



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 284 773**

51 Int. Cl.:
C23C 8/24 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **02028827 .0**

86 Fecha de presentación : **21.12.2002**

87 Número de publicación de la solicitud: **1329533**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **23.07.2003**

54 Título: **Nitruración por láser de compuestos a base de aluminio.**

30 Prioridad: **22.01.2002 DE 102 02 184**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.11.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.11.2007

73 Titular/es: **Federal-Mogul Nürnberg GmbH**
Nopitschstrasse 67
90441 Nürnberg, DE

72 Inventor/es: **Otte, Bernhard y**
Reichstein, Simon

74 Agente: **Carpintero López, Francisco**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Nitruración por láser de compuestos a base de aluminio.

La invención se refiere a un procedimiento para la elaboración de una capa de protección frente al desgaste en zonas de componentes próximas a la superficie, en especial pistones para motores de combustión interna, de un material compuesto basado en aluminio, en el que al menos partes de la superficie de los componentes han sufrido un endurecimiento y la capa de protección frente al desgaste se forma a partir de nitruros de aluminio en una matriz de aluminio.

En muchos campos de la industria, el desgaste de los componentes que están en contacto deslizante con otros componentes juega un papel importante. Entre otras, en la industria del automóvil y aquí especialmente en la construcción de motores, los esfuerzos para crear un sistema tribológico lo más óptimo posible son especialmente grandes. Además del requisito de crear un sistema tribológico exento en lo posible de desgaste, la minimización del peso en motores juega un papel cada vez mayor, de modo que el aluminio substituye cada vez más a los materiales basados en hierro. Ciertamente el aluminio es un material muy ligero, pero sus propiedades de desgaste se encuentran por debajo de las de los materiales basados en hierro. Por este motivo en el pasado se ha dado una serie completa de intentos de mejorar las propiedades intrínsecas de desgaste de los materiales basados en aluminio habituales.

Una posibilidad de configurar la superficie de los materiales basados en aluminio más resistente al desgaste es el endurecimiento de la superficie. En el documento US 4,750,945 se funden aluminio y aleaciones de aluminio mediante láser y se endurecen. A este respecto se producen zonas locales endurecidas conduciendo el láser a distancias definidas sobre el material, de modo que se forman patrones regulares sobre la superficie del material que cubren como máximo el 60% de la superficie del material y que actúan como zonas portantes sobre la superficie que reducen el desgaste. Mediante este mecanizado con láser la dureza se incrementa de 80 HV en las zonas no tratadas a 200 HV en las zonas tratadas con láser.

Si el tratamiento con láser de la superficie de los componentes se realiza con adición de nitrógeno, entonces puede producirse la formación de nitruro de aluminio. El atractivo de un procedimiento semejante se encuentra en las notablemente mejores propiedades mecánicas y corrosivas del nitruro de aluminio en comparación con el aluminio. Así, por ejemplo la dureza del Al asciende aproximadamente a 100 HV, la del AlN sin embargo aproximadamente a 1230 HV y también el módulo E puede incrementarse de 70 GPa en el aluminio puro a 350 GPa en los nitruros de aluminio. En el artículo "Estructura y propiedades de capas marginales nitruradas por láser sobre materiales de aluminio" de la revista HTM, volumen 53, número 5 del año 1985, se describe un procedimiento para la nitruración por láser de aluminio puro y purísimo así como de distintas aleaciones de fundición binarias de AlSi y de una aleación de AlSiMg. En este procedimiento se forman por la irradiación con radiación láser UV en una atmósfera de nitrógeno capas marginales cobertoras fuertemente adherentes de muchos μm de espesor. Del artículo se desprende que las capas marginales que se forman se caracterizan por un

elevado contenido de cristalitas de AlN en una matriz de Al que precipitan desde la superficie a lo hondo.

La variación de la microestructura en las capas marginales va acompañada de un claro incremento de la dureza y una clara mejora del comportamiento de desgaste.

El documento EP 0 745 450 A2 da a conocer un procedimiento de nitruración por láser comparable para el mecanizado de la superficie de piezas de trabajo de una aleación de aluminio, en especial de las superficies de deslizamiento de cilindros de motores alternativos de combustión interna. A este respecto la energía del láser en forma de impulsos bajo influencia de la estructura de la superficie se indiza en la región micrométrica, realizándose para la consecución de una capa de nitruro de aluminio resistente al desgaste y a la corrosión el mecanizado en un entorno predominante de nitrógeno. Como material se utiliza preferiblemente una aleación de AlSi hipoeutéctica, irradiándose las superficies a una presión de hasta 300 kPa con un láser entre 25 y 70 veces a densidades de energía de 10-60 mJ/mm².

Que estos procedimientos puedan utilizarse también para materiales compuestos basados en aluminio o qué influencias tiene las fases de refuerzo, como las que existen habitualmente en los materiales compuestos, sobre el comportamiento de la nitruración no puede deducirse de la publicación.

La introducción de fases de refuerzo en materiales basados en aluminio para la formación de materiales compuestos basados en aluminio es otra posibilidad de influir sobre las propiedades mecánicas de materiales basados en aluminio y ampliar así su espectro de utilización.

En los materiales compuestos basados en aluminio en una matriz de aluminio están incluidas partículas, fibras, triquitas o dispersoides como fase de refuerzo. Esta segunda fase está incluida por regla general de modo incoherente en la red cristalina de la matriz de Al y constituye así impedimentos eficaces para dislocaciones. De este modo se consiguen materiales compuestos basados en aluminio con sobresalientes propiedades mecánicas, en especial a elevadas temperaturas, que predestinan a estos materiales para la utilización en motores de combustión interna.

Un material compuesto basado en aluminio semejante se da a conocer en el documento US 5,511,603. Se trata a este respecto de un material compuesto basado en aluminio templado por dispersión en el que en una matriz de aluminio técnicamente pura están incluidos como fase de refuerzo dispersoides que no son mayores de 3 μm . Debido a la disponibilidad, la sencilla preparación, los bajos costes relativos a la extrema influencia sobre las propiedades mecánicas, sirven para ello como dispersoides en particular Al₂O₃, SiC, B₄C, MgO, Y₂O₃, etc. La proporción de la fase de refuerzo en la matriz de aluminio se encuentra aquí entre el 15 y el 50% en peso.

Que este material deba o tenga que someterse a un tratamiento adicional para su utilización en sistemas mecánicos no puede deducirse de la publicación. No se hace referencia alguna a una bonificación o endurecimiento de las superficies.

Un inconveniente esencial de las fases de refuerzo en materiales compuestos basados en aluminio es también que sus duras y de alto punto de fusión partículas, fibras, triquitas o dispersoides pueden actuar de modo fuertemente abrasivo sobre la pareja de des-

gaste. Por consiguiente uno de los mayores problemas en la utilización de materiales compuestos basados en aluminio es su mal comportamiento de desgaste.

Un componente que está constituido por un material compuesto basado en aluminio y que ha experimentado un endurecimiento por nitruración sobre la superficie se da a conocer en el documento WO 99/32677. Con la utilización de materiales compuestos basados en aluminio en conjunción con el endurecimiento superficial es posible según esto substituir componentes que originalmente se fabricaban de acero por materiales compuestos basados en aluminio. A este respecto el incremento de la resistencia se realiza por medio de un tratamiento de nitruración que se lleva a cabo en una atmósfera de nitrógeno puro a muy amplios intervalos de tiempo y a distintos intervalos de temperaturas.

Qué fases de refuerzo se introdujeron en la matriz del material compuesto o cómo está presente la distribución de los nitruros en la superficie no puede deducirse de la publicación. Son inconvenientes esenciales en este tipo de bonificación superficial el extremadamente largo tiempo de procedimiento y los pequeños espesores de capa que pueden conseguirse. En el caso de una carga puntual de la superficie se presenta el llamado "efecto de cáscara de huevo". A este respecto, debido a la insuficiente adherencia de la capa de nitruro con la capa base se produce un desconchamiento de la capa de nitruro que en sus puntos de rotura se asemeja a una cáscara de huevo golpeada. En general, con una deformación plástica del material se produce una formación de fisuras.

El documento DD 294 289 A5 da a conocer un procedimiento para la fabricación de capas resistentes al desgaste sobre materiales de aluminio en el que en un primer paso se produce una capa de AlN por un procedimiento de nitruración con plasma, que en un segundo paso se somete a un tratamiento de refusión.

La invención se plantea por consiguiente el objetivo de ampliar el estado de la técnica y desarrollar un procedimiento con el que pueda producirse una capa resistente al desgaste sobre un material compuesto basado en aluminio que posea muy buenas propiedades de desgaste y corrosión. Este objetivo se consigue conforme a la invención mediante la parte caracterizadora de la reivindicación 1, estando documentadas configuraciones ventajosas del procedimiento en las reivindicaciones subordinadas.

La idea conforme a la invención supera los inconvenientes técnicos anteriormente mencionados produciendo la capa de protección frente al desgaste mediante un tratamiento de nitruración por láser, en el que se aporta energía en forma de impulsos a la superficie de modo que en las zonas próximas a la superficie se produce una capa de refusión y que en ellas se produce una reacción de nitrógeno de una atmósfera de nitrógeno o del aire con aluminio del material compuesto, de modo que el nitruro de aluminio se presenta de forma finamente dispersa y graduada.

Mediante los impulsos altamente energéticos aportados durante la nitruración por láser se presentan en poco tiempo presiones y temperaturas muy elevadas y se forma una película de aluminio fundido. Debido a las elevadas presiones y temperaturas se introduce nitrógeno en el material compuesto basado en aluminio, de modo que al enfriar se forman nitruros de aluminio. Estos no se forman, como en la nitruración por plasma, en la superficie sino en la matriz

de aluminio. Estos llegan hasta lo profundo, pudiendo penetrar el nitrógeno en la masa fundida de aluminio. Este proceso se repite muchas veces en la nitruración por láser, con lo que se produce un enriquecimiento de la capa fundida en nitrógeno. Paralelamente a esto se produce un entremezclado de la masa fundida que causa un transporte del nitruro de aluminio formado en la proximidad de la superficie a zonas más profundas de la capa marginal.

Una ventaja especial de la nitruración por láser resulta de la utilización conforme a la invención en materiales compuestos basados en aluminio. Esta idoneidad descansa en dos factores. En primer lugar la nitruración por láser conduce a una refusión conjunta de la matriz de Al y de la fase de refuerzo incluida, por lo que ya no se desprenden partículas de la superficie y pueden actuar abrasivamente. En segundo lugar las partículas de refuerzo que funden a temperatura elevada perturban la convección en el material fundido.

De aquí se desprende otra ventaja conforme a la invención, concretamente que para conseguir una determinada bonificación de la superficie son necesarios menos impulsos y de menor energía que los que serían precisos en un tratamiento de nitruración por láser en aleaciones de aluminio convencionales. Los materiales compuestos de matriz de aluminio pueden así por consiguiente nitrurarse por láser de modo notablemente más eficiente que las aleaciones de aluminio convencionales.

La nitruración por láser del material compuesto basado en aluminio permite por consiguiente la utilización de materiales compuestos basados en aluminio en campos de aplicación en los que esta clase de materiales no podía utilizarse habitualmente a causa de las malas propiedades de desgaste. Otra ventaja es que este procedimiento puede utilizarse también localmente.

Ensayos hechos en componentes tratados según el procedimiento conforme a la invención han mostrado que el desgaste del material compuesto basado en aluminio como también el de la pareja de desgaste se reduce claramente.

Ha mostrado ser especialmente ventajosa una proporción de la fase de refuerzo en la matriz de aluminio de entre el 15% en peso y el 50% en peso. En los ensayos se trabajó especialmente con Al₂O₃ como fase de refuerzo, pero naturalmente son concebibles también otras fases de refuerzo habituales que pueden estar presentes como partículas, fibras, triquitas o dispersoides. Tales fases de refuerzo están constituidas la mayoría de las veces por materiales duros que funden a temperatura elevada, como óxidos, carburos y boruros. A modo de ejemplo deben mencionarse aquí Al₂O₃, SiC, TiC y TiB₂. Conforme a la invención deben estar presentes con un tamaño de hasta 50 µm, preferiblemente con un tamaño de entre 0,01 y 1 µm.

El tratamiento de la superficie se lleva a cabo con radiación láser pulsada. Preferiblemente se utilizan para ello láser excímero de XeCl o láser de Nd:YAG con las longitudes de ondas específicas de la radiación (excímero de XeCl: 308 nm, Nd:YAG: 532 nm ó 1064 nm). La nitruración por láser puede realizarse sin embargo en principio también con cualquier otra fuente de energía que suministre a una superficie en un tiempo suficientemente corto cantidades de energía suficientemente elevadas.

El procedimiento conforme a la invención puede llevarse a cabo en una atmósfera de nitrógeno, pero

también en el aire. Las presiones a ajustar a este respecto se encuentran entre 10 y 900 kPa, encontrándose un intervalo de presiones preferido entre 200 y 400 kPa.

Como otros parámetros de procedimiento pueden indicarse la densidad de energía con un ancho de banda de 0,7 a aproximadamente 6 J/cm², preferiblemente de 2 a 4 J/cm², y las operaciones de irradiación por unidad de superficie con 5 a 300 operaciones de irradiación por unidad de superficie, pero preferiblemente aproximadamente 120 operaciones de irradiación por unidad de superficie.

El procedimiento conforme a la invención se describirá seguidamente con ayuda de un ejemplo de realización. El ejemplo de realización describe la nitruración por láser de la primera ranura anular de un pistón de un motor de combustión interna.

Como material se escogió un material compuesto basado en aluminio templado por dispersión en el que en una matriz de aluminio técnicamente puro están incluidos 40% en peso de dispersoides de Al₂O₃. Este material se escogió porque cuenta con sobresalientes propiedades a temperatura elevada que superan ampliamente a las de las aleaciones de pistones convencionales. Sin embargo resulta como inconveniente el comportamiento de desgaste de este material en la primera ranura anular. Habitualmente en esta zona, que especialmente en motores diesel muy fuertemente cargados es muy crítica, está fundido un soporte de anillo de materiales basados en hierro fuertemente aleado. Pero esto no es posible en materiales compuestos basados en aluminio que no pueden colarse en ningún caso. En lugar de esto se consigue la resistencia al desgaste necesaria mediante la nitruración por láser.

Para la irradiación con láser de la primera ranura anular se utilizó un láser excímero de XeCl. Este tipo de láser proporciona impulsos de alta energía de hasta 2 J y una duración del impulso de aproximadamente 50 ns. El tratamiento según el procedimiento conforme a la invención de la primera ranura anular se realizó en una atmósfera de nitrógeno bajo una presión de 300 kPa, con una densidad de energía de 4 J/cm², a una frecuencia de 8 Hz con aprox. 120 operaciones de irradiación por elemento de superficie.

Para la evaluación de los resultados se realizó un ensayo de desgaste. En él se midió la pérdida de volumen del material del pistón y la pérdida de masa del contracuerpo de desgaste (aquí el segmento del pistón). Se registraron los valores de un soporte de anillo de una aleación basada en hierro fuertemente aleado así como los valores del material compuesto basado en aluminio templado por dispersión nitrurado por láser. Sorprendentemente se ha comprobado que el desgaste en un sistema con una ranura anular nitrurada por láser pudo minimizarse notablemente en contraposición a un sistema con un soporte de anillo convencional.

Mediante el procedimiento conforme a la invención de la nitruración por láser de la ranura anular en materiales compuestos basados en aluminio templado por dispersión se alcanzan tasas de desgaste considerablemente menores en comparación con las de los pistones actuales. Por este motivo pueden conseguirse pistones de materiales compuestos basados en aluminio con zona nitrurada por láser con una clase de prestaciones, en lo que respecta a presión y temperatura de combustión, que hasta ahora solo estaban reservadas a los muy caros y pesados pistones de acero.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la elaboración de una capa de protección frente al desgaste en zonas de componentes próximas a la superficie, en especial pistones para motores de combustión interna, de un material compuesto basado en aluminio, en el que al menos partes de la superficie de los componentes han sufrido un endurecimiento y la capa de protección frente al desgaste se forma a partir de nitruros de aluminio en una matriz de aluminio, **caracterizado** porque la capa de protección frente al desgaste se produce mediante un tratamiento de nitruración por láser, en el que se aporta energía en forma de impulsos a la superficie de modo que en las zonas próximas a la superficie se forma una capa de refusión y que en ellas se produce una reacción de nitrógeno de una atmósfera de nitrógeno o del aire con aluminio del material compuesto, de modo que el nitruro de aluminio se presenta en la capa de refusión de forma finamente dispersa y graduada.

2. Procedimiento conforme a la reivindicación 1, **caracterizado** porque el material compuesto basado en aluminio está formado por una matriz de aluminio y una fase de refuerzo presente de modo incoherente y porque la fase de refuerzo se forma por óxidos, carburos, nitruros o boruros, encontrándose la proporción de la fase de refuerzo en la matriz de aluminio entre el 5% en peso y el 50% en peso, preferiblemente entre el 20% en peso y el 40% en peso.

3. Procedimiento conforme a una de las reivindicaciones 1 y 2, **caracterizado** porque los óxidos, carburos, nitruros o boruros de la fase de refuerzo están presentes con un tamaño de hasta $50\ \mu\text{m}$, preferiblemente con un tamaño de entre $0,01$ y $1\ \mu\text{m}$.

4. Procedimiento conforme a una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque el tratamiento de nitruración por láser de los componentes se lleva a cabo mediante radiación láser ultravioleta, verde o infrarroja, preferiblemente mediante un láser excímero o un láser de Nd:YAG.

5. Procedimiento conforme a una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado** porque el tratamiento de nitruración por láser de los componentes se lleva a cabo a presiones entre 10 y $900\ \text{kPa}$, preferiblemente a presiones entre 200 y $400\ \text{kPa}$.

6. Procedimiento conforme a una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado** porque el tratamiento de nitruración por láser se lleva a cabo con una densidad de energía de $0,7$ a $6\ \text{J/cm}^2$, preferiblemente de 2 a $4\ \text{J/cm}^2$.

7. Procedimiento conforme a una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado** porque el número de operaciones de irradiación por elemento de superficie mediante láser varía entre 5 y 300 operaciones de irradiación por unidad de superficie, llevándose a cabo la irradiación de los componentes preferiblemente con aprox. 120 operaciones de irradiación por unidad de superficie.