

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 715 925**

51 Int. Cl.:

C21D 1/74	(2006.01)
C21D 1/76	(2006.01)
C22F 1/02	(2006.01)
C23C 8/20	(2006.01)
C23C 8/22	(2006.01)
C23C 8/30	(2006.01)
C23C 8/32	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.11.2009 PCT/FR2009/052290**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **17.06.2010 WO10066979**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.11.2009 E 09797083 (4)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.01.2019 EP 2376663**

54 Título: **Procedimiento para producir una atmósfera gaseosa para el tratamiento de metales**

30 Prioridad:

09.12.2008 FR 0858379

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

07.06.2019

73 Titular/es:

**L'AIR LIQUIDE SOCIÉTÉ ANONYME POUR
L'ETUDE ET L'EXPLOITATION DES PROCÉDÉS
GEORGES CLAUDE (100.0%)
75, Quai d'Orsay
75007 Paris , FR**

72 Inventor/es:

**CHAFFOTTE, FLORENT y
DOMERGUE, DIDIER**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 715 925 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 producir una atmósfera gaseosa para el tratamiento de metales

La presente invención se refiere al campo de los tratamientos térmicos de piezas metálicas.

5 Uno de los objetivos de la presente invención es proponer un nuevo procedimiento para proporcionar una atmósfera que se ha de inyectar en hornos destinados al tratamiento térmico o termoquímico de piezas metálicas.

Las atmósferas buscadas por la presente invención deben permitir por una parte evitar una descarburación y una oxidación de las piezas, pero por otra parte ser capaces de enriquecer las piezas con carbono (procedimientos de cementación y carbonitruración). Por último, esta atmósfera debe poder producirse en condiciones económicas, seguras, y ser fácil de manejar.

10 Las atmósferas de tratamiento térmico que satisfacen los criterios anteriores contienen generalmente como componentes mayoritarios nitrógeno, que tiene un papel neutral con respecto a los tratamientos antes buscados, hidrógeno, que protege contra la oxidación, y monóxido de carbono, que al mismo tiempo protege contra la oxidación y la descarburación y permite, si es necesario, realizar un enriquecimiento con carbono (cementación). En estas atmósferas se encuentran además componentes minoritarios, tales como CO₂ y agua o también CH₄. La atmósfera puede además estar enriquecida con hidrocarburos (gas natural, propano... con el fin de influir en los equilibrios químicos.

Entre los métodos utilizados actualmente de forma tradicional para producir tales atmósferas, pueden mencionarse los métodos enumerados posteriormente, bien conocidos por el experto en la técnica.

20 En primer lugar, estas atmósferas pueden producirse mediante lo que se conoce como "generadores endotérmicos". Estos generadores producen la atmósfera a partir de una reacción entre aire y un combustible (generalmente gas natural), reacción que se produce en un reactor catalítico calentado a una temperatura del orden de 1.000 °C. Este tipo de atmósfera contiene típicamente como componentes mayoritarios un 40 % de nitrógeno (N₂), un 40 % de hidrógeno (H₂) y un 20 % de monóxido de carbono (CO). Las atmósferas producidas mediante un generador endotérmico ya son conocidas y se utilizan desde hace muchos años, pero presentan el inconveniente de necesitar por parte del usuario la inversión de una máquina de producción dedicada. Asimismo, la utilización de un generador endotérmico resulta con frecuencia poco flexible. La capacidad de producción se adapta por lo general difícilmente a la necesidad real y entonces es necesario producir de manera permanente un caudal superior al caudal necesario. Por otra parte, los contenidos de los diferentes constituyentes de la mezcla están fijados por la reacción que se produce en el reactor catalítico: si sigue siendo posible disminuir los contenidos de H₂ y CO mediante una dilución con nitrógeno (procedimiento denominado comúnmente "endodiluido"), en cambio no es factible industrialmente aumentar los contenidos de CO y H₂ más allá de un 20 % y un 40 % respectivamente. En efecto, para aumentar los contenidos mayoritarios es necesario aumentar el contenido de oxígeno en detrimento del nitrógeno, lo que plantea problemas de seguridad y de comportamiento de los materiales.

35 Otro método de fabricación bien conocido se denomina "*in situ*" o "atmósfera de síntesis", por el hecho de que la atmósfera no se obtiene con la intervención de un generador exterior, sino efectuando la inyección directa en el horno de una mezcla de diferentes constituyentes gaseosos necesarios, reaccionando estos constituyentes entre ellos *in situ*, en una zona adaptada en cuanto a la temperatura del horno. Entre estas atmósferas se encuentran en particular mezclas de nitrógeno y de metanol. El metanol se inyecta en la mayoría de los casos por medio de una caña insertada en el horno de tratamiento térmico por un tubo capilar por medio de un flujo anular de nitrógeno gaseoso, que pulveriza el metanol en forma de gotitas finas para arrastrarlo en el horno. Bajo el efecto de la temperatura del horno, que puede ascender típicamente a 900 °C, la molécula de metanol se craquea para formar CO y H₂, según la reacción siguiente:



La mezcla formada contiene así dos veces más hidrógeno que CO.

45 Las atmósferas formadas a partir de nitrógeno y de metanol permiten por lo tanto en particular sintetizar una atmósfera idéntica a la producida mediante un generador endotérmico. Asimismo es posible, según la proporción de nitrógeno y de metanol, obtener una atmósfera más rica en H₂ y CO. Estas atmósferas permitirán en particular realizar más rápidamente los tratamientos de cementación. Los inconvenientes principales de esta solución son por una parte su coste, que está principalmente relacionado con el precio del metanol, y por otra parte la toxicidad de éste, pero además conciernen al hecho de que este procedimiento resulta actualmente limitado en rapidez de tratamiento con respecto a procedimientos de tecnología disruptiva, tales como la cementación a baja presión. Además, la reacción de craqueo del metanol es considerablemente endotérmica, lo que se traduce en un consumo de energía importante y la formación de zonas frías en los hornos.

55 Para los tratamientos de cementación o carbonitruración realizados bajo atmósfera gaseosa de tipo atmósfera de generador o atmósfera de síntesis, la rapidez del tratamiento está relacionada con la velocidad de transferencia de carbono entre la atmósfera y la superficie de las piezas, o flujo de carbono ϕ_C , que puede expresarse de la forma

siguiente:

$$\phi_C = \beta (PC - C_S)$$

donde

5 C_S representa el contenido de carbono de las piezas tratadas, PC representa el potencial de carbono de la atmósfera definido como el contenido de una hoja de hierro expuesta a la atmósfera durante un periodo infinito, β es el coeficiente de transferencia de carbono, que es proporcional al producto de los contenidos de CO y H₂.

El potencial de carbono puede calcularse según la relación siguiente en el supuesto de una atmósfera en equilibrio:

$$PC = \frac{100 \cdot CO^2 / CO_2}{19.6 \cdot CO^2 / CO_2 + 1.07 \cdot \exp(4798,6/T)}$$

10 El potencial de carbono es por consiguiente característico del equilibrio que puede establecerse entre la pieza y la atmósfera, y el coeficiente β caracteriza la velocidad a la que puede alcanzarse este equilibrio.

En busca de un aumento de la productividad, puede verse por lo tanto el interés que tiene aumentar los contenidos de CO y de H₂, con el fin de maximizar el flujo de carbono a través del potencial de carbono y del coeficiente de transferencia de carbono β .

15 Una atmósfera que contenga un 50 % de CO y un 50 % de H₂ permite en particular maximizar el coeficiente de transferencia de carbono β .

El documento EP0953654 A1 propone un procedimiento para generar una atmósfera de carburación con una mezcla que comprende CO gaseoso y etanol inyectado a alta temperatura, pero no describe la atmósfera utilizada a temperaturas hasta los 800 °C.

20 La presente invención propone entonces un nuevo procedimiento para producir una atmósfera del tipo anteriormente buscado (que permita evitar una descarburación y una oxidación de las piezas mientras es capaz de enriquecer las piezas con carbono), realizando la inyección directa en el horno de una mezcla que comprende dióxido de carbono y etanol, a la que eventualmente se añade nitrógeno, mientras que se inyecta CO₂ solo o eventualmente mezclado con nitrógeno en la o las fases del ciclo de tratamiento o la o las zonas del horno cuya temperatura es inferior a 750 °C.

El objeto de la invención está definido en las reivindicaciones.

25 Esta mezcla puede eventualmente estar enriquecida con especies adicionales que permitan controlar los equilibrios químicos en la atmósfera (hidrocarburos, aire...).

La atmósfera puede eventualmente estar enriquecida con amoníaco para los procedimientos de carbonitruración.

30 Una de las características ventajosas de la invención radica no obstante en la posibilidad de utilizar sólo CO₂ y etanol para controlar estos equilibrios químicos; la o las atmósferas convencionales de generador o de síntesis requieren adiciones de aire y de hidrocarburo. Según la proporción CO₂ / etanol, el contenido de CO₂ residual será más o menos elevado, lo que condiciona directamente el potencial de carbono de la atmósfera.

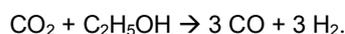
Los componentes destinados a la síntesis de la atmósfera pueden por ejemplo inyectarse por medio de equipos de inyección ya conocidos para la aplicación de las atmósferas de nitrógeno-metanol.

35 Es posible, como se practica comúnmente, inyectar la fase líquida (etanol) a través de un capilar en una caña que contenga una corriente anular compuesta de fases gaseosas (CO₂, nitrógeno), que así arrastrarán el etanol y lo pulverizarán en el recinto del horno.

El etanol puede también vaporizarse corriente arriba con respecto a la inyección del horno con el fin de inyectarlo en forma gaseosa mezclado con las otras especies gaseosas.

40 Finalmente, siempre a título ilustrativo, el etanol puede introducirse directamente en fase líquida en el recinto del horno (por ejemplo depositado en una copela) con el fin de que se vaporice bajo el efecto de la temperatura del horno y pueda así reaccionar con las especies gaseosas introducidas por separado en el recinto del horno.

En el interior del horno, el CO₂ reacciona con el etanol para formar una mezcla de hidrógeno y de CO según la reacción:



45 Pero según una ejecución preferida de la invención la inyección se realiza durante una fase del tratamiento o en una zona del horno a una temperatura superior a 750 °C, y aún más preferiblemente cuya temperatura esté situada en el intervalo que va de 850 °C a 1.000 °C.

Se comprenderá que puede tratarse con hornos continuos o no, y por lo tanto se hablará en lo que sigue indistintamente de “zona del horno” o de “fase del tratamiento” donde/durante la cual se inyecta la mezcla que contiene etanol (incluso un horno discontinuo puede tener varias zonas o cámaras y todas estas cámaras no admiten necesariamente la misma atmósfera).

5 Se sabe por otra parte que las restricciones de seguridad relacionadas con la aplicación de las atmósferas de tratamiento térmico y descritas en la norma NF-EN 746-3 son muy rigurosas e imponen en particular no inyectar ninguna atmósfera considerada como inflamable (por ejemplo que contenga potencialmente más de un 5 % de mezcla H₂, CO) por debajo de 750 °C. En consecuencia, por debajo de 750 °C, los procedimientos inyectan en general un gas de “sustitución”, generalmente nitrógeno solo.

10 Puede decirse así que en el caso de las atmósferas de nitrógeno-metanol, el nitrógeno desempeña las funciones siguientes:

- el papel de “gas de proceso” mezclado con el gas procedente del craqueo del metanol (el nitrógeno desempeña el papel de gas portador “empujando el metanol”);

- el papel de “gas de seguridad” (100 % del caudal) en los casos siguientes:

15 - cuando la temperatura es inferior a 750 °C;

- para la detección de una caída de caudal o de presión de nitrógeno.

Según la invención, se propone entonces inyectar la mezcla que contiene el etanol por encima de 750 °C e inyectar por debajo de 750 °C CO₂ solo, o eventualmente mezclado con nitrógeno, lo que presenta además la ventaja de realizar una preoxidación de la carga, lo que acelerará el tratamiento quemando las materias orgánicas (grasa, aceite de corte...) y activando la superficie con vistas al tratamiento en la fase siguiente del ciclo.

20

El procedimiento conforme a la invención cuenta con muchas ventajas sobre los procedimientos existentes, entre las cuales pueden mencionarse los aspectos siguientes:

25 - en el caso de la utilización de mezclas de CO₂ y de etanol sin nitrógeno, se obtiene una mezcla H₂/CO que contiene un 50 % de cada constituyente. Esta mezcla es conocida por proporcionar una eficacia y una rapidez de tratamiento óptimas para la cementación (fuera de la cementación a baja presión). Con respecto a las atmósferas convencionales de generador endotérmico o de nitrógeno-metanol, se obtiene así un aumento de productividad que puede llegar hasta un 30 %;

30 - además, el etanol presenta un coste relativamente similar al del metanol, pero da lugar a la formación de un volumen de atmósfera más importante. De hecho, 1 litro de metanol da lugar a la formación de 1,67 Nm³ de gas craqueado (H₂ + CO), mientras que la misma cantidad de etanol da lugar a la formación de 1,95 Nm³ de atmósfera;

- el etanol es un producto no tóxico, a diferencia del metanol;

- al mismo tiempo, está disponible de fuentes de producción a base de energías fósiles o a base de productos de la agricultura, mientras que el metanol procede exclusivamente de procesos de producción basados en productos petrolíferos;

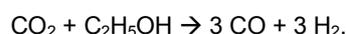
35 - el procedimiento conforme a la invención se adapta fácilmente en los hornos actualmente alimentados mediante mezclas tradicionales de nitrógeno y de metanol, y de hecho permite utilizar tal cual el conjunto de los circuitos de inyección de nitrógeno y de metanol existentes;

- en caso necesario, la mezcla H₂/CO así generada puede diluirse con nitrógeno para regular de forma muy flexible la composición y por lo tanto la actividad de la atmósfera;

40 - permite la preoxidación de las cargas sin necesidad de disponer de un horno específico para esta operación.

La presente invención se refiere entonces a un procedimiento de generación de una atmósfera destinada al tratamiento térmico de piezas metálicas en un horno, según el cual se efectúa la introducción, en al menos una fase del ciclo de tratamiento o al menos una zona del horno de tratamiento térmico, de una mezcla que comprende CO₂ gaseoso y etanol en forma de gotitas finas o de vapor, de tal modo que se realice en el interior del horno la reacción entre el CO₂ y el etanol para formar una mezcla de hidrógeno y de CO según la reacción:

45



y que está caracterizado por que la inyección se realiza en una fase del ciclo de tratamiento o en una zona del horno de tratamiento térmico cuya temperatura es superior a 750 °C, y aún más preferiblemente está situada en el intervalo que va de 850 °C a 1.000 °C, mientras que en la o las fases del ciclo de tratamiento o la o las zonas del horno cuya temperatura es inferior a 750 °C se inyecta CO₂ solo o eventualmente mezclado con nitrógeno.

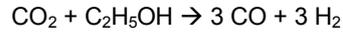
50

La presente invención puede además adoptar una o varias de las características técnicas siguientes:

- la mezcla inyectada comprende también nitrógeno gaseoso,
- el etanol es calentado y/o vaporizado antes de la inyección en el horno.

REIVINDICACIONES

5 1. Procedimiento para generar una atmósfera destinada al tratamiento térmico de piezas metálicas en un horno, según el cual se efectúa la introducción, en al menos una fase del ciclo de tratamiento o al menos una zona del horno de tratamiento térmico, de una mezcla que comprende CO₂ gaseoso y etanol en forma de gotitas finas o de vapor, de tal modo que se realice en el interior del horno la reacción entre el CO₂ y el etanol para formar una mezcla de hidrógeno y de CO según la reacción:



10 y que está caracterizado por que la inyección se realiza en una fase del ciclo de tratamiento o una zona del horno de tratamiento térmico cuya temperatura es superior a 750 °C, mientras que en la o las fases del ciclo de tratamiento o la o las zonas del horno cuya temperatura es inferior a 750 °C se inyecta CO₂ solo o eventualmente mezclado con nitrógeno.

15 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que dicha mezcla inyectada en una fase del ciclo de tratamiento o una zona del horno de tratamiento térmico cuya temperatura es superior a 750 °C comprende también nitrógeno gaseoso.

3. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el etanol es calentado y/o vaporizado antes de la inyección en el horno.

20 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la inyección de la mezcla que comprende CO₂ gaseoso y etanol en forma de gotitas finas o de vapor se realiza en una fase del ciclo de tratamiento o una zona del horno de tratamiento térmico cuya temperatura está situada en el intervalo que va de 850 °C a 1.000 °C.