

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2008-111190

(P2008-111190A)

(43) 公開日 平成20年5月15日(2008.5.15)

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
C 2 3 C	24/08	(2006.01)	C 2 3 C 24/08	Z
C 2 3 C	26/00	(2006.01)	C 2 3 C 26/00	E
				4 K O 4 4

審査請求 有 請求項の数 10 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2007-278241 (P2007-278241) (22) 出願日 平成19年10月26日(2007.10.26) (31) 優先権主張番号 102006051709.1 (32) 優先日 平成18年10月30日(2006.10.30) (33) 優先権主張国 ドイツ(DE)	(71) 出願人 507354688 アーハーツェ オーバーフレッチェンテク ニーク ゲーエムベーハー ドイツ ディー50171 ケルペン ボ エルケシュトラーセ 25-57 (74) 代理人 110000545 特許業務法人大貫小竹国際特許事務所 (72) 発明者 ペーター クルツェ ドイツ ディー52385 ニデゲン ラ ーガシュトラーセ 10 (72) 発明者 ヘルマン エイチ. ウールベルガー ドイツ ディー40885 ラティンゲン カーレンベルグスベーク 24 最終頁に続く
--	---

(54) 【発明の名称】 バリヤ層形成金属の素材上に耐摩耗層を形成する方法及びバリヤ層形成金属の素材

(57) 【要約】

【課題】 本願発明は、特にアルミニウム、マグネシウム、チタン、それらの合金及び混合物のようなバリヤ層形成金属の素材上に耐摩耗層を形成し、上述した従来技術の不具合を解消又は少なくとも緩和する方法及びその方法によって製造された素材を提供する。

【解決手段】 本願発明の方法は、特にアルミニウム、マグネシウム、チタン、それらの合金及び混合物、好ましくはアルミニウム又はその合金のようなバリヤ層形成金属の素材上に、レーザ処理によって耐摩耗層を形成し、素材表面が酸素含有環境でレーザ照射され、素材表面の上部又は外側層が、酸素含有環境の酸素と反応又は転化され、素材を構成する金属の酸化物を形成すると共に、その下方にある素材層が酸素と反応することなしに再溶解されることである。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

レーザ処理によって、特にアルミニウム、マグネシウム、チタン、それらの合金及び混合物、好ましくはアルミニウム又はその合金であるバリヤ層形成素材に耐摩耗層を形成する方法において、

素材表面が、酸素を含む雰囲気中で、レーザ照射されることによって、素材表面が酸素と反応して、素材を構成する金属の酸化物を形成し、それに基づく金属層が、酸素と反応することなしに再溶解されることを特徴とする方法。

【請求項 2】

製造された耐摩耗層が、多層構造、特に二層構造であり、該多層構造が、素材を構成する金属の上部（外側）酸化物層と、上部（外側）酸化物層に近接して存在し且つ酸化物層の下に存在する再溶解素材の層（再溶解層）とを具備し、前記再溶解層近傍に素材層が存在するように配置されることを特徴とする請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】

耐摩耗層の製造前に、素材表面は、再溶解が、特にレーザ処理によって、好ましくは不活性状態で施されることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の方法。

【請求項 4】

アルミニウム又はアルミニウム合金が素材を構成する金属として使用され、アルミ酸化物層（ Al_2O_3 層）がその上部（外側）層として生じることを特徴とする請求項 1、2 又は 3 に記載の方法。

【請求項 5】

700 ~ 1200 nm、特に 800 ~ 1100 nm の範囲内の波長を有するレーザが使用されること、且つ / 又は、特にそれぞれ 800 ~ 1100 nm の範囲内の波長で、非パルスダイオードレーザ又は Nd : YAG レーザが、レーザとして使用されること、且つ / 又は、レーザに使用される出力密度が、 $10^4 \sim 10^8 W/cm^2$ の範囲内、特には $10^5 \sim 10^7 W/cm^2$ の範囲内で選択され、好ましくは約 $10^6 W/cm^2$ であることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 つに記載の方法。

【請求項 6】

該方法は、機械工学製品、特に自動車構成部品、好ましくはシリンダ、シリンダバレル、ピストン、カムシャフト、パケットタペット、バルブ、接続ロッドの軸受点等の内燃機関の構成部品の耐摩耗層を形成するために適用されることを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 つに記載の方法。

【請求項 7】

該方法は、内燃機関のピストンに耐摩耗層を形成するため、特に少なくとも部分的にそれらをコーティングするため、好ましくはピストンの最上部の環状溝の領域に適用されることを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 つに記載の方法。

【請求項 8】

特にアルミニウム、マグネシウム、チタン、それらの合金及び混合物、好ましくはアルミニウム又はその合金であるバリヤ層形成金属の素材であって、その表面が、耐摩耗層を有し、該素材が、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 つに記載された方法によって得られることを特徴とする素材。

【請求項 9】

バリヤ形成金属、アルミニウム、マグネシウム及びチタン及びそれらの合金及びそれらの混合物、好ましくは、アルミニウム又はその合金の素材であって、その表面が、酸素を含む雰囲気中で、レーザ処理によって製造された耐摩耗層を有するものにおいて、

前記耐摩耗層は、多層法において、特に二層法において構成され、上部（外側）層及びその下方に存在する層を具備し、素材表面の上部（外側）層は、素材を構成する金属の酸化物層、好ましくはアルミニウム酸化物からなり、且つその下方にある層が、前記素材の未反応、再溶解層からなることを特徴とする素材。

【請求項 10】

10

20

30

40

50

製造された耐摩耗層は、多数層構造、特に二層構造からなり、該多数層構造は、素材を構成する金属の上部（外側）酸化物層と、該上部（外側）酸化物層の近傍且つ酸化物層の下方に存在する再溶解素材の層（再溶解層）からなり、その下方に配され、前記再溶解層近傍に素材の層が存在することを特徴とする請求項 8 又は 9 記載の素材。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本願発明は、レーザ処理によって、アルミニウム、マグネシウム、チタン、それらの合金及び混合物のようなバリヤ層形成金属の素材上に、耐摩耗層を形成する方法に関し、且つこの方法の適用及びこの方法において形成された耐摩耗層を有する部材に関する。

10

【背景技術】

【0002】

電解質状態下において、アルミニウム、マグネシウム、チタン、それらの合金のようなバリヤ層形成金属の素材への耐摩耗層の形成は、公知である。例えば、優れた特性を有する耐摩耗層は、（ ANOH 法として知られる）火花放電での陽極酸化及び適当な通常水性又は水性有機電解質溶液として知られているものによって得ることができる。そのような方法は、例えば特許文献 1 に記載されている。これらの方法の不具合は、それらが、電解質的に、作用するので、電解槽を使用し、その後処分が要求される。それらの形成の後、形成された層は、電解槽の要求されない成分について洗浄される必要がある。それ故に、そのような方法における耐摩耗層を形成するには非常な努力が必要となる。

20

【0003】

自動車構造及び他の領域、特に機械工業の領域における表面の改善についての多くの応用は、構成部品の機能性について上昇する要求に合致する技術の必要性についての十分な証明である。レーザ法は、部品の品質を改善するための新しい試みを提示する。しかしながら、耐摩耗層は、十分な役割を有している。原則として、表面処理へのレーザの使用は、特に、それらが電解槽を必要としないことから、新しい環境に優しい技術の扉を開く。

【0004】

特許文献 2 及び非特許文献 1 において、アルミニウム表面のレーザ窒化処理について、コメントがなされている。

【0005】

30

例えば、特許文献 2 は、部品、特に内燃機関のピストンの表面近傍に、合成アルミニウムベース素材から、耐摩耗層を形成し、その部品の表面の少なくとも一部が硬化処理され、且つ耐摩耗層が、アルミニウムマトリックスにおいてアルミニウム窒化物から形成され、耐摩耗層がレーザ窒化処理によって形成され、パルス形状のエネルギーが表面に導入され、これによって再溶解層が表面近傍領域に形成され、これが、アルミニウム窒化物が再溶解層において微細に分散され且つ段階的な形状であるように、合成素材のアルミニウムで窒素環境から又は大気からの窒素の転化を生じる方法を記載する。

【0006】

この方法において形成されたアルミニウム窒化物（ AlN ）は大変硬い（約 1230 HV = ピッカース硬度）が、それは大変脆いものである。それ故に、それは、ひびが入りやすい傾向にあり、その結果、多くの応用、特に自動車構成部品には使用不能である。特にピストン、シリンダフェース、バルブ等のような内燃機関のアルミニウム部品のような振動に晒される安全部品が、そのようなアルミニウム窒化物層を設けるならば、大きなリスクを背負うことになる。アルミニウム窒化物層を有するそのような部品の使用は、それが駆動している間エンジン全体に不具合を生じることになる。形成されたアルミニウム窒化物層の層厚は、比較的小さい。さらに、その表面の点荷重下では、「エッグシェル効果」として知られる効果が生じ、ベース素材は塑性変形が生じ、それに続いてクラック構造が生じる。

40

【0007】

特許文献 2 の技術的教示は、たとえレーザのエネルギーが、窒素環境パルス法において

50

アルミニウム表面に印加され、アルミニウム窒化物が微細に分散された状態において形成されたとしても、上述した不具合を解消しない。

【０００８】

レーザ処理による表面改善のさらなる可能性は、防護する酸化物 - セラミック層のレーザ処理によってアルミニウム素材を形成することであり、例えばアルミニウム酸化物（ Al_2O_3 ）、ジルコニウム酸化物（ ZrO_2 ）等のような素材粒子が、アルミニウム素材の表面に再溶解される（非特許文献２）。レーザにより固体素材を溶解すること及び関連した素材表面にそれらを付加することの原則としてのこの可能性についての不具合は、これらの粒子が、素材の表面に均一に付加されないということである。複雑な形状の部品の場合、均一なコーティングは、達成することができない。さらに、素材表面に関しての溶解された粒子の接着は、不十分であることがよく観察され、それは処理されるべき製品にすでに存在する酸化物層によって生じる。

【特許文献１】EP 0 545 230 B1

【特許文献２】DE 102 02 184 C1

【非特許文献１】雑誌HTM 52（1997）2，第91頁（J．バルニケル他「UVレーザ照射でのアルミニウム合金の窒化処理」、内容はアルミニウム表面のレーザ窒化処理についてなされている。

【非特許文献２】レーザ及び光電子工学、29（4）、第48頁～52頁、1997

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【０００９】

本願発明の課題は、特にアルミニウム、マグネシウム、チタン、それらの合金及び混合物のようなバリヤ層形成金属の素材上に耐摩耗層を形成し、上述した従来技術の不具合を解消又は少なくとも緩和する方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【００１０】

上述した問題を解決するために、本願発明は、本願発明の第１の様相によれば、請求項１に記載されたような方法を提案する。さらに、本願発明に係る方法の特に利益的な改良は、それぞれの従属請求項に示される。

【００１１】

出願人は、上述した問題が、アルミニウム、マグネシウム、チタン、それらの合金及び混合物のようなバリヤ層形成金属に基づいた素材の表面を、酸素含有雰囲気中でレーザ処理又はレーザ酸化処理の形のレーザ照射に晒されて、素材表面の上部又は外側層が酸素に晒され、素材を構成する金属の酸化物を形成すると同時に、その下方にある素材の層が、酸素と反応することなしに再溶解されることによって解消されることを発見した。

【００１２】

本願発明の第２の様相によれば、本願発明の主題は、本願発明に基づく方法の応用であり、それは、それぞれの請求項において定義されている。

【００１３】

本願発明の第３の様相によれば、本願発明の主題は、本願発明の方法によって得られる本願発明に係る素材であり、上述したタイプの耐摩耗層を有するもので、それぞれの請求項において限定されている。

【００１４】

本願発明の第１の様相による本願発明の主題は、特にアルミニウム、マグネシウム、チタン、それらの合金及び混合物、好ましくはアルミニウム又はその合金のようなバリヤ層形成金属の素材上に、レーザ処理によって耐摩耗層を形成し、素材表面が酸素含有環境でレーザ照射され、素材表面の上部又は外側層が、酸素含有環境の酸素と反応又は転化され、素材を構成する金属の酸化物を形成すると共に、その下方にある素材層が酸素と反応することなしに再溶解される方法である。

【００１５】

本願発明によるレーザ処理又はレーザ酸化は、結果として優れた耐摩耗特性、特に優れた腐食耐性及び優れた摩耗耐性、最大の硬度を有し、- 従来のアルミニウム窒化物層と異なって - どのような脆さも示さず、- 層又は層構造の硬度（ピッカース硬度）が外側から内側に向けて漸次減少する - 層構造内の硬度勾配により、優れた機械的特性を示し、特に表面の点荷重下の「エッグシェル効果」に対する傾向を有しない耐摩耗層を生じる。

【0016】

本願発明によって形成された層は、通常の電解質法によって形成された耐摩耗層と比較して、匹敵する又はいくつかの範囲で改良された特性を有し、不具合は、十分な方法において、特に電解層の使用を不要とすることによって避けられる。

【0017】

本願発明によって事項されるレーザ処理又はレーザ酸化は、結果として、多層構造を生じる。一般的に実際の耐摩耗層は、二層からなり、これは、素材を構成する金属の上部又は外側酸化層と、上部又は外側酸化層に近接して存在する再溶解素材の層（「再溶解層」）とからなり、その下方には、再溶解層近傍の素材の変化しない（言い換えると、反応しない及び再溶解しない）層が配される。要するに、それは、- 外側から内側へ又は上部から下部へ見るとき - 素材を構成する金属の上部又は外側酸化層、その下方に配される再溶解層と、その下方に順次配される反応しない且つ再溶解しないベース素材の層とによって構成される多層構造を生じる。この場合、外側層（いわゆる素材を構成する金属の酸化層）は大きな硬度（ピッカース硬度）を有し、その possible の再溶解層はそれに比べて低い硬度（ピッカース硬度）を有し、その下方に配されるベース素材の層は、最も低い硬度（ピッカース硬度）を有する。これは、要求されたように上述した硬度勾配を有する多層構造を形成し、優れた機械的特性を導く。

【0018】

本願発明による方法の1つの実施例によれば、耐摩耗層の形成以前（言い換えると本願発明によるレーザ処理又はレーザ酸化前）に、素材表面は、好ましくは不活性状態下でのレーザ処理によって、再溶解処理が施されるものである。それを実行する時に、確実に、素材表面の酸化が、この先処理の間実行されないことが必要である。これは、不活性状態下で、特に不活性ガス雰囲気下で、好ましくは希ガス雰囲気下で、且つ素材表面の反応温度以下で、特に素材表面の1,000 以下の温度で、作業されることによって達成される。しかしながら、この再溶解処理以前の方法段階は、全く任意の性質を持つものである。

【0019】

好ましい実施例において、アルミニウム又はアルミニウム合金は、素材を構成する金属として使用されるので、アルミニウム酸化物（ Al_2O_3 ）層が、本願発明に係るレーザ処理又はレーザ酸化の上部又は外側層として生じる。本願発明に係る素材は、例えばキャスト又はダイカスト素材、特にアルミニウムキャスト又はダイカスト素材であることが望ましい。特に、それは、粗粒子キャスト又はダイカスト素材、特にキャスト又はダイカストアルミニウム素材であることが望ましく、それは、上述したように、本願発明によるレーザ処理による耐摩耗層の形成前に、特にレーザ処理によって再溶解され、この前処理が任意に行われることが望ましい。キャスト又はダイカスト合金に代えて、鍛錬用合金、鍛錬アルミニウム合金が、本願発明の処理に晒されることが望ましい。しかしながら、使用される素材の上述した例は、制限された性質を持つものではない。

【0020】

原則として、700 ~ 1200 nm の範囲内、特に800 ~ 1100 nm の範囲内の波長を有するレーザが、本願発明に係るレーザ処理に使用される。

【0021】

原則として、パルスレーザ及び非パルスレーザの両方とも、本願発明のレーザ処理又はレーザ酸化に使用することができる。パルスレーザを使用する場合、パルス継続期間（FWHM）は、 10^{-7} 秒 ~ 10^{-2} 秒の範囲内で選択され、特に約 10^{-3} 秒であることが望ましく、耐摩耗層の層厚は、レーザのパルス継続時間によって、特別に選択された方

10

20

30

40

50

法において制御可能である。

【0022】

例えば、特にそれぞれ800～1100nmの波長の非パルスダイオードレーザ又はNd:YAGレーザが、本願発明に係る方法の範囲内で使用することができる。

【0023】

一般的に、レーザ処理は、特にレーザ照射によって反応するために導入されるエネルギーが、素材表面の反応温度 T_{reaction} が、少なくとも1000 ($T_{\text{reaction}} = 1,000$) となるように設計される方法において実行される。

【0024】

特に、レーザに使用される出力密度は、広い範囲で変化することができる。例えば、レーザに使用される出力密度は、 $10^4 \sim 10^8 \text{ W/cm}^2$ の範囲内、特に $10^5 \sim 10^7 \text{ W/cm}^2$ の範囲内で選択され、好ましくは約 10^6 W/cm^2 であることが望ましい。それにもかかわらず、本願発明の範囲から離れることなしに上述した値から外れることも、それぞれの場合によって又は応用の基づいて必要であると言える。

【0025】

上述したように、本願発明に係るレーザ処理又はレーザ酸化は、酸素含有雰囲気の中で実行される。酸素含有雰囲気は、純粋な酸素を具備又はからなるもの、酸素と、反応条件下で非反応性である少なくとも1つの不活性ガス、好ましくは希ガスとの混合気を具備又はからなるものであっても良い。窒化物、特にアルミニウム窒化物が、本願発明に係るレーザ処理又はレーザ酸化の間に形成されないために、酸素含有雰囲気は、少しの窒素も含まない及び/若しくは反応条件下で窒素を生じるガスを含まない。

【0026】

特に、本願発明に係る方法は、大気圧下で実行される。それにもかかわらず、減少した又は上昇した圧力下でその方法が実行されることは、たとえその方法が大気圧下で実行されることが好ましいとしても、除外されるものではない。

【0027】

さらに、本願発明の係る方法によって形成される耐摩耗層は、 $50 \sim 350 \mu\text{m}$ 、特に $75 \sim 300 \mu\text{m}$ 、好ましくは $100 \sim 250 \mu\text{m}$ の合計厚さを有することが望ましい。これらの厚さは、上部又は外部酸化物層と、その下方に存在する再溶解層からなる。

【0028】

上部又は外側層に関するかぎり、アルミニウム又はアルミニウム合金の場合、それは、アルミニウム酸化物層(Al_2O_3 層)であり、場合によってさらに構成成分(例えばシリコン含有アルミニウム合金の場合、 SiO_2 又はムライト)を有し、その層厚は、 $1 \sim 50 \mu\text{m}$ 、特に $2 \sim 30 \mu\text{m}$ 、好ましくは $3 \sim 20 \mu\text{m}$ であることが望ましい。

【0029】

上部又は外側層、特にアルミニウム酸化物層(Al_2O_3 層)は、極端な硬度を有する。この上部(外側)層のピッカース硬度(HV)は、少なくとも1,000HV、特に少なくとも1,500HV、好ましくは少なくとも2,000HVである。

【0030】

さらに、この上部又は外側層、特にアルミニウム酸化物層(Al_2O_3 層)の特徴は、極端に低い粗さ(頂点-谷間高さ)である。この上部又は外側層の粗さ(頂点-谷間高さ)Raは、 $0.5 \mu\text{m}$ 以下、特に $0.4 \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.3 \mu\text{m}$ 以下である。この結果、本願発明によって形成された耐摩耗層は、その層の寸法安定性及び/若しくは平坦度が、極端に高い要求に合致する必要がある応用に最適である。

【0031】

前記素材がアルミニウム又はアルミニウム合金からなる場合、本願発明に係る耐摩耗層の上部又は外側層は、アルミニウム酸化物層(Al_2O_3 層)であり、且つ少なくとも60%、好ましくは少なくとも80%、特に好ましくは少なくとも90%のコランダム($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)を具備することが望ましい。これは、この上部又は外側層の極端な硬度を説明する。シリコン含有アルミニウム合金の場合、好ましくはムライトの形で、10%ま

10

20

30

40

50

で、特には20%まで、好ましくは30%までの二酸化珪素(SiO_2)を含んでいることが望ましく、これによって大きなビッカース硬度を示すものである。上述した%で示された全ての数字は、上部又は外側層の重量に対する重量%として与えられるものである。

【0032】

外側酸化物層、特に Al_2O_3 層の下方に配される再溶解層に関するかぎり、それは、50~300 μm の範囲内、特には75~250 μm の範囲内、好ましくは100~200 μm の範囲内の厚さを有する。

【0033】

この再溶解層は、その上部に位置する外側層のビッカース硬度(HV)よりも小さいビッカース硬度(HV)を有し、且つベース素材の下方層よりも大きいビッカース硬度(HV)を有する。さらに外側酸化物層の下方に、特に外側 Al_2O_3 層の下方に配される再溶解層は、150HV以上、特に200HV以上のビッカース硬度(HV)を有する。外側酸化物層と比べた再溶解層の非常に低いビッカース硬度は、再溶解層が、ベース素材が単に再溶解し、レーザ処理雰囲気酸素と反応しないことによって生じたことによって説明される。ベース素材の下方層と比べた溶解層のより大きなビッカース硬度は、微細に分散され又は微細に粒状化された相又は層が、再溶解加工によって形成されるという事実によって説明される。

【0034】

これは、本願発明によるレーザ処理又はレーザ酸化による再溶解加工がその効果を有するので、外側酸化物層の下方、特に外側 Al_2O_3 層の下方に配された再溶解層が、微細に分散され及び/若しくは微細に粒状化される方法において、特に1 μm 以下、好ましくは0.5 μm 以下の粒状サイズで形成される。

【0035】

対比してみると、再溶解層の下方に存在するベース素材は、粗く粒状化され及び/若しくは粗く分散される方法において、特に10 μm 以上、好ましくは20 μm 以上の粒子サイズで形成される。

【0036】

上述したように、再溶解層の下方に配されるベース素材は、その上方に存在する再溶解層よりも低いビッカース硬度(HV)を有する。さらに、再溶解層の下方に存在するベース素材層のビッカース硬度(HV)は、150HVまで、特には50~150HVの範囲内、好ましくは75~125HVの範囲内であることが望ましい。

【発明を実施するための最良の形態】

【0037】

図1及び図2から明らかなように、本願発明に係る方法は、結果として、二層構造を具備する現実的耐摩耗層からなる多層構造を生じ、これが、素材を構成する金属の上部又は外側酸化物層1と、この上部又は外側酸化物層近傍に存在する再溶解部材の層(再溶解層)2とからなり、その下方には前記再溶解層近傍の素材の層3が配され、前記再溶解層2は、微細に粒状化又は微細に分散された方法において形成されると共に、これと比較して反応しない素材層3は、粗く粒状化又は粗く分散された方法において形成される。それぞれの層と、それらの構造及び成分の詳細については、上述した内容を参照することができる。

【0038】

本願発明の1つの例によれば、本願発明に係る方法は、多段法において実行されることが望ましい。

【0039】

これは、第1の段階において、素材表面、好ましくは表面近傍領域において簡単な再溶解が実行され(正確にいうと、上述したように、不活性又は無反応状態下で)、それに続いて、第2の段階において、本願発明に係る方法によって、コランダム又はコランダム/ムライト外側層が形成又は付加される。この2つの段階は、順次実行される。同一種類のレーザ又は異なる種類のレーザを、2つの段階に使用することが可能である。上述したよ

10

20

30

40

50

うに、第1の段階、再溶解は、不活性状態下で、酸化物層を形成するための素材表面の化学的反応なしに実行される。これについて、不必要な反復を避けるために、上述した内容を参照することが可能である。

【0040】

上述したように、本願発明による方法は、優れた腐食耐性、同様に優れた摩耗耐性及び極端な硬度を有する耐摩耗層を生じる。本願発明に係るレーザ処理又はレーザ酸化から生じる多層構造は、硬く脆い傾向を有しないので、本願発明によって形成された耐摩耗層は、振動に晒される部品、特に安全部品に最適である（例えば、ピストン、シリンダフェース、バルブ等のような内燃機関のアルミニウム部品）。

【0041】

本願発明に係る方法の典型的な例によれば、下記する手順で進められる。

【0042】

上述したように、本願発明によれば、耐摩耗層は、酸素含有慣用においてレーザ酸化によって素材表面、特にアルミニウム表面に形成され、素材表面の上部層、特に表面近傍領域においては、素材を構成する金属の酸化物、特にアルミニウム酸化物を形成するように反応し、又は転化され、その下方にある層は、酸素と反応することなしに再溶解され、新しく調整される。

【0043】

本願発明によれば、レーザ処理は、巢材又はバリヤ層形成金属の素材の所定の領域のみが、選択的に酸化される場合に使用される（例えば、内燃機関のピストンの環状溝のみ）。この場合、関連した場所に指向し、上述したように、酸素の反応ガス又は酸素/不活性ガスの混合気（酸素フリー）を流すノズルでの作業が特に可能である。レーザビームの基点からのノズルの距離は、例えば適用によるが少なくとも5mmであり、最大30mmである。作業品の表面に対するノズルの傾斜角度は、60°～95°の範囲内であるべきである。もし純粋酸素が使用される場合には、ノズルからでてくる流量は、例えば5リットル/分～30リットル/分に設定される。

【0044】

本願発明によるレーザ酸化のためのノズルの使用の例は、例えばアルミニウムエンジンピストンの環状溝、又はボアの環状溝のような溝の作業に使用可能である。例えば、約2000HV以上の上部層の硬度、15μmまでの上部層の厚さ及び0.4～0.5μmの粗さRaを有し、且つその下方に存在し150～200HVの硬度を有する再溶解層を有するG-AlSi12MgCuNiのアルミニウムピストンの環状溝を形成することは、本願発明に係るレーザ酸化によって可能となる。この目的のために、コートされるべきアルミニウムピストンは、クランプ装置に渡され、上述したパラメータで、ピストンの環状溝にレーザが照射される。これに代えて、レーザを移動させ、耐摩耗層が付加されるツール又は素材を固定することも可能である。レーザ処理は、約1000の非常に高い温度を処理素材表面に生じさせるので、バリヤ層形成金属は溶解し、上部層は酸素と反応して対応する酸化物を形成し、その下方の層は、酸素と反応することなしに単に溶解する。アルミニウムベース素材の場合のコランダム（ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ）の形成、シリコン含有合金の場合のムライト（ SiO_2 ）の形成について、レーザの温度が上部層の形成に重要なだけでなく、むしろ非常に高いレベルの熱が、溶解したバリヤ層形成金属例えばアルミニウム、チタン、マグネシウム等と酸素との発熱反応によって生じることも重要である。

【0045】

ベース素材がアルミニウムの場合、上部又は外側層は、コランダム改質の少なくとも60%のアルミニウム酸化物（ Al_2O_3 ）を具備する（上記コメントを参照）。最大2000HV（0.1）以上のピッカース硬度が決定される。この高い硬度は、コランダムがアルミニウム酸化物の高温形成として生じたという事実に帰する。X線撮影測定は、コランダム含有物が、60%～90%の範囲内で変化すること、導入された温度及び/若しくはレーザに晒された時間に依存することを示している。

【0046】

例えば、GD- AlSi12 、GD- AlSi9Cu3 、G- AlSi12MgCuNi 、ADC12等のような高いシリコン含有物を有するアルミニウム合金の場合、非常に硬いコランダム ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) だけでなくムライト (SiO_2) が形成される。ここで、最大1900HV(0.1)以上のビッカース硬度が測定される。例えばもし合金GD- AlSi12 がコランダムマトリクスにおいて使用されるならば、ムライト (SiO_2) の含有物が最大30%であることがX線撮影測定からわかった。

【0047】

前記上部層は、低い粗さ又は頂点 - 谷間高さRaを有する。アルミニウム素材を使用する場合には、典型的なコランダム層は、約0.3 ~ 0.5 μm の粗さRaと、1 ~ 50 μm 、特に2 ~ 30 μm 、好ましくは3 ~ 20 μm の層厚を有する。

10

【0048】

レーザによる熱と、バリア層形成金属と酸素との発熱反応による熱とは、その下方に存在するバリア層形成禁足の層に、大きな量のエネルギーを導入することになる。例えばGD- AlSi12 のアルミニウムクランクケースにおけるシリンダフェース又はG- AlSi12MgCuNi のアルミニウムエンジンピストンのような粗い粒子状構造を有するアルミニウム素材を使用する場合、大変微細な粒状化構造を形成するために10 ~ 20 μm の粒状サイズを有する粗い粒状化構造の再溶解がその下方に存在する層に生じる。アルミニウム素材の場合、使用される合金によって、再溶解層は、150 ~ 200HVのビッカース硬度を有し(これと比較して、粗い粒状化キャスト又はダイカストアルミニウム素材は、単に60 ~ 80HVのビッカース硬度を有する)、微細に分散され又は微細に粒状化され、特に1 μm 以下、好ましくは0.5 μm 以下の粒子サイズを有する。

20

【0049】

図1において、上述された層系の基本構造が図示される。図2による電子顕微鏡による写真のスキャンしたものにおいて、層の多層構造が、断面において示されている。

【0050】

本願発明による方法は、広く応用することが可能であり、特定の応用に対して特別に設計することができる。

【0051】

本願発明の第2の様相による主題は、それぞれの請求項に記載されているような本願発明の方法の結果として生じる応用である。

30

【0052】

例えば、本願発明の方法は、機械工学製品、特に自動車構造のための部品、例えばシリンダ、シリンダバレル、ピストン、カムシャフト、バケットタペット、バルブ、接続ロッドの軸受点等のような内燃機関の構成部品に、耐摩耗層を形成するために適用されるものである。

【0053】

さらに、本願発明の方法は、例えば内燃機関のピストンに耐摩耗層を形成するために、特に少なくとも部分的にそれらをコーティングするために、好ましくはピストンの上側の領域又は最も上側の環状溝に耐摩耗層を形成するために適用されるものである。

【0054】

さらにまた、本願発明の方法は、例えば薬学及び薬学工学製品に耐摩耗層を形成するために適用されるものである。

40

【0055】

本願発明の基づく方法の本願発明に係る応用に関して、説明の重複を避けるために、本願発明の方法において上述された説明を参照することができ、それは、本願発明に係るその応用に関して対応して適用される。

【0056】

本願発明の第3の様相による主題は、バリア層形成金属、特にアルミニウム、マグネシウム、チタン、それらの合金及び混合物、好ましくはアルミニウム又はその合金についての素材であり、その表面は、耐摩耗層を有すると共に、上述された本願発明による方法に

50

よって得ることができる。

【 0 0 5 7 】

特に、本願発明のこの様相による本願発明の主題は、バリア層形成金属、特にアルミニウム、マグネシウム、チタン、それらの合金及び混合物、好ましくはアルミニウム又はその合金についての素材であり、その表面は、酸素含有雰囲気中で、レーザ処理によって形成された耐摩耗層を有し、素材表面の上部又は外側層は、素材を構成する金属の酸化物層、好ましくはアルミニウム酸化物層であり、その下方に存在する層は、素材の反応しない再溶解層である。

【 0 0 5 8 】

本願発明によって形成された耐摩耗層は、多層構造、特に二層構造であり、この多層構造は、素材を構成する金属の上部又は外側酸化物層と、その上部又は外側酸化物層の近傍にあり且つその酸化物層の下方にある再溶解素材の層（「再溶解層」）とを具備し、その下方には前記再溶解層近傍には反応しない又は変化しない素材の層があるものである。

【 0 0 5 9 】

本願発明に係る素材に関するさらなる詳細については、不必要な重複を避けるために、本願発明の方法及びその応用について上述されたコメントを参照し、本願発明のよる素材について対応して適用される。

【 0 0 6 0 】

図 1 により上述された図面は、概略的にレーザ処理によって形成された本願発明の耐摩耗層を有する素材の構造を示す断面図を示している。図 1 からわかるように、下方の存在する部材 3 は、粗く粒子化された又は粗く分散された相からなり、その上には微細に分散され又は微細に粒状化された再溶解層 2 が配され、その上には素材を構成する金属の酸化物層 1 が付加されている。

【 0 0 6 1 】

本願発明のさらなる改良、改善及び変更は、本願発明の範囲から離れることなしに、明細書を読み込むことによって、当業者によって容易に理解可能であり、実行可能である。

【 0 0 6 2 】

本願発明は、下記する典型的な実施例に基づいて示されたものであるが、本願発明を限定するものではない。

【 実施例 】

【 0 0 6 3 】

径 4 0 m m、長さ 6 0 m m を有する G - A l S i 1 2 M g C u N i のシリンダが、N d : Y A G レーザ（波長：1 . 0 6 4 n m）でその周面で処理される。レーザビームの基点での出力密度は、 $1 0 ^ 6 \text{ W / c m } ^ 2$ に設定される。シリンダは装置にクランプされ、回転速度 6 r p m で回転される。シリンダの周面は、シリンダの回転下で規則正しくスキャンされ、同時にレーザ軌跡がオーバーラップする程度が 3 0 % となるようにレーザの軸方向の送りが実行される。

【 0 0 6 4 】

酸素の供給（大気：純粋酸素）は、約 6 0 ° の角度でレーザビームと同軸のノズルによって実行される。衝突するレーザビームの基点からのノズルの距離は、2 0 m m である。純粋酸素の供給量は、ガスとして 1 5 リットル / 分が使用される。

【 0 0 6 5 】

図 1 及び図 2 で示される横断面図において、下記する層構造が、コートされたシリンダにおいて測定された。

- ・ 上部層：合成コランダム（ $\alpha - \text{A l } _ 2 \text{ O } _ 3$ ）> 9 0 %、ビッカース硬度（H V）：（ $2 0 3 2 \pm 8 8$ ）H V（0 . 0 1）、厚さ：（ $1 0 \pm 2$ ） $\mu \text{ m}$
- ・ 下方の再溶解層：微細粒子化構造、ビッカース硬度（H V）：1 8 0 H V、厚さ約 2 0 0 $\mu \text{ m}$
- ・ ベース素材：粗い粒子化構造、ビッカース硬度（H V）：8 0 H V

【 図面の簡単な説明 】

10

20

30

40

50

【 0 0 6 6 】

【 図 1 】 図 1 は、本願発明に係る方法によって得られた多層構造の構成による概略説明断面図である。

【 図 2 】 図 2 は、本願発明に係る方法によって得られた多層構造の構成による電子顕微鏡の写真のスキャンしたものである。

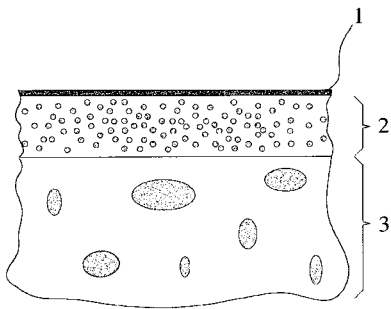
【 符号の説明 】

【 0 0 6 7 】

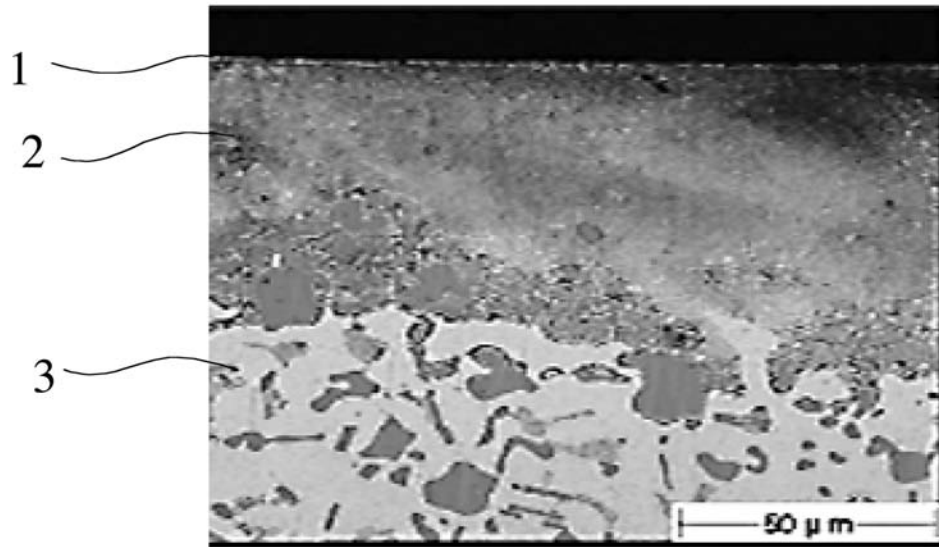
- 1 上部又は外側（酸化物）層
- 2 再溶解層
- 3 素材層

10

【 図 1 】



【図 2】



フロントページの続き

(72)発明者 ユルゲン コッホ

ドイツ デイ - 9 2 2 2 4 アムベルグ パラーデプラッツ 1 6

Fターム(参考) 4K044 AA06 BA12 BA13 BC02 BC11 CA11 CA41