. Tech.*, 12-1 (1975) 485.
- [28] R. Hutchings, *Mat. Sci. Eng.*, 69 (1985) 129.
- [29] D.L. Williamson, L. Wang, R. Wei, P.J. Wilbur, *Mat. Lett.*, 9 (1990) 302.
- [30] M. Kikuchi, M. Kajihara, K. Krisk, HNS 88, Ed. J. Foct, A. Hendry, The Institute of Metals, Lille (1989) 63.
- [31] A.J. Sedriks, in "Stainless Steels 85", The Inst. of Met., (1985) 125.
- [32] J.J. Eckenrod, C.W. Kovach, in "Properties of Austenitic Steels and their Weld Metals", ASTM STP, 679 (1979) 17.
- [33] H. Thier, A. Baumel, E. Schmidtman, *Arch. fd. Eisen*, 40 (1969) 333.
- [34] H. Brandis, W. Heimann in "Stainless Steels 84", The Inst. of Met., (1985) 97.
- [35] R.A.E. Hooper, C.V. Hones, in "Stanless Steels 77", Climax Molybdenum Co., (1977) 247.
- [36] H. Kajimura et al., *Trans. JISI*, 25 (1985) 131.
- [37] S. Norden, in "The Austenitic Stainless Special UHB Stainless 25L for Nitric Acid Service", Uddeolm Pub., 1979.
- [38] J.S. Armijo, *Corr.*, 1 (1968) 24.
- [39] Unpublished work, Sheffield Forgemasters Limited, référé par J. Truman, HNS 88, (1989) 225.

- [40] T. Sakamoto, H. Abo, T. Okazaki, H. Ogawa, T. Zaizan, in "Alloys for the 80's", Climax Molybdenum, Ann Arbor, June 1980.
- [41] D. Desjardins, M. Puiggali, H. Rhanim, M.C. Petit, *Mat. Sci.*, 8 (1986) 233.
- [42] J. Truman, *Stainless Steel Industry*, 6 (1978) 21.
- [43] J. Truman, M. Coleman, K. Pirt, *Br. Corr. J.*, 12 (1977) 236.
- [44] J. Truman, U.K. Corrosion 87, Pill, *Inst. Corr. Sci. Tech.*, Brighton 1987.
- [45] G.K. Wolf, *Werkst. und Korr.*, 30 (1979) 853.
- [46] V. Ashworth, R.P.M. Procter, W.A. Grant, *Thin Sol. Films*, 73 (1980) 179.
- [47] V. Ashworth, W.A. Grant, R.P.M. Procter, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 2 (1978) 176.
- [48] C.R. Clayton, *Nucl. Inst. Meth.*, 182/183 (1981) 865.
- [49] H. Ferber, G.K. Wolf, *Mat. Sci. Eng.*, 90 (1987) 213.
- [50] E. MacCafferty, G.K. Hubler, P.M. Natishan, P.G. Moore, R.A. Kant, B.D. Sartwell, *Mat Sci. Eng.*, 86 (1987) 1.
- [51] G. Dearnaley, *Int. Symp. : Fundamental aspects of corrosion protection by surface modification*, Washington, D.C., USA, Oct. 9-14, 1983. Edited by E. Mc Cafferty, C.R. Clayton and J. Oudar. The Electrochemical Society, Corrosion Division, Proceedings volume, 84-3 (1984) 1.
- [52] K. Takahashi, Y. Okabe, M. Iwaki, *Nucl. Instr. Meth.*, 182/183 (1981) 1009.
- [53] P.L. Bonora, M. Bassoli, G. Cerisola, P.L. de Anna, S. Lo Russo, P. Mazzoldi, B. Tiveron, I. Scotoni, C. Tosello, *Nucl. Instr. Meth.* 182/183, (1981) 1001.
- [54] P.L. Bonora, M. Bassoli, G. Cerisola, P.L. de Anna, P. Mazzoldi, S. Lo Russo, I. Scotoni, C. Tosello, M. Maja, *Mater. Chem.*, 4 (1979) 17.
- [55] M. Iwaki, T. Fujihana, K. Okitaka, *Mat. Sci. Eng.*, 69 (1985) 211.
- [56] A. Singh, E.J. Knystautas, M. Elboujdaini, E. Ghali, *Nucl. Inst. Meth. Phys. Res.*, B35 (1988) 495.
- [57] P.D. Hicks, F.P.A. Robinson, *Corr. Sci.*, 10 (1984) 885.
- [58] A.M. et J. de Becdelièvre, A. Desestret, A. Kahoul, M. Romand, R. Sabot, H. Hocquaux, R. Lévèque, *Mat. et Tech.*, juil-Août (1989) 8.
- [59] M.R. Nair, S. Venkatraman, D.C. Kothari, K.B. Lal, R. Raman, *Nucl. Inst. Meth. Phys. Res.* B34, (1988) 53.

- [60] A.M de Becdelièvre, D. Fleche, J. de Becdelièvre, *Electrochem. Acta*, 8 (1988) 1067.
- [61] A.M de Becdelièvre, Y. Arnaud, N. Mesbahi, M. Brunel, J. de Becdelièvre, M. Romand, *J. de Chim. Phys.*, 2 (1989) 365.
- [62] H.L. Marcus, J.C. Williams, N.E. Paton, *Corrosion Fatigue : Chemistry, Mechanics and Microstructure*, NACE, 2 (1972) 346.
- [63] C. Belamri, Thèse Poitiers, 1986.
- [64] C. Laird, *Fatigue and Microstructure* ASM (1978) 149.
- [65] J.C. Grosskreutz, H. Mughrabi, *Constitutive equations in plasticity*, A.S. Argon ed. MIT Press, Cambridge (1975) 251.
- [66] T. Magnin, J. Driver, J. Lepinoux, L.P. Kubin, *Rev. Phys. Appl.*, 19 (1984) 467 et 483.
- [67] P. Villechaise, Thèse Poitiers, 1991.
- [68] A. Pineau, P. Petrequin "La fatigue des matériaux et des structures", Eds. C. Bathias, J.P Bailon, 107.
- [69] P. Rabbe, "La fatigue des matériaux et des structures", Eds. C. Bathias, J.P Bailon, 71.
- [70] J. Lepinoux, Thèse Poitiers, 1983.
- [71] H. Mughrabi, F. Ackermann, K. Herz, "Fatigue Mechanisms", ASTM STP, 675 (1979) 69.
- [72] O. Nilsson , *Scripta Met.*, 17 (1986), 593.
- [73] S. Degalaix, R.Taillard, J. Foct, "Fatigue 1984", Birmingham, 49.
- [74] G. Thomas, *Acta Met.*, 11 (1963) 1369.
- [75] B. Weiss, R. Stickler, *Met. Trans.*, 3 (1972) 851.
- [76] H. Mughrabi, R. Wang, K. Differt, U. Essmann in *Fatigue Mechanisms* ASTM STP, 811 (1983) 5.
- [77] B.T. Ma, C. Laird, *Acta Met.*, 37 (1989) 325.
- [78] C. Gorlier, Thèse ENSMSE, 1984.
- [79] J. Mendez, Thèse d'Etat, Poitiers, 1984.
- [80] K.J. Miller, *Fat. Fract. Eng. Mat. Struct.*, 10 (1987) 75.

- [81] M.W. Brown, in "The Behaviour of Short Fatigue Cracks", Eds K.J. Miller, E.R. los Rios, The Mech. Eng. Pub., London, (1986) 423.
- [82] K.J. Miller, *Fat. Fract. Eng. Mat. Struct.*, 10 (1987) 93.
- [83] C. Ramade, Thèse ENSM Saint-Etienne.
- [84] A. Bataille, Thèse Lille, 1993.
- [85] T. Magnin, L. Coudreuse, *Mat. Sci. Eng.*, 72 (1985) 125.
- [86] Y. Brechet, T. Magnin, D. Sornette, *Acta. Met.*, (1992) 26.
- [87] F.B. Pickering : "Physical Metallurgy and the design of steels". Appl. Sci. Pub. LTD, (1978), London.
- [88] J.L. Strudel, Ecole d'été "Dislocations et déformation plastique" (Yrivals 1979), Ed. de Physique, 247.
- [89] J.K.L. Lai, *Mat. Sci. Eng.*, 61 (1983) 101.
- [90] J.A. Shepic, F.R. Shwartzberg, in "Materials studies for magnetic fusion energy applications at low temperatures.", NBSIR, 78-884 (1978) 15.
- [91] J.N. Kass, W.L. Bell, M.T.M. Wang, J. Bobick, *Met. Trans.*, 10A (1979), 715.
- [92] J.O. Nilsson, *Fat. Eng. Mat. Struct.*, 7 (1984) 55.
- [93] J. B. Vogt, S. Degallaix, J. Foct, *Int. J. Fat.*, (1984) 211.
- [94] A. Pineau, *Mécanique, Matériaux, Electricité*, 323-324 (1976) 6.
- [95] R.M. Pelloux, R.E. Stoltz, in "3rd International Conference on the Strength of Metals and Alloys", Nancy, 3 (1976) 1023.
- [96] H. Mughrabi, 5th Int. Conf. on the Strength of Met. All., (1979) 1615.
- [97] R.S. Averback, M.A. Kirk, in "Surface Alloying by Ion, Electron and Laser Beams", L.E. Rehn, S.T. Picraux, H. Wiedersich, eds. ASM, Metals Park. OH., (1987) 91.
- [98] K.V. Jata, E.A. Starke Jr., *J. of Met.*, 35 (1983) 23 .
- [99] G. Welsch, J.J. Wang, H. Bakhru, A. Mashayekhi, W. Gibson, R.K. MacCrone, *Thin Solid Films*, 107 (1983) 305.
- [100] J. Mendez, P. Violan, M.F. Denanot, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res.*, B19/B20 (1987) 232.
- [101] J.G. Han, R.F. Hochman, *Mat Sci. Eng.*, 90 (1987) 317.

- [102] R. Grube, G. Rouze, "Microstructural Science 11", eds DeHoff, Brown and McCall, Elsevier, (1983), 51.
- [103] H. Herman, Nucl. Instr. Meth., 182/183 (1981) 887.
- [104] W.W. Hu, C.R. Clayton, H. Herman, Scripta Met., 12 (1978) 697.
- [105] J. Mendez, O. Violan, J.P. Villain, Scripta. Met., 16 (1982) 179.
- [106] M.H. Xu, S. Patu, Z.G. Wang, Phys. Stat. Sol. (a), 105 (1988) 419.
- [107] S. Saritas, R.P.M. Procter, W.A. Grant, Mat. Sci. Eng., A115 (1989) 307.
- [108] R.G. Vardiman, R.A. Kant, J. Appl. Phys., 53 (1) (1982) 690.
- [109] K. Hohmuth, E. Richter, B. Rauschenbach, Mat. Sci. Eng., 69 (1985) 191.
- [110] D.J. Morrison, J.W. Jones, G.S. Was, A. Mashayekhi, D.W. Hoffman, Thin Sol. Films, 130 (1989) 53.
- [111] D.J. Morrison, J.W. Jones, G.S. Was, Met. Trans , A19 (1988) 2775.
- [112] R.G. Vardiman, J.E Cox, Acta Met., 33 (1985) 2033.
- [113] A. Kujore, S.B. Chakraborty, E.A. Starke, K.O. Legg, Nucl. Inst. Meth., 182/183 (1981) 949.
- [114] E.H. Lee, L.K. Mansur, J. Mat. Res., 4 (1989) 1371.
- [115] E.P. Eernisse, S.T. Picraux, J. Appl. Phys., 8 (1977) 9.
- [116] D.J. Mc Adam, Jr. Proc. ASTM, 26 (1926) 255.
- [117] M.P. Mueler, Corrosion Nace, 38 (1982) 431.
- [118] D.J. Duquette, Corrosion Fatigue : Chemistry, Mechanics and Microstructure, NACE, 2 (1972) 12.
- [119] H.J. Gough, J. Inst. Met., 49 (1932) 17.
- [120] D.J. Duquette, H.H. Uhlig, ASM Trans. Q., 62 (1969) 839.
- [121] H.H. Uhlig, in "Fundamental Aspect of SCC", Houston, Tx NACE (1969) 86.
- [122] B. Yan, G.C. Farrington, C. Laird, Script. Met., 18 (1984) 1427.
- [123] M.O. Speidel, Progresse in Surface Science, 14 (1983) 1071.
- [124] F.P. Ford, Proc. Conf., ASTM STP, 821 (1981) 32.
- [125] M.O. Speidel, in "Fracture Mechanics", Plenum Press, Baden (Switz.) (1984) 85.



- [126] R.C. Newman, in "Embrittlement by localized Crack Environment", The Met. Soc., Philadelphia (USA), (1984) 291.
- [127] A. Turnbull, *Corr. Sci.*, 34 (6) (1993) 921.
- [128] W.W. Gerberich, P. Marsh, J. Hoehn, S. Venkataraman, H. Huang, in "Corrosion Deformation Interaction", Eds de Phys, T. Magnin, J.M. Gras, (1993) 325.
- [129] T.E. Fisher, in "Surface Effects in Crystal Plasticity", Eds. R.M. Latanision, J.T. Fourie, Noordhoff (Leyden) (1977) 127.
- [130] F.R.N. Nabarro, id. [69] 49.
- [131] N.H. Mc Millan, id. [69] 629.
- [132] E.D. Shchuckin, id. [69] 701.
- [133] T. Magnin, L. Coudreuse, J.M. Lardon, *Scrip. Met.*, 19 (1985) 1487.
- [134] T. Magnin, J.M. Lardon, *Mat. Sci. Eng.* 76 (1985) L7.
- [135] L. Coudreuse, thèse, ENSM Saint-Etienne (1986).
- [136] J.M. Lardon, thèse, ENSM Saint-Etienne (1986).
- [137] Y.F. Li, G.C. Farrington, C. Laird, *Acta Met. Mat.*, 41 (1993) 693, 709 et 723.
- [138] A. Kendal, K. Lomax, J. Truman, in HNS 88, (1989) 405.
- [139] Noranda Research and Product Report, (1972) 2.
- [140] I.L. Singer, J.S. Murday, *J. Vac. Sci. Tech.*, 17 (1980), 327.
- [141] I.L. Singer, *Appl. Surf. Sci.*, 18 (1984), 28.
- [142] C.A. dos Santos, M. Behar, J.P. De Souza, I.J.R. Baumvol, *Nucl. Instr. Meth.*, 209 (1983) 907.
- [143] U.K. Chaturvedi, S. Lo Russo, in "Surface Modification Material by Ion Beams", 1984.
- [144] C. Cordier, L. Bourdeau, C. Houpert, J. Foct, T. Magnin, soumise à *Mat. Sci. Lett.* (1993).
- [145] C. Cordier, L. Bourdeau, C. Houpert, J. Foct, T. Magnin, soumise à *Mat. Lett.* (1993).
- [146] W. Grimm, *Spect. Acta*, 23B, (1968), 443.
- [147] R. Berneron, *Spect. Acta*, 33B, (1978), 665.

- [148] Y. Arnaud, M. Brunel, A.M. de Becdelièvre, P. Thevenard, *J. Chim. Phys.*, 84 (1987) 341.
- [149] Y. Arnaud, M. Brunel, *Analusis*, 16 (1988) 389.
- [150] A. Guinier, "Théorie et Technique de la Radiocristallographie", 4th ed., Paris, Dunod.
- [151] A.L. Golovin, R.M. Imamov, *Phys. Stat. Sol.*, 77 (1983) 91.
- [152] M. Brunel, F. de Bergevin, *Acta Cryst.*, A42 (1986) 299.
- [153] S. Fayeulles, Thèse d'Etat, U. Claude Bernard, Lyon I, France.
- [154] L. Névot, P. Croce, *Rev. Phys. Appl.*, 15 (1980) 761.
- [155] D. Desjardins, Thèse d'Etat 12 (1981).
- [156] D.J. Land, D.G. Simons, J.G. Brennen, M.D. Brown, J.K. Hirvonen, *Int. Conf. on Ion Beam Modification of Materials*, Budapest, 1 (1978) 92.
- [157] L.-M. Rabbe, Thèse Ecole des Mines de Saint Etienne, 1993.
- [158] H. Kitagawa, S. Takahashi, C.M. Suh, S. Miyashita, *Fatigue Mechanisms*, ASTM STP 675 (1979) 420.
- [159] A. Bataille, T. Magnin, K.J. Miller, in *Short Fatigue Cracks*, Esis 13, Ed. K.J. Miller, Mech. Engng. Pub. (1992).
- [160] Y. Ochi, A. Ishii, S.K. Sasaki, *Fatigue Fract. Engng. Mat. Struct.*, 8 (1985) 327.
- [161] S. Melin, *Int. J. Fract.*, 23 (1983) 34.
- [162] M. Müller, *Met. Trans. A*, 13 (1982) 649.

# *ANNEXE*



## Annexe

### Les modèles de microdureté pour les matériaux revêtus

Tous les modèles proposés sont basés sur une loi des mélanges entre la dureté intrinsèque du film et celle du substrat.

La différence entre les modèles vient de la signification physique apportée aux coefficients de cette loi. Nous verrons que Bückle, le premier, a eu une approche empirique qui limite fortement l'application de son modèle. Les suivants tiennent compte des contributions soit de surface soit de volume du film et du substrat.

#### 1) - Le modèle de Bückle [1, 2]

Bückle propose un modèle empirique qui décrit la dureté  $H$  d'un matériau stratifié comme la somme pondérée des duretés des différentes couches  $H_i$  (figure A1-1 - a) :

$$H = \frac{\sum_{i=1}^{12} H_i p_i}{\sum_{i=1}^{12} p_i} = \frac{\sum_{i=1}^{12} H_i p_i}{100}$$

Le nombre de couches est fixé arbitrairement à douze, leur épaisseur égale à la profondeur  $\delta$  de l'empreinte et les coefficients de pondération,  $p_i$ , ont été établis empiriquement.

Dans le cas d'un matériau revêtu, on peut écrire :

$$H_c = H_s + a \cdot (H_f - H_s)$$

où  $a$  est le facteur d'influence de la couche mesurée ;

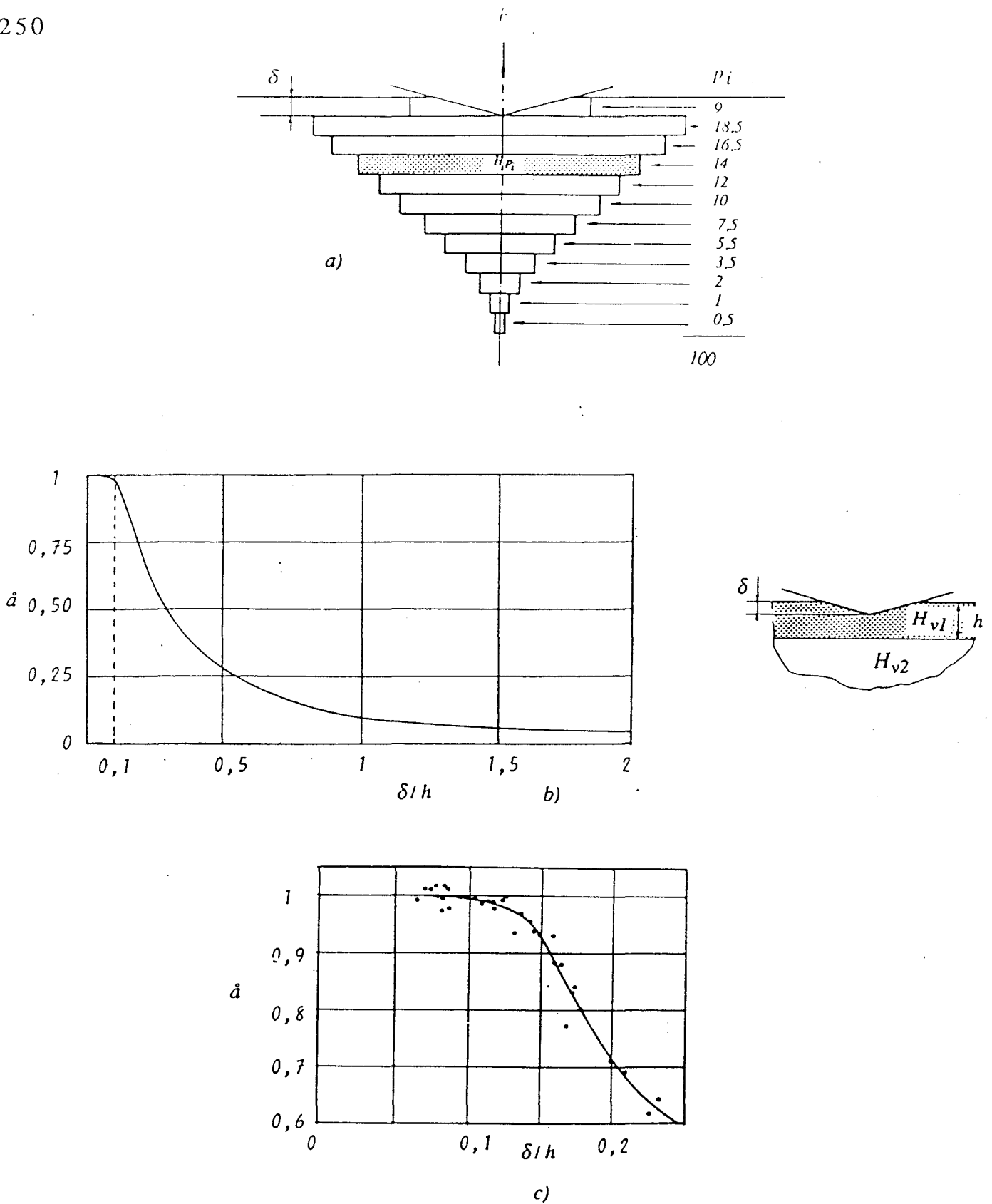


figure A1-1 : Indentation d'un matériau revêtu à l'aide d'un indenteur Vickers - Modèle de Bückle :  
 a) coefficients de pondération  
 b) facteur d'influence de la couche sur la dureté :  

$$H_c = H_s + a \cdot (H_f - H_s)$$
  
 c) confrontation avec des valeurs expérimentales Cu<sub>5</sub>Zn<sub>8</sub> sur CuZn.

$$a = \frac{\sum_{i=1}^n p_i}{100} \quad \text{où } n = \frac{h}{\delta} \text{ (entier inférieur à 12)}$$

La valeur de  $a$  varie (*figure A1-1 - b*) entre 1 (pas d'influence du substrat) et 0 (pas d'influence du film). Pour  $\delta/h = 0,1$ ,  $a = 0,985$ , ce qui signifie que la mesure est affectée de moins de 2 % par le substrat. Bückle justifie ainsi la règle du dixième.

Cette analyse est intéressante malgré l'absence du rapport de dureté film/substrat. Elle s'applique dans les cas pas trop éloignés des conditions pour lesquelles les coefficients de pondération ont été déterminés, c'est à dire pour les films durs avec un indenteur Vickers.

## 2) - Le modèle de Kao et Byrne [3]

Cette loi des mélanges est directement inspirée des travaux de Bückle. Les coefficients de pondération sont définis en prenant le rapport des aires projetées du film et du substrat sur la première couche du modèle de Bückle :

$$H_c = H \cdot p_1 + \sum_{i=2}^{12} H_0 \cdot p_i$$

$$\text{et } H = \frac{A_f}{A} \cdot H_f + \frac{A_s}{A} \cdot H_s$$

Pour  $\delta \ll h$  l'équation devient :

$$H_c \approx H_s + 2p_1 (H_f - H_s) \cdot \frac{\delta}{h}$$

avec  $p_1 = 9 \%$

Ce modèle limite fortement la contribution du film sur la dureté globale du matériau. De plus le calcul des coefficients de la loi des mélanges ne tient pas compte de la déformation du film. Il s'agit de la première justification de la représentation des essais de dureté en  $1/h$  (ou  $1/d$ ) qui sera reprise plus tard.

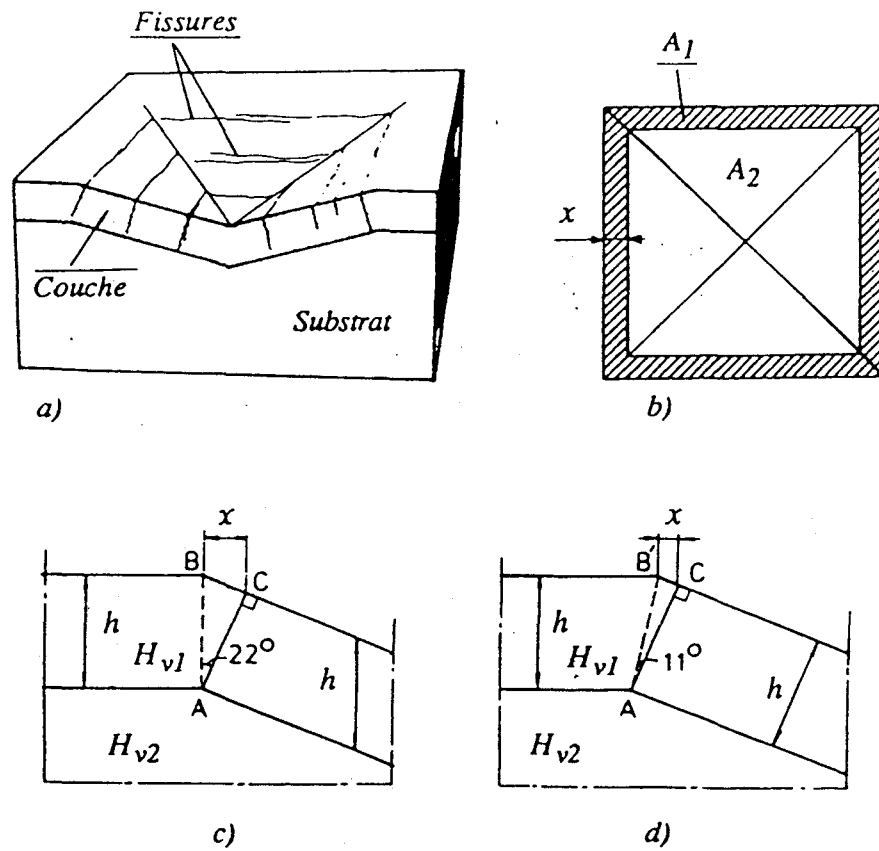


figure A1 - 2 : Indentation d'un matériau revêtu à l'aide d'un indenteur Vickers - Modèle de Jönsson et Hogmark :  
 a) modèle physique  
 b) définition des aires  
 c) modèles de calcul.



### 3) - Le modèle de Jönsson et Hogmark [4, 5]

Jönsson et Hogmark ont eu une approche similaire aux travaux de Kao. Il décrivent la dureté du composite comme la somme pondérée des duretés du substrat et du film, mais les coefficients dépendent de la contribution de chaque constituant dans l'aire projetée de l'empreinte obtenue en tenant compte de la déformation du film:

$$H_c = \frac{A_s}{A} \cdot H_s + \frac{A_f}{A} \cdot H_f$$

où  $A_s$  et  $A_f$  sont les aires sur lesquelles s'appliquent les pressions  $H_s$  et  $H_f$ , et  $A$  l'aire totale projetée de l'empreinte.

Ce modèle est basé sur l'hypothèse physique que l'épaisseur de la couche n'est pas modifiée sous l'action de l'indenteur (*figure A1-2*) et que la puissance dissipée par ce mode de déformation est localisée sur les bords de l'empreinte.

A partir de là, deux comportements sont simulés suivant que le film se comporte plastiquement (*hypothèse 1*) ou qu'il est sujet à la fissuration (*hypothèse 2*). L'expression obtenue pour la dureté du film est finalement :

$$H_f = H_s + \frac{H_c - H_s}{2C \cdot \frac{h}{\delta} - C^2 \cdot \left(\frac{h}{\delta}\right)^2}$$

avec	$C = \sin^2 22^\circ \cong 0,14$	pour l'hypothèse 1
	$C = 2 \sin^2 11^\circ \cong 0,07$	pour l'hypothèse 2

Les résultats expérimentaux proposés avec ce modèle montrent un relativement bon accord avec le modèle. Toutefois Bredell [6], en appliquant ce modèle pour mesurer la dureté de couches implantées sur des aciers doux, montre que la valeur  $H_f$  est très sensible aux erreurs faites sur  $h/\delta$ . Ce modèle semble n'être applicable qu'aux cas où  $h/\delta$  est suffisamment grand.

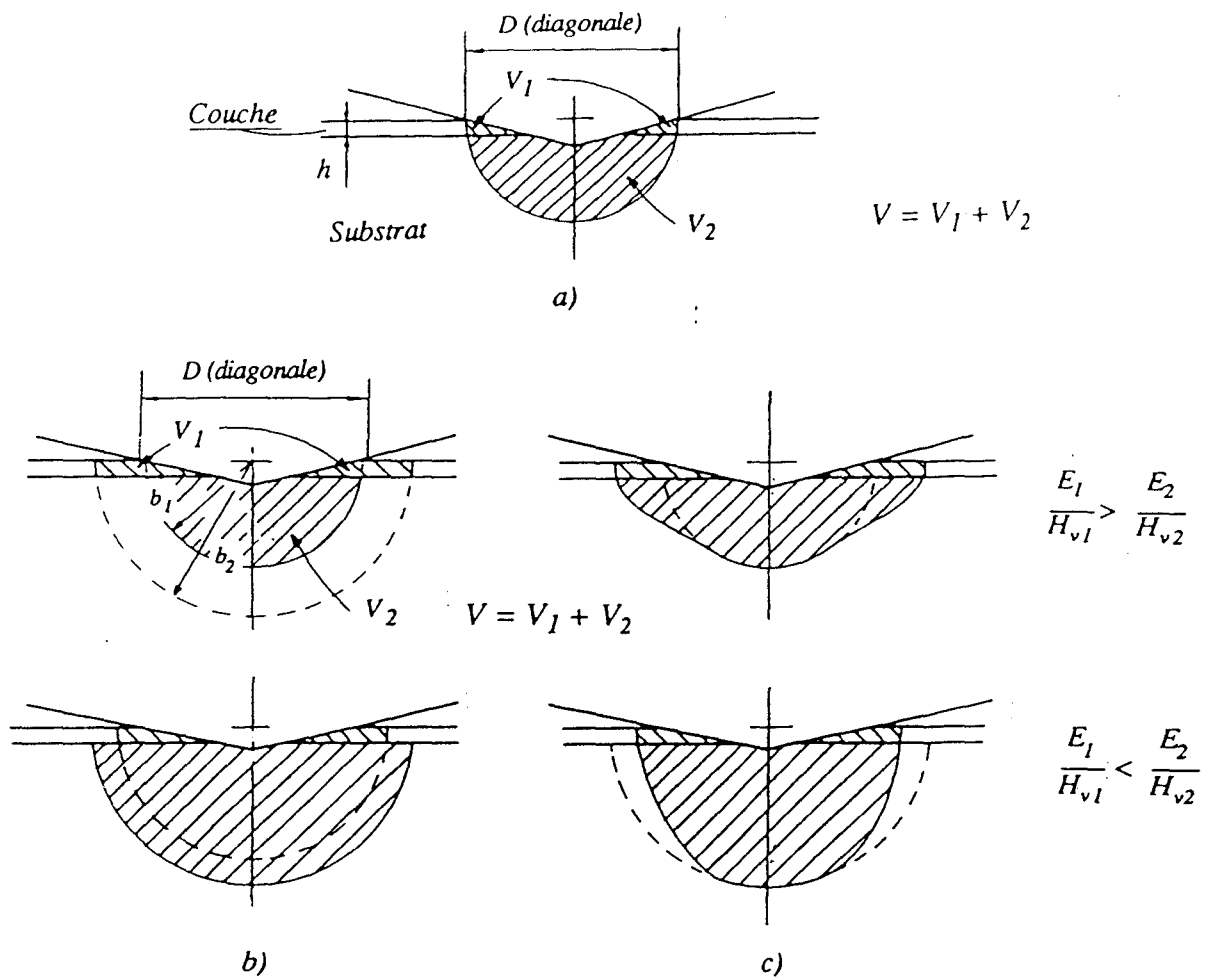


figure A1 - 3 : Indentation d'un matériau revêtu :  
 a) modèle de Sargent  
 b) modèle de Burnett et Rickerby  
 c) schématisation du mode de déformation réel.

### Le modèle de Burnett et Rickerby [7]

Basé aussi sur la loi des mélanges, ce modèle a été initialement proposé par Sargent [8]. Les coefficients sont calculés à partir de volumes des zones plastiques.

$$H_c = \frac{V_s}{V} \cdot H_s + \frac{V_f}{V} \cdot H_f$$

où  $V$  est le volume limité d'une part par l'hémisphère ayant pour diamètre la diagonale de l'empreinte et d'autre part par l'indenteur.  $V_s$  et  $V_f$  sont, dans le volume  $V$ , les parties occupées respectivement par le substrat et le film (*figure A1-3*). L'amélioration due à Burnett et Rickerby porte sur l'évaluation différente des volumes :

$$b_i = \frac{D}{2} \left( \frac{E_i}{H_i} \right)^{1/2} \cotg^{1/3} \xi$$

où  $D$  est la diagonale de l'empreinte,  $E_i$  le module d'élasticité,  $\xi$  l'angle entre arrêtes de l'indenteur ( $\xi = 74^\circ$  pour un indenteur Vickers).

De plus, pour tenir compte de l'interaction entre le film et le substrat (adhérence), Burnett et Rickerby introduisent un paramètre de correction empirique  $\chi$  (*paramètre d'interface*).

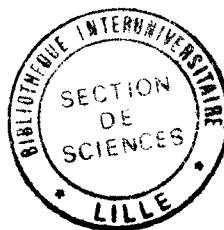
La loi des mélanges prend alors l'expression suivante :

$$\text{si } H_s < H_f \quad H_c = \frac{V_f}{V} \cdot H_f + \frac{V_s}{V} \chi^3 \cdot H_s$$

$$\text{si } H_f < H_s \quad H_c = \frac{V_f}{V} \chi^3 \cdot H_f + \frac{V_s}{V} \cdot H_s$$

Ce modèle est sans doute des trois celui qui se rapproche le plus du comportement expérimental. Il s'appuie sur un modèle d'expansion de la zone plastique qui semble bien adapté aux revêtements durs mais qui est limité aux indenteurs Vickers et Knoop. Il tient également compte de l'effet de taille d'empreinte. Par contre, il garde un caractère empirique du fait de l'utilisation du paramètre d'ajustement  $\chi$  dont la signification physique reste à préciser.

- [1] H. Bückle, dans "L'essai de microdureté et ses applications", Pub. Sci. et Tech. du Ministère de l'air, N.T. 90, Paris (1960).
- [2] H. Bückle, dans "The Science of Hardness testing and its research applications", ASM, Metals Park OH, (1973) 453.[
- [3] P.W. Kao, J.G. Byrne, Fat. Eng. Mat. Struc., 3 (1981) 271.
- [4] B. Jönsson, S. Hogmark, Thin Sol. Films, 114 (1984) 257.
- [5] O. Vingsbo, S. Hogmark, B. Jönsson, A. Ingemarsson, in "Microindentation Techniques in Materials Science and Engineering", ASTM STP 889, (1986) 257.
- [6] J. Bredell, J.B. Malherbe, Thin Sol. Films, 125 (1985) L25.
- [7] P.J. Burnett, D.S. Rickerby, Thin Sol. Films, 148 (1987) 41-50 et 51-65.
- [8] P.M. Sargent, in "Microindentation Techniques in Materials Science and Engineering", ASTM STP 889, (1986) 160.





# INFLUENCE DE L'IMPLANTATION IONIQUE D'AZOTE SUR LES PROPRIETES MICROSTRUCTURALES ET LES MECANISMES DE FATIGUE ET FATIGUE-CORROSION DU 316L.

L. BOURDEAU

L'implantation ionique d'azote en tant que traitement de surface permet de modifier la plasticité de surface, les propriétés électrochimiques et donc le comportement en fatigue et fatigue-corrosion du 316L.

Il est donc nécessaire d'essayer de bien contrôler les paramètres d'implantation et leur conséquences au niveau de la microstructure (GXR, SDL, Mössbauer), des propriétés mécaniques de surface (microdureté) et du comportement électrochimique (potentiel libre, courbes intensité-potentiel).

L'étude comparée de l'endommagement de surface entre le 316L non traité et implanté permet de dégager les facteurs prépondérants qui gouvernent la tenue du matériau en fatigue et en fatigue-corrosion : densité critique, comportement statistique.

Cette recherche s'appuie pour la fatigue "à l'air", sur des mesures de densités de microfissures à l'aide de répliques et, en fatigue-corrosion, sur l'étude conjointe de la corrélation entre les densités de microfissures et l'évolution du potentiel électrochimique du matériau au cours de l'essai.

Cette dernière technique permet notamment de suivre en temps réel les différents événements de l'endommagement en fatigue-corrosion : germination, passage de joints de grain, propagation en volume ...

Cette thèse propose donc, de prendre en compte le rôle déterminant des microfissures par leur comportement collectif (population, densité), vis à vis des barrières microstructurales (joints de grain) dans l'endommagement de surface du 316L en fatigue-corrosion.

## MOTS CLES :

FATIGUE  
CORROSION  
MICROSTRUCTURE  
ENDOMMAGEMENT

IMPLANTATION IONIQUE  
AZOTE  
316L  
ACIER INOXYDABLE