

Nitruration d'alliages légers par laser à excimère

E. Sicard, C. Boulmer-Leborgne et M. Frainais*

GREMI, Université d'Orléans, UMR 6606 du CNRS, BP. 6759, 45067 Orléans cedex 2, France

* PSA Peugeot-Citroën, PBM/IPM/AMC, chemin de la Malmaison, 91570 Bièvres, France

Résumé : L'amélioration des propriétés tribologiques des alliages d'aluminium permettrait de substituer des pièces en acier ou en fonte dans les moteurs de voitures et donc d'alléger les véhicules et diminuer la consommation de carburant. Pour y parvenir il est nécessaire de renforcer la surface des alliages d'aluminium. Le procédé développé et utilisé dans cette étude est un procédé de nitruration par plasma produit par laser qui permet de synthétiser du nitrure d'aluminium en surface et jusqu'à une épaisseur de quelques microns. L'utilisation de plusieurs techniques d'analyse (analyses nucléaires, analyses cristallographiques, analyses par microscopie électronique) permet de décrire précisément la structure de la couche formée par ailleurs le rôle du plasma dans la formation de la couche a été étudié.

1. INTRODUCTION

Les alliages d'aluminium sont beaucoup plus légers que les aciers ou les fontes mais leurs mauvaises propriétés tribologiques (comportement du matériau face à l'usure et au frottement) ne permettent pas de les utiliser pour des pièces soumises à des frottements. Pour améliorer ces caractéristiques il est possible d'effectuer un traitement qui consiste à renforcer la surface en modifiant la composition chimique et en formant des composés plus durs comme des nitrures ou des carbures. Le traitement que nous avons utilisé a pour objectif de former à la surface d'un alliage d'aluminium de fonderie (AlSi7Mg), du nitrure d'aluminium jusqu'à des profondeurs de quelques microns. Le procédé consiste à irradier la surface à traiter avec un faisceau laser UV impulsif (laser à excimère KrF $\lambda = 248$ nm, $\tau = 25$ ns) [1]. Sous l'effet de l'irradiation, la surface est chauffée, fondue puis évaporée, un plasma se développe dans la vapeur et s'expand sur 2 mm de hauteur. L'action conjointe du chauffage laser et du plasma permet l'incorporation d'azote dans le substrat et la formation de nitrure d'aluminium. Ce procédé a été utilisé pour la nitruration du titane [2] et du fer [3, 4] et de l'aluminium [5].

L'objectif de cette étude est de décrire la structure de la couche formée. Pour cela, la composition chimique de la couche traitée, la structure cristallographique et les profils de concentration ont été déterminés.

Dans un premier temps, nous présentons le protocole expérimental et les paramètres du traitement, puis nous décrivons la structure détaillée d'un échantillon typique, aussi bien en composition de surface qu'en profondeur.

2. ELABORATION DE SURFACES NITRUREES

La technique consiste à focaliser un faisceau laser UV sur le matériau destiné au traitement. Il est placé dans une enceinte contenant de l'azote à la pression atmosphérique. Au préalable, les cibles sont polies nettoyées et rincées à l'alcool, elles sont ensuite positionnées dans l'enceinte où un vide secondaire est effectué (10^{-5} mb) de manière à minimiser la concentration

d'oxygène résiduel. Le faisceau laser est focalisé par l'intermédiaire d'une lentille en SUPRASIL d'une distance focale $f = 380$ mm pour $\lambda = 248$ nm. La distance entre la cible et la lentille permet d'ajuster la densité d'énergie délivrée par le faisceau laser. La surface irradiée est de quelques millimètres carrés ($3 - 5$ mm²), pour obtenir une surface de traitement étendue (1 cm²) le faisceau laser est déplacé par rapport à la cible grâce à deux miroirs montés sur un scanner. Les déplacements sont automatisés et commandés par un ordinateur qui contrôle aussi le déclenchement du laser.

Pour augmenter la quantité d'azote incorporée, les impulsions laser sont accumulées sur la surface. Le nombre d'impulsions par unité de surface est compris entre 100 et 3000. De manière à obtenir une rugosité de surface moindre ($\pm 0,5$ μ m) les impacts sont superposés avec un taux de recouvrement de 90%. Le nombre d'impulsions effectué entre chaque déplacement est égal à 1/10 du nombre final d'impulsions par unité de surface désiré. Il s'agit du taux de recouvrement maximum qu'il est possible d'effectuer avec ce dispositif. Le recouvrement permet de minimiser les perturbations de la surface engendrées par le traitement et d'obtenir une meilleure homogénéité de la composition chimique sur l'ensemble de la surface traitée [6].

Pour que de l'azote soit incorporé dans le matériau, il est nécessaire qu'un plasma se développe en surface de la zone traitée au cours de l'irradiation laser. Sans plasma la quantité d'azote incorporée est très faible. Pour des cibles d'aluminium irradiées par un faisceau laser KrF ($\lambda = 248$ nm et $\tau = 25$ ns), la densité d'énergie minimum permettant l'amorçage d'un plasma est de $2,0$ J.cm⁻². Si la densité d'énergie est trop forte ($>2,8$ J.cm⁻²), la surface est endommagée par la force de recul exercée par le plasma sur la surface fondue, il se forme des cratères et la rugosité devient trop importante par rapport à l'épaisseur de la couche formée et pour les applications envisagées. Nous avons donc travaillé à des fluences légèrement supérieures à la fluence d'amorçage du plasma.

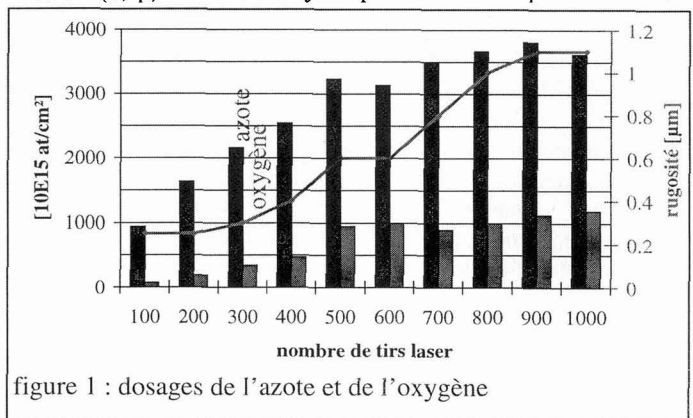
3. STRUCTURE DE LA COUCHE FORMEE

L'augmentation du nombre d'impulsions laser permet d'augmenter la quantité d'azote incorporée mais simultanément la rugosité augmente. Le dosage de l'azote et de l'oxygène a été obtenu par analyses par réaction nucléaire (Nuclear Reaction Analysis), en utilisant les réactions nucléaires $N^{14}(d, \alpha_1)C^{12}$ et $O^{16}(d, p)F^{18}$. Ces analyses permettent de quantifier ces espèces jusqu'à des profondeurs d'environ 3 à 4 μ m. Les résultats ont été rassemblés dans la figure 1 pour différents nombres d'impulsions laser.

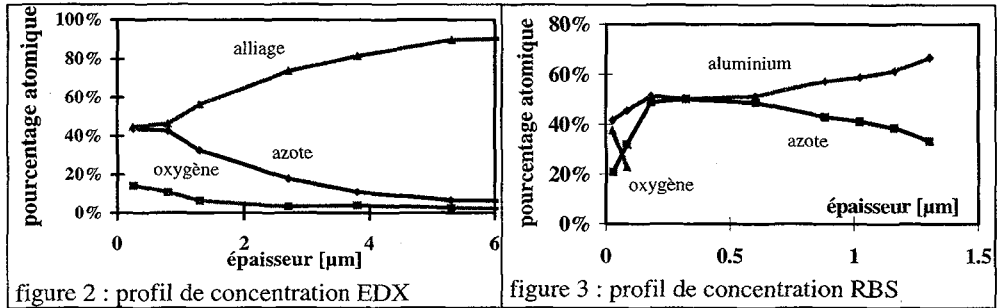
Il apparaît que le meilleur compromis entre la quantité d'azote incorporée et la rugosité recherchée pour les applications est obtenue pour un nombre d'impulsions, compris entre 300 et 500.

On note aussi

l'accroissement de la quantité d'oxygène avec le nombre d'impulsion laser, cette contamination provient de l'oxygène résiduel à l'intérieur de l'enceinte et des études



complémentaires ont montré que lorsqu'une couche d'oxyde se forme en surface, cela empêche la diffusion de l'azote.



Les profils de concentration en fonction de la profondeur sont obtenus d'une part par analyse RBS (Rutherford Backscattering Spectroscopy) qui est une analyse globale sur une surface d'environ 5 mm² (figure 3) et d'autre part par analyse par dispersion d'énergie (analyse EDX) réalisées sous microscope électronique à balayage (). La localisation de cette analyse est déterminée par la taille de la sonde qui est de l'ordre de quelques nanomètres. Cette analyse est réalisée sur une coupe d'un échantillon en différents points à partir de la surface vers la profondeur. Les résultats obtenus montrent que tant d'un point de vue global que d'un point de vue local, les profils de concentration sont semblables. Sur 200 nm à partir de la surface nous notons une forte concentration d'oxygène qui décroît avec la profondeur. Dessous, une deuxième zone est observée, elle est constituée d'une couche d'environ 300 nm de profondeur contenant autant d'azote que d'aluminium. Ensuite la concentration d'azote décroît avec la profondeur jusqu'à une épaisseur de 4 à 5 µm à partir de laquelle la concentration est inférieure à 10%.

L'analyse des phases cristallines effectuée par diffraction des rayons X en incidence rasante et par microscopie électronique en transmission a montré que le traitement avait permis de synthétiser une phase unique correspondant à du nitrure d'aluminium würtzite. Dans la zone oxydée située à la surface il a été observé trois phases cristallines correspondant à du silicium, de l'aluminium et du nitrure d'aluminium, l'oxygène a été localisé, par l'étude des paramètres de mailles, en substitution de l'azote dans la phase de nitrure d'aluminium. La zone dans laquelle les concentrations d'azote et d'aluminium sont égales correspond à une structure colonnaire de nitrure d'aluminium et aucune autre phase cristalline a été observée dans cette zone. La dernière zone, la plus épaisse (> 1 µm), est constituée de grains d'aluminium, de silicium et de nitrure d'aluminium et la concentration des grains de nitrure d'aluminium décroît avec l'épaisseur.

4. ROLE DU PLASMA

Les expériences ont montré que la présence du plasma était indispensable pour parvenir à incorporer de l'azote dans le matériau, nous nous sommes donc intéressés aux mécanismes de sa formation. Etant donnée la longueur d'onde du rayonnement laser utilisé (dans le domaine des longueurs d'ondes UV), il a été montré [2, 7] que le plasma s'amorçait dans la vapeur métallique résultant du chauffage de la surface. Dans un premier temps durant l'impulsion laser, cette vapeur métallique reste confinée dans un petit volume en contact avec la surface. Cette vapeur métallique s'ionise par absorption photonique et par effet Bremsstrahlung

Inverse associé aux collisions électronique inélastiques. A la fin de l'impulsion, ce plasma s'expand et rentre en contact avec le gaz environnant en créant une onde de choc. Lorsque les pressions du plasma et du gaz ambiant s'égaliseront, il y aura interdiffusion du gaz ambiant dans le plasma de vapeur. L'azote est dissocié et excité par collisions dans le plasma et reste en contact sur une durée de l'ordre de la milliseconde avec la surface, ce qui favorise sa pénétration dans la surface chauffée. Les raies d'émission de ce plasma ont été enregistrées en fonction du temps et de la position par rapport à la cible à l'aide d'un dispositif de spectroscopie couplé à une caméra CCD intensifiée.

5. CONCLUSION

Au cours de cette étude il a été montré la nécessité de disposer d'une densité d'énergie du rayonnement laser suffisante pour amorcer un plasma. Ce plasma a pour effet de former des espèces réactives d'azote facilitant leur pénétration et leur diffusion dans la surface chauffée par le faisceau laser. L'accumulation des impulsions permet d'accroître la quantité d'azote incorporée et l'épaisseur du traitement mais elle augmente la rugosité. Les meilleures conditions de traitement sont obtenues pour une densité d'énergie légèrement supérieures à la fluence seuil du plasma (pour un laser KrF, $\lambda = 248$ nm et $\tau = 25$ ns), un taux de recouvrement des impacts laser de 90% et un nombre d'impulsions compris entre 300 et 500. Le traitement permet de ne former qu'une seule nouvelle phase correspondant à du nitrure d'aluminium Würtzite.

Remerciement

Cette étude a été réalisée avec le soutien financier de la Région Centre et de la société PSA Peugeot-Citroën. Les analyses nucléaires ont été réalisées avec J. Perrière au GPS (Groupe de Physique des Solides) à Paris et avec G. Blondiau et T. Sauvage au CERI (Centre d'Etudes et de Recherches par Irradiation) à Orléans. Les études de microscopie électronique et de diffractions des rayons X ont été réalisées au CRMD (Centre de Recherche sur la Matière Divisée) avec C. Andreazza-Vignolle et P. Andreazza. Les auteurs remercient toutes les personnes ayant permis l'aboutissement de cette étude.

Références

- 1 E. Sicard et Al, Surface and Coating Technology 100 - 101 (1998) 440 - 444
- 2 A.L. Thomann et Al, Surface and Coating Technology 97 (1997) 448-452
- 3 P. Schaaf et Al, Hyperfine Interactions 95 (1995) 199-225
- 4 P. Schaaf et Al, Material Science and Engineering A 197 (1995) L1 -L4
- 5 J. Barnickel et Al, H. T. M. 52 (1997) 2
- 6 E. Sicard et Al, Applied Surface Science 127 - 129 (1998) 726 -730
- 7 A. L. Thomann et Al, Plasma Sources Science Technology, 6 (1997) 298 - 306