



INPI
INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL
Assinado Digitalmente

REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL
MINISTÉRIO DA INDÚSTRIA, COMÉRCIO EXTERIOR E SERVIÇOS
INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL

CARTA PATENTE N° PI 0821257-0

O INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL concede a presente PATENTE DE INVENÇÃO, que outorga ao seu titular a propriedade da invenção caracterizada neste título, em todo o território nacional, garantindo os direitos dela decorrentes, previstos na legislação em vigor.

(21) Número do Depósito: PI 0821257-0

(22) Data do Depósito: 29/10/2008

(43) Data da Publicação do Pedido: 18/06/2009

(51) Classificação Internacional: C23C 8/26; C23C 8/32; C23C 8/50; C23C 8/56; C23C 22/02.

(30) Prioridade Unionista: DE 10 2007 060 085.4 de 13/12/2007.

(54) Título: PROCESSOS PARA PRODUÇÃO DE SUPERFÍCIES DE PEÇAS DE AÇO NITRURADAS OU NITROCARBURADAS RESISTENTES À CORROSÃO

(73) Titular: DURFERRIT GMBH. Endereço: Industriestrasse 3, D-68169 Mannheim, ALEMANHA(DE)

(72) Inventor: ULRICH BAUDIS.

Prazo de Validade: 10 (dez) anos contados a partir de 21/11/2018, observadas as condições legais

Expedida em: 21/11/2018

Assinado digitalmente por:
Alexandre Gomes Ciancio

Diretor Substituto de Patentes, Programas de Computador e Topografias de Circuitos Integrados

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "PROCESOS PARA PRODUÇÃO DE SUPERFÍCIES DE PEÇAS DE AÇO NITRURADAS OU NITROCARBURADAS RESISTENTES À CORROSÃO".

[001] A invenção se refere a um processo para a produção de superfícies de peças de aço nitruradas ou nitrocarburadas resistentes à corrosão.

[002] A nitruração e nitrocarburação de superfícies de aço são aplicadas há décadas, para aumentar a resistência ao desgaste e a resistência à oscilação contínua de peças de aço. Milhares de aplicações são conhecidas, como exemplo seja mencionada a nitruração de eixo de manivelas e a nitrocarburação de eixos de excêntricos na construção de automóveis.

[003] A nitruração e nitrocarburação são processos muito semelhantes. No caso da nitruração, o elemento nitrogênio é introduzido na superfície da peça, no caso da nitrocarburação, o nitrogênio e em menor extensão, também carbono, difunde na superfície da peça. Os processos são normalmente efetuados a temperaturas entre 540 e 630°C, na maioria das vezes, a 580 a 610°C. Devido aos tempos processuais mais curtos, a nitrocarburação impôs mais fortemente na técnica industrial. A nitrocarburação pode ser efetuada em gases, no plasma ou em sais fundidos.

[004] Na nitrocarburação, forma-se uma camada compacta de nitreto de ferro sobre a superfície da peça, na qual – desde que o aço esteja ligado – também estão contidos nitretos e carbonitretos dos elementos de liga. Essa camada é designada como "camada de ligação". Além de uma zona de difusão subjacente ela é responsável, em primeira linha, pelo aumento da dureza, a tenacidade e a resistência ao desgaste. A espessura da camada de ligação depende do material, da duração do processo e da temperatura e normalmente, importa em

cerca de 20 μm . Na região externa, a camada de ligação é sempre porosa, isto é, misturada com poros finos. Essa assim chamada zona de poros alcança geralmente até uma profundidade de 10 – 50% da espessura da camada da camada de ligação. Com uma espessura da camada de ligação de 20 μm , será geralmente encontrada uma zona de poros de 2 a 10 μm .

[005] Sabe-se, que superfícies de aço nitruradas ou nitrocarburadas adicionalmente à resistência ao desgaste mencionada acima, também apresentam uma alta resistência à corrosão, quando uma oxidação da superfície une-se à nitrocarburação. Através da oxidação, é produzida uma camada de óxido de ferro compacta, fina sobre a camada de ligação, que pode ter uma espessura de frações de um micrômetro até alguns micrômetros. Além disso, os poros da camada de ligação são enchidos com óxido de ferro. Dessa maneira, forma-se uma camada passiva sobre a superfície nitrocarburada, que consiste principalmente na magnetita de óxido de ferro preto (Fe_3O_4) e confere à peça uma alta resistência à corrosão.

[006] A oxidação de camadas nitrocarburadas pode ser efetuada com gases, tal como dióxido de carbono, óxido nítrico ou vapor de água. Para a oxidação também podem ser usados sais fundidos, na maioria das vezes, são usadas misturas salinas de hidróxidos de metais alcalinos, nitratos e nitritos, bem como carbonatos de metais alcalinos.

[007] Peças tratadas dessa maneira, isto é, nitrocarburadas e oxidadas, apresentam, além da alta estabilidade ao desgaste, também um aumento notável da resistência à corrosão. Por exemplo, a resistência à corrosão – medida com base na norma DIN EN ISO 9227 : 2006 – de aço C15 não ligado contra solução de cloreto de sódio a 1% a 35°C aumenta de 1 hora para 12-24 horas, quando a superfície foi nitrocarburada em sais fundidos. Se a superfície da peça ainda é adi-

cionalmente oxidada após a nitrocarburação, então a resistência à corrosão aumenta, contudo, essencialmente mais para valores de 500 horas e mais. Com isso, ela excede a resistência à corrosão da maioria das camadas galvanicamente separadas, tal como níquel ou cromo duro, que são usados para finalidades semelhantes. Além disso, as camadas nitrocarburadas e pós-oxidadas apresentam uma cor preta agradavelmente decorativa.

[008] Além desses aspectos positivos da nitrocarburação e oxidação de superfícies de aço, contudo, também ocorrem problemas, que são frequentemente despercebidos.

[009] Muitas peças – por exemplo, cilindros hidráulicos, mola sob pressão de gás, pinos de rótula, articulações esféricas, cilindros pneumáticos – não podem ultrapassar uma certa aspereza nas áreas de função. Contudo, agora, a aspereza da superfície da peça aumenta através da nitruração, respectivamente, nitrocarburação. A subsequente oxidação aumenta a aspereza apenas de forma ainda insignificante. Como medida para a aspereza, respectivamente, para a modificação da aspereza de uma superfície foi provada a medição do valor R_z , assim designado como altura máxima do perfil de aspereza e medido de acordo com a norma DIN EN ISO 4287. O limite da aspereza permitida nas peças mencionadas acima encontra-se em um valor R_z de 1,5 μm .

[0010] Como regra prática para peças, que são usadas na hidráulica, na pneumática ou em molar sob pressão a gás, vale o seguinte:

[0011] peças, que são usadas nesses âmbitos de função, não podem ultrapassar uma aspereza de $R_z = 1,5 \mu\text{m}$. Em geral, as asperezas dessas peças encontram-se mesmo abaixo de 1,0 μm R_z .

[0012] A experiência prática ensina, que uma aspereza inicial de 0,5 a 1,5 μm R_z de uma peça não tratada duplica até triplica através da nitrocarburação em sais fundidos e através da subsequente oxidação aumenta em quatro vezes o valor R_z original, isto é, por exemplo,

de $Rz = 1 \mu\text{m}$ no estado original para $Rz = 3 \mu\text{m}$ depois de nitrocarburar e $Rz = 3,5 - 4 \mu\text{m}$ depois de nitrocarburar e oxidar.

[0013] Essa aspereza precisa ser reconduzida mediante polimento das peças novamente para o valor Rz inferior a $1,5 \mu\text{m}$ necessário, na maioria das vezes, para Rz inferior a 1. Na técnica industrial procede-se, para esse fim, tal como segue:

[0014] depois de nitrocarburar em uma massa em fusão salina de cianato, cianeto e carbonato, a peça é transferida para uma massa em fusão oxidante de hidróxido, carbonato, nitrato e nitrito de metal alcalino e ali, oxidada na superfície. Ao mesmo tempo, os radicais aderentes da massa em fusão da nitrocarburação são oxidados, o cianato quente e pequenas quantidades de cianeto, que aderem nas peças nitrocarburadas no banho salino, são oxidadas para carbonato. Em seguida, as peças são bruscamente resfriadas em água. Elas já apresentam, então, a cor preta desejada, resistência ao desgaste e resistência à corrosão. Contudo, tal como descrito, a aspereza é alta demais e tem o valor duplo, triplo ou mesmo quádruplo da aspereza de partida. Por isso, as peças são retiradas das armações de carga e polidas. Nesse caso, novamente é produzida uma aspereza correspondente às exigências de cerca de $Rz = 1 \mu\text{m}$ ou menos com discos de polir, cintas de polir, através de radiação com pérolas de vidro ou através de esmerilhamento deslizante com pedra de brunir em máquinas de polir com vibração, sobre a superfície oxidada.

[0015] Através desse polimento, contudo, agora, uma parte da camada passiva resistente à corrosão é removida, razão pela qual a resistência à corrosão da camada remanescente após única oxidação e polimento não satisfaz mais às exigências. Por esse motivo, a peça nitrurada, oxidada e polida, é colocada mais uma vez na armação de carga e a massa em fusão salina oxidante é introduzida por um espaço de tempo de 15 a 60 minutos, na maioria das vezes, por 30 minu-

tos. Nesse caso, a superfície atingida pelo polimento é novamente oxida da e quase reparada. A segunda oxidação é efetuada na mesma massa em fusão de oxidação tal qual a primeira oxidação. Nessa segunda oxidação não há nenhum aumento da aspereza digno de menção, visto que os poros já estão oxidados e as pontas da camada de ligação já foram removidas. Após a segunda oxidação, as peças são novamente bruscamente resfriadas em água, eventualmente limpas por meio de discos de filtro ou panos sem meios abrasivos, respectivamente, limpos de manchas de água e sujeiras superficiais aderentes e lubrificadas. Em seguida, elas estão prontas para a incorporação. Esse método operacional é designado na técnica como processo QPQ. A abreviação representa Quensch-Polish-Quench. Nesse caso, "Q" representa em cada caso a oxidação em uma massa em fusão salina oxidante.

[0016] No caso de pinos de articulação esférica ou bielas do êmbolo para molas de pressão a gás, esse método operacional leva a excelente resistência à corrosão e superfícies suficientemente lisas e resistentes ao desgaste com valores característicos de aspereza de $Rz < 1,5 \mu\text{m}$, na maioria das vezes, mesmo inferior a $0,7 \mu\text{m}$.

[0017] Contudo, esse método operacional usual em grande escala técnica tem uma desvantagem econômica marcante. Após oxidar a superfície, as peças devem ser retiradas das armações de carga e colocadas em máquinas de polir. Depois de polir, as peças devem ser novamente limpas e mais uma vez – na maioria das vezes manualmente – recolocadas em armações de carga, para ser aduzidas à segunda oxidação no decurso do processo QPQ.

[0018] O objeto da invenção se baseia em pôr um processo racional à disposição para produzir peças nitruradas ou nitrocarburadas com superfícies de baixas aspereza resistentes à corrosão.

[0019] De acordo com uma primeira variante da invenção, o pro-

cesso para a produção de superfícies de peças de aço nitruradas ou nitrocarburadas resistentes à corrosão, em que as superfícies apresentam alturas do perfil de aspereza Rz com $Rz \geq 1,5 \mu\text{m}$, compreendendo os seguintes estágios do processo: oxidação das superfícies das peças nitruradas ou nitrocarburadas como primeiro estágio de oxidação, execução de pelo menos uma segunda oxidação das superfícies das peças em um estágio de oxidação imediatamente subsequente, polimento da superfície da peça em um estágio de processo definitivo, imediatamente subsequente à última oxidação.

[0020] De acordo com uma segunda variante da invenção, o processo para a produção de superfícies de peças de aço nitruradas ou nitrocarburadas resistentes à corrosão, em que as superfícies apresentam alturas do perfil de aspereza Rz com $Rz \geq 1,5 \mu\text{m}$, compreendendo os seguintes estágios do processo: oxidação das superfícies das peças nitruradas ou nitrocarburadas em uma massa em fusão salina contendo íons de lítio, polimento da superfície da peça em um estágio de processo definitivo, imediatamente subsequente à oxidação.

[0021] Nas duas variantes da invenção, obtém-se uma produção racional de superfícies resistentes à corrosão com pequenas alturas de aspereza nas peças de aço nitruradas ou nitrocarburadas. Isso se baseia no fato de que o polimento da superfície da peça forma exclusivamente o último estágio do processo de beneficiamento superficial. Com isso, necessita-se apenas de uma única carga das peças sobre armações, sendo que as peças não são apenas nitruradas ou nitrocarburadas nessas armações. Muito mais, também todos os estágios de oxidação para a produção das superfícies resistentes à corrosão são efetuados, de maneira que, então, após a descarga das peças é preciso efetuar apenas o polimento como estágio de processo definitivo.

[0022] Ao contrário do processo QPQ conhecido do estado da técnica, com o qual são obtidas igualmente superfícies de peças de baixa

aspereza resistentes à corrosão, os tratamentos de oxidação não precisam mais ser interrompidos por estágios de polimento, de maneira que a múltipla carga e descarga das peças necessária até agora é dispensada.

[0023] O processo de acordo com a invenção, leva a uma redução do tempo do processo de cerca de 25% e a uma economia dos custos processuais de 20 a 35% comparado com uma sequência de processo QPQ, que fornece os mesmos resultados com respeito à aspereza e resistência à corrosão.

[0024] A condição para o processo de acordo com a invenção, é o uso de meios oxidantes adequados que produzem uma camada de óxido suficientemente forte, densa e solidamente aderente, isto é, que produzem uma camada passiva química sobre as peças, de maneira que um polimento após a oxidação da superfície nitrurada ou nitrocarburada não leve mais a uma redução da resistência à corrosão, de maneira que uma oxidação após o polimento não seja mais necessária.

[0025] A primeira variante da invenção forma um processo QQP ou, de modo geral, um processo Q^nP , no qual imediatamente após a nitruração ou nitrocarburação, segue-se um processo de oxidação duplo ou geralmente de n -vezes (Q = Quench), sendo que, então, após o último estágio de oxidação, segue-se imediatamente o processo de polimento definitivo (P = Polish).

[0026] No caso da nitrocarburação de superfícies de peças em banhos salinos fundidos (massa em fusão salina) é vantajoso, após a primeira oxidação, que é copulada com uma reação de descontaminação, deixar seguir uma segunda oxidação em um outro banho salino separado ou em um meio aquoso, alcalino fortemente oxidante. Nesse caso, a composição química do segundo banho de oxidação pode divergir da do primeiro banho de oxidação. No caso de processos de

nitrocarburação associados com gás ou plasma, os meios oxidantes, na maioria das vezes, são vapor de água ou misturas de vapor de água, oxigênio, ar ou dióxido de carbono. Os parâmetros processuais dos meios oxidantes, especialmente o tempo de parada e a temperatura, podem ser diferentes. A causa para a produção de uma superfície polível deve ser vista pelo fato, de que através da múltipla oxidação consecutiva ($Q_1 - Q_n$), a camada passiva formada de Fe_3O_4 é sempre mais fortemente ligada com a superfície do material e que os poros propriamente contidos no Fe_3O_4 são fechados através da múltipla oxidação, diretamente consecutiva.

[0027] A segunda variante da invenção representa um processo QP, isto é, nesta variante é possível usar apenas uma única oxidação. Para isso, é obrigatoriamente necessário, que o meio oxidante seja uma massa em fusão salina e contenha íons de lítio (Li^+) preferivelmente em uma concentração de pelo menos 0,25 a 9,0%. Pse refere uma concentração dos íons de lítio de 1 a 2% em peso no meio oxidante citado. Os íons de lítio são preferivelmente introduzidos em forma dos sais carbonato de lítio (Li_2CO_3), nitrato de lítio ($LiNO_3$) ou cloreto de lítio ($LiCl$). Em presença de íons de lítio no meio oxidante forme-se na superfície da peça não apenas o óxido de ferro Fe_3O_4 , mas sim uma mistura de Fe_3O_4 com óxidos e óxidos duplos do lítio, por exemplo, $Li_2Fe_3O_5$, $Li_2Fe_2O_4$ e Li_2FeO_2 . Essa – superfície formada de óxidos mistos – representa uma superfície particularmente densa, solidamente aderente e polível que, através de polimento, permite produzir uma altura máxima do perfil de aspereza de $Rz < 1,5$, sem que esta superfície perca a resistência à corrosão.

[0028] Em geral, o processo de acordo com a invenção, é adequado para produzir superfícies de peças resistentes à corrosão com pequena aspereza nas peças de aço. Essas peças podem ser constituídas como cilindro, êmbolo ou tubo em sistemas hidráulicos. Além

disso, as peças podem ser constituídas como pino de cone, articulação esférica ou bielas do êmbolo em molas de pressão a gás ou sistemas pneumáticos.

[0029] A seguir, a invenção é esclarecida com base nos desenhos e de exemplos. Mostram:

[0030] Figura 1: esquema de execução de um processo QPQ conhecido do estado da técnica.

[0031] Figura 2: esquema de execução de um processo QQP de acordo com a invenção.

[0032] Figura 3: esquema de execução de um processo QⁿP de acordo com a invenção.

[0033] Figura 4: esquema de execução de um processo QP de acordo com a invenção.

[0034] A Figura 1 mostra esquematicamente o decurso do processo QPQ conhecido do estado da técnica, para a produção de superfícies de peças resistentes à corrosão com pequenas alturas de asperidade para peças de aço nitrocarburadas.

[0035] Na Figura 1, tal como nas outras Figuras 2 a 4, são usadas as seguintes abreviações para os estágios de processo individuais dos processos apresentados.

CH	carregamento das peças em armações
NC	nitrocarburação ou nitruração das peças
Q, Q ₁ até Q _n	oxidação das peças
D-CH	descarga / retirada das peças das armações
P	polimento das peças

[0036] Nesse caso, as Figuras 1 a 4 mostram qualitativamente as temperaturas para cada um dos estágios de processo.

[0037] No processo apresentado na Figura 1, as peças são inicialmente carregadas nas armações, isto é, é efetuada uma carga (CH) das peças. Depois, as peças são nitrocarburadas (NC) e oxidadas em

um processo subsequente (Q). Em seguida, é efetuada uma descarga (D-CH) das peças, isto é, uma retirada das armações, para poder polir as peças (P) em um estágio subsequente do processo, com o que as superfícies podem ser reduzidas para alturas de aspereza de $< 1,5 \mu\text{m}$. Contudo, isso está associado a um prejuízo da resistência da superfície da peça à corrosão, de maneira que, para um pós-tratamento, as peças devem ser novamente carregadas nas armações, para conduzir as mesmas depois novamente para um tratamento de oxidação (Q).

[0038] A Figura 2 mostra uma primeira forma de concretização do processo de acordo com a invenção. Este processo representa um processo QQP. Em um primeiro estágio do processo, efetua-se a carga (CH) das peças em armações. Em seguida, efetua-se a nitrocarburação (NC) das peças. Imediatamente a seguir, seguem-se dois processos de oxidação (Q), isto é, as peças são oxidadas em dois estágios imediatamente consecutivos. Depois, efetua-se a descarga (D-CH) das peças e, em seguida, o polimento (P) das peças. Através do polimento, obtém-se alturas de aspereza de $Rz < 1,5 \mu\text{m}$ para a superfície da peça. Através dos dois estágios de oxidação efetuados anteriormente, obtém-se camadas de oxidação suficientemente fortes, densas e aderentes sobre as peças, de maneira que através do polimento, a resistência das superfícies das peças à corrosão não é prejudicada de forma digna de menção. Por isso, não é mais necessário um outro estágio de oxidação depois do processo de polimento, isto é, o processo de polimento forma o último estágio do processo. Mas, com isso, os estágios intermediários ainda necessários no processo QPQ de uma descarga e carga após o processo de polimento (representados sombreados na Figura 1) podem ser evitados, com o que obtém-se uma considerável economia de tempo e custos.

[0039] A segunda forma de concretização do processo de acordo

com a invenção, mostrada na Figura 3, representa um processo QⁿP. Este processo distingue-se da forma de concretização de acordo com a Figura 2 não apenas pelo fato, de que ao invés de dois estágios de oxidação somente n estágios de oxidação Q₁ Q_n seguem-se imediatamente à nitrocarburação das peças. Também neste processo QⁿP, os processos intermediários ainda necessários no processo QPQ de acordo com a Figura 1 da descarga antes do polimento e da carga após o polimento (representados sombreados na Figura 1) são economizados.

[0040] No processo de acordo com as Figuras 2 e 3 podem ser usadas massas em fusão salina para efetuar todos os estágios de oxidação (isto é, os dois processos Q na Figura 2 e os processos Q₁ ...Q_n na Figura 3).

[0041] As massas em fusão salina para os estágios de oxidação individuais podem apresentar diferentes composições. As condições do processo para os estágios de oxidação podem ser formadas, então, de forma idêntica ou distinta.

[0042] Alternativamente, podem ser usadas massas em fusão salina com composições idênticas para os estágios de oxidação individuais, sendo que, então, os estágios de oxidação distinguem-se com respeito às condições do processo, especialmente tempo de parada e temperatura.

[0043] A massa em fusão salina para efetuar um estágio de oxidação nos processos mencionados, consiste vantajosamente nos seguintes componentes:

- 10-50% em peso, de NaNO₃
- 0-40% em peso, de KNO₃
- 0-20% em peso, de NaNO₂
- 20-70% em peso, de NaOH
- 0-60% em peso, de KOH

3-30% em peso, de Na_2CO_3

3-30% em peso de K_2CO_3

0-10% em peso, de Li_2CO_3

[0044] De modo particularmente vantajoso, a massa em fusão salina é composta dos seguintes componentes:

5-15% em peso, de NaNO_3

1-15% em peso, de NaNO_2

20-30% em peso, de NaOH

0-60% em peso, de KOH

20-40% em peso, de Na_2CO_3

[0045] Para efetuar os estágios de oxidação, o tempo de parada encontra-se preferivelmente na faixa entre 5 e 120 minutos, de modo particularmente vantajoso, na faixa entre 30 e 40 minutos. A temperatura encontra-se vantajosamente na faixa entre 300°C e 500°C, de modo particularmente vantajoso, na faixa entre 380°C e 430°C.

[0046] Em uma concretização alternativa do processo de acordo com as Figuras 2 e 3, é possível usar, em cada caso, para o primeiro estágio de oxidação, uma massa em fusão salina e para o ou outros estágios de oxidação, um meio alcalino aquoso, oxidante, tal como um banho de polimento ou um meio similar.

[0047] Esse meio aquoso é vantajosamente composto dos seguintes componentes:

35-60% em peso, de água

3-15% em peso, de NaNO_3

1-10% em peso, de NaNO_2

0-5% em peso, de NaCl

0-5% em peso, de tiossulfato de sódio

30-50% em peso, de NaOH

30-50% em peso, de KOH

0-5% em peso, de LiCl

0-5% em peso, de Li_2NO_3

0-5% em peso, de $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$

[0048] De modo particularmente vantajoso, o meio aquoso é composto dos seguintes componentes:

40-50% em peso, de água

5-10% em peso, de NaNO_3

1-5% em peso, de NaNO_2

0,5-2% em peso, de NaCl

0,5-2% em peso, de tiossulfato de sódio

40-45% em peso, de NaOH

[0049] No estado de ebulação, o meio aquoso é mantido a uma temperatura entre 120°C e 160°C, de modo particularmente vantajoso, entre 135° e 140°C. O tempo de tratamento das peças, nesse caso, encontra-se na faixa entre 5 e 120 minutos e de modo particularmente vantajoso, importa em 30 minutos.

[0050] A Figura 4 mostra uma variante do processo de acordo com a invenção, em forma de um processo QP. O processo de acordo com a Figura 4 distingue-se do processo de acordo com a Figura 2 somente pelo fato, de que ao invés de duas oxidações é preciso efetuar apenas uma oxidação (Q) das peças. Embora antes de polir (P) é efetuado apenas um estágio de oxidação, as peças não precisam ser novamente oxidadas depois de polidas.

[0051] Isso se baseia no fato, de que o estágio de oxidação no processo de acordo com a Figura 1 é efetuado com uma massa de fusão salina especial, contendo íons de lítio. A massa em fusão salina contém, nesse caso, os íons de lítio (Li^+) em uma concentração de pelo menos 0,25 a 9,0%. Uma concentração dos íons de lítio de 1 a 2% em peso, é preferida. Os íons de lítio são introduzidos, preferivelmente, em forma dos sais carbonato de lítio (Li_2CO_3) nitrato de lítio (LiNO_3) ou cloreto de lítio (LiCl). Em presença de íons de lítio no meio oxidante

te, forma-se nas superfícies da peça não apenas óxido de ferro Fe_3O_4 , mas sim, uma mistura de Fe_3O_4 com óxidos e óxidos duplos do lítio, por exemplo, $Li_2Fe_3O_5$, $Li_2Fe_2O_4$ e Li_2FeO_2 . Essa superfície – constituída de óxidos mistos – representa uma superfície particularmente densa, solidamente aderente e polível, que permite, através de polimento, produzir uma altura máxima do perfil de aspereza de $Rz < 1,5$, sem a perca da resistência da superfície à corrosão.

[0052] A massa em fusão salina contendo os íons de lítio é vantajosamente composta dos seguintes componentes:

- 20-50% em peso de $NaNO_3$
- 0-40% em peso, de KNO_3
- 0-5% em peso, de $NaNO_2$
- 20-60% em peso, de $NaOH$
- 0-20% em peso, de KOH
- 3-25% em peso, de Na_2CO_3
- 3-15% em peso, de K_2CO_3
- 1-30% em peso, de Li_2CO_3
- 1-10% em peso, de Li_2NO_3
- 1-10% em peso, de $LiCl$

[0053] De modo particularmente vantajoso, a massa em fusão salina é composta dos seguintes componentes:

- 30-40% em peso, de $NaNO_3$
- 2% em peso, de $NaNO_2$
- 40-50% em peso, de $NaOH$
- 3-8% em peso, de Na_2CO_3
- 3-8% em peso, de K_2CO_3
- 1,5-10% em peso, de Li_2CO_3
- 0-2% em peso, de Li_2NO_3

[0054] Em princípio, a massa em fusão salina aplicada para o processo de acordo com a Figura 4, também pode ser aplicada para efe-

tuar o primeiro estágio de oxidação nos processos de acordo com as Figuras 2 e 3.

[0055] Os seguintes exemplos servem para a próxima ilustração do processo de acordo com a invenção.

EXEMPLO 1

[0056] 104 pedaços de bielas do êmbolo, comprimento 18 cm, diâmetro 12 mm, do material C 45 para o uso em válvulas pneumáticas foram nitrocarburados por 90 minutos em um banho de sal de nitrocarburação TF1® em um cadiño de titânio nas condições de processo padrão do chamado processo Tenifer® (teor de cianato 37,5% em peso, teor de cianeto 4,2% em peso, teor de ferro inferior a 200 ppm, temperatura de 580°C+/-5°C, proporção de Na+/K+ na massa em fusão de aproximadamente 20/80), de maneira que se formou uma camada de ligação com uma espessura de 18 – 21 µm. A aspereza média, medida de acordo com a DIN EN ISO 4287 em duas bielas no sentido longitudinal em três diferentes locais e dividida aritmeticamente, antes do tratamento nas peças originais, importou em 0,52 µm Rz.

[0057] Após a nitrocarburação em banho salino, foram retiradas duas bielas e bruscamente resfriadas em água. Nessas peças, a aspereza, medida da mesma maneira, aumentou para um valor médio de Rz = 1,82 µm.

[0058] Após a nitrocarburação, as 102 bielas restantes foram tratadas em um banho salino oxidante da seguinte composição:

[0059] NaNO₃ 10, NaNO₂ 3, NaOH 10, KOH 45, Na₂CO₃, 32% em peso. A temperatura importou em 410°C, o tempo de parada em 20 minutos. As peças foram resfriadas em água após a oxidação e secadas. Elas apresentam uma superfície preta fosca. Duas bielas foram retiradas e medidas. A aspereza, medida em respectivamente 3 locais de medição, tinha um valor médio de Rz = 2,02 µm.

[0060] As 100 bielas remanescentes foram ulteriormente tratadas

tal como segue:

[0061] 25 bielas foram polidas com uma máquina de polir Superfinish da marca "Loeser" com o uso de uma correia abrasiva de cérundo da granulação 1000 para uma aspereza de $Rz = 0,57 \mu\text{m}$ e introduzidas no teste de aspersão de sal de acordo com a DIN EN ISO 9227. Como critério de falhas serviu o aparecimento de um primeiro ponto de ferrugem na superfície funcional da peça. O tempo de exposição médio dessas bielas, determinado em 23 bielas de acordo com a média aritmética, importou em 72 horas, sendo que nenhuma das bielas ultrapassou um tempo de exposição individual de 196 horas e o teste foi interrompido após 196 horas.

[0062] 25 bielas foram polidas com a mesma máquina de polir para uma aspereza de $Rz = 0,57 \mu\text{m}$, depois, contudo, carregadas mais uma vez e introduzidas no banho salino oxidante citado acima e oxidadas mais uma vez a 420°C por 30 minutos, depois foram novamente resfriadas em água e secadas. Esse procedimento corresponde a um processo QPQ de acordo com a Figura 1. As bielas tratadas dessa maneira apresentaram uma aspereza média de $0,67 \mu\text{m}$ Rz e foram transferidas para o teste de aspersão de sal. O tempo de exposição médio dessas bielas, medido em 23 bielas e dividido aritmeticamente, importou em 496 horas, sendo que uma única biela apresentou um tempo de exposição de 720 horas (30 dias) e o ensaio foi interrompido em 720 horas. O tempo de exposição dessa biela na formação do valor médio foi aplicado com 720 horas. Como critério de falhas serviu o aparecimento de um primeiro ponto de ferrugem na superfície funcional.

[0063] 50 bielas foram deixadas na armação de carga após a primeira oxidação e, em seguida, introduzidas em uma segunda massa em fusão salina oxidante da seguinte composição:

[0064] NaNO_3 30, NaNO_2 2, NaOH 39, Na_2CO_3 20, Li_2CO_3 9% em

peso e oxidadas a uma temperatura de 425°C por 35 minutos, depois, bruscamente resfriadas em água e secadas. As bielas tratadas dessa maneira apresentaram uma aspereza média de $Rz = 2,14 \mu\text{m}$. As bielas tratadas dessa maneira foram polidas com uma máquina de polir Superfinish da marca "Loeser" com o uso de uma correia abrasiva fina para uma aspereza média de $Rz = 0,62 \mu\text{m}$. Esse procedimento corresponde ao decurso QQP de acordo com a invenção de acordo com a Figura 2.

[0065] Em seguida, as bielas foram introduzidas no teste de aspersão de sal de acordo com a DIN EN ISO 9227. Como critério de falhas serviu o aparecimento de um primeiro ponto de ferrugem sobre a superfície funcional. O tempo de exposição médio dessas bielas, determinado em 48 bielas de acordo com a média aritmética, importou em 498 horas, sendo que o teste foi interrompido com um tempo de 720 horas e 2 bielas ainda se encontravam no teste sem ponto de ferrugem. O tempo de exposição dessa biela na formação do valor médio foi aplicado com 720 horas.

[0066] O exemplo mostra, que um decurso de processo, no qual uma superfície nitrocarburada é oxidada duas vezes consecutivamente e polida somente no final, apresenta a mesma ou até uma melhor resistência à corrosão no teste de aspersão de sal, do que um tratamento de oxidação duplo interrompido pelo polimento.

EXEMPLO 2:

[0067] 27 bielas do êmbolo do material C35 e medidas de 27 cm de comprimento e 8 mm de diâmetro para o uso como bielas do êmbolo em molas de pressão a gás, foram nitrocarburadas por 60 minutos em um banho de sal de nitrocarburação TF1® em um cadiño de titânio, nas seguintes condições de processo, de acordo com o chamado processo de Tenifer® (teor de cianato 37,5% em peso, teor de cianeto 4,2% em peso, teor de ferro inferior a 200 ppm), a uma temperatura de

600°C +/-5°C, de maneira que se formou uma camada de ligação com uma espessura de 18 – 22 µm. A aspereza média, medida de acordo com a DIN EN ISO 4287 em 2 bielas em sentido longitudinal em 3 diferentes locais e dividida aritmeticamente, antes do tratamento nas peças originais, importou em 0,62 µm Rz. As bielas do êmbolo foram retiradas no banho de sal de nitrocarburação e oxidadas a 430°C por 45 minutos em um banho de sal oxidante, contendo lítio, sendo que a massa em fusão era composta dos seguintes componentes:

[0068] NaNO₃ 30 NaNO₂ 2, NaOH 45, KOH 5, Na₂CO₃ 5, K₂CO₃ 5, Li₂CO₃ 5, LiNO₃ 3% em peso. As bielas tratadas dessa maneira apresentaram, após o resfriamento em água e limpeza, uma aspereza média de Rz = 2,68 µm. Inicialmente, elas foram expostas à radiação e depois polidas finíssimas em uma máquina de polir da marca "Loeser" com uma correia abrasiva com uma granulação de 1000 para uma aspereza média de Rz = 0,66 µm. Essa variante de processo corresponde ao processo de acordo com a Figura 4. Em seguida, as bielas foram introduzidas em um teste de aspersão de sal de acordo com a DIN EN ISO 9227. Como critério de falhas serviu o aparecimento de um primeiro ponto de ferrugem na superfície. O tempo de exposição médio dessas bielas, determinado em 25 bielas de acordo com a média aritmética, importou em 420 horas, sendo que o teste foi interrompido em um tempo de 720 horas e ainda havia uma biela no teste sem ponto de ferrugem. O tempo de exposição desta biela, com a formação do valor médio, foi aplicado com 720 horas.

[0069] O exemplo mostra, que ao empregar uma massa em fusão salina contendo lítio adequada para oxidar a superfície da peça uma oxidação simples já pode ser suficiente, para produzir a superfície polível resistente à corrosão desejada.

EXEMPLO 3

[0070] 27 bielas do êmbolo do material C35 com 27 cm de com-

primento e 8 mm de diâmetro para o uso como bielas do êmbolo em molar de pressão a gás foram nitrocarburadas tal como no exemplo (2), por 60 minutos em um banho de sal de nitrocarburação TF1® em um cadiño de titânio nas seguintes condições de processo, de acordo com o chamado processo Tenifer® (teor de cianato 37,5% em peso, teor de cianeto 4,2% em peso, teor de ferro inferior a 200 ppm) a uma temperatura de 600°C +/- 5°C, de maneira que se formou uma camada de ligação com uma espessura de 18 – 22 µm. A aspereza média, medida de acordo com a DIN EN ISO 4287 em 2 bielas no sentido longitudinal em 3 diferentes locais e divididas aritmeticamente, importou, tal como no exemplo (2), antes do tratamento nas peças originais, em 0,62 µm de Rz. As bielas do êmbolo foram retiradas no banho de sal de nitrocarburação e oxidadas em um banho de sal oxidante, contendo lítio por 45 minutos a 430°C com a seguinte composição:

[0071] NaNO_3 30 NaNO_2 1, NaOH 40, KOH 5, Na_2CO_3 10, K_2CO_3 5, Li_2CO_3 8% em peso, depois, bruscamente resfriadas em água. As bielas ainda úmidas foram ulteriormente oxidadas em um meio oxidante em ebulição a 142°C por 25 minutos, sendo que o meio aquoso era composto dos seguintes componentes: água 39, NaNO_3 10, NaNO_2 3, NaCl 1, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 1, NaOH 45, LiNO_3 1% em peso, depois, retiradas, lavadas e secadas. Em seguida, as bielas foram polidas finíssimas em uma máquina de polir da marca "Loeser" com uma correia abrasiva com uma granulação de 1000 para uma aspereza média de $Rz = 0,72$ µm. Essa variante de processo corresponde ao processo de acordo com a Figura 2. Em seguida, as bielas polidas foram introduzidas em um teste de aspersão de sal de acordo com a DIN EN ISO 9227. Como critério de falhas serviu o aparecimento de um primeiro ponto de ferrugem na superfície. O tempo de exposição médio dessas bielas, determinado em 25 bielas de acordo com a média aritmética, importou em 414 horas, sendo que o teste foi interrompido em um tempo de 500

horas e ainda havia uma biela no teste sem ponto de ferrugem. O tempo de exposição desta biela, com a formação do valor médio, foi aplicado com 500 horas.

[0072] TF1® e Tenifer® são marcas registradas da empresa Durfer-rit GmbH, Mannheim.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para produção de superfícies de peças de aço nitruradas ou nitrocarburadas resistentes à corrosão, sendo que as superfícies apresentam alturas do perfil de aspereza Rz com $Rz \leq 1,5 \mu\text{m}$,

o referido processo sendo caracterizado pelo fato de que compreende as seguintes etapas do processo:

oxidação das superfícies das peças nitruradas ou nitrocarburadas como uma primeira etapa de oxidação,

condução de pelo menos uma segunda oxidação das superfícies das peças em uma etapa de oxidação imediatamente subsequente, e

polimento da superfície da peça em uma etapa do processo de finalização imediatamente subsequente à última oxidação,

sendo que para condução de todas as etapas de oxidação, em cada instância uma massa em fusão salina é utilizada, e

sendo que a massa em fusão salina utilizada para conduzir uma etapa de oxidação é composto dos seguintes constituintes:

10-50% em peso, de NaNO_3

0-40% em peso, de KNO_3

0-20% em peso, de NaNO_2

20-70% em peso, de NaOH

0-60% em peso, de KOH

3-30% em peso, de Na_2CO_3

3-30% em peso de K_2CO_3

0-10% em peso, de Li_2CO_3 , e

sendo que para conduzir uma etapa de oxidação por meio de uma massa em fusão salina, são utilizados um tempo de retenção entre 5 e 120 minutos, preferivelmente, entre 30 e 40 minutos, e uma temperatura entre 300°C e 500°C, preferivelmente, entre 380°C e

430°C.

2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que as composições das massas em fusão salina usadas nas etapas de oxidação são diferentes e que as condições do processo nas etapas de oxidação são idênticas ou diferentes, ou que as composições das massas em fusão salina usadas nas etapas de oxidação são idênticas, contudo, as condições do processo nas etapas de oxidação são diferentes.

3. Processo para produção de superfícies de peças de aço nitruradas ou nitrocarburadas resistentes à corrosão, sendo que as superfícies apresentam alturas do perfil de aspereza R_z com $R_z \leq 1,5 \mu\text{m}$,

o referido processo sendo caracterizado pelo fato de que compreende as seguintes etapas de processo:

oxidação das superfícies das peças nitruradas ou nitrocarburadas como uma primeira etapa de oxidação,

condução de pelo menos uma segunda oxidação das superfícies das peças em uma etapa de oxidação imediatamente subsequente, e

polimento da superfície da peça em uma etapa do processo de finalização imediatamente subsequente à última oxidação,

sendo que para condução da primeira etapa de oxidação, uma massa em fusão salina é utilizada, e para condução da etapa ou etapas de oxidação seguinte(s), em cada instância um meio aquoso alcalino, particularmente na forma de um banho de polimento, é utilizado

sendo que o meio aquoso alcalino é composto dos seguintes constituintes:

25-60% em peso, de água

3-15% em peso, de NaNO_3

1-10% em peso, de NaNO_2

0-5% em peso, de NaCl

0-5% em peso, de tiosulfato de sódio

30-50% em peso, de NaOH

30-50% em peso, de KOH

0-5% em peso, de LiCl

0-5% em peso, de Li_2NO_3

0-5% em peso, de $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$,

sendo que o meio aquoso alcalino é mantido em um estado de ebulação em uma temperatura entre 120° e 160°Cm de preferência, 135°C a 140°C, o tempo de tratamento das peças no meio em ebulação está entre 5 e 120 minutos, de preferência, 30 minutos, e para conduzir a primeira etapa de oxidação, uma massa em fusão salina contendo íons de lítio é utilizada, e para condução da outra etapa ou etapas de oxidação, uma outra massa em fusão salina ou um meio aquoso alcalino oxidante é utilizado,

sendo que a massa em fusão salina contendo íons de lítio é composta dos seguintes constituintes:

20-50% em peso de NaNO_3

0-40% em peso, de KNO_3

0-5% em peso, de NaNO_2

20-60% em peso, de NaOH

0-20% em peso, de KOH

3-25% em peso, de Na_2CO_3

3-15% em peso, de K_2CO_3

1-30% em peso, de Li_2CO_3

1-10% em peso, de Li_2NO_3

1-10% em peso, de LiCl , ou

sendo que a massa em fusão salina contendo íons de lítio é composta dos seguintes constituintes:

30-40% em peso, de NaNO_3

2% em peso, de NaNO_2

40-50% em peso, de NaOH

3-8% em peso, de Na_2CO_3

3-8% em peso, de K_2CO_3

1,5-10% em peso, de Li_2CO_3

0-2% em peso, de Li_2NO_3 .

4. Processo, de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato de que o meio aquoso alcalino oxidante é composto dos seguintes constituintes:

40-50% em peso, de água

5-10% em peso, de NaNO_3

1-5% em peso, de NaNO_2

0,5-2% em peso, de NaCl

0,5-2% em peso, de tiossulfato de sódio

40-45% em peso, de NaOH .

5. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo fato de que se mais de duas oxidações são conduzidas, todas as etapas de oxidação são conduzidas imediatamente em sucessão.

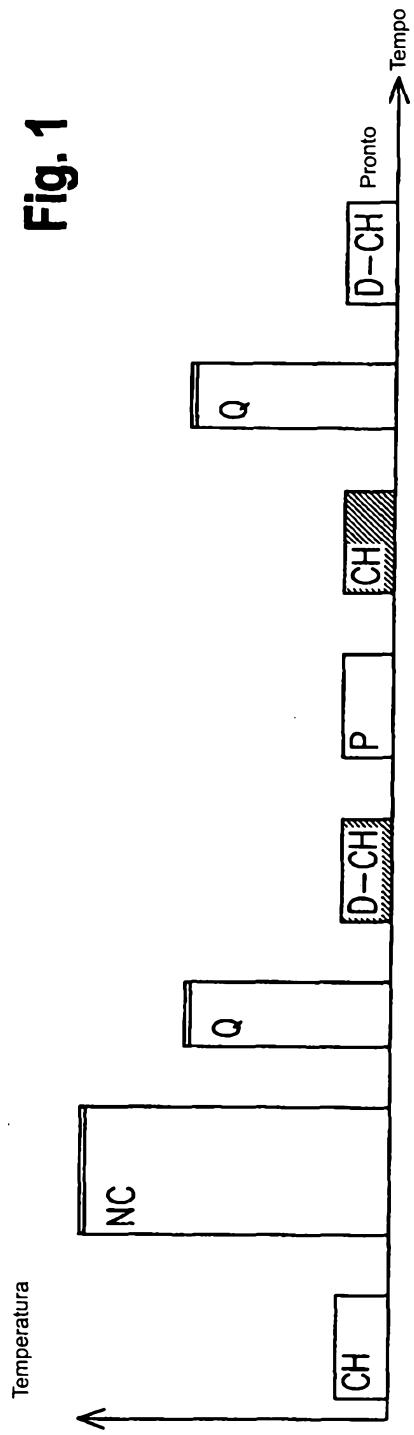
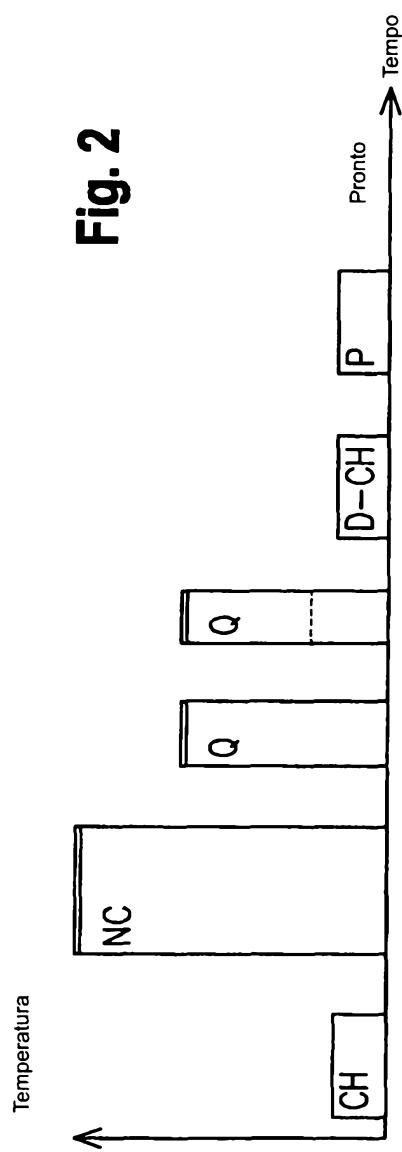
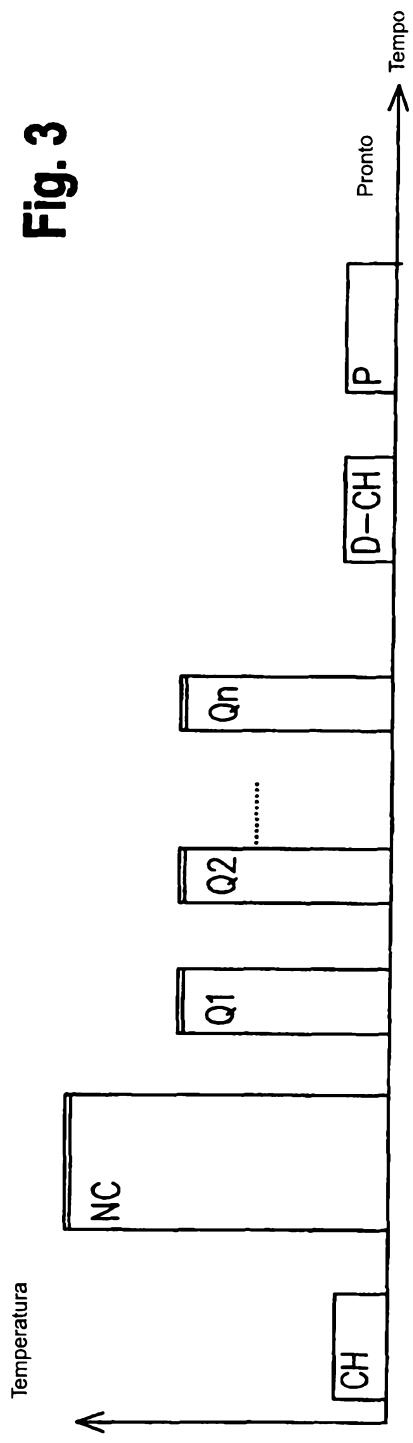
Fig. 1**Fig. 2**

Fig. 3**Fig. 4**