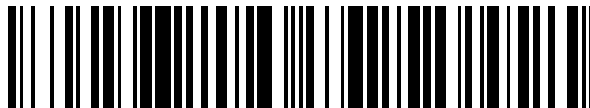


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 662 364**

51 Int. Cl.:

**C23C 8/26** (2006.01)

**C23C 8/34** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.04.2012 PCT/DK2012/050139**

87 Fecha y número de publicación internacional: **01.11.2012 WO12146254**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.04.2012 E 12721749 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.12.2017 EP 2702183**

54 Título: **Procedimiento de endurecimiento en solución de una pieza de trabajo deformada en frío de una aleación pasiva**

30 Prioridad:

**28.04.2011 DK 201170208**

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

**06.04.2018**

73 Titular/es:

**EXPANITE TECHNOLOGY A/S (100.0%)  
Industrivænget 34  
3400 Hillerod, DK**

72 Inventor/es:

**CHRISTIANSEN, THOMAS LUNDIN;  
HUMMELSHOJ, THOMAS STRABO y  
SOMERS, MARCEL A.J.**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

ES 2 662 364 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 de endurecimiento en solución de una pieza de trabajo deformada en frío de una aleación pasiva

Procedimiento para endurecer en solución una pieza de trabajo deformada en frío de una aleación pasiva.

**Campo técnico**

- 5 La invención se refiere a un procedimiento para la formación de austenita expandida y/o martensita expandida mediante endurecimiento en solución de una pieza de trabajo deformada en frío de una aleación pasiva. El procedimiento proporciona una aleación endurecida en la que básicamente no se forma ningún carburo y/o ningún nitruro. El procedimiento también proporciona una superficie resistente a la corrosión mientras se mantiene la resistencia del núcleo del material obtenido a partir de la deformación en frío. La invención se refiere además a un
- 10 miembro endurecido en solución mediante el procedimiento. Tales miembros son particularmente pertinentes en los campos de la tecnología médica, alimentaria, de automoción, química, petroquímica, farmacéutica, marina, de envasado, de relojes, de cubertería/vajilla, médica, de energía, de pulpa y papel, de minería, o de aguas residuales.

**Antecedentes**

- 15 El acero inoxidable y otras aleaciones pasivas son por lo general materiales con una buena resistencia a la corrosión, pero con unas características tribológicas relativamente pobres, por ejemplo, características de desgaste adhesivo. Para solucionar este problema, el acero inoxidable y las aleaciones comparables se pueden endurecer superficialmente a baja temperatura (por debajo de 450-550 °C) por disolución de nitrógeno y/o carbono, mediante lo que se obtiene una zona de la denominada austenita expandida o alternativamente martensita expandida. Esta zona es una solución supersaturada de carbono y/o nitrógeno en austenita o martensita y es metaestable con respecto a
- 20 la formación de carburo/nitruro. Tales procedimientos a baja temperatura se pueden basar en gas, plasma o sal fundida; los procedimientos en gas requieren el uso de técnicas de activación especiales, mientras que para plasma y baño de sal la activación se consigue inmediatamente y no es necesario ningún tratamiento especial. De ese modo, se obtiene una zona superficial en el material, zona superficial que contiene grandes cantidades de nitrógeno y/o carbono; esto se debe a la temperatura de procedimiento relativamente baja. De ese modo, el material se vuelve endurecido superficialmente y conserva su resistencia a la corrosión. Sin embargo, la mayoría de las aleaciones pasivas, tales como acero inoxidable, no se pueden endurecer en solución inmediatamente con nitrógeno y/o
- 25 carbono, dado que estas aleaciones pasivas tienen una capa de óxido impermeable, también denominada capa pasiva, que es la razón para las buenas características de corrosión, pero que previene la solución de, por ejemplo, nitrógeno y carbono. Por lo tanto, se requieren técnicas especiales para la retirada de esta capa pasiva. Los expertos en la materia conocen estas técnicas.

- La mayoría de los componentes tecnológicos empleados se usan en una condición mecanizada, lo que significa que el material está inhomogéneamente deformado en frío (plásticamente deformado). En numerosas aplicaciones tal deformación en frío es deseable desde una consideración de resistencia del componente; el componente no
- 35 funcionaría si no tuviera el aumento de resistencia del endurecimiento de trabajo inducido por la deformación en frío. Esto crea un gran problema si tales componentes mecanizados en frío se endurecen superficialmente en un procedimiento de baja temperatura, de un modo tal que la superficie cambia a austenita o martensita expandida bajo captación de nitrógeno y/o carbono. La presencia de deformación plástica (defectos en la microestructura) en el material implica que los nitruros y los carburos se desarrollan fácilmente por reacción de nitrógeno y carbono con, por ejemplo, cromo (Cr), que es un elemento de la aleación en el acero inoxidable. Por lo tanto, una cantidad de Cr se retira de la solución sólida y está unida como nitruro de cromo/carburo de cromo. Esto implica que las características de corrosión se deterioran debido a que está disponible menos cromo para el mantenimiento de la
- 40 capa pasiva. En áreas locales tal disminución de Cr puede ser pronunciada y dar como resultado la pérdida de protección de corrosión en la superficie del área. La precipitación de nitruros/carburos se denomina sensibilización. En particular, en disolución de nitrógeno este fenómeno es muy pronunciado, debido a que los nitruros de cromo son más estables que los carburos de cromo y se pueden formar a menor temperatura. Esto significa que la temperatura en el procedimiento de baja temperatura se debe disminuir (adicionalmente) para evitar la sensibilización, lo que es indeseable dado que el procedimiento transcurre de ese modo más lento. Para grados extremos de deformación en
- 45 acero inoxidable quizá incluso no exista ningún límite inferior para la sensibilización.

- En el endurecimiento a baja temperatura de acero inoxidable deformado en frío la sensibilización de las piezas de trabajo se producirá junto con la disolución a baja temperatura de nitrógeno y/o carbono, que tiene lugar a
- 50 temperaturas inferiores a 550 °C. Para solucionar el problema de la sensibilización en materiales deformados en frío tras endurecimiento superficial a baja temperatura se ha realizado - cuando es posible - un recocido completo de los componentes mediante la denominada austenitización al vacío o en atmósfera de hidrógeno. El recocido completo es un procedimiento que se realiza a temperaturas superiores a 1020 °C, por lo general en el intervalo de 1020-
- 55 1120 °C. De ese modo, la deformación en frío en el material se aniquila y la disolución a baja temperatura se puede realizar sin el riesgo de sensibilización. Sin embargo, el procedimiento proporciona el problema de que la resistencia del metal trabajado en frío se reduce - esto se denomina efecto de cáscara de huevo en el material, es decir, el material se vuelve blando con una superficie delgada dura, cuando la pieza de trabajo se endurece a baja temperatura posteriormente. Al realizar la austenitización la resistencia del núcleo del material se reduce con

respecto a la del material recocido, y este procedimiento requiere que la resistencia del núcleo del componente tratado sea un parámetro de diseño de menos importancia.

Otra posibilidad es emplear un proceso de carburización en el que solo se disuelve carbono en el material a baja temperatura, es decir, formación de austenita expandida de carbono. La sensibilización no es tan crítica para la disolución de carbono como lo es para la disolución de nitrógeno (nitruración y nitrocarburización) y por lo tanto conduce a menos influencia en la resistencia a la corrosión. Sin embargo, para componentes con fuerte grado de deformación en frío incluso esto se considera perjudicial. Otra desventaja de emplear solo disolución de carbono es que se obtiene una dureza superficial menor que para la disolución de nitrógeno y que el perfil de composición (dureza) no se puede ajustar del mismo modo (véanse, por ejemplo, los documentos de Patente EP 1095170 B1 y WO 2006/136166 A1).

En, por ejemplo, Georgiev y col., Journal of Materials Science and Technology, vol. 4, 1996, n.º 4, pág. 28 y Bashchenko y col., Izvestiya Akademii Nauk SSSR. Met-ally, n.º 4, 1985, pág. 173-178, se muestra que se pueden disolver nitrógeno y/o carbono en acero inoxidable a alta temperatura (superior a aproximadamente 1050 °C) en condiciones de equilibrio. Se muestra que mediante el empleo de altas temperaturas se puede sortear el problema de la permeación de la capa pasiva de acero inoxidable, ya que esta se vuelve inestable a estas temperaturas elevadas. También se describe que la temperatura de solubilidad para carburo de cromo y nitruro de cromo está por debajo de esta temperatura. Por lo tanto, no se forman carburos y/o nitruros a estas temperaturas elevadas. Sin embargo, la solubilidad de nitrógeno/carbono está limitada relativamente y para aceros inoxidables austeníticos no se produce ningún endurecimiento superficial real; esto se aplica en particular para el carbono. Para evitar la precipitación de carburos/nitruros durante el enfriamiento se requiere una velocidad de enfriamiento rápida. Para los tipos de acero inoxidable martensíticos puede tener lugar un endurecimiento significativo de la superficie por enfriamiento rápido; sin embargo, el efecto del endurecimiento es a un nivel significativamente menor que el obtenido mediante procedimientos para la formación de austenita expandida.

El documento de Patente WO 2008/124239 sugiere un procedimiento de carburización híbrido con un templado rápido intermedio, de acuerdo con el cual se puede formar una superficie endurecida de carbono en una pieza de trabajo metálica sin formar precipitados de carburo sometiendo la pieza de trabajo tanto a carburización a temperatura elevada como a carburización a temperatura baja, en el que inmediatamente después de la carburización a temperatura elevada, la pieza de trabajo se temple rápidamente a una temperatura por debajo de la que precipita la forma de carburo. El templado rápido se puede conseguir usando, por ejemplo, inmersión de la pieza de trabajo en agua, aceite u otro medio de refrigeración tal como un gas o una sal fundida. El documento de Patente WO 2008/124239 fracasa en reconocer los problemas de la deformación en frío y la formación de carburos y/o nitruros durante un endurecimiento a baja temperatura posterior. El documento de Patente US 2009/0218011 desvela un procedimiento de fabricación de un producto de acero inoxidable resistente al desgaste de un espesor de menos de 3 mm por nitruración en solución para obtener saturación de nitrógeno en todo el espesor del producto conformado. Existe la necesidad de un procedimiento que permita disolución a baja temperatura de nitrógeno y/o carbono para el endurecimiento de aleaciones pasivas tales como acero inoxidable, en el que se solucionen los problemas de sensibilización y/o ajuste del perfil de composición.

Para superar el problema de la sensibilización junto con la nitruración y/o carburización a baja temperatura de piezas de trabajo deformadas en frío la técnica anterior sugiere recocer el material en primer lugar, de un modo tal que se obtenga una recristalización parcial o completa; alternativamente solo una recuperación del material. De ese modo, la deformación en frío en el material y el fortalecimiento obtenidos a partir de la deformación en frío se aniquilan, pero por otra parte se puede realizar la disolución a baja temperatura sin problemas de sensibilización. Sin embargo, esta solución fracasa en proporcionar componentes que tengan una alta resistencia del núcleo.

El objetivo de la presente invención es proporcionar un procedimiento que permita la formación de austenita expandida o martensita expandida mediante nitruración y/o carburización a baja temperatura de productos conformados a través de deformación en frío y preparados a partir de aleaciones pasivas, en particular acero inoxidable, sin que se produzca sensibilización en la pieza de trabajo y en el que el efecto de fortalecimiento obtenido sea comparable a o posiblemente incluso mayor que el efecto de fortalecimiento obtenido mediante deformación en frío.

## **Descripción de la invención**

La presente invención que se da mediante los procedimientos de las reivindicaciones 1 y 12, respectivamente, se refiere a un procedimiento para la formación de austenita expandida y/o martensita expandida mediante endurecimiento en solución de una pieza de trabajo deformada en frío de una aleación pasiva, procedimiento que comprende una primera etapa de disolver al menos nitrógeno en la pieza de trabajo a una temperatura T1, que es mayor que la temperatura de solubilidad para carburo y/o nitruro y menor que el punto de fusión de la aleación pasiva, y una segunda etapa posterior de disolver nitrógeno y/o carbono en la pieza de trabajo a una temperatura T2, que es menor que la temperatura a la que se forman carburos y/o nitruros en la aleación pasiva.

La primera etapa de disolver nitrógeno en la pieza de trabajo a una temperatura mayor que la temperatura de solubilidad para el nitruro mejora considerablemente la resistencia del núcleo de la aleación pasiva, tal como acero

inoxidable, en comparación con solo recocido de recristalización del material antes del endurecimiento a baja temperatura. La disolución a alta temperatura de nitrógeno se realiza a temperaturas superiores a la temperatura de austenitización de la aleación, por ejemplo al menos o superior a 1050 °C e inferior al punto de fusión de la aleación. El efecto de fortalecimiento de esta nitruración a alta temperatura es, sorprendentemente, suficiente para compensar la pérdida de resistencia causada por la aniquilación de la deformación en frío mientras la pieza de trabajo se mantiene a la temperatura elevada durante la nitruración. Además, la nitruración a alta temperatura permite que se pueda realizar un endurecimiento a baja temperatura a temperaturas mayores que las habituales sin crear problemas de formación de nitruros y/o carburos, y que sea más fácil activar la superficie pasiva del material en el procedimiento de endurecimiento superficial a baja temperatura posterior. De ese modo, se acelera la formación de la zona endurecida. Además, se obtienen mejores características de corrosión, dado que existe nitrógeno en solución sólida. Se puede obtener una mejora significativa del endurecimiento de aleaciones pasivas mediante la disolución a alta temperatura de nitrógeno seguida de nitruración, carburización o nitrocarburización a baja temperatura. Cualquier aleación pasiva en la que se pueda formar austenita expandida o martensita expandida es pertinente para la invención, y el acero inoxidable es preferente, en particular acero inoxidable austenítico deformado en frío.

La disolución a baja temperatura posterior de nitrógeno y/o carbono, que tiene lugar a temperaturas inferiores a la temperatura a la que se forman carburos y/o nitruros en la aleación pasiva, tal como inferior a 450-550 °C dependiente del procedimiento, se puede realizar en la segunda etapa posterior en un material, que no contiene deformación plástica, pero que tiene una resistencia a nivel con una pieza de trabajo deformada plásticamente. Esto significa que el riesgo de sensibilización se reduce considerablemente. Incluso se ha descubierto que la presencia de nitrógeno y opcionalmente carbono en solución sólida en el acero inoxidable da un procedimiento a baja temperatura más rápido, que el que se puede obtener usando procedimientos de la técnica anterior, dado que los coeficientes de difusión de nitrógeno y carbono aumentan con el aumento del contenido de carbono/nitrógeno. De ese modo, en ciertos ejemplos la aleación pasiva es un acero inoxidable que contiene nitrógeno y/o carbono.

Con la presente invención es posible realizar un endurecimiento a baja temperatura de materiales pasivos, y en particular acero inoxidable, o incluso componentes fuertemente deformados en frío sin la aparición de sensibilización del material o sin pérdida de resistencia. El material deformado en frío tratado con el procedimiento de la invención puede incluso obtener una resistencia a la corrosión considerablemente mejor que un material sin tratar. Los experimentos realizados han mostrado que la resistencia que se obtiene por disolución de nitrógeno y opcionalmente carbono en acero inoxidable a alta temperatura, por lo general superior a 1050 °C, puede dar una resistencia (del núcleo) o capacidad portadora de sustrato, que es suficiente para compensar la pérdida de resistencia que se produce cuando se retira la deformación en frío por recristalización mientras se calienta y se mantiene la alta temperatura durante la nitruración. Es decir, aunque se pierde la resistencia obtenida a partir de la deformación en frío, esta pérdida se compensa por la resistencia obtenida a partir del endurecimiento en solución con nitrógeno y opcionalmente carbono. Incluso cantidades relativamente pequeñas de nitrógeno dan un aumento significativo de resistencia para proporcionar la capacidad portadora, que es necesaria para austenita expandida resistente al desgaste. El procedimiento de la presente invención proporciona miembros fabricados que tienen al menos la misma resistencia que los miembros deformados en frío y al mismo tiempo mejor resistencia a la corrosión, y proporciona además la ventaja de tardar menos tiempo en realizarse.

La disolución a temperatura T1 y a temperatura T2 se puede realizar usando cualquier tecnología apropiada. Por ejemplo, la disolución a temperatura T1 y a temperatura T2 se puede realizar en un procedimiento gaseoso, por ejemplo usando un gas que contiene nitrógeno, tal como amoníaco, preferentemente N<sub>2</sub>. La disolución también se puede realizar usando implantación de iones, baño de sal o plasma. Es preferente que la disolución a temperatura T1 y temperatura T2 se realice usando gas, dado que esta es una solución barata y eficaz y debido a que se pueden tratar uniformemente todos los tipos de geometrías, y existe una buena uniformidad de temperatura. Además, el uso del procedimiento de gas significa que el procedimiento está dentro del marco de las leyes de la termodinámica, lo que significa que existen condiciones de procedimiento muy bien controladas. El empleo de gas es además una ventaja debido a que se ha descubierto sorprendentemente que el procedimiento a alta temperatura de la invención hace la superficie más fácil de activar usando gas en el procedimiento a baja temperatura. De ese modo, es más fácil retirar la capa de óxido impermeable (capa pasiva), que se encuentra en los materiales pasivos después de una disolución a alta temperatura. Se supone que esto es atribuible a la presencia de nitrógeno y opcionalmente carbono que se disuelven a alta temperatura.

El procedimiento a baja temperatura se puede realizar inmediatamente después que el procedimiento a alta temperatura, pero esto no es obligatorio. También es posible realizar los dos procedimientos con una compensación en tiempo y lugar. Si los procedimientos se llevan a cabo uno inmediatamente después del otro, por ejemplo con una etapa de enfriamiento entre la primera y la segunda etapas de disolución, es posible evitar que se produzca una pasivación de la superficie y por lo tanto la activación antes del procedimiento a baja temperatura es superflua. De ese modo, la invención también se refiere a un ejemplo en el que la disolución a temperatura T2 tiene lugar inmediatamente después del enfriamiento desde la temperatura T1 sin pasivación/activación de la superficie entre la ejecución del procedimiento a alta temperatura y el procedimiento a baja temperatura. Esto se puede realizar en el mismo horno. Cuando se usa gas, los gases pertinentes que contienen nitrógeno y/o carbono para su uso en el procedimiento a baja temperatura se pueden suministrar inmediatamente cuando el material se enfría a la temperatura T2. Sin embargo, el enfriamiento se realiza de forma ventajosa usando argón sin ninguna cantidad de

nitrógeno presente durante el enfriamiento. Una ventaja de usar un procesamiento gaseoso es que es posible usar gases que no activan la superficie a la temperatura T2 en el procedimiento a baja temperatura. Otras ventajas de este ejemplo son que el procedimiento de endurecimiento puede ser de ese modo más barato y rápido.

5 Una ventaja adicional del procedimiento de la invención es que se obtienen mejores características de corrosión, dado que existe nitrógeno en solución sólida. La disolución de carbono no cambia las características de corrosión. Se puede considerar que el material es una aleación que contiene nitrógeno, si el componente está completamente saturado con nitrógeno. A menudo, este será el caso para piezas de trabajo de paredes delgadas, por ejemplo piezas de trabajo con un espesor de material de hasta 4 mm, tal como un espesor de 2-4 mm, que se tratan con el procedimiento de la invención. Las piezas de trabajo de acero inoxidable que se tratan con el procedimiento de la invención tienen por lo tanto una resistencia a la corrosión mucho mejor en comparación con las piezas de trabajo que solo se tratan con el procedimiento a baja temperatura (véanse los ejemplos). Un aspecto de la invención se refiere a un componente, o pieza de trabajo, de paredes delgadas de un metal o aleación deformado en frío tratado de acuerdo con el procedimiento de la invención.

15 Para componentes de paredes delgadas el material se puede saturar completamente con nitrógeno mediante el procedimiento alta temperatura. En un material grueso se puede obtener una zona superficial de hasta varios milímetros, por ejemplo hasta aproximadamente 5 mm, en la que el nitrógeno está en solución sólida. En ambos casos se aumentará la capacidad portadora del material y será comparable a la que se puede obtener mediante deformación en frío. En un ejemplo de la invención se realiza la disolución de nitrógeno a la temperatura T1 para obtener una difusión profunda en el intervalo de 50 µm a 5 mm, lo que permite que las piezas de trabajo con un espesor de hasta aproximadamente 10 mm estén completamente saturadas con nitrógeno de un modo tal que se obtengan piezas de trabajo particularmente fuertes. En general, el procedimiento proporciona que se obtiene un espesor de austenita expandida o martensita expandida de al menos 5 µm en la pieza de trabajo, y la dureza de la zona de austenita expandida o la zona de martensita expandida es al menos 1000 HV, tal como más de 1050 HV.

25 El procedimiento puede comprender además la etapa intermedia de enfriar la pieza de trabajo después de la etapa de disolución a la temperatura T1 hasta una temperatura que es menor que la temperatura a la que se forman carburos y/o nitruros en la aleación pasiva, y en un ejemplo específico de la invención la disolución a la temperatura T2 tiene lugar inmediatamente después de enfriar desde la disolución a la temperatura T1 sin la aparición de una pasivación de la superficie. En cierto ejemplo el enfriamiento después del primer procedimiento de disolución a la temperatura T1 tiene lugar de forma especialmente rápida, por ejemplo en un periodo de no más de 60 segundos, en el intervalo de temperatura en el que existe la mayor tendencia de sensibilización y formación de precipitaciones, tales como nitruros y/o carburos, para la aleación pertinente. Para el acero inoxidable se ha descubierto que esto tiene lugar en particular en el intervalo de 900 a 700 °C en el que el material se debería enfriar rápidamente. En una realización, la pieza de trabajo se enfría de 900 a 700 °C en menos de 60 segundos. En una realización preferente, la pieza de trabajo se enfría de 900 a 700 °C en menos de 30 segundos. De ese modo la formación de carburos y/o nitruros se evita básicamente, y esto tiene una ventaja dado que estos pueden reaccionar con los elementos de la aleación del acero inoxidable, tales como cromo. La disminución de los elementos de la aleación de la solución sólida y la unión de estos como nitruros y/o carburos se suprime y se mantienen las características de resistencia a la corrosión.

40 En un ejemplo preferente, la primera etapa de disolución se realiza en un gas que contiene N<sub>2</sub>, por ejemplo N<sub>2</sub> básicamente puro sin otros gases que las impurezas inevitables, y la etapa de enfriamiento también se realiza preferentemente en un gas, que puede ser el mismo gas que el que se usa en la primera etapa de disolución. Sin embargo, es preferente que el gas en la etapa de enfriamiento sea un gas inerte que no contenga nitrógeno (un gas inerte exento de nitrógeno) siendo particularmente preferente el argón. En el contexto de la invención un "gas inerte" es un gas que no contiene ninguna cantidad sustancial de moléculas que interactúan con los elementos de la aleación; cualquier gas inerte que no contenga nitrógeno se contempla en la invención, o mezclas de gases. Cuando se emplea un gas inerte en la etapa de enfriamiento se ha descubierto sorprendentemente que la pieza de trabajo tratada en el procedimiento de la invención tiene una resistencia a la corrosión que es incluso superior a la resistencia a la corrosión obtenida usando otros gases de enfriamiento, o cuando la etapa de enfriamiento se realiza usando otros procedimientos. En particular, se cree que los gases que contienen nitrógeno aceleran la formación de nitruros cuando el enfriamiento se realiza en un gas que contiene nitrógeno en comparación con el enfriamiento en un gas inerte, de un modo tal que se proporciona un procedimiento más robusto y flexible con una etapa de enfriamiento que use un gas inerte. El enfriamiento en un gas inerte exento de nitrógeno también puede permitir tiempos de enfriamiento más prolongados que 60 s, pero preferentemente el enfriamiento se realiza en un gas inerte exento de nitrógeno en menos de 30 s, tal como en menos de 10 s.

55 Los presentes inventores han descubierto además que el efecto ventajoso de usar un gas inerte que no contiene nitrógeno en la resistencia a la corrosión de una pieza de trabajo también se puede obtener sin someter la pieza de trabajo a la segunda etapa de disolución. De ese modo, en un aspecto adicional la invención se refiere a un procedimiento para endurecimiento en solución de una pieza de trabajo deformada en frío de una aleación pasiva, procedimiento que comprende las etapas de:

60 disolver al menos nitrógeno en la pieza de trabajo a una temperatura T1, que es mayor que la temperatura de austenitización y menor que el punto de fusión de la aleación pasiva,

enfriar la pieza de trabajo después de la etapa de disolución a una temperatura que es menor que la temperatura a la que se forman carburos y/o nitruros en la aleación pasiva, en el que la etapa de enfriamiento tiene lugar en un gas inerte que no contiene nitrógeno.

5 El procedimiento de acuerdo con este aspecto se puede combinar libremente con las características relacionadas con el procedimiento de acuerdo con el primer aspecto, y la totalidad de tales combinaciones se contemplan en la presente invención. Por ejemplo, todas las características y variaciones que se han discutido para la primera etapa de disolución a la temperatura T1 son pertinentes en el procedimiento de acuerdo con este segundo aspecto. Del mismo modo, el procedimiento del segundo aspecto también puede incluir una etapa posterior de disolución de nitrógeno y/o carbono en la pieza de trabajo a una temperatura T2, que es menor que la temperatura a la que se forman carburos y/o nitruros en la aleación pasiva.

10 El otro aspecto, se puede obtener un miembro endurecido en solución mediante el procedimiento del primer aspecto o el aspecto adicional mencionado anteriormente. Cualquier pieza de trabajo se puede tratar en el procedimiento, aunque es preferente que la pieza de trabajo tenga un espesor de hasta a aproximadamente 10 mm, dado que esto proporcionará que el miembro resultante esté completamente saturado con nitrógeno. Los miembros que se endurecen en solución de acuerdo con un procedimiento del primer aspecto o el aspecto adicional se pueden usar en cualquier campo tecnológico. Los campos de particular relevancia comprenden miembros para su uso en las áreas técnicas de las tecnologías médica, alimentaria, de automoción, química, petroquímica, farmacéutica, marina, de envase, de relojes, de cubertería/vajilla, médica, de energía, de pulpa y papel, de minería, o de aguas residuales. Los miembros de particular interés comprenden válvulas (válvulas de mariposa, válvulas de bola, válvulas de control), pernos de dirección, tuercas, arandelas, sujeciones, inyector, bombas, componentes de maquinaria, semiconductores ASML, piezas de férulas, rodamientos de bolas y jaulas de rodamientos, partes neumáticas, membranas, etc.

15 En un aspecto adicional, se puede obtener un miembro endurecido en solución mediante el procedimiento de acuerdo con el primer aspecto o el aspecto adicional, en el que el miembro es una parte de una válvula o una parte usada en una válvula.

En un aspecto adicional, se puede obtener un miembro endurecido en solución mediante el procedimiento de acuerdo con el primer aspecto o el aspecto adicional, en el que el miembro forma un área superficial exterior de un objeto de diseño, tal como un clip para sujetar papeles o notas, una placa de firma, un soporte, una tapa de una caja, cubertería, un reloj, o una placa montada junto con un asa o una placa que forma parte de una lámpara.

20 En un aspecto adicional, se puede obtener un miembro endurecido en solución mediante el procedimiento de acuerdo con el primer aspecto o el aspecto adicional, en el que el miembro es parte de un rodamiento, tal como una parte de un rodamiento de bolas, una parte de un rodamiento de rodillos, o una jaula de rodamientos.

25 En un aspecto adicional, se puede obtener un miembro endurecido en solución mediante el procedimiento de acuerdo con el primer aspecto o el aspecto adicional, en el que el miembro es parte de equipo médico, o instrumentos médicos, o equipo dental, o instrumentos dentales, o es un instrumento médico o un instrumento dental.

En un aspecto adicional, se puede obtener un miembro endurecido en solución mediante el procedimiento de acuerdo con el primer aspecto o el aspecto adicional, en el que el miembro es parte de equipo farmacéutico, tal como una placa, un inyector, una cuña, un tubo, o una rejilla.

30 En un aspecto adicional, se puede obtener un miembro endurecido en solución mediante el procedimiento de acuerdo con el primer aspecto o el aspecto adicional, en el que el miembro es parte de un automóvil, tal como una placa, una parte del sistema de escape, una parte del filtro, una parte del motor, una fijación, un asa, o una parte que tiene una superficie decorativa.

### **Figuras de los dibujos**

35 La Figura 1 muestra un diagrama de transformación isoterma (diagrama TTT) para un acero inoxidable austenítico que contiene nitrógeno.

La Figura 2a muestra un conjunto de arandelas de cierre.

La Figura 2b muestra un conjunto de arandelas de cierre con un perno y una tuerca.

40 La Figura 3 muestra microfotografías de una arandela de cierre tratada en un procedimiento de la técnica anterior (izquierda) y una arandela de cierre tratada mediante el procedimiento de la invención (derecha).

La Figura 4 muestra microfotografías de una arandela de cierre tratada en un procedimiento de la técnica anterior (izquierda) y una arandela de cierre tratada mediante el procedimiento de la invención (derecha).

La Figura 5 muestra microfotografías de una muestra de AISI 316 tratada con un procedimiento de la técnica anterior (izquierda) y mediante el procedimiento de la invención (derecha).

45 La Figura 6 muestra microfotografías de una muestra de AISI 304 tratada en un procedimiento de la técnica anterior (izquierda) y en el procedimiento de la invención (derecha).

La Figura 7 muestra los perfiles de dureza de acero inoxidable tratado en un procedimiento de la técnica anterior y mediante el procedimiento de la invención.

La Figura 8 muestra arandelas de cierre tratadas en dos realizaciones diferentes del procedimiento de la invención.

La Figura 9 muestra microfotografías de muestras de AISI 316 tratadas en un procedimiento de la técnica anterior (derecha) y mediante el procedimiento de la invención (izquierda).

## 5 **Definiciones**

En el contexto de la presente invención, las expresiones "austenita expandida" y "martensita expandida" describen una austenita o martensita, respectivamente, que se ha supersaturado con nitrógeno o carbono, o nitrógeno y carbono (con respecto a la formación de nitruros o carburos). La austenita expandida y la martensita expandida se pueden especificar como expandida con nitrógeno o expandida con carbono, o la expresión se puede especificar como expandida con nitrógeno y carbono. Sin embargo, en el contexto de la invención, "austenita expandida" y "martensita expandida" se refieren en términos generales ampliamente a austenita o martensita, respectivamente, expandidas con nitrógeno, carbono o cualquier combinación de nitrógeno y carbono. Se proporciona una revisión de austenita expandida por parte de T.L. Christiansen y M.A.J. Somers (2009, Int. J. Mat. Res., 100: 1361-1377), los contenidos del cual se incluyen en el presente documento por referencia. Cualquier aleación en la que se pueda formar "austenita expandida" o "martensita expandida" se contempla para el procedimiento de la invención. La austenita expandida o la martensita expandida se pueden formar en la superficie de una aleación cuando la aleación se somete a solución de nitrógeno o carbono, o nitrógeno y carbono, y la austenita expandida o la martensita expandida también se pueden denominar "zona" de austenita expandida o martensita expandida. En el contexto de la presente invención, el término "zona" se debería entender con respecto al espesor del material tratado de un modo tal que "zona" es comparable al espesor de austenita expandida o martensita expandida. El procedimiento de la invención proporciona que se obtenga un espesor de austenita expandida o martensita expandida de al menos 5 µm en la pieza de trabajo; el espesor de austenita expandida o martensita expandida puede ser de hasta aproximadamente 50 µm o mayor.

En términos de la invención un "elemento de aleación" se puede referir a un componente metálico o elemento en la aleación, o cualquier constituyente en el análisis de la aleación. En particular, las aleaciones de pertinencia en el procedimiento de la invención comprenden un elemento que puede formar nitruros y/o carburos con nitrógeno y carbono presentes, respectivamente. El procedimiento de la invención proporciona de forma ventajosa una superficie exenta de nitruros y carburos de elementos de aleación. Sin embargo, también se contempla en la invención que una aleación puede comprender solo un elemento metálico individual capaz de formar nitruros y/o carburos. Una aleación también puede comprender otros elementos, tales como elementos semimetálicos, elementos intermetálicos, o elementos no metálicos. Los elementos de aleación capaces de formar nitruros y/o carburos pueden ser por lo general elementos metálicos que proporcionan resistencia a la corrosión a la aleación debido a la formación de una capa de óxido pasiva con el elemento de aleación. Los términos "nitruros" y "carburos" como se usan en el contexto de la invención se refieren a nitruros y carburos formados entre elementos de aleación y nitrógeno y carbono, respectivamente. Un nitruro a modo de ejemplo es nitruro de cromo, CrN o Cr<sub>2</sub>N aunque los términos "nitruro" y "carburo" no se limitan a nitruros y carburos con cromo.

Mediante el término "pasivo" en conexión con aleaciones o metales se ha de entender una aleación que tiene una capa de óxido sobre la superficie. La aleación puede ser autopasivante o pasivarse como consecuencia de un procedimiento al que se somete la aleación. Perteneciendo al grupo de aleaciones autopasivantes se encuentran las que tienen una fuerte afinidad por el oxígeno (por ejemplo, Cr, Ti, V), incluyendo aleaciones que contienen tales elementos de aleación (por ejemplo acero inoxidable que es básicamente una aleación basada en Fe que contiene al menos un 10,5 % de Cr).

Mediante la expresión "deformación en frío" (también denominada "trabajo en frío") se ha de entender una deformación plástica inducida en el material mediante fuerzas externas a una temperatura por debajo de la temperatura de recristalización del material. La deformación en frío se puede proporcionar mediante un cambio de forma plástico real, tal como forja, extrusión, conformado, estiramiento, prensado, o laminado, o también puede estar causada por mecanización tal como torneado, molienda, perforación, trituración o pulido, etc., o mediante una combinación de estos procedimientos.

Mediante el término "sensibilización" se ha de entender que el nitrógeno o carbono han formado nitruros y carburos, respectivamente, por reacción con uno o más elementos de aleación utilizados de otro modo para formar la capa de óxido protectora sobre la superficie, como por ejemplo cromo en el acero inoxidable. Cuando se produce la sensibilización, el contenido libre del elemento de aleación, tal como cromo, en la solución sólida disminuye hasta un nivel que ya no es suficiente para mantener una capa de óxido protectora completa, lo que significa que se perjudican las características de corrosión.

Mediante la expresión "temperatura de solubilidad para carburo y/o nitruro" se ha de entender la temperatura a la que no son estables los nitruros/carburos, y en la que los nitruros/carburos ya formados se disuelven. En general, las aleaciones que comprenden elementos de aleación metálicos capaces de formar nitruros y/o carburos tendrán un intervalo de temperatura en el que se pueden formar nitruros y/o carburos cuando estén presentes nitrógeno y carbono, respectivamente. De ese modo, por encima de este intervalo de temperatura, no se formarán nitruros ni carburos, y los nitruros/carburos ya formados se disuelven. Cuando existen nitruros o carburos, es decir, ya se ha

producido una sensibilización, estos carburos solo se pueden retirar generalmente por exposición del metal sensibilizado a una temperatura superior a la temperatura de austenitización. Además, tales aleaciones tienen una temperatura por debajo del intervalo de temperatura en la que no se formarán nitruros ni carburos, aunque los nitruros o carburos ya formados en la aleación no se pueden retirar a la temperatura baja.

- 5 La "temperatura de austenitización" es por lo general la temperatura usada cuando se trata térmicamente una aleación con el fin de disolver carburos, y la "temperatura de austenitización" puede corresponder de ese modo a la "temperatura de solubilidad para carburo". A la temperatura de austenitización la aleación está en fase austenítica. La temperatura a la que una aleación de acero cambia la fase de ferrita a austenita es por lo general a una temperatura algo menor que la temperatura de austenitización.
- 10 La temperatura de austenitización así como la temperatura a la que se forman carburos y/o nitruros en una aleación pasiva se conocen generalmente bien por parte del experto en la materia. Del mismo modo se conoce generalmente por el experto en la materia la temperatura por debajo de la que no se formarán nitruros o carburos. Además, se conoce generalmente por el experto en la materia la temperatura de fusión de la aleación. Las temperaturas pueden depender de la composición de la aleación pasiva, y para cualquier composición dada estas temperaturas se pueden determinar además fácilmente de forma experimental por el experto en la materia.

Los contenidos de aleación mencionados se expresan en porcentaje en peso. Con respecto a las composiciones de aleaciones o de gas, también pueden estar presentes impurezas inevitables de forma natural, incluso si esto no se menciona de forma específica.

### **Descripción adicional de la invención**

- 20 La Figura 1 muestra un ejemplo de un diagrama de transformación isoterma (diagrama TTT) para un acero inoxidable austenítico que contiene nitrógeno; el acero inoxidable tiene la composición Fe-19Cr-5Mn-5Ni-3Mo-0,024C-0,69N (de J.W. Simmons, tesis doctoral, Oregon Graduate Institute of Science and Technology 1993). En la Figura 1 el intervalo de temperatura en el que se pueden empezar a formar nitruros se indica con "Cr<sub>2</sub>N". En el procedimiento de la invención la primera etapa de disolución de nitrógeno en la aleación pasiva se realiza de ese modo a una temperatura T1 superior a la temperatura de austenitización y la segunda etapa de disolución de nitrógeno y/o carbono se realiza a una temperatura T2 inferior al intervalo de temperatura en el que se pueden formar nitruros y/o carburos. De ese modo, la temperatura T1 es mayor que la temperatura T2. Es preferente que la pieza de trabajo se enfríe, por ejemplo en un período de tiempo de 60 segundos, después de la primera etapa de disolución a la temperatura T1 hasta una temperatura que es menor que la temperatura a la que se forman carburos y/o nitruros en la aleación pasiva. La aleación pasiva de la pieza de trabajo se estabilizará de ese modo con respecto a la formación de nitruros y/o carburos, y la segunda etapa de disolución se puede realizar a continuación según se desee. La temperatura de austenitización también se puede denominar temperatura "alta" en el contexto de la presente invención. Del mismo modo, la temperatura inferior a la temperatura a la que se forman carburos y/o nitruros también se denomina temperatura "baja".
- 35 El procedimiento de la invención comprende las etapas de disolución de nitrógeno y/o carbono en la aleación pasiva. La etapa de disolución de nitrógeno también se puede denominar "disolución de nitrógeno" o "nitruación", y del mismo modo la etapa de disolución de carbono también se puede denominar "disolución de carbono" o "carburización". Cuando se disuelven tanto nitrógeno como carbono en la misma etapa de procedimiento se puede denominar "nitrocarburización".
- 40 En cierto aspecto, se obtiene un miembro endurecido en solución mediante el procedimiento de la invención. En los contextos de la invención, "tratado" se debería entender de forma amplia. En particular, el término "tratado" significa que se ha empleado el procedimiento de la invención en la fabricación del miembro. De ese modo, la invención también se refiere a un miembro fabricado usando el procedimiento de la invención y las expresiones "tratado en" y "fabricado usando" se pueden usar de forma intercambiable. El procedimiento de la invención puede ser la última etapa en la fabricación del miembro o un miembro tratado mediante el procedimiento también se puede someter a etapas de procesamiento adicionales para proporcionar el miembro final.

- 50 En el contexto de la presente invención, un "componente de paredes delgadas" es un componente de un tamaño que permite que el componente se sature completamente con nitrógeno y/o carbono en el procedimiento de la invención. De ese modo, un "componente de paredes delgadas" puede tener un espesor de material, por ejemplo en su menor dimensión, de hasta, e incluyendo, aproximadamente 10 mm, tal como un espesor de aproximadamente 2 mm a aproximadamente 4 mm o un espesor en el intervalo de 0,2 mm a 8 mm, o un espesor en el intervalo de 0,4 mm a 6 mm, o un espesor en el intervalo de 0,5 mm a 5 mm, o un espesor en el intervalo de 1,5 mm a 4,5 mm. El procedimiento se puede usar con cualquier componente de paredes delgadas.

- 55 La forma nueva y única mediante la cual se obtienen uno o más de los objetivos anteriores es mediante la provisión de un procedimiento para la formación de austenita expandida y/o martensita expandida mediante endurecimiento en solución de una pieza de trabajo deformada en frío de una aleación pasiva, procedimiento que comprende una primera etapa de disolución de al menos nitrógeno en la pieza de trabajo a una temperatura T1, que es mayor que la temperatura de solubilidad para carburo y/o nitruro y menor que el punto de fusión de la aleación pasiva, y una



segunda etapa posterior de disolución de nitrógeno y/o carbono en la pieza de trabajo a una temperatura T2, que es menor que la temperatura a la que se forman carburos y/o nitruros en la aleación pasiva.

La invención es especialmente adecuada para aceros inoxidable y aleaciones comparables, en las que se pueden obtener austenita o martensita expandidas en un procedimiento de disolución a baja temperatura. En general, las aleaciones basadas en hierro, níquel y/o cobalto que comprenden cromo son pertinentes para el procedimiento. El contenido de cromo es al menos un 10 %. De ese modo, la invención se refiere en un ejemplo a un procedimiento para endurecimiento en solución de una pieza de trabajo deformada en frío de acero inoxidable. Se puede disolver nitrógeno y opcionalmente también carbono en el acero inoxidable a una temperatura que es mayor que la temperatura de austenitización del acero inoxidable, por ejemplo, la temperatura de solubilidad para carburo y/o nitruro para elementos de aleación presentes, tales como cromo. Incluso cantidades relativamente pequeñas de nitrógeno dan un aumento significativo en la resistencia para proporcionar una capacidad portadora de carga, que es necesaria para austenita expandida resistente al desgaste. En un ejemplo de la invención, la dureza de la zona de austenita expandida o la zona de martensita expandida es al menos 1000 HV.

En un ejemplo de la invención, el acero inoxidable es un acero austenítico. El material es relativamente blando en comparación, por ejemplo, con el acero inoxidable martensítico. Por lo tanto, es especialmente ventajoso para este material que se disuelvan nitrógeno y opcionalmente carbono en el procedimiento a temperatura elevada. De ese modo, se obtiene que el acero austenítico recibe una resistencia de núcleo suficiente para compensar la pérdida de resistencia que tiene lugar cuando se aniquila la deformación en frío y que a continuación es posible disolver nitrógeno y/o carbono a temperatura baja sin problemas de precipitación, tales como nitruros y/o carburos. En ejemplos adicionales de la invención, la aleación pasiva se selecciona entre el grupo que comprende acero inoxidable, acero inoxidable austenítico, acero inoxidable martensítico, acero inoxidable ferrítico, acero inoxidable o acero inoxidable ferrítico-austenítico endurecible por precipitación (PH); un acero inoxidable ferrítico-austenítico también se puede denominar acero inoxidable doble.

El contenido de nitrógeno y opcionalmente carbono que se disuelve en el procedimiento a alta temperatura en el acero inoxidable será por lo general menos de un 1 % en peso, pero puede ser mayor si se desea. Esto se puede obtener, por ejemplo, por aplicación de una actividad mayor de nitrógeno y opcionalmente carbono, por ejemplo en forma de una presión parcial mayor de N<sub>2</sub> en un procedimiento gaseoso. El contenido de nitrógeno y/o carbono que se obtiene en el acero inoxidable en la disolución a baja temperatura puede ser tan alto como un 14 % en peso y un 6 % en peso, respectivamente.

En un ejemplo preferente la disolución de nitrógeno y/o carbono anterior tiene lugar a la temperatura T1 usando gas, que contiene nitrógeno y opcionalmente carbono, pero también se puede realizar mediante implantación iónica, plasma o mediante un baño de sal. En un ejemplo preferente se usa un gas que contiene nitrógeno, tal como N<sub>2</sub>. La presión del gas puede ser de hasta varios bares, pero también puede ser inferior a 1 bar, tal como 0,1 bar. Es una ventaja emplear gas, dado que se pueden tratar uniformemente todos los tipos de geometrías y existe una buena uniformidad de temperatura.

En un ejemplo de la invención las disoluciones se realizan a una temperatura T1 y una temperatura T2 usando gas. El gas contiene nitrógeno y/o carbono. En ciertos ejemplos la disolución a la temperatura T2 se realiza en un procedimiento seleccionado entre el grupo que comprende un procedimiento basado en gas, implantación iónica, baño de sal o plasma.

En un ejemplo de la invención se obtiene una profundidad de difusión de 50 µm a 5 mm mediante difusión de nitrógeno y opcionalmente carbono a una temperatura T1. Esto proporciona tanto una superficie dura como un fortalecimiento del núcleo del material. De ese modo, se puede obtener un endurecimiento completo de componentes de paredes delgadas con un espesor de material comparable a, o hasta aproximadamente dos veces la profundidad de difusión, dado que la disolución tiene lugar normalmente desde ambos lados de la pieza de trabajo. Para componentes más gruesos se obtiene una zona superficial relativamente gruesa en la que el nitrógeno y opcionalmente el carbono están en solución sólida. Esto proporciona soporte para la capa austenítica expandida, que se forma en la superficie en el procedimiento a baja temperatura posterior. Para piezas de trabajo de paredes delgadas se puede obtener de ese modo una nitruración/carburización/nitrocarburización completa de la pieza de trabajo. Incluso si esto no se obtiene completamente, la disolución será una ventaja significativa, especialmente para piezas de trabajo de paredes delgadas, en las que son pertinentes requisitos estrictos de resistencia a la corrosión, y de capacidad portadora, dado que estas mejoran considerablemente en el procedimiento de la invención.

En un ejemplo de la invención, la temperatura T1 es superior a 1020 °C tal como al menos 1050 °C, o puede ser al menos 1100 °C, tal como 1120 °C o 1160 °C, al menos 1200 °C, o al menos 1250 °C. El límite superior para la temperatura es inferior al punto de fusión de los materiales tratados. Para el acero inoxidable, el punto de fusión es aproximadamente 1600 °C. En un ejemplo de la invención, la temperatura T1 es inferior a 1600 °C, tal como inferior a 1500 °C, o inferior a 1400 °C, tal como inferior a 1350 °C. En un ejemplo de la invención, la temperatura T1 está en el intervalo de 1050 a 1300 °C, tal como a aproximadamente 1150 °C. Es importante que la temperatura sea mayor que la temperatura de solubilidad para los carburos y/o nitruros pertinentes, que se puedan formar potencialmente en el material, pero sea sin embargo inferior al punto de fusión del material tratado. Cuando se emplea gas en disolución a la temperatura T1, la temperatura empleada se puede seleccionar teniendo en cuenta la mezcla del gas

y la presión de gas aplicada.

En otro ejemplo de la invención, se disuelve carbono a una temperatura T2, y la temperatura T2 es inferior a 550 °C, preferentemente en el intervalo de 300 - 530 °C durante la carburización.

5 En otro ejemplo más de la invención, se disuelve nitrógeno a una temperatura T2, y la temperatura T2 es inferior a 500 °C, tal como inferior a 470 °C, preferentemente en el intervalo de 300 - 470 °C durante la nitruración.

En otro ejemplo más de la invención, se disuelven nitrógeno y carbono a una temperatura T2, y la temperatura T2 es inferior a 500 °C, tal como inferior a 470 °C, preferentemente en el intervalo entre 300 - 470 °C durante la nitrocarburización.

10 En un ejemplo de la invención, la disolución a alta temperatura se realiza a una temperatura de T1 durante al menos 20 minutos, tal como durante al menos 30 minutos, o durante al menos 1 hora, o durante al menos 1,5 horas, o durante al menos 2 horas o durante al menos 3 horas, o durante al menos 4 horas, o durante al menos 5 horas, o durante al menos 10 horas o durante al menos 15 horas. En principio, no existe ningún límite superior, dado que no se forman nitruros ni carburos a la temperatura T1. En el tratamiento extendido, el material, dependiendo de su espesor, puede estar saturado con nitrógeno y opcionalmente carbono, es decir completamente nitrurado o nitrocarburizado.

20 En un ejemplo de la invención, el procedimiento comprende la etapa intermedia de enfriamiento de la pieza de trabajo después de la etapa de disolución a la temperatura T1 a una temperatura que es menor que la temperatura a la que se forman nitruros y/o carburos en la aleación pasiva, por ejemplo el material se puede enfriar hasta la temperatura ambiente después de la disolución a la temperatura T1. Es particularmente preferente que la segunda etapa de disolución a la temperatura T2 se realice inmediatamente después de la etapa de enfriamiento; esto evitará la pasivación de la pieza de trabajo, es decir, la formación de una capa de óxido. En un ejemplo de la invención, el enfriamiento tiene lugar en el mismo gas que la disolución, por ejemplo, enfriamiento de gas con N<sub>2</sub> a alta presión, tal como en el intervalo de 6 y 10 bar, tal como a 7 bar o a 8 bar, o a 9 bar. Es preferente que el enfriamiento tenga lugar en un gas inerte que no contenga nitrógeno, tal como un gas noble, por ejemplo helio (He), neón (Ne), argón (Ar), kriptón (Kr), xenón (Xe), o radón (Rn), o cualquier mezcla de estos, siendo particularmente preferente el argón.

25 En otro ejemplo, el enfriamiento tiene lugar en argón a alta presión, por ejemplo el intervalo de 4 a 20 bar, tal como en el intervalo de 6 a 10 bar, tal como a 7 bar o a 8 bar, o a 9 bar. El procedimiento también se puede relacionar con una arandela de cierre (véanse las Figuras 2a y 2b) de acero inoxidable para sujetar pernos y tuercas, que se endurece por disolución usando el procedimiento de la invención. La arandela de cierre tiene las paredes relativamente delgadas, de un modo tal que mediante el endurecimiento de la arandela de cierre usando el procedimiento de la invención se obtiene una mejora significativa y necesaria tanto de la resistencia como de la resistencia a la corrosión de la arandela de cierre. En una realización de la invención, la arandela de cierre tiene un primer lado con un diente radial y otro lado opuesto, el lado de levas, con levas. Las arandelas de cierre se usan en pares montadas con las levas enfrentadas entre sí para obtener un efecto de cierre con llave. Son especialmente adecuadas para sujetar de forma eficaz montajes de pernos que están expuestos a vibraciones extremas o cargas dinámicas y a entornos corrosivos, tal como agua salada. Por lo tanto, existen fuertes requisitos de resistencia y resistencia a la corrosión para estas arandelas.

40 La invención es especialmente adecuada para aceros inoxidables y aleaciones comparables, en los que se pueden obtener austenita o martensita expandidas en un procedimiento de disolución a baja temperatura. Sin embargo, la invención es de naturaleza genérica: un procedimiento de disolución a alta temperatura con nitrógeno y opcionalmente carbono en aleaciones pasivas, tales como aleaciones basadas en hierro, aleaciones basadas en cobalto, aleaciones basadas en níquel o aleaciones basadas en cromo, que proporciona resistencia y un procedimiento de disolución a baja temperatura mejorado con respecto a la corrosión, tasa de procesamiento y resistencia.

45 Los siguientes ejemplos con las figuras acompañantes explican ejemplos de la invención con detalle adicional.

### Ejemplo 1

Endurecimiento de arandelas de cierre de llave de acero inoxidable austenítico deformado en frío, AISI 316, mediante un procedimiento de la técnica anterior y un procedimiento de la invención.

50 Se endurecieron dos arandelas de cierre de llave idénticas de acero inoxidable austenítico deformado en frío AISI 316L. La Figura 2 muestra un conjunto 1 de arandelas de cierre de llave de dichas arandelas 2 de cierre de llave e ilustra el uso de estas. Cada arandela 2 tiene un primer lado 3 con un diente radial 4 y un lado 5 de levas distinto opuesto con levas 6. Durante el uso del conjunto 1 de arandelas de cierre de llave las arandelas 2 se sitúan como se muestra con los lados 5 de levas enfrentados entre sí. Las dos arandelas de cierre de llave se endurecieron en solución con nitrógeno y carbono a una temperatura de 440 °C. Una arandela se endureció mediante un procedimiento de la invención, es decir, en un procedimiento a alta temperatura y posteriormente en un procedimiento a baja temperatura, y la otra arandela se endureció superficialmente directamente con el mismo procedimiento a baja temperatura, es decir, de la técnica anterior. Las arandelas se analizaron con un microscopio óptico. La Figura 3 y la Figura 4 en el panel izquierdo muestran la arandela, que se endureció superficialmente solo

con un procedimiento de nitrocarburoización realizado usando un gas que contenía nitrógeno y carbono a una temperatura de 440 °C durante 16 horas a presión atmosférica. La superficie exterior en la zona que contiene nitrógeno parece parcialmente sensibilizada (precipitaciones de nitruro de cromo). El sustrato deformado parece fuertemente deformado y se vuelve claramente influido por el empleo de líquido de grabado para revelar la microestructura. La Figura 4 muestra una vista ampliada de la Figura 3.

La Figura 3 y la Figura 4 en el panel derecho muestran la arandela tratada mediante el procedimiento de la invención. La arandela se expuso a una atmósfera que contenía nitrógeno (N<sub>2</sub> gas) a una temperatura superior a 1050 °C y posteriormente se enfrió rápidamente en el mismo gas. De ese modo, el material se austenitizó completamente y el material se saturó completamente con nitrógeno. A continuación, la arandela se endureció superficialmente con un procedimiento de nitrocarburoización realizado usando un gas que contenía nitrógeno y carbono a una temperatura de 440 °C durante 16 horas a presión atmosférica, mediante lo cual se formó austenita expandida en la superficie en una zona con un espesor de al menos 5 µm. La zona que contenía nitrógeno nitrocarburoizado no se sensibilizó y el sustrato estaba claramente sin deformación en frío. Sin embargo, la dureza (260-300 HV0,5) y la dureza superficial (1200-1400 HV0,005) del sustrato en las dos arandelas fueron prácticamente idénticas. La resistencia a la corrosión (tiempo de exposición en una cámara de pulverización de sal (ISO 9227)) de la arandela, cuando se empleó el procedimiento de la invención, es varias veces mejor que para la arandela que solo se endureció superficialmente (se observó el tiempo en la cámara hasta corrosión). La arandela que se trató con el procedimiento de la invención no exhibió corrosión después de 400 horas mientras que la arandela que se endureció directamente a baja temperatura exhibió claramente corrosión visible después de 20 horas.

## Ejemplo 2

Endurecimiento de acero inoxidable austenítico deformado en frío, AISI 316, mediante un procedimiento de la técnica anterior y un procedimiento de la invención.

Dos componentes idénticos (férula posterior) de acero inoxidable austenítico deformado en frío AISI 316 se endurecieron en solución con nitrógeno y carbono a una temperatura de 440 °C. Un componente se endureció mediante un procedimiento de la invención, es decir en un procedimiento a alta temperatura y posteriormente en un procedimiento a baja temperatura y el otro componente se endureció superficialmente directamente con el mismo procedimiento a baja temperatura. La Figura 5 en el panel izquierdo muestra la microestructura analizada con un microscopio óptico de un componente que solo se endureció superficialmente con un procedimiento de nitrocarburoización realizado usando un gas que contenía nitrógeno y carbono a una temperatura de 440 °C durante 12 horas. La superficie exterior en la zona que contiene nitrógeno parece parcialmente sensibilizada con precipitaciones claras de CrN en la superficie más exterior. La Figura 5 en el panel derecho muestra un componente tratado con el procedimiento de la invención. El componente se expuso a una atmósfera que contenía nitrógeno (N<sub>2</sub> gas) a una temperatura superior a 1050 °C y posteriormente se enfrió rápidamente en el mismo gas. A continuación, la superficie del componente se endureció con un procedimiento de nitrocarburoización en un procedimiento a baja temperatura realizado usando un gas que contenía nitrógeno y carbono a una temperatura de 440 °C durante 12 horas. La zona que contenía el nitrógeno nitrocarburoizado no se sensibilizó. Sin embargo, la dureza (260-300 HV0,5) y la dureza superficial (1200-1400 HV0,005) del sustrato en los dos componentes son prácticamente idénticas. El espesor total de la capa de la zona de austenita expandida en ambos casos es de aproximadamente 20 µm. La capa más exterior es austenita expandida con nitrógeno, y la capa más interior es austenita expandida con carbono. La resistencia a la corrosión para ambos componentes se sometió a ensayo en una solución al 14 % en peso de hipoclorito sódico. El componente que se trató con el procedimiento de la invención no exhibió corrosión después de 24 horas, mientras que el componente, que se endureció directamente a baja temperatura exhibió una corrosión clara después de solo 10 minutos. El componente en el que se empleó el procedimiento de la invención difiere de ese modo en que tiene una resistencia a la corrosión considerablemente mayor que la pieza de trabajo que se nitrocarburoizó directamente.

## Ejemplo 3

Endurecimiento de una placa de acero inoxidable austenítico deformado en frío AISI 304 mediante un procedimiento de la técnica anterior y un procedimiento de la invención.

Dos componentes idénticos de placa de acero inoxidable austenítico laminado (deformado) en frío, AISI 304, se endurecieron en solución con nitrógeno y carbono a una temperatura de 440 °C. Un componente se endureció mediante un procedimiento de la invención, es decir en un procedimiento a alta temperatura y posteriormente en un procedimiento a baja temperatura y el otro componente se endureció superficialmente directamente con el mismo procedimiento a baja temperatura. La Figura 6 en el panel izquierdo muestra un componente, que se endureció superficialmente solo con un procedimiento de nitrocarburoización realizado usando un gas que contenía nitrógeno y carbono a una temperatura de 440 °C durante 20 horas y posteriormente se sometió a ensayo de corrosión por exposición a una solución al 14 % en peso de hipoclorito sódico durante 70 minutos. La Figura 6 en el panel derecho muestra el componente endurecido con el procedimiento de la invención. El componente se expuso a una atmósfera que contenía nitrógeno (N<sub>2</sub> gas) a una temperatura de 1050 °C durante 30 minutos y posteriormente se enfrió rápidamente en el mismo gas. A continuación, el componente se endureció superficialmente con un procedimiento de nitrocarburoización realizado usando un gas que contenía nitrógeno y carbono a una temperatura de 440 °C

durante 20 horas. Finalmente, el componente se expuso a un ensayo de corrosión por exposición a una solución al 14 % en peso de hipoclorito sódico. La superficie parece no verse afectada por el ensayo de corrosión incluso después de 16 horas de exposición. En el componente que se endureció directamente a baja temperatura se observan ataques de corrosión claros después de exposición/ensayo de corrosión a corto plazo (70 minutos). El componente en el que se empleó el procedimiento de la invención difiere de ese modo en que tiene una resistencia a la corrosión mucho mayor.

**Ejemplo 4**

Perfiles de dureza de acero inoxidable deformado en frío tratado mediante un procedimiento de la técnica anterior y un procedimiento de la invención.

Dos componentes idénticos de acero inoxidable austenítico deformado en frío se trataron en un procedimiento de la técnica anterior y de acuerdo con el procedimiento de la invención. Las muestras se expusieron a una atmósfera que contenía nitrógeno (N<sub>2</sub> gas) o a una atmósfera de hidrógeno (H<sub>2</sub>) a una temperatura superior a 1050 °C y posteriormente se enfriaron rápidamente en argón (para la muestra tratada con N<sub>2</sub>) o H<sub>2</sub> gaseoso. Las superficies de los componentes se endurecieron a continuación mediante nitrocarburoización en un procedimiento a baja temperatura realizado usando un gas que contenía hidrógeno y carbono a una temperatura de 440 °C durante 12 horas. Las zonas nitrocarburoizadas no se sensibilizaron. Los perfiles de dureza de las muestras se analizaron y los resultados se muestran en la Figura 7. Es evidente a partir de la Figura 7 que la muestra tratada a alta temperatura en la atmósfera que contiene nitrógeno ("EXPANITA EN HTSN") conservó la resistencia del núcleo del material mientras que la resistencia del núcleo se aniquiló en el recocido a alta temperatura en hidrógeno ("EXPANITA EN RECOCIDO").

**Ejemplo 5**

Enfriamiento en argón después de endurecimiento en solución a alta temperatura con nitrógeno.

Se expusieron las arandelas de cierre de acero inoxidable austenítico deformado en frío AISI 316L, que se describen en el Ejemplo 1 y se ilustran en la Figura 2, a una atmósfera que contenía nitrógeno (N<sub>2</sub> gas) a una temperatura superior a 1050 °C antes de enfriarse rápidamente a la temperatura ambiente en la misma atmósfera o en una atmósfera de argón. Las muestras no se sometieron a endurecimiento superficial adicional. Se sometió a ensayo la resistencia a la corrosión de los componentes en una solución al 14 % en peso de hipoclorito sódico. La Figura 8 muestra tres arandelas de cierre a modo de ejemplo enfriadas en argón (lado izquierdo) y tres arandelas de cierre enfriadas en nitrógeno (lado derecho). Las arandelas de cierre enfriadas en argón tuvieron una resistencia a la corrosión muy superior que las arandelas de cierre enfriadas en nitrógeno, que mostraron claros signos de corrosión.

**Ejemplo 6**

Endurecimiento de un componente de acero inoxidable austenítico deformado en frío, AISI 316, mediante un procedimiento de la técnica anterior y un procedimiento de la invención.

La resistencia a la corrosión de acero inoxidable austenítico deformado en frío AISI 316 tratado de acuerdo con la invención se comparó con un componente similar tratado con un procedimiento de la técnica anterior. El ensayo de corrosión se realizó por inmersión de los dos componentes endurecidos superficialmente en una solución al 14 % en peso de hipoclorito sódico durante 18 horas.

La Figura 9 en el panel izquierdo muestra el componente tratado de acuerdo con la invención, es decir en un procedimiento a alta temperatura y posteriormente en un procedimiento a baja temperatura y el otro componente en el panel derecho se endureció superficialmente directamente solo con un procedimiento a baja temperatura.

La superficie del componente tratado de acuerdo con la invención no parece verse afectada por el ensayo de corrosión incluso después de 18 horas de exposición. En el componente que se trató de acuerdo con la técnica anterior, se observaron ataques de corrosión después de exposición a corto plazo (7 minutos). El componente en el que se empleó el procedimiento de la invención difiere de ese modo en que tiene una resistencia a la corrosión mucho mayor.

**REIVINDICACIONES**

1. Procedimiento de formación de austenita expandida y/o martensita expandida mediante endurecimiento en solución de una pieza de trabajo deformada en frío de una aleación pasiva basada en hierro, níquel y/o cobalto y que comprende al menos un 10 % de cromo, pieza de trabajo deformada en frío que se ha sometido a fuerzas externas a una temperatura inferior a la temperatura de recristalización de la aleación pasiva en un procedimiento seleccionado entre forja, extrusión, conformado, estiramiento, prensado, laminado o mecanización, o una combinación de los mismos, comprendiendo el procedimiento:
  - una primera etapa de disolución de al menos nitrógeno usando N<sub>2</sub> gas en la pieza de trabajo a una temperatura T1, que es superior a 1020 °C y menor que el punto de fusión de la aleación pasiva, en la que se realiza disolución de nitrógeno a la temperatura T1 para obtener una profundidad de difusión en el intervalo de 50 µm a 5 mm,
  - una etapa intermedia de enfriamiento de la pieza de trabajo después de la etapa de disolución a la temperatura T1 a una temperatura que es menor que la temperatura a la que se forman carburos y/o nitruros en la aleación pasiva, en la que el enfriamiento desde la temperatura de 900 °C a 700 °C se realiza en menos de 60 segundos y
  - una segunda etapa posterior de disolución de nitrógeno y/o carbono en la pieza de trabajo a una temperatura T2 de al menos 300 °C, temperatura T2 que es menor que la temperatura a la que se forman carburos y/o nitruros en la aleación pasiva.
2. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la etapa de enfriamiento tiene lugar en un gas inerte, preferentemente un gas inerte que no contiene nitrógeno, tal como argón.
3. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, en el que el nitrógeno y el carbono se disuelven a la temperatura T1.
4. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la aleación pasiva se selecciona entre el grupo que comprende acero inoxidable, acero inoxidable austenítico, acero inoxidable martensítico, acero inoxidable ferrítico, acero inoxidable endurecible por precipitación (PH) o acero inoxidable ferrítico-austenítico.
5. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la disolución a la temperatura T2 se realiza en un procedimiento seleccionado entre el grupo que comprende un procedimiento basado en gas, implantación de iones, baño de sal o plasma.
6. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la temperatura T1 es al menos 1050 °C, tal como en el intervalo de 1050 °C a 1300 °C.
7. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el carbono se disuelve a la temperatura T2, y la temperatura T2 es inferior a 550 °C, preferentemente en el intervalo de 300 - 530 °C.
8. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el nitrógeno se disuelve a la temperatura T2 o el nitrógeno y el carbono se disuelven a la temperatura T2, y la temperatura T2 es inferior a 500 °C, preferentemente en el intervalo de 300 - 470 °C.
9. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que se obtiene un espesor de austenita expandida o martensita expandida de al menos 5 µm en la pieza de trabajo.
10. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la dureza de la zona de austenita expandida o la zona de martensita expandida es al menos 1000 HV.
11. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la pieza de trabajo tiene un espesor de hasta aproximadamente 10 mm.
12. Procedimiento de producción de un miembro completamente saturado con nitrógeno de una aleación basada en hierro, níquel y/o cobalto y que comprende al menos un 10 % de cromo, teniendo el miembro un espesor de hasta 10 mm y una zona de austenita expandida o una zona de martensita expandida de un espesor de al menos 5 µm y con una dureza de al menos 1000 HV, comprendiendo el procedimiento las etapas de:
  - proporcionar una pieza de trabajo deformada en frío de una aleación basada en hierro, níquel y/o cobalto y que comprende al menos un 10 % de cromo, teniendo la pieza de trabajo un espesor de hasta 10 mm, pieza de trabajo que se ha sometido a fuerzas externas a una temperatura inferior a la temperatura de recristalización de la aleación pasiva en un procedimiento seleccionado entre forja, extrusión, conformado, estiramiento, prensado, laminación o mecanización, o una combinación de los mismos,
  - una primera etapa de disolución de al menos nitrógeno usando N<sub>2</sub> gas en la pieza de trabajo a una temperatura T1, que es superior a 1020 °C y menor que el punto de fusión de la aleación pasiva, en la que se realiza disolución de nitrógeno a la temperatura T1 para saturar completamente la pieza de trabajo con nitrógeno,
  - una etapa intermedia de enfriamiento de la pieza de trabajo después de la etapa de disolución a la temperatura

- 5 T1 a una temperatura que es menor que la temperatura a la que se forman carburos y/o nitruros en la aleación pasiva, en la que el enfriamiento desde la temperatura de 900 °C a 700 °C se realiza en menos de 60 segundos y - una segunda etapa posterior de disolución de nitrógeno y/o carbono en la pieza de trabajo a una temperatura T2 de al menos 300 °C, temperatura T2 que es menor que la temperatura a la que se forman carburos y/o nitruros en la aleación pasiva para proporcionar el miembro.
13. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en el que la pieza de trabajo o el miembro se selecciona entre un perno de dirección, una tuerca, una arandela, una sujeción, un inyector, una pieza de una bomba, un componente de maquinaria, un semiconductor ASML, una pieza de férula, un rodamiento de bolas y una jaula de rodamientos, una pieza neumática, y una membrana.
- 10 14. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en el que la pieza de trabajo o el miembro se selecciona entre una parte de una válvula o una parte usada en una válvula, una parte de un rodamiento, una parte de un equipo médico, o un instrumento médico, o una parte de un equipo dental, o un instrumento dental, una parte de un equipo farmacéutico, o una parte de un automóvil.
- 15 15. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en el que la pieza de trabajo o el miembro forma un área superficial exterior de un objeto de diseño, tal como un clip para sujetar papeles o notas, una placa de firma, un soporte, una tapa de una caja, una cubertería, un reloj, o una placa montada junto con un asa o una placa que forma parte de una lámpara.

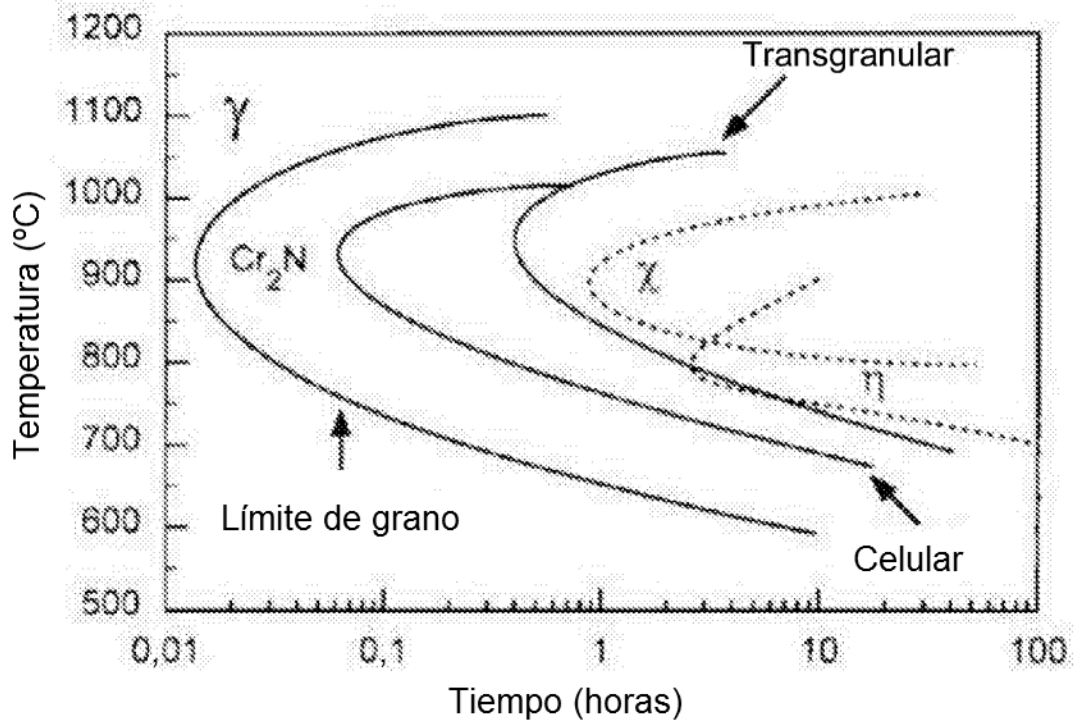


Fig. 1

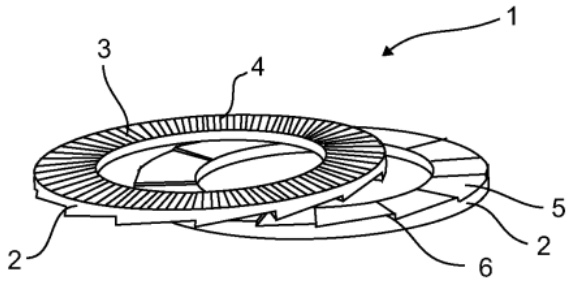


Fig. 2a

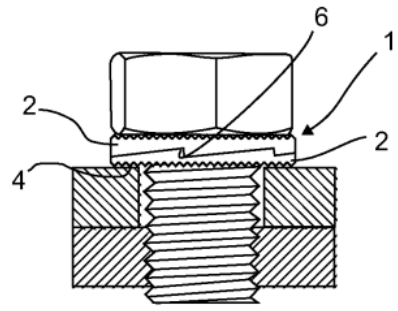


Fig. 2b

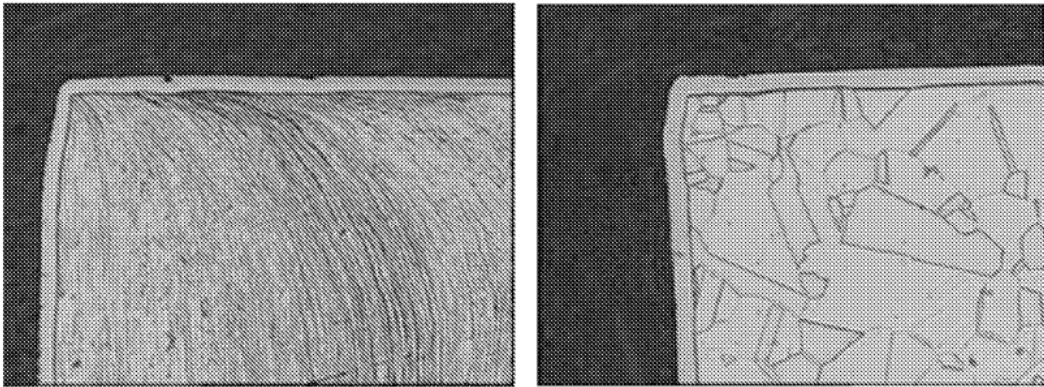


Fig. 3

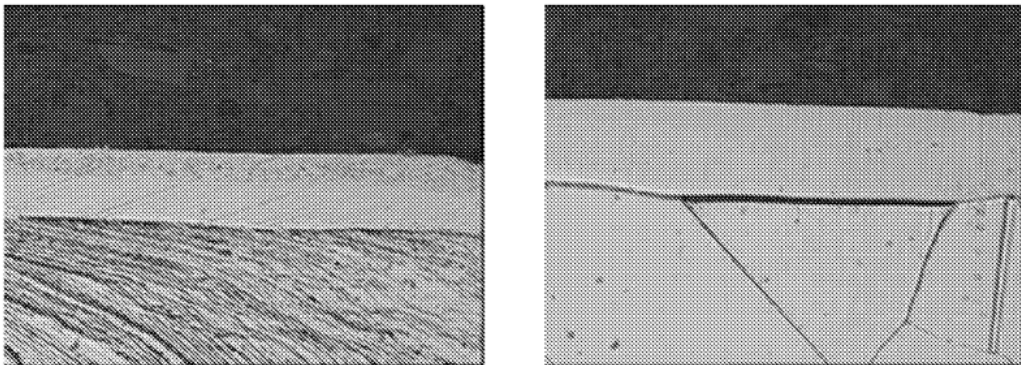


Fig. 4



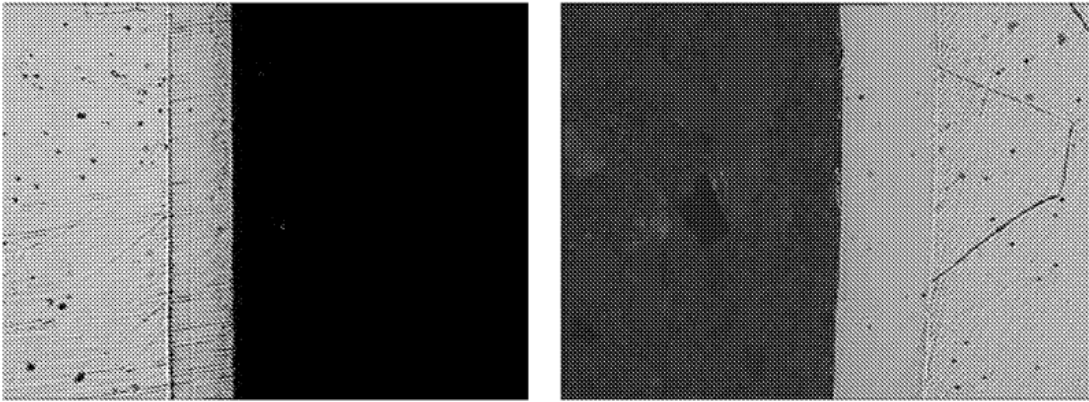


Fig. 5

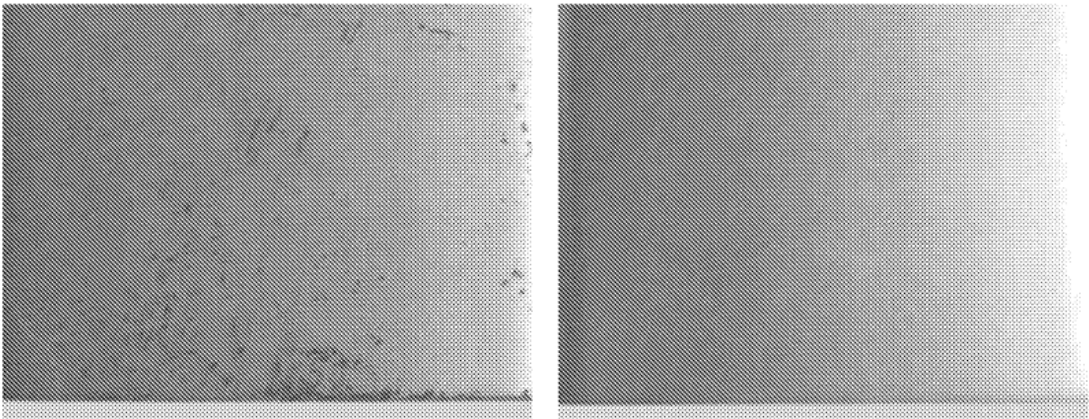


Fig. 6

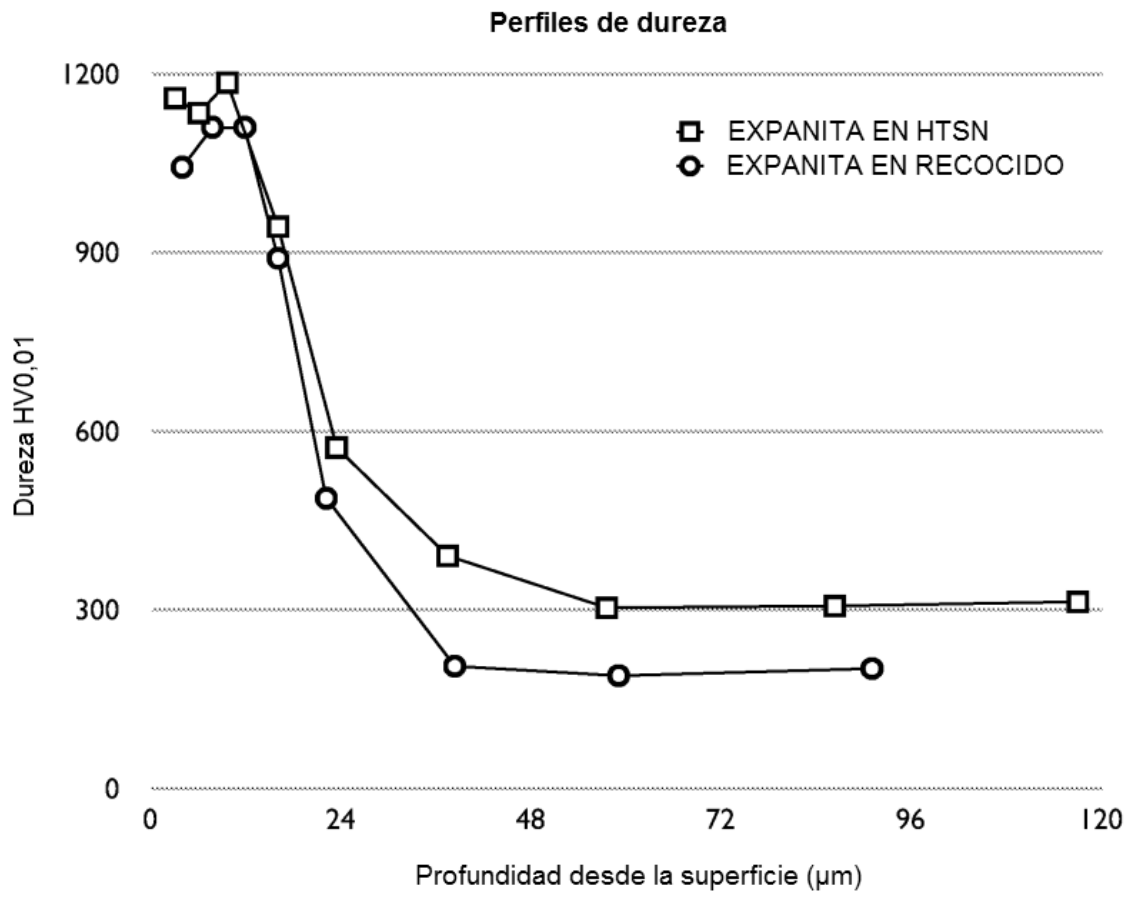


Fig. 7

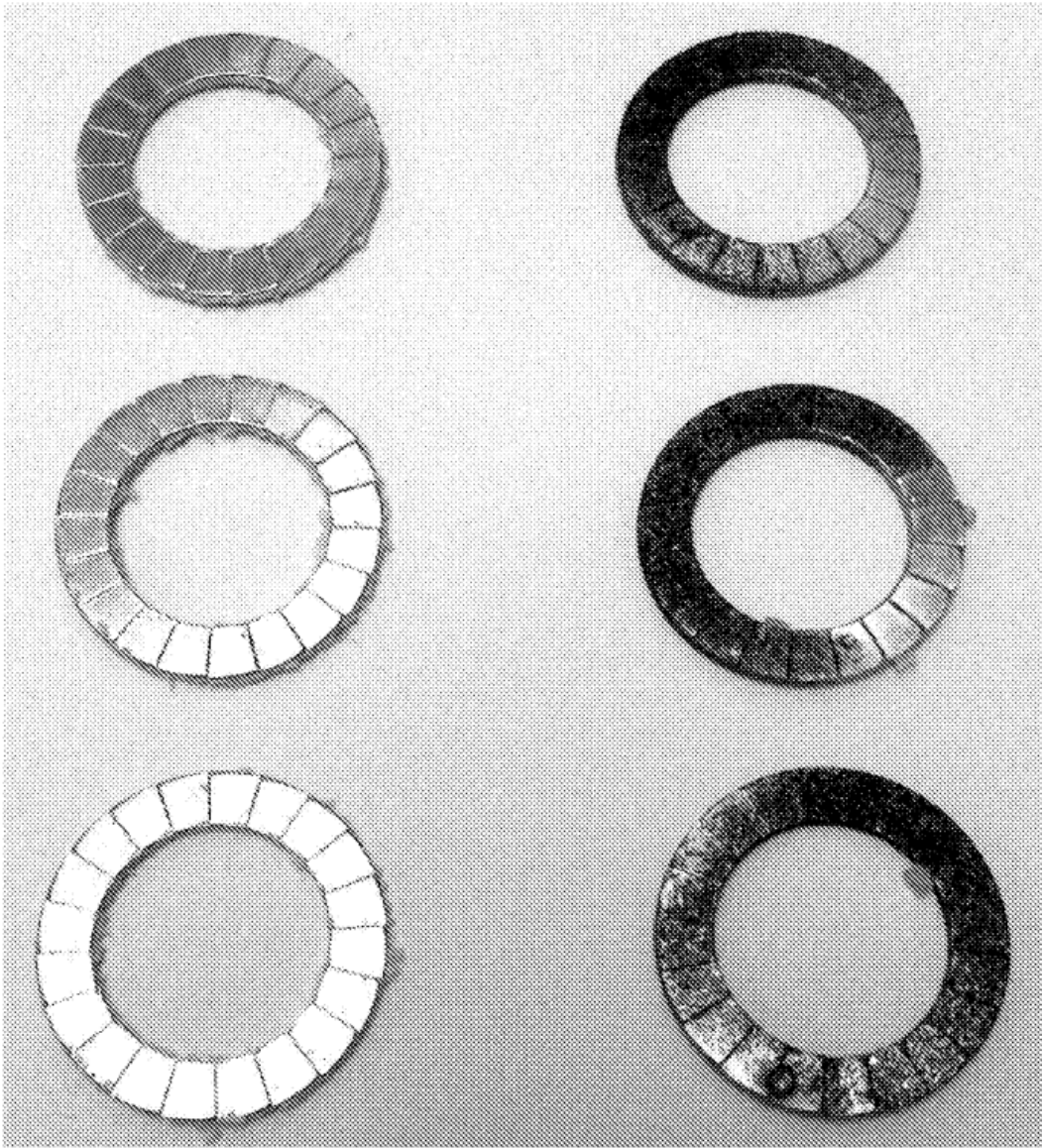


Fig. 8

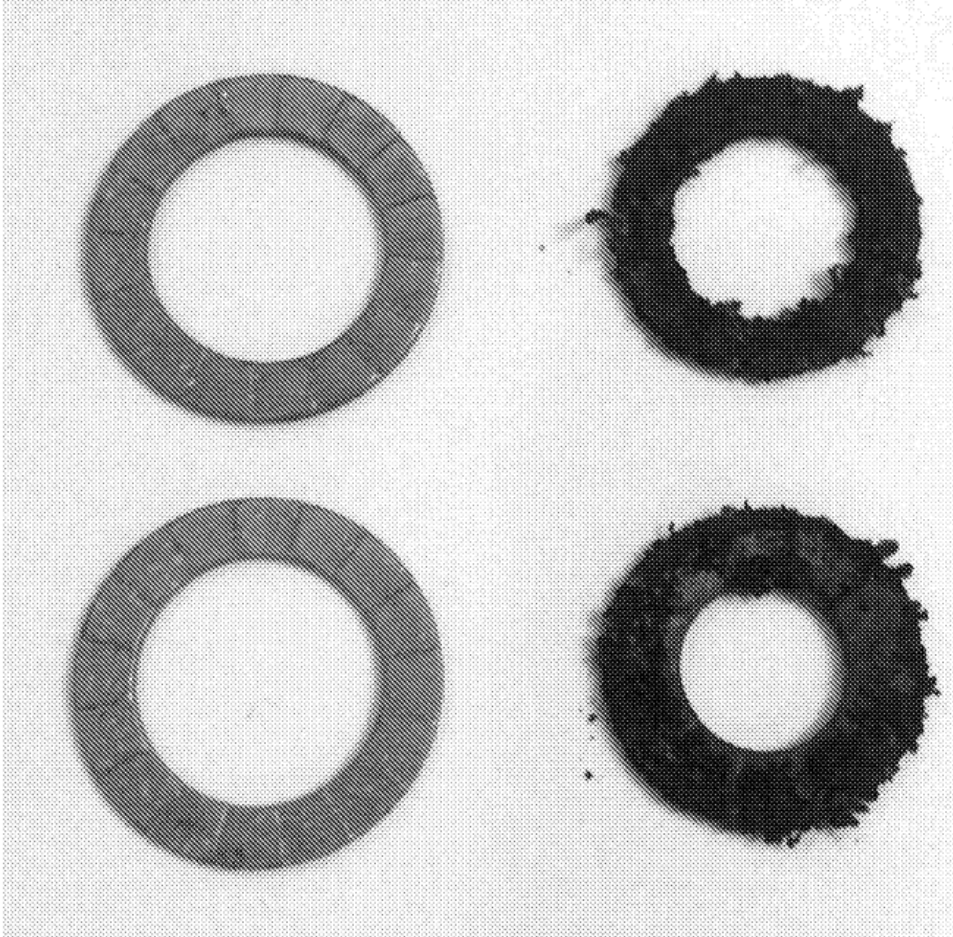


Fig. 9