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

(11) PI 0717504-3 B1

(22) Data do Depósito: 01/10/2007

(45) Data de Concessão: 26/03/2019

(54) Título: ANEL DE PISTÃO DE MATERIAL 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 046 915.1.

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

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

(86) Pedido PCT: PCT EP2007060357 de 01/10/2007

(87) Publicação PCT: WO 2008/040695 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 condutor fundido. protetor (3), especialmente O anel de pistão de desgaste (4) de pistão (1) de aço ou apresenta um sistema de um material de um material um revestimento multi camadas de estrutura periódica (10) periodicamente estruturadas, sendo que cada periodicidade (11) consiste em ao menos duas camadas individuais (20, 21) de nitretos de metal. O 10 sistema multicamadas de estrutura periódica apresenta estruturas de supertreliça, sendo que a espessura de uma camada individual (20, 21) importa em ~ 2 nm a 15 nm e a espessura do sistema multicamadas de estrutura periódica importa em> 4,5 µme camadas individuais (20, 21) vizinhas dentro da periodicidade (11) apresentam distintos elementos metálicos.

ANEL DE PISTÃO DE MATERIAL CONDUTOR E USO DO MESMO

Descrição

A invenção refere-se a um anel de pistão de um material condutor, 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 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, Cr_2N, 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 µm. As camadas são aplicadas por meio de um processo PVD, especialmente um processo de ar voltaico.

A DE 10 2004 028 486 A1 descreve um componente deslizante, 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, Cr_2N 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 Cr_2N 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 multicamadas de estrutura periódica têm, contudo, a desvantagem de que a resistência a fendas não é satisfatória.

Isso é válido também para sistema multicamadas de estrutura periódica estratificados com estruturas de supertreliça.

Em "Recent progress in large-scale production of nanoscale multilayer/superlattice hard coatings" de P.Eh.Hovsepian, W.-D.Münz em VACUUM 69 (2003), pág. 27-36, são descritas essas supertreliças ("superlattices"), que se estabelecem quando as camadas individuais de um sistema multicamadas de estrutura periódica apresentam uma espessura na faixa das dimensões de treliça. As propriedades do sistema multicamadas de estrutura periódica divergem das propriedades de material das camadas individuais, de modo que p.ex. a dureza do sistema multicamadas de estrutura periódica é nitidamente maior do

que aquela das camadas individuais. São descritos os seguintes sistemas estratificados com uma espessura total de 1,6 a 4 µm:

TiAlCrN / TiAlYN, TiAlN / CrN, TiAlN / VN, Cr / C, CrN / NbN.

A espessura da periodicidade se situa na faixa de 1,6 a 4 nm, o que em um sistema multicamadas de estrutura periódica com uma periodicidade de duas camadas individuais corresponde a uma espessura de camada individual de 0,8 a 2 nm. Em sistema multicamadas de estrutura periódica de TiN/VN a dureza é duas a três vezes maior do que aquela das camadas individuais de TiN ou VN.

Como sistema multicamadas de estrutura periódica resistente a desgaste é descrito o sistema TiAlN/VN, cuja periodicidade é indicada com 3 nm. Os valores para a dureza plástica se situam em 406 Pa. Com altas solicitações mecânicas no teste de desgaste não lubrificado contra uma esfera de 100 Cr 6 ocorre, todavia, devido à reunião de fendas, o desprendimento de várias camadas individuais na ordem de grandeza de 8 a 10 nm.

Devido a essas desvantagens, os sistema multicamadas de estrutura periódica com estruturas de supertreliça ainda não são empregados até agora em aplicações corrediças altamente solicitadas, especialmente em anéis de pistão.

Uma outra desvantagem reside em que, devido à grande dureza, a área de rolamento de cilindros no motor é demasiadamente desgastada. Também por esse motivo os sistema multicamadas de estrutura periódica conhecidos não são apropriados para anéis de pistão.

Partindo da JP 2005-060810 A constitui objetivo da invenção prover um anel de pistão de um sistema

multicamadas de estrutura periódica, que com boa resistência ao desgaste seja menos sujeito a fendas e desgaste apenas minimamente a área de rolamento do cilindro.

Esse objetivo é alcançado com um anel de pistão, em que o sistema multicamadas de estrutura periódica apresenta uma supertreliça, sendo que a espessura de uma camada individual importa em ≥ 2 a < 15 nm e a espessura do sistema multicamadas de estrutura periódica importa em $> 4,5$, sendo que camadas individuais vizinhas dentro de uma periodicidade apresentam distintos elementos metálicos.

Supertreliças resultam devido à perturbada disposição de treliça nas proximidades imediatas da treliça da camada individual vizinha. As camadas individuais se influenciam na região limítrofe, de modo que os parâmetros de treliça são ali variados. Devido à espessura relativamente grande das camadas individuais, que são formadas por exemplo por 7 a 35 camadas atômicas, resulta em cada camada individual uma região nuclear, em que se forma uma treliça, que corresponde a uma camada intercalada. Essa região nuclear é embainhada por uma estrutura de supertreliça para com os limites de camada.

Entre a estrutura de supertreliça e a estrutura nuclear intacta resulta uma adaptação contínua dos parâmetros de treliça e, assim, uma adaptação contínua do estado energético da treliça. Caso surja uma fenda, esta se estende inicialmente na região de supertreliça, onde já é freada, mas nem sempre sustada. Prosseguindo a fenda, ela se estende pela treliça continuamente alterada até à região nuclear da camada individual. A vantagem reside em que a

energia da fenda é continuamente sempre mais absorvida e a fenda é então continuamente desviada ou paralisada. A disseminação da fenda é paralisada mais cedo do que seria o caso com meras estruturas de supertreliça sem as regiões nucleares descritas.

Uma outra vantagem reside em que pelas regiões nucleares é reduzida a dureza que é tipicamente maior nas regiões de supertreliça, de modo que assim é minimizado o desgaste da área de rolamento do cilindro.

Verificou-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 um 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 do composto de camadas podem ser ajustadas.

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.

Verificou-se ainda que graças à grande espessura total de mais de 4,5 µm e ao grande número de camadas individuais assim condicionado, que importa em mais de 300, todo o sistema de camadas apresenta claramente maior ductilidade do que era o caso com sistemas de cadas mais finos, o que

reduz ainda mais a incidência de fendas.

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.

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.

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 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 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 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 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 consistem nos sistemas Ti-Zr-N, Ti-AI-N, Cr-Si-N, Cr-Zr-N, Cr-Ti-N ou Cr-V-N. 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 flexibilidade 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 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 condutor, especialmente do aço, com o que é economizada uma etapa de trabalho.

É obtida uma economia 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 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.

A espessura de uma camada individual importa de preferência em 5 nm até < 15 nm, especialmente de preferência 8 nm a < 15 nm, e especialmente de preferência 10 nm a < 15 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 do sistema multicamadas de estrutura periódica importa, de preferência, em > 4,5 µm a 60 µm, especialmente de preferência 5 µm a 60 µm, particularmente 10 µm a 40 µm. Essas espessuras se situam aquém das espessuras, que são necessárias para camadas 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.

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.

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

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

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.

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

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,

Figura 4 - uma representação ampliada do detalhe Y da figura 3,

Figura 5 - uma representação esquemática de um sistema multicamadas de estrutura periódica segundo uma outra forma de 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 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 condutor 3 constitui essa forma abaulada.

Na figura 3 está representada uma vista ampliada do detalha X da figura 2. Sobre o material condutor 3 se encontra o sistema multicamadas 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 periodicidade 11.

Na figura 4 está representada uma ampliação do detalhe Y da figura 3. Estruturas de supertreliça resultam pela disposição de treliça perturbada nas proximidades imediatas da treliça da camada individual 20, 21 vizinha. As camadas individuais 20, 21 se influenciam na região limítrofe 22,

de modo que os parâmetros de treliça estão ali variados. Devido à espessura relativamente grande das camadas individuais 20, 21, que são formadas por exemplo por 7 a 35 camadas atômicas, resulta em cada camada individual 20, 21 uma região nuclear 20a, 21a, em que se forma uma treliça, que corresponde a uma camada intercalada. Essa região nuclear é embainhada por uma estrutura de supertreliça 20b, 21b para com os limites de camada.

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)

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 multicamadas 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.

Na figura 5 está esquematicamente representado um sistema multicamadas de estrutura periódica 10 segundo 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 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 condutor
4 revestimento protetor de desgaste
10 sistema multicamadas de estrutura periódica
11 periodicidade
20 camada individual
20a região nuclear
20b estrutura de supertreliça
21 camada individual
25 camada intermediária
21a região nuclear
21b estrutura de supertreliça
22 região limítrofe
25 camada intermediária
26 camada de aderência

REIVINDICAÇÕES

1. Anel de pistão (1) de um material condutor (3), especialmente de aço ou de um material fundido, com um revestimento protetor de desgaste (4) 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 o sistema de revestimento multicamadas apresenta estrutura de supertreliça, a espessura de uma camada individual (20, 21) sendo de ≥ 2 a < 15 nm e a espessura do sistema de revestimento multicamadas sendo > 4,5µm, e em que as camadas individuais vizinhas dentro de uma periodicidade (11) apresentam distintos elementos metálicos.

2. Anel de pistão, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que as camadas individuais (20, 21) apresentam nitreto 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 qualquer 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 as 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 dos sistemas Ti-Zr-N, Ti-Al-N, Cr-Si-N, Cr-Zr-N, Cr-Ti-N ou Cr-V-N.

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), ao menos uma camada intermediária (25) de ao menos um dos metais Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W é fornecida.

10. Anel de pistão, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 9, **caracterizado** pelo fato de que entre o material 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 camada individual é de 5 nm a < 15 nm, de preferência de 8 a < 15 nm e de maneira especialmente preferível de 10 nm a < 15 nm.

13. Anel de pistão, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 12, **caracterizado** pelo fato de que a espessura do sistema de revestimento multicamadas (10) é de > 4,5 µm a 60 µm, de preferência 5 µm a 60 µm, e de uma maneira especialmente preferível de 10 µm a 40 µm.

14. Anel de pistão, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 13, **caracterizado** pelo fato de que o sistema de revestimento multicamadas (10) é aplicado por meio de um processo PVD.

15. Uso de um anel de pistão, conforme definido na reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de ser em motores diesel ou em motores Otto.

Fig. 1

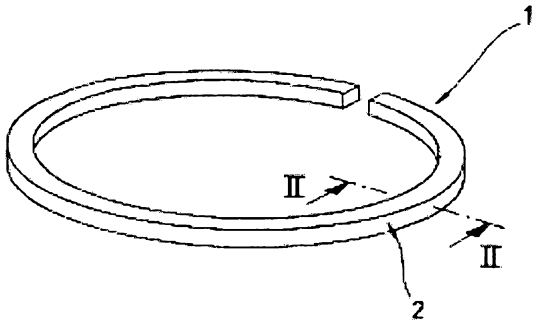
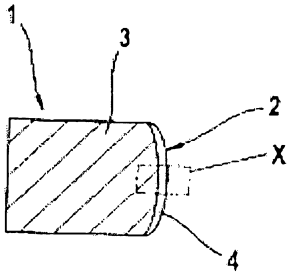


Fig. 2



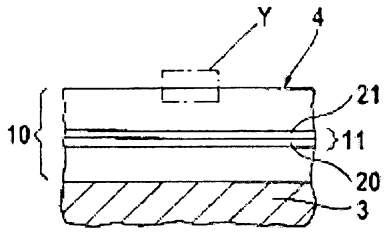


Fig. 3

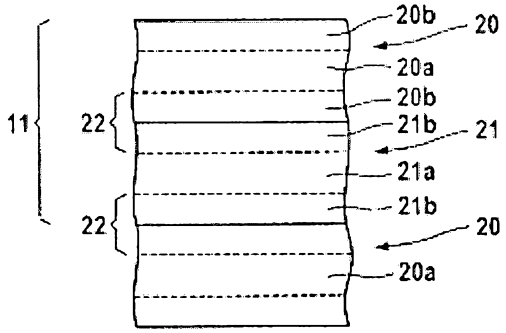


Fig. 4

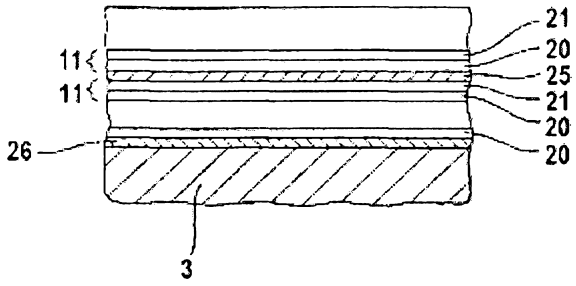


Fig. 5