

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 718 816**

51 Int. Cl.:

C23C 8/24 (2006.01)

C23C 8/26 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.08.2012 PCT/IB2012/001945**

87 Fecha y número de publicación internacional: **13.06.2013 WO13084034**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.08.2012 E 12780807 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.01.2019 EP 2788521**

54 Título: **Método de mejora de las propiedades mecánicas de productos fabricados de metales y aleaciones**

30 Prioridad:

07.12.2011 GB 201121197

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

04.07.2019

73 Titular/es:

**SOLARIS HOLDINGS LIMITED (100.0%)
PO Box 207, 13-14 Esplanade
Jersey, St Helier JE1 1EE, GB**

72 Inventor/es:

**UMAROV, GEORGY RAMASANOVICH;
BOYCHENKO, SERGEY IVANOVICH y
KHEMKA, SHIV VIKRAM**

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

ES 2 718 816 T3

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

DESCRIPCIÓN

Método de mejora de las propiedades mecánicas de productos fabricados de metales y aleaciones

5 **Campo técnico**

La invención pertenece al campo de la metalurgia, en particular, al tratamiento superficial termoquímico de productos fabricados de metales, principalmente aceros, y sus aleaciones.

10 **Técnica antecedente**

Hay métodos conocidos de mejora de las propiedades de productos de metales y aleaciones por medio del endurecimiento de sus capas superficiales, por ejemplo, a través del recubrimiento con nitruro mediante la nitruración de los productos a alta temperatura y presión en atmósfera de amoníaco o mezcla de gases. El incremento en la dureza y profundidad de una capa de endurecimiento se obtiene por medio del preprocesamiento de las superficies del producto, por ejemplo, con la ayuda de su aleación con elementos de formación de nitruros con el uso de tecnología de haces de electrones (SU1707997, C23C 14/48, 1997) o con la ayuda de calentamiento por láser (RU2148676 C1, C23C8/26, 2000) y con el recocido posterior tras la nitruración. El endurecimiento se obtiene mediante la formación de una estructura que contiene nitruros finamente dispersados de elementos de la aleación en la capa superficial del producto. La dureza y profundidad de la capa endurecida se determinan por la velocidad del proceso de deposición de nitruro que a su vez depende de la precisión del mantenimiento de una temperatura de recocido y de la duración de este proceso.

Hay un método conocido (RU2133299 C1, C23F17/00, 1999), que se basa en un trabajo en caliente preliminar de un detalle mediante presurización a continuación enfriamiento en aire y a continuación nitruración a la temperatura, lo que excluye el recrystalizado de la estructura del detalle, cuando el flujo de difusión se dirige perpendicularmente a una dirección de formación. En un material con una presencia de una textura de deformación en caliente el nitrógeno se difunde más intensamente y los nitruros formados se distribuyen más uniformemente y apretadamente, cuando el flujo de difusión se dirige perpendicularmente a una dirección de deformación. Sin embargo, este método es efectivo principalmente para productos de nitruración fabricados de aceros martensíticos de bajo contenido en carbono y no son adecuados para materiales de baja ductilidad.

Hay métodos conocidos de endurecimiento de productos de metal y aleaciones por medio de la nitruración por gas en presencia de catalizadores —sustancias y compuestos—, que cambian la cinética de las reacciones químicas. La estructura de los catalizadores así como los mecanismos de su influencia pueden ser variados.

Por ejemplo, en el método presentado por la patente RU2208659C1, C23C8/30, 2003, para las finalidades del procesamiento de nitrógeno superficial se usa una forma de catalizador esférico a alta temperatura para una circulación restringida de una mezcla de gas-aire en saturación dentro de un espacio de trabajo para proporcionar la aceleración de procesos isotérmicos y de difusión (el denominado efecto "chorreado de arena").

En los métodos presentados por las patentes EP0408168, C23C 8/02, 1991; DE19652125, C23C 8/24, 1998, la intensificación del proceso de nitruración con la obtención de capas endurecidas profundas se proporciona mediante el uso de ciertas sustancias como catalizador, que entran en interacción con los óxidos superficiales y exfolian efectivamente una superficie de la pieza de trabajo y conducen a su plastificación.

Hay métodos conocidos cuando los flujos de gas amoníaco se exponen preliminarmente a un proceso catalítico (RU2109080, C23C 8/24, 1998) con la ayuda de catalizadores de diversa composición química, por ejemplo, basados en óxido de aluminio, óxido de silicio o preparados a partir de metales y sus aleaciones que contienen elementos catalíticos activos de una variedad del grupo metal-platino en su composición. La atmósfera contenedora de gas en el proceso catalítico mediante los elementos y compuestos anteriormente mencionados, alcanza una actividad especial en la forma de un impacto de nitruro sobre los productos de acero y aleaciones mientras que, según la opinión de los presentes inventores, formaciones débiles, químicamente altamente activas (nitrógeno, hidrógeno, radicales oxigenados, iones, radicales-ion) son los componentes activos en el medio que contiene el gas que penetran en una matriz metálica firme y reaccionan con ella. La introducción de un factor catalítico durante el proceso de nitruración, que específicamente influye en la transformación de los reactivos de gas permite intencionada y selectivamente manejar todo el espectro de productos finales e intermedios obtenidos en el transcurso de estos procesos. Los métodos anteriormente mencionados permiten mejorar el proceso de impregnación superficial a baja temperatura (LTSI) de aceros y aleaciones recibidos sobre esa base (y para eliminar un cierto número de problemas que surgen en los procesos LTSI) debido a que proporcionan los procesos de saturación metálica por nitrógeno en las condiciones más próximas al diagrama binario hierro-nitrógeno, con lo que las capacidades de los catalizadores como activadores del proceso de nitruración, se materializan en el intervalo de temperatura limitado.

El documento US 4.511.411 divulga que un componente de titanio o aleaciones del mismo se coloca en una autoclave. El gas nitrógeno o amoníaco se bombea al interior de la autoclave. El componente sin tratar

químicamente se expone en la autoclave durante tres horas a una presión de 900 bar y una temperatura de 1000 °C. La capa de TiN así formada en la zona superficial y sub-superficial del componente tiene una dureza Vickers de 800 0,05 g/mm² con un grosor de 20 micras. Con este método económico, se consigue un incremento en la dureza superficial desde una dureza Vickers 0,05 = 450 de métodos de la técnica anterior a una dureza Vickers de 0,05 = 800.

Divulgación de la invención

La intención de la presente invención es la mejora de las propiedades mecánicas, en particular el incremento en la dureza y resistencia al impacto de productos fabricados de metales, principalmente aceros, y aleaciones basadas en ellos.

El resultado técnico es el incremento en la profundidad y uniformidad de capas de alta resistencia pero viscosas mediante la intensificación de procesos de nitruración en gas. La intensificación se proporciona mediante la creación de un mecanismo esencialmente nuevo de influencia sobre un material del producto, lo que permite la penetración de los iones nitrógeno a una profundidad que es significativamente mayor que la regular.

El resultado adicional es la posibilidad de procesamiento industrial de productos a partir de materiales refractarios y de baja ductilidad, también productos de gran tamaño y productos con forma irregular.

El problema se resuelve de la siguiente forma: en el método de mejora de las propiedades mecánicas de productos fabricados de metales, incluyendo nitruración del producto en una atmósfera de gas que contiene nitrógeno y/o sus compuestos en presencia de un catalizador, difiriendo en que el producto y el catalizador se exponen simultáneamente a una presión isostática en caliente con observación de las condiciones del impacto barométrico y de temperatura que proporcionan la consecución de densidad de dislocaciones en el volumen del producto, en el que la presión isostática en caliente se implementa a la presión barométrica desde 100 a 300 MPa y límites de temperatura desde 1500 a 2500 °C, y en el que se usan los elementos del Grupo 1 del Sistema periódico como catalizadores de modo que se satisfagan las condiciones para la transición de una parte de la sustancia del producto al estado de positrón de la materia de Dirac.

El catalizador se usa con la oportunidad de composición de medios y/o compuestos altamente activos en la atmósfera del gas mencionado lo que inicia la aparición de fases de transición con la formación de positronio en el volumen del producto. En la nitruración de productos huecos el catalizador se coloca en el interior de un producto y la presión isostática en caliente se lleva a cabo con el uso de elementos del diseño del producto.

Tras la finalización del proceso de nitruración se implementa la descontaminación del producto y su depuración de elementos de impurezas mediante su recocido.

La esencia del método puede explicarse como sigue.

Se determina que en un estado de fase estable tanto del material en procesamiento como de la atmósfera de saturación la nitruración es ineficaz debido a la baja difusión del nitrógeno provocada por la pequeña plasticidad y alta resistencia a la deformación del metal, mientras que la saturación más intensa de una matriz de metal firme por el nitrógeno tiene lugar en las condiciones de las fases de transformación. En este caso el nitrógeno se difunde más intensamente mientras aparecen nitruros que se distribuyen más regular y densamente.

Las condiciones de inestabilidad de un estado de fase de un material del producto se consiguen a través de la influencia del producto y el presente catalizador por la presión isostática en caliente (de aquí en adelante denominada como HIP). La característica de la HIP es que este proceso permite el asentamiento de grandes deformaciones plásticas sin cambiar la forma de una muestra.

Durante la deformación plástica la densidad de las dislocaciones —la principal clase de defectos en la estructura cristalina—, una fuente de presión interna en un cristal, crece. La línea de una dislocación —los lugares de la máxima distinción en una red cristalina—. Realmente, la deformación plástica tiene lugar debido al movimiento y multiplicación de dislocaciones. La plasticidad y viscosidad de un metal son la consecuencia de suficiencia de dislocaciones y planos sobre los que deslizan mientras se provoca el endurecimiento por deformación por la densidad de dislocaciones e intensificación de su interacción.

Los átomos cerca de las dislocaciones se desplazan desde sus posiciones de equilibrio y sus desplazamientos a nuevas posiciones en el cristal deformado demandan menos introducción de energía que para átomos en un cristal sin distorsionar. Las dislocaciones no pueden aparecer solamente como resultado de un movimiento térmico. La deformación a alta temperatura del cristal es necesaria para su origen y para el incremento en el recorrido de deslizamiento de las dislocaciones que ya surgen durante la formación del cristal. En las condiciones de deformación a alta temperatura no solo se incrementa la densidad de dislocaciones sino también la velocidad de difusión en el cristal mientras disminuye su estabilidad química. Cuanto mayor sea la zona de distorsiones en la proximidad de las dislocaciones menor será la barrera energética para el desplazamiento de las dislocaciones determinado por la

energía del enlace interatómico. En este sentido, la estructura del cristal se deforma cerca de la línea de una dislocación con atenuación de la distorsión en proporción inversa a la distancia desde esta línea. La deformación de un cristal real comienza, cuando la presión externa alcanza el valor necesario para el comienzo del movimiento de dislocación que es la rotura de las uniones interatómicas cerca de una dislocación.

5 Se conoce también, que solo bajo la influencia de la una presión externa hay dislocaciones con la simetría teniendo una curvatura diferente de cero entre las que la mejor perspectiva son espirales de tornillo asimétricas desde el punto de vista del sector energético para tareas resueltas por la actual invención.

10 La dislocación de tornillo corresponde a un eje de la estructura en espiral del cristal que se caracteriza por la distorsión que junto con planos paralelos normales forma el plano inclinado continuo en el tornillo que rota con relación a una dislocación.

15 La HIP, que se basa en la conocida ley de Pascal, supone la colocación de un producto en un medio gaseoso (o líquido) sobre el que se efectúa una cierta presión que, como resultado, se distribuye regularmente sobre una superficie del producto provocando su compresión en muchas direcciones. El objetivo principal de la HIP es el incremento en la densidad de los productos que tienen defectos cerrados. Esta tecnología permite que los materiales del producto obtengan alta resistencia y propiedades plásticas que en muchos casos exceden considerablemente los niveles que pueden conseguirse con deformaciones en caliente, por ejemplo. Como resultado del impacto isostático en caliente sobre un producto, en su volumen aparecen tensiones que provocan quebrantamiento de la periodicidad de tipo bidimensional en una red cristalina (provocando cambios en la densidad de las dislocaciones) a lo largo de las que hay una difusión del saturante en el volumen. Es fácil que los átomos intersticiales se muevan al área de la red del cristal tensionada (deformada). Los canales de distorsión son los canales de la difusión facilitada.

25 Para la descripción matemática de los procesos de formación de metales, se usan varios modelos de comportamiento elastoplástico. El componente importante del modelo es la dependencia de las constantes elásticas, y en caso de materiales isotrópicos (que son metales) del módulo de cortadura G , a partir de variables de estado termodinámicas —la presión y temperatura—. Existe el modelo de Steinberg (Guinan M.W., y Steinberg D.J. Pressure and temperature of the isotropic polycrystalline shear modulus for 65 elements. J.Phys. Chem. Solids, 1974, vol.35, págs. 1501-1512) [1] en el que la dependencia del módulo de cortadura sobre la presión y temperatura se toma como la siguiente:

$$G(P, T) = G_0 \left[1 + AP / \delta^{1/3} - B(T - T_0) \right],$$

35 en la que:

G - módulo de cortadura

G_0 - valor del módulo de cortadura bajo condiciones normales $P=0$, $T=T_0=300$ K

40 A , B - las constantes dependientes de las propiedades de la sustancia del producto y se obtienen en el resultado del análisis de la información experimental, remitida en Steinberg D.J., Cohran S.G., Guinan M.W. A constitutive model for metals at high-strain rate. J.Appl. Phys., 1980, vol.51 (3), págs.1498-1504 b d Steinberg D.J. Equation of state and strength properties of selected materials. LLNL report No. URCL-MA-106439, 1966 [2],

45 $\delta = \rho/\rho_0$ - la relación de la densidad del material del producto bajo condiciones normales y actuales de un estado termodinámico.

Cayendo en una unidad de longitud, la energía de las dislocaciones se determina por la fuerza necesaria para la creación de dislocaciones.

50 Para la dislocación de tornillo:

$$U_{\text{tornillo}} = \frac{Gb^2}{4\pi} \ln \left(\frac{r_1}{r_0} \right),$$

55 en la que:

G - el módulo de cortadura,

b - el vector de Burgers,

r_0 , r_1 - coordenadas esféricas de un punto en la proximidad de la línea de dislocación.

60 De ese modo, la cantidad de energía interna de la dislocación es proporcional a la longitud de una dislocación y un cuadrado del vector de Burgers. La energía de todo el conjunto de la dislocación (energía de una deformación de la red del cristal) se define por la longitud global de las dislocaciones y las distancias inter-dislocaciones y, por ello,

por la densidad de las dislocaciones.

$$U_{\Sigma} = U_{\text{tornillo}} V \eta,$$

5 en la que η es la densidad de las dislocaciones.

A partir de ahí es obvia la dependencia de la densidad de las dislocaciones de tornillo en el material del producto sobre los parámetros termodinámicos de influencia externa.

10 La influencia se implementa para conseguir la denominada densidad “crítica” de las dislocaciones de tornillo, es decir la densidad correspondiente a las condiciones de densidad de dislocaciones en un sustrato que tiene lugar en el estado de positrón de la materia de Dirac (o de otra forma, en el quinto estado de la materia). Los procesos de transición de pequeñas partes de la materia mencionada al quinto estado (con la observación de ciertas condiciones de una realización de resonancia cuántico-mecánica) se llevan a cabo por la emisión de una cantidad significativa de energía que favorece el incremento en la velocidad y profundidad de difusión de un saturante en el volumen del producto. Esta declaración se basa en la comprensión de la esencia del quinto estado de la materia de Dirac (establecido en la monografía “The Principles of Quantum Mechanics” por P.A.M. Dirac. Segunda edición. Oxford, 1935 [3]) y los procesos que tienen lugar en el material del producto en su introducción en una resonancia cuántico-mecánica con el quinto estado de la materia mencionado en los escritos de A. I. Ahiezer y V.V. Berestetsky “Quantum electrodynamics”, Nauka, Moscú, 1969. [4].

25 Las condiciones para la creación de la resonancia cuántico-mecánica en el microvolumen de la materia se basan en la ley de conservación de la energía y el momento de impulso. Como impacto de iniciación con la finalidad de introducción del material en el estado de la materia mencionado es necesario crear una cierta densidad de energía en una unidad del volumen de la materia y también una densidad requerida de impulso o su momento que provoca procesos de polarización en el estado de positrón de la materia de Dirac seguido por la actuación de partículas y antipartículas en donde la antipartícula del positrón se aniquila con la materia del producto distribuyendo la energía adicional necesaria. La aniquilación se lleva a cabo por la generación de fotones y simples cuyo registro con los medios disponibles conocidos permite juzgar la consecución del valor crítico mediante la densidad de dislocaciones en la materia del producto.

35 A la vista del estado anterior, es posible determinar las condiciones barométricas y de temperatura de la presión isostática en caliente que permiten la introducción de una pequeña parte de la materia en una resonancia cuántico-mecánica con el estado de positrón de la materia de Dirac. El intervalo de valores calculados de las condiciones operacionales HIP, en las que se resuelven de la mejor forma las tareas de mantenimiento de la presente invención, se confirman experimentalmente:

$$P = 100 \dots 300 \text{ MPa}$$

$$40 \quad T = 1500 \dots 2500 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

45 En comparación con la atmosférica, el incremento en la presión de una atmósfera de saturación favorece la intensificación de los procesos de absorción sobre la superficie de productos que están en procesamiento sobre los que hay un incremento más intenso de concentración de saturante. Esto conduce a un incremento en un gradiente de la concentración y, en consecuencia, a una aceleración de los procesos de difusión. Además de eso (la ley de Sivert), con el incremento de la presión de un entorno de saturación se incrementa la solubilidad del nitrógeno en el metal, lo que impide el desarrollo de fases de nitruro frágiles sobre una superficie de productos endurecidos.

50 El fortalecimiento del efecto de la intensificación en la difusión del nitrógeno en grosor de un material del producto se obtiene mediante el uso de catalizadores —materiales que forman conexiones altamente activas con nitrógeno que no lo transforman en la fase ϵ —. La característica de los catalizadores para cambiar la cinética de la reacción de nitruración concretamente para incrementar la velocidad del transcurso de la reacción para promover la división de las moléculas de nitrógeno en átomos, para incrementar la concentración de partículas positivamente cargadas, iones que incluyen nitrógeno y el catalizador obstaculiza el rápido endurecimiento de las conexiones formadas en la capa cerca de la superficie del producto y por ello eleva un gradiente de la difusión del nitrógeno en su volumen lo que conduce al incremento de concentración en el nitrógeno saturante en el producto.

60 El mayor efecto se consigue con la selección de la estructura del catalizador que proporciona la creación de sustancias y conexiones que inician transiciones de fase en el volumen de un producto con la aparición del positronio, que es un reductor activo, en interacción con la atmósfera de saturación en las condiciones de presión isostática en caliente. Como es conocido, las reacciones de tipo similar (la reacción de reducción) se acompañan por la emisión de una cantidad significativa de energía. Esta circunstancia y también los relativos cambios en la retícula del cristal relacionados con la formación del positronio fortalecen el efecto que comienza en un material del producto bajo el impacto de la presión isostática en caliente.

65

Pueden aplicarse elementos del Grupo 1 del Sistema periódico como catalizadores capaces de proporcionar los procesos anteriormente descritos debido a sus siguientes propiedades:

- 5 - el radio iónico más pequeño (fácil difusión),
- disponible un espectro similar al de hidrógeno,
- números cuánticos próximos que proporcionan los momentos magnéticos y orbitales requeridos,
- la estructura nuclear requerida que favorece la creación del positronio,
- 10 - la distancia en el nivel de energía requerido entre los que corresponden a la energía del cuanto gamma ($2m_0c^2$, en la que m_0 - masa del electrón, c - velocidad de la luz en el vacío).

10 **Mejor modo para llevar a cabo la invención**

Los procesos para la presión isostática en caliente pueden implementarse en un gasostato —el dispositivo para procesamiento gasostático en el que el gas nitrogenado es un medio de trabajo que trasmite su influencia a todo su alrededor—. El diseño del gasostato, concretamente una vasija de alta presión incluida en su estructura, proporciona las condiciones necesarias para el impacto barométrico (hasta 300 MPa) y de temperatura (hasta 2500 °C) para la implementación más efectiva del método actual. Un cierto número de instalaciones, por ejemplo, desarrolladas y diseñadas en Estados Unidos (en el Instituto Batter) responden a estos requisitos. Junto con un producto procesable se carga un catalizador en el gasostato. La nitruración de productos huecos es conveniente llevarla a cabo a través de la influencia de su superficie interna. En este caso, para el tratamiento de productos huecos de gran tamaño es posible usar su construcción como elementos del dispositivo de gasostato. Por ejemplo, la cavidad interna de una pieza suficientemente extendida de una tubería de pared gruesa sellada herméticamente de modo apropiado en ambos extremos de tope puede servir como un tanque de alta presión (por analogía con el gasostato) y puede llenarse con el gas nitrogenado y el catalizador.

25 Como resultado de cierto número de experimentos llevados a cabo sobre endurecimiento de productos fabricados de varios aceros de estructura se consiguen las elevadas microdurezas de un material a profundidad significativa de la capa de difusión, cuya consecuencia es el incremento en la resistencia al desgaste de productos en 2 - 10 veces. Datos experimentales sobre la distribución de microdurezas en la profundidad de una capa de un material de producto de muestra se ilustran por el gráfico a continuación. Los datos se obtienen en las condiciones consiguientes para influir las muestras por la atmósfera nitrogenada con la temperatura $T = 1050$ °C y presión 55, 150 y 300 MPa.

35 **Aplicabilidad industrial**

La invención puede usarse para endurecimiento de productos de metal y aleaciones metálicas con la finalidad de incrementar su duración de servicio y pueden aplicarse en la industria metalúrgica, de extracción de petróleo, construcción de maquinaria y otras industrias.

REIVINDICACIONES

- 5 1. El método de mejora de las propiedades mecánicas de productos fabricados de metales, incluyendo nitruración del producto en una atmósfera de gas que contiene nitrógeno y/o sus compuestos en presencia de un catalizador, **difiriendo en que** el producto y el catalizador se exponen simultáneamente a presión isostática en caliente con observación de las condiciones del impacto barométrico y de temperatura que proporcionan la consecución de densidad de dislocaciones en el volumen del producto, en el que la presión isostática en caliente se implementa a la presión barométrica desde 100 a 300 MPa y límites de temperatura desde 1500 a 2500 °C, y en el que se usan elementos del Grupo 1 del Sistema periódico como catalizadores de modo que se satisfagan las condiciones para la transición de una parte de la sustancia del producto al estado de positrón de la materia de Dirac.
- 10
2. El método de acuerdo con la reivindicación 1 en el que el catalizador se usa con la oportunidad de compensación de medios y/o compuestos altamente activos en la atmósfera de gas mencionada que inician la aparición de fases transitorias con la formación de positronio en el volumen del producto.
- 15
3. El método de acuerdo con la reivindicación 1 en el que en la nitruración de productos huecos se lleva a cabo desde su superficie interna.
- 20
4. El método de acuerdo con la reivindicación 3 en el que el catalizador se coloca dentro de la cavidad interna de un producto y se usan elementos de diseño del producto para la creación de las condiciones para la presión isostática en caliente.
5. El método de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en el que los metales son aceros u otras aleaciones.

H[kg/mm^2]

