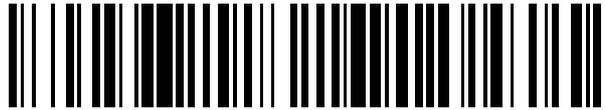


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 466 021**

51 Int. Cl.:

C23C 22/68 (2006.01)

F16C 33/62 (2006.01)

F16C 33/64 (2006.01)

C01G 49/08 (2006.01)

C23C 22/62 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.12.2008 E 08862750 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.03.2014 EP 2222892**

54 Título: **Una pieza componente solicitada por rodadura y un procedimiento para el tratamiento superficial de una pieza componente solicitada por rodadura**

30 Prioridad:

17.12.2007 DE 102007061193

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

09.06.2014

73 Titular/es:

**AB SKF (100.0%)
HORNSGATAN 1
415 50 GÖTEBORG, SE**

72 Inventor/es:

VON SCHLEINITZ, THILO

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 466 021 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

Una pieza componente solicitada por rodadura y un procedimiento para el tratamiento superficial de una pieza componente solicitada por rodadura

5 El invento se refiere a una pieza componente solicitada por rodadura con una superficie, que en algunas zonas está estructurada como una capa de óxido de hierro. Por lo demás, el invento se refiere a un procedimiento para el tratamiento superficial de piezas componentes solicitadas por rodadura.

10 A partir del documento de patente alemana DE 23 29 576 se conoce un procedimiento para el mejoramiento superficial de elementos o respectivamente bolas rodantes y/o pistas de circulación de articulaciones homocinéticas o respectivamente cojinetes de rodamiento, en el que los objetos que han de ser tratados se desengrasan en un baño acuoso de desengrasado con un valor del pH de 7 hasta 10. A continuación, se efectúan un enjuague con agua corriente fría y luego un tratamiento durante 15 minutos a una temperatura de 128 °C hasta 135 °C en una solución acuosa saturada de una mezcla de sales a base de 80 hasta 90 % en peso de hidróxido de sodio, de 5 hasta 15 % en peso de nitrito de sodio y de 3 hasta 10 % en peso de hidrógenofosfato de sodio.

15 A partir del documento de patente de los EE.UU. US-A-2202773 se conocen unas piezas componentes de apoyos y cojinetes que tienen una capa de óxido de hierro a base de Fe_3O_4 .

20 Una misión del invento es formar, en la zona de la superficie de una pieza componente solicitada por rodadura, una capa de óxido de hierro de tal manera que la pieza componente tenga unas buenas propiedades tribológicas, que estructuren de un modo favorable las condiciones en la fase de entrada de la pieza componente y que prolonguen la capacidad química de resistir así como la duración de vida útil de la pieza componente.

25 El problema planteado por esta misión se resuelve por medio de una pieza componente solicitada por rodadura, que tiene la combinación de características de la reivindicación 1

30 La pieza componente conforme al invento tiene una superficie, que por lo menos en algunas zonas está estructurada como una capa de óxido de hierro, conteniendo la capa de óxido de hierro por lo menos 99 % en peso de un óxido de hierro en forma de una estructura compuesta de la fórmula empírica Fe_3O_4 y como máximo 0,5 % en peso de un óxido de hierro libre de la fórmula empírica Fe_2O_3 , que no es ninguna parte componente de la estructura compuesta, y estando estructurada de un modo estanco a los líquidos, y teniendo un grosor de como máximo 2,0 μm .

35 Una capa de óxido de hierro estructurada de esta manera posee una estructura uniforme muy fina, es muy densa y dispone de una alta resistencia contra acciones mecánicas y químicas. Por consiguiente, la pieza componente tiene en la zona de la capa de óxido de hierro unas buenas propiedades mecánicas y químicas. Además de ello, la pieza componente tiene en la zona de la capa de óxido de hierro una baja energía superficial y unas buenas propiedades de mojadura frente a los agentes lubricantes.

40 En particular, la pieza componente tiene un pequeño desgaste. Por ejemplo, un ensayo de abrasión con un paño blanco de algodón bajo una alta fuerza no pone de manifiesto ninguna abrasión. Otra ventaja más consiste en que la pieza componente tiene buenas propiedades tribológicas en la zona de la capa de óxido de hierro. En particular, la capa de óxido de hierro da lugar a que el aumento de la temperatura, que es provocado por la porción de deslizamiento que va acompañada por regla general con un movimiento de rodadura, resulta pequeño. Asimismo se evitan unos daños secundarios de la superficie todavía no alisada al entrar las piezas componentes.

45 Por medio de la estructuración estanca a los líquidos de la capa de óxido de hierro, la pieza componente está protegida contra la acción de ácidos y lejías así como de compuestos de fósforo y azufre, puesto que los líquidos y las sustancias contenidas en ellos no pueden penetrar por debajo de la capa de óxido de hierro hasta llegar al acero. La protección contra una acción de compuestos de fósforo y azufre es ventajosa en particular en el caso del empleo de la pieza componente en común con un agente lubricante, puesto que los agentes lubricantes tienen a veces unos aditivos que contienen compuestos de fósforo y azufre.

50 La composición de la capa de óxido de hierro se puede comprobar por ejemplo por medio de una espectroscopia de Mössbauer. La estructuración estanca a los líquidos de la capa de óxido de hierro se puede comprobar por medio de un ensayo con sulfato de cobre, en cuyo caso después de una acción durante un minuto, por regla general incluso después de una acción durante cinco minutos, de una solución al 5 % de sulfato de cobre, con 10 aumentos todavía no se pueden reconocer ningunas zonas coloreadas de rojo.

55 La capa de óxido de hierro puede estar estructurada en particular de tal manera, que ella no contenga nada de óxido de hierro libre de la fórmula empírica Fe_2O_3 .

60 La estructura compuesta contiene de manera preferida un óxido de hierro de la fórmula empírica Fe_2O_3 y un óxido de hierro de la fórmula empírica FeO en una relación estequiométrica de 1:1.

La pieza componente puede estar estructurada como una pieza componente de cojinete de rodamiento. En particular, la pieza componente se puede haber fabricado a base de un acero de baja aleación. Además, es ventajoso que la pieza componente se fabrique a base de un acero templable en toda su masa. Es especialmente apropiado un acero para cojinetes de rodamiento, por ejemplo un acero del tipo 100Cr6.

5 La capa de óxido de hierro tiene de manera preferida un grosor de como máximo 1 μm , en particular como máximo 0,75 μm . Una capa de óxido de hierro tan delgada tiene la ventaja, de que apenas se perjudica la estabilidad dimensional de la pieza componente.

10 La capa de óxido de hierro puede estar estructurada de un modo finamente policristalino y tener un gran número de celdas de oxidación, siendo la media aritmética de la extensión de las celdas de oxidación individuales perpendicularmente a la superficie de la pieza componente mayor que la media aritmética de la extensión de las celdas de oxidación individuales paralelamente a la superficie de la pieza componente. De este modo se puede formar una estructura superficial muy uniforme y cerrada.

15 Asimismo es posible que la capa de óxido de hierro esté estructurada de un modo macroestructuralmente amorfo. Esto da lugar asimismo a una estructura superficial cerrada. La diferenciación entre "amorfo" y "finamente cristalino" depende del orden de magnitud de la observación. Frente, por ejemplo, a una capa de fosfato, el bruñido confiere una impresión amorfa. En el caso de una observación esencialmente más fina, ella sin embargo está ordenada dentro de su microestructura y por lo tanto, en el sentido más estrecho, no es amorfa. Las propiedades magnéticas de la pieza permanecen, a pesar de todo, casi inalteradas.

20 La pieza componente puede tener una zona de la superficie rectificada o bruñida antes de la formación de la capa de óxido de hierro, pudiendo ser visibles, después de una formación de la capa de óxido de hierro dentro de esta zona de la superficie, unas huellas de mecanización provocadas por la rectificación o el bruñido. Éstas son unos arañazos, que habían sido provocados por unos granos abrasivos en la mecanización fina. En tal caso no es necesario, que la superficie sea refregada antes de la observación de los arañazos, puesto que a la superficie no se adhieren ningunos recubrimientos sueltos o descohesionados. En particular puede ser visible, a partir de la mecanización por la rectificación o el bruñido, por lo menos un arañazo por cada 5 μm . Esto significa que la pieza componente puede tener un perfil superficial, que ya está presente ampliamente antes de la formación de la capa de óxido de hierro y que es modificado sólo insignificadamente por la capa de óxido de hierro. La detección de los arañazos puede efectuarse en particular por medio de un microscopio electrónico de barrido.

25 Se describe también un procedimiento para el tratamiento superficial de piezas componentes solicitadas por rodadura, constituidas a base de un acero de baja aleación. En el procedimiento, las piezas componentes se sumergen en un primer baño de tratamiento, que tiene una concentración de nitrito de por lo menos 80 g/l, y permanecen durante un primer intervalo de tiempo de como máximo 5 minutos en el primer baño de tratamiento. El primer baño de tratamiento es mantenido durante la parte predominante del primer intervalo de tiempo a una primera temperatura, que está situada entre 132 °C y 137 °C, de manera preferida entre 132 °C y 135 °C. Inmediatamente después de haber transcurrido el primer intervalo de tiempo, las piezas componentes se sacan desde el baño de tratamiento. El valor mínimo de 80 g/l para la concentración de nitrito se refiere exclusivamente al nitrito propiamente dicho y no contiene el metal presente en el compuesto de nitrito. Con inclusión del metal se establecería por ejemplo para el nitrito de sodio un valor mínimo de 120 g/l.

40 El procedimiento tiene la ventaja, de que con él se puede producir una capa de óxido de hierro de muy alto valor con una composición exactamente preestablecida y unas propiedades exactamente definidas. La concentración comparativamente alta del agente oxidante de nitrito, en unión con la temperatura comparativamente baja del baño, tiene la ventaja de que se forma un gran número de gérmenes de oxidación. Esto constituye una premisa favorable para la formación de una capa muy densa sin huecos. En particular, se puede formar sobre esta base una capa estanca a los líquidos.

45 Además de ello, la alta concentración de nitrito conduce a una concentración de hidróxido correspondientemente más pequeña y, por consiguiente, a un ajuste menos agresivo y más bien suave del primer baño de tratamiento. Como consecuencia del suave ajuste del primer baño de tratamiento, la superficie de las piezas componentes apenas es atacada, de tal modo que la topografía de la superficie permanece ampliamente conservada. Esto constituye una ventaja, en particular en el caso de piezas componentes producidas con mucha estabilidad dimensional y en el caso de piezas componentes con un acabado superficial de alto valor cualitativo. Además, en el caso del procedimiento se evita un exceso de hidrólisis. Otra ventaja más consiste en que no se efectúa ningún ataque de los límites entre los granos.

60 En el caso de las piezas componentes se puede tratar en particular de unas piezas componentes de cojinetes de rodamiento. Éstas tienen con frecuencia unas tensiones propias de compresión, de tal modo que a la corrosión por tensofisuración al realizar el bruñido de estas piezas le corresponde poca importancia.

65 Las piezas componentes pueden ser desengrasadas antes de la inmersión en el primer baño de tratamiento. De esta manera se evita, que unos residuos de aceites o grasas repercutan negativamente la calidad conseguible de la

5 capa de óxido de hierro formada con el procedimiento conforme al invento. Por lo demás puede estar previsto que las piezas componentes, antes de la inmersión en el primer baño de tratamiento, sean calentadas incipientemente a una temperatura de calentamiento incipiente de por lo menos 80 °C. Esto tiene la ventaja de que se evita un descenso inadmisiblemente fuerte de la primera temperatura del primer baño de tratamiento. La secuencia de enjuagues se recorre rápidamente para la evitación de la corrosión por fisuras. De manera preferida, el primer baño de tratamiento se hace trabajar en el punto de ebullición durante la parte predominante del primer intervalo de tiempo

10 Además, puede estar previsto que el primer baño de tratamiento contenga un nitrito en forma de nitrito de sodio. En el primer baño de tratamiento se puede ajustar, además de ello, una concentración de nitrato, que corresponda como máximo a una cuarta parte de la concentración de nitrito. Además de ello, se le pueden añadir al primer baño de tratamiento unos tampones de fosfato.

15 Para el primer intervalo de tiempo se escoge un valor que preferiblemente es como máximo de 3 minutos. Este intervalo de tiempo comparativamente corto es por regla general suficiente para un "ataque primario" de la superficie de las piezas componentes y para la formación de los gérmenes de oxidación.

20 Por lo demás, es ventajoso que las piezas componentes, después de la retirada desde el primer baño de tratamiento, sean sumergidas en un segundo baño de tratamiento, permanezcan durante un segundo intervalo de tiempo en el segundo baño de tratamiento, e inmediatamente después de haber transcurrido el segundo intervalo de tiempo, sean sacadas desde el segundo baño de tratamiento.

25 Por medio de la distribución del tratamiento a dos baños, se puede formar una capa de óxido de hierro de alto valor cualitativo con unos parámetros exactamente preestablecidos. Tomando como fundamento la estrecha distribución de gérmenes de oxidación que se ha generado en el primer baño de tratamiento sobre la superficie de las piezas componentes, el segundo baño de tratamiento puede ser optimizado en lo que se refiere al crecimiento de la capa. Para esto se puede adoptar una serie de medidas técnicas:

30 El segundo baño de tratamiento puede ser mantenido a una segunda temperatura durante la parte predominante del segundo intervalo de tiempo. El segundo intervalo de tiempo puede escogerse mayor que el primer intervalo de tiempo. En particular, el segundo intervalo de tiempo puede escogerse por lo menos el doble de largo que el primer intervalo de tiempo. Por ejemplo, para el segundo intervalo de tiempo puede escogerse un valor de por lo menos 12 minutos. Por medio del segundo intervalo de tiempo comparativamente largo, queda un tiempo suficiente para un uniforme crecimiento de la capa.

35 La segunda temperatura se ajusta de manera preferida más alta que la primera temperatura. En particular, la segunda temperatura se ajusta más alta en 3 K hasta 5 K que la primera temperatura. La diferencia de temperaturas hace posible una mejorada resistencia de adhesión. Por ejemplo, la segunda temperatura se ajusta a un valor de como máximo 140 °C. Asimismo también es posible que la segunda temperatura se ajuste a un valor de como máximo 138 °C.

40 Por lo demás, puede estar previsto que en el segundo baño de tratamiento se ajuste una concentración de nitrito más alta que en el primer baño de tratamiento. Por ejemplo, en el segundo baño de tratamiento puede ajustarse una concentración de nitrito comprendida entre 140 g/l y 170 g/l. La alta concentración del agente oxidante de nitrito repercute positivamente sobre la calidad del crecimiento de la capa. Puesto que ya por medio del tratamiento en el primer baño de tratamiento se había efectuado el ataque primario de la superficie y ahora están presentes los gérmenes de oxidación en un gran número, el segundo baño de tratamiento puede ser optimizado en lo que se refiere al crecimiento de la capa y permanece sin tenerse en cuenta el aspecto de la formación de gérmenes de oxidación. Por lo tanto, es posible un ajuste más suave del baño con una proporción más alta de un agente oxidante y por consiguiente una proporción más baja de un hidróxido.

50 Con el fin de proporcionar unas condiciones de reacción lo más óptimas que sean posibles, las piezas componentes pueden ser movidas durante el tratamiento en el primer baño de tratamiento y/o durante el tratamiento en el segundo baño de tratamiento con una velocidad de por lo menos 20 cm/min. De esta manera, se consigue que la superficie de las piezas componentes sea abastecida durante todo el tiempo con un medio de baño de nueva aportación.

55 Después de la retirada de las piezas componentes desde el segundo baño de tratamiento y del enjuague de las piezas componentes, puede ser aplicado un fluido deshidratante (en inglés "dewatering fluid") sobre las piezas componentes. De esta manera se consigue una mejorada protección contra la corrosión.

60 Por lo demás, puede estar previsto que después de cada uno de los baños de bruñido se ponga en marcha un enjuague en frío para la terminación de la reacción superficial, cuya temperatura se mantiene por debajo de 65 °C, en particular por debajo de 50 °C.

65 El procedimiento hace posible en suma un tratamiento superficial con una muy pequeña profundidad de oxidación y un pequeño ataque de las superficies. El ajuste suave de los baños de tratamiento exige la disminución del

5 contenido de hidróxido y por consiguiente un aumento de la proporción del agente oxidante, lo que es provechoso para la intensa formación de gérmenes y la formación de una densa capa primaria. No obstante, un elevado contenido de agente oxidante acelera la velocidad de reacción y favorece, en el caso de un prolongado período de tiempo de acción, la formación de unas gruesas capas, que se transforman desde amorfas hasta finamente
10 cristalinan en amorfas hasta de granos gruesos, lo cual es desfavorable. En el caso de un contenido de agente oxidante todavía más alto, a pesar de una alta velocidad de reacción, por el contrario, mediante una pasivación se disminuye de nuevo la constitución del grosor de capa y se uniformiza a unos valores delgados. Por lo tanto, el contenido de agente oxidante se debe de escoger muy alto y la elevación de la velocidad de reacción, que es desfavorable para una capa uniforme, se debe de evitar mediante una disminución de la temperatura del baño a
15 unos valores lo más bajos que sean posibles, que deceleran la reacción. En el caso de un trabajo de los baños de tratamiento en el punto de ebullición, la disminución de la temperatura de los baños es equivalente a una disminución de la concentración, lo cual a su vez redundan en provecho del ataque suave y de la capa delgada. La formación de una capa de óxido comienza por lo general para aceros de cojinetes de rodamiento a aproximadamente 130 °C, de tal modo que los baños de tratamiento primero y segundo deberían tener por lo menos esta temperatura.

En el marco del procedimiento se utiliza por consiguiente una proporción muy alta del agente oxidante y la alta velocidad de reacción, la intensa formación de la capa y la sobreoxidación parda, que de lo contrario aparecen en este caso, se evitan por medio una fuerte sobreelevación de la proporción del agente oxidante y una simultánea
20 disminución de la temperatura y de la concentración, de tal modo que se forma una delgada capa de Fe₃O₄ puro en una óptima calidad de color negro oscuro.

Con el fin de poder regular de una manera óptima los diferentes mecanismos en el caso de la primera oxidación incipiente y una posterior oxidación a fondo, el proceso se subdivide en dos baños de tratamiento. De esta manera,
25 en el caso de una temperatura del segundo baño de tratamiento que es ligeramente elevada en comparación con la del primer baño de tratamiento, también se aumenta la adherencia de la capa de óxido.

Como resultado de ello, por medio del procedimiento se forma una capa de óxido de hierro en un grosor, que de manera usual se consigue con el procedimiento de un solo baño que se especifica con mayor detalle en la norma
30 DIN 50938. La ejecución como un procedimiento de dos baños hace posible sin embargo la consecución de una calidad de la capa que es mejor que en el caso de un procedimiento de un solo baño.

El invento se explica en lo sucesivo con mayor detalle.

35 Con el procedimiento se pueden tratar unas piezas componentes solicitadas por rodadura a base de un acero de baja aleación, en particular a base de un acero para cojinetes de rodamiento, sobre todo a base de un acero para cojinetes de rodamiento que es templable en toda su masa. Por ejemplo, las piezas componentes se pueden haber producido a base de un acero con la denominación 100Cr6. Este acero contiene, referido a su masa, desde 0,93 hasta 1,05 % de carbono, desde 1,35 hasta 1,60 % de cromo, desde 0,25 hasta 0,45 % de manganeso, desde 0,15
40 hasta 0,35 % de silicio y hasta 0,1 % de molibdeno. El contenido de fósforo es como máximo 0,025 %, y el contenido de azufre es como máximo de 0,015 %. Además de ello, pueden estar contenidas, de un modo condicionado por la producción, todavía unas pequeñas proporciones de otros elementos.

Por el concepto de piezas componentes solicitadas por rodadura se han de entender unas piezas componentes, que en el caso de su uso conforme a las estipulaciones están sometidas a una sollicitación por rodadura. Una sollicitación por rodadura aparece cuando una pieza componente rueda sobre una base, habiéndose formado un contacto físico entre la superficie de la pieza componente y la base. Unas piezas componentes solicitadas por rodadura pueden ser por ejemplo unas piezas componentes de apoyos y cojinetes tales como anillos de guía o elementos rodantes.

50 Antes de la realización del procedimiento, las piezas componentes se producen en sus dimensiones finales, es decir que por medio del procedimiento no se influye de un modo digno de mención sobre la estabilidad dimensional de las piezas componentes. El pequeño aumento del volumen al realizarse la oxidación del hierro está casi en equilibrio, en el caso de unas capas muy delgadas, con una ligera disolución incipiente de la superficie, de tal modo que a lo sumo pueden aparecer unas diferencias de dimensiones inferiores a un micrómetro. Por lo demás, antes de la realización
55 del procedimiento se forma en el caso de las piezas componentes una deseada topografía superficial. Esto puede efectuarse por ejemplo por rectificación o bruñido. La topografía superficial de las piezas componentes es modificada por medio del procedimiento solamente en un pequeño grado. Las huellas de mecanización producidas en el caso del precedente tratamiento superficial, por ejemplo en forma de arañazos, están presentes, por lo menos en una parte predominante, también todavía a continuación del tratamiento de las piezas según el procedimiento.
60 Esto significa que después de la realización del procedimiento, transversalmente a la dirección de mecanización principal del precedente tratamiento superficial de manera típica es visible todavía por lo menos un arañazo producido por una mecanización con arranque de virutas con un grano abrasivo por cada 5 µm. La densidad de arañazos puede ser determinada por medio de una observación de la superficie con un microscopio electrónico de barrido, siendo observada la capa de óxido de hierro producida directamente con el procedimiento, que con anterioridad no ha sido liberada por refregado de unos eventuales recubrimientos. La capa de óxido de hierro
65

producida con el procedimiento no muestra, en el caso de un baño no ensuciado, ninguna abrasión, cuando la pieza componente tratada es refregada con un trapo.

5 Por medio del procedimiento se forma en la zona de la superficie de las piezas componentes una capa de óxido de hierro. La capa de óxido de hierro puede ser formada sobre toda la superficie o extenderse solamente a lo largo de una zona parcial de la superficie de las piezas componentes y tener un grosor de hasta 2,0 μm . En particular se forman sin embargo unas capas de óxido de hierro más delgadas situadas por debajo de 0,75 o incluso por debajo de 0,65 μm . El grosor mínimo de la capa de óxido de hierro es de aproximadamente 0,4 μm .

10 La capa de óxido de hierro tiene una estructura compuesta con una composición de acuerdo con la fórmula empírica Fe_3O_4 . El Fe_3O_4 posee una estructura de espinela inversa, presentándose los iones de oxígeno en un empaquetamiento cúbico densísimo. Una celda elemental tiene ocho unidades de la fórmula Fe_3O_4 . Por lo tanto, por cada celda elemental están presentes 56 átomos y que están dispuestos según la estructura A8 B16 O32 o respectivamente $\text{Fe(III)} [\text{Fe(II)} \text{Fe(III)}] \text{O}_4$. Fe(III) significa en tal caso hierro trivalente, y Fe(II) significa hierro bivalente. En la celda elemental 32 posiciones están ocupadas por iones de oxígeno. 16 posiciones están ocupadas por iones de hierro en un contorno tetraédrico de oxígeno y 8 posiciones están ocupadas por iones de hierro en un contorno octaédrico de oxígeno.

20 La estequiometría del Fe_3O_4 es mantenida con mucha exactitud en la capa de óxido de hierro. En particular, la capa de óxido de hierro no contiene nada de Fe_2O_3 libre o en todo caso unas trazas de Fe_2O_3 libre por debajo de 0,5 % en peso. Como Fe_2O_3 libre se designará en lo sucesivo a un Fe_2O_3 , que no es ninguna parte componente de la estructura compuesta de la fórmula empírica Fe_3O_4 . En el Fe_2O_3 libre, el hierro está más fuertemente oxidado que en el Fe_3O_4 . También otras sustancias pueden estar presentes, en todo caso en muy pequeñas cantidades, en la capa de óxido de hierro, de tal modo que la proporción de la estructura compuesta de Fe_3O_4 en la capa de óxido de hierro sea por lo menos de 99 % en peso. El FeO libre puede ciertamente estar presente en principio en pequeñas cantidades en la capa de óxido de hierro, pero no es estable y por lo tanto puede ser observado en todo caso durante la producción de la capa de óxido de hierro. Como FeO libre se designará en lo sucesivo a un FeO , que no es ninguna parte componente de la estructura compuesta de la fórmula empírica Fe_3O_4 . En el FeO libre, el hierro está oxidado menos fuertemente que en el Fe_3O_4 .

30 Los datos precedentes se refieren a una consideración del Fe_3O_4 como un óxido de hierro uniforme, en el que el hierro se presenta en parte como iones de Fe^{2+} y en parte como iones de Fe^{3+} .

35 A veces el Fe_3O_4 es considerado también como un óxido mixto a base de FeO y Fe_2O_3 , estando preestablecidas las proporciones de FeO y Fe_2O_3 por la estequiometría del Fe_3O_4 y por lo tanto presentándose el FeO y el Fe_2O_3 con frecuencia en las mismas proporciones. La relación ponderal del FeO al Fe_2O_3 en el Fe_3O_4 puede ser determinada mediando la toma en consideración de las masas atómicas del hierro y del oxígeno. En el caso de la consideración del Fe_3O_4 como un óxido mixto, la ausencia de Fe_2O_3 significa que más allá de la proporción estequiométrica del Fe_2O_3 en el Fe_3O_4 ninguna cantidad más de Fe_2O_3 está presente en la capa de óxido de hierro. Una proporción mínima de 99 % en peso de Fe_3O_4 significa que en por lo menos un 99 % en peso del óxido de hierro las proporciones de FeO y Fe_2O_3 están preestablecidas por la estequiometría del Fe_3O_4 . En lo que se refiere a la distribución espacial de los óxidos individuales, por motivos energéticos hay que partir de la circunstancia de que en la zona límite con respecto al acero no oxidado, es decir en la zona del lado interno de la capa de óxido de hierro, se puede hallar predominantemente FeO . Sobre la superficie, es decir en la zona del lado externo de la capa de óxido de hierro, se puede hallar predominantemente Fe_2O_3 .

50 La capa de óxido de hierro con la composición precedentemente definida con más detalle, está estructurada de modo policristalino o amorfo. En el caso de una estructuración policristalina, la capa de óxido de hierro tiene un gran número de celdas de oxidación muy pequeñas. En particular, las celdas de oxidación pueden estar estructuradas de tal manera, que su extensión perpendicularmente a la superficie de las piezas componentes sea mayor que su extensión paralelamente a la superficie de las piezas componentes. Puesto que las celdas de oxidación no necesariamente tienen exactamente el mismo tamaño, la relación de tamaños para las extensiones de manera perpendicular y de manera paralela a la capa no necesariamente es válida para cada celda de oxidación individual, sino que solamente lo es en el promedio. Por lo tanto, es conveniente, para la determinación de la relación de tamaños, recurrir a ningunos valores individuales, sino solamente a unos valores medios. Por ejemplo, para esto es apropiada la formación de un valor medio aritmético.

60 Como consecuencia de sus pequeñas dimensiones, es posible que las celdas de oxidación, dentro de la capa de óxido de hierro, colinden unas con otras casi sin dejar huecos, de tal modo que la capa de óxido de hierro esté estructurada de una manera muy densa. En particular, la capa de óxido de hierro es tan densa, que ella no puede ser atravesada por líquidos, y por consiguiente un líquido, que moja a la capa de óxido de hierro, no puede atacar al acero que está presente por debajo de la capa de óxido de hierro. Por lo tanto, un ensayo, en el que las piezas componentes son sumergidas durante 60 segundos en una solución al 5 % de sulfato de cobre, no proporciona en el caso de verse con 10 aumentos ningunos sitios de color rojo, que apunten a la existencia de huecos en la capa de óxido de hierro. Tampoco en el caso de un período de tiempo de acción de cinco minutos se pueden reconocer por regla general ningunos sitios de color rojo.

Además de ello un ensayo con ácido acético de acuerdo con la norma DIN 50938 permanece sin ningún ataque a lo largo de todo el período de tiempo que allí se indica e incluso a lo largo de un múltiplo por encima del mismo.

5 La capa de óxido de hierro formada con el procedimiento, a pesar de las bajas temperaturas de los baños, que con frecuencia pueden tender a unos colores negros grisáceos, tiene un color negro oscuro y está libre de zonas de color pardo, que indican la presencia de Fe_2O_3 . En particular, la coloración de negro no tiene tampoco ningunas porciones de colores pardos / rojos, que apuntan a la circunstancia de que el Fe_2O_3 libre está contenido en una cierta proporción en la capa de óxido de hierro.

10 Para la producción de la capa de óxido de hierro en la zona de la superficie de las piezas componentes, las piezas componentes en primer lugar son desengrasadas. Esto puede efectuarse por ejemplo por inmersión en un baño alcalino de desengrasado. La composición del baño de desengrasado se escoge de tal manera que no se llega ni a un ataque de la superficie de las piezas componentes ni a una microasperización. Por este motivo se emplea en particular un baño de desengrasado exento de hidróxido. También se debería prescindir de un decapado. De manera típica, las piezas componentes permanecen durante aproximadamente 15 minutos en el baño de desengrasado, estando situada la temperatura del baño de desengrasado entre 80 °C y 90 °C. En particular, se puede llevar a cabo también un desengrasado por medio de varios baños de desengrasado de temperaturas crecientes, que están conectados unos tras de otros, atravesándose de manera preferida en primer lugar un baño de desengrasado desmenuzante y después de ello un baño de desengrasado emulsionante. En tal caso, la temperatura del primer baño de desengrasado es por ejemplo de por lo menos 60 °C y la temperatura de segundo baño de desengrasado está situada entre 80 °C y 90 °C. Por medio del empleo de una microfiltración, de una separación del aceite, de una separación de la coalescencia y de un anegamiento de la superficie así como de un movimiento de los soportes de artículos y de unas toberas orientables, individualmente o en combinación, se puede conseguir una pureza muy alta de los baños de desengrasados y con ello reducir a unos valores muy pequeños el retroengrasado de las piezas componentes. Es necesario un desengrasado a fondo, puesto que el subsiguiente tratamiento de las piezas componentes se efectúa en unas condiciones muy suaves y por lo tanto ya sería perturbado por unos pequeños residuos de aceites o grasas. Un decapado de las piezas componentes no se lleva a cabo sin embargo, puesto que esto conduciría a una indeseada modificación de la superficie.

30 Durante el desengrasado, las piezas componentes son calentadas a una temperatura de calentamiento incipiente T_0 de por lo menos 80 °C. Asimismo es también posible, llevar a cabo el calentamiento incipiente en parte durante el desengrasado y en parte después del desengrasado.

35 Las piezas componentes calentadas incipientemente son sumergidas en un primer baño de tratamiento y permanecen allí durante un primer intervalo de tiempo t_1 . El primer baño de tratamiento es una solución acuosa, que como sustancias constituyentes contiene un hidróxido, un nitrito, un nitrato y varios tampones de fosfato. La utilización de otros agentes oxidantes, en vez de un nitrito de metal alcalino o un nitrato de metal alcalino, conduce a unas transferencias de oxígeno, que no son controlables del modo deseado para una óptima formación de la capa, y no es pertinente para unos bruidos tribológicos. El hidróxido de metal alcalino, el nitrito de metal alcalino y el nitrato de metal alcalino pueden presentarse por ejemplo en la forma de compuestos de sodio o compuestos de potasio. En lo que se refiere a la situación de costos y de adquisición, las sustancias constituyentes se presentan de manera usual en forma de unos compuestos de sodio, por lo que en lo sucesivo las composiciones se indicarán sobre la base de los compuestos de sodio generalmente usuales.

45 La solución se puede preparar por disolución de una sal con la composición de 15 % en peso de nitrito de sodio, 3 % en peso de nitrato de sodio, 80 % en peso de hidróxido de sodio y 2 % en peso de un tampón de fosfato en agua desmineralizada. El primer baño de tratamiento se hace trabajar de manera preferida en el punto de ebullición y tiene una primera temperatura T_1 , que está situada entre 132 °C y 137 °C, de manera más preferida entre 132 °C y 135 °C. Puesto que el punto de ebullición de una solución acuosa es dependiente de la concentración, es ajustado mediante una variación de la concentración con el punto de ebullición en cada caso deseado. Por ejemplo, en el caso de un deseado punto de ebullición de 132 °C en el primer baño de tratamiento, se ajustan una concentración de hidróxido de sodio de 474 g/l y una concentración de nitrito de sodio de 132 g/l. Una concentración de 132 g/l de nitrito de sodio corresponde a una pura concentración de nitrito, es decir sin la porción de sodio, de 88 g/l. En el caso de un deseado punto de ebullición de 135 °C o respectivamente 137 °C se ajustan en el primer baño de tratamiento una concentración de hidróxido de sodio de 506 g/l o respectivamente 527 g/l y una concentración de nitrito de sodio de 138 g/l o respectivamente 142 g/l. Junto a esto, en cada caso el nitrato de sodio y un tampón de fosfato están presentes en pequeñas concentraciones en la solución acuosa, siendo la concentración del nitrato de sodio como máximo una cuarta parte de la concentración del nitrito de sodio.

60 Inmediatamente después de la inmersión de las piezas componentes, la primera temperatura T_1 del primer baño de tratamiento puede descender transitoriamente por debajo de los valores precedentemente mencionados, puesto que las piezas componentes, antes de la inmersión en el primer baño de tratamiento, tienen la temperatura de calentamiento incipiente T_0 , que por regla general es más baja que la primera temperatura T_1 del primer baño de tratamiento. Por medio de un sistema de calentamiento que responde rápidamente del primer baño de tratamiento se consigue sin embargo, que el hundimiento de la temperatura en el primer baño de tratamiento sea solamente de corta duración y durante la parte predominante del primer intervalo de tiempo t_1 se mantenga el intervalo

precedentemente mencionado para la primera temperatura T1. De modo dependiente de las posibilidades del sistema de calentamiento se pueden adaptar también el tamaño de las cargas y por consiguiente la masa total de las piezas componentes sumergidas. El primer intervalo de tiempo t1 es como máximo de 5 minutos. En particular, el primer intervalo de tiempo t1 puede ser también como máximo de 3 minutos.

5 En el primer baño de tratamiento, el medio del baño circula sobre la superficie de las piezas componentes. Esto se consigue, junto con el movimiento en ebullición del baño, en particular mediante el recurso de que las piezas componentes son movidas en el primer baño de tratamiento con una velocidad de por lo menos 20 cm/min.

10 En el primer baño de tratamiento se efectúa un "ataque primario" de la superficie de las piezas componentes mediante un nitrito y un nitrato. En tal caso en un corto período de tiempo se forman extremadamente muchos gérmenes de oxidación. Un crecimiento de la capa no se efectúa sin embargo. Un denso cubrimiento de la superficie de las piezas componentes con gérmenes de oxidación es una premisa para que se formen muchísimas celdas de oxidación, que con relativa rapidez entran en contacto unas con otras, de tal modo que se forma una capa de óxido de hierro muy finamente cristalina. Puesto que la formación de gérmenes de oxidación es favorecida por una alta concentración del agente oxidante, se recomienda para el primer baño de tratamiento una alta concentración del agente oxidante. No obstante, con una concentración creciente del agente oxidante disminuye forzosamente la concentración de hidróxido, de tal modo que el primer baño de tratamiento se hace cada vez más suave y finalmente ya no ataca de un modo suficiente a la superficie. Con el fin de generar una alta densidad de gérmenes de oxidación, es necesaria por consiguiente una alta, pero también no demasiado alta, concentración de agente oxidante, de tal modo que todavía sea posible una concentración de hidróxido suficientemente alta. Por el hecho de que la concentración de hidróxido adopta unos valores no demasiado altos, y al mismo tiempo el punto de ebullición y la concentración se mantienen en un valor bajo, es relativamente pequeño el riesgo de un indeseado exceso de hidrólisis. Por medio de la adición de un nitrato de metal alcalino en el primer baño de tratamiento, el ataque superficial puede efectuarse todavía también cuando el hidróxido de metal alcalino en su baja concentración ya no sea suficiente para esto. Unos valores concretos para las concentraciones individuales se pueden tomar del ejemplo de realización precedentemente expuesto.

20 Inmediatamente después de haber transcurrido el primer intervalo de tiempo t1, las piezas componentes se sacan desde el primer baño de tratamiento y se enjuagan en frío, con el fin de detener la reacción. El enjuague en frío tanto después del primer baño de tratamiento como también después del segundo baño de tratamiento es imprescindible y debe de ser mantenido, mediante unas medidas técnicas de enfriamiento, por debajo de 65 °C, en lo posible incluso por debajo de 50 °C. Las piezas componentes no tienen, después del primer baño de tratamiento en el caso de unas relaciones generalmente usuales de la cantidad de piezas al volumen del baño, todavía ninguna coloración de negro, sino una iridiscencia de color dorado.

30 Después del enjuague, las piezas componentes son sumergidas en un segundo baño de tratamiento y permanecen allí durante un segundo intervalo de tiempo t2. El segundo baño de tratamiento es una solución acuosa, que como sustancias constituyentes contiene un hidróxido, un nitrito y un tampón de fosfato. De una manera análoga a como en el primer baño de tratamiento, se trata en tal caso en particular de unos compuestos de sodio. La solución se puede preparar por disolución de una sal que tiene la composición de 27 % en peso de nitrito de sodio, 65 % en peso de hidróxido de sodio, 4 % en peso de un tampón de fosfato y 4 % en peso de otras sustancias constituyentes tales como por ejemplo unos agentes antiespumantes en agua desmineralizada. Al contrario que la sal, que se utiliza en el caso del primer baño de tratamiento, la sal destinada a la formulación del segundo baño de tratamiento no contiene nada de nitrato de sodio.

40 Al igual que el primer baño de tratamiento, también el segundo baño de tratamiento se hace trabajar de manera preferida en el punto de ebullición y tiene una segunda temperatura T2, que es más alta que la primera temperatura T1 del primer baño de tratamiento. Se consiguen unos buenos resultados cuando la segunda temperatura T2 está situada entre 135 °C y 140 °C, en particular entre 135 °C y 138 °C. El punto de ebullición en cada caso utilizado se ajusta a través de la concentración en el segundo baño de tratamiento. Para un trabajo en el punto de ebullición a una segunda temperatura de 135 °C, se ajustan en el segundo baño de tratamiento una concentración de hidróxido de sodio de 499 g/l y una concentración de nitrito de sodio de 228 g/l. En el caso de un deseado punto de ebullición de 138 °C o respectivamente 140 °C se ajustan en el segundo baño de tratamiento una concentración de hidróxido de sodio de 525 g/l o respectivamente 542 g/l y una concentración de nitrito de sodio de 239 g/l o respectivamente 247 g/l. Junto a ello, en cada caso un tampón de fosfato y otras sustancias constituyentes están presentes en pequeñas concentraciones en la solución acuosa.

50 En el caso de un trabajo en el punto de ebullición del segundo baño de tratamiento entre 135 °C y 140 °C la concentración de nitrito de sodio en la solución está situada por consiguiente entre 228 g/l y 247 g/l, Esto significa que en el segundo baño de tratamiento está prevista una concentración de nitrito más alta que en el primer baño de tratamiento. La concentración de hidróxido de sodio está situada entre 499 g/l y 542 g/l.

60 De un modo correspondiente a como en el caso del primer baño de tratamiento, en el caso del segundo baño de tratamiento, inmediatamente después de la inmersión de las piezas componentes, la segunda temperatura T2 puede descender transitoriamente por debajo de los valores precedentemente mencionados. Por medio de un sistema de

calentamiento que responde rápidamente del segundo baño de tratamiento y eventualmente de una limitación del tamaño de las cargas se consigue sin embargo, que durante la parte predominante del segundo intervalo de tiempo t_2 se mantenga el intervalo precedentemente mencionado para la segunda temperatura T_2 . El segundo intervalo de tiempo t_2 es por lo menos de 12 minutos y es manifiestamente mayor que el primer intervalo de tiempo t_1 .

5 De un modo similar a como en el caso del primer baño de tratamiento, las piezas componentes, también durante el segundo intervalo de tiempo t_2 , son movidas en el segundo baño de tratamiento con una velocidad de por lo menos 20 cm/min.

10 En el segundo baño de tratamiento, la concentración de hidróxido se puede escoger más baja que en el primer baño de tratamiento, puesto que sobre la superficie de las piezas componentes ya están presentes unos gérmenes de oxidación y por consiguiente ya no es tan importante el ataque primario favorecido por el hidróxido. De esta manera, es posible ajustar una muy alta concentración de nitrito, que actúa como un agente oxidante.

15 Inmediatamente después de haber transcurrido el segundo intervalo de tiempo t_2 , las piezas componentes se sacan desde el segundo baño de tratamiento y se enjuagan en frío, con el fin de detener la reacción. El enjuague en frío tanto después del primer baño de tratamiento como también después del segundo baño de tratamiento debe de ser mantenido mediante unas medidas técnicas de enfriamiento por debajo de 65 °C, en lo posible incluso por debajo de 50 °C. Luego las piezas componentes son enjuagadas en caliente, por ejemplo a una temperatura de por lo menos 20 80 °C. Como el medio de enjuague se puede utilizar en cada caso un agua desmineralizada. Después del enjuague, la superficie de las piezas componentes tiene una capa de óxido de hierro de color negro oscuro con las propiedades que se han descrito al comienzo.

25 Como una última etapa de tratamiento se efectúa ahora todavía una conservación de las piezas componentes, por ejemplo por inmersión en un baño de conservación. El baño de conservación puede contener en particular un fluido deshidratante.

Con la conservación está terminado el tratamiento de las piezas componentes.

30

REIVINDICACIONES

- 5 1. Pieza componente solicitada por rodadura con una superficie, que por lo menos en algunas zonas está formada como una capa de óxido de hierro, conteniendo la capa de óxido de hierro por lo menos 99 % en peso de un óxido de hierro en forma de una estructura compuesta de la fórmula empírica Fe_3O_4 y como máximo 0,5 % en peso de óxido de hierro libre de la fórmula empírica Fe_2O_3 , que no es ninguna parte componente de la estructura compuesta, y estando estructurada la capa de óxido de hierro de un modo estanco a los líquidos y teniendo un grosor de como máximo 2,0 μm .
- 10 2. Pieza componente de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada por que la capa de óxido de hierro no contiene nada de óxido de hierro libre de la fórmula empírica Fe_2O_3 .
- 15 3. Pieza componente de acuerdo con una de las precedentes reivindicaciones, caracterizada por que la estructura compuesta contiene un óxido de hierro de la fórmula empírica Fe_2O_3 y un óxido de hierro de la fórmula empírica FeO en una relación estequiométrica de 1:1.
- 20 4. Pieza componente de acuerdo con una de las precedentes reivindicaciones, caracterizada por que está estructurada como una pieza componente de un cojinete de rodamiento.
- 25 5. Pieza componente de acuerdo con una de las precedentes reivindicaciones, caracterizada por que se fabrica a base de un acero de baja aleación.
6. Pieza componente de acuerdo con una de las precedentes reivindicaciones, caracterizada por que se fabrica a base de un acero que es templable en toda su masa.
7. Pieza componente de acuerdo con una de las precedentes reivindicaciones, caracterizada por que se fabrica a base de un acero para cojinetes de rodamiento.
- 30 8. Pieza componente de acuerdo con una de las precedentes reivindicaciones, caracterizada por que se fabrica a base de un acero del tipo 100Cr6.
9. Pieza componente de acuerdo con una de las precedentes reivindicaciones, caracterizada por que la capa de óxido de hierro tiene un grosor de como máximo 1 μm .
- 35 10. Pieza componente de acuerdo con reivindicación 9, caracterizada por que la capa de óxido de hierro tiene un grosor de como máximo 0,75 μm .
- 40 11. Pieza componente de acuerdo con una de las precedentes reivindicaciones, caracterizada por que la capa de óxido de hierro está estructurada de un modo policristalino y tiene un gran número de celdas de oxidación, siendo la media aritmética de la extensión de las celdas de oxidación perpendicularmente a la superficie de la pieza componente mayor que la media aritmética de la extensión de las celdas de oxidación paralelamente a la superficie de la pieza componente.
- 45 12. Pieza componente de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 10, caracterizada por que la capa de óxido de hierro está estructurada de un modo macroestructuralmente amorfo.
- 50 13. Pieza componente de acuerdo con una de las precedentes reivindicaciones, caracterizada por que tiene una zona superrectificada o bruñida, dentro de la cual son visibles las huellas de mecanización provocadas por la rectificación o el bruñido.
14. Pieza componente de acuerdo con la reivindicación 13, caracterizada por que a partir de la mecanización por la rectificación o el bruñido es visible por lo menos un arañazo por cada 5 μm .