

República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) **PI0620191-1 A2**

(22) Data de Depósito: 02/06/2006
(43) Data da Publicação: 01/11/2011
(RPI 2130)



(51) *Int.Cl.:*
F16J 9/26

(54) **Título:** ANEL DE SEGMENTO PARA MOTORES DE COMBUSTÃO INTERNA

(30) **Prioridade Unionista:** 21/12/2005 BR PI0506343-4

(73) **Titular(es):** Mahle International Gmbh, Mahle Metal Leve S/A

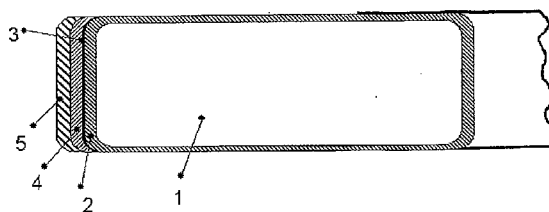
(72) **Inventor(es):** Gisela Ablas Marques, José Valentim Lima Sarabanda, Robert Richard Banfield

(74) **Procurador(es):** Dannemann ,Siemens, Bigler & Ipanema Moreira

(86) **Pedido Internacional:** PCT IB2006001444 de 02/06/2006

(87) **Publicação Internacional:** WO 2006/131801 de 14/12/2006

(57) **Resumo:** ANEL DE SEGMENTO PARA MOTORES DE COMBUSTÃO INTERNA. A presente invenção refere-se a um anel de segmento para motores de combustão interna com um revestimento de nitreto de cromo (CrN) depositado por um processo de deposição física de vapor em uma superfície deslizante com uma estrutura cristalina típica da fase CrN, tendo uma alta resistência ao desgaste e resistência superior à geração de microfaturas e à conseqüente perda localizada de partes do revestimento. O revestimento é um revestimento cristalino colunar de CrN tendo um teor de poros dispersos menor que 10% em volume e razão de intensidade, medido através de difração de raios X, entre os planos de cristal (111) e os planos (200), paralelos à superfície, na faixa de 0,40 a 0,70. Essa distribuição cristalina é obtida através de um teor de oxigênio impregnado no revestimento CrN entre 1,0% em peso e 7,0% em peso. A dureza Vickers da película varia de 1.500 a 2.200 HV.





PI0620191-1

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "ANEL DE
SEGMENTO PARA MOTORES DE COMBUSTÃO INTERNA".

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

1. Campo Técnico da Invenção

5 A presente invenção refere-se a um anel de segmento para motores de combustão interna, consistindo em um material base de aço ou de ferro fundido com um revestimento de nitreto de cromo depositado por um processo de deposição de vapor físico em uma superfície deslizante do anel de segmento.

10 2. Técnica Relativa

 O uso de uma película de nitreto de cromo com estrutura cristalina típica de fase CrN na superfície periférica externa de um anel de segmento fornece alta resistência ao desgaste para esse componente. Essa película é amplamente usada em motores modernos, nos últimos desenvolvimentos, com
15 altas cargas mecânica e térmica. Tal revestimento é obtido pela deposição de vapor metálico físico gerado por uma fonte de arco catódico.

 Entretanto, em alguns motores recentes extremamente altamente carregados ou em motores com um alto nível de pressão de combustão, como os projetados para a próxima década, esse revestimento cerâmico de
20 nitreto de cromo apresenta uma fragilidade intrínseca que leva à geração de microfraturas em sua superfície. Essas microfraturas se propagam e sua coalescência leva a peças perdidas do revestimento, danificando sua superfície e, em alguns casos, levando a arranhões no revestimento do motor. Arranhões no revestimento e danos da face do anel são considerados uma
25 falha funcional do sistema.

 A melhoria da resistência à geração de microfraturas, que antecede a perda de material e os arranhões do revestimento dos cilindros é apresentada em literatura especializada através da geração de uma película de nitreto de cromo tendo adições de oxigênio, carbono e boro, na forma de
30 solução sólida no revestimento cristalino da fase CrN. A adição desses elementos é apresentada como intrinsecamente responsável pelo aumento da resistência das microfraturas.

A estrutura cristalina dos revestimentos depositados por um processo de vapor físico é modificado com a adição de pequenas quantidades de outros gases reativos e esta é uma técnica clássica estabelecida na literatura, por exemplo, por Mattox no Manual de Processamento de Deposição de Vapor Físico (PVD), Ed. Noyes, pg. 486; Ano 1998. A literatura menciona que películas que são depositadas por vapor físico apresentam morfologia cristalina colunar com o crescimento preferencial das orientações cristalinas específicas paralelas à superfície da película. A orientação preferida de um plano cristalino específico pode mudar as propriedades da película e depende dos parâmetros de deposição, tais como a temperatura do substrato, adição de gases reativos e bombardeio de íons.

A Patente U.S. nº 5.743.536 menciona que os cristais de CrN devem ser predominantemente orientados com os planos densos (111) paralelos à superfície e que com tal orientação há uma melhoria no descasamento da película. Tal orientação predominante foi obtida pela manipulação dos parâmetros de deposição, sem adição externa de outros elementos de dopagem ao gás nitrogênio reagente. Entretanto, não é mencionado se tal orientação é a única observada, isto é, se orientação preferida significa que 100% dos cristais paralelos à superfície são grãos com orientação de cristal (111), ou em que proporção outras orientações de cristal são permitidas.

Apesar dessa definição relativamente aberta em relação ao teor de outros planos de cristal não tão densos como os planos (111), o revestimento de CrN produzido com o processo descrito na Patente U.S. nº 5.743.536 em uma dureza Vickers relativamente baixa de 600 a 1000 Hv, o que colocaria em risco a resistência ao desgaste da película, tornando-a não aplicável para os motores modernos altamente carregados.

A Patente UK nº GB 2.276.176 descreve a dopagem de CrN com 3 a 20% em peso de oxigênio ou, alternativamente, a dopagem de CrN com 2 a 11% em peso de carbono. O principal objetivo disto foi fornecer um revestimento com maiores resistências ao desgaste e à fricção. A possível mudança cristalina do revestimento cristalino de CrN pela adição de oxigênio não foi trazida à discussão ou incluída nas reivindicações da patente, mas

um gráfico de difração de raios X apresentado na figura 6, p. 6, mostrou que a estrutura de CrN tem um plano dominante (200) após a dopagem com 10% em peso de oxigênio.

A Patente U.S. nº 6.149.162 descreve a deposição de uma película de nitreto de cromo com uma estrutura de cristal de CrN tendo 0,5 a 20% em peso de oxigênio e apresentando uma microestrutura com orientação dominante ou preferencial de plano cristal (200) paralelo à superfície de revestimento. É mencionado nesta patente que uma estrutura cristalina de CrN com uma orientação preferida do plano de cristal (111) é frágil em comparação à orientação preferida do plano de cristal paralelo (200) à superfície de revestimento. Nessa patente, havia uma conexão da adição de oxigênio ao revestimento cristalino e a conseqüente alteração de sua estrutura de cristal, dando origem a uma melhoria da resistência do revestimento em relação à geração de microfraturas. Entretanto, a definição da orientação preferida é muito ampla; não permitindo a definição de nível predominante, se ele significa 100% ou se é permitido um nível residual de planos (111) descritos como frágeis. Similarmente, a definição da orientação preferida não impõe um estado crítico para níveis distintos de intensidade de razão de planos de cristal (111) e (200) no revestimento de CrN.

Além disso, é sabido que o nitreto de cromo de estrutura de cristal ou fase CrN aparece em sua forma estabelecida como padronizada na natureza com razões de intensidade entre planos de cristal (111) e (200), medidos pela difração de raios X, de aproximadamente 0,80. Esta informação está registrada no cartão nº 11 – 65 da JCPDS (Joint Committee of Powder Diffraction Standards) da base de dados dos compostos do ICDD – International Centre for Diffraction Data. Portanto, a presença de um plano predominante deve ser comparada a essa razão de intensidade de planos de cristal da fase CrN de referência.

No estado acima relatado das tecnologias da técnica, o revestimento de nitreto de cromo com estrutura de cristal de CrN pode ser configurado com uma orientação preferida de plano de cristal (111), apresentando baixa dureza associada com os parâmetros de deposição usados para a ob-

tenção desta orientação, ou uma orientação preferida de plano de cristal (200) paralela à superfície, obtido com a adição de uma ampla faixa de oxigênio. Em nenhuma das tecnologias acima há sugestão de uma orientação equilibrada preferida, que permite a presença de tanto de uma razão específica entre os planos de cristal denso (111) e os planos de cristal de estrutura aberta (200).

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

É um objetivo da presente invenção fornecer um anel de segmento com um revestimento de nitreto de cromo com uma estrutura cristalina pelo processo de deposição física de vapor que tem uma resistência superior à iniciação das microfraturas e às perdas de peças do revestimento, relacionadas à propagação dessas microfraturas, em relação ao revestimento de CrN apresentando uma predominância de orientação de planos de cristal (200) ou uma predominância de orientação de planos de cristal paralela à superfície do revestimento, descrita na técnica relativa.

O objetivo da invenção é cumprido por um revestimento de nitreto de cromo com uma estrutura de cristal de CrN que se caracteriza por: 1) Morfologia de cristal colunar tendo um teor de oxigênio na solução sólida na faixa de aproximadamente 1,0 a 7,0 por cento em peso; 2) Morfologia tendo um teor de microporos dispersos no revestimento inferior a 10% em volume; 3) Orientação cristalina definida pela razão de intensidade dos planos de cristal densos (111) até planos de cristal (200) paralelos à superfície revestida entre 0,40 e 0,70; e faixa de dureza Vickers de 1.500 a 2.200 HV, onde a espessura do revestimento é de 5 a 80 microns.

O plano de cristal (200) é mais aberto por natureza. Essa abertura é definida pela densidade linear de um plano de cristal dado que é baixo para os planos da família (200). Um revestimento com tal plano, orientado paralelamente à superfície e perpendicular à direção do crescimento da película, é capaz de ter maior absorção de estresses compressivos internos da película que se desenvolvem durante o crescimento da película, na vez que há mais espaço entre os átomos nesse plano de cristal. Entretanto, devido à sua estrutura mais aberta, o plano de cristal (200) apresenta um maior grau de dificul-

dade para mover os deslocamentos para aliviar os estresses de corte externos aplicados à superfície revestida. Portanto, um revestimento tendo predominantemente um plano de cristal (200) com orientação paralela à superfície tem, como consequência, menor tenacidade de fratura e, conseqüentemente, menor resistência a fraturas na superfície pelos estresses externos aplicados. Tal acerto de ter uma capacidade de absorção relativamente maior de estresses compressivos internos, que é positivo para um revestimento cerâmico, com uma menor resistência a fraturas de superfície para cargas externas de corte, dá um equilíbrio total ao revestimento além de um desempenho ótimo em relação à geração de microfraturas em sua superfície.

Por outro lado, um revestimento tendo o plano de cristal (111) com uma orientação predominante paralela à superfície desenvolve maiores estresses internos. Isto acontece devido à natureza atômica mais próxima dos planos de cristal (111), isto é, uma estrutura com menos espaço entre os átomos. Esse menor espaço entre os átomos faz com que o estresse interno gerado pelo crescimento do revestimento seja maior. Por outro lado, há uma maior facilidade de deslocamento através de planos compactos, onde o plano (111) é aquele que apresenta a maior facilidade. Essa facilidade de movimento de deslocamento dá uma maior capacidade de alívio dos estresses de corte externo aplicados ao revestimento. Um revestimento tendo uma orientação predominante no plano de cristal denso (111) paralelo à superfície tem, como consequência, maior tenacidade de fratura, e conseqüentemente, uma maior resistência à iniciação de fraturas originadas pelo estresse externo aplicado. Tal acerto é o oposto do acerto apresentado quando a orientação do plano de cristal (200) é predominantemente conforme descrita acima, isto é, a predominância de planos de cristal (111) paralelos à superfície tem uma menor capacidade de absorção de estresses internos e uma maior resistência à iniciação de fraturas de superfície devido ao estresse de corte externo. De forma global, o desempenho de uma película cristalina com uma predominância de planos de cristal (111) está também longe de um desempenho ótimo.

A presente invenção fornece uma película de nitreto de cromo

de estrutura de cristais de CrN capaz de fornecer um melhor acerto entre esses efeitos opostos mencionados, isto é, um equilíbrio superior entre a capacidade de absorção do estresse interno e a resistência à iniciação de fraturas superficiais devido ao estresse de corte externo, levando a um desempenho superior desse revestimento. Tal objetivo foi alcançado pelo equilíbrio do teor relativo de planos de cristal (111) e (200) no revestimento. O teor de cada plano de cristal na película é dado pela contagem da intensidade dos respectivos planos de cristal por difração de raios X e o equilíbrio entre o teor de cada plano de cristal no revestimento é dado pela contagem da razão de intensidade de cada um dos dois planos. Para caracterização do revestimento, a razão de contagem de intensidade entre os planos de cristal (111) e (200) foi arbitrariamente selecionada pela indicação entre o teor de ambos os planos de cristal. O equilíbrio é representado pela razão da intensidade de contagem da difração de raios X de planos de cristal (111) a (200) paralelos ao substrato.

Esta proposta de um equilíbrio entre os planos de cristal (111) e (200) e sua representação através da razão entre suas respectivas intensidades de contagem obtidas por uma difração de raios X é um novo elemento, não existente na técnica anterior, que garante um melhor equilíbrio entre as propriedades de cada plano de cristal e uma definição quantitativa da estrutura do revestimento de cristal, que é diferente da predominância de um plano de cristal específico.

O nitreto de cromo de estrutura de cristal de CrN correspondente à atual é obtido a partir de um equipamento de revestimento de arco catódico industrial com tensão de polarização entre os anéis e o anodo de 0 a – (menos) 100 volts, temperaturas do substrato de 350 a 500E c, pressão total de gás na faixa de 5.10^{-3} Pa a 1 Pa (5.10^{-5} a 1.10^{-2} mbar) e nenhuma adição intencional de oxigênio ao gás nitrogênio reagente. Nessas condições, a película de nitreto de cromo apresenta um teor de oxigênio residual até aproximadamente 0,5 por cento em peso. Até tal nível de teor de oxigênio, o revestimento depositado tem uma predominância do plano de cristal (200) paralelo ao substrato. Tal predominância é representada por uma razão de in-

tensidade do plano de cristal (111) para o plano de cristal (200) de 0,20 a 0,30 conforme mostrado pelas amostras 1 a 3 na tabela 1 e pelo padrão de difração na figura 2.

A definição de predominância de planos de cristal (200) nesse revestimento torna-se clara quando comparada com a estrutura de cristal CrN de referência representada pela informação contida no cartão JCPDS nº 11 – 65, que lista uma intensidade padronizada do plano de cristal (200) de 100 e uma intensidade padronizada do plano de cristal (111) de 80. Ela calcula, assim, uma razão de intensidade entre o plano de cristal (111) e o plano de cristal (200) de 0,80. Portanto, uma película que apresenta uma razão de intensidade inferior a aproximadamente 0,30 é arbitrariamente caracterizada como tendo predominância do plano de cristal (200).

Uma pequena adição de oxigênio ao gás nitrogênio reagente leva a um depósito de nitreto de cromo CrN tendo um teor de oxigênio de aproximadamente 0,5 a 0,9 por cento em peso, mas não muda a razão de intensidade entre os planos de cristal (200) e (111) em relação ao revestimento que não apresenta adição intencional de oxigênio. Em ambos os casos, a razão está em torno de 0,30, conforme mostrado pela comparação do revestimento das amostras 4 e 5 com o revestimento das amostras 1 a 3 na tabela 1 e também pela comparação do padrão de difração na figura 3 com o padrão de difração na figura 2. A avaliação funcional de tal revestimento, conforme demonstrado pelo exemplo 1, mostrou resistência insuficiente à geração de fraturas de superfície e perdas localizadas de partes do revestimento. Uma maior adição de gás oxigênio ao gás nitrogênio reagente leva à formação do revestimento de CrN tendo 10,4% em peso de oxigênio. O revestimento apresentou uma razão de intensidade entre o plano de cristal (111) e o plano de cristal (200) de 0,14, como exemplificado pelo revestimento da amostra 7 na tabela 1. Esse revestimento reflete o estado da técnica apresentada no documento de patente US 6.149.162, onde é preconcebido que uma adição de 0,5 a 20,0% em peso de oxigênio dá origem a um revestimento com estrutura predominante de cristal (200). A avaliação funcional de tal revestimento, conforme apresentada no exemplo 3, mostrou

resistência insuficiente à geração de fraturas de superfície e as conseqüentes perdas localizadas de partes do revestimento.

Surpreendentemente, o revestimento com teor de oxigênio entre aproximadamente 1,0 a 7,0 por cento em peso de oxigênio levou a uma razão de intensidade de planos de cristal (111) para (200) substancialmente mais alta que a descrita anteriormente, mostrando uma maior presença de planos de cristal (111). Conforme explicado anteriormente, esse maior equilíbrio entre as presenças de planos de cristal (111) a (200) é desejado. A razão de intensidade típica de 0,50 descoberta para esses revestimento tendo aproximadamente 1,0% a 7,0% em porcentagem em peso de oxigênio é substancialmente superior aos valores observados de 0,05 a 0,30 obtidos com a adição intencional de oxigênio, resultando em um teor de oxigênio no revestimento superior a aproximadamente 7,0% em peso ou com adição intencional ou sem oxigênio adicional resultando em teores de oxigênio no revestimento inferiores até aproximadamente 1,0% em peso. Os revestimentos de nitreto de cromo CrN com maiores razões de intensidade, na faixa de 0,40 a 0,70 e preferivelmente 0,45 a 0,65, são exemplificados pelo revestimento das amostras 8 a 12 na tabela 1 e pelo padrão de difração nas figuras 4 e 5. Essas amostras correspondem ao escopo da presente invenção.

A avaliação funcional das amostras de revestimento 8 a 12, apresentada nos exemplos 2 e 3, respectivamente, apresenta uma ausência de microfraturas em sua superfície, demonstrando que um aumento na incidência de planos de cristal (111) paralelos à superfície de revestimento de CrN e um melhor equilíbrio entre esses planos e os planos de cristal (200) produzem um desempenho superior de revestimento do nitreto de cromo.

O estado da técnica descrito anteriormente, representado por uma predominância de planos de cristal (200) e pelo teor de oxigênio no revestimento na faixa de 0,5 a 20,0 por cento em peso, define um comportamento homogêneo ajustado na função cristalina. A presente invenção demonstra que um revestimento tendo um equilíbrio específico entre a incidência de planos de cristal (111) e planos de cristal (200) apresenta um comportamento funcional superior e que apenas uma estreita faixa, de aproxima-

damente 1,0 a 7,0 por cento em peso de oxigênio, é capaz de fornecer um revestimento com estrutura de cristal objetivado pela presente invenção.

A transição da estrutura de cristal de um revestimento de nitreto de cromo CrN com predominância de planos de cristal (200) paralelos à superfície para uma estrutura de cristal com um equilíbrio otimizado entre planos de cristal (111) e (200) não é alcançado com um teor de oxigênio teórico e preciso no revestimento. Da mesma forma, técnicas experimentais têm certa dispersão, sendo necessário definir uma faixa funcional de oxigênio para o alcance do produto da presente invenção como aproximadamente 1,0 por cento em peso até aproximadamente 7,0 por cento em peso de oxigênio do revestimento. Essa necessidade está claramente em evidência pela comparação do revestimento das amostras 6 e 12, representando respectivamente o estado da técnica, com 7,3 por cento em peso de oxigênio no revestimento e com razão de intensidade entre os planos de cristal (111) e (200) de 0,04 e representando o escopo da presente invenção com 6,8 por cento em peso de oxigênio no revestimento e com razão de intensidade entre planos de cristal (111) e (200) de 0,51. Da mesma forma, para o nível inferior da faixa de teor de oxigênio, a comparação do revestimento das amostras 5 e 8, representando respectivamente o estado da técnica com 0,8 por cento em peso de oxigênio no revestimento e com razão de intensidade entre os planos de cristal (111) e (200) de 0,30 e representando o escopo da presente invenção com 1,2 por cento em peso de oxigênio no revestimento e com razão de intensidade de planos de cristal (111) e (200) de 0,51. A figura 8 apresenta uma correlação entre o teor de oxigênio no revestimento e a razão de intensidade entre os planos de cristal (111) e (200), ilustrando o escopo da presente invenção.

BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

Outros objetivos e características da presente invenção tornar-se-ão aparentes das descrições detalhadas a seguir consideradas em conexão com os desenhos anexos. Deve ser entendido, entretanto, que os desenhos são projetados apenas como uma ilustração apenas e não como uma definição dos limites da invenção.

A figura 1 ilustra uma seção transversal de um anel de segmento mostrando o material base e as possíveis camadas descritas nas configurações da presente invenção:

1. Material base de aço ou de ferro fundido
2. gabinete nitrificado opcional
3. Camada de aglutinação opcional
4. Camada intermediária opcional
5. Camada de nitreto de cromo

A figura 2 mostra o padrão de difração de raios X obtido com tubo de Cr do revestimento de CrN sem adição externa de oxigênio, mas tendo um teor residual de 0,3% de oxigênio.

A figura 3 mostra o padrão de difração de raios X obtido com um tubo de Cr do revestimento de CrN tendo 0,7% em peso de oxigênio obtido pela adição externa de oxigênio.

A figura 4 mostra o padrão de difração de raios X obtido com um tubo de Cr do revestimento de CrN tendo 1,3% em peso de oxigênio obtido por adição externa de oxigênio.

A figura 5 mostra o padrão de difração de raios X obtido com um tubo de Cr do revestimento de CrN tendo 2,7% em peso de oxigênio obtido pela adição externa de oxigênio.

A figura 6 mostra o padrão de difração de raios X obtido com um tubo de Cr do revestimento de CrN tendo 4,3% em peso de oxigênio obtido pela adição externa de oxigênio.

A figura 7 mostra o padrão de difração de raios X obtido com um tubo de Cr do revestimento de CrN tendo 7,3% em peso de oxigênio obtido pela adição externa de oxigênio.

A figura 8 mostra um gráfico da correlação entre a razão de intensidade de raios X dos planos (111) e (200) e o teor de oxigênio no revestimento.

30 DESCRIÇÃO DAS CONFIGURAÇÕES PREFERIDAS

A seguir são descritos alguns exemplos de execução do escopo da invenção descrita antes, bem como a avaliação funcional desses exemplos em

comparação com as execuções que reproduzem o estado da técnica.

Protótipos de anéis de segmento tendo um diâmetro de 128 mm, uma altura de 3,0 mm, uma largura radial de 4,5 mm, para um motor a diesel de carga pesada 450KW foram produzidos em aço inoxidável martensítico tendo 17% de Cr, opcionalmente nitrificado, moído em sua face externa, desengraxado e montado em um dispositivo adequado para receber em sua face periférica externa um revestimento de nitreto de cromo tendo uma estrutura de cristal de CrN. esse revestimento foi depositado em um processo de vácuo pelo vapor físico gerado pelo equipamento de arco catódico industrial – revestidor Hauzer HTC750.

Após a execução de vácuo na câmara até a pressão de aproximadamente $5 \cdot 10^{-3}$ Pa (5×10^{-5} mbar), as partes foram aquecidas até 450EC. Na seqüência, foi introduzido gás argônio em um fluxo controlado, estabilizando a pressão na câmara a vácuo, com o objetivo de executar uma causticação com tensão de polarização entre os anéis e o anodo de –(menos) 900V. Após a causticação, foi introduzido gás nitrogênio na câmara com um fluxo controlado estabilizando a pressão da câmara entre valores de 1 Pa até 10 Pa (1×10^{-2} até 1×10^{-1} mbar). Para a deposição do revestimento de nitreto de cromo tendo oxigênio, uma mistura controlada foi introduzida na câmara de vácuo com um fluxo controlado estabilizando a pressão da câmara entre valores de 1 Pa até 10 Pa (1×10^{-2} a 1×10^{-1} mbar). A deposição ocorreu com uma corrente catódica de 220 A e voltagem entre os anéis e o catodo de –(menos) 15 V. Após a deposição, as partes foram resfriadas até 220°C, antes da câmara de vácuo ser descarregada.

As amostras de revestimento 4 a 12 na tabela 1 têm adição intencional de teor de oxigênio na faixa de 0,7 a 10,4 por cento em peso e a pressão total e a voltagem entre os anéis e os parâmetros de anodo foram mantidos constantes, mas não significa que eles não possam ser trocados para a obtenção da estrutura de cristal do escopo da presente invenção. As amostras de revestimento 1 a 3 representam a execução do nitreto de cromo como aplicação industrial sem adição intencional de oxigênio. A tabela 1 apresenta uma avaliação da intensidade de contagem de planos de cristal

(111) e (200) obtida por difração de raios X, bem como a razão de intensidade de planos de cristal (111) a (200) de todas as amostras produzidas. Os exemplos a seguir avaliarão a funcionalidade no teste do motor de algumas dessas amostras.

		parâmetros operacionais			avaliação do revestimento		cristalografia do revestimento			funcional	
estado da técnica	anos	dopagem com oxigênio	pressão total (mbar)	tensão de polarização	teor de oxigênio (% em peso)	Porosidade (%)	Dureza ss(HV)	contagem de planos (200)	Razão (111)/(200)	Razão (111)/(200)	fraturas ou fragmentação
	1	Não	5×10^{-2}	-15V	0,3	2,0	1250	5836	1167	0,25	Sim
	2	Não	8×10^{-2}	-15V	0,5	3,0	1200	6950	2315	0,33	Sim
	3	Não	8×10^{-2}	-50V	0,5	1,5	1400	5247	1543	0,29	não testado
	4	Sim	8×10^{-2}	-15V	0,7	2,7	1300	3598	1074	0,30	Sim
	5	Sim	8×10^{-2}	-15V	0,8	3,0	1400	4886	1466	0,30	Não testado
	6	Sim	8×10^{-2}	-15V	7,3	3,0	2700	6018	244	0,04	Não testado
	7	Sim	8×10^{-2}	-15V	10,4	3,5	2900	5841	754	0,13	Sim
escopo da invenção	8	Sim	8×10^{-2}	-15V	1,2	3,0	1650	4597	2336	0,51	Não
	9	Sim	4×10^{-2}	15V	1,3	1,5	1700	6583	3286	0,50	Não testado
	10	Sim	8×10^{-2}	-15V	2,8	2,5	1900	1918	1100	0,57	Não testado
	11	sim	8×10^{-2}	-15V	4,3	3,5	1860	3721	1726	0,46	Não testado
	12	Sim	8×10^{-2}	-15V	6,8	4,0	2100	1824	926	0,51	não

Exemplo 1

Com o método acima mencionado, foram produzidos anéis de segmento representado pelos revestimentos de amostras 1, 2 e 4 na tabela 1. Dois anéis de cada condição foram montados em um motor a Diesel de carga pesada de 6 cilindros 450KW. Os anéis foram submetidos a um teste de choque térmico acelerado em uma célula de dinamômetro por 500 horas, onde as condições do revestimento e da deformação térmica do bloco, exceto as severas condições em relação à ruptura da película de óleo, são particularmente bem preparadas para a geração de alta carga na superfície revestida dos anéis de segmento. A avaliação visual e metalúrgica dos anéis após o teste foi conduzida e pode ser vista na tabela 2.

Os anéis das amostras de revestimento 1 e 2 na tabela 1 são representativas do estado da técnica, e eles têm um teor de oxigênio residual no revestimento que não foi originado de qualquer adição intencional de oxigênio. Esses revestimentos apresentam uma predominância de planos de cristal (200) orientados paralelamente à superfície do revestimento, e têm uma razão de intensidade entre os planos de cristal (111) e (200) de 0,20 e 0,33, respectivamente, ambos os anéis apresentaram incidência de microfraturas no revestimento e perdas localizadas de partes do revestimento, sendo uma referência para a avaliação dos revestimentos que tenham teores de oxigênio não originados por adição intencional.

Dois anéis da amostra de revestimento 4 foram produzidos com o processo acima mencionado, onde foi adicionada um pequeno e controlado fluxo de oxigênio ao gás nitrogênio reagente. O revestimento produzido apresentou os resultados relatados na tabela 1 e é representativo do estado da técnica em relação à predominância de planos de cristal (200) orientados paralelamente à superfície do revestimento e apresentando uma razão de intensidade entre os planos de cristal (111) e (200) de 0,30. Ambos os anéis apresentaram incidência de microfraturas no revestimento e perdas localizadas de partes do revestimento similares aos anéis das amostras de revestimento 1 e 2, demonstrando um comportamento similar e alinhado ao nível de razão de intensidade entre os planos de cristal (111) e (200).

Os resultados levaram à conclusão de que um revestimento de nitreto de cromo com estrutura de CrN e tendo um teor de oxigênio inferior a aproximadamente 1,0 por cento em peso, caracterizado pela predominância de planos de cristal (200) paralelos à superfície do revestimento e tendo uma razão de intensidade entre os planos de cristal (111) e (200) inferior a aproximadamente 0,30, apresentam incidência de microfraturas no teste de motor descrito acima.

Tabela 2: Avaliação visual e metalúrgica dos anéis após o teste do motor.

cilindro nº	amostra nº	fraturas/fragmentação na face de trabalho	teor de oxigênio	razão de intensidade dos planos (111)/(200)
1 e 3	1	Sim	0,30	0,25
2 e 5	2	Sim	0,50	0,33
4 e 6	4	Sim	0,70	0,30

10 Exemplo 2

Com o método mencionado acima, foram produzidos anéis de segmento representados pelos revestimentos de amostra 4, 8 e 12 na tabela 1. Dois anéis de cada condição foram montados em um motor a Diesel de carga pesada de 6 cilindros 450KW. Os anéis foram submetidos a um teste de choque térmico acelerado em uma célula de dinamometro por 500 horas, em condições idênticas às do exemplo 1. Foi conduzida a avaliação visual e metalúrgica dos anéis após o teste e pode ser vista na tabela 3.

Anéis representativos da amostra de revestimento 4 na tabela 1 foram tiradas do mesmo lote das amostras usadas no exemplo 1 e são representativos do estado da técnica. Ambos os anéis apresentaram incidência de microfraturas no revestimento e perda localizada de partes do revestimento.

Os anéis representativos das amostras de revestimento 8 e 12 na tabela 1 foram produzidos com o processo acima mencionado, onde foi adicionado um fluxo de gás oxigênio ao gás nitrogênio reagente. Esses revestimentos foram intencionalmente selecionados para cobrir a faixa de teor de oxigênio no revestimento definido na presente invenção, de aproximadamente 1,0 a 7,0 por cento em peso de oxigênio. Com esses teores de oxigênio, os revestimentos apresentaram uma razão de intensidade de planos de cristal (111) para (200) de 0,51, e conseqüentemente apresentando o equi-

líbrio almejado na presente invenção entre planos de cristal (111) e (200) paralelos à superfície do revestimento. Todos os anéis de ambas as amostras 8 e 12 apresentaram ausência de microfraturas após o teste do motor. Esse resultado demonstra a importância de se ter uma quantidade específica de planos de cristal (111) juntamente com planos de cristal (200).

O resultado levou à conclusão de que um revestimento de nitreto de cromo de cristal CrN com razão de intensidade entre planos de cristal (111) e (200) de cerca de 0,51 apresenta uma resistência superior à iniciação de microfraturas na superfície do revestimento em comparação ao revestimento de nitreto de cromo com uma razão de intensidade entre planos de cristal (111) e (200) de menos de aproximadamente 0,30.

Tabela 3: Avaliação visual e metalúrgica dos anéis após o teste do motor.

cilindro nº	amostra nº	fraturas/fragmentação na face de trabalho	teor de oxigênio (%)	razão de intensidade dos planos (111)/(200)
1 e 3	4	Sim	0,70	0,30
2 e 5	8	Não	1,20	0,50
4 e 6	12	Não	6,80	0,51

Exemplo 3

Com o método acima mencionado, foram produzidos anéis de segmento representados pelos revestimentos de amostra 4, 7 e 12 na tabela 1. Dois anéis de cada condição foram montados em um motor a Diesel de carga pesada de 6 cilindros 450KW. Os anéis foram submetidos a um teste de choque térmico acelerado em uma célula de dinamômetro por 500 horas, em condições idênticas às dos exemplos 1 e 2. Foi conduzida a avaliação visual e metalúrgica dos anéis após o teste e pode ser vista na tabela 4.

Anéis representativos da amostra de revestimento 4 na tabela 1 foram tiradas do mesmo lote das amostras usadas nos testes de motor dos exemplos 1 e 2 e são representativas do estado da técnica, conforme mencionado anteriormente. Ambos os anéis apresentaram incidência de microfraturas no revestimento e perdas localizadas de partes do revestimento.

Os anéis representativos das amostras de revestimento 7 e 12 na tabela 1 foram produzidos com o processo acima mencionado, onde um fluxo controlado de gás oxigênio foi adicionado ao gás nitrogênio reagente.

Esses revestimentos foram intencionalmente para representar, respectivamente, um revestimento de nitreto de cromo do estado da técnica com uma predominância de planos de cristal (200) paralelos à superfície do revestimento e com razão de intensidade entre os planos de cristal (111) e (200) de 0,13, e um revestimento de nitreto de cromo, do escopo da presente invenção, tendo uma mistura de planos (111) e (200), representado por uma razão de intensidade de planos de cristal (111) e (200) de 0,51. Anéis representativos a amostra de revestimento 7 apresentaram uma incidência de microfraturas e perda localizada de partes do revestimento após o teste do motor. Anéis representativos da amostra de revestimento 12 apresentaram ausência de microfraturas, reproduzindo o resultado observado no teste de motor do exemplo 2. Esse resultado enfatiza a importância de se ter uma quantidade específica de planos de cristal (111) juntamente com planos de cristal (200), evitando uma predominância de planos de cristal (200) conforme definido no estado da técnica.

Os resultados levam à conclusão de que as características mais importantes que influenciam o comportamento do nitreto de cromo em relação à iniciação das microfraturas não é o teor de oxigênio no revestimento, mas a estrutura cristalina do mesmo, que deve ter um teor mínimo de planos de cristal densos (111) paralelos à superfície do revestimento. O teor de oxigênio no revestimento é importante para provocar a formação dessa estrutura cristalina. A estrutura cristalina desejada pode apenas ser obtida através de uma faixa definida de teor de oxigênio no revestimento.

Tabela 4: Avaliação visual e metalúrgica dos anéis após o teste do motor.

cilindro nº	amostra nº	teor de oxigênio	fraturas/fragmentação na face de trabalho	razão de intensidade dos planos (111)/(200)
1 e 3	4	Sim	0,70	0,30
2 e 5	7	Sim	10,4	0,13
4 e 6	12	Não	6,80	0,51

Conseqüentemente, enquanto apenas umas poucas configurações da presente invenção tenham sido mostradas e descritas, é óbvio que muitas mudanças e modificações podem ser feitas nas mesmas sem sair do espírito e do escopo da invenção.

REIVINDICAÇÕES

1. Anel de segmento para motores de combustão interna, compreendendo:

um material base de aço ou de ferro fundido; e

5 um revestimento de nitreto de cromo depositado por um processo de deposição de vapor físico em uma superfície deslizante do anel de segmento,

onde o revestimento é composto de uma estrutura cristalina colunar com as seguintes características:

10 (a) um teor de oxigênio na solução sólida de 1,0 a 7,0% em peso;

(b) um teor de microporos dispersos uniformemente de menos de 10% em volume do revestimento; e

15 (c) uma razão de intensidade de difração de raios X de planos (111) para planos (200) paralelos ao substrato na faixa de 0,40 a 0,70.

2. Anel de segmento conforme de acordo com a reivindicação 1, onde a razão de intensidade de difração de raios X está entre 0,45 e 0,65.

3. Anel de segmento de acordo com a reivindicação 1, onde o revestimento tem uma dureza Vickers de cerca de 1.500 a 2.000 HV.

20 4. Anel de segmento de acordo com a reivindicação 1, onde o revestimento tem uma espessura de cerca de 5 a 80 microns.

5. Anel de segmento de acordo com a reivindicação 1, onde o material base é feito de aço tendo 10 a 17% de cromo.

25 6. Anel de segmento de acordo com a reivindicação 1, onde o material base de aço é nitrificado.

7. Anel de segmento de acordo com a reivindicação 1, onde o material base é feito de ferro fundido nitrificado.

30 8. Anel de segmento de acordo com a reivindicação 1, também compreendendo uma camada aglutinante intermediária de cromo, níquel ou cobalto, depositada entre o material base e o revestimento.

FIG 1

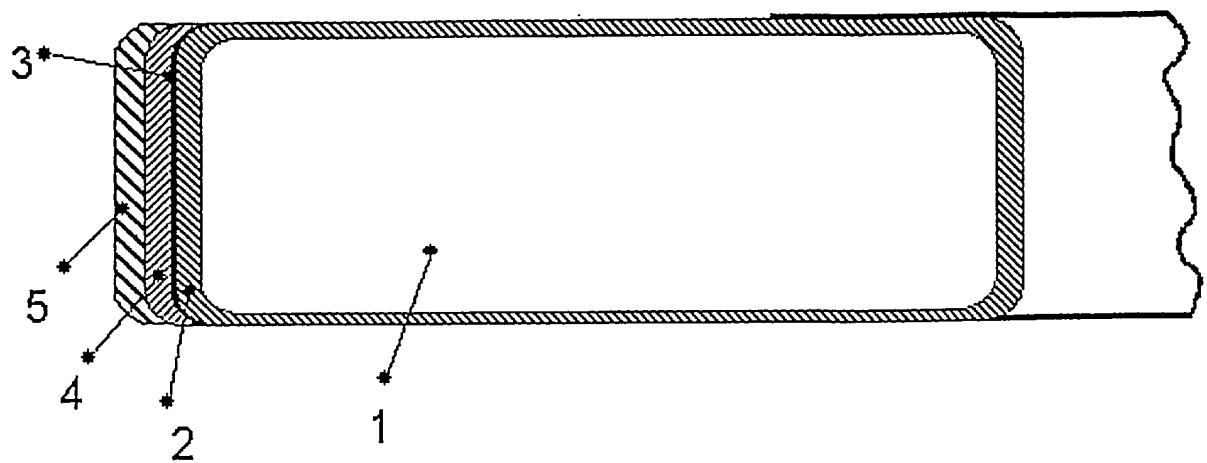


FIG 2

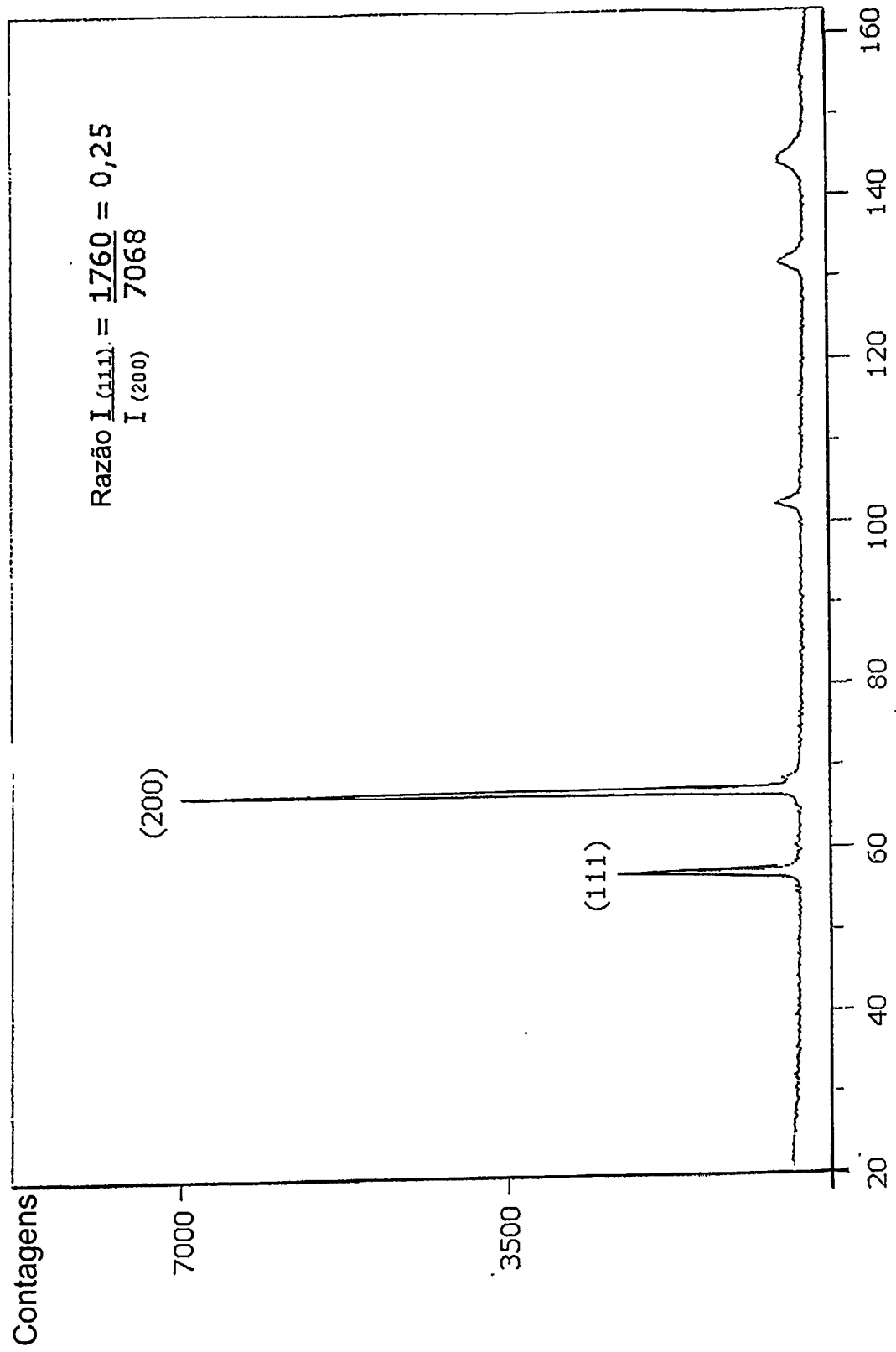


FIG 3

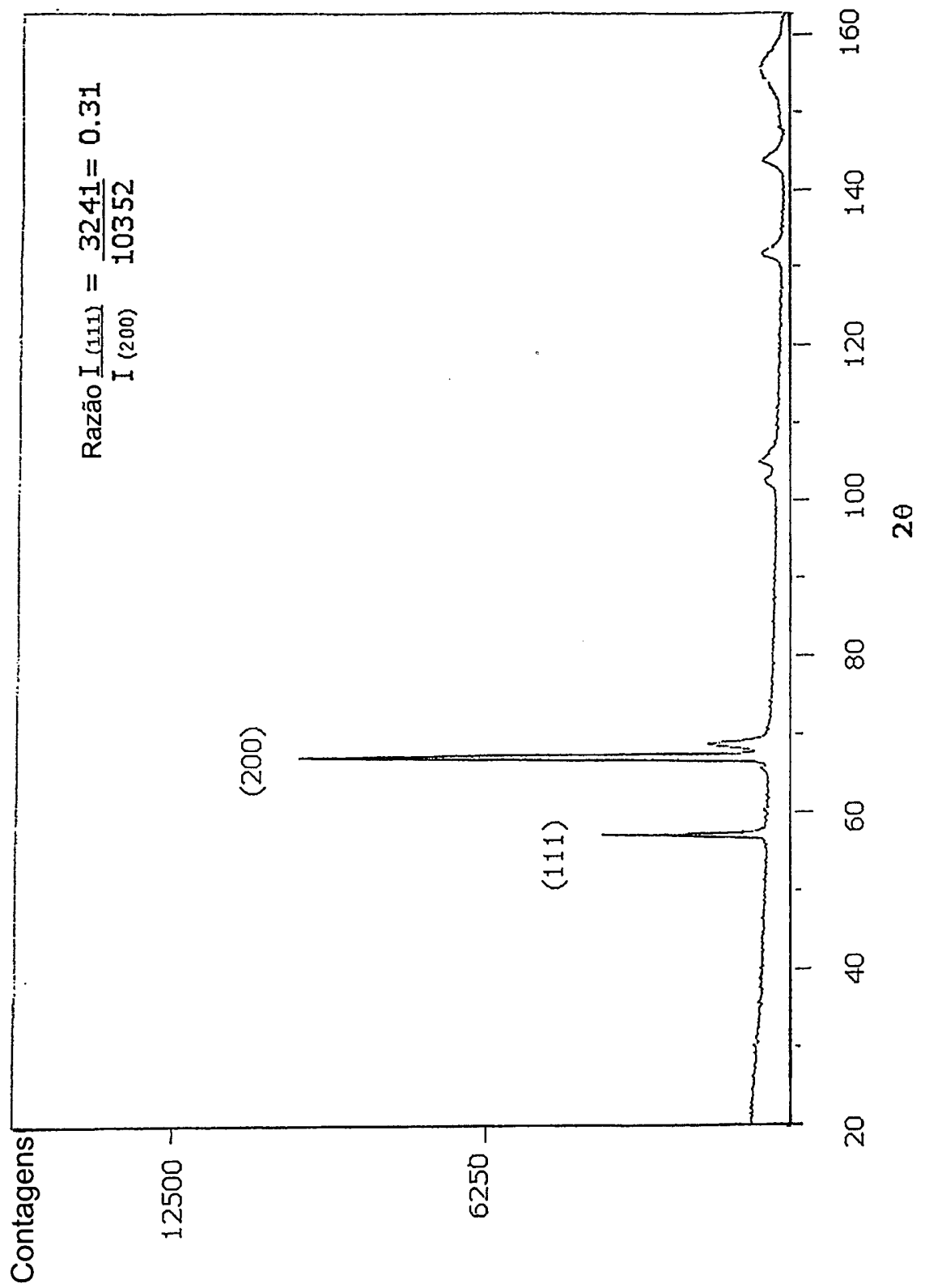


FIG 4

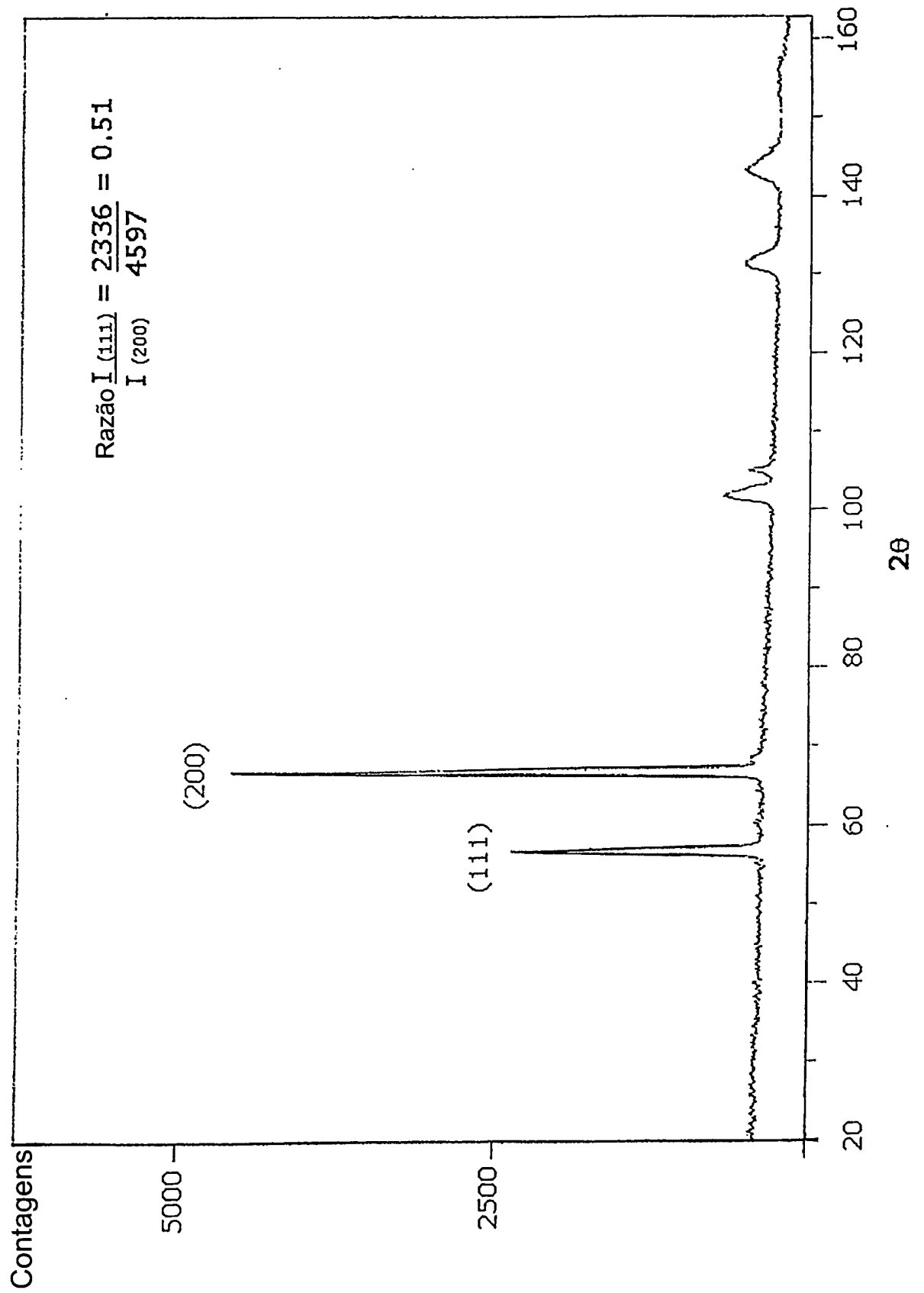


FIG 5

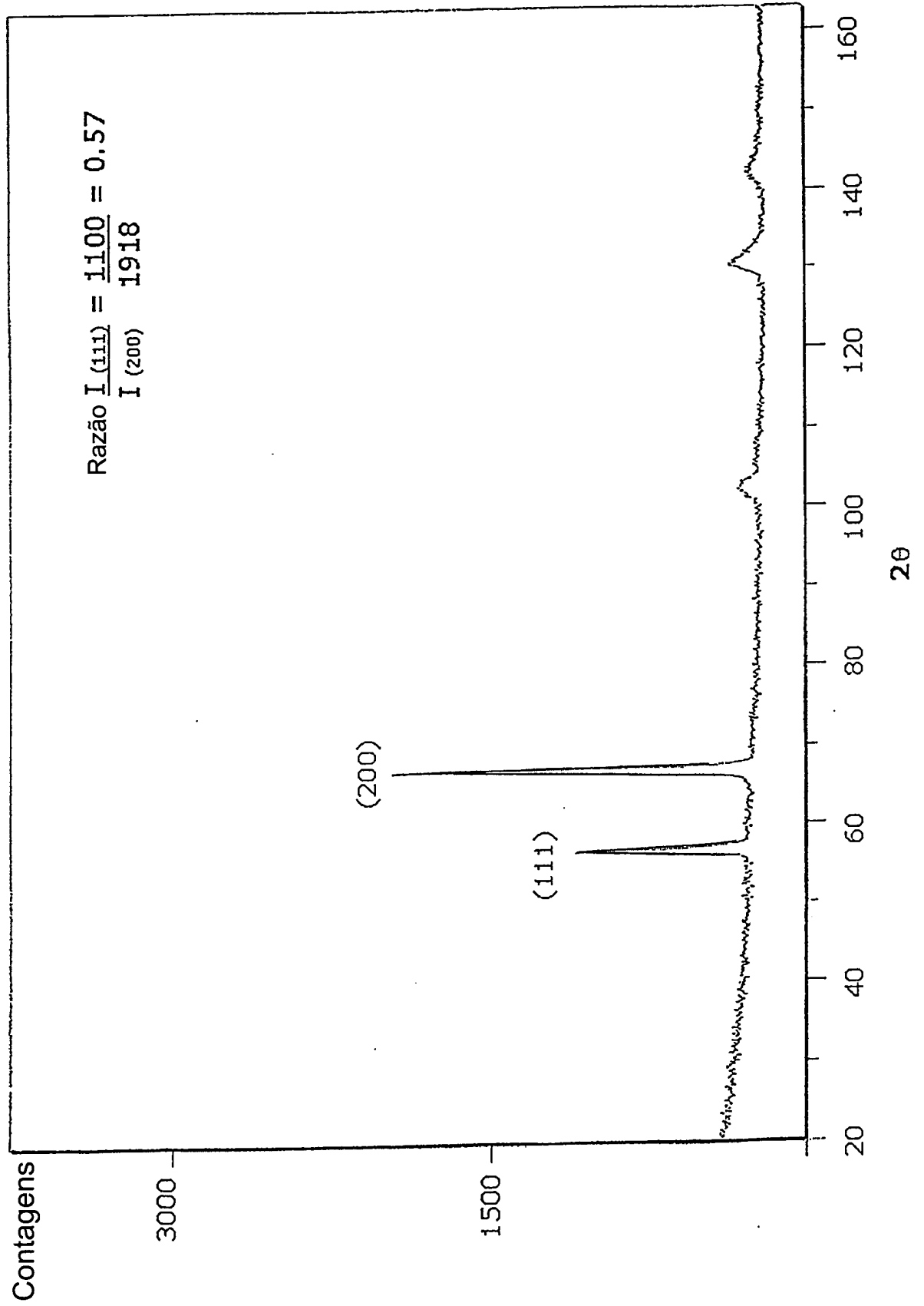


FIG 6

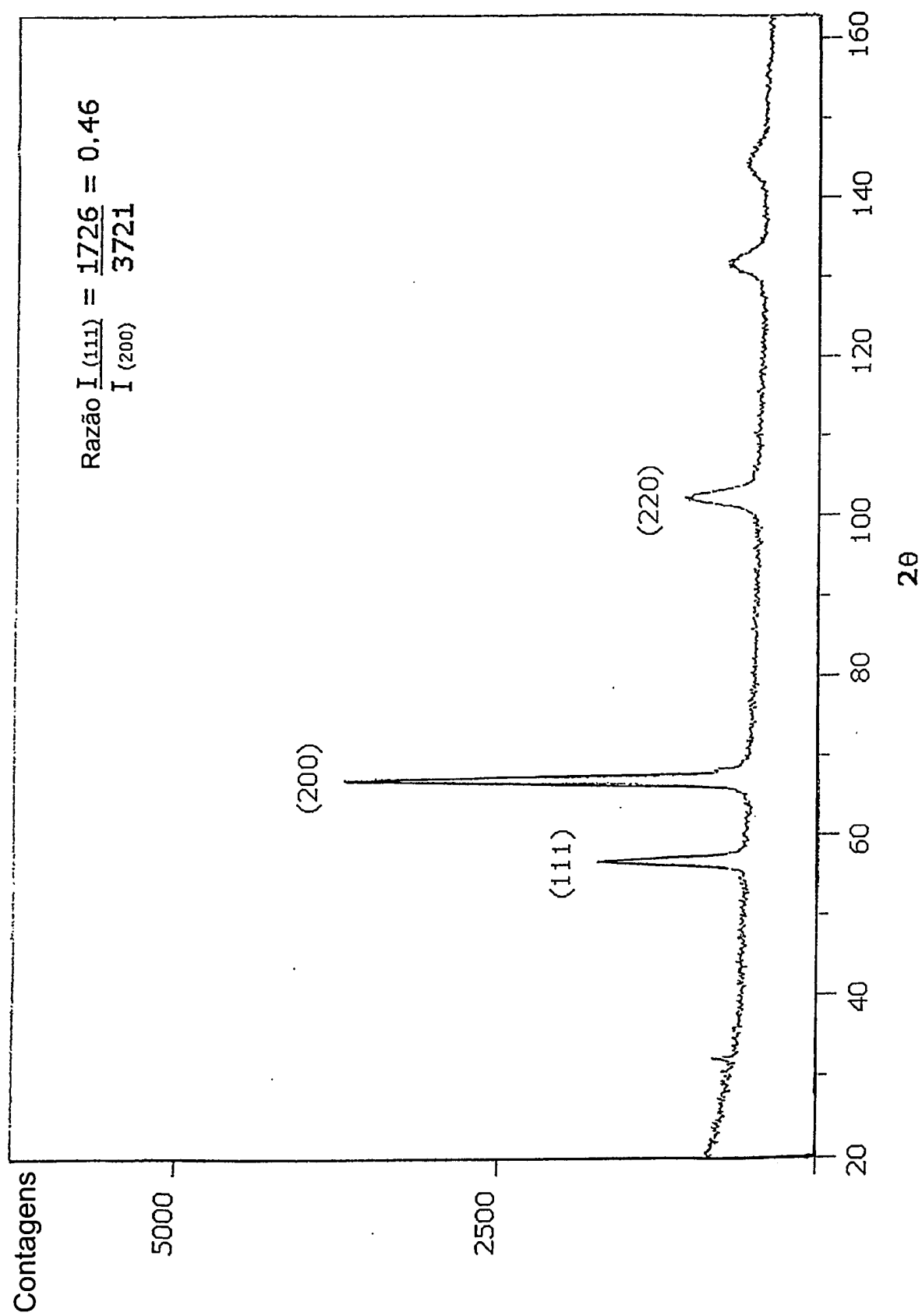


FIG 7

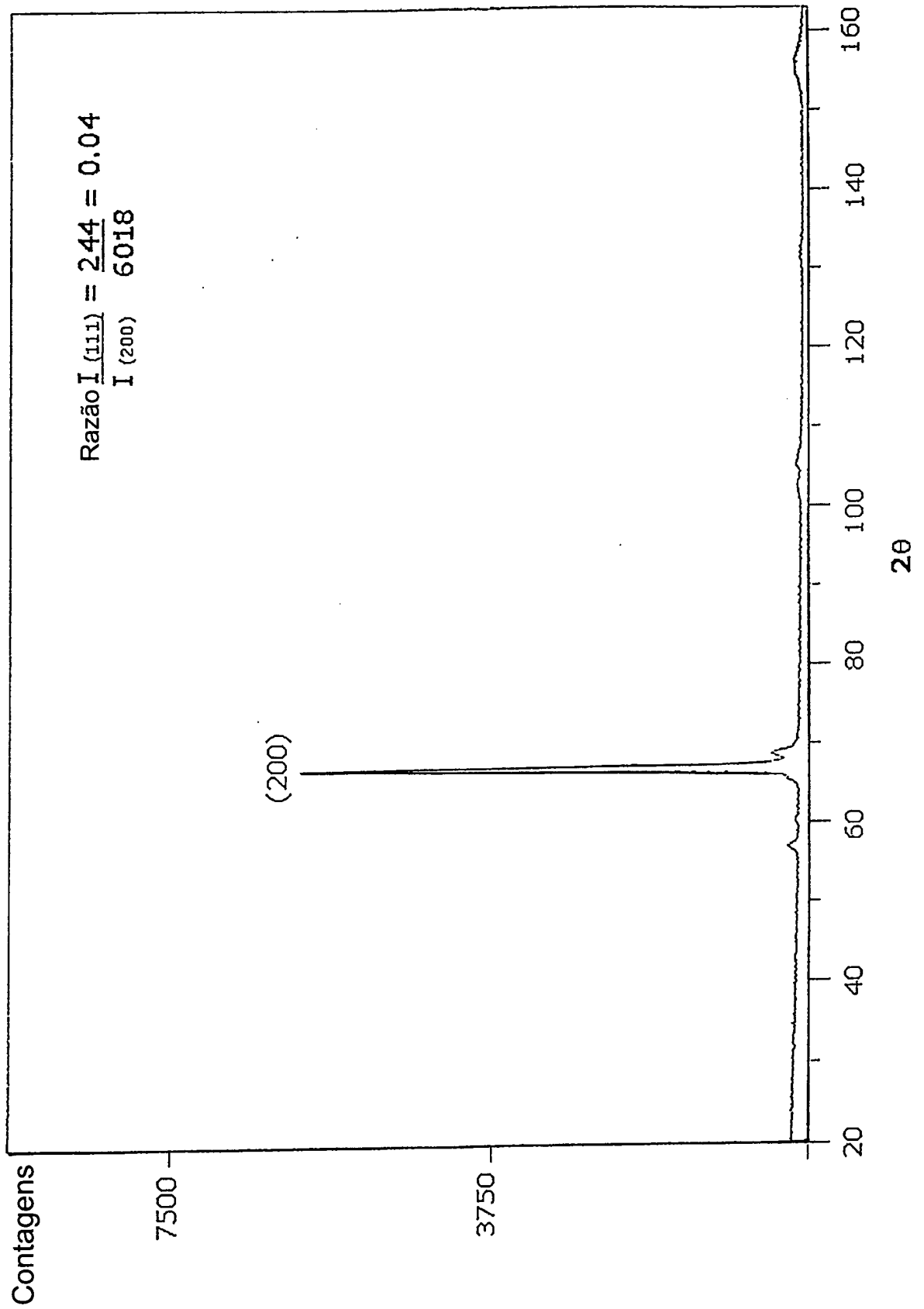
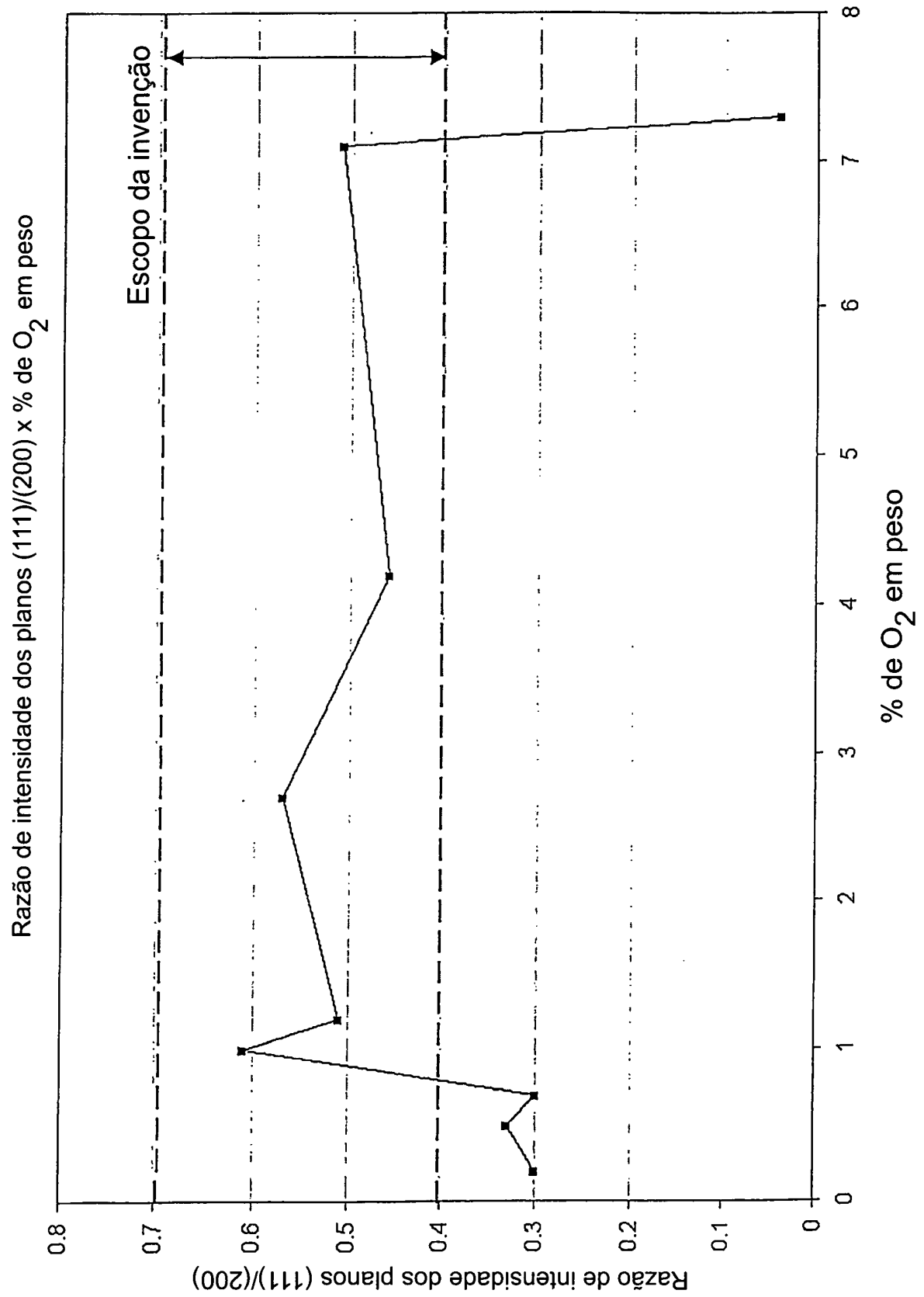


FIG 8



RESUMO

Patente de Invenção: "ANEL DE SEGMENTO PARA MOTORES DE COMBUSTÃO INTERNA".

A presente invenção refere-se a um anel de segmento para motores de combustão interna com um revestimento de nitreto de cromo (CrN) depositado por um processo de deposição física de vapor em uma superfície deslizante com uma estrutura cristalina típica da fase CrN, tendo uma alta resistência ao desgaste e resistência superior à geração de microfraturas e à consequente perda localizada de partes do revestimento. O revestimento é um revestimento cristalino colunar de CrN tendo um teor de poros dispersos menor que 10% em volume e razão de intensidade, medido através de difração de raios X, entre os planos de cristal (111) e os planos (200), paralelos à superfície, na faixa de 0,40 a 0,70. Essa distribuição cristalina é obtida através de um teor de oxigênio impregnado no revestimento CrN entre 1,0% em peso e 7,0% em peso. A dureza Vickers da película varia de 1.500 a 2.200 HV.