



(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
01.04.2015 Patentblatt 2015/14

(51) Int Cl.:
C23C 8/04 (2006.01) **C23C 8/10 (2006.01)**
C23C 8/36 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **14184532.1**

(22) Anmeldetag: **12.09.2014**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR
Benannte Erstreckungsstaaten:
BA ME

(30) Priorität: **26.09.2013 DE 102013110659**

(71) Anmelder: **AHC Oberflächentechnik GmbH**
50171 Kerpen (DE)

(72) Erfinder:
• **Weidenbach, Marc**
52062 Aachen (DE)
• **Urlberger, Dr. Hermann Hans**
40885 Ratingen (DE)
• **Kurze, Prof. Peter**
09573 Augustusburg (DE)

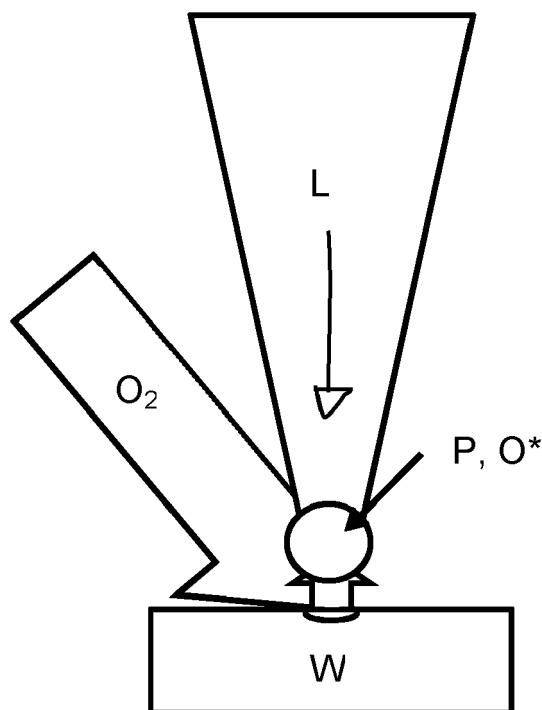
(74) Vertreter: **Moser Götze & Partner Patentanwälte mbB**
Paul-Klinger-Strasse 9
45127 Essen (DE)

(54) **Verfahren zur Herstellung von verschleiß- und/oder korrosionsschützenden Oxidschichten**

(57) Verfahren zur Herstellung von verschleiß- und/oder korrosionsschützenden Oxidschichten auf sperrschichtbildenden Metallen, vorzugsweise Aluminium, Magnesium und Titan, deren Legierungen und Mischun-

gen mittels Laserbehandlung, dadurch gekennzeichnet, dass an der Oberfläche ein kontinuierliches sowie oberflächennahes Sauerstoff-Plasma zur Ausbildung der Oxidschicht erzeugt wird.

Fig. 1



Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von verschleiß- und/oder korrosionsschützenden Oxidschichten auf sperrschichtbildenden Metallen, vorzugsweise Aluminium, Magnesium und Titan, deren Legierungen und Mischungen mittels Laserbehandlung.

[0002] Die Herstellung von korrosions- oder verschleißfesten Überzügen auf Aluminium ist bekannt. So lassen sich in tauchgalvanischen Verfahren in Schwefel- bzw. anderen Säuren durch Anlegen von Außenstrom korrosions- und verschleißfeste Schutzschichten von guter Qualität erzeugen, die als Eloxal oder Harteloxal-schichten bezeichnet werden. Viele weitere Untervarianten beschäftigen sich mit der Herstellung von vollflächigen Schichten unter Einsatz von Elektrolyten (Säuren) und Außenstrom.

[0003] Der Einsatz der Lasertechnologie bietet eine Vielzahl von Vorteilen gegenüber einer tauchbadgebundenen Arbeitsweise.

[0004] Die DE10202184 C1 beschreibt ein Verfahren zur laserunterstützten Nitrierbehandlung. Allerdings sind die erhaltenen Schichten spröde.

[0005] Die DE 102006051709A1 beschreibt ein Verfahren, bei dem die Werkstückoberfläche unter Anwesenheit von Sauerstoff und Edelgas ohne Anwesenheit von Stickstoff oder stickstoffhaltigen Medien mittels Laserbestrahlung umgeschmolzen wird und darauf aufbauend eine überdeckende oxidische Beschichtung vorzugsweise aus Aluminiumoxid (Korund) entsteht. Es wird indes nicht darauf Bezug genommen welche speziellen Erfordernisse sich aus der Energiebilanz der Laserbehandlung selbst ergeben, welche strukturellen Maßgaben beim Aufbau und der Anordnung der Beschichtung zu berücksichtigen sind und dabei muss die Atmosphäre zudem zwingend stickstofffrei gehalten werden. Eine ähnliche Vorgehensweise offenbart WO 2008/019721 A1.

[0006] Aufgabe der Erfindung ist es daher ein alternatives Verfahren bereitzustellen, bei dem harte, nicht spröde, gut haftende und wenig raue verschleiß- und/oder korrosionsschützende Oxidschichten erhältlich sind.

[0007] Diese Aufgabe wird durch das in Anspruch 1 angegebene Verfahren gelöst.

[0008] Erfindungsgemäß ist erkannt worden, dass wenn an der Oberfläche ein Sauerstoffplasma erzeugt wird, es möglich ist, harte, nicht spröde, gut haftende und wenig raue verschleiß- und/oder korrosionsschützende Oxidschichten herzustellen.

[0009] Vorzugsweise wird dazu das Plasma durch Bestrahlung mit einem Laser erzeugt. Als besonders wichtig hat es sich herausgestellt, dass eine legierungsabhängig maximale Intensität durch den Laser nicht überschritten wird. Ansonsten droht die Verbrennung der Oberfläche. Vorzugsweise weist der eingesetzte Laser eine Intensität zwischen $5 \times 10^5 \text{ W/cm}^2$ und $5 \times 10^6 \text{ W/cm}^2$ auf.

[0010] Desweiteren hat sich eine Wechselwirkungszeit zwischen 0,1 s und 0,0001 s bewährt, um das Sauerstoffplasma aufrechtzuerhalten und geschlossene Schichten zu erzeugen.

erstoffplasma aufrechtzuerhalten und geschlossene Schichten zu erzeugen.

[0011] Man erkennt anhand von Figur 8 sehr schön die Unterschiede zum Stand der Technik, der ohne Plasma arbeitet. Das Diagramm zeigt die Laserintensität I in W/cm^2 gegenüber der Wechselwirkungszeit t in Sekunden auf Aluminium im logarithmischen Skaleneinteilungen. Im Bereich A links oben findet Oberflächenstrukturieren statt und im Bereich B unten rechts Umwandlungshärten.

[0012] Im erfindungsgemäßen Bereich I zwischen $5 \times 10^5 \text{ W/cm}^2$ und $5 \times 10^6 \text{ W/cm}^2$ und zwischen 0,1 s und 0,0001 s (schraffiert) findet die Reaktion des Sauerstoffplasmas mit der Werkstückschmelze statt. Außerhalb dieses Bereichs findet entweder nur ein Aufschmelzen und natürliche Oxidation der Werkstückschmelze (Bereich II) oder ein Verdampfen und Abtragen des Werkstücks (Bereich III), aber keine kontrollierte Reaktion zwischen Sauerstoff und Werkstückschmelze statt.

[0013] Im genannten Stand der Technik wird einerseits nicht mit ausreichenden Laserintensitäten gearbeitet. Andererseits ist die reine Angabe von Laserenergie bei Laserprozessen unzureichend bestimmt, da somit nur das Produkt aus Laserintensität und Wechselwirkungszeit angegeben ist und somit nicht die Laserintensität und die Wechselwirkungszeit selbst bestimmbar sind. So arbeitet der zitierte Stand der Technik nicht im erfindungsgemäßen Bereich I.

[0014] Es hat sich als besonders vorteilhaft herausgestellt, wenn die Oberfläche in einer wasserstofffreien und wasserfreien Atmosphäre mit dem Laser bestrahlt wird. Dann kann ein stabiles lasergestütztes und kontinuierliches sowie oberflächennahes Sauerstoff-Plasma erzeugt werden, in welchem durch Reaktion von ionisiertem Sauerstoff und Metall die Oxidschicht gebildet wird. Es hat sich nämlich überraschenderweise gezeigt, dass poren- und störungsfrei die Oxidschichten an der Oberfläche nur und ausschließlich durch Gewährung eines wasser- und wasserstofffreien Plasmas erzeugt werden können.

[0015] Das Plasma P besteht aus reaktionsfreudigen Sauerstoffionen O^* und muss vom Laser L mit Energie versorgt werden, um fortzubestehen. Ohne das Sauerstoffplasma entsteht trotz Aufschmelzen des Grundwerkstoffs W und vorhandenem Sauerstoff O_2 auf der Oberfläche nicht die gewünschte oxidische Beschichtung. Es müssen im Plasmaraum zwei Reaktionspartner zur Verfügung gestellt werden. Zum einen der ionisierte Sauerstoff O^* und zum anderen das Metall, z.B. Aluminium, das dann mit dem ionisierten Sauerstoff reagieren kann (vgl. Fig. 1). Die Atmosphäre kann neben Sauerstoff auch Stickstoff enthalten oder auch Edelgase.

[0016] Die durch die erfindungsgemäße Laserbehandlung in einer Gasatmosphäre erzeugten Umwandlungsphasen werden sinnvollerweise in definierten Bahnen und Kombination derselben unter zwingend dauerhafter Einwirkung des lokalen Plasma aufgebaut.

[0017] Ebenso überraschend ist die Tatsache, dass

beim Abfahren der erfindungsgemäßen Laserbahnen der im Einwirkungsbereich des Plasma MP erzielte Umschmelzbereich tiefer gestaltet ist, als in einem plasmafrei bearbeiteten Bereich OP, trotz gleicher spezifischer Leistungsparameter. Im plasmafreien Raum OP entsteht trotz Anwesenheit von Sauerstoff keinerlei kompakte Oxidschicht (vgl. Fig. 2).

[0018] Der Einsatz von Edelgasen ist im Vergleich zum Stand der Technik nicht zwingend erforderlich. Vielmehr hat sich gezeigt, dass sich die Ausbildung der Einzel-, intermittierenden oder zusammengesetzten Bahnen durch Einstellung des Stickstoff-Sauerstoff-Verhältnisses in Dicke und Zusammensetzung einstellen und steuern lässt.

[0019] Bevorzugt ist daher die Verwendung einer wasserstofffreien und wasserfreien sowie lediglich sauerstoff- und stickstoffhaltigen Gasatmosphäre an der Oberfläche.

[0020] Vorzugsweise weist daher die Gasatmosphäre zwischen 20 - 100 % Sauerstoff auf. Bevorzugterweise größer gleich 90 %, insbesondere 95 - 100 % Sauerstoff.

[0021] Als Fokus des Lasers wird der Nullfokus (Bauteiloberfläche) bzw. ein negativer Fokus (im Bauteil oder dahinter) verwendet, um ein stabiles Plasma zu gewährleisten. Die Lage des Fokus ist wichtig, um ein stabiles Plasma zu bekommen und aufrechtzuerhalten. Im Nullfokus oder negativer Fokusrichtung (Fokus ist im oder hinter dem Bauteil) ist das Plasma stabil. In positiver Fokusslage fängt das Plasma sehr schnell an instabil zu werden und man muss überproportional viel Intensität verwenden, um ein Plasma zu bekommen. Als Grenzwert für die maximale Abweichung aus der Fokusslage dient ca. $+1/20$ der Brennweite.

[0022] Die so erzeugten Schichten sind primär oxidischer Natur, enthalten aber gleichzeitig alle Legierungsbestandteile, die durch die behandelte Legierung zur Verfügung gestellt werden. Die unterhalb der randnächsten Bereiche erzeugten Materialveränderungen sind ebenfalls legierungsabhängig.

[0023] Die erzeugte funktionelle Schicht befindet sich aufgebaut aus einzelnen oder durchgängigen Bahnen, die durch den Laserstrahl auf der Oberfläche gezogen werden. Dabei ist es zwingend notwendig, dass das beschriebene kontinuierliche, oberflächennahe Plasma aufrechterhalten bleibt (Fig. 3).

[0024] Die Bahnen können dabei intermittierend, teilüberdeckend oder voll überdeckend in einzelnen oder nebeneinanderliegenden Bahnen, mehrfach versetzt (Interleave) oder in sich strukturiert, schraffiert oder im Karo aufgebaut bzw. angeordnet sein (Fig. 4 und 5).

[0025] Für die Gestaltung der Bahnen durch die Laser-Einwirkung ist es zudem zwingend erforderlich, dass eine legierungsabhängige Maximalintensität eingehalten wird (vgl. Figur 8), um die zu behandelnde Werkstückoberfläche nicht zu verbrennen und um eine gleichmäßige, glatte Deckschicht zu erzeugen. Ferner spielt für die Herstellung korrosionsdichter Schichten der Linienabstand der gezogenen Bahnen eine besondere Rolle.

[0026] Optimale Ergebnisse haben sich experimentell bei einer Überlappung der Bahnen von größer 33 % Überlappung ergeben. Können diese Verhältnisse nicht eingehalten werden, ist ein optimales Ergebnis nicht zu erwarten. So zeigt Figur 6 im Vergleich zu Figur 7, dass bei zu großem Bahnabstand keine durchgehende Schicht S entsteht, sondern Lücken F auftreten.

[0027] Die Bestrahlung der Oberfläche erfolgt derart, dass eine Wechselwirkungszeit von 0,0001 s bis 0,1 s, vorzugsweise 0,0004 s bis 0,001 s. Als optimaler Abstand der Bahnen hat sich z. B. ein Abstand von ca. 0,075 mm bei einer Laserspotgröße von ca. 0,1 mm Durchmesser herausgestellt (vgl. Fig. 7). Bei Einhaltung des entsprechenden Verhältnisses kann davon abgewichen werden.

[0028] Überraschenderweise hat sich dabei gezeigt, dass die unter den Bahnen befindliche Umschmelzzone nur bei siliziumhaltigen Gusswerkstoffen (AlSi9Cu3 oder vergleichbar) härter als im Ausgangszustand ausfällt, nicht aber bei den großen Werkstoffgruppen der Knetlegierungen (z.B. 6082, 6061 oder vergleichbar) oder der kupferhaltigen Materialien (2024/7075). Bei letzteren ist die unter den Bahnen befindliche Werkstoffstruktur nach der Behandlung weicher als im Ausgangszustand. Die innerhalb der verlaufenden Bahnen erzeugten Kombinationen aus mittels der Plasmaeinwirkung umgewandelten und umgeschmolzenen Material müssen daher nicht notwendigerweise mehrschichtig sein.

Ausführungsbeispiel:

[0029] Im Folgenden soll ein Verfahrensbeispiel zur Veranschaulichung der erfindungsgemäßen Durchführung dienen: Der verwendete Laser ist ein handelsüblicher 400 W Faserlaser von der Fa. IPG-Laser mit einer Wellenlänge von 1070 nm und einem Spotdurchmesser im Fokus von 0,1 mm. Gesteuert wird der Laserstrahl über einen Scankopf vom Typ RHINO mit einer Brennweite von 26 cm der Firma Arges.

[0030] Das Verfahren wird innerhalb einer Kammer durchgeführt, so dass eine Sauerstoffatmosphäre von 95% - 100 % genutzt wird.

[0031] Das Bauteil liegt im Fokus und seine Lage sollte um ein stabiles Plasma zu gewährleisten maximal um $1/20$ der Brennweite abweichen (hier-1,3 cm).

[0032] Als Substrat dient AlSi12 mit handelsüblicher geschliffener Oberfläche. Bei dieser Legierung können Intensitäten von $5 \times 10^5 \text{ W/cm}^2$ bis $1,5 \times 10^6 \text{ W/cm}^2$ verwendet werden. Unterhalb dieser Intensität entsteht kein Plasma, und oberhalb beginnt das Material zu verbrennen, das Plasma verfärbt sich weiß und es entsteht eine raue ungleichmäßige Schicht. Für das Beispiel wurde eine Intensität von $1,5 \times 10^6 \text{ W/cm}^2$ verwendet.

[0033] Mögliche Wechselwirkungszeiten sind 0,1 s bis 0,0001 s wobei hier eine Wechselwirkungszeit von 0,0004 s verwendet wurde. Die Wechselwirkungszeit wirkt sich auf Prozessdauer und zu erreichende Schichtdicke aus. Bei zu kurzer Wechselwirkungszeit entsteht

kein Plasma bzw. es bricht während des Prozesses zusammen oder es entsteht eine sehr dünne ($< 1 \mu\text{m}$) fehlerhafte Schicht.

[0034] Der Abstand zwischen den einzelnen Bahnen beim Abfahren der Oberfläche des Substrats mit dem Laser beträgt für dieses Beispiel 0,075 mm, um eine geschlossene Schicht zu erzeugen (vgl. Figur 7).

[0035] Bei der Wahl dieser Parameter werden 6400 J/cm² Laserleistung auf das Material gebracht, wobei ein Plasma entsteht, welches auf dem Substrat durch Umwandlung von Sauerstoff und Aluminium zu Korund eine geschlossene Schicht mit einer Dicke zwischen 3 und 6 μm und einer Rauhtiefe $< 2 \mu\text{m}$ erzeugt.

Vergleichsbeispiel:

[0036] Wählt man bei gleichen Laserparametern eine Wechselwirkungszeit von 0,00002 s so entsteht kein Sauerstoffplasma über dem Substrat und es findet nur ein Umschmelzen der Aluminiumlegierung statt, trotz ausreichendem Sauerstoff und genügender Laserintensität.

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Bestrahlung der Oberfläche mit einer Wechselwirkungszeit zwischen 0,0001 s und 0,1 s stattfindet.

7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Lage des Werkstücks vorzugsweise nicht um mehr als 1/20 der Brennweite vom Fokus abweicht, und dies auch nur in negative Fokusrichtung.

8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche **dadurch gekennzeichnet, dass** zur Herstellung der Bahnen eine legierungsabhängige maximale Intensität durch den Laser nicht überschritten wird, vorzugsweise $5 \times 10^5 \text{ W/cm}^2$.

9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche **dadurch gekennzeichnet, dass** die Intensität des Lasers zwischen $5 \times 10^5 \text{ W/cm}^2$ und $5 \times 10^6 \text{ W/cm}^2$ beträgt.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von verschleiß- und/oder korrosionsschützenden Oxidschichten auf sperrschichtbildenden Metallen, vorzugsweise Aluminium, Magnesium und Titan, deren Legierungen und Mischungen mittels Laserbehandlung, **dadurch gekennzeichnet, dass** an der Oberfläche ein kontinuierliches sowie oberflächennahes Sauerstoff-Plasma zur Ausbildung der Oxidschicht erzeugt wird.

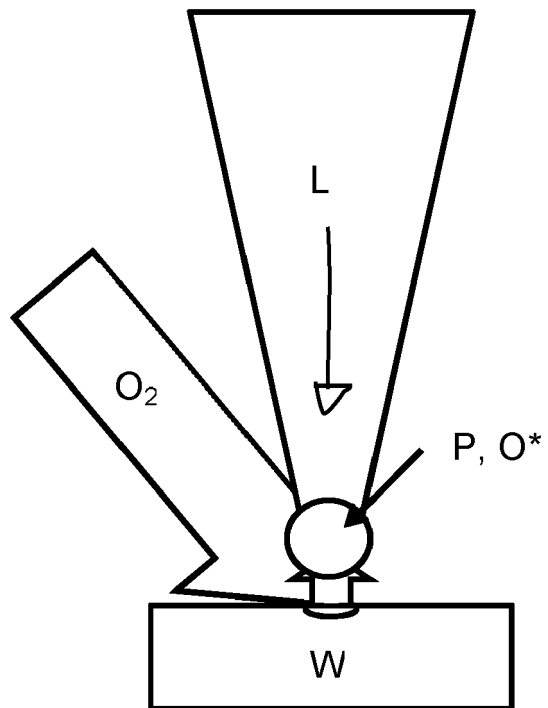
2. Verfahren wie Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Plasma durch die Bestrahlung mit dem Laser erzeugt wird.

3. Verfahren wie Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Plasma in einer wasserstofffreien und wasserfreien Atmosphäre erzeugt wird.

4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Atmosphäre lediglich sauerstoff- und stickstoffhaltig und/oder edelgashaltig ist.

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Bestrahlung in definierten einzelnen oder nebeneinanderliegenden Bahnen und Kombinationen derselben und dabei intermittierend, teilüberdeckend oder vollüberdeckend, mehrfach versetzt, in sich strukturiert, schraffiert oder in Karomuster gestaltet ist, vorzugsweise mit einer Überdeckung der Bahnen von 33%, erfolgt.

Fig. 1



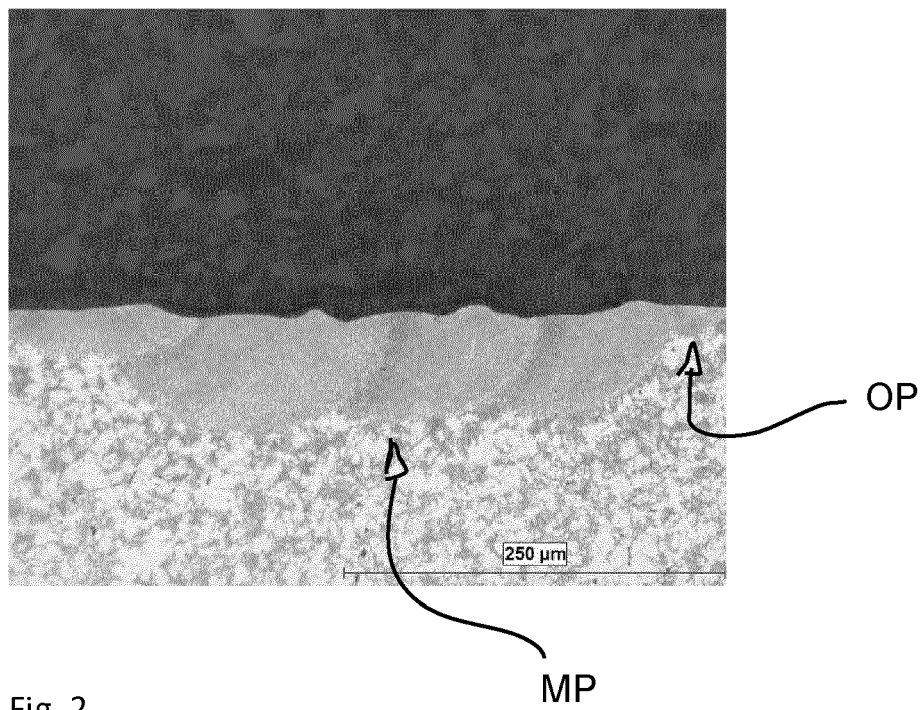


Fig. 2

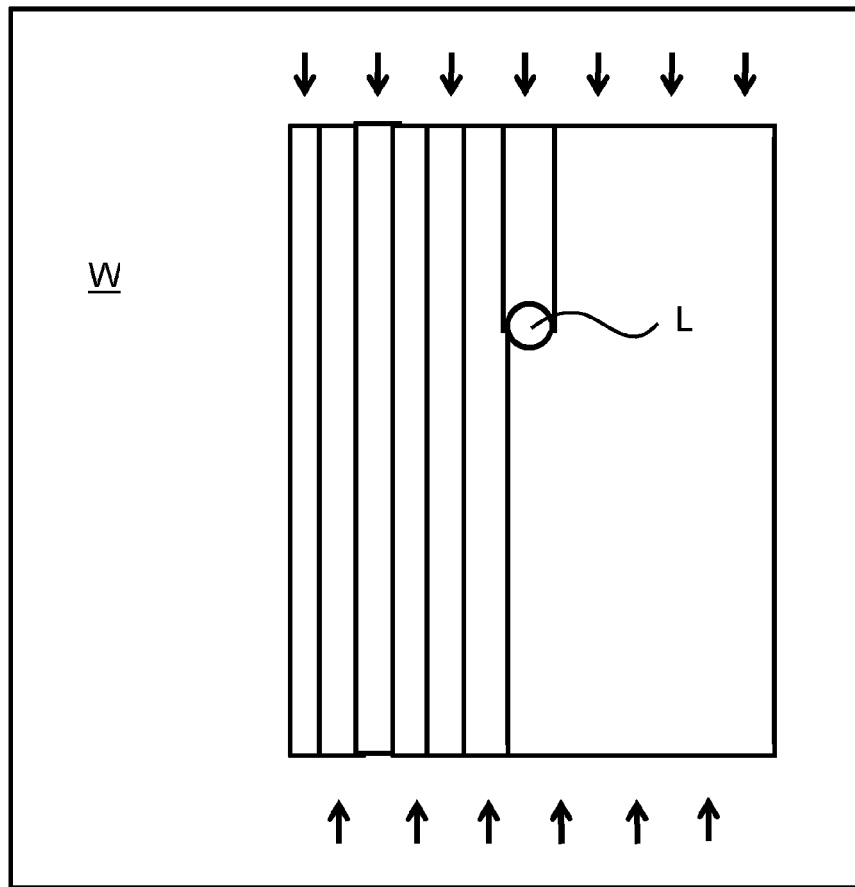


Fig. 3

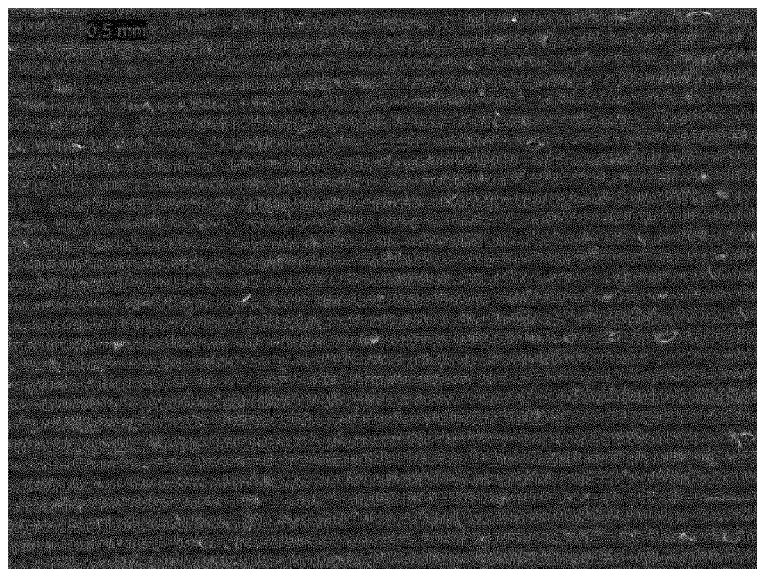


Fig. 4



Fig. 5

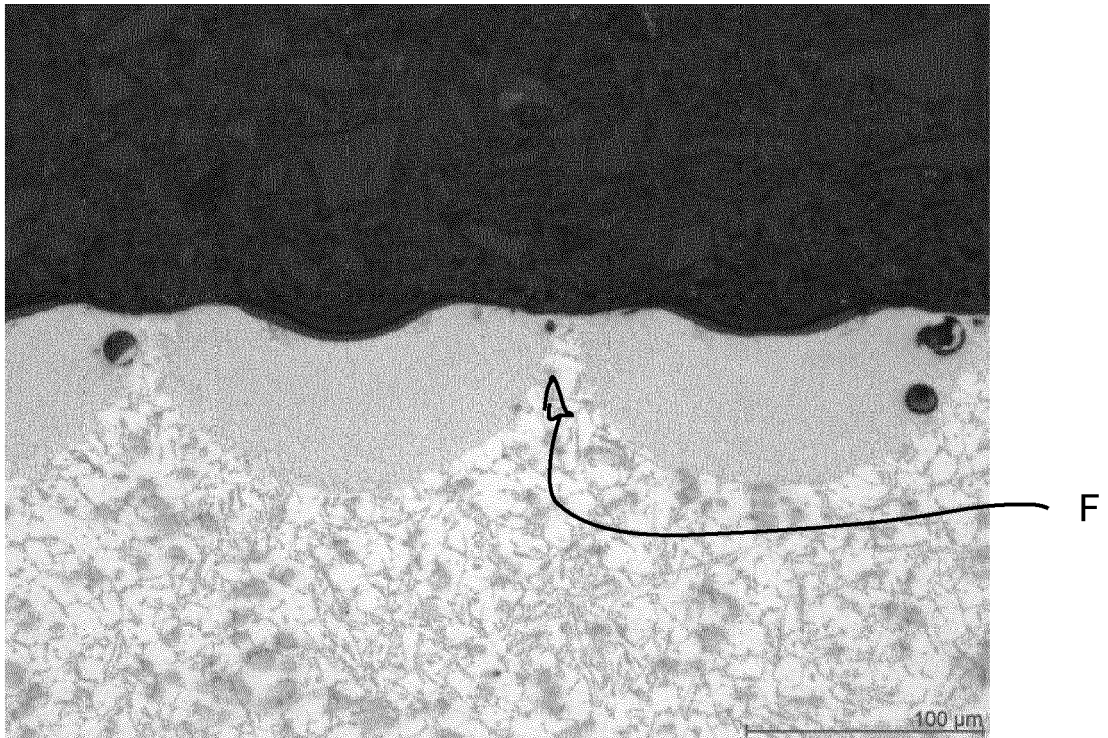


Fig. 6

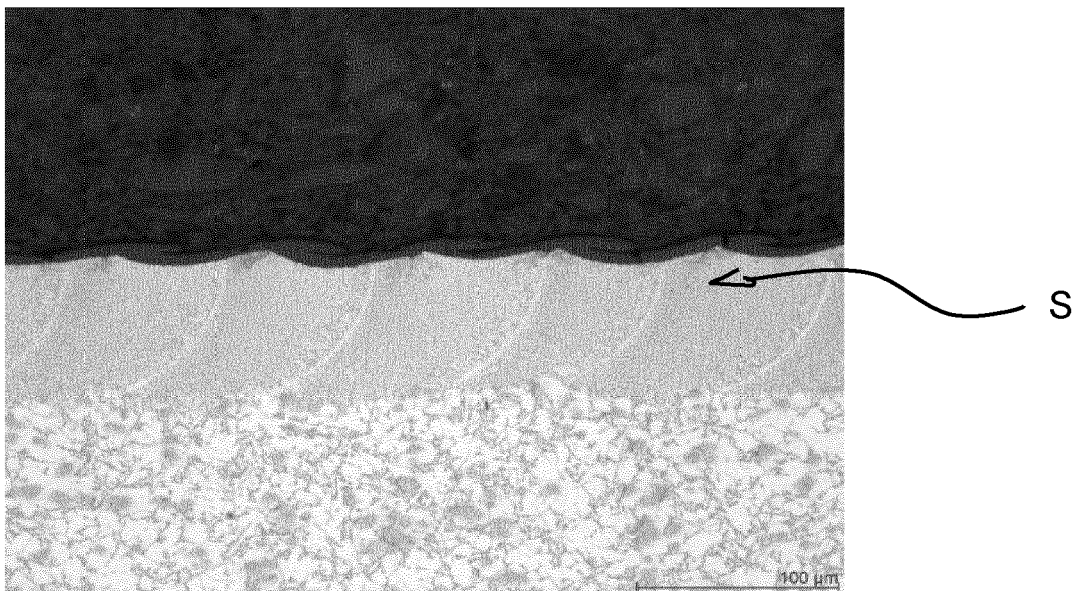


Fig. 7

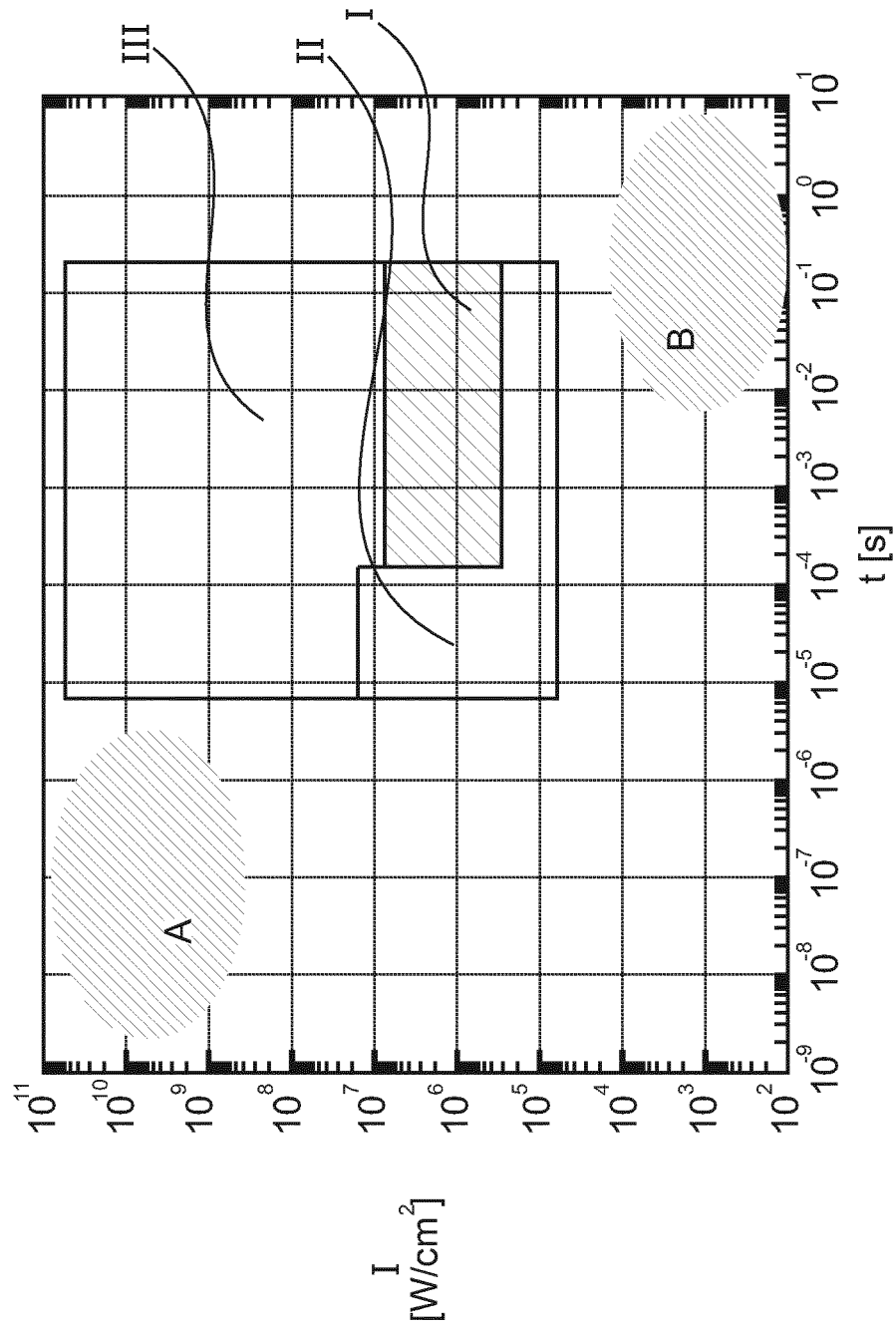


Fig. 8



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

 Nummer der Anmeldung
EP 14 18 4532

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X,D	EP 1 921 177 A2 (AHC OBERFLÄCHENTECHNIK GMBH [DE]) 14. Mai 2008 (2008-05-14) * Absätze [0018] - [0024]; Beispiel 1 * -----	1-9	INV. C23C8/04 C23C8/10 C23C8/36
A	DE 100 59 802 A1 (BAYERISCHE MOTOREN WERKE AG [DE]) 13. Juni 2002 (2002-06-13) * das ganze Dokument * -----	5	
A	JP S59 110784 A (NIPPON TELEGRAPH & TELEPHONE) 26. Juni 1984 (1984-06-26) * Zusammenfassung * -----	1-9	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC) C23C
Recherchenort München		Abschlußdatum der Recherche 10. Februar 2015	Prüfer Hoyer, Wolfgang
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 14 18 4532

5

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

10-02-2015

10

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1921177	A2	14-05-2008	DE 102006051709 A1	08-05-2008
			EP 1921177 A2	14-05-2008
			JP 2008111190 A	15-05-2008
			US 2008102298 A1	01-05-2008

DE 10059802	A1	13-06-2002	KEINE	

JP S59110784	A	26-06-1984	KEINE	

15

20

25

30

35

40

45

50

55

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- DE 10202184 C1 [0004]
- DE 102006051709 A1 [0005]
- WO 2008019721 A1 [0005]