

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①⑪ N° de publication :

2 911 347

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②① N° d'enregistrement national :

08 50226

⑤① Int Cl⁸ : C 23 C 8/36 (2006.01), C 23 C 8/02, 14/06, 14/35

①②

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 15.01.08.

③⑦ Priorité : 17.01.07 JP 2007008113.

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 18.07.08 Bulletin 08/29.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Ce dernier n'a pas été
établi à la date de publication de la demande.*

⑥⑦ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : JATCO LTD — JP.

⑦② Inventeur(s) : YAKABE FUMIYA, JIMBO YOSHIO,
UENO KANJI et KUWAHARA HIDEYUKI.

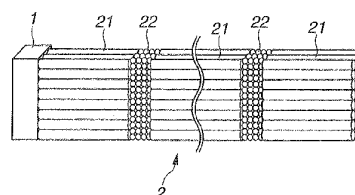
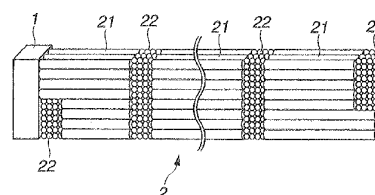
⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : CABINET WEINSTEIN.

⑤④ PROCÉDE DE TRAITEMENT DE SURFACE D'ALUMINIUM ET MATERIAU COMPOSITE D'ALUMINIUM.

⑤⑦ Il est proposé un procédé de traitement de surface
d'aluminium, comprenant: la préparation d'un matériau
d'aluminium (1) contenant du silicium et du magnésium; et
la nitruration ionique du matériau d'aluminium pour former
une région en nitrure d'aluminium (2) sur une surface du
matériau d'aluminium.

L'invention trouve application dans le domaine des trai-
tements de surface d'aluminium.



FR 2 911 347 - A1



La présente invention concerne un procédé de traitement de surface d'aluminium et un matériau composite d'aluminium ayant une région de surface en nitrure d'aluminium formée par le procédé de traitement
5 de surface d'aluminium.

Le nitrure d'aluminium (AlN) est connu pour sa bonne conduction thermique et ses bonnes capacités d'isolation électrique, et pour sa durabilité élevée, comme la résistance à la chaleur, à la corrosion, à
10 l'usure, aux impacts, aux craquelures, etc. et sa bonne capacité de libération de contrainte de compression. Divers procédés de traitement ont été par conséquent proposés pour produire des matériaux composites d'aluminium ayant des régions (couches) de surface en
15 nitrure d'aluminium en vue d'améliorer des propriétés de surface de matériau.

La demande de brevet japonais soumise à l'inspection publique n° 60-211 061 (abrégée « JP 60-211 061 A ») décrit un procédé de production de composite
20 d'aluminium qui comprend les étapes d'activation d'une surface d'un matériau d'aluminium et de nitruration ionique de la surface activée du matériau d'aluminium par une décharge luminescente de manière à former une couche de revêtement de nitrure d'aluminium sur le matériau
25 d'aluminium. Dans le document JP 60-211 061 A, toutefois, la couche de nitrure d'aluminium a une épaisseur de l'ordre de plusieurs micromètres, au plus, de dix micromètres et ne peut pas être régulée jusqu'à une épaisseur suffisante. Il faut beaucoup de temps, par
30 exemple plus de 24 heures, pour former la couche de nitrure d'aluminium même avec cette petite épaisseur pendant la nitruration ionique. La couche de nitrure d'aluminium manque également d'homogénéité. Le matériau composite d'aluminium résultant échoue donc à atteindre
35 une durabilité suffisante et augmente le coût de traitement. En outre, la couche de nitrure d'aluminium ne présente pas une bonne adhérence au matériau d'aluminium

de sorte qu'il est probable que la couche de nitrure d'aluminium finira par se séparer du matériau d'aluminium.

La demande de brevet japonais soumise à
5 l'inspection publique n° 5-179 420 (abrégée « JP 5-179 420 A) décrit un procédé de production de composite d'aluminium qui comprend les étapes de formation d'une couche intermédiaire de composé métallique d'Al-Ag sur un matériau d'aluminium et la formation d'une couche de
10 nitrure d'aluminium sur la couche de composé métallique intermédiaire. Dans le document JP 5-179 420 A, la couche de nitrure d'aluminium augmente en termes d'épaisseur, d'homogénéité, de durabilité et d'adhérence sur le matériau d'aluminium. Il est toutefois vraisemblable que
15 la couche de nitrure d'aluminium finira par se craqueler lorsque l'épaisseur de la couche de nitrure d'aluminium dépasse 10 µm. De plus, l'utilisation d'Ag dans la couche de composé métallique intermédiaire et la préparation de la couche de composé métallique intermédiaire sous la
20 forme d'un film mince sont essentielles au procédé de production de composite d'aluminium. Le matériau composite d'aluminium résultant augmente par conséquent les coûts de matériau et de traitement. En outre, la flexibilité de la résistance mécanique du matériau composite d'aluminium devient médiocre puisque la
25 résistance de l'adhérence entre le matériau d'aluminium et la couche de nitrure d'aluminium dépend de la couche de composé métallique intermédiaire.

La demande de brevet internationale
30 n° WO 2004/065 653 décrit un procédé de production de composite d'aluminium qui comprend les étapes de préparation d'un matériau d'aluminium contenant du CuAl_2 et de nitruration ionique du matériau d'aluminium de manière à former une couche de nitrure d'aluminium sur le
35 matériau d'aluminium. Dans le document WO 2004/065 653, la couche de nitrure d'aluminium peut être formée en ayant une épaisseur relativement grande et un certain

degré d'homogénéité, de durabilité et d'adhérence sur le matériau d'aluminium.

Il apparaît nécessaire d'augmenter davantage la durabilité de la couche de nitrure d'aluminium de manière
5 à garantir une dureté plus élevée en vue d'une résistance supérieure à l'usure et une ténacité plus élevée en vue d'une résistance supérieure aux impacts. Toutefois, la dureté et la ténacité font l'objet d'un compromis l'une envers l'autre. Il est difficile de conférer une dureté
10 et une ténacité élevées, c'est-à-dire une résistance aux impacts et à l'usure élevée à la couche de nitrure d'aluminium pour améliorer davantage les propriétés de surface de matériau.

Un objet de la présente invention consiste par
15 conséquent à proposer un matériau composite d'aluminium ayant une région de surface en nitrure d'aluminium ayant une résistance aux impacts et à l'usure élevée et un procédé de traitement de surface d'aluminium pour la production du matériau composite d'aluminium.

20 Suite à des recherches approfondies, les présents inventeurs ont trouvé que l'ajout d'une certaine quantité de silicium (Si) et de magnésium (Mg) à un matériau d'aluminium est efficace par nitruration du matériau d'aluminium pour former une région de surface en nitrure
25 d'aluminium (AlN) ayant une épaisseur suffisante sur une courte période. La région en nitrure d'aluminium ainsi formée a une structure composite constituée d'unités structurelles granulaires et colonnaires reliées (polymérisées) ensemble afin d'obtenir à la fois une
30 dureté et une ténacité en vue d'une résistance aux impacts et à l'usure supérieure et de présenter une bonne adhérence sur le matériau d'aluminium. La présente invention est basée sur les découvertes ci-dessus.

Selon un premier aspect de la présente invention,
35 il est proposé un procédé de traitement de surface d'aluminium comprenant : la préparation d'un matériau d'aluminium contenant du silicium et du magnésium ; et la

nituration ionique du matériau d'aluminium pour former une région en nitrure d'aluminium sur une surface du matériau d'aluminium.

Selon un deuxième aspect de la présente invention,
5 il est proposé un matériau composite d'aluminium comprenant une région de surface formée de nitrure d'aluminium, dans lequel la région de surface en nitrure d'aluminium a une structure composite constituée d'unités structurelles granulaires et colonnaires reliées
10 ensemble.

Selon un troisième aspect de la présente invention, il est proposé un matériau composite d'aluminium comprenant une région de surface constituée de nitrure d'aluminium, dans lequel du silicone et du magnésium sont
15 finement dispersés dans la région de surface en nitrure d'aluminium.

L'invention sera mieux comprise, et d'autres buts, caractéristiques, détails et avantages de celle-ci apparaîtront plus clairement au cours de la description
20 explicative qui va suivre faite en référence aux dessins schématiques annexés donnés uniquement à titre d'exemple illustrant un mode de réalisation de l'invention et dans lesquels :

- Les figures 1A et 1B sont des vues schématiques montrant des exemples structurels d'un matériau composite d'aluminium selon un premier mode de réalisation de la
25 présente invention,

- La figure 2 est une micrographie électronique montrant la coupe transversale du matériau composite d'aluminium selon le premier mode de réalisation de la
30 présente invention,

- La figure 3 est une micrographie électronique montrant la coupe transversale d'une région de surface en nitrure d'aluminium du matériau composite d'aluminium selon le premier mode de réalisation de la présente
35 invention,

- Les figures 4A à 4E sont des micrographies électroniques montrant les distributions d'aluminium, d'azote, d'oxygène, de magnésium et de silicium dans le matériau composite d'aluminium selon le premier mode de réalisation de la présente invention,

5 - Les figures 5A à 5E sont des micrographies électroniques montrant les distributions d'aluminium, d'azote, d'oxygène, de magnésium et de silicium dans la région de surface en nitrure d'aluminium du matériau composite d'aluminium selon le premier mode de réalisation de la présente invention,

- La figure 6 est une micrographie électronique d'un matériau composite d'aluminium selon un deuxième mode de réalisation de la présente invention,

15 - La figure 7 est une micrographie électronique d'un matériau composite d'aluminium selon un troisième mode de réalisation de la présente invention,

- La figure 8 est un schéma montrant l'équilibre au sein de l'alliage binaire d'Al-Mg, et

20 - La figure 9 est un diagramme montrant l'équilibre au sein de l'alliage binaire d'Al-Si.

La présente invention va être décrite en détail ci-dessous en faisant référence aux dessins.

25 Premier mode de réalisation

Un matériau composite d'aluminium selon un premier mode de réalisation de la présente invention est produit par préparation d'un matériau d'aluminium 1 (en tant que matériau de base) ayant une certaine quantité de silicium (Si) et de magnésium (Mg), puis par nitruration ionique du matériau d'aluminium 1 pour former une couche de revêtement 2 constituée de nitrure d'aluminium (AlN) sur une surface du matériau d'aluminium 1 comme montré sur la figure 2.

35 Comme montré sur les figures 1A et 1B, la couche d'AlN 2 (en tant que région de surface en nitrure d'aluminium) a une structure composite constituée

d'unités structurelles colonnaires 21 et d'unités structurelles granulaires 22 alternées reliées (polymérisées) ensemble.

En fonction des conditions de production du
5 matériau composite d'aluminium, etc., la surface interne de la couche d'AlN 2 (en contact avec le matériau d'aluminium 1) et la surface externe de la couche d'AlN 2 (située à l'opposée de la surface interne de la couche d'AlN 2) sont formées l'une ou l'autre ou toutes les deux
10 des unités structurelles granulaires et colonnaires 21 et 22. Par exemple, les unités structurelles granulaires et colonnaires 21 et 22 peuvent coexister au niveau des surfaces interne et externe de la couche d'AlN 2 comme montré sur la figure 1A. Les unités structurelles
15 colonnaires 21 peuvent exister seules au niveau des surfaces interne et externe de la couche d'AlN 2 comme montré sur la figure 1B. Bien que non montrées sur les dessins, les unités structurelles granulaires 22 peuvent exister seules dans les surfaces interne et externe de la
20 couche d'AlN 2.

Il n'existe aucune restriction particulière concernant le matériau d'aluminium 1 tant que le matériau d'aluminium 1 contient une certaine quantité de Si et de Mg. Le matériau d'aluminium 1 peut être sous une forme
25 quelconque, telle que sous une forme en vrac ou sous la forme d'une poudre (ayant un diamètre moyen de particule/fragment compris entre environ 1 mm et 1 μ m), en fonction de la forme de produit souhaitée du matériau composite d'aluminium.

30 Le matériau d'aluminium 1 peut être préparé par exemple en dissolvant une certaine quantité de Si et de Mg, etc. dans de l'Al pour donner un alliage d'Al contenant du Si et du Mg (tel qu'un alliage d'Al-Si-Mg), en forgeant et/ou laminant l'alliage d'Al, puis en
35 formant une solution solide super saturée de l'alliage d'Al à température ambiante. La solution solide de l'alliage d'Al peut être formée en chauffant l'alliage

d'Al jusqu'à une température supérieure ou égale aux points de fusion des éléments de l'alliage tels que le Si et le Mg, sauf pour l'Al (indiqués simplement ci-après en tant que « éléments d'alliage dissous ») de manière à

5 entraîner une super saturation suffisante des éléments d'alliage dissous et en refroidissant l'alliage d'Al à une vitesse telle qu'aucune cristallisation des éléments d'alliage dissous n'est entraînée.

En variante, un matériau d'aluminium contenant du

10 Si et du Mg disponible dans le commerce peut être utilisé en tant que matériau d'aluminium 1. Des exemples spécifiques d'un tel matériau d'aluminium disponible dans le commerce sont : l'« alliage d'Al JIS 6061 contenant 0,4 à 0,8 % en masse de Si et 0,8 à 1,2 % en masse de

15 Mg », l'« alliage d'Al JIS ADC12 contenant 9,6 à 12,0 % en masse de Si et moins de 0,3 % en masse de Mg » et l'« alliage d'Al JIS AC4B contenant 7,0 à 10,0 % en masse de Si et moins de 0,5 % en masse de Mg », comme indiqué dans le TABLEAU 1.

TABLEAU 1

	Composition chimique (% en masse)							
	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti
ADC12Z	9,6 à 12,0	< 1,3	1,5 à 3,5	< 0,5	< 0,3	-	< 3,0	-
AC4B	7,0 à 10,0	< 1,0	2,0 à 4,0	< 0,50	< 0,5	< 0,20	< 1,0	< 0,20
AC8C	8,5 à 10,5	< 1,0	2,0 à 4,0	< 0,50	0,50 à 1,5	< 0,10	< 0,50	< 0,20
AC2A	4,0 à 6,0	< 0,8	3,0 à 4,5	< 0,55	< 0,25	< 0,15	< 0,55	< 0,20
6061	0,40 à 0,8	< 0,7	0,15 à 0,4	< 0,15	0,8 à 1,2	0,04 à 0,35	< 0,25	< 0,15

Afin de garantir la structure composite appropriée de la couche d'AlN 2 par l'intermédiaire d'une nitruration ionique du matériau d'aluminium 1, il est préférable que le matériau d'aluminium 1 contienne de
 5 0,006 à 13,5 % en masse de Si et de 0,006 à 6,2 % en masse de Mg.

Il est en outre préférable que le matériau d'aluminium 1 ait une teneur en silicium par rapport au magnésium de $\text{Si/Mg} = (\text{A})/(\text{D})$ à $(\text{G})/(\text{F}) = 5 \times 10^{-4}$ à
 10 $2,3 \times 10^3$, de manière plus préférée $(\text{E})/(\text{H})$ à $(\text{C})/(\text{D}) = 1 \times 10^{-3}$ à 1×10^{-1} , où (A) à (D) sont les limites de solubilité de Si et de Mg telles qu'indiquées dans le TABLEAU 2 ; et (E) à (H) sont les concentrations en Si et Mg de l'alliage d'Al telles qu'indiquées dans le
 15 TABLEAU 3. Ici, les limites de solubilité de Si et Mg (A) à (D) sont lues à partir des schémas montrant l'équilibre au sein de l'alliage d'Al-Si et d'Al-Mg des figures 8 et 9. Les concentrations en Si et Mg (E) à (H) de l'alliage d'Al sont lues à partir du manuel JIS « Non-ferrous
 20 metals & Metallurgy », pages 966 à 975.

TABLEAU 2

Elément	Limite de solubilité minimale	Limite de solubilité maximale
Si	(A) 0,01 % en masse (300 °C)	(C) 2 % en masse (577 °C)
Mg	(B) 1,5 % en masse (100 °C)	(D) 17 % en masse (450 °C)

TABLEAU 3

Elément	Concentration minimale (Alliage international n°)	Concentration maximale (alliage international n°)
Si	(E) 0,006 (1199)	(G) 13,5 (4032)
Mg	(F) 0,006 (1199)	(H) 6,2 (5023)

25

Lorsque la concentration en Mg du matériau d'aluminium 1 est dans la gamme spécifiée ci-dessus, le Mg peut être dissous dans l'Al et remplacer celui-ci. En pratique, toutefois, il est possible qu'un précipité de

Mg₂Si apparaisse en fonction de la concentration en Si du matériau d'aluminium 1.

Pendant la nitruration ionique, Si et Mg, qui sont à l'origine sous une forme de solution solide ou sous la
5 forme d'un précipité, diffusent de l'intérieur du matériau d'aluminium 1 vers l'extérieur et s'arrêtent au niveau de l'interface entre le matériau d'aluminium 1 et la couche d'AlN 2 ou bien continuent de diffuser pour amorcer la croissance de l'unité structurelle colonnaire
10 21. Après une durée de diffusion spécifique, une partie du Si et du Mg s'arrête et s'agglomère pour amorcer la croissance de l'unité structurelle granulaire 22. En répétant ce mécanisme de croissance du nitrure, les unités structurelles colonnaires 21 et les unités
15 structurelles granulaires 22 sont reliées (polymérisées) de manière alternée ensemble dans la couche d'AlN 2. Il est par conséquent préférable que le Si et le Mg soient dispersés avec un certain degré d'uniformité dans le matériau d'aluminium 1.

20 Dans le premier mode de réalisation, l'alliage d'Al JIS 6061 est utilisé à titre d'exemple en tant que matériau d'aluminium 1.

Il est préférable, avant la nitruration ionique, de traiter la surface du matériau d'aluminium 1 et
25 d'éliminer ainsi l'alumine (Al₂O₃) de la surface du matériau d'aluminium 1. Le traitement d'élimination d'Al₂O₃ peut être effectué au moyen d'une technique connue quelconque telle qu'une réduction à l'aide d'un ion chlore ou par pulvérisation cathodique, par exemple
30 pulvérisation cathodique d'un ion argon.

Compte tenu de la corrélation entre le traitement d'élimination d'Al₂O₃ et la nitruration ionique ultérieure, le traitement d'élimination d'Al₂O₃ est de préférence effectué par pulvérisation cathodique. En
35 général, ce traitement de pulvérisation cathodique préalable comprend les étapes de placement du matériau d'aluminium 1 dans une chambre de pulvérisation

cathodique, mise sous vide de la chambre et application d'une tension de courant continu au matériau d'aluminium 1, le matériau d'aluminium 1 étant établi en tant que cathode, pendant un temps donné dans une atmosphère
5 constituée de gaz de nitruration chimiquement activé (indiqué ci-après en tant que « gaz de pulvérisation cathodique »).

La tension de pulvérisation cathodique se trouve généralement dans la gamme de - 100 à - 1 000 V, de
10 préférence - 150 à - 500 V.

La densité de courant de pulvérisation cathodique se trouve généralement dans la gamme de 0,018 à 52,9 $\mu\text{A}/\text{mm}^2$, de préférence 0,5 à 20 $\mu\text{A}/\text{mm}^2$. La densité de courant de pulvérisation cathodique minimale est ici
15 déterminée comme étant de 0,018 $\mu\text{A}/\text{mm}^2$ en supposant que le film d'oxydation naturel (Al_2O_3) ayant une densité de 3,95 g/cm^3 et une épaisseur de 10 nm peut être éliminé par une pulvérisation cathodique préalable en 1 heure. La densité de courant de pulvérisation cathodique maximale
20 est déterminée comme étant de 52,9 $\mu\text{A}/\text{mm}^2$ en supposant que le film d'oxydation naturel (Al_2O_3) ayant une densité de 3,95 g/cm^3 et une épaisseur de 500 nm peut être éliminé par une pulvérisation cathodique préalable en 1 minute.

Le temps de pulvérisation cathodique est
25 généralement compris dans la gamme de 10 minutes ou plus, de préférence de 10 à 60 minutes, de manière plus préférée de 10 à 30 minutes.

Le gaz de pulvérisation cathodique est de préférence de l'azote gazeux (N_2 gazeux) ou un mélange de
30 N_2 gazeux et d'un gaz inerte (par exemple de l'Ar gazeux) et a une pression partielle d'azote de 0,01 à 20 Torr, de préférence 0,1 à 20 Torr, de manière plus préférée 0,1 à 5 Torr. En général, une pression partielle de gaz élevée ne permet pas l'application d'une tension élevée. Il est
35 donc souhaitable de commander la pression partielle de gaz de l'atmosphère de pulvérisation cathodique en

fonction de la tension de pulvérisation cathodique appliquée.

Par exemple, le traitement de pulvérisation cathodique peut être effectué dans les conditions
5 suivantes :

[Conditions de pulvérisation cathodique préalable]

Tension de courant continu : -150 à -500 V

Densité de courant 0,5 à 20 $\mu\text{A}.\text{mm}^{-2}$

10 Temps de pulvérisation cathodique : 10 à 60 minutes

Pression partielle de N_2 : 0,1 à 5,0 Torr

Le traitement de pulvérisation cathodique peut
15 également permettre un vieillissement (durcissement par vieillissement) du matériau d'aluminium 1, par exemple en appliquant du CuAl_2 au matériau d'aluminium 1, en fonction des conditions de pulvérisation cathodique telles que la température et/ou la durée de pulvérisation cathodique.

20 La nitruration ionique est de préférence effectuée à 300 à 600 °C pendant 1 heure ou plus.

Il est particulièrement souhaitable d'effectuer la nitruration ionique au moyen de l'une ou l'autre des première et seconde techniques de nitruration ionique
25 suivantes. La première technique de nitruration ionique comprend l'application d'une tension de courant continu au matériau d'aluminium 1 dans une atmosphère constituée de gaz de nitruration activé (indiqué ci-après « gaz de nitruration ionique »). La seconde technique de
30 nitruration ionique comprend l'application d'une tension de courant continu pulsée au matériau d'aluminium 1 pendant un temps donné dans une atmosphère constituée de gaz de nitruration activé (indiqué ci-après également « gaz de nitruration ionique ») et l'interruption de
35 l'application de la tension de courant continu pulsée sur le matériau d'aluminium 1 pendant un temps donné.

Dans le premier mode de réalisation, la nitruration ionique est effectuée au moyen de la première technique de nitruration ionique et, de manière plus spécifique, en soumettant le matériau d'aluminium 1 à une décharge
5 luminescente ionique directe continue avec une tension de courant continu de - 100 à - 350 V et une densité de courant de 0,5 à 20 $\mu\text{A}.\text{mm}^{-2}$ pendant un temps donné dans l'atmosphère de gaz de nitruration ionique.

Le temps de nitruration ionique peut être ajusté de
10 manière appropriée en fonction de l'épaisseur souhaitée de la couche d'AlN 2 et est généralement de 0,5 heure ou plus, par exemple de 0,5 à 100 heures, de préférence de 1 à 25 heures, de manière plus préférée de 4 à 9 heures, afin que la couche d'AlN 2 soit formée avec une épaisseur
15 suffisante.

Le gaz de nitruration ionique est de préférence soit un gaz constitué d'éléments azote (N) et hydrogène (H), tels que le gaz ammoniac (NH_3), et/ou un mélange d'azote gazeux (N_2 gazeux) et d'hydrogène gazeux (H_2
20 gazeux). Un gaz inerte (tel que l'Ar gazeux) peut être facultativement ajouté au gaz de nitruration. De préférence, le gaz de nitruration a une pression partielle d'azote de 0,1 à 2,0 Torr et une pression partielle d'hydrogène de 0,3 à 6,0 Torr. Dans le premier
25 mode de réalisation, un mélange de N_2 gazeux, de H_2 gazeux et de NH_3 gazeux est utilisé en tant que gaz de nitruration ayant une pression partielle de N_2 de 0,1 à 2,0 Torr, une pression partielle de H_2 de 0,3 à 6,0 Torr et une pression partielle de NH_3 de 0,02 à 20 Torr. Il est
30 en outre préférable que le rapport de pression partielle d'azote sur hydrogène ou le rapport molaire d'azote sur hydrogène du gaz de nitruration ionique soit égal à 1 : 3. Comme décrit ci-dessus, une pression partielle de gaz élevée ne permet pas l'application d'une tension
35 élevée alors qu'une pression partielle de gaz faible permet l'application d'une tension élevée pour une génération de plasma. Il est par conséquent souhaitable

de commander la pression partielle de gaz de l'atmosphère de nitruration ionique en fonction de la tension de nitruration ionique appliquée.

A savoir, la nitruration ionique peut être
5 effectuée dans les conditions suivantes :

[Conditions de nitruration ionique]

Température : 300 à 600 °C

Durée : 4 à 9 heures

10 Tension de courant continu : - 100 à - 350 V

Densité de courant : 0,5 à 20 $\mu\text{A}.\text{mm}^{-2}$

Pression partielle de N_2 : 0,1 à 2,0 Torr

Pression partielle de H_2 : 0,3 à 6,0 Torr

Pression partielle de NH_3 : 0,02 à 20 Torr

15

Au moyen de la technique de nitruration ionique ci-dessus, la couche d'AlN 2 croît à une vitesse de 0,05 $\mu\text{m}.\text{h}^{-1}$, de préférence de 0,5 à 100 $\mu\text{m}.\text{h}^{-1}$. En particulier, la vitesse de croissance de la couche d'AlN 2 est de 10 à
20 13 $\mu\text{m}.\text{h}^{-1}$ au stade initial de la nitruration ionique (jusqu'à 4 heures après le début de la nitruration ionique) et de 10 à 30 $\mu\text{m}.\text{h}^{-1}$ au stade suivant de la nitruration ionique (4 à 6 heures après le début de la nitruration ionique).

25 L'épaisseur de la couche d'AlN 2 peut être réglée en variant les conditions de production du matériau composite d'alumine, en particulier les conditions de nitruration ionique telles que le temps de nitruration, et est généralement de l'ordre de micromètres, par
30 exemple 0,01 μm ou plus, de préférence de 0,5 μm ou plus, de manière plus préférée de 2 à 2 000 μm ou plus, de manière encore plus préférée de 4 à 200 μm . En outre, le rapport de l'épaisseur des unités structurales colonnaires 21 sur l'épaisseur des unités structurales
35 granulaires 22 dans la couche d'AlN 2 est de préférence dans la gamme de 0,1 à 0,3.

La couche d'AlN 2 ainsi formée atteint une structure composite multicouche telle que les unités structurelles colonnaires 21 et les unités structurelles granulaires 22 sont reliées (polymérisées) ensemble de manière alternée comme expliqué ci-dessus.

Les unités structurelles colonnaires 21 sont compactées étroitement, avec une concentration élevée en azote (N) dispersé à travers celles-ci, et présentent une dureté et une résistance à la déformation élevées de manière à fournir une protection à l'encontre d'une force externe. D'autre part, les unités structurelles granulaires 22 sont plus molles que les unités structurelles colonnaires 21 et présentent une ténacité élevée de manière à absorber des impacts provenant de n'importe quelle direction. Avec la nouvelle structure composite multicouche de ces unités structurelles granulaires et colonnaires alternées 21 et 22, la couche d'AlN 2 garantit à la fois une résistance élevée à l'usure et une résistance élevée aux impacts.

Lorsque les unités structurelles granulaires 22 permettent une forte adhérence entre deux unités structurelles colonnaires 21 adjacentes quelconques, la couche d'AlN 2 accroît sensiblement sa durabilité même lorsqu'elle est formée avec une grande épaisseur.

La partie interne de la couche d'AlN 2 (c'est-à-dire certaines des unités structurelles granulaires et colonnaires 21 et 22 situées du côté du matériau d'aluminium 1) peut être protégée d'une usure et d'une cassure de manière à empêcher le développement d'une craquelure dans la couche d'AlN 2 même dans le cas où la partie externe de la couche d'AlN 2 finit par se déchirer ou se casser du fait d'une force extérieure, etc. La couche d'AlN 2 conserve ainsi les mêmes propriétés d'absorption des impacts et de résistance à la déformation et obtient des améliorations en ce qui concerne la résistance aux craquelures et la capacité de libération de contrainte de compression.

De cette manière, la couche d'AlN 2 est capable d'atteindre une durabilité élevée et de fournir une protection élevée au matériau d'aluminium 1 pendant une longue période d'utilisation.

5 La répartition des éléments aluminium (Al), azote (N), oxygène (O), magnésium (Mg) et silicium (Si) dans le matériau composite d'aluminium est observée à partir des images micrographiques électroniques des figures 4A à 4E et 5A à 5E. Les concentrations en élément respectives
10 sont ici monochromes sur les figures 4A à 4E et 5A à 5E, bien qu'à l'origine elles soient codées en couleur du rouge pour « concentration élevée » en descendant à travers le spectre de couleur jusqu'au bleu pour « concentration faible » et noir pour « concentration
15 nulle (inexistant) ».

Comme montré sur la figure 4A, Al est présent selon une quantité élevée dans le matériau d'aluminium 1. En outre, Al est présent dans la couche d'AlN 2 avec de légères variations de concentration et, de manière plus
20 spécifique, à une concentration plus élevée dans les unités structurelles colonnaires 21 que dans les unités structurelles granulaires 22, comme montré sur les figures 4A et 5A.

Il n'y a pas pratiquement pas de N dans le matériau
25 d'aluminium 1 comme montré sur la figure 4B. A l'inverse, N est finement dispersé dans la couche d'AlN 2 avec quelques variations de concentration, comme montré sur les figures 4B et 5B.

Il n'y a pas pratiquement pas de O dans le matériau
30 d'aluminium 1 et dans la couche d'AlN 2 mais une légère quantité de O aux alentours de l'interface entre le matériau d'aluminium 1 et la couche d'AlN 2 et au niveau de la surface externe de la couche d'AlN 2, comme montré sur les figures 4C et 5C.

35 Mg et Si sont tous les deux finement dispersés dans le matériau d'aluminium 1 dans la couche d'AlN 2, comme montré sur les figures 4D, 4E, 5D et 5E. En particulier,

Mg et Si sont présents à des concentrations élevées à l'interface entre le matériau d'aluminium 1 et la couche d'AlN 2 et au niveau de la surface externe de la couche d'AlN 2. Mg et Si ont également tous les deux une
5 augmentation en concentration sensiblement au niveau des mêmes positions (à des intervalles d'environ 6 μm dans le premier mode de réalisation) dans la couche d'AlN 2, c'est-à-dire sont présents à des concentrations inférieures dans les unités structurelles colonnaires 21
10 et à des concentrations supérieures dans et autour des unités structurelles granulaires 22. A l'inverse, Mg et Si sont présents dans le matériau d'aluminium 1 à des concentrations faibles à une profondeur donnée (10 μm dans le premier mode de réalisation) au-dessous de
15 l'interface entre le matériau d'aluminium 1 et la couche d'AlN 2 et sont dispersés de manière uniforme à la profondeur donnée ou supérieure à partir de l'interface entre le matériau d'aluminium 1 et la couche d'AlN 2.

La répartition d'éléments ci-dessus vérifie le
20 mécanisme de croissance du nitrure dans lequel Si et Mg contribuent à la structure composite multicouche de la couche d'AlN. Le mécanisme de croissance de la couche d'AlN 2 est en outre considéré comme ce qui suit.

Le matériau d'aluminium 1 contient généralement non
25 seulement du Si et du Mg, mais également du cuivre (Cu), du zinc (Zn), du fer (Fe), du chrome (Cr), du nickel (Ni), de l'étain (Sn) et du plomb (Pb) en tant qu'éléments principaux. Comme on le voit dans le TABLEAU 1, pratiquement pas de Fe, Cr, Ni et Sn n'est dissous
30 dans l'Al et ne remplace celui-ci, alors que les limites de solubilité du Si, du Mg, du Cu et du Zn dans l'Al sont relativement grandes. A l'exception du Pb, du Sn et du Zn, il existe peu d'éléments d'alliage qui puisse empêcher la croissance de la couche d'AlN 2.

35 Il est connu que le Si est difficile à nitrurer directement en Si_3N_4 . Dans le cas d'une fonte d'alliage d'aluminium générale (comme l'alliage d'aluminium JIS

AC2A, AC4B, AC8C ou ADC12) ayant une teneur en Si de 4 % en masse ou supérieure, du Si cristallin initial est présent à la surface de l'alliage d'aluminium, de telle sorte qu'il est difficile de réaliser la nitruration d'un tel Si cristallin initial.

Il est en outre souhaité que l'alliage d'aluminium soit traité par nitruration à une certaine gamme de températures, par exemple de 550 °C ou moins, eu égard au point de fusion du matériau d'alliage.

Ici, le document Preprints of National Meeting of Japan Welding Society, n° 19, pages 368 et 369 (1976) rapporte que la vitesse de diffusion du Si dans l'Al à 540 °C est d'environ $1,8 \times 10^{-9} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$, ce qui signifie que la distance de diffusion moyenne du Si dans l'Al à 540 °C pendant 4 heures est égale à 515 μm .

Compte tenu de ce qui précède, on suppose que, lorsque le traitement de nitruration ionique est effectué dans les conditions ci-dessus, le Si peut être suffisamment diffusé à travers la couche d'AlN 2 de manière à permettre une répartition de concentration uniforme de Si dans la couche d'AlN 2 à moins que le Si ne précipite sous la forme de nitrure. La même chose se produit pour les autres éléments d'alliage, y compris le Mg.

En pratique, toutefois, les concentrations en Si et en Mg augmentent sensiblement aux mêmes positions dans la couche d'AlN 2 comme décrit ci-dessus, même si aucuns nitrures de Si et de Mg ne sont détectés par diffraction aux rayons X. La concentration en N ne montre pas une telle régularité unidimensionnelle mais diminue par rapport aux augmentations des concentrations en Si et en Mg. On conclut par conséquent que le Si et le Mg sont dissous dans l'Al et remplacent celui-ci dans la couche d'AlN 2, qu'ils sont présents sous la forme d'un composé de Si-Al-O-N de taille nanométrique difficilement détectable par alliage de Si_3N_4 avec le Mg, l'Al et l'O.

Deuxième et troisième modes de réalisation

Les matériaux composites d'aluminium selon les deuxième et troisième modes de réalisation de la présente invention sont similaires à celui du premier mode de réalisation, à l'exception que la composition du matériau d'aluminium 1 et les conditions de production du matériau composite d'aluminium sont comme suit.

Il existe une possibilité que la couche d'AlN 2 ne puisse pas être facilement formée avec une structure composite appropriée d'unités structurelles granulaires et colonnaires alternées 21 et 22 par la première technique de nitruration ionique dans le cas de certains types de matériau d'aluminium 1, en particulier ceux n'ayant pas une composition chimique équivalente ou proche de celle de l'alliage d'Al JIS 6061. En d'autres termes, dans le cas où la nitruration ionique est effectuée au moyen de la première technique de nitruration ionique, il est préférable que le matériau d'aluminium 1 contienne de 0,2 à 1,8 % en masse de Si et de 0,2 à 1,6 % en masse de Mg et ait une teneur en Si/Mg de (I)/(L) à (K)/(J) = 0,12 à 10 afin de former de manière facile et garantie la couche d'AlN 2 avec une structure composite appropriée d'unités structurelles granulaires et colonnaires alternées 21 et 22. Ici, (I) à (L) sont les concentrations en Si et en Mg de l'alliage d'aluminium comme indiqué dans le TABLEAU 4, qui sont lues à partir des données de composition d'alliage d'aluminium de l'International alloy number 6000 series dans le JIS Handbook « Non-ferrous metals & Metallurgy », pages 966 à 975.

TABLEAU 4

Elément	Concentration minimale (Alliage international n°)	Concentration maximale (alliage international n°)
Si	(I) 0,2 (6066, 6306, 6015, 6951, 6063, 6463, 6463A, 6763)	(K) 1,8 (6066)
Mg	(J) 0,2 (6016A, X6022)	(L) 1,6 (6069)

Lorsque la concentration en Mg du matériau d'aluminium 1 est dans la gamme spécifiée ci-dessus, Mg peut être dissous dans l'Al et remplacer celui-ci. En pratique, toutefois, il est possible qu'un précipité de Mg_2Si apparaisse en fonction de la concentration en Si du matériau d'aluminium 1.

D'autre part, la couche d'AlN 2 peut être formée facilement et de manière sûre avec une structure composite appropriée d'unités structurelles granulaires et colonnaires alternées 21 et 22 au moyen de la seconde technique de nitruration ionique tant que le matériau d'aluminium 1 contient de 0,006 à 13,5 % en masse de Si et de 0,006 à 6,2 % en masse de Mg.

Dans le deuxième mode de réalisation, l'alliage d'aluminium JIS ADC12 (sensiblement équivalent à l'alliage d'aluminium JIS ADC12Z) est utilisé en tant que matériau d'aluminium 1. Dans le troisième mode de réalisation, l'alliage d'aluminium JIS AC4B est utilisé en tant que matériau d'aluminium 1.

Dans ce cas, le traitement de pulvérisation cathodique préalable pour éliminer l' Al_2O_3 peut être effectué, pour améliorer l'efficacité de pulvérisation cathodique préalable, en appliquant une tension de courant continu de -100 à -1 000 V, de préférence -150 à -1 000 V, au matériau d'aluminium 1, le matériau d'aluminium 1 étant établi en tant que cathode, pendant 10 minutes ou plus, de manière préférée de 10 à 60 minutes, de manière davantage préférée de 10 à 30

minutes, dans une atmosphère constituée d'une atmosphère de gaz de nitruration chimiquement activé ayant une pression partielle d'azote de 0,01 à 20 Torr, de manière davantage préférée de 0,01 à 10 Torr.

5 Les autres conditions de traitement de pulvérisation cathodique préalable du deuxième mode de réalisation sont les mêmes que celles du premier mode de réalisation.

En outre, la nitruration ionique est effectuée au
10 moyen de la seconde technique de nitruration ionique et, de manière plus spécifique, par cycles répétés d'application d'une tension de courant continu pulsée de -100 à -50 kV, de préférence -200 à -1 000 V, au matériau d'aluminium 1 pendant 0,05 μ s à 1 s, de manière préférée
15 10 à 1 000 μ s, dans une atmosphère constituée de gaz de nitruration activé, le matériau d'aluminium 1 étant établi en tant que cathode, et d'interruption de l'application de la tension de courant continu pulsée sur le matériau d'aluminium pendant 0,05 μ s à 1 s, de
20 préférence 10 à 1 000 μ s dans le deuxième mode de réalisation.

La durée de nitruration ionique totale peut être ajustée de manière appropriée en fonction de l'épaisseur souhaitée de la couche d'AlN 2 et est généralement de 0,5
25 heure ou plus, par exemple de 0,5 à 100 heures, de manière préférée de 1 heure ou plus, de manière plus préférée de 1 à 25 heures, de manière encore plus préférée de 4 à 9 heures, afin que la couche d'AlN 2 soit formée avec une épaisseur suffisante.

30 Les autres conditions de nitruration ionique du deuxième mode de réalisation sont les mêmes que celles du premier mode de réalisation.

Par exemple, la nitruration ionique peut être effectuée dans les conditions suivantes.

35

[Conditions de nitruration ionique]

Température : 300 à 600 °C

Durée de la nitruration : 4 à 9 heures
Tension de courant continu : -100 à -350 V
Densité de courant : 0,5 à 20 $\mu\text{A}.\text{mm}^{-2}$
Pression partielle de N_2 : 0,01 à 2,0 Torr
5 Pression partielle de H_2 : 0,3 à 6,0 Torr
Pression partielle de NH_3 : 0,02 à 20 Torr

L'application de la tension pulsée élevée et le choix des conditions d'impulsion appropriées conduisent à une énergie ionique de N_2^+ plus élevée de manière à
10 obtenir une amélioration de l'efficacité de la nitruration. Si la pression de gaz totale est élevée, toutefois, la décharge de plasma peut être facilement changée en décharge en arc pour entraîner une chute momentanée de tension, mais une augmentation du courant
15 de sorte que le matériau va fondre ou se vaporiser. Pour cette raison, il est souhaitable de diminuer la durée d'application de la tension et la pression de gaz totale lorsque la tension d'application augmente.

Au moyen de la technique de nitruration ionique ci-dessus, la couche d'AlN 2 atteint également une telle structure composite multicouche comme la structure composite des unités structurelles granulaires et colonnaires 21 et 22 reliées ensemble (polymérisées) comme montré sur les figures 6 et 7 alors que le nombre
20 d'unités structurelles en couches 21 et 22 est plus petit dans le deuxième et le troisième mode de réalisation. La couche d'AlN 2 fournit ainsi une protection élevée pour le matériau d'aluminium 1.

Le contenu complet de la demande de brevet japonais
30 n° 2007-008 113 (déposée le 17 janvier 2007) est incorporé ici à titre de référence.

Bien que la présente invention ait été décrite en référence aux modes de réalisation spécifiques ci-dessus de l'invention, l'invention n'est pas limitée à ces modes
35 de réalisation donnés en exemple. Diverses modifications et variations des modes de réalisation décrits ci-dessus apparaîtront à l'homme du métier à la lumière des

enseignements ci-dessus. Par exemple, le matériau d'aluminium 1 n'est pas limité à l'alliage d'Al JIS 6061, à l'alliage d'Al JIS ADC12 ou à l'alliage d'Al JIS AC4B, bien que ces alliages d'aluminium soient utilisés en tant

5 que matériau d'aluminium 1 dans les premier, deuxième et troisième modes de réalisation. Un autre alliage d'aluminium quelconque peut être utilisé. Il est toutefois considéré que la couche d'AlN 2 peut être

10 de la première technique de nitruration ionique comme décrit ci-dessus lorsque le matériau d'aluminium 1 a une composition chimique équivalente ou proche de celle de l'alliage d'Al JIS 6061 (c'est-à-dire lorsque le matériau d'aluminium 1 contient de 0,2 à 1,8 % en masse de Si et

15 de 0,2 à 1,6 % en masse de Mg). La seconde technique de nitruration ionique peut être appliquée de manière appropriée à une plus large variété du matériau d'aluminium 1. La portée de l'invention est définie en référence aux revendications suivantes.

REVENDICATIONS

1. Procédé de traitement de surface d'aluminium,
5 comprenant les étapes de :

- préparation d'un matériau d'aluminium contenant du silicium et du magnésium ; et
- nitruration ionique du matériau d'aluminium pour former une région de nitrure d'aluminium sur une surface
10 du matériau d'aluminium.

2. Procédé de traitement de surface d'aluminium selon la revendication 1, dans lequel la nitruration ionique est effectuée à 300 à 600 °C pendant 1 heure ou
15 plus.

3. Procédé de traitement de surface d'aluminium selon la revendication 1, dans lequel la nitruration ionique est effectuée par l'une ou l'autre d'une première
20 et d'une seconde technique de nitruration ; la première technique de nitruration ionique comprend l'application d'une tension de courant continu de - 100 à - 350 V au matériau d'aluminium dans une atmosphère de gaz de nitruration activé ; et la seconde technique de
25 nitruration ionique comprend l'application d'une tension de courant continu pulsée de -200 à -1 000 V au matériau d'aluminium pendant 10 à 1 000 µs dans une atmosphère de gaz de nitruration activé et l'arrêt de l'application de la tension de courant continu pulsée au matériau
30 d'aluminium pendant 10 à 1 000 µs.

4. Procédé de traitement de surface d'aluminium selon la revendication 3, dans lequel le matériau d'aluminium contient de 0,006 à 13,5 % en masse de
35 silicium et de 0,006 à 6,2 % en masse de magnésium.

5. Procédé de traitement de surface d'aluminium selon la revendication 4, dans lequel le matériau d'aluminium présente un rapport silicium/magnésium de 5×10^{-4} à $2,3 \times 10^3$.

5

6. Procédé de traitement de surface d'aluminium selon la revendication 3, dans lequel le matériau d'aluminium contient de 0,2 à 1,8 % en masse de silicium et de 0,2 à 1,6 % en masse de magnésium lorsque la
10 nitration ionique est effectuée par la première technique de nitration ionique.

7. Procédé de traitement de surface d'aluminium selon la revendication 6, dans lequel le matériau
15 d'aluminium présente un rapport silicium/magnésium de 0,12 à 10.

8. Procédé de traitement de surface d'aluminium selon la revendication 3, dans lequel le gaz de
20 nitration de la nitration ionique est un gaz constitué d'éléments azote et hydrogène et/ou d'un mélange d'azote gazeux et d'hydrogène gazeux.

9. Procédé de traitement de surface d'aluminium
25 selon la revendication 8, dans lequel le gaz de nitration a une pression partielle d'azote de 0,1 à 2,0 Torr et une pression partielle d'hydrogène de 0,3 à 6,0 Torr.

30 10. Procédé de traitement de surface d'aluminium selon la revendication 1, comprenant en outre, avant la nitration ionique, une pulvérisation cathodique du matériau d'aluminium pour éliminer l'alumine de la surface du matériau d'aluminium.

35

11. Procédé de traitement de surface d'aluminium selon la revendication 10, dans lequel la pulvérisation

cathodique est effectuée en appliquant une tension de courant continu de -100 à -1 000 V au matériau d'aluminium, le matériau d'aluminium étant établi en tant que cathode, pendant 10 minutes ou plus dans une
5 atmosphère de gaz de nitruration chimiquement activé ayant une pression partielle d'azote de 0,01 à 20 Torr.

12. Procédé de traitement de surface d'aluminium selon la revendication 1, dans lequel la région de
10 nitrure d'aluminium a une structure composite constituée d'unités structurelles granulaires et colonnaires en alternance reliées ensemble.

13. Matériau composite d'aluminium comprenant une
15 région de surface formée de nitrure d'aluminium, où la région de surface de nitrure d'aluminium a une structure composite constituée d'unités structurelles granulaires et colonnaires reliées ensemble.

20 14. Matériau composite d'aluminium selon la revendication 13, dans lequel les unités structurelles colonnaires et les unités structurelles granulaires sont reliées ensemble de manière alternée.

25 15. Matériau composite d'aluminium selon la revendication 13, dans lequel le silicium et le magnésium sont finement dispersés dans la région de surface de nitrure d'aluminium.

30 16. Matériau composite d'aluminium selon la revendication 13, dans lequel la région de surface de nitrure d'aluminium a une épaisseur de l'ordre du micromètre ou plus grande.

35 17. Matériau composite d'aluminium selon la revendication 16, dans lequel la région de surface de nitrure d'aluminium a une épaisseur de 0,5 μm ou

supérieure et un rapport d'épaisseur des unités structurelles granulaires et colonnaires de 0,1 à 0,3.

18. Matériau composite d'aluminium selon la
5 revendication 13, dans lequel le matériau composite d'aluminium contient de 0,006 à 6,2 % en masse de silicium et de 0,006 à 6,2 % en masse de magnésium.

19. Matériau composite d'aluminium selon la
10 revendication 13, dans lequel la région de surface de nitrure d'aluminium est formée en préparant un matériau de base d'aluminium avec une certaine quantité de silicium et de magnésium et en effectuant une nitruration ionique du matériau de base d'aluminium.

15 20. Matériau composite d'aluminium comprenant une région de surface formée de nitrure d'aluminium, dans lequel le silicium et le magnésium sont finement dispersés dans la région de surface de nitrure
20 d'aluminium.

21. Matériau composite d'aluminium selon la revendication 20, dans lequel la région de surface de nitrure d'aluminium a une épaisseur de l'ordre du
25 micromètre ou plus grande.

22. Matériau composite d'aluminium selon la revendication 21, dans lequel la région de surface de nitrure d'aluminium a une épaisseur de 0,5 μm ou
30 supérieure et un rapport d'épaisseur des unités structurelles colonnaires et granulaires de 0,1 à 0,3.

23. Matériau composite d'aluminium selon la revendication 20, dans lequel le matériau composite
35 d'aluminium contient de 0,006 à 6,2 % en masse de silicium et de 0,006 à 6,2 % en masse de magnésium.

24. Matériau composite d'aluminium selon la revendication 20, dans lequel la région de surface de nitrure d'aluminium est formée en préparant un matériau de base d'aluminium avec une certaine quantité de
5 silicium et de magnésium et en effectuant une nitruration ionique du matériau de base d'aluminium.

FIG.1A

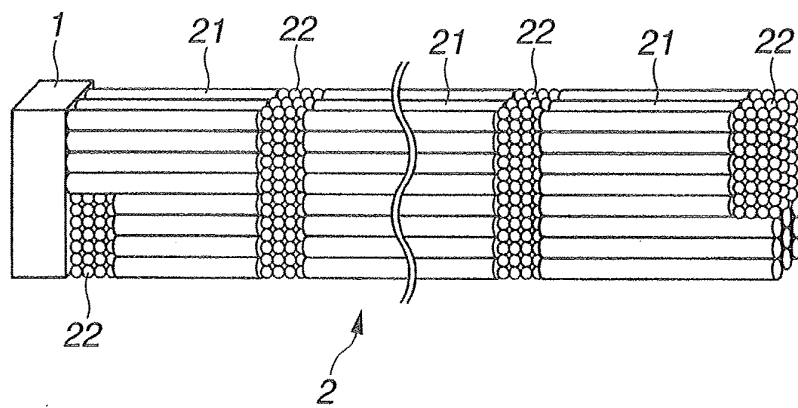


FIG.1B

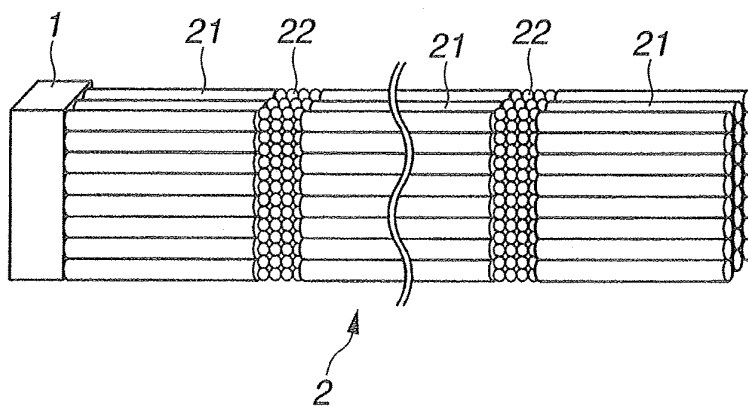


FIG.2

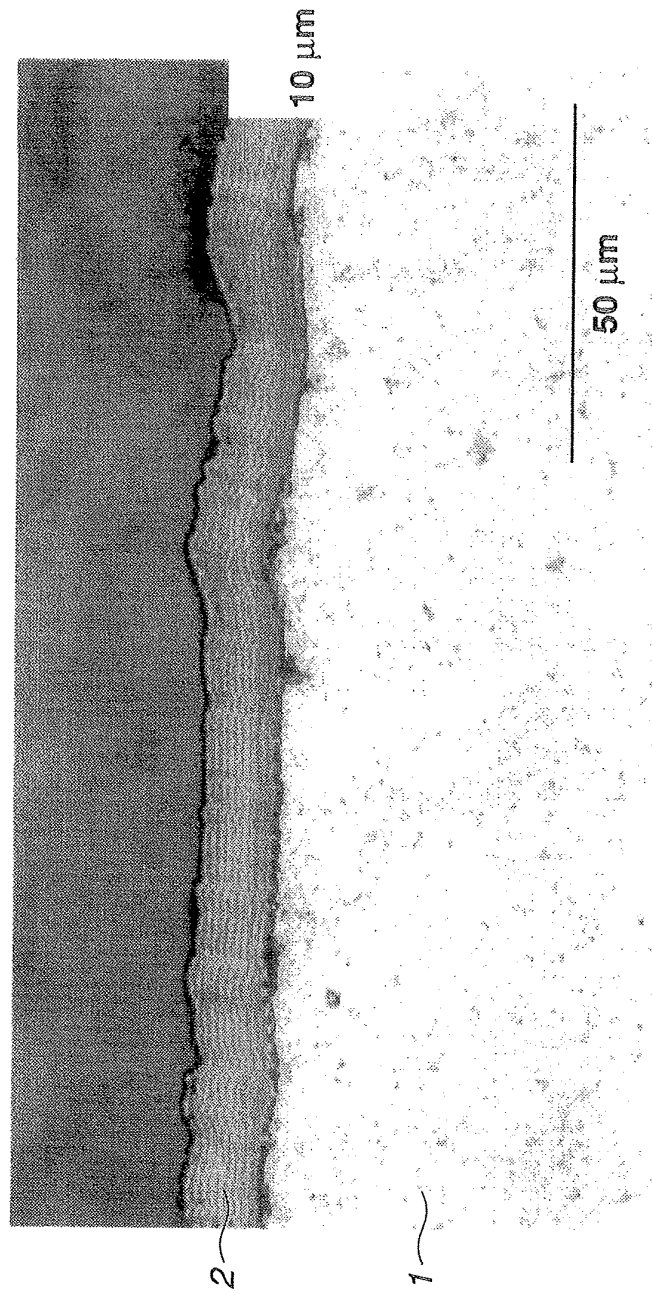


FIG.3

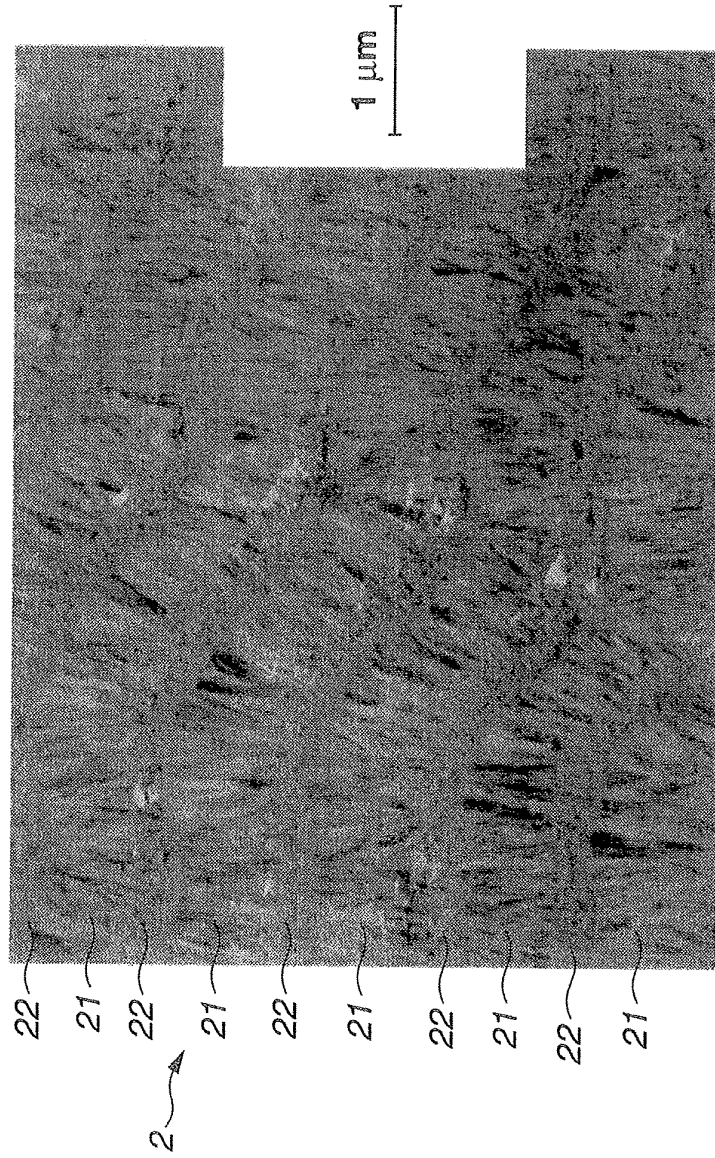


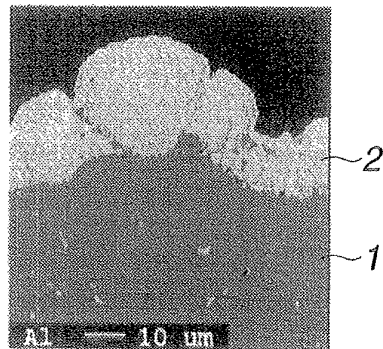
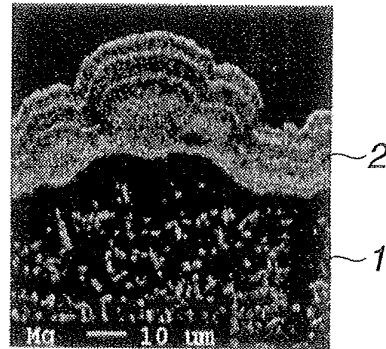
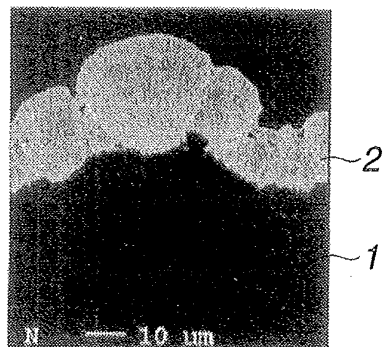
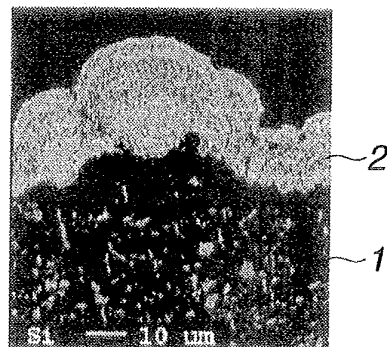
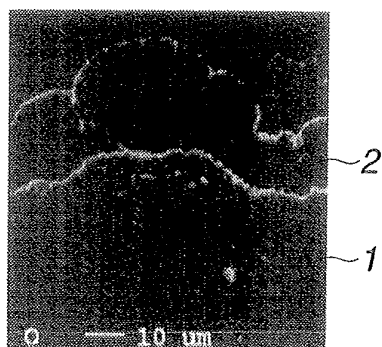
FIG.4A**FIG.4D****FIG.4B****FIG.4E****FIG.4C**

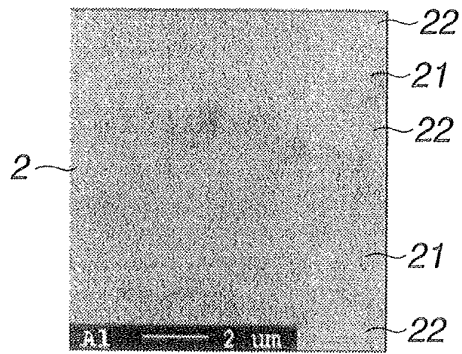
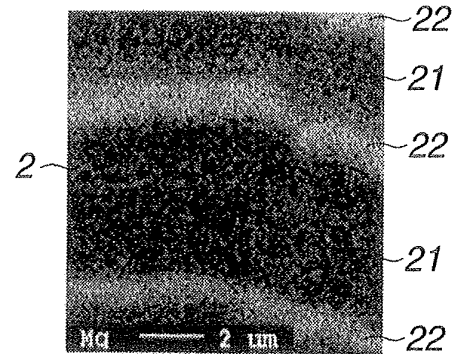
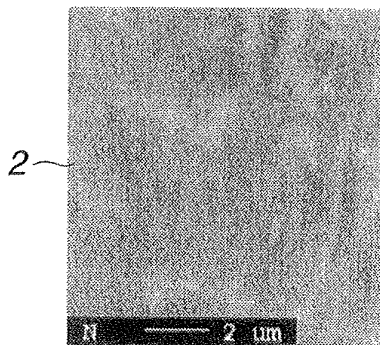
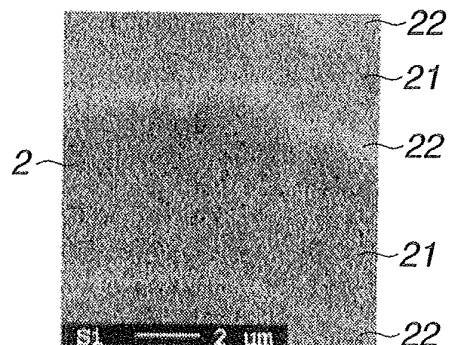
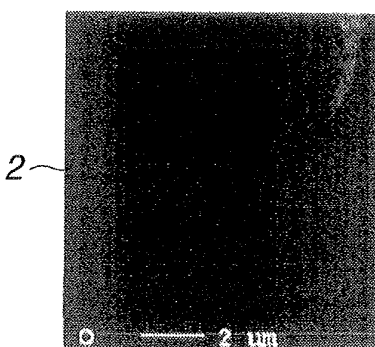
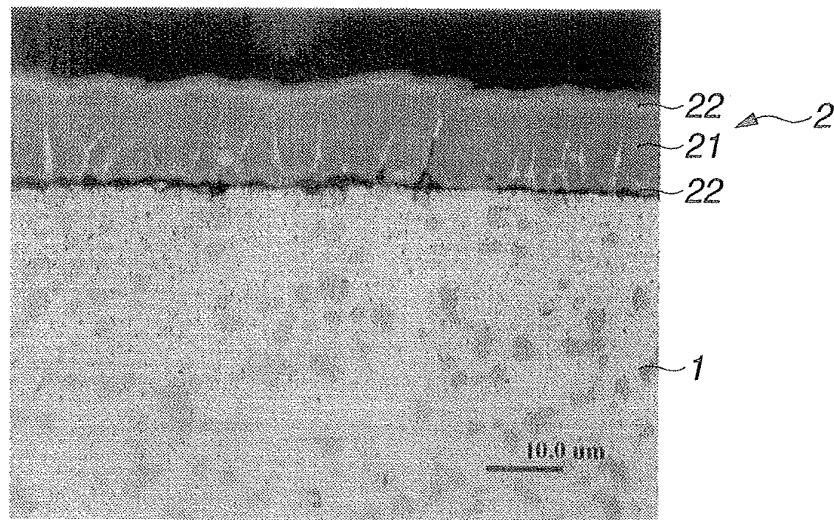
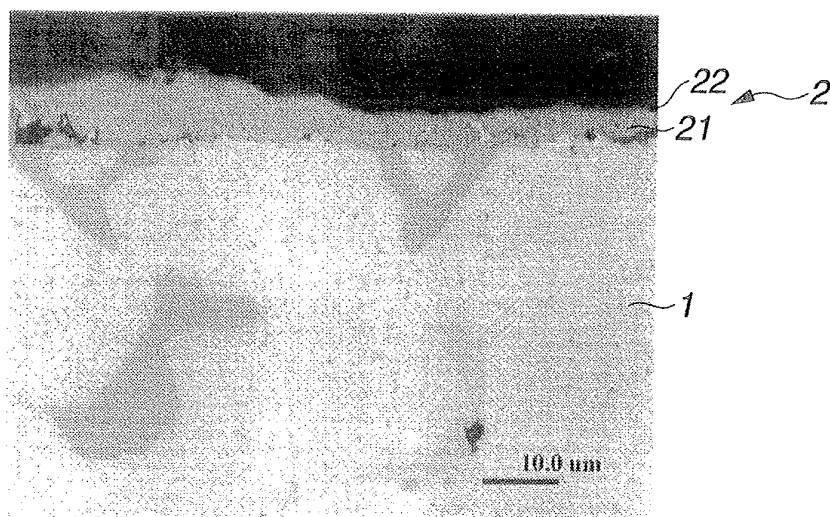
FIG.5A**FIG.5D****FIG.5B****FIG.5E****FIG.5C**

FIG.6**FIG.7**

7/7

FIG.8

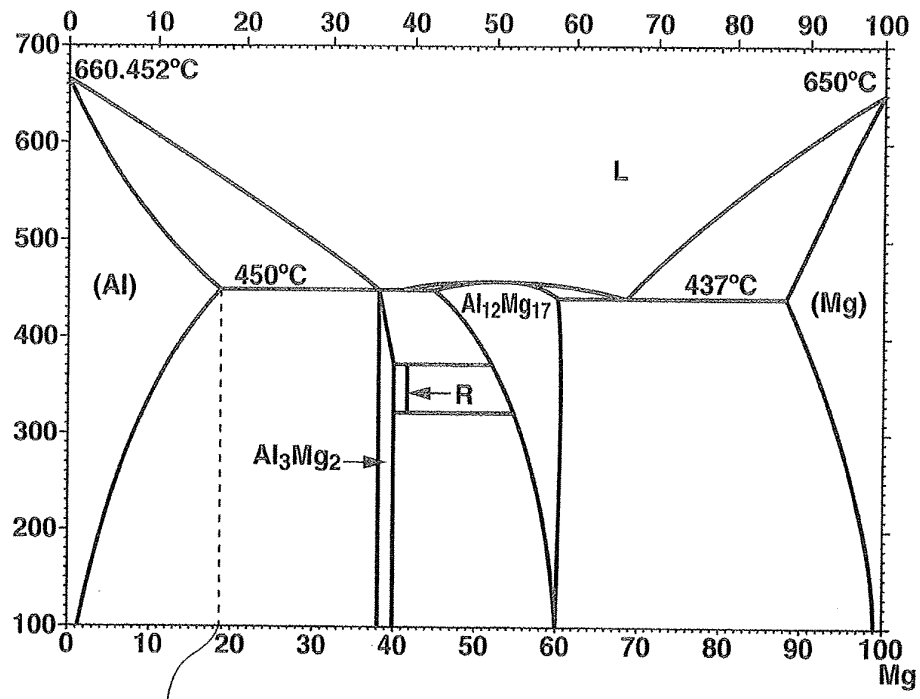


FIG.9

