



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

(11) PI 0804995-5 B1

(22) Data do Depósito: 13/11/2008

(45) Data de Concessão: 20/06/2017



(54) Título: MOLA DE AÇO

(51) Int.Cl.: C22C 38/00

(30) Prioridade Unionista: 18/06/2008 JP 2008-159216, 18/06/2008 JP 2008-159217, 19/11/2007 JP 2007-299535, 19/11/2007 JP 2007-299536, 31/07/2008 JP 2008-198376, 31/07/2008 JP 2008-198377

(73) Titular(es): KABUSHIKI KAISHA KOBE SEIKO SHO

(72) Inventor(es): TOMOKO SUGIMURA; KOICHI SAKAMOTO; ATSUHIRO YOSHIDA; KEI MASUMOTO

"MOLA DE AÇO"

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

Campo da Invenção

[001] A presente invenção se refere a propriedades de fadiga em molas superiores de aço, e molas obtidas dos aços. As molas de aços, quando formadas tipicamente em molas de alta intensidade, exibem altas propriedades de fadiga e são úteis como materiais tipicamente para molas de válvula em motores de automóveis, assim como molas de embreagem, molas de freio, e molas de suspensão.

Descrição da Técnica Relacionada

[002] Com crescentes demandas nas pesagens mais leves e rendimentos mais elevados de automóveis, as molas tais como molas de válvula e molas de suspensão empregadas tipicamente em motores e suspensões são planejadas para ser resistente a estresse mais elevado. Estas molas devem consequentemente ser superiores em resistência a fadiga e resistência a fixação a fim de sofrer estresse de carga mais elevada. Entre elas, as demandas fortes são feitas nas molas de válvula para terem intensidade de fadiga mais elevada, e tais demandas não são satisfeitas até mesmo por aço SWOSC-V (de acordo com Padrões Industriais Japoneses (JIS) G3566) o qual tem sido acreditado ser superior em intensidade de fadiga entre os aços conhecidos.

[003] As molas de aços necessitam de alta intensidade de fadiga, e desse modo inclusões duras não metálicas nos aços devem ser minimizadas. Deste ponto de vista, aços com alta limpeza são minimizados nas inclusões não metálicas tem sido geralmente empregados para tais aplicações. Com a crescente intensidade do material de aços, os riscos de uma ruptura (desconexão) e as fraturas por fadiga devido às inclusões não metálicas aumentam. Desse modo, as inclusões não metálicas principalmente causando estes defeitos devem ser cada vez mais reduzidas em conteúdo e tamanho.

[004] Uma variedade de técnicas tem sido proposta para a redução de inclusões duras não metálicas em conteúdo e tamanho nos aços. Tipicamente, "182nd and 183rd Nishiyama Memorial Seminar", The Iron and Steel Institute of Japan, pp. 131-134 (Referência 1) menciona que as inclusões são superiormente divididas na rotação por manter as inclusões em uma fase vítrea e que as inclusões existem em uma composição estável e vítrea em um sistema de $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. Publicação de Pedido de Patente Não Examinado Japonês (JP-A) No. Hei 05-320827, por exemplo, menciona que é efetiva para baixar os pontos de fusão das inclusões a fim de realçar a deposição da porção vítrea.

[005] A JP-A No. Sho 63-140068 menciona que uma mola superior de aço em propriedades de fadiga é obtida por controlar os conteúdos de Ca e Mg, e o conteúdo total de La e Ce nas faixas adequadas, controlam a composição química do aço adequadamente, e ajusta as relações dos componentes (relações dos componentes de SiO_2 , MnO , Al_2O_3 , MgO

e CaO) na composição média de inclusões não metálicas no aço.

[006] A Publicação de Pedido de Patente Examinado Japonês (JP-B) No. Hei 06-74484 e JP-B No. Hei 06-74485 descreve tais composições de inclusões não metálicas como para fazer as inclusões não metálicas serem sujeitas a serem extraídas ou destruídas no trabalho a frio e ser então macia de modo a não causar substancialmente fratura.

[007] A JP-A No. 2005-29888 propõe uma técnica de produção de um fio superior de aço superior em intensidade de fadiga, em que o lítio (Li) é incorporado no fio de aço, desse modo, as inclusões têm pontos inferiores de fusão e são realçadas para deformar na rotação a quente.

[008] Estas técnicas indicam as direções para a melhora das propriedades características tais como propriedades de fadiga. Entretanto, os aços não são sempre mantidos em um estado vítreo completo e fornecem cristais em temperaturas para durarem quando empregados em trabalho a quente, onde os aços são controlados para terem as composições mostradas tipicamente em Documento de não-patente 1. Adicionalmente, a deposição de porções de vítreo deve ser cada vez mais realçada a fim de satisfazer as recentes necessidades nas mais elevadas intensidades de fadiga dos aços.

[009] O controle estrito da composição média de inclusões é empregado na maioria das técnicas propostas e exibem alguns efeitos vantajosos do ponto de vista de melhora das propriedades características, tal como propriedades de fadiga, de molas de aços. Entretanto, até mesmo de acordo com estas técnicas, podem ocorrer cristais duros tais como cristais elevados SiO_2 e anortita (inclusões de óxido de $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3-2\text{SiO}_2$), e estes causam fratura do aço e adversamente afeta as propriedades de fadiga destes.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

[0010] Sob estas circunstâncias, um objeto da presente invenção é para fornecer uma mola de aço que produz, por exemplo, uma mola exibindo propriedades superiores de fadiga até mesmo sem estritamente controlar a composição média das inclusões e para fornecer uma mola que é obtida da mola de aço e superior em propriedades de fadiga.

[0011] De acordo com uma modalidade da presente invenção, é fornecida uma mola de aço a qual contém, em massa, 1,2% ou menos de carbono (C); de 0,1% a 2% de manganês (Mn); de 0,2% a 3% de silício (Si); de 0,0003% a 0,005% de alumínio (Al); de 0,03 a 8 ppm de lítio (Li); 30 ppm ou menos (excluindo 0 ppm) de cálcio (Ca); e 10 ppm ou menos (excluindo 0 ppm) de magnésio (Mg), em que o aço contém inclusões de óxido satisfazendo as seguintes condições de (1) a (3) em um número de 1×10^{-4} ou mais per milímetro quadrado:

(1) inclusões de óxido cada uma contém um de 80 por cento em massa ou mais de Al_2O_3 e SiO_2 com base na composição da inclusão excluindo Li_2O ;

(2) inclusões de óxido cada uma tendo uma relação em massa de Al_2O_3 e SiO_2 a

partir de 1:4 a 2:3; e

(3) inclusões de óxido cada uma contém lítio (Li).

[0012] A mola de aço pode ainda conter inclusões de óxido contendo magnésio satisfazendo as seguintes condições de (4) a (6) em um número de 1×10^{-4} ou mais por milímetro quadrado:

(4) inclusões de óxido contendo magnésio cada uma contendo um total de 80 por cento em massa ou mais de MgO e SiO₂ com base na composição da inclusão de óxido contendo magnésio;

(5) inclusões de óxido contendo magnésio cada uma tem um conteúdo de MgO (por cento em massa) maior do que um conteúdo de SiO₂ (por cento em massa); e

(6) inclusões de óxido contendo magnésio cada uma tem um conteúdo de SiO₂ de mais do que 25 por cento em massa.

[0013] A mola de aço não é particularmente limitada na composição química, a não ser para os componentes básicos acima para uso como molas de alta intensidade, mas pode ainda conter, se necessário, um ou mais elementos selecionados do grupo consistindo em Cr, Ni, V, Nb, Mo, W, Cu, Ti, Co, B, e elementos terras raras (REMs). Os conteúdos preferidos destes elementos, quando contidos, variam de elemento para elemento, mas pode ser de 3% ou menos (preferivelmente de 0,5% ou mais) para Cr, de 0,5% ou menos para Ni, de 0,5% ou menos para V, de 0,1% ou menos para Nb, de 0,5% ou menos para Mo, de 0,5% ou menos para W, de 0,1% ou menos para Cu, de 0,1% ou menos para Ti, 0,5% ou menos para Co, e de 0,01% ou menos (preferivelmente de 0,001% ou mais) para B. A mola de aço pode conter cerca de 0,05% ou menos de um ou mais elementos terras raras como elementos que ajudam a reduzir a viscosidade das inclusões e para exibir mais efeitos vantajosos.

[0014] O restante diferente de estes componentes é basicamente ferro e impurezas inevitáveis tais como enxofre (S) e fósforo (P). A mola de aço pode ainda conter outros componentes que não significativamente afetam as inclusões, tais como chumbo (Pb) e bismuto (Bi), a fim de melhorar as propriedades características do aço. Até mesmo neste caso, uma mola de aço exibe efeitos vantajosos.

[0015] A mola de aço pode ser formada em uma mola para fornecer uma mola superior em propriedades de fadiga.

BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

[0016] A modalidade (s) da presente invenção deve ser descrita em detalhes com base nas seguintes figuras, onde na:

[0017] A Figura 1 é um gráfico mostrando de que maneira a razão de fratura varia dependendo do número de inclusões de óxido que satisfazem as condições de (1) a (3), como plotado com base nos dados do Exemplo Experimental 1;

[0018] A Figura 2 é um gráfico mostrando de que maneira a razão de fratura

varia dependendo do número de inclusões de óxido que satisfazem as condições de (1) a (3), como plotado com base nos dados do Exemplo Experimental 2; e

[0019] A Figura 3 é um gráfico mostrando de que maneira a razão de fratura varia dependendo do número de inclusões MgO-SiO_2 que satisfaz as condições de (4) a (6), como plotado com base nos dados no Exemplo Experimental 2.

[0020] Os presentes inventores fazem investigações intensivas para fornecer uma mola de aço que exhibe propriedades superiores de fadiga sem controle estrito da composição média das inclusões. Como um resultado, eles constataram que uma mola de aço pode ter propriedades de fadiga melhoradas sem sofrer de cristais duros onde contém uma quantidade específica de inclusões de óxido satisfazendo condições específicas, ou, onde necessário, ainda contém, além disso, inclusões de óxido, uma quantidade específica de inclusões de óxido contendo magnésio satisfazendo condições específicas. A presente invenção tem sido feita com base nestas descobertas.

DESCRIÇÃO DAS MODALIDADES PREFERIDAS

[0021] As inclusões de óxido para serem controladas aqui são aquelas satisfazendo as condições de (1) a (3). Estas inclusões de óxido são supostas serem cristais de $\text{Li}_2\text{-O-Al}_2\text{O}_3\text{-4Si}_2$ (espodumena).

[0022] Especificamente, uma espodumena é frágil e está sujeita a ser superiormente dividida na rotação a quente e no desenho do fio. As propriedades superiores de fadiga são fornecidas pela presença das inclusões, as quais são supostas serem espodumena, em uma quantidade específica (1×10^{-4} ou mais por milímetro quadrado) em um corte transversal do aço. Em particular, esta configuração dá boas propriedades de fadiga até mesmo nas composições de conteúdo de SiO_2 elevado e/ ou conteúdo de Al_2O_3 elevado, quaisquer composições têm sido acreditadas para muitas vezes causar cristais duros.

[0023] As inclusões de óxido contendo magnésio para serem controladas aqui são aquelas satisfazendo as condições de (4) a (6). Os presentes inventores da mesma forma acham que as inclusões de óxido contendo magnésio satisfazendo as condições (aqui após da mesma forma referida como "inclusões de MgO-SiO_2 ") exibem atividades vantajosas e efeitos como nas inclusões de óxido as quais são supostas ser espodumena. Desta maneira, a presença de uma quantidade específica de tais inclusões de óxido contendo magnésio pode ser efetiva.

[0024] Os aços (materiais de aço) para uso aqui têm somente sido molas de aços úteis como materiais para molas, e seus tipos de aço não são particularmente limitados. Os conteúdos preferidos dos componentes básicos tais como C, Mn, Si, Al, e Li são como segue. Todos os conteúdos (percentagens e partes por milhões (ppm)) são em massa, a não ser que de outra forma especificado. Todos os números aqui são assumidos serem modificados pelo termo "cerca de."

Conteúdo de carbono: de 1,2% ou menos (excluindo 0%)

[0025] Elemento de carbono (C) é necessário para assegurar uma intensidade pré-determinada para fornecer uma mola de alta intensidade. Para exibir as propriedades características, o conteúdo de carbono é preferivelmente de 0,2% ou mais, e mais preferivelmente de 0,4% ou mais. Entretanto, carbono excessivo pode fazer o aço frágil e não prático. O conteúdo de carbono é consequentemente preferivelmente de 1,2% ou menos.

Conteúdo de manganês: de 0,1% a 2%

[0026] Elemento de manganês (Mn) contribui para a desoxigenação do aço e aumenta a temperabilidade para desse modo contribuir para intensidades mais elevada. Destes pontos de vista, o conteúdo de manganês é preferivelmente de 0,1% ou mais. Entretanto, é preferivelmente de 2% ou menos, porque o manganês excessivo pode adversamente afetar a resistência ao impacto e ductilidade.

Conteúdo de silício: de 0,2% a 3%

[0027] Elemento de silício (Si) é importante porque serve como um condutor desoxidante na preparação do aço, contribui para intensidade mais elevada do aço, e notavelmente exibe efeitos vantajosos para melhorar as propriedades de fadiga. Ainda, é útil para melhorar a resistência ao amaciamento e resistência a fixação. Para exibir estes efeitos vantajosos, o conteúdo de silício é preferivelmente de 0,2% ou mais. Entretanto, silício excessivo pode causar SiO_2 puro durante a solidificação para convidar a descarbonização da superfície e os defeitos da superfície, e pode adversamente afetara as propriedades de fadiga. O conteúdo de silício é consequentemente preferivelmente de 3% ou menos, e mais preferivelmente de 2% ou menos.

Conteúdo de alumínio: de 0,0003% a 0,005%

[0028] Elemento de alumínio (Al) é necessário para controlar as inclusões, e o conteúdo de alumínio é preferivelmente de 0,0003% ou mais. Entretanto, alumínio excessivo pode causar Al_2O_3 grosseiro que causa uma ruptura, e o conteúdo de alumínio é preferivelmente de 0,005% ou menos.

Conteúdo de lítio: de 0,03 a 8 ppm

[0029] Elemento de lítio (Li) é necessário para fornecer as inclusões satisfazendo as condições de (1) a (3), e o conteúdo de lítio é preferivelmente de 0,03 ppm ou mais. Entretanto, os efeitos vantajosos são saturados em um certo conteúdo de lítio ou mais elevado, e o conteúdo de lítio é preferivelmente de 8 ppm ou menos.

[0030] Outros componentes dos componentes básicos incluem cálcio (Ca), magnésio (Mg), ferro, e impurezas inevitáveis. Cálcio e magnésio são incorporados onde o aço está sujeito à refinação regula de panela ou quando o aço é feito para ser resistente ao fogo. Estes elementos não são nocivos para as inclusões em um aço neutralizado por silicone e são de preferência efetivos para controlar as inclusões, como mencionado nos documentos

de patente como acima. Por conseguinte, o cálcio e o magnésio podem ser contidos em quantidades de 30 ppm ou menos e 10 ppm ou menos, respectivamente. Elemento de fósforo (P) como impureza inevitável, adversamente afeta a dureza/ ductilidade do aço, e o conteúdo de fósforo é preferivelmente controlado para ser de 0,03% ou menos, e mais preferivelmente de 0,02% ou menos, para prevenir uma ruptura no desenho do fio e subsequente encalhamento. Elemento de enxofre (S) como uma impureza inevitável da mesma forma adversamente afeta a dureza /ductilidade do aço como com fósforo, e é combinado com manganês para formar MnS, e isto causa uma quebra durante o desenho do fio. Por conseguinte, o limite superior do conteúdo de enxofre é preferivelmente ajustado em 0,03%, e mais preferivelmente de 0,02%.

[0031] As molas de aços de acordo com modalidades da presente invenção podem ainda conter um ou mais elementos selecionados do grupo consistindo em Cr, Ni, V, Nb, Mo, W, Cu, Ti, Co, B, e elementos terras raras (REMs). Os conteúdos preferidos destes elementos, se contidos, variam de elemento para elemento, mas podem ser de 3% ou menos (preferivelmente de 0,5% ou mais) para Cr, 0,5% ou menos para Ni, 0,5% ou menos para V, 0,1% ou menos para Nb, 0,5% ou menos para Mo, 0,5% ou menos para W, 0,1% ou menos para Cu, 0,1% ou menos para Ti, 0,5% ou menos para Co, 0,01% ou menos (preferivelmente de 0,001% ou mais) para B, e de 0,05% ou menos para elementos terras raras.

[0032] As molas de aços exibem superiores propriedades de fadiga pela deposição de inclusões de óxido satisfazendo as condições de (1) a (3) ou pela deposição de, além das inclusões de óxido, MgO-SiO₂ satisfazendo as condições de (4) a (6). Estas inclusões de óxido (ou as inclusões de óxido e inclusões de MgO-SiO₂) podem ser depositadas por incorporar o lítio nos aços e adicionar o seguinte processo para os processos de manufatura. Na rotação a quente das molas de aços, florescendo de 900°C a 1300°C e a rotação da vara do fio de 800°C a 1100°C são geralmente conduzidos. Entretanto, quando tais processos de rotação a quente somente são conduzidos, os aços resultantes tornam-se sujeito a causar cristais duros tais como cristais elevados de SiO₂ e anortita que são depositados em altas temperaturas. Em contraste, as inclusões de óxido satisfazendo as condições de (1) a (3) e como as inclusões de MgO-SiO₂ satisfazendo as condições de (4) a (6) são sujeitas a depósito em temperaturas relativamente baixas. É consequentemente recomendado executar absorção suficiente em temperaturas relativamente baixas, por exemplo, de 500°C a 800°C e em seguida executar tais processos regulares de trabalho a quente. Os meios para fabricar as molas de aços não estão limitados a estes, e qualquer meio deve fazer, uma vez que as quantidades específicas das inclusões de óxido [inclusões de óxido satisfazendo as condições de (1) a (3)] e inclusões de MgO-SiO₂ [inclusões de óxido contendo magnésio satisfazendo as condições de (4) a (6)] podem depositar.

[0033] As molas superiores em propriedades de fadiga são dadas por ajustar

as composições químicas das molas de aços, controlarem o número das inclusões de óxido satisfazendo as condições de (1) a (3) ou os números das inclusões de óxido e das inclusões de MgO-SiO_2 satisfazendo as condições de (4) a (6), e formando as molas de aços nas molas.

Exemplos

[0034] A presente invenção deve ser ilustrada em mais detalhes com referência aos diversos exemplos experimentais abaixo. É para ser notado que os seguintes são apenas exemplos e nunca são interpretados para limitar o escopo da presente invenção, e várias mudanças e variações são possíveis dessa maneira sem afastamento do ensino e escopo da presente invenção.

Exemplo experimental 1

[0035] Um experimento empregando máquinas atuais (ou máquinas laboratoriais) foi conduzido. No experimento empregando máquinas atuais, um aço fundido contido em um conversor foi vertido em uma panela (500 kg de um aço similar àquele produzido por um conversor foi feito no laboratório), vários fluxos foram adicionados ao aço fundido, e o aço fundido foi submetido ao ajustamento da composição, aquecido de acordo com a necessidade, e borbulhamento de argônio, e a refino da panela (refino da escória). Quando necessário, Ca, Mg, e/ ou Li foram adicionados ao aço fundido. Os fios de aço de 8 mm de diâmetro foram feitos para submeter os lingotes ao florescimento ou formação, e rotação a quente. Algumas amostras (Amostras de Nos. 1 a 19) foram submetidas à saturação a 750°C durante 2 horas antes da rotação a quente.

[0036] As composições químicas dos fios de aço fabricados são mostradas na Tabela 1 abaixo. Os conteúdos de lítio dos aços foram medidos de acordo com a seguinte técnica.

Conteúdo de lítio de aço

[0037] Uma alíquota (0,5 g) de uma amostra de teste foi dada uma amostra do fio de aço, colocada em um béquer, e aquecida e desse modo decomposta em uma mistura de água pura, ácido clorídrico, e ácido nítrico no béquer. A mistura resultante foi deixada descansar para resfriar e transferido para um frasco de medida de 100-mL para fornecer uma solução de teste. A solução de teste foi diluída com água pura, e o conteúdo de lítio foi quantitativamente analisado por um espectrômetro (Modelo SPQ 8000, Seiko Instruments Inc.) de massa com plasma indutivamente (ICP) acoplada.

[0038] No caso de um aço tendo um conteúdo de lítio de 1 ppm ou menos, 0,5 g de uma amostra foi dada uma amostra do fio de aço, colocada em um béquer, e aquecida e hidrolisada em uma mistura de água pura, ácido clorídrico, e ácido nítrico no béquer. A mistura resultante foi combinada com ácido clorídrico para ajustar sua acidez, ainda combinada com cetona de isobutila de metila (MIBK), e agitada para extrair ferro

em uma fase de MIBK. Depois de deixada descansar, uma fase aquosa somente foi recuperada e transferida para um frasco de medida de 100-mL para fornecer uma solução de teste. A solução de teste foi diluída com água pura, e o conteúdo de lítio destes foi quantitativamente analisado por um espectrômetro (Modelo SPQ 8000, Seiko Instruments Inc.) de massa com plasma indutivamente (ICP) acoplada sob as condições acima.

TABELA 1

Amostra Nº	Aço	Composição Química* (porcentagem em massa; ou ppm por massa de Li, Mg e Ca)							
		C	Si	Mn	Al	Li	Mg	Ca	Outros componentes
1	A	0,58	1,5	0,	0,0005	0,3	≤5	≤5	Cr: 0,9, Ni: 0,25, V: 0,1
2	B	0,55	1,0	0,7	0,001	4	≤5	17	Cr: 0,7, Ni: 0,25, V: 0,1
3	C	0,60	2,4	0,4	0,0007	0,1	≤5	≤5	-
4	D	0,50	1,5	0,7	0,001	0,3	≤5	≤5	-
5	E	0,50	2,2	0,7	0,002	0,8	≤5	7	-
6	F	0,50	2	0,5	0,003	1	≤5	8	-
7	G	0,60	2	0,9	0,0005	2	≤5	13	-
8	H	0,40	2,5	0,7	0,003	7	8	13	-
9	I	0,50	3,2	0,7	0,0013	3	≤5	18	-
10	J	0,50	2	0,4	0,0013	1	≤5	8	-
11	K	0,60	2,1	0,5	0,001	2	≤5	7	Cr: 1,75, Ni: 0,2, V: 0,3
12	L	0,60	2	0,9	0,0008	0,5	≤5	9	Cr: 0,9, Ni: 0,25, V: 0,1
13	M	0,50	1,5	0,4	0,001	5	≤5	15	Cr: 0,7, V: 0,1
14	N	0,70	1,5	0,8	0,001	0,7	≤5	7	Cr: 0,7
15	O	0,60	2,1	0,6	0,001	0,3	≤5	≤5	Cr: 1,75, Ni: 0,2, V: 0,3, Ti: 0,002
16	P	0,50	2,2	0,7	0,001	0,03	≤5	28	Ti: 0,01
17	Q	0,40	2,8	0,9	0,002	0,5	≤5	≤5	Nb: 0,1, W: 0,05, Mo: 0,03
18	R	0,60	2,1	0,7	0,004	0,6	≤5	≤5	Ce: 0,0005, B: 0,003
19	S	0,50	2,2	0,7	0,002	0,5	≤5	10	Co: 0,1, Cu: 0,02
20	T	0,58	1,46	0,7	0,001	0,3	≤5	≤5	Cr: 0,9, Ni: 0,25, V: 0,1
21	U	0,55	1,46	0,7	0,002	0,6	≤5	17	Cr: 0,7, Ni: 0,25, V: 0,1
22	V	0,60	2	0,9	0,0005	0	≤5	13	-
23	W	0,50	1,5	0,7	0,001	0	≤5	7	-
24	X	0,55	2,0	0,7	0,0008	2	≤5	≤5	Ni: 0,2, Cr: 1

* Restante: ferro e impurezas inevitáveis

[0039] Quanto aos conteúdos de enxofre e fósforo dos aços na Tabela 1, Aço G (Amostra No. 7) têm um conteúdo de fósforo de 0,02% e um conteúdo de enxofre de 0,003%; Aço K (Amostra No. 11) tem um conteúdo de fósforo de 0,01% e um conteúdo de enxofre de 0,015%; Aço L (Amostra No. 12) tem um conteúdo de fósforo de 0,01% e um conteúdo de enxofre de 0,010%; Aço V (Amostra No. 22) tem um conteúdo de fósforo de 0,02% e um conteúdo de enxofre de 0,003%; e cada um dos outros aços têm um conteúdo de fósforo de 0,03% ou menos e um conteúdo de enxofre de 0,03% ou menos.

[0040] A composição média das inclusões dos fios de aço resultante foi determinada de acordo com a seguinte técnica. Quanto às inclusões de óxido satisfazendo as condições de (1) a (3), todas as partículas em um campo objetivo (em 10000 mm² ou mais de um corte transversal dos fios de aço) foram analisadas para identificar as inclusões de óxido tendo tais composições como para satisfazer as condições de (1) a (3), e o número das inclusões de óxido foi contado. As propriedades de fadiga dos fios de aço foram determinadas para conduzir um teste de fadiga de dobramento rotatório simulando uma mola de válvula de acordo com a seguinte técnica.

Composição das inclusões (excluindo Li₂O) de fio de aço

[0041] Cada um dos fios de aço foi enrolado quente, o corte transversal longitudinal (corte transversal incluindo o eixo central) dos fios de aço enrolados quente foi polido, as composições de todas as inclusões têm um eixo curto de 5 µm ou mais e aparecimento no corte transversal polido foram determinados com uma sonda eletrônica para microanálise (EPMA), as composições foram convertidas naqueles de óxidos, e a média destas foi determinada. As condições para medição de EPMA são as seguintes:

EPMA: JXA-8621MX (NEC Corporation)

Analizador (espectrômetro de raio-X dispersivo de energia; EDS): TN-5500 (Tracor Northern)

Voltagem de aceleração: 20 kV

Corrente de análise: 5 nA

Técnica de análise: análise quantitativa por análise de dispersão de energia (a partícula inteira foi analisada)

Área de medida: 10000 mm² ou mais

Medição de Inclusões de Conteúdo de Lítio

[0042] Como o conteúdo de lítio não é mensurável tipicamente por uma EPMA, o conteúdo de lítio foi determinado do seguinte modo. As inclusões de óxido satisfazendo as condições de (1) a (3) foram medidas por Espectrometria de Massa de Íon Secundário (SIMS) (espécies de íons primários: O₂⁺, polaridade de íon secundário: positiva), e intensidades relativas de íon secundário de ⁷Li⁺ e ²⁸Si⁺ foram determinados. Uma inclusão

tendo uma relação de $^7\text{Li}^+ / ^{28}\text{Si}^+$ de 0,01 ou mais foi avaliada como contendo lítio. A medição foi conduzida com um espectrômetro de massa de íon secundário CAMECA "ims5f".

Teste de intensidade de fadiga (razão de fratura)

[0043] Cada um dos fios de aço de 8,0 mm de diâmetro formados por rotação a quente foi submetido sequencialmente a um processo de aplainação (diâmetro: 7,4 mm), um processo de patentear, um processo de desenho a frio (diâmetro: 4 mm), e um processo de revenimento a óleo (processo de revenimento contínuo para extinção de óleo e revenimento em um banho de condução a cerca de 450 °C) para fornecer fios de aço de 4,0 mm de diâmetro e 650 mm de largura. Os fios foram em seguida submetidos sequencialmente a um processo de anelamento de alívio do estresse (400 °C), um processo de martelamento provocado pelo impacto, e um processo de anelamento em baixa temperatura a 200 °C para fornecer fios de aço para teste. A intensidade da fadiga dos fios de aço para teste foi medida por um verificador de fadiga de dobramento giratório tipo Nakamura. As condições do teste de fadiga foram: 970 MPa em estresse nominal, de 4000 a 5000 rpm em velocidade giratória e 2×10^7 no número de ciclos de dobramento. O número de fios de aço para teste causado para fraturar pelas inclusões antes de 2×10^7 ciclos de dobramento foi contado e a razão de fratura foi calculada de acordo com a seguinte expressão:

$$(\text{Razão de fratura}) (\%) = \left[\frac{(\text{Número de fios de aço levados à fratura por inclusão antes de } 2 \times 10^7 \text{ ciclos de dobramento})}{\{(\text{Número de fios de aço levados à fratura pela inclusão antes de } 2 \times 10^7 \text{ ciclos de dobramento}) + (\text{Número de fios de aço não fraturados após } 2 \times 10^7 \text{ ciclos de dobramento})\}} \right] \times 100.$$

[0044] Os resultados dos testes dos fios de aço com as composições médias destes são mostrados na Tabela 2 abaixo. Os conteúdos de elementos diferentes de lítio foram medidos de acordo com as seguintes técnicas.

C: Análise de absorção infravermelha após combustão

Si, Mn, Ni, Cr, V, Ti, Mg, Nb, Mo, W, Cu e Co: espectrometria de emissão atômica de plasma acoplado indutivamente

Al, REMs e B: espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado

Ca: espectrometria de absorção atômica sem chama

TABELA 2

Amostra Nº	Aço	Composição média das inclusões diferentes de Li ₂ O (porcentagem em massa)					Número de inclusões de óxido satisfazendo as condições de (1) a (3) ($\times 10^{-3}/\text{mm}^2$)	Razão de fratura (%)
		CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	MnO		
1	A	19	9	63	3	0	0,6	20
2	B	19	20	54	2	1	3,0	23
3	C	7	6	83	1	0	0,2	27
4	D	15	15	60	1	1	0,7	30
5	E	30	20	30	3	2	1,0	23
6	F	15	36	40	3	2	2,0	30
7	G	44	5	42	5	2	2,0	30
8	H	15	18	58	3	1	9,0	23
9	I	20	12	55	2	0	1,5	23
10	J	28	14	50	5	0	0,8	27
11	K	40	5	48	2	1	9,0	20
12	L	29	18	43	6	1	2,0	30
13	M	15	23	40	3	2	4,0	27
14	N	18	20	47	2	3	2,0	23
15	O	30	20	43	2	1	1,0	23
16	P	50	15	32	1	0	0,6	30
17	Q	30	30	35	2	0	0,3	23
18	R	20	42	30	5	1	0,2	23
19	S	30	20	30	3	1	1,0	23
20	T	19	9	63	3	0	0,05	43
21	U	19	20	54	2	1	0,05	43
22	V	44	6	41	6	2	0	67
23	W	15	15	60	1	1	0	67
24	X	24	18	50	1	1	0,02	57

[0045] Estes dados demonstram como segue. As amostras Nos. 1 a 19 exibem boa intensidade da fadiga, porque elas contêm quantidades satisfatórias de inclusões de óxido satisfazendo as condições de (1) a (3).

[0046] Em contraste, as amostras de Nos. 20 a 24 mostram intensidade da fadiga insuficiente, porque elas não contêm quantidades satisfatórias de inclusões de óxido satisfazendo as condições de (1) a (3).

[0047] Especificamente, as amostras Nos. 20, 21, e 24, apesar de conter quantidades específicas de lítio como um componente de aço, não tem suportado absorção, desse modo não consegue incluir quantidades suficientes de inclusões de óxido, e mostram altas relações de fratura.

[0048] As amostras nos. 22 e 23 usam aços não contendo lítio, desse modo não conseguem conter as inclusões de óxido satisfazendo as condições de (1) a (3), e mostram altas relações de fratura.

[0049] A figura 1 é um gráfico mostrando de que maneira a razão de fratura varia dependendo do número de inclusões de óxido satisfazendo as condições de (1) a (3), como plotado com base nos dados na Tabela 2. Estes resultados demonstram que a deposição adequada das inclusões de óxido satisfazendo as condições de (1) a (3) melhora as propriedades de fadiga de molas de aços.

Exemplo experimental 2

[0050] Um experimento empregando máquinas atuais (ou máquinas laboratoriais) foi conduzido. No experimento empregando máquinas atuais, um aço fundido contido em um conversor foi vertido em uma panela (500 kg de um aço similar para aquele produzido por um conversor foi feito no laboratório), vários fluxos foram adicionados ao aço fundido para ajustamento da composição, e o aço fundido foi submetido ao aquecendo de acordo com a necessidade, borbulhamento de argônio, e refino da panela (refino da escória). Quando necessário, após ser ajustado em conteúdos de outros componentes, Ca, Mg, e/ ou Li foram adicionados ao aço fundido e mantido durante 5 minutos ou mais tempo. Os fios de aço de 8 mm de diâmetro foram feitos por submeter os lingotes de aço ao florescimento ou formação, e rotação a quente. Algumas amostras (Amostras Nos. 25 a 30, 32, e 33) foram submetidas à saturação a 750°C durante 2 horas antes da rotação a quente.

[0051] As composições químicas dos fios de aço fabricados são mostradas na Tabela 3 abaixo. Os conteúdos de lítio dos aços foram medidos pelo procedimento do Exemplo experimental 1.

[0052] Especificamente, as amostras de Nos. 31 e 34, apesar de conter as quantidades específicas de lítio e magnésio como componentes de aço, não têm

suportado a absorção, desse modo não conseguem conter as quantidades suficientes das inclusões de óxido satisfazendo as condições de (1) a (3), e mostram alguma coisa das altas relações de fratura. A amostra No. 33 não consegue conter as quantidades suficientes das inclusões de óxido contendo magnésio e desse modo mostram alguma coisa da alta razão de fratura.

[0053] A amostra No. 32 emprega um aço não contendo lítio, desse modo não consegue conter as inclusões de óxido satisfazendo as condições de (1) a (3), e mostram uma alta razão de fratura.

[0054] A Figura 2 mostra de que maneira a razão de fratura varia dependendo do número de inclusões de óxido satisfazendo as condições de (1) a (3), e a figura 3 mostra de que maneira a razão de fratura varia dependendo do número de inclusões MgO-SiO₂ satisfazendo as condições de (4) a (6), como plotado com base nos dados da Tabela 4. Estas demonstram que a deposição adequada das inclusões de óxido satisfazendo as condições de (1) a (3) e as inclusões de óxido contendo magnésio satisfazendo as condições de (4) a (6) (inclusões de MgO-SiO₂) melhorando as propriedades de fadiga de molas de aços.

[0055] Como tem sido descrito acima, as molas de aços para produção de molas superiores em propriedades de fadiga são fornecidas por especificar o número de inclusões de óxido satisfazendo as condições de (1) a (3). Tais molas de aços para produção de molas superiores em propriedades de fadiga são da mesma forma fornecida por especificar o número de inclusões MgO-SiO₂ satisfazendo as condições de (4) a (6), além da configuração acima.

[0056] Durante a presente invenção tem sido descrito com referência para aquelas que são atualmente consideradas serem modalidades preferidas, é para ser entendido que a invenção não está limitada as modalidades descritas. Do contrário, a invenção é entendida cobrir várias modificações e disposições equivalentes incluídas no espírito e escopo das reivindicações anexas. O escopo das seguintes reivindicações é para ser acordada a interpretação mais ampla a fim de abranger todas as tais modificações e funções e estruturas equivalentes.

TABELA 3

Amostra Nº	Aço	Composição Química* (porcentagem em massa; ou ppm por massa de Li, Mg e Ca)								
		C	Si	Mn	Al	Li	Mg	Ca	Outros componentes	
25	A1	0,65	1,4	0,65	0,0003	0,3	28	≤5	-	
26	B1	0,60	2,0	0,65	0,0003	1,0	10	7	-	
27	C1	0,60	2,2	0,65	0,0003	0,3	19	10	-	
28	D1	0,60	2,0	0,90	0,001	0,6	≤5	30	Ni: 0,25, Cr: 0,9, V: 0,1	
29	E1	0,63	1,5	0,65	0,002	0,1	≤5	9	Cr: 0,65, V: 0,09, Ti: 0,002, Nb: 0,1, W: 0,05, Mo: 0,003	
30	F1	0,60	2,1	0,5	0,002	2,0	7	≤5	Ce: 0,005, Co: 0,1, Cu: 0,02, B: 0,003	
31	G1	0,65	1,4	0,65	0,0004	0,3	28	≤5	Cr: 0,65, V: 0,09	
32	H1	0,60	2,0	0,65	0,0003	0	21	9	-	
33	I1	0,65	1,5	0,65	0,0003	0,3	7	11	-	
34	J1	0,60	2,0	0,65	0,0003	2,0	≤5	7	-	

* Restante: ferro e impurezas inevitáveis

[0057] A composição média de inclusões dos fios de aço resultante foi determinada pelo procedimento do Exemplo experimental 1, a não ser para o campo objetivo. Quanto às inclusões de óxido satisfazendo as condições de (1) a (3), todas as partículas de inclusão em um campo objetivo (em 10000 mm² ou mais de um corte transversal dos fios de aço) foram analisadas para identificar, como espodumena, inclusões de óxido satisfazendo as condições de (1) a (3), e o número das inclusões de óxido foi contado. Quanto às inclusões de óxido contendo magnésio satisfazendo as condições de (4) a (6), todas as partículas de inclusão em um campo objetivo (em 100000 mm² ou mais de um corte transversal dos fios de aço) foram analisadas, e aquelas tendo as composições correspondentes foram identificadas com inclusões MgO-SiO₂, e o número de inclusões MgO-SiO₂ foi contado. As propriedades de fadiga dos fios de aço foram determinadas por conduzir um teste de fadiga de dobramento rotatório simulando uma mola de válvula pelo procedimento do Exemplo experimental 1.

[0058] Os resultados dos testes dos fios de aço com a composição média destes são mostrados na Tabela 4 abaixo. Os conteúdos de diferentes elementos de lítio foram medidos pelo procedimento do Exemplo experimental 1.

TABELA 4

Amostra Nº	Aço	Composição média das inclusões diferentes de Li_2O (porcentagem em massa)				Número de inclusões de óxido satisfazendo as condições de (1) a (3) (x $10^{-3}/\text{mm}^2$)	Número de inclusões MgO- SiO_2 satisfazendo as condições de (4) a (6) (x $10^{-4}/\text{mm}^2$)	Razão de fratura (%)
		CaO	Al_2O_3	SiO_2	MgO	MnO		
25	A1	15	12	49	20	0	50	20
26	B1	16	10	48	19	0	100	30
27	C1	18	11	48	18	0	1,0	24
28	D1	23	16	50	3	2	30	20
29	E1	22	20	49	2	2	70	30
30	F1	19	20	50	5	1	50	25
31	G1	16	9	53	20	0	10	43
32	H1	15	12	45	20	0	3,0	67
33	I1	20	12	49	15	0	0,1	35
34	J1	20	10	48	14	0	0,2	65

[0059] Estes dados demonstram que as amostras Nos. 25 a 30 exibem boa intensidade da fadiga, elas contêm quantidades satisfatórias de inclusões de óxido satisfazendo as condições de (1) a (3) e as inclusões de óxido contendo magnésio satisfazendo as condições de (4) a (6).

[0060] Em contraste, as amostras Nos. 31 a 34 exibem propriedades de fadiga insuficientes neste teste de fadiga, porque elas não contêm quantidades satisfatórias de inclusões de óxido satisfazendo as condições de (1) a (3) e inclusões de óxido contendo magnésio satisfazendo as condições de (4) a (6).

[0061] Especificamente, as amostras de Nos. 31 e 34, apesar de conter as quantidades específicas de lítio e magnésio como componentes de aço, não têm suportado a absorção, desse modo não conseguem conter as quantidades suficientes das inclusões de óxido satisfazendo as condições de (1) a (3), e mostram alguma coisa das altas relações de fratura. A amostra No. 33 não consegue conter as quantidades suficientes das inclusões de óxido contendo magnésio e desse modo mostram alguma coisa da alta razão de fratura.

[0062] A amostra No. 32 emprega um aço não contendo lítio, desse modo não consegue conter as inclusões de óxido satisfazendo as condições de (1) a (3), e mostram uma alta razão de fratura.

[0063] A Figura 2 mostra de que maneira a razão de fratura varia dependendo do número de inclusões de óxido satisfazendo as condições de (1) a (3), e a figura 3 mostra de que maneira a razão de fratura varia dependendo do número de inclusões MgO-SiO₂ satisfazendo as condições de (4) a (6), como plotado com base nos dados da Tabela 4. Estas demonstram que a deposição adequada das inclusões de óxido satisfazendo as condições de (1) a (3) e as inclusões de óxido contendo magnésio satisfazendo as condições de (4) a (6) (inclusões de MgO-SiO₂) melhorando as propriedades de fadiga de molas de aços.

[0064] Como tem sido descrito acima, as molas de aços para produção de molas superiores em propriedades de fadiga são fornecidas por especificar o número de inclusões de óxido satisfazendo as condições de (1) a (3). Tais molas de aços para produção de molas superiores em propriedades de fadiga são da mesma forma fornecida por especificar o número de inclusões MgO-SiO₂ satisfazendo as condições de (4) a (6), além da configuração acima.

[0065] Durante a presente invenção tem sido descrito com referência para aquelas que são atualmente consideradas serem modalidades preferidas, é para ser entendido que a invenção não está limitada as modalidades descritas. Do contrário, a invenção é entendida cobrir várias modificações e disposições equivalentes incluídas no espírito e

escopo das reivindicações anexas. O escopo das seguintes reivindicações é para ser acordada a interpretação mais ampla a fim de abranger todas as tais modificações e funções e estruturas equivalentes.

REIVINDICAÇÕES

1. Mola de aço compreendendo, em massa,
 1,2% ou menos de carbono (C);
 0,1% a 2% de manganês (Mn);
 0,2% a 3% de silício (Si);
 0,0003% a 0,005% de alumínio (Al);
 0,03 a 8 ppm de lítio (Li);
 30 ppm ou menos (excluindo 0 ppm) de cálcio (Ca);
 10 ppm ou menos (excluindo 0 ppm) de magnésio (Mg); e
 o restante da composição compreende ferro e impurezas inevitáveis tais como 0,03% ou menos de enxofre (S) e 0,03% ou menos de fósforo (P),

CARACTERIZADA pelo fato do aço conter inclusões de óxido satisfazendo as seguintes condições de (1) a (3) em um número de 1×10^{-4} ou mais por milímetro quadrado:

- (1) inclusões de óxido cada uma contendo um total de 80 por cento em massa ou mais de Al_2O_3 e SiO_2 com base na composição de inclusão excluindo Li_2O ;
- (2) inclusões de óxido cada uma tendo uma relação em massa de Al_2O_3 a SiO_2 a partir de 1:4 a 2:3; e
- (3) inclusões de óxido cada uma contendo lítio (Li).

2. Mola de aço, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADA** por compreender ainda inclusões de óxido contendo magnésio satisfazendo as seguintes condições de (4) a (6) em um número de 1×10^{-4} ou mais por milímetro quadrado:

- (4) inclusões de óxido contendo magnésio cada uma contendo um total de 80 por cento em massa ou mais de MgO e SiO_2 com base na composição da inclusão de óxido contendo magnésio;
- (5) inclusões de óxido contendo magnésio cada uma tendo um conteúdo de MgO (por cento em massa) maior do que um conteúdo de SiO_2 (por cento em massa); e
- (6) inclusões de óxido contendo magnésio cada uma tendo um conteúdo de SiO_2 de mais do que 25 por cento em massa.

3. Mola de aço, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADA** por compreender ainda pelo menos um elemento selecionado do grupo consistindo em 3% ou menos de cromo (Cr), 0,5% ou menos de níquel (Ni), 0,5% ou menos de vanádio (V), 0,1% ou menos de nióbio (Nb), 0,5% ou menos de molibdênio (Mo), 0,5% ou menos de tungstênio (W), 0,1% ou menos de cobre (Cu), 0,1% ou menos de titânio (Ti), 0,5% ou menos de cobalto (Co), 0,01% ou menos de boro (B) e 0,05% ou menos de um ou mais elementos terras raras.

4. Mola de aço, de acordo com a reivindicação 2, **CARACTERIZADA** por compreender ainda pelo menos um elemento selecionado do grupo consistindo em 3% ou menos de cromo (Cr), 0,5% ou menos de níquel (Ni), 0,5% ou menos de vanádio (V), 0,1% ou menos de nióbio (Nb), 0,5% ou menos de molibdênio (Mo), 0,5% ou menos de tungstênio (W), 0,1% ou menos de cobre (Cu), 0,1% ou menos de titânio (Ti), 0,5% ou menos de cobalto (Co), 0,01% ou menos de boro (B), e 0,05% ou menos de um ou mais elementos terras raras.

FIG. 1

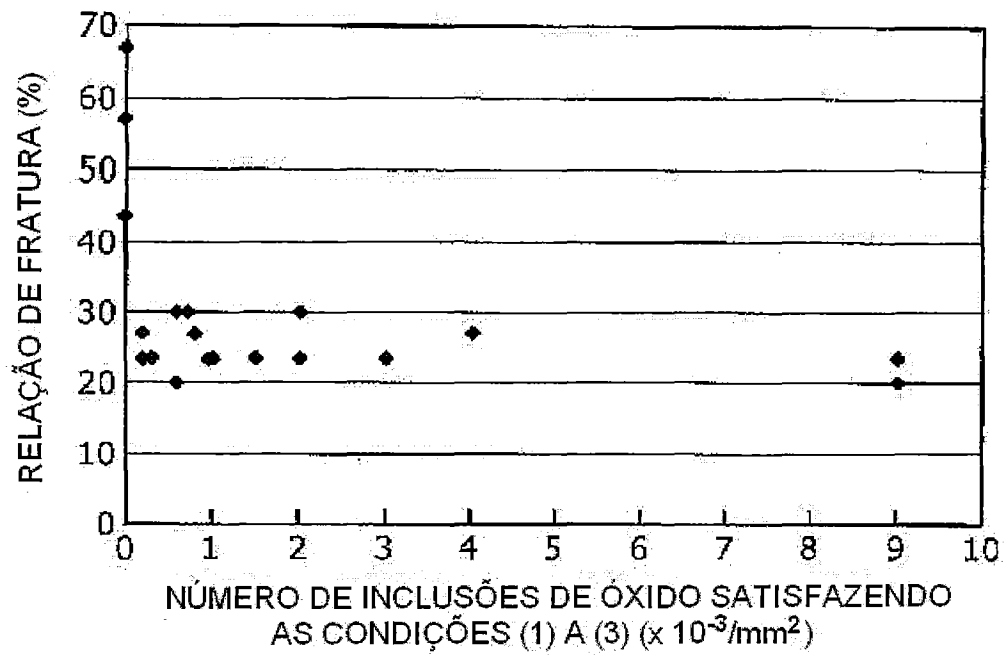


FIG. 2

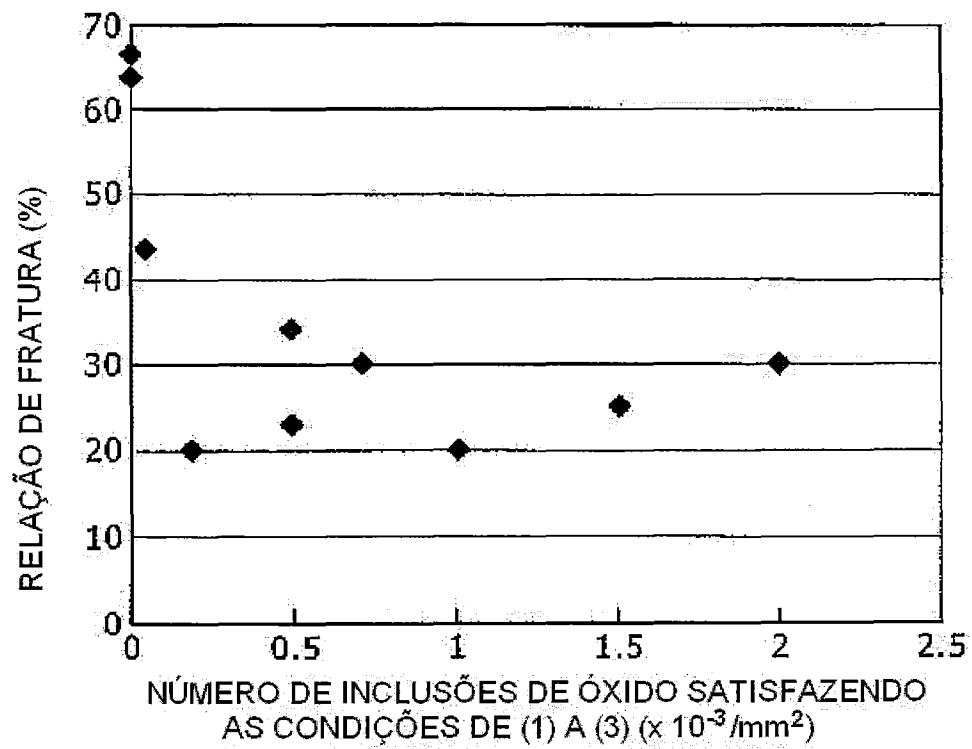


FIG. 3

