



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0717501-9 B1



(22) Data do Depósito: 01/10/2007

(45) Data de Concessão: 26/03/2019

(54) Título: ANEL DE PISTÃO DE UM MATERIAL DE CONDUTOR E USO DO MESMO

(51) Int.Cl.: F16J 9/26; C23C 14/06; C23C 16/34; C23C 30/00.

(30) Prioridade Unionista: 04/10/2006 DE 10 2006 046 917.8.

(73) Titular(es): FEDERAL-MOGUL BURSCHIED GMBH.

(72) Inventor(es): MANFRED FISCHER; RALF LAMMERS; CHRISTIANE BAUER; STEFFEN HOPPE.

(86) Pedido PCT: PCT EP2007060356 de 01/10/2007

(87) Publicação PCT: WO 2008/040694 de 10/04/2008

(85) Data do Início da Fase Nacional: 03/04/2009

(57) Resumo: ANEL DE PISTÃO PARA MOTORES DE COMBUSTÃO INTERNA Descreve-se um anel de pistão (1) de um material de condutor (3), especialmente de aço ou de um material 5 fundido. O anel de pistão apresenta um revestimento protetor de desgaste (4) de um sistema multicamadas de estrutura periódica (10) periodicamente estruturadas, sendo que cada periodicidade (11) consiste em ao menos duas camadas individuais (20, 21) de nitretos de metal. Camadas individuais (20, 21) vizinhas dentro de uma periodicidade (11) apresentam distintos elementos metálicos e a espessura de uma camada individual (20, 21) corresponde a ~ 15 nm.

ANEL DE PISTÃO DE UM MATERIAL DE CONDUTOR E USO DO MESMO**Descrição**

A invenção refere-se a um anel de pistão de um material de suporte, especialmente de aço ou de um material fundido, com um revestimento protetor de desgaste de um sistema multicamadas de estrutura periódica periodicamente estruturadas, sendo que cada periodicidade consiste em ao menos duas camadas individuais de nitretos de metal.

As áreas de rolamento de anéis de pistão em motores de combustão interna estão sujeitas a um desgaste durante seu emprego. Para minimizar o desgaste, as áreas de rolamento dos anéis de pistão são providas de uma camada protetora.

Da JP 2005-082822 AA e JP 2005-187859 AA é conhecido um material de condutor com um sistema multicamadas de estrutura periódica, que apresenta camadas de nitreto de metal. Referências a distintos elementos metálicos nas camadas individuais de nitretos de metal não se encontram em ambas as publicações anteriores.

A DE 44 41 136 A1 descreve um anel de pressão para um pistão de uma disposição de pistão-cilindro de um motor de combustão interna a pistão. O revestimento à prova de abrasão consiste em um nitreto, como CrN, Cr₂N, TiN, Ti/TiN ou ZrN. O revestimento consiste apenas em uma única camada. Referências a um sistema multicamadas de estrutura periódica não podem ser depreendidas da DE 44 41 136 A1.

A JP 2002-256967 AA descreve um elemento deslizante com um revestimento à prova de abrasão. Como exemplo é mencionado um anel de pistão, que apresenta uma camada à base de nitretos de metal. Tampouco nessa publicação anterior são encontradas referências a sistemas de

revestimento de múltiplas camadas.

Da DE 100 61 749 A1 é conhecido um revestimento protetor de desgaste para anéis de pistão em motores de combustão interna, que consistem essencialmente em carburetos de cromo, cromo, níquel e molibdênio. Um pó consistindo nesses componentes é aplicado por meio de pulverizações a chama a alta velocidade sobre os anéis de pistão. Embora tais camadas protetoras exibissem bons resultados quando ao desgaste, a resistência a fendas, especialmente sob altas solicitações, como ocorre nos novos motores diesel, não é satisfatória.

Da área de ferramentas altamente solicitadas, como p.ex. ferramentas de corte, já há muito é conhecido prever sistemas de revestimento de múltiplas camadas como revestimento protetor. Da DE 35 12 986 C2 é conhecido um revestimento protetor de desgaste, cujas espessuras de camadas individuais se situam na faixa de 0,5 a 40 nm. Na medida em que como camada individual é empregada uma camada de TiN, esta é então combinada com uma outra camada individual de um carbureto ou de um boreto.

Essa tecnologia de revestimento de múltiplas camadas também tem encontrado aceitação na fabricação de anéis de pistão. Da JP 2005-060810 A são conhecidos anéis de pistão para motores de combustão interna, que são providos de um sistema multicamadas de estrutura periódica, cujas camadas individuais apresentam os mesmos componentes metálicos e se distinguem apenas no teor de nitrogênio. As espessuras de camada das distintas camadas são indicadas com $< 1 \mu\text{m}$. As camadas são aplicadas por meio de um processo PVD, especialmente um processo de arco voltaico.

A DE 10 2004 028 486 A1 descreve um componente deslizando, como p.ex. anéis de pistão para motores de combustão interna, que apresenta um revestimento de várias camadas individuais, que consistem alternadamente em cromo e nitreto de cromo. As camadas de nitreto de cromo podem consistir em CrN, Cr₂N ou misturas dos mesmos. Para se evitar bruscas transições, o processo de revestimento é de tal maneira controlado que as camadas individuais de nitreto de cromo apresentam respectivamente em ambos os lados uma borda de Cr₂N e um núcleo de CrN. Cada camada individual tem ao menos 0,01 µm. A espessura máxima importa em 10 µm. A espessura total do revestimento é indicada com 5 a 100 µm.

Esses sistemas estratificados de múltiplas camadas têm, contudo, a desvantagem de que a resistência a fendas não é satisfatória.

Constitui, portanto, objetivo da invenção prover um anel de pistão com um sistema multicamadas de estrutura periódica, que é menos sujeito a fendas com boa resistência ao desgaste.

Esse objetivo é alcançado com um anel de pistão, em que camadas individuais vizinhas dentro de uma periodicidade apresentam distintos elementos metálicos e a espessura de uma camada individual importa em ≥ 15 nm.

Comprovou-se que um sistema multicamadas de estrutura periódica de camadas de nitreto de metal apresenta, de um lado boa resistência ao desgaste e, de outro lado, possui uma pequena incidência de fendas devido ao emprego de distintos metais para as camadas individuais vizinhas dentro da periodicidade. Pelo emprego de distintos metais

para o nitreto de metal das camadas individuais as propriedades de dureza e elasticidade das camadas individuais podem ser de tal maneira ajustadas entre si que ocorrem nítidos limites de fase. Quando - como descrito no estado atual da técnica - é empregado apenas um metal e variado apenas o teor de nitrogênio, não se formam limites de fase tão nítidos que possam exercer uma influência positiva sobre a formação de fendas.

Verificou-se que fendas, na medida em que em princípio ocorram, só podem se estender até ao respectivamente próximo limite de fase. Tais fendas podem em todo caso conduzir ao desprendimento parcial de partes de uma camada individual. O desprendimento de todo o sistema multicamadas de estrutura periódica devido à formação de fenda não é observado.

A vida útil de anéis de pistão com um sistema multicamadas de estrutura periódica desse tipo é nitidamente superior àquela de anéis de pistão com uma camada individual convencional ou com um sistema multicamadas de estrutura periódica, que de fato consiste igualmente em camadas de nitreto, em que, contudo, apenas o teor de nitrogênio é variado com igual componente metálico.

De preferência, as camadas individuais apresentam nitreto ao menos de um metal do grupo titânio (Ti), zircônio (Zr), háfnio (Hf), vanádio (V), nióbio (Nb), tântalo (Ta), cromo (Cr), molibdênio (Mo) e volfrâmio (W).

Em princípio são possíveis todas as combinações de nitretos dos metais mencionados. Pode então se tratar de fases estequiométricas ou de fases não estequiométricas ou misturas das mesmas. Por exemplo, por CrN pode ser

entendida uma ou várias fases do sistema Cr-N, valendo isso analogamente para os outros sistemas. Dependendo do processo de revestimento, eventualmente pode ser preferida uma ou outra combinação.

5 Especialmente preferido é o emprego de CrN para ao menos uma camada individual da periodicidade. CrN pode ser combinado no sistema multicamadas de estrutura periódica com os nitretos de todos os outros metais do grupo mencionado.

10 Combinações de camadas individuais preferidas são CrN/TiN, CrN/ZrN ou CrN/VN.

 A periodicidade pode também apresentar mais do que duas camadas individuais, de preferência até quatro camadas individuais. Duas camadas individuais são preferidas na
15 medida em que o dispêndio de produção aumenta nitidamente com crescente número de camadas por periodicidade.

 De preferência, ao menos uma camada individual da periodicidade contém > 0 até 15 % em peso, especialmente 3 a 8 % em peso, ao menos de um dos elementos de dopagem
20 alumínio, silício ou carbono. Esses elementos de dopagem fazem com que as camadas protetoras de desgaste apresentem maiores resistências à oxidação e menores valores de atrito.

 De preferência, os elementos de dopagem de camadas
25 individuais vizinhas são distintos. As distinções nas propriedades das camadas individuais vizinhas são adicionalmente aumentadas pela adição dos elementos de dopagem, com a consequência de que as distinções nas propriedades de material das camadas individuais vizinhas
30 nos limites de fase ocorrem ainda com mais nitidez, o que

se faz notar de modo particularmente favorável no impedimento da expansão de fendas perpendicularmente às camadas individuais.

Também é possível que ao menos uma das camadas individuais da periodicidade contenha nitretos de ao menos dois metais do grupo Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo e W, sendo que camadas individuais vizinhas se distinguem em ao menos um elemento metálico.

Combinações de metal preferidas dos nitretos para ao menos uma camada individual da periodicidade são TiZrN, TiAlN, CrSiN, CrZrN, CrTiN ou CrVN. As mencionadas combinações de metal podem também apresentar os mencionados elementos de dopagem. As vantagens dessas combinações de metal para as camadas individuais residem em que as respectivas propriedades de material podem ser variadas e adaptadas.

Após uma periodicidade ou várias periodicidades, ao menos uma camada intermediária de ao menos um dos metais Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W pode ser prevista. As vantagens dessas camadas intermediárias residem em que como metais dúcteis estão em condições de contornar ou parar a difusão de fendas e aumentar nitidamente a ductibilidade total do composto multicamadas, de modo que podem ser reduzidas as tensões próprias totais. Isso é importante especialmente para a deposição de camadas protetoras de desgaste, que são depositadas com maior espessura de camada para aumento da vida útil.

De preferência, entre o material de condutor e a primeira camada individual está prevista ao menos uma camada de aderência, que pode consistir em ao menos um dos

metais Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo e W.

Uma vantagem reside em que pode ser dispensada a nitração ademais usual da superfície do material de suporte, especialmente do aço, com o que é economizada uma
5 etapa de trabalho.

Essa economia é adicionalmente reforçada quando o material da camada de aderência é idêntico ao material da camada intermediária ou ao metal de uma camada individual. O processo de deposição deve ser modificado apenas pela
10 composição do gás de processo.

Materiais de camada de aderência preferidos são cromo e titânio, especialmente em materiais de suporte de aço, porque apresentam uma aderência especialmente boa a materiais de aço.

15 A espessura de uma periodicidade importa de preferência em 30 nm até 1 μ m, de preferência 30 nm a 500 nm, especialmente de preferência 30 nm a 120 nm e, particularmente de preferência, 60 nm a 120 nm. De preferência, o limite inferior da periodicidade das
20 mencionadas faixas de valores se situa em > 30 nm.

Comprovou-se que relativamente à resistência ao desgaste para cada combinação de material das camadas individuais resulta um ótimo valor para a periodicidade.

A espessura de uma camada individual importa de
25 preferência em 15 nm a 150 nm.

A espessura do sistema multicamada de estrutura periódica importa, de preferência, em 10 μ m a 50 μ m, especialmente 10 μ m a 30 μ m. Essas espessuras se situam aquém das espessuras, que são necessárias para camadas
30 segundo o estado atual da técnica, p.ex. para uma camada

simples de nitreto de cromo, para garantir a mesma vida útil. Pela redução de espessura do revestimento protetor de desgaste são economizados material e tempo quando da produção do revestimento.

5 De preferência, o sistema multicamadas de estrutura periódica é aplicado por meio de um processo PVD.

Por meio dos processos PVD podem ser aplicados de modo particularmente favorável os nitretos de metal TiN, ZrN, VN, CrN e MoN.

10 Como processo preferido é previsto o processo de arco voltaico, para se aplicar o sistema multicamada de estrutura periódica.

O sistema multicamada de estrutura periódica pode também ser aplicado por meio de um processo CVD.

15 O emprego especial desses anéis de pistão segundo a invenção é previsto para motores diesel e motores Otto.

O revestimento protetor de desgaste é apropriado especialmente para anéis de compressão e para anéis de óleo.

20 Formas de execução da invenção a título de exemplo serão detalhadamente explicadas a seguir com base nos desenhos.

Mostram:

Figura 1 - um anel de pistão em representação em
25 perspectiva,

Figura 2 - um corte ao longo da linha II-II pelo anel de pistão mostrado na figura 1,

Figura 3 - uma representação ampliada do detalhe X da figura 2,

30 Figura 4 - uma representação ampliada do detalhe Y da

figura 3,

Figura 5a - uma fotografia de microscópio eletrônico de retícula de um sistema multicamada de estrutura periódica de camadas individuais de CrN/ZrN,

5 Figura 5b - uma fotografia de microscópio eletrônico de retícula de um sistema multicamada de estrutura periódica de camadas individuais de CrN/TiN,

Figura 6 - uma representação esquemática de um sistema multicamada de estrutura periódica após uma outra forma de
10 execução.

Na figura 1 está representado em perspectiva um anel de pistão 1. A área periférica externa forma a área de rolamento 2.

Na figura 2 está representado um corte ao longo da
15 linha II-II pelo anel de pistão 1 mostrado na figura 1. A área de rolamento 2 tem uma forma ligeiramente abaulada. O revestimento protetor de desgaste 4 depositado no material de condutor 3 constitui essa forma abaulada.

Na figura 3 está representada uma vista ampliada do
20 detalha X da figura 2. Sobre o material de condutor 3 se encontra o sistema multicamada de estrutura periódica 10, que é formado de uma pluralidade de periodicidades 11. Cada periodicidade 11 consiste em duas camadas individuais 20, 21, sendo que para maior clareza está mostrada apenas uma
25 periodicidade 11.

Na figura 4 está representada uma ampliação do detalhe Y da figura 3. Devido a irregularidades inevitavelmente presentes sobre a superfície do material de condutor 3, estabelece-se uma forma ondulada mais ou menos acentuada
30 para as camadas individuais, sendo que esta é alisada pelo

acabamento mecânico na superfície.

Na figura 4 está registrada na camada de superfície 21 uma fenda 5, que se estende da superfície até ao interior. Essa fenda 5 termina no primeiro limite de fase 30. Maior penetração da fenda 5 no interior do sistema multicamada de estrutura periódica é impedida por esse limite de fase 30. Quanto mais nítidas as diferenças das propriedades de material entre as camadas individuais 20 e 21, tanto mais definidamente são evitadas as fendas.

Quando outras fendas se formam na camada individual 21 dentro da região 40 em forma de ilha, pode ocorrer o caso de que essa região 40 desfolhe. Mas não tem lugar um maior desprendimento da camada individual 20 situada abaixo. A vida útil desse revestimento e, portanto, do anel de pistão 1 é nitidamente aumentada devido ao sistema multicamada de estrutura periódica 10, porque fendas sempre podem se estender apenas até ao próximo limite de fase.

Na figura 5a está representada uma fotografia de microscópio eletrônico de retícula, em que as camadas individuais consistem em CrN e ZrN.

A figura 5b mostra uma fotografia de microscópio eletrônico de retícula, em que as camadas individuais consistem em CrN e TiN.

Na tabela 1 a seguir estão representados os metais preferidos do nitreto de metal em uma matriz. Todas as combinações de nitreto de metal para as camadas individuais vizinhas com exceção da identidade são previstas segundo a invenção. As combinações de nitreto de metal especialmente preferidas são caracterizadas por X.

Tabela 1 (metais dos nitretos de metal)

5

10

Sistema Nr.		Ti	Zr	Hf	V	Nb	Ta	Cr	Mo	W
1	Ti		X	X	X	X	X	X	X	X
2	Zr	X		X	X	X	X	X	X	X
3	Hf	X	X		X			X		
4	V	X	X	X		X	X	X	X	X
5	Nb	X	X		X			X		
6	Ta	X	X		X			X		
7	Cr	X	X	X	X	X	X		X	X
8	Mo	X	X		X			X		
9	W	X	X		X			X		

O sistema número 7, segundo o qual sempre está presente uma camada de CrN como camada individual dentro da periodicidade, é caracterizado por uma estabilidade particularmente boa do sistema multicamada de estrutura periódica. Os sistemas de número 1, 2 e 4 se referem a combinações de nitreto de metal, que podem se depositar no processo de arco voltaico de modo particularmente favorável.

20

Exemplo:

25

Sobre anéis de pistão foram depositadas multicamadas (com uma camada de aderência de cromo) para proteção de desgaste em um processo de arco voltaico. Tratava-se então de anéis de pistão nitrados de um aço de alta liga. As camadas protetores de desgaste consistiram nas camadas individuais CrN e ZrN, que foram depositadas periodicamente. As espessuras de camada totais importaram em 12 μm até 12,8 μm . Foram realizadas três periodicidades distintas.

30

Na tabela 2 estão listadas as espessuras de camada

total, periodicidades e durezas de camada. Para verificação da resistência ao desgaste, com esses anéis de pistão foram realizados ensaios de modelo com solicitação de deslizamento reversível, lubrificada. O contra-corpo consistia respectivamente em um segmento de pista de curso de cilindro de fundição (GOE 300, material da depositante), como lubrificante foi empregado um éster sintético sem aditivos para poupar tempo.

Pela seleção apropriada da periodicidade das multicamadas podem ser otimizados tanto o desgaste da camada e do contra-corpo como também o valor de atrito.

Tabela 2

camada	espes- sura μm	periodici- dade	dureza de camada	desgaste da camada	desgaste do contra-corpo	valor de atrito
CrN/ZrN	12,5	233 nm	2108 HV 0,1	3 μm	59 μm	0,085
CrN/ZrN	12	67 nm	2231 HV 0,1	1 μm	42,5 μm	0,055
CrN/ZrN	12,8	107 nm	2151 HV 0,1	0 μm	33,5 μm	0,050

Na figura 6 está esquematicamente representado um sistema multicamada de estrutura periódica 10 após uma outra forma de execução. Entre as periodicidades 11 está respectivamente prevista uma camada intermediária 25. Além disso, entre a primeira camada individual e o material de condutor está prevista uma camada de aderência 26. Também é possível prever apenas uma camada de aderência ou apenas camadas intermediárias.

LISTA DE REFERÊNCIAS

- 1 anel de pistão
- 2 área de rolamento
- 3 material de suporte

	4	revestimento protetor de desgaste
	5	fenda
	10	sistema multicamada de estrutura periódica
	11	periodicidade
5	20	camada individual
	21	camada individual
	25	camada intermediária
	26	camada de aderência
	30	limite de fase
10	40	região em forma de ilha

REIVINDICAÇÕES

1. Anel de pistão (1) de um material de condutor (3), especialmente de aço ou de um material fundido, e com um revestimento protetor de desgaste (4) feito de um sistema de revestimento multicamadas periodicamente construído (10), cada periodicidade (11) consiste em ao menos duas camadas individuais (20, 21) de nitretos de metal, **caracterizado** pelo fato de que as camadas individuais (20, 21) vizinhas dentro de uma periodicidade (11) apresentam distintos elementos metálicos e a espessura de uma camada individual (20, 21) é ≥ 15 nm.

2. Anel de pistão, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que as camadas individuais (20, 21) apresentam nitreto de ao menos de um metal do grupo Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo e W.

3. Anel de pistão, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, **caracterizado** pelo fato de que ao menos uma camada individual (20, 21) da periodicidade (11) consiste em CrN.

4. Anel de pistão, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, **caracterizado** pelo fato de que cada periodicidade (11) consiste de duas camadas individuais (20, 21) de CrN e TiN (CrN/TiN), CrN e ZrN (CrN/ZrN) ou CrN e VN (CrN/VN).

5. Anel de pistão, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, **caracterizado** pelo fato de que ao menos uma das camadas individuais (20, 21) da periodicidade contém > 0 até 15 % em peso ao menos de um dos elementos de dopagem alumínio, silício ou carbono.

6. Anel de pistão, de acordo com a reivindicação 5, **caracterizado** pelo fato de que os elementos de dopagem de

camadas individuais (20, 21) vizinhas são distintos.

7. Anel de pistão, de acordo com uma das reivindicações 1 a 6, **caracterizado** pelo fato de que ao menos uma das camadas individuais (20, 21) da periodicidade contém nitretos de ao menos dois metais do grupo Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo e W, sendo que camadas individuais (20, 21) vizinhas se distinguem em ao menos um elemento metálico.

8. Anel de pistão, de acordo com a reivindicação 7, **caracterizado** pelo fato de que ao menos uma camada individual (20, 21) da periodicidade consiste em TiZrN, TiAlN, CrSiN, CrZrN, CrTiN ou CrVN.

9. Anel de pistão, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 8, **caracterizado** pelo fato de que após uma ou mais periodicidades (11) está prevista ao menos uma camada intermediária (25) de ao menos um dos metais Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W.

10. Anel de pistão, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 9, **caracterizado** pelo fato de que entre o material de condutor (3) e o revestimento protetor de desgaste (4) está prevista ao menos uma camada de aderência (26).

11. Anel de pistão, de acordo com a reivindicação 10, **caracterizado** pelo fato de que a camada de aderência (26) consiste em ao menos um dos metais Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo e W.

12. Anel de pistão, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 11, **caracterizado** pelo fato de que a espessura de uma periodicidade (11) é de 30 nm até 1 μ m, preferencialmente de 30nm a 500nm, de forma especialmente

preferível de 30nm a 120 nm, e de forma especialmente preferível de 60 nm a 120nm.

13. Anel de pistão, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 12, **caracterizado** pelo fato de que a
5 espessura de uma camada individual é preferencialmente de 15 nm a 150 nm.

14. Anel de pistão, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 13, **caracterizado** pelo fato de que a
10 espessura do sistema de revestimento multicamada (10) é de 10 μm a 50 μm , preferencialmente de 10 μm a 30 μm .

15. Uso de um anel de pistão da reivindicação 1 **caracterizado** pelo fato de ser em motores Diesel ou motores Otto.

Fig. 1

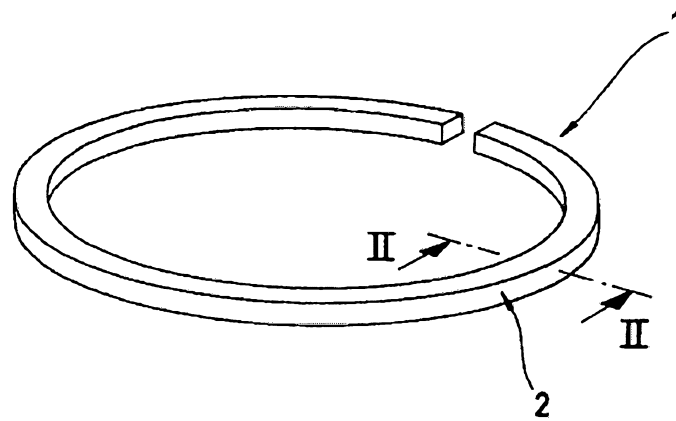
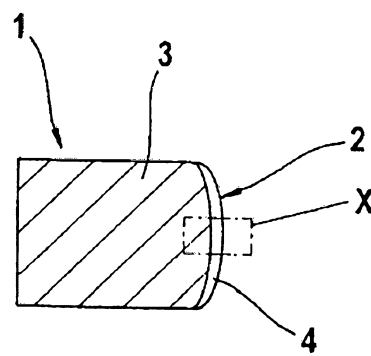


Fig. 2



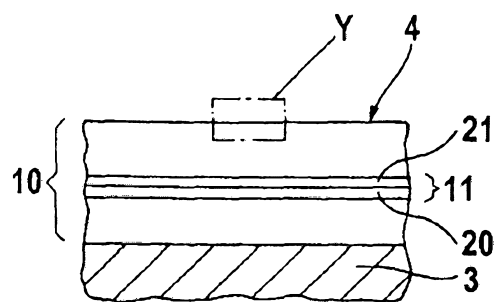
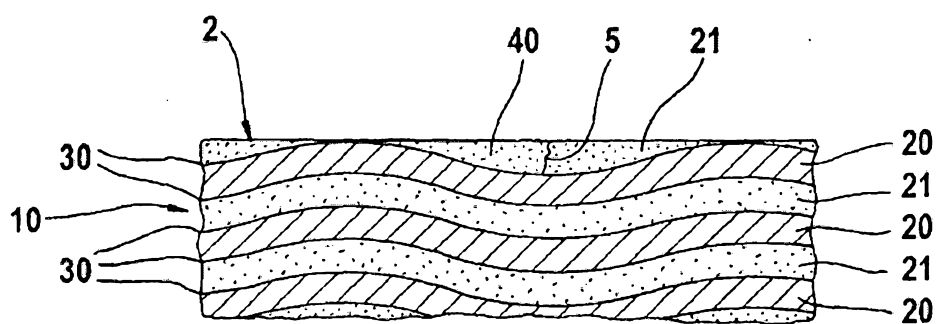
**Fig. 3****Fig. 4**



Fig. 5a

Fig. 5b

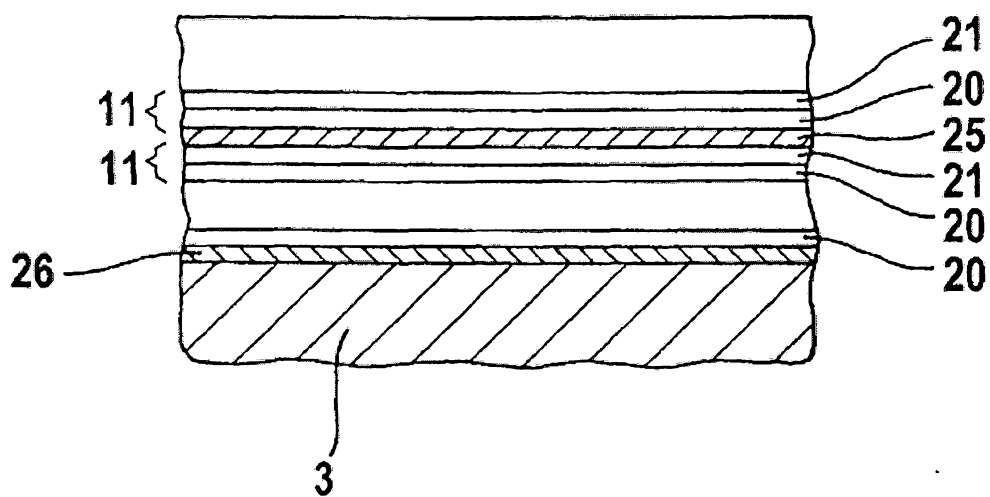


Fig. 6