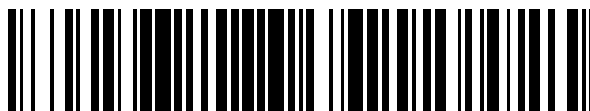


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 390 706**

51 Int. Cl.:
C25D 9/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **07870292 .5**
96 Fecha de presentación: **16.11.2007**
97 Número de publicación de la solicitud: **2097561**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **09.09.2009**

54 Título: **Método de sulfuración de piezas de aleación ferrosa en una disolución acuosa**

30 Prioridad:
24.11.2006 FR 0655097

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
15.11.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
15.11.2012

73 Titular/es:
**H.E.F. (100.0%)
RUE BENOÎT FOURNEYRON ZONE
INDUSTRIELLE SUD
42160 ANDRÉZIEUX-BOUTHÉON, FR**

72 Inventor/es:
**MAURIN-PERRIER, PHILIPPE;
CHAVANNE, HERVÉ y
AAZIZ, SMAÏL**

74 Agente/Representante:
DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 390 706 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Método de sulfuración de piezas de aleación ferrosa en una disolución acuosa.

La invención se refiere a un procedimiento de tratamiento de superficies metálicas y, de forma más general, de las superficies de piezas de aleaciones ferrosas.

5 Tales tratamientos son conocidos por el experto en la materia y se utilizan en el diseño de órganos mecánicos, por ejemplo cuando las piezas deben friccionar entre ellas en condiciones severas de carga y de presión. Estos tratamientos pueden aplicarse, ya sea en el caso de que las piezas de las aleaciones ferrosas estén destinadas a ser lubricadas (con aceite, con grasa,...) o en el caso de que las piezas no estén destinadas a ser lubricadas.

10 Ente los diferentes procedimientos de tratamiento conocidos, pueden citarse los procedimientos de oxidación superficial en baños de sales fundidas (mezclas de nitratos y nitritos) que permiten mejorar la resistencia a la corrosión.

Se conocen también procedimientos de fosfatación que, mediante la creación de una capa superficial de fosfato de hierro, permiten mejorar, en proporciones notables, los efectos de la lubricación.

15 Se conocen igualmente procedimientos de sulfuración, es decir, de formación de una capa de sulfuro de hierro (FeS) sobre la superficie de las piezas de una aleación ferrosa con el fin de mejorar sus propiedades de resistencia al gripado. Las piezas tratadas por estos procedimientos de sulfuración presentan una excelente resistencia a la fricción, al desgaste y al gripado.

La invención se refiere más particularmente a este último tipo de tratamiento.

20 La sulfuración de los aceros y sus efectos sobre la lubricación son conocidos por el experto en la materia y se desprenden, por ejemplo, de las enseñanzas de las patentes FR 1 406 530, FR 2 050 754 y FR 2 823 227.

25 Según las enseñanzas de estas patentes, las piezas metálicas tratadas se sumergen durante 5 a 15 minutos en un baño de sales fundidas ionizadas entre 200 y 350°C, que contienen preferiblemente tiocianato de potasio e iones cianuro, obteniéndose la ionización por electrolisis, estando situada la pieza tratada en el ánodo. La capa de FeS se obtiene por modificación de la capa superficial de la pieza de aleación ferrosa. Esta sulfuración electrolítica en sales fundidas requiere precauciones particulares para mantener el baño en estado estable durante el paso de la corriente, y requiere que se preste una atención particular al reciclaje de los compuestos utilizados. Por otro lado, este procedimiento necesita una cantidad importante de sales, lo que parece costoso.

30 Otra solución resulta de las enseñanzas de la patente US 6 139 973 que se refiere a un procedimiento que permite depositar sulfuro de hierro por electrolisis de una disolución acuosa que contiene iones férricos e iones tiosulfato o sulfuro, entre 30 y 50°C. La pieza tratada ahora está situada en el cátodo. Esto deriva en problemas reales de adherencia de la capa de sulfuro de hierro sobre las piezas tratadas.

35 Un tratamiento de sulfuración por vía puramente química, sin una electrolisis, se enseña en la patente FR 2 860 806. Las piezas se sumergen en una disolución acuosa que contiene sosa a una concentración comprendida entre 400 y 1000 g/l, tiosulfato de sodio y sulfuro de sodio, a una temperatura superior a 100°C durante aproximadamente 15 minutos. El principal inconveniente de este procedimiento es la carbonatación natural del baño que le hace progresivamente inutilizable. Esta degeneración inevitable impone a la vez restricciones económicas y ecológicas. Igualmente, los tiempos de tratamiento son largos, lo que resulta perjudicial.

40 El documento Robert et al., Entropie, 10, 57, mayo 1974, 27-31 describe sulfuraciones por electrolisis anódica en baño acuoso a una temperatura de 120 o 150°C. El documento US 6 589 412 describe igualmente una sulfuración por electrolisis anódica en medio acuoso.

El problema que pretende resolver la invención es reducir la cantidad de productos tóxicos generados por el procedimiento así como reducir el consumo de la energía que éste necesita, todo ello por conservar un efecto anti-gripado elevado y una buena adherencia de la capa de sulfuro de hierro sobre las piezas tratadas.

45 Para resolver este problema, se ha concebido y puesto a punto un procedimiento de tratamiento superficial por electrolisis de superficies ferrosas para mejorar sus cualidades de fricción o de resistencia al desgaste y al gripado, procedimiento durante cuyo transcurso dichas superficies forman el ánodo de la electrolisis y el baño de electrolisis contiene una especie de azufre, que es un sulfuro, un tiosulfato o un sulfito, conteniendo dicho baño principalmente agua y conteniendo otra sal clorada y una especie nitrogenada, que es una amina, en aquellas cantidades adecuadas para facilitar la reacción de sulfuración de dichas superficies.

50 El efecto anti-gripado obtenido es elevado y presenta una gran reproducibilidad. La capa de sulfuro de hierro obtenida posee una buena adherencia a la superficie. La cantidad de sales y otras materias primas utilizadas es baja. La producción de residuos tóxicos está limitada, y el consumo de energía necesaria para la reacción es bajo. El procedimiento es pues un excelente compromiso que une eficacia y economía.

El baño puede ser una disolución acuosa.

Preferiblemente, la especie de azufre es un sulfuro. Puede tratarse de monosulfuro de sodio, monosulfuro de potasio, monosulfuro de amonio. Puede tratarse también de tiosulfato, tal como tiosulfato de sodio, tiosulfato de potasio, tiosulfato de amonio. Puede tratarse también de un sulfito.

- 5 Preferiblemente, el sulfuro se introduce a una concentración equivalente a una concentración de iones sulfuro comprendida entre 20 g/l y 90 g/l.

Preferiblemente, el sulfuro es monosulfuro de sodio, introducido a una concentración entre 50 y 200 g/l.

- 10 Preferiblemente, la sal clorada es un cloruro, por ejemplo cloruro de sodio, de potasio, de litio, de amonio, de calcio o de magnesio. Puede ser igualmente un hipoclorito, un clorito, un clorato o un perclorato, igualmente, por ejemplo, de sodio, de potasio, de litio, de amonio, de calcio o de magnesio.

Preferiblemente, el cloruro se introduce a una concentración equivalente a una concentración de iones cloruros comprendida entre 15 y 200 g/l aproximadamente.

Preferiblemente, el cloruro es cloruro de sodio, introducido a una concentración entre 30 y 300 g/l.

- 15 Preferiblemente, el contenido de especies nitrogenadas está comprendido entre 100 ml/l y 300 ml/l aproximadamente. La especie nitrogenada puede constar de un nitrógeno o varios nitrógenos. Puede ser, por ejemplo, una base, eventualmente débil, incluso muy débil. Puede ser igualmente una base debilitada, por ejemplo por un sustituyente, o a la inversa, una base enriquecida. Puede ser una especie orgánica.

- 20 Preferiblemente, la especie nitrogenada es una amina, por ejemplo una amina monosustituida o polisustituida. Se trata, por ejemplo, de trietanolamina, o metilamina, fenilamina, dietilamina, difenilamina, ciclohexilamina, por ejemplo. La amina puede introducirse en forma de un ácido aminado tal como alanina, ácido glutámico o prolina, por ejemplo. Puede ser también una mezcla de estos compuestos. La especie nitrogenada puede llevar igualmente uno o varios átomos de oxígeno o una o varias funciones alcohol a una distancia elegida del nitrógeno o a distancias elegidas del átomo de nitrógeno o de los átomos de nitrógeno. Puede llevar también otros átomos u otras funciones.

- 25 Preferiblemente, se utiliza trietanolamina, y la cantidad introducida de trietanolamina está entre 100 ml/l y 300 ml/l aproximadamente. El mecanismo de acción de esta molécula no está esclarecido, y no se conocen los papeles respectivos de cada una de las características de esta molécula.

Llegado el caso, se evalúa el contenido de especie nitrogenada en equivalentes de trietanolamina, según métodos clásicos, caso en el cual el contenido preferido de la especie nitrogenada es equivalente a un contenido de trietanolamina comprendido entre 100 ml/l y 300 ml/l.

- 30 Preferiblemente, la temperatura de trabajo del baño es inferior a 70°C. Puede ser la temperatura ambiente, lo que reduce el consumo de energía.

Preferiblemente, la duración del tratamiento por electrolisis es inferior a 1 hora, o en cierto caso, inferior a 10 minutos, incluso inferior a un minuto.

Preferiblemente, la electrolisis se efectúa con ayuda de una corriente continua.

- 35 Según una característica, la electrolisis se efectúa con ayuda de una corriente pulsada. Ésta puede aplicarse en forma de una señal almenada, o de alguna otra forma.

Preferiblemente, los pulsos de corriente son a una frecuencia inferior a 500 kHz (es decir, un periodo superior a 2 μ s).

La duración de los impulsos es inferior al periodo de la señal, y según una característica, es inferior a 50 ms.

- 40 Preferiblemente, la densidad de corriente media está comprendida entre 3 y 15 A/dm², y es por ejemplo de 8 A/dm² aproximadamente, o de 5 A/dm².

Preferiblemente, el cátodo es de un material conductor inerte en la disolución. Preferiblemente, es de acero inoxidable.

Por último, la invención abarca igualmente las piezas cuya superficie se trata según el procedimiento de acuerdo con la invención.

- 45 Según un modo de realización preferido, las piezas a tratar se sitúan en un baño de electrolisis en el ánodo. Se aplica una densidad de corriente entre las piezas y un cátodo. La duración del tratamiento está comprendida entre algunos segundos y 10 minutos, incluso 20, 30 minutos o más, en función de la geometría y de la superficie de las piezas a tratar. El tratamiento típicamente se realiza a una temperatura inferior a 70°C.

La resistencia al gripado resultante del procedimiento de tratamiento según la invención se evalúa según el ensayo

ES 2 390 706 T3

en la máquina Faville Levally según la norma ASTM-D-2170.

5 De una manera conocida por un experto en la materia, este ensayo consiste en tratar una probeta cilíndrica de 6,35 mm de diámetro y de 50 mm de altura de acero 16NC6 cementado, templado y rectificado. La probeta se sujeta entre dos mordazas talladas en V a 90° sobre las cuales se aplica una carga linealmente creciente en función del tiempo. El ensayo se detiene cuando ocurre gripado o deformación de la probeta. Este ensayo está caracterizado por una magnitud denominada puntuación de Faville, que es la integral de la carga aplicada en función del tiempo, estando expresada esta puntuación en daN.s.

10 Se remite más adelante a los ejemplos realizados como indicativos y en absoluto limitantes, y que muestran los resultados obtenidos con las características del procedimiento según la invención, en comparación con los tratamientos según el estado anterior de la técnica.

Parece que, cuando la probeta se trata según el procedimiento conforme a la invención, la probeta fluye y no se gripa y que su puntuación de Faville generalmente es superior a 12 000 daN.s.

Ejemplo 1:

15 Según este ejemplo, se compara la puntuación de Faville de las probetas de acero 16NC6 cementado y templado, en el caso de una probeta no tratada (1), de una probeta fosfatada (2) y de una probeta conforme al procedimiento de la invención (3).

La probeta según la invención se temple en una disolución acuosa y se mantiene en el ánodo. El cátodo es de acero inoxidable. En el montaje del baño la disolución acuosa contiene 100 g/l de monosulfuro de sodio, 50 g/l de cloruro de sodio y 200 ml/l de trietanolamina.

20 El tratamiento se realiza, según una primera variante, a temperatura ambiente (20°C) durante 10 segundos, la corriente es continua y la densidad de corriente aplicada es de 8 A/dm².

Según una segunda variante, el tratamiento se realiza siempre a temperatura ambiente, pero durante 5 minutos, con una corriente pulsada a una frecuencia de 25 Hz (es decir, con un periodo de 40 ms), siendo la duración de los impulsos de 10 ms, y siendo la densidad de corriente media durante un periodo de 4 A/dm².

25 Se remite a la tabla a continuación:

	1	2	3	4
	Probeta no tratada	Probeta fosfatada (fosfatación hierro-manganeso)	Probeta sulfurada según la invención (1ª variante)	Probeta sulfurada según la invención (2ª variante)
Puntuación de Faville daN.s	5000	5500	15000	15000
Detención del ensayo	Gripado	Gripado	Deformación	Deformación

Se desprende de este ensayo que las probetas 1 y 2 no tienen ninguna propiedad anti-gripado mientras que las probetas 3 y 4, conformes a la invención, poseen propiedades anti-gripado elevadas.

Ejemplo 2:

30 En este ejemplo, se compara la puntuación de Faville de las probetas de acero 16NC6 cementado y templado, sulfuradas por el procedimiento conforme a la invención (1) y por el procedimiento electrolítico mediante baños de sales fundidas, como se desprende de las enseñanzas de la patente FR 2.050.754. Se remite a la tabla más adelante:

	1	2	3
	Probeta sulfurada según la invención (1ª variante)	Probeta sulfurada según la invención (2ª variante)	Probeta sulfurada conforme al documento FR 2.050.754
Puntuación de Faville daN.s	15000	15000	15000
Detención del ensayo	deformación	deformación	deformación

ES 2 390 706 T3

La probeta según la invención se sumerge en un baño de una disolución acuosa y se mantiene en el ánodo. El cátodo es de acero inoxidable. En el montaje del baño la disolución acuosa contiene 100 g/l de monosulfuro de sodio, 50 g/l de cloruro de sodio y 200 ml/l de trietanolamina.

- 5 Según una primera variante, el tratamiento se realiza a temperatura ambiente (20°C) durante 10 minutos, con una corriente pulsada a una frecuencia de 200 kHz (es decir, con un periodo de 5 μ s), siendo la duración de los impulsos de 2 μ s, y siendo la densidad de corriente media durante un periodo de 4 A/dm².

Según una segunda variante, el tratamiento se realiza siempre a temperatura ambiente, pero durante 10 minutos con una corriente continua y una densidad de corriente de 5 A/dm².

Se desprende de estos ensayos que las soluciones 1, 2 y 3 tienen propiedades anti-gripado totalmente similares.

- 10 En función de la geometría y de la superficie de las piezas a tratar, el experto en la materia adaptará la duración del tratamiento, que podrá estar comprendida entre algunos segundos y 30 minutos, incluso más, siendo por ejemplo del orden de mayor de 10 minutos. Adaptará igualmente la temperatura, que podrá ser la temperatura ambiente, o una temperatura inferior a 70°C o más. Adaptará igualmente la densidad de corriente.

Las ventajas resultan claramente de la descripción, en particular se subraya y se recuerda:

- 15
- el respeto al entorno,
 - el dominio con gran precisión y gran reproducibilidad, de la composición, de la adherencia y de la continuidad de las capas superficiales,
 - el tratamiento a temperatura ambiente permite reducir el consumo de energía,
 - el tiempo de tratamiento corto o muy corto permite realizar ciclos de trabajo más reducidos.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento de tratamiento superficial por electrolisis de superficies ferrosas para mejorar sus cualidades de fricción o de resistencia al desgaste y al gripado, durante el que dichas superficies forman el ánodo de la electrolisis y el baño de electrolisis contiene una especie de azufre adaptada a la realización de un procedimiento de sulfuración, caracterizado por que el baño contiene principalmente agua y contiene, como otra especie de azufre, un sulfuro, un tiosulfato o un sulfito, una sal clorada y una especie nitrogenada, que es una amina, en aquellas cantidades apropiadas para facilitar la reacción de sulfuración de dichas superficies.
- 10 2. Procedimiento de tratamiento superficial de superficies ferrosas según la reivindicación 1, caracterizado por que la especie de azufre es un sulfuro, y por que el sulfuro se introduce preferiblemente a una concentración equivalente a una concentración de iones sulfuros comprendida entre 20 g/l y 90 g/l.
3. Procedimiento de tratamiento superficial de superficies ferrosas según la reivindicación 2, caracterizado por que el sulfuro es monosulfuro de sodio.
- 15 4. Procedimiento de tratamiento superficial de superficies ferrosas según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que la sal clorada es un cloruro, y por que el cloruro se introduce preferiblemente a una concentración equivalente a una concentración de iones cloruro comprendida entre 15 y 200 g/l aproximadamente.
5. Procedimiento de tratamiento superficial de superficies ferrosas según la reivindicación 4, caracterizado por que el cloruro es cloruro de sodio.
- 20 6. Procedimiento de tratamiento superficial de superficies ferrosas según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que el contenido de especies nitrogenadas está comprendido entre 100 ml/l y 300 ml/l aproximadamente.
7. Procedimiento de tratamiento superficial de superficies ferrosas según la reivindicación 6, caracterizado por que la amina es trietanolamina.
- 25 8. Procedimiento de tratamiento superficial de superficies ferrosas según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que la temperatura de trabajo del baño es inferior a 70°C y por que la temperatura de trabajo del baño preferiblemente es la temperatura ambiente.
9. Procedimiento de tratamiento superficial de superficies ferrosas según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que la electrolisis se efectúa con ayuda de una corriente continua.
- 30 10. Procedimiento de tratamiento superficial de superficies ferrosas según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que la electrolisis se efectúa con ayuda de una corriente pulsada y por que la corriente pulsada tiene una duración del impulso preferiblemente inferior a 50 ms.
11. Procedimiento de tratamiento superficial de superficies ferrosas según la reivindicación 10, caracterizado por que la corriente pulsada tiene una frecuencia inferior a 500 kHz.
12. Procedimiento de tratamiento superficial de superficies ferrosas según una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado por que la densidad de corriente media está comprendida entre 3 y 15 A/dm².
- 35 13. Procedimiento de tratamiento superficial de superficies ferrosas según una de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado por que el cátodo es de un material conductor inerte en la disolución.
14. Procedimiento de tratamiento superficial de superficies ferrosas según una de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado por que el cátodo es de acero inoxidable.