

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 612 540**

51 Int. Cl.:

C23C 8/26 (2006.01)

C23C 8/32 (2006.01)

C23C 8/50 (2006.01)

C23C 8/56 (2006.01)

C23C 22/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.10.2008 PCT/EP2008/009141**

87 Fecha y número de publicación internacional: **18.06.2009 WO09074194**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.10.2008 E 08859672 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.10.2016 EP 2235230**

54 Título: **Procedimiento para la producción de superficies resistentes a la corrosión de piezas de acero nitruradas o nitrocarbурadas**

30 Prioridad:

13.12.2007 DE 102007060085

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

17.05.2017

73 Titular/es:

**DURFERRIT GMBH (100.0%)
Industriestrasse 3
68169 Mannheim, DE**

72 Inventor/es:

BAUDIS, ULRICH

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 612 540 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

Procedimiento para la producción de superficies resistentes a la corrosión de piezas de acero nitruradas o nitrocarbурadas.

5 La presente invención hace referencia a un procedimiento para la producción de superficies resistentes a la corrosión de piezas de acero nitruradas o nitrocarbурadas.

La nitruración y nitrocarbурación de superficies de acero es utilizada hace decenas de años para aumentar la resistencia al desgaste y la resistencia a la fatiga de piezas de acero. Son conocidos diversos modos de aplicación, como por ejemplo la nitruración de cigüeñales y la nitrocarbурación de árboles de levas en la industria automotriz.

10 La nitruración y la nitrocarbурación son procesos muy similares. En el caso de la nitruración se incorpora el elemento nitrógeno a la superficie de la pieza, en el caso de la nitrocarbурación se difunde nitrógeno y en menor medida también carbono a través de la superficie de la pieza. Los procesos se realizan habitualmente a temperaturas entre 540 y 630 °C, generalmente entre 580 y 610 °C. Debido a la menor duración de los tiempos de los procesos en la técnica industrial se ha impuesto la nitrocarbурación en gran medida. La nitrocarbурación se puede realizar en gases, en plasma o en sales fundidas.

15 Durante la nitrocarbурación en la superficie de la pieza se forma una capa compacta de nitruro de hierro, la cual – siempre que sea acero de aleación – también puede contener nitruros y carbonitruros como elementos de aleación. Esta capa se denomina “capa de combinación”. Junto con la zona de difusión subyacente es la responsable en primer medida del incremento de la dureza, de la tenacidad y de la resistencia al desgaste. El grosor de la capa de combinación depende de la materia prima, de la duración del proceso y de la temperatura y asciende por lo general a aproximadamente 20 µm. En el sector externo la capa de combinación siempre es porosa, es decir de poros finos. Esta denominada zona de poros alcanza en general una profundidad de 10-50% del grosor de la capa de combinación. En una capa de combinación con un grosor de 20µm generalmente se encuentra una zona de poros de 2 a 10 µm.

25 Es de conocimiento que superficies de acero nitruradas o nitrocarbурadas presentan además de la resistencia al desgaste arriba mencionada también una elevada resistencia a la corrosión, si a la nitrocarbурación se le agrega una oxidación de la superficie. Mediante la oxidación se forma en la capa de combinación una capa fina y compacta de óxido de hierro, con un espesor de una fracción de micra hasta de algunos micrones. Además los poros de la superficie de conexión se llenan de óxido de hierro. Así se forma una capa pasiva en la superficie nitrocarbурada, compuesta principalmente por el óxido negro de hierro magnetita (Fe₃O₄) y que le proporciona a la pieza una alta resistencia a la corrosión.

30 La oxidación de capas nitrocarbурadas puede realizarse con gases como el dióxido de carbono, el óxido de nitrógeno o el vapor de agua. También se pueden utilizar sales fundidas para la oxidación, generalmente se utilizan mezclas de sales de hidróxidos alcalinos, de nitratos y nitritos alcalinos así como de carbonatos alcalinos.

35 Las piezas así tratadas, es decir piezas nitrocarbурadas y oxidadas, presentan además de una mayor resistencia al desgaste también un incremento significativo en la resistencia a la corrosión. Por ejemplo aumenta la resistencia a la corrosión – medición basada en la norma DIN EN ISO 9227 : 2006 –del acero sin aleación C15 frente a una solución salina al 1% a 35° de 1 hora a 12-24 horas, si la superficie fue nitrocarbурada adicionalmente en sales fundidas. Si la superficie de la pieza posteriormente a la nitrocarbурación es además oxidada, se aumenta aún más la resistencia a la corrosión a valores de 500 horas y más. Con esto supera la resistencia a la corrosión de la mayoría de las capas separadas galvánicamente, como níquel y cromo duro, utilizados para fines similares. Además las capas nitrocarbурadas y posteriormente oxidadas presentan un decorativo color negro.

Además de estos aspectos positivos de la nitrocarbурación y la oxidación de superficies de acero también aparecen problemas, que muchas veces se descuidan.

45 Muchas piezas – como por ejemplo cilindros hidráulicos, amortiguadores de gas, pernos esféricos, juntas esféricas, cilindros neumáticos – no deben sobrepasar cierta rugosidad en sus superficies funcionales. Aunque la rugosidad de la superficie de la pieza se incrementa por la nitrocarbурación o la nitruración. La oxidación posterior solo incrementa la rugosidad insignificadamente. Como medida de rugosidad y de la alteración de la rugosidad respectivamente es de probada eficacia la medición del valor Rz, designado así como magnitud del perfil de rugosidad máximo y medido según la norma DIN EN ISO 4287. El límite de rugosidad permitido se encuentra en las piezas arriba mencionadas en un valor Rz de 1,5 µm.

50 Como regla general rige para las piezas, que serán utilizadas en la hidráulica, en la neumática o en amortiguadores de gas, lo siguiente:

Las piezas a utilizar en este ámbito de funcionamiento no deben sobrepasar una rugosidad de $Rz = 1,5 \mu\text{m}$. En general la rugosidad de estas piezas se encuentra por debajo de $1,0 \mu\text{m} Rz$.

5 La experiencia práctica muestra que una rugosidad inicial de $0,5$ a $1,5 \mu\text{m} Rz$ de una pieza no tratada mediante la nitrocarburoción en sales fundidas se duplica o triplica y que por la oxidación posterior se cuadruplica respecto al valor Rz inicial, es decir por ejemplo de un valor $Rz = 1\mu\text{m}$ en estado primitivo aumenta a $Rz = 3\mu\text{m}$ posteriormente a la nitrocarburoción y a $Rz = 3,5 - 4\mu\text{m}$ posteriormente a la nitrocarburoción y oxidación.

Esta rugosidad debe reducirse nuevamente mediante el pulido de las piezas al valor requerido Rz menor a $1,5 \mu\text{m}$, generalmente menor a $Rz = 1 \mu\text{m}$. En la técnica industrial se procede de la siguiente manera:

10 Posteriormente a la nitrocarburoción en sales fundidas compuestas por cianato, cianuro y carbonato se somete la pieza a un fundido oxidante de alcalinos hidróxidos, carbonatos, nitratos y nitritos y en esa etapa son oxidados en su superficie. Simultáneamente se oxidan los restos adheridos del fundido nitrocarburoado, es decir cianatos y pequeñas cantidades de cianuro, que se encuentran adheridos a las piezas nitrocarburoadas en la sal fundida, se oxidan a carbonatos. Luego las piezas se enfrían en agua. Entonces ya presentan el color negro requerido, resistencia al desgaste y resistencia a la corrosión. Sin embargo, como descrito anteriormente, la rugosidad es muy alta y presenta una rugosidad doble, triple y hasta cuádruple de la rugosidad de origen. Es por eso que se toman las piezas de los soportes y se pulen. En esto se logra generar mediante discos de pulir, bandas pulidoras, granallado con perlas de vidrio o acabado a vibración en pulidoras por vibración la rugosidad que responde a las exigencias de estimativamente $Rz = 1\mu\text{m}$ o menos en la superficie oxidada.

20 Mediante este pulido únicamente se remueve una parte de la capa pasiva resistente a la corrosión, por lo que la resistencia a la corrosión de la capa remanente posteriormente a una sola oxidación y del pulido ya no se ajustan a los requerimientos. Por esa razón se vuelve la pieza nitrada, oxidada y pulida nuevamente al soporte y se la lleva a las sales fundidas oxidantes por un lapso de al menos 15 a 60 minutos, generalmente 30 minutos. Con esto la superficie corroída por el pulido se vuelve a oxidar y en cierto modo es reparada. La segunda oxidación se realiza en la misma masa fundidora oxidante que la primera oxidación. En esta segunda oxidación no se produce un aumento significativo de la rugosidad, dado que los poros fueron previamente oxidados y las puntas de la capa de combinación ya fueron eliminadas. Posteriormente a la segunda oxidación las piezas se vuelven a enfriar en agua, se secan eventualmente con discos de fieltro o paños sin medios abrasivos, o se limpian de manchas de agua o impurezas adherentes a la superficie y se aceitan. Están listas para su montaje. Este procedimiento es denominado en la técnica como proceso QPQ. La sigla se refiere a Quench-Polish-Quench –del inglés temple - pulido - temple -. El proceso "Q" hace referencia a cada caso a la oxidación en una masa fundidora oxidante.

25 Este procedimiento conduce a pernos de juntas esféricas o a vástagos de pistón de amortiguadores de gas a una resistencia excelente y a superficies suficientemente lisas y resistentes al desgaste con valores de rugosidad de $Rz < 1,5 \mu\text{m}$, generalmente hasta menor a $0,7 \mu\text{m}$.

35 Sin embargo, este procedimiento usual en la técnica a gran escala tiene una desventaja económica destacada. Las piezas deben ser sacadas del soporte posteriormente a la oxidación de la superficie y deben ser introducidas en las máquinas pulidoras. Posteriormente al pulido las piezas deben ser limpiadas nuevamente y puestas otra vez – generalmente de forma manual – en los soportes para pasar por un segundo proceso de oxidación en el flujo de los procesos QPQ.

40 La patente EP 0 733 720 A1 se refiere a un procedimiento para la producción de un vástago de pistón con superficie acabada para un amortiguador de vibración hidráulico. El vástago de pistón sin tratamiento primero es templado y luego pulido. Luego el vástago de pistón es sometido a un proceso de nitruración, que produce una capa exterior de conexión templada y una capa de difusión subyacente. Finalmente la superficie nitrurada es sometida primero a otro acabado y luego a la oxidación. Seguidamente a la oxidación el vástago de pistón es sometido a un galeteado.

45 La patente US 2002/0038679 A1 se refiere a un procedimiento para el acabado de superficies de piezas mecánicas. En un primer paso se realiza una nitruración de las piezas en sales fundidas. Luego se realiza una oxidación de las piezas en una solución acuosa a una temperatura menor a 200° .

La invención tiene por objeto presentar un procedimiento racional para la producción de piezas nitruradas o nitrocarburoadas con una superficie resistente a la corrosión de escasa rugosidad.

50 La solución propuesta se presenta en las características de la reivindicación 1. En las reivindicaciones dependientes se describen los modos de realización ventajosos y desarrollos convenientes de la invención.

El procedimiento objeto de la invención sirve para la creación de superficies resistentes a la corrosión de piezas de acero nitruradas o nitrocarburoadas, en las que las superficies presentan una magnitud de perfil de rugosidad de $Rz \geq 1,5\mu\text{m}$, y presenta los siguientes pasos de procedimiento: oxidación de las superficies de las piezas nitruradas o

nitrocarbурadas como primer paso de oxidación, realización de al menos una segunda oxidación de las superficies de las piezas en un paso de oxidación inmediato siguiente diferente al primer paso de oxidación, como paso concluyente el pulido de la superficie de la pieza en un paso de procedimiento inmediato siguiente a la última oxidación.

5 Con el procedimiento objeto de la invención se obtiene una producción racional de superficies resistentes a la corrosión con escasas alturas de rugosidad en piezas de acero nitruradas o nitrocarbурadas. Esto se debe a que el pulido de la pieza forma exclusivamente el último paso del procedimiento. Con esto es necesaria una sola carga de las piezas en los soportes, a la vez que las piezas no solo son nitruradas y nitrocarbурadas en esos soportes. Mejor dicho también se realizan todos los pasos de oxidación para la obtención de superficies resistentes a la corrosión, de
10 manera que posteriormente a la descarga de las piezas únicamente es necesario el pulido como paso final del procedimiento.

A diferencia del procedimiento QPQ conocido del estado de la técnica, mediante el que también se obtienen superficies resistentes a la corrosión de escasa rugosidad, los tratamientos de oxidación ya no necesitan ser interrumpidos por los pasos de pulido, de manera que se suprimen las hasta el momento necesarias cargas y descargas reiteradas de las piezas.
15

El procedimiento objeto de la invención permite una reducción del tiempo de proceso de aproximadamente 25% y a un ahorro de costes de procesos de 20 a 35 % comparado con los pasos del procedimiento QPQ, que permite iguales resultados en cuanto a la rugosidad y a la resistencia a la corrosión.

Condición para el procedimiento objeto de la invención es la utilización de medios oxidantes apropiados, que produzcan una capa de óxido lo suficientemente fuerte, densa y adherente, es decir una capa química pasiva en las piezas, de manera que el pulido posteriormente a la oxidación de la superficie nitrurada o nitrocarbурada ya no permite una disminución de la resistencia a la corrosión, de manera que ya no resulta necesaria la oxidación posteriormente al pulido.
20

La invención forma un proceso QQP o un proceso universal QⁿP, en el que inmediatamente posteriormente a la nitruración o la nitrocarbурación le sigue un proceso de oxidación doble o un proceso de oxidación universal n-veces (Q = Quench), en tanto que al último paso de oxidación le sigue inmediatamente el pulido final (P = Polish).
25

En el caso de la nitrocarbурación de las superficies de las piezas en baños de sal (sales fundidas) resulta ventajoso si a la primer oxidación, que está acoplada a una reacción de purificación, le sigue una segunda oxidación, en otro baño de sal independiente o en un medio de alta oxidación, acuoso y alcalino. En esto puede variar la composición química del segundo baño de oxidación de la del primer baño de oxidación. En el caso de procedimientos de nitrocarbурación basados en el uso de gas o plasma los medios oxidantes casi siempre son el vapor de agua o mezclas compuestas por vapor de agua, oxígeno, aire o dióxido de carbono. Los parámetros del proceso de los medios oxidantes, especialmente el tiempo de permanencia y la temperatura, pueden ser diferentes. La causa para la generación de una superficie que se puede pulir se ve en que a raíz de repetidas oxidaciones consecutivas (Q₁ - Q_n) la superficie pasiva formada de Fe₃O₄ se adhiere cada vez más a la superficie de la pieza, y que los poros que contienen el mismo Fe₃O₄ se cierran a causa de las repetidas oxidaciones consecutivas.
30
35

El procedimiento objeto de la invención en general es apropiado para la generación en piezas de acero de superficies resistentes a la corrosión con escasa rugosidad. Estas piezas pueden ser cilindros, punzones o tubos en sistemas hidráulicos. Además las piezas pueden ser pernos cónicos, juntas esféricas o vástagos de pistón en amortiguadores de gas o sistemas neumáticos.
40

A continuación se explica la invención en base a las figuras y con ejemplos. Muestran:

La figura 1: un esquema de secuencias de un proceso QPQ conocido según el estado de la técnica

La figura 2: un esquema de secuencias de un proceso QQP objeto de la invención.

La figura 3: un esquema de secuencias de un proceso QnP objeto de la invención.

45 La figura 4: un esquema de secuencias de un proceso QP objeto de la invención.

La figura 1 muestra el esquema de secuencias de un proceso QPQ conocido del estado de la técnica para la producción de superficies de piezas resistentes a la corrosión con escasas alturas de rugosidad para piezas de acero nitrocarbурadas.

En la figura 1 así como en las figuras 2 a 4 se emplean las siguientes abreviaciones para cada paso de procedimiento de los procesos representados.
50

CH Carga de las piezas en los soportes

NC Nitrocarburado o nitrurado de las piezas

Q, Q₁ a Q_n Oxidación de las piezas

D-CH Carga / Descarga de las piezas de los soportes

5 P Pulido de las piezas

En los dibujos, las figuras 1 a 4 muestran cualitativamente las temperaturas para los diferentes pasos del procedimiento.

10 En el procedimiento representado en la figura 1 las piezas primero se cargan en los soportes, es decir se realiza la carga (CH) de las piezas. A continuación las piezas son nitrocarbурadas (NC) y en el siguiente paso del procedimiento son oxidadas (Q). Luego se efectúa la descarga (D-CH) de las piezas, es decir se sacan de los soportes para poder ser pulidas (P) en el próximo paso del procedimiento, con lo cual se reducen las superficies a una altura de rugosidad < 1,5 µm. Sin embargo esto está relacionado con una disminución de la resistencia a la corrosión de la superficie de las piezas, de manera que para su remecanización se deben volver a cargar las piezas en el soporte, para volver a someterlas a un proceso de oxidación (Q).

15 La figura 2 muestra un primer ejemplo de realización del procedimiento objeto de la invención. Este procedimiento representa el proceso QQP. En un primer paso del procedimiento se efectúa la carga (CH) de las piezas en los soportes. Luego se realiza la nitrocarbурación (NC) de las piezas. Inmediatamente posterior a esto siguen dos procesos de oxidación (Q), es decir las piezas son oxidadas en dos pasos de oxidación consecutivos. Luego se realiza la descarga (D-CH) de las piezas y a continuación el pulido (P) de las piezas. Mediante el pulido se logran
20 alturas de rugosidad de Rz < 1,5 µm para las superficies de las piezas. Debido a los dos pasos de oxidación realizados con anterioridad, se obtienen capas de oxidación fuertes, densas y adherentes en las superficies de las piezas, de manera que el pulido no perjudica significativamente la resistencia a la corrosión de las superficies de las piezas. Debido a esto no es necesario un paso de oxidación adicional posteriormente al proceso de pulido, es decir
25 el proceso de pulido es el último paso del procedimiento. Con esto se pueden evitar los pasos intermedios de carga y descarga necesarios en el proceso QPQ posteriormente al proceso de pulido (representado como sombreado en la figura 1) con lo que se logra una considerable reducción de tiempo y de costes.

El segundo ejemplo de realización objeto de la invención representado en la figura 3 representa el proceso QnP. Este proceso solo se diferencia del modo de realización correspondiente a la figura 2 porque en lugar de dos pasos de oxidación le siguen n pasos de oxidación Q₁ ... Q_n inmediatamente posterior al nitrocarbурado de las piezas.
30 También en este proceso QⁿP se evitan los pasos intermedios de descarga antes del pulido y de carga posteriormente al pulido (representado como sombreado en la figura 1) que son necesarios en el proceso QPQ.

En el procedimiento según las figuras 2 y 3 se pueden utilizar sales fundidas para la realización de todos los pasos de oxidación (es decir de los dos procesos Q de la figura 2 y los procesos Q₁ ... Q_n de la figura 3).

35 Las sales fundidas para los diferentes pasos de oxidación pueden presentar diferente composición. Las condiciones de los procesos para los pasos de oxidación pueden ser idénticas o diferentes.

Opcionalmente se pueden utilizar sales fundidas de composición idéntica para los diferentes pasos de oxidación, mientras que entonces los pasos de oxidación se diferencian respecto a las condiciones del proceso, en especial del tiempo de permanencia y de la temperatura.

40 Las sales fundidas para la realización de los pasos de oxidación en el procedimiento mencionado están compuestas por los siguientes elementos:

10 - 50 % en peso de NaNO₃

0 - 40 % en peso de KNO₃

0 - 20 % en peso de NaNO₂

20 - 70 % en peso de NaOH

45 0 - 60 % en peso de KOH

3 - 30 % en peso de Na_2CO_3

3 - 30 % en peso de K_2CO_3

0 - 10 % en peso de Li_2CO_3

5 Para la realización de los pasos de oxidación el tiempo de permanencia se encuentra en el rango entre 5 a 120 minutos, en particular resulta ventajoso en el rango entre 30 y 40 minutos. La temperatura se encuentra en el rango entre 300°C y 500°C , en particular resulta ventajoso en el rango entre 380°C y 430°C .

En una realización opcional del procedimiento de acuerdo a las figuras 2 y 3 se pueden utilizar sales fundidas para el primer paso de oxidación y para el o los siguiente/s paso/s de oxidación un medio altamente oxidante, alcalino acuoso, como por ejemplo un baño de pavonado o un medio similar.

10 Este medio acuoso se compone preferentemente de los siguientes elementos:

35 - 60 % en peso de agua

3 - 15 % en peso de NaNO_3

1 - 10 % en peso de NaNO_2

0 - 5 % en peso de NaCl

15 0 - 5 % en peso de tiosulfato de sodio

30 - 50 % en peso de NaOH

30 - 50 % en peso de KOH

0 - 5 % en peso de LiCl

0 - 5 % en peso de Li_2NO_3

20 0 - 5 % en peso de $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$

Particularmente ventajosa es la composición del medio acuoso de los siguientes elementos:

40 - 50 % en peso de agua

5 - 10 % en peso de NaNO_3

1 - 5 % en peso de NaNO_2

25 0,5 - 2 % en peso de NaCl

0,5 - 2 % en peso de tiosulfato de sodio

40 - 45 % en peso de NaOH

30 El medio acuoso se mantiene en un estado de ebullición a una temperatura entre 120°C y 160°C , particularmente ventajoso entre 135° y 140°C . El tiempo de permanencia de las piezas se encuentra en el rango entre 5 y 120 minutos y preferentemente durante 30 minutos.

La figura 4 muestra una variante del procedimiento objeto de la invención a modo del proceso QP. El procedimiento de acuerdo a la figura 4 se diferencia del procedimiento de acuerdo a la figura 2 únicamente porque en lugar de dos oxidaciones se debe realizar únicamente una oxidación (Q) de las piezas. Si bien antes del pulido (P) se debe realizar un paso de oxidación, las piezas no deben oxidarse nuevamente posteriormente al pulido.

35

5 Esto se debe a que el paso de oxidación en el procedimiento según la figura 1 se realiza mediante sales fundidas especiales que contienen iones de litio. Estas sales fundidas contienen iones de litio (Li^+) en una concentración de al menos 0,25 bis 9,0 %. Preferentemente la concentración de iones de litio es de 1 a 2 % en peso. Los iones de litio se presentan preferentemente como sales de carbonato de litio (Li_2CO_3), de nitrato de litio (LiNO_3) o de cloruro de litio (LiCl). Con la presencia de iones de litio en el medio oxidante en las superficies de las piezas no solo se forma óxido férrico Fe_3O_4 , sino también una mezcla entre Fe_3O_4 con óxidos y óxidos dobles de litio como por ejemplo $\text{Li}_2\text{Fe}_3\text{O}_5$, $\text{Li}_2\text{Fe}_2\text{O}_4$ und Li_2FeO_2 . Esta superficie compuesta por óxidos mixtos constituye una superficie particularmente densa, adhesiva y que se puede pulir, que permite obtener mediante el pulido la altura máxima de rugosidad Rz sin que se pierda la resistencia a la corrosión de esa superficie.

10 Las sales fundidas que contienen iones de litio se componen preferentemente de los siguientes elementos:

20 - 50 % en peso de NaNO_3

0 - 40 % en peso de KNO_3

0 - 5 % en peso de NaNO_2

20 - 60 % en peso de NaOH

15 0 - 20 % en peso de KOH

3 - 25 % en peso de Na_2CO_3

3 - 15 % en peso de K_2CO_3

1 - 30 % en peso de Li_2CO_3

1 -10 % en peso de Li_2NO_3

20 1 -10 % en peso de LiCl

Particularmente ventajosa es la composición de las sales fundidas con los siguientes elementos:

30 - 40 % en peso NaNO_3

2 % en peso NaNO_2

40-50 % en peso NaOH

25 3 - 8 % en peso Na_2CO_3

3 - 8 % en peso K_2CO_3

1,5 -10 % en peso Li_2CO_3

0 - 2 % en peso Li_2NO_3

30 En principio también se pueden implementar las sales fundidas utilizadas en el procedimiento de acuerdo a la figura 4 para la realización del primer paso de oxidación en los procedimientos de acuerdo a las figuras 2 y 3.

Los ejemplos a continuación sirven para la explicación adicional del procedimiento objeto de la invención.

Ejemplo 1

35 104 piezas de vástagos de pistón, largo 18 cm, diámetro 12 μm , del material C 45 para la utilización en válvulas neumáticas se nitrocarburaron durante 90 minutos en un baño de sal de nitrocarburación TF1® en un recipiente de titanio bajo los estándares del proceso denominado proceso Tenifer® (contenido de cianato 37,5 % en peso, contenido de cianuro 4,2 % en peso, contenido de hierro menor a 200 ppm, temperatura 580°C+/-5°C, relación Na+/K+ en la fundición aproximadamente 20/80), de manera que se formó una capa de combinación con un espesor de 18 - 21 μm . La rugosidad media, medida en dos vástagos según DIN EN ISO 4287 en sentido longitudinal en tres zonas diferentes y promediado aritméticamente, presentó antes del tratamiento de las piezas originales 0,52 μm Rz.

Posteriormente a la nitrocarburation en baño de sal se extrajeron dos vástagos y se enfriaron en agua. En estas piezas la rugosidad, medida de la misma manera, se incrementó a un valor medio de $R_z = 1,82 \mu\text{m}$.

Los 102 vástagos restantes fueron tratados posteriormente a la nitrocarburation en un baño oxidante de sales con la siguiente composición:

- 5 NaNO_3 10, NaNO_2 3, NaOH 10, KOH 45, Na_2CO_3 32 % en peso. La temperatura ascendió a 410°C , el tiempo de permanencia fue de 20 minutos. Posteriormente a la oxidación las piezas fueron enfriadas en agua y secadas. Presentaban una superficie negra mate. Se extrajeron dos vástagos y se midieron. La rugosidad, medida en tres partes, presentaba un valor medio de $R_z = 2,02 \mu\text{m}$.

Los 100 vástagos restantes fueron tratados a continuación de la siguiente manera:

- 10 25 vástagos se pulieron hasta alcanzar una rugosidad de $R_z = 0,57\mu\text{m}$ en una pulidora de superacabado de la marca "Loeser" utilizando una cinta pulidora fina de corindón de granulado 1000 y se introdujeron en el testeador de niebla salina de acuerdo a DIN EN ISO 9227. Como criterio de fallo se utilizó la aparición de un primer punto con óxido en la superficie funcional de la pieza. El tiempo de permanencia media de estos vástagos, determinada en 23 vástagos con un promedio aritmético, ascendió a 72 horas, en tanto que ningún vástago superó el tiempo de permanencia de 196 horas y se abortó la prueba a las 196 horas.

- 15 25 vástagos fueron pulidos en la misma pulidora hasta alcanzar la rugosidad de $R_z = 0,57\mu\text{m}$, luego se volvieron a cargar y se introdujeron en el baño de sal mencionado y fueron oxidados nuevamente durante 30 minutos a 420°C y enfriados nuevamente en agua y secados. Este procedimiento se corresponde con el proceso QPQ de acuerdo a la figura 1. Los vástagos así tratados presentaban una rugosidad media de $0,67\mu\text{m}$ R_z y fueron pasados al testeador de niebla salina. El promedio de tiempo de permanencia de esos vástagos, medido en 23 vástagos y promediado aritméticamente ascendió a 496 horas, en tanto que un solo vástago presentó un tiempo de permanencia de 720 horas (30 días) y el experimento se abortó a las 720 horas. El tiempo de permanencia de este vástago se puso en 720 horas. El criterio de fallo utilizado fue la aparición de un primer punto con óxido en la superficie funcional.

- 20 50 vástagos fueron dejados posteriormente a la primer oxidación en los soportes e introducidos posteriormente en una segunda serie de sales fundidas oxidantes, con la siguiente composición:

- 25 NaNO_3 30, NaNO_2 2, NaOH 39, Na_2CO_3 20, Li_2CO_3 9 % en peso de y oxidados a una temperatura de 425°C durante 35 minutos, luego enfriados en agua y secados. Los vástagos así tratados presentaron una rugosidad promedio de $R_z = 2,14\mu\text{m}$. Los vástagos así tratados fueron pulidos a una rugosidad promedio de $R_z = 0,62\mu\text{m}$ en una pulidora de superacabado de marca "Loeser" utilizando una cinta de pulido fina. Este procedimiento se corresponde con el proceso QQP objeto de la invención de acuerdo a la figura 2.

- 30 Los vástagos se introdujeron posteriormente en el testeador de neblina salada según DIN EN ISO 9227. Como criterio de fallos se utilizó la aparición del primer punto con óxido en la superficie funcional. El tiempo de permanencia promedio de estos vástagos, calculado en 48 vástagos según el promedio aritmético, fue de 498 horas, en tanto que la prueba se abortó posteriormente a 720 horas y aún dos vástagos permanecían en el testeador sin puntos con óxido. El tiempo de permanencia de estos vástagos se determinó en la promediación en 720 horas.

El ejemplo muestra que una secuencia de procedimientos, en el que la superficie nitrocarburada es oxidada dos veces en serie y es pulida recién al final, presenta al test de neblina salada la misma o incluso hasta una mejor resistencia a la corrosión que un doble tratamiento por oxidación interrumpido para el pulido.

Ejemplo 2:

- 40 27 vástagos de pistón del material C35 y con las medidas de 27 largo y $8\mu\text{m}$ de diámetro para la utilización como vástagos de pistón en amortiguadores de gas se nitrocarburoaron durante 60 minutos en un baño de sal de nitrocarburation TF1® en un recipiente de titanio bajo las siguientes condiciones de proceso según el denominado procedimiento Tenifer® (contenido de cianato 37,5 % en peso, contenido de cianuro 4,2 % en peso, contenido de hierro menor a 200 ppm) a una temperatura de $600^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$, de manera que se formó una capa de combinación de 18 - $22\mu\text{m}$. La rugosidad promedio, medida en dos vástagos de acuerdo a DIN EN ISO 4287 en sentido longitudinal en tres zonas diferentes y promediado aritméticamente, presentó antes del tratamiento de las piezas originales $0,62\mu\text{m}$ R_z . Los vástagos de pistón fueron retirados del baño de sal nitrocarburation y oxidados durante 45 minutos a una temperatura de 430°C en un baño de sal oxidante con litio, en tanto que la fundición estaba compuesta por los siguientes elementos:

- 50 NaNO_3 30, NaNO_2 2, NaOH 45, KOH 5, Na_2CO_3 5, K_2CO_3 5, Li_2CO_3 5, LiNO_3 3 % en peso. Los vástagos tratados de esta manera presentaron posteriormente al enfriamiento en agua y de la limpieza una rugosidad promedio de $R_z = 2,68\mu\text{m}$ auf. En primer lugar fueron granallados con perlas de vidrio con un granulado medio de $75\mu\text{m}$ a una presión

de 1,5 bar y luego con un pulido fino reducidas a una rugosidad promedio de $R_z = 0,66 \mu\text{m}$ en una pulidora de marca "Loeser" con una cinta pulidora con una granulaci3n de 1000. Esta variante de realizaci3n corresponde al procedimiento de acuerdo a la figura 4. Posteriormente los v3stagos fueron introducidos en un testeador de neblina salada de acuerdo a DIN EN ISO 9227. Como criterio de fallo se utiliz3 la aparici3n de un primer punto con 3xido en la superficie. El tiempo de permanencia media de estos v3stagos, determinada en 25 v3stagos con un promedio aritm3tico, ascendió a 420 horas, en tanto que se abort3 la prueba a las 720 horas y un v3stago permaneci3 sin puntos con 3xido. El tiempo de permanencia de este v3stago se fijo en la formaci3n de un valor medio con 720 horas.

El ejemplo muestra que con la utilizaci3n de sales fundidas con litio apropiadas para la oxidaci3n de la superficie de las piezas puede ser suficiente una oxidaci3n simple para obtener la superficie deseada resistente a la corrosi3n y que puede ser pulida.

Ejemplo 3

27 v3stagos de pist3n del material C35 con un largo de 27 cm y $8\mu\text{m}$ de di3metro para la utilizaci3n como v3stago de pist3n en amortiguadores de gas se nitrocarburaron como en el ejemplo (2) durante 60 minutos en un ba3o de sal nitrocarburante TF1® en un recipiente de titanio bajo las siguientes condiciones de proceso seg3n el denominado procedimiento Tenifer® (contenido de cianato 37,5 % en peso, contenido de cianuro 4,2 % en peso, contenido de hierro menor a 200 ppm) a una temperatura de $600^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$, de manera que se form3 una capa conectada con un grosor de 18 - $22\mu\text{m}$. La rugosidad promedio, medida en dos v3stagos de acuerdo a DIN EN ISO 4287 en sentido longitudinal en tres zonas diferentes y promediada aritm3ticamente, present3, como en el ejemplo (2) antes del tratamiento de las piezas originales $0,62\mu\text{m} R_z$. Los v3stagos de pist3n se extrajeron del ba3o de sal de nitrocarburaci3n y se oxidaron en un ba3o de sal oxidante y con litio durante 45 minutos a una temperatura de 430°C con la siguiente composici3n:

NaNO_3 30, NaNO_2 1 NaOH 40, KOH 5, Na_2CO_3 10, K_2CO_3 5, Li_2CO_3 8 % en peso, luego enfriado en agua. Los v3stagos a3n h3medos continuaron la oxidaci3n en un medio oxidante en ebullici3n a 142°C durante 25 minutos, en tanto que el medio acuoso estaba compuesto por los siguientes compuestos: agua 39, NaNO_3 10, NaNO_2 3, NaCl 1, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 1, NaOH 45, Li-NO_3 1 % en peso, luego fue extraido, lavado y secado. Los v3stagos luego mediante un pulido fino se redujeron a una rugosidad promedio de $R_z = 0,72 \mu\text{m}$ en una pulidora de marca "Loeser" con una cinta pulidora con una granulaci3n de 1000. Esta variante de realizaci3n corresponde al procedimiento de acuerdo a la figura 2. Los v3stagos fueron introducidos en un testeador de neblina salada de acuerdo a DIN EN ISO 9227. Como criterio de fallo se utiliz3 la aparici3n de un primer punto con 3xido en la superficie. El tiempo de permanencia media de estos v3stagos, determinada en 25 v3stagos con un promedio aritm3tico, ascendió a 414 horas, en tanto que se abort3 la prueba a las 500 horas y un v3stago permaneci3 sin puntos con 3xido. El tiempo de permanencia de este v3stago se fijo en la formaci3n de un valor medio con 500 horas.

TF1® y Tenifer® son marcas registradas de la empresa Duferrit GmbH, Mannheim.

35

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la producción de superficies resistentes a la corrosión en piezas de acero nitruradas o nitrocarbурadas, a la vez que las superficies presentan una magnitud de perfil de rugosidad Rz con $Rz \leq 1,5\mu\text{m}$, que abarca los siguientes pasos de procedimiento: oxidación de la superficie de piezas nitruradas o nitrocarbурadas como primer paso de procedimiento, realización de al menos una segunda oxidación de las superficies de la pieza con un paso de oxidación consecutivo subsiguiente, pulido de la superficie de la pieza con un paso final consecutivo subsiguiente al de la última oxidación, a la vez que para la realización de todos los pasos de oxidación se utilizan sales fundidas, y que las sales fundidas utilizadas para la realización de un paso de oxidación se componen de los siguientes elementos:
- 10 10 - 50 % en peso de NaNO_3
- 0 - 40 % en peso de KNO_3
- 0 - 20 % en peso de NaNO_2
- 20 - 70 % en peso de NaOH
- 0 - 60 % en peso de KOH
- 15 3 - 30 % en peso de Na_2CO_3
- 3 - 30 % en peso de K_2CO_3
- 0 - 10 % en peso de Li_2CO_3 ,
- a la vez que para la realización de un paso de oxidación mediante sales fundidas se emplea un tiempo de permanencia entre 5 a 120 minutos, preferentemente entre 30 y 40 minutos, y una temperatura entre 300°C y 500 °C, preferentemente entre 380 y 430 °C.
- 20 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la composición de las sales fundidas utilizadas en los pasos de oxidación es diferente y que a la vez las condiciones del proceso para los pasos de la oxidación son idénticas o diferentes, o que la composición de las sales fundidas utilizadas en los pasos de oxidación son idénticas, sin embargo las condiciones de los procesos para los pasos de la oxidación son diferentes.
- 25 3. Procedimiento para la producción de superficies resistentes a la corrosión en piezas de acero nitruradas o nitrocarbурadas, a la vez que las superficies presentan una magnitud de perfil de rugosidad Rz con $Rz \leq 1,5\mu\text{m}$, que abarca los siguientes pasos de procedimiento: oxidación de las superficies de las piezas nitruradas o nitrocarbурadas como primer paso de procedimiento, realización de al menos un segundo paso de oxidación de las superficies de la pieza con un paso de oxidación consecutivo subsiguiente diferente del primero, pulido de la superficie de la pieza con un paso final consecutivo subsiguiente al de la última oxidación, a la vez que para la realización del primer paso de oxidación se utilizan sales fundidas y que para la realización del/ de los paso/s de oxidación posterior/es se utiliza respectivamente un medio oxidante, alcalino acuoso, especialmente en forma de un baño de pavonado, en tanto que el medio oxidante, alcalino acuoso se compone de los siguientes elementos:
- 30 35 - 60 % en peso de agua
- 35 3 - 15 % en peso de NaNO_3
- 1 - 10 % en peso de NaNO_2
- 0 - 5 % en peso de NaCl
- 0 - 5 % en peso de tiosulfato de sodio
- 30 - 50 % en peso de NaOH
- 40 30 - 50 % en peso de KOH
- 0 - 5 5 % en peso de LiCl

ES 2 612 540 T3

0 - 5 % en peso de Li_2NO_3

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

- 5 y a la vez que el medio oxidante, alcalino acuoso en estado de ebullición se mantiene a una temperatura entre 120°C y 160°C , preferentemente entre 135°C y 140°C y que el tiempo de tratamiento de las piezas en el medio en ebullición es entre 5 y 120 minutos, preferentemente de 30 minutos, y que para la realización del primer paso de oxidación se utilizan sales fundidas que contienen iones de litio, y que para la realización de uno o varios pasos de oxidación adicionales se utilizan otras sales fundidas o un medio oxidante, alcalino acuoso, a la vez que las sales fundidas que contienen iones de litio se componen de los siguientes elementos:

20 - 50 % en peso de NaNO_3

- 10 0 - 40 % en peso de KNO_3

0 - 5 % en peso de NaNO_2

20 - 60 % en peso de NaOH

0 - 20 % en peso de KOH

3 - 25 % en peso de Na_2CO_3

- 15 3 - 15 % en peso de K_2CO_3

1 - 30 % en peso de Li_2CO_3

1 - 10 % en peso de Li_2NO_3

1 - 10 % en peso de LiCl

o que las sales fundidas que contienen iones de litio se componen de los siguientes elementos:

- 20 30 - 40 % en peso de NaNO_3

2 % en peso de NaNO_2

2 % en peso de NaNO_2

40 - 50 % en peso de NaOH

3 - 8 % en peso de Na_2CO_3

- 25 3 - 8 % en peso de K_2CO_3

1,5 - 10 % en peso de Li_2CO_3

0 - 2 % en peso de Li_2NO_3 .

4. Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque el medio oxidante, alcalino acuoso se compone de los siguientes elementos:

- 30 40 - 50 % en peso de agua

5 - 10 % en peso de NaNO_3

1 - 5 % en peso de NaNO_2

0,5 - 2 % en peso de NaCl

0,5 - 2 % en peso de tiosulfato de sodio

40 - 45 % en peso de NaOH

5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque en más de dos oxidaciones todos los pasos de oxidación se realizan de forma consecutiva subsiguiente.



