

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 745 150**

51 Int. Cl.:

C23C 8/50 (2006.01)

C23C 8/56 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.03.2012 PCT/FR2012/050479**

87 Fecha y número de publicación internacional: **01.11.2012 WO12146839**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.03.2012 E 12713208 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.06.2019 EP 2683845**

54 Título: **Baño de sales fundidas para la nitruración de piezas mecánicas de acero y un procedimiento de uso**

30 Prioridad:

11.03.2011 FR 1152020

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

27.02.2020

73 Titular/es:

**H.E.F. (100.0%)
Zone Industrielle Sud Rue Benoît Fourneyron
42160 Andrezieux-Boutheon, FR**

72 Inventor/es:

**CHAVANNE, HERVÉ y
MAURIN-PERRIER, PHILIPPE**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 745 150 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

Baño de sales fundidas para la nitruración de piezas mecánicas de acero y un procedimiento de uso

5 La invención se refiere a la nitruración de piezas mecánicas de acero.

Por "piezas mecánicas" se entiende piezas destinadas a garantizar, durante la operación, una función mecánica, lo que implica generalmente que estas piezas tengan una alta dureza, una buena resistencia a la corrosión y al desgaste; así, se pueden citar de modo no exhaustivo:

10

- ejes de limpiaparabrisas.
- vástagos de cilindros hidráulicos o de gas,
- válvulas de motores de combustión,
- anillos de articulación.

15

La gama de aceros con los que se realizan estas piezas, al menos cerca de la superficie de los mismos que puede sufrir fricción o corrosión, es amplia, yendo de aceros no aleados a aleaciones denominadas inoxidable, en particular aleaciones de cromo o de níquel.

20

Para endurecer superficialmente tales piezas, es conocida la aplicación de un tratamiento de nitruración (acompañado a veces de una carburación, en cuyo caso se habla con frecuencia de nitrocarburación). De hecho, el término "nitruración" engloba a la vez la nitruración sola, en un baño con un contenido muy bajo de cianuros (normalmente inferior al 0,5 %), así como la nitrocarburación para contenidos de cianuro superiores a este umbral. En lo sucesivo se reagrupan estos dos tipos de tratamiento con el término nitruración.

25

Esta nitruración se puede llevar a cabo a partir de una fase gaseosa o de una fase de plasma o a partir de una fase líquida.

30

La nitruración en fase líquida tiene la ventaja de que permite un endurecimiento considerable en un espesor de varios micrómetros en un tiempo de apenas unas horas, pero tiene como gran inconveniente que implica el uso de baños de sales fundidas, a temperaturas del orden de 600 °C (incluso superiores), que contienen en la práctica cianuros, combinados con cianatos y carbonatos (en la práctica los cationes son cationes de metales alcalinos, tales como el litio, el sodio, el potasio, etc.). En la práctica los cianatos se descomponen para formar en particular cianuros, carbonatos y nitrógeno que está disponible así para difundirse en la pieza que se va a nitrurar. Debido al consumo de cianatos y al enriquecimiento en carbonatos, es necesario prever una regeneración de los baños mediante la introducción de complementos que permitan llevar sus contenidos de cianuros y cianatos a niveles que garanticen la eficacia. En lo sucesivo, los contenidos de los baños se expresan en porcentajes en peso.

35

40

Sin embargo, como bien es conocido, el uso de cianuros es peligroso tanto para los operarios como para el medio ambiente, de forma que desde hace décadas se busca minimizar la cantidad de cianuros que se va a usar en los procedimientos de nitruración de piezas mecánicas de acero en baños de sales fundidas.

45

Así desde 1974-1975, se ha propuesto tratar de minimizar el contenido de cianuros de los baños de nitruración, particularmente evitando los productos tóxicos en el momento de la regeneración (FR 2 220 593 y FR 2 283 243, o US 4 019 928 o, incluso, GB 1 507 904); de hecho estos documentos han mencionado, sin comentarios particulares, un contenido de cloruro alcalino que puede llegar hasta un 30 % (sin dar ejemplo, sin embargo, para la nitruración, incluyendo más de un 5 % en peso de NaCl en un baño que contiene además un 64 % de cianato de potasio, un 16 % de carbonato de potasio, un 11 % de cianato de sodio y un 4 % de cianuros de sodio). Se consideró que los baños con un contenido bajo de cianuros debían estar constituidos esencialmente por cianatos de potasio o de sodio, carbonatos de potasio y de sodio, con más potasio que sodio (lo que permitía disminuir la temperatura de los baños de sales); el objetivo era reducir el contenido de cianuros a no más de un 5 %, incluso un 3 %; la reducción del contenido de cianuros debía ser compensada con cianatos; no había una explicación particular sobre el papel de los cloruros más allá del hecho de que, en los baños de carburación, el cloruro de bario es un fundente de fusión.

50

55

Previamente (véase el documento GB 891 578 publicado en 1962), se había mencionado que los baños de nitruración-carburación podían contener cloruros alcalinos, lo que permitía economizar los cianuros y cianatos, cuyo precio es más bien elevado, o disminuir la temperatura de fusión; este documento se refería a baños de sales que contienen de un 30 a un 60 % de cianuros y enseñaba a maximizar el contenido de n-cianatos con respecto a los isocianatos (no había cloruros en el ejemplo descrito).

60

65

Igualmente se habían mencionado (véase el documento GB 854 349 publicado en 1960), baños de carburación (utilizados a temperaturas de 800 °C a 950 °C) que contenían en peso de un 35 % a un 82 % de carbonatos de metales alcalinos, de un 15 % a un 35 % de cianuros de metales alcalinos, de un 3 % a un 15 % de silicatos anhídros de metales alcalinos y hasta un 15 % de cloruros alcalinos; se indicaba que era preferente que hubiera presentes cloruros alcalinos, preferentemente hasta un 10 %, sin dar explicaciones, sin embargo (parece que la presencia de cloruros, sin embargo, hubiera contribuido a la preparación de cianuros en una forma utilizable). Por

- 5 otro lado, se habían mencionado (véase el documento GB 1 052 668 publicado en 1966), baños de carbonitruración en crisoles con una composición en un intervalo bien seleccionado, que contenían de un 10 a un 30 % de cianatos de metal alcalino y al menos un 10 % de cianuros de metal alcalino, a 600 °C - 750 °C; se mencionaba un contenido de un 25 % de cloruro de metal alcalino, en cuanto a un baño inicial (que solo contenía, por otro lado, cianuros (25 %) y carbonatos), así como en el compuesto de regeneración (que contenía además un 75 % de cianuros). Igualmente se ha propuesto (GB 1 185 640) completar una etapa de carburación mediante una corta etapa de inmersión en un baño que contenía, cianuros, cianatos, carbonatos y cloruros de metal alcalino (sin precisar intervalos de contenidos para estos últimos).
- 10 Para la nitruración de aceros inoxidable se ha propuesto (US 4 184 899 publicado en 1980) un tratamiento de nitruración en fase gaseosa, precedido por una etapa de pretratamiento termoquímico en un baño que contenía de un 4 % a un 30 % de cianuros y de un 10 % a un 30 % de cianatos en combinación con de un 0,1 % a un 0,5 % de azufre. Se mencionaba que el resto de los baños de pretratamiento puede estar formado por carbonato o cloruro de sodio, sin que estos elementos sean activos en el tratamiento (en cuanto a un baño con un 12 % de cianuros y un
- 15 0,3 % de azufre se menciona que inicialmente hay un 25 % de carbonato de sodio y un 42,7 % de cloruro de sodio).
- Más recientemente, se ha propuesto (véase en particular el documento US 4 492 604 publicado en 1985) un baño de nitruración cuyo contenido de cianuros está comprendido entre un 0,01 % y un 3 %. Se ha indicado que, debido a la fuerte acción reductora de los cianuros en los baños de nitruración a una temperatura hacia 550 °C - 650 °C,
- 20 cuando los cianatos tienen tendencia a desprender oxígeno, los baños de nitruración con un contenido bajo de cianuros tienen tendencia a oxidar las capas de nitruración y a presentar revestimientos inaceptables. Para evitar la formación de tales defectos, se enseña a incluir hasta 100 ppm de selenio, en combinación con una composición apropiada de los crisoles (sin hierro).
- 25 Asimismo, se ha propuesto endurecer piezas de hierro utilizando un baño que contiene una gran cantidad de cloruros (véase el documento EP 0 919 642 publicado en 1999), si bien este baño sirve para completar una acción de nitruración, estando destinado a permitir una introducción de cromo (presente en este baño como complemento de los cloruros, con sílice) en una capa nitruración previamente formada.
- 30 Para nitrurar piezas de hierro, se ha propuesto en el documento US 6 746 546 (publicado en 2004) un baño de sales fundidas que contiene cianatos de metal alcalino y carbonatos de metal alcalino, con de un 45 % a un 53 % de iones cianato (preferentemente entre un 48 % y un 50 %), mantenido a una temperatura entre 750 °F y 950 °F, es decir, entre 400 °C y 510 °C, con vistas a conferir una buena resistencia a la corrosión. Los metales alcalinos eran ventajosamente sodio y/o potasio (cuando estaban presentes los dos, el contenido de potasio era preferentemente
- 35 de 3,9:1 con respecto al contenido de sodio); durante la operación, este baño contenía de un 1 % a un 4 % de cianuros (no se daba ningún detalle en cuanto a la presencia de otros posibles elementos en el baño).
- Incluso más recientemente, a fin de minimizar el arrastre de las sales fundidas a la salida de las piezas de hierro nitruradas, el documento US 7 217 327 ha propuesto un baño de nitruración constituido esencialmente por cationes de tipo Li, Na y K y por aniones carbonato y cianato.
- 40 Por tanto, parece que se han propuesto diversas composiciones de baños de sales fundidas a fin de permitir una nitruración de piezas de hierro sin el uso de contenidos significativos de cianuros.
- 45 No obstante, como regla general, los tratamientos de nitruración con un contenido bajo de cianuros (normalmente de menos del 3 %) deben ir seguidos de un tratamiento de acabado cuando se desea una baja rugosidad, lo que contribuye a aumentar el coste del tratamiento (mano de obra, equipos de pulido), así como la duración total del tratamiento.
- 50 Una rugosidad baja se puede conseguir con baños de nitruración con un contenido elevado de cianuros (más del 5 %), aunque tras periodos de tiempo de varias horas (normalmente de 4 a 6 horas), lo que puede parecer demasiado tiempo a escala industrial.
- 55 La invención tiene por objeto un baño de nitruración con un contenido bajo de cianuros capaz, en un periodo como máximo de unas pocas horas, de nitrurar piezas mecánicas de hierro o de acero confiriéndoles al mismo tiempo una rugosidad muy baja (sin porosidad significativa, por tanto), haciendo innecesaria una reelaboración mecánica posterior (mediante pulido o acabado por vibración), todo con un coste moderado.
- 60 Para tal fin, la invención propone un baño de nitruración de acuerdo con la reivindicación 1 constituido esencialmente (los contenidos se expresan en peso) por:
- de un 40 % a un 60 % de cloruros de metal alcalino,
 - de un 10 % a un 40 % de carbonatos de metal alcalino, y
 - de un 20 % a un 40 % de cianatos de metal alcalino,
- 65 - un máximo de un 3 % de iones cianuro (formados durante la operación),

siendo el total de los contenidos del 100 %.

Cabe señalar que los intervalos de composición se dan generalmente para un baño nuevo, aunque en la práctica se trata de permanecer lo máximo posible en estos intervalos; así, en la práctica no hay ningún ion cianuro en el baño inicial y es durante la operación cuando se trata de permanecer a no más del 3 % de iones cianuro.

La presencia de acuerdo con la invención de compuestos clorados en cantidades significativas (NaCl, KCl, LiCl...) permite obtener durante la nitruración capas no porosas, no pulverulentas y, por tanto, poco rugosas tras los periodos de tratamiento con una duración de apenas una a dos horas; puesto que los cloruros son menos costosos que los otros componentes habituales de los baños de nitruración, un baño de acuerdo con la invención, por tanto, es más económico que un baño convencional, evitando al mismo tiempo tener que recurrir a un tratamiento posterior de pulido. Cabe recordar que los tiempos de tratamiento de como máximo unas dos horas (2 h ± 5 min) son considerados compatibles con rendimientos satisfactorios a escala industrial.

Hay que señalar que, en los baños utilizados en el pasado, ya se había propuesto combinar cianatos y carbonatos con cloruros en baños de nitruración, incluso cuando carecen esencialmente de cianuros, aunque los cloruros (ninguna de cuyas funciones se había reconocido en la nitruración) no se presentaban en la práctica con contenidos superiores a un 10-15 % en ausencia de cianuros (o con contenidos bajos de iones cianuro, normalmente inferiores o iguales al 3 %). Además, ningún documento había sugerido la menor correlación entre la presencia de cloruros y la rugosidad final.

Los cloruros de metal alcalino son cloruros de litio, de sodio y/o de potasio, que se corresponden con los cloruros que se han demostrado ser eficaces, con un coste moderado al mismo tiempo, y que no requieren grandes exigencias desde el punto de vista del mantenimiento.

De forma ventajosa, el contenido de cloruros está comprendido entre un 40 % y un 50 %, preferentemente es al menos aproximadamente igual a un 45 % (± 2 %, incluso ± 1 %). Este intervalo de concentraciones ha demostrado que lleva, en un tiempo razonable, a una buena nitruración y a una baja rugosidad.

Se entiende que:

- el contenido de cianatos debe ser suficiente para permitir un efecto de nitruración,
- el contenido de carbonatos no debe llegar a ser demasiado elevado a riesgo de impedir las reacciones químicas que conducen a la nitruración.

Así, el contenido de cianatos está comprendido entre un 20 % y un 40 %, incluso entre un 20 % y un 35 %, preferentemente comprendido entre un 20 % y un 30 %. De forma aún más ventajosa, este contenido está comprendido entre un 25 % y un 40 %, incluso entre un 25 % y un 35 %, preferentemente comprendido entre un 25 % y un 30 %. Estos cianatos pueden ser en particular cianatos de sodio (o cianatos de potasio).

De forma igualmente ventajosa, el contenido de carbonatos de metal alcalino es de un 20 % a un 30 %, preferentemente comprendido entre un 25 % y un 30 %. Estos carbonatos pueden ser en particular carbonatos de sodio, de potasio y/o de litio; ventajosamente es una mezcla de carbonatos de sodio y de litio.

Así, de forma particularmente ventajosa, el baño de sales fundidas está constituido esencialmente por (± 2 %, incluso ± 1 %):

- de un 25 % a un 30 % de cianato de sodio,
- de un 25 % a un 30 % de carbonatos de sodio y de litio,
- de un 40 % a un 50 % de cloruros de potasio,
- un máximo de un 3 % de iones cianuro (formados durante la operación),

siendo la suma de estos contenidos del 100 %.

De forma preferente, el baño de sales fundidas está constituido esencialmente, antes de la formación de cianuros hasta un máximo del 3 %, por (± 2 %, incluso ± 1 %):

- un 28 % de cianato de sodio,
- un 22 % de carbonato de sodio,
- un 5 % de carbonato de litio,
- un 45 % de cloruro de potasio,

lo que ha demostrado ser un buen compromiso entre la cinética de nitruración, el precio de la mezcla constitutiva del baño, las variaciones de rugosidad en la superficie de las piezas tratadas, el punto de fusión, el riesgo de arrastre de las sales a la superficie de las piezas tratadas. Por supuesto, durante la operación esta composición puede variar ligeramente, teniendo en cuenta las reacciones que tienen lugar (en particular con la formación de iones cianuro

cuyo contenido se mantiene como máximo en el 3 %).

5 La invención propone igualmente un procedimiento de nitruración de piezas mecánicas de hierro o acero, de acuerdo con el cual estas piezas se sumergen en un baño con la composición indicada previamente, a una temperatura comprendida entre 530 °C y 650 °C durante un máximo de 4 h.

De forma preferente, las piezas se sumergen en el baño a una temperatura comprendida entre 570 °C y 590 °C durante un máximo de 2 h.

10 En la práctica, la duración del tratamiento de nitruración es habitualmente del orden de 90 minutos, si bien se entiende que la duración del tratamiento depende de la naturaleza y/o del destino de las piezas; así, esta puede ir desde unos 30 minutos para válvulas o aceros para herramientas, hasta 4 h cuando se busca nitrurar grandes espesores (capas de varias decenas de micrómetros de espesor), o en el caso de aceros aleados. No obstante, la invención se lleva a cabo ventajosamente con tiempos de tratamiento del orden de 60 a 120 minutos.

15 La invención se refiere igualmente a piezas mecánicas de hierro o de acero nitruradas de acuerdo con el procedimiento previamente mencionado, reconocibles en particular por la ausencia de trazas del procedimiento posterior de acabado mecánico tal como el pulido (específicamente la ausencia de las rayas finas del pulido).

20 En lo sucesivo, las composiciones ensayadas se comparan con baños convencionales (que son los mismos para los diversos ejemplos) que no están de acuerdo con la invención.

Ejemplo 1 (de acuerdo con la invención)

25 Se trataron tal como sigue muestras de un acero de tipo C45 recocidas, que se pueden utilizar para ejes de limpiaparabrisas, vástagos de cilindros hidráulicos o de gas, o anillos de articulación.

Estas muestras se sometieron a un desengrase en una solución alcalina, un lavado con agua y después a un precalentamiento a 350 °C.

30 A continuación se sumergieron durante 60 min en un baño de sales fundidas mantenido a 580 °C y que contenía:

- un 28 % de cianato de sodio,
- un 22 % de carbonato de sodio, y
- 35 - un 45 % de cloruros de potasio
- un 5 % de carbonato de litio.

Las muestras así nitruradas se lavaron seguidamente con agua.

40 Se sometieron las mismas muestras al mismo tratamiento, con la excepción de que el tratamiento de nitruración de 60 min a 580 °C se llevó a cabo en un baño de nitruración convencional (no de acuerdo con la invención) constituido esencialmente por:

- un 58 % de cianato de sodio,
- 45 - un 36 % de carbonato de potasio, y
- un 6 % de carbonato de litio.

En los dos casos, la capa de nitruros de hierro así formada tenía un espesor de $10 \pm 1 \mu\text{m}$.

50 Se observó que, siendo la rugosidad de las muestras inicialmente de $R_a = 0,2$ micrómetros, esta se convirtió en $R_a = 0,52$ micrómetros tras el tratamiento en un baño convencional, pero en $R_a = 0,25$ micrómetros tras el tratamiento en el baño de acuerdo con la invención, es decir, una rugosidad apenas superior a la rugosidad inicial.

55 La composición de acuerdo con la invención de este ejemplo parece adecuada para una buena estabilidad del baño a lo largo del tiempo, en particular en lo que se refiere a la tasa de cianuros.

60 Las muestras así trituradas se oxidaron a continuación en un baño de sales fundidas que contenía carbonatos, hidróxidos y nitratos de metales alcalinos. El fin de esta oxidación era pasivar la superficie de la capa de nitruros formando una capa de óxido de hierro de 1 a 3 μm de espesor. Tras la oxidación, las piezas se sumergieron en un aceite de protección contra la corrosión (que contenía inhibidores de la corrosión) tal como es habitual con los procedimientos de nitruración.

65 La resistencia a la corrosión (medida para 10 piezas en niebla salina neutra de acuerdo con la norma ISO 9227) de las muestras tratadas de acuerdo con la invención estaba comprendida entre 150 y 250 horas.

La resistencia a la corrosión (medida para 10 piezas en niebla salina neutra de acuerdo con la norma ISO 9227) de

las muestras tratadas en el baño convencional estaba comprendida entre 120 y 290 horas.

5 Una nitruración de piezas de hierro efectuada de acuerdo con la invención permite, por tanto, obtener una buena resistencia a la corrosión comparable a la obtenida con una nitruración en un baño convencional, mejorando al mismo tiempo la rugosidad de las superficies, con respecto a un tratamiento en tal baño convencional.

Ejemplo 2 (no de acuerdo con la invención)

10 Se nitruraron muestras de acero C45 recocidas, preparadas tal como se ha descrito anteriormente, durante 1 hora a 590 °C en un baño que contenía:

- un 20 % de cloruros de metal alcalino (NaCl, KCl)
- un 40 % de cianato de sodio
- 15 - un 30 % de carbonato de potasio
- un 10 % de carbonato de litio.

En los dos casos, la capa formada tiene un espesor de $10 \pm 1 \mu\text{m}$.

20 Se ha constatado que, siendo la rugosidad de las muestras inicialmente de $R_a = 0,2$ micrómetros, esta se convirtió en $R_a = 0,48$ micrómetros tras el tratamiento en este baño frente a una $R_a = 0,52$ micrómetros tras el tratamiento en un baño convencional.

Esto lleva a la conclusión de que un contenido demasiado bajo de cloruros no permite reducir la rugosidad final de las piezas de forma significativa con respecto a un baño convencional (no de acuerdo con la invención).

25 Ejemplo 3 (no de acuerdo con la invención)

Se preparó un baño que contenía:

- 30 - un 65 % de cloruro de sodio
- un 25 % de cianato de potasio
- un 10 % de carbonato de potasio.

35 Se demostró que tal baño no se podía utilizar industrialmente ya que su temperatura de fusión es superior a 600 °C, lo que impide efectuar cualquier tratamiento de nitruración en fase ferrítica (la mayoría de las piezas generalmente se nitrura en fase ferrítica, es decir a una temperatura inferior a 600 °C). Por tanto, solo es posible la nitruración en fase austenítica, aunque solamente para temperaturas superiores a 630 °C y con una elevada tasa de arrastre de las sales (viscosidad del baño elevada), lo que es económicamente poco interesante.

40 Ejemplo 4 (no de acuerdo con la invención)

El tratamiento de las muestras de C45 recocidas, en condiciones similares a las del ejemplo 1, aunque en un baño que contenía

- 45 - un 35 % de cianato de sodio
- un 20 % de carbonato de sodio
- un 20 % de carbonato de potasio
- un 25 % de cloruro de potasio

50 ha permitido obtener una rugosidad final de $R_a = 0,28 \mu\text{m}$ frente a una $R_a = 0,52 \mu\text{m}$ en un baño convencional (no de acuerdo con la invención) en la superficie de las capas de nitruración de 10 ± 1 micrómetros.

Aunque satisfactoria desde el punto de vista de la rugosidad, esta composición parece tener una viscosidad mayor que la composición del ejemplo 1, lo que se traduce en un mayor consumo de sales.

55 La tasa de porosidad de las capas de nitruros obtenidas de acuerdo con la invención es inferior al 5 %, mientras que la tasa de porosidad de las capas de nitruros obtenidas con un baño convencional está comprendida entre un 25 y un 35 %.

60 Ejemplo 5 (no de acuerdo con la invención)

Se preparó un baño que contenía:

- 65 - un 45 % de cloruro de potasio
- un 10 % de cianato de sodio
- un 45 % de carbonato de sodio.

Se demostró que tal baño no se podía utilizar para un tratamiento de nitruración ya que su temperatura de liquidus es superior a 600 °C. Se recuerda que la temperatura de liquidus es la temperatura a partir de la cual el baño está fundido por completo y es homogéneo en composición (a diferencia de la temperatura de fusión que es la temperatura a partir de la cual el baño comienza a ser líquido, opcionalmente en varias fases).

Tal como se explica en el ejemplo 3, tal baño no se puede utilizar industrialmente de forma ventajosa ya que hace imposible cualquier tratamiento en fase ferrítica y los arrastres de sales entre 600 y 650 °C son muy elevados.

Ejemplo 6 (de acuerdo con la invención)

El tratamiento de las muestras de C45 recocidas, en condiciones similares a las del ejemplo 1, aunque en un baño que contenía:

- un 45 % de cloruro de potasio
- un 30 % de cianato de sodio
- un 25 % de carbonato de sodio

permite obtener, como en el ejemplo 1, una rugosidad final de $R_a = 0,25 \mu\text{m}$ (apenas superior a la rugosidad inicial de $R_a = 0,2 \mu\text{m}$, frente a una $R_a = 0,52 \mu\text{m}$ en un baño convencional (no de acuerdo con la invención)).

La capa de nitruro de hierro formada en el baño de acuerdo con la invención es de tipo ϵ (Fe_{2-3}N) y tiene una tasa de porosidad inferior al 5 % (medida mediante espectroscopía óptica) y tiene una dureza de $840 \pm 40 \text{HV}_{0,01}$.

La capa de nitruro de hierro formada en el baño convencional (no de acuerdo con la invención) es de tipo ϵ (Fe_{2-3}N) y tiene una tasa de porosidad comprendida entre el 25 % y el 35 % (medida mediante espectroscopía óptica) y tiene una dureza de $700 \pm 40 \text{HV}_{0,01}$. Una dureza aparente más baja de las capas obtenidas con un baño convencional se explica por su tasa de porosidad mayor. En efecto, es bien conocido que la presencia de porosidad (es decir, de huecos) reduce la resistencia de las capas a la penetración del indentador utilizado en la medición de la dureza.

En los dos casos, la capa formada tiene un espesor de $10 \pm 1 \mu\text{m}$.

Ejemplo 7 (de acuerdo con la invención)

Se nitruraron muestras de C45 mecanizadas por forja en frío y sometidas después a un temple con hipercuencias con una rugosidad inicial de $R_a = 0,74 \mu\text{m}$ (tras una preparación similar a la del ejemplo 1) durante dos horas a 590 °C en un baño idéntico al del ejemplo 1, que contenía:

- un 28 % de cianato de sodio
- un 22 % de carbonato de sodio
- un 45 % de cloruro de potasio
- un 5 % de carbonato de litio.

Se formó una capa de $20 \pm 1 \mu\text{m}$ con una rugosidad final de $R_a = 0,79 \mu\text{m}$. En comparación, las mismas muestras que se trataron durante el mismo período de tiempo, dos horas, en un baño convencional (no de acuerdo con la invención) tienen una capa con una rugosidad final de $R_a = 1,23 \mu\text{m}$ para una capa de $17 \pm 1 \mu\text{m}$ de espesor.

La tasa de porosidad de las capas de nitruros obtenidas de acuerdo con la invención está comprendida entre el 5 y el 10 %, mientras que la tasa de porosidad de las capas de nitruros obtenidas con un baño convencional está comprendida entre un 55 y un 65 %. Se sabe que los aceros sometidos a forja en frío tienen una tasa de endurecimiento elevada que tiene un efecto negativo sobre la porosidad de las capas (cuanto mayor es la tasa de endurecimiento, más porosas son las capas). La invención permite obtener capas con una tasa de porosidad baja, incluso para aceros muy endurecidos.

Las muestras así nitruradas se oxidaron a continuación en un baño de sales fundidas que contenía carbonatos, hidróxidos y nitratos de metales alcalinos. El fin de esta oxidación es pasivar la superficie de la capa de nitruro formando una capa de óxido de hierro de 1 a 3 μm de espesor. Tras la oxidación, las piezas se sumergen en un aceite de protección contra la corrosión (que contiene inhibidores de la corrosión) tal como es habitual con los procedimientos de nitruración.

La resistencia a la corrosión (medida para 10 piezas en niebla salina neutra de acuerdo con la norma ISO 9227) de las muestras tratadas de acuerdo con la invención está comprendida entre 310 y 650 horas.

La resistencia a la corrosión (medida para 10 piezas en niebla salina neutra de acuerdo con la norma ISO 9227) de las muestras tratadas en un baño convencional está comprendida entre 240 y 650 horas.

Ejemplo 8 (de acuerdo con la invención)

Se nitruraron muestras de 42CrMo4 templadas-revenidas y luego rectificadas con una rugosidad inicial de $R_a = 0,34 \mu\text{m}$ (tras una preparación similar a la del ejemplo 1) como las del ejemplo 7, es decir, durante dos horas a $590 \text{ }^\circ\text{C}$ en un baño idéntico al del ejemplo 1, que contenía:

- un 28 % de cianato de sodio
- un 22 % de carbonato de sodio
- un 45 % de cloruro de potasio
- un 5 % de carbonato de litio.

Se formó una capa de nitruro de hierro de $16 \pm 1 \mu\text{m}$ con una rugosidad final de $R_a = 0,44 \mu\text{m}$. En comparación, las mismas muestras que se trataron dos horas en un baño convencional (no de acuerdo con la invención) tienen una capa de nitruros de hierro con una rugosidad final de $R_a = 0,85 \mu\text{m}$ para una capa de $14 \pm 1 \mu\text{m}$ de espesor.

La capa de nitruro de hierro formada en el baño de acuerdo con la invención es de tipo ϵ (Fe_{2-3}N) y tiene una tasa de porosidad inferior al 5 % (medida mediante espectroscopía óptica) y tiene una dureza de $1020 \pm 40 \text{ HV}_{0,01}$.

La capa de nitruro de hierro formada en el baño convencional es de tipo ϵ (Fe_{2-3}N) y tiene una tasa de porosidad comprendida entre el 30 % y el 40 % (medida mediante espectroscopía óptica) y tiene una dureza de $830 \pm 40 \text{ HV}_{0,01}$. Una dureza aparente más baja de las capas obtenidas con un baño convencional se explica por su tasa de porosidad mayor. En efecto, es bien conocido que la presencia de porosidad (es decir, de huecos) reduce la resistencia de las capas a la penetración del indentador utilizado en la medición de la dureza.

Ejemplo 9 (de acuerdo con la invención)

Se prepararon y se nitruraron muestras de C45 recocidas con una rugosidad inicial de $R_a = 0,20 \mu\text{m}$ como en el ejemplo 1, es decir, durante 1 hora a $580 \text{ }^\circ\text{C}$ en un baño que contenía:

- un 28 % de cianato de sodio
- un 22 % de carbonato de sodio
- un 45 % de cloruro de potasio
- un 5 % de carbonato de litio.

Se formó una capa de $10 \pm 1 \mu\text{m}$ con una rugosidad final de $R_a = 0,25 \mu\text{m}$. En comparación, las mismas muestras que se trataron tres horas en un baño convencional que funcionaba con una tasa de cianuros elevada (del 5,2 %) tienen una capa con una rugosidad final de $R_a = 0,27 \mu\text{m}$ para una capa de $7 \pm 1 \mu\text{m}$ de espesor.

Así pues, parece que, para una rugosidad final equivalente, aunque los tiempos de tratamiento sean mayores, el espesor de las capas obtenidas en un baño convencional con una tasa de cianuro elevada es menor que el espesor de las capas obtenidas en un baño de acuerdo con la invención. Esto se explica por el hecho de que, además de ser más contaminante, un baño con alto contenido de cianuro es también carburante, es decir, que se va a difundir carbono conjuntamente con el nitrógeno en el acero. Sin embargo, el carbono y el nitrógeno entran en competición durante la difusión puesto que ocupan los mismos sitios en la red cristalina del hierro. La presencia de carbono limitará, por tanto, la difusión del nitrógeno, lo que dará lugar a capas con un menor espesor.

Tal como se ha indicado anteriormente, las composiciones indicadas en los ejemplos previamente citados definen el baño nuevo, precisando que las indicaciones de contenidos para los iones cianuro tienen un valor durante la operación, teniendo en cuenta las reacciones que intervienen durante la nitruración (se trata, por tanto, de mantener la composición del baño lo más estable posible).

REIVINDICACIONES

- 5 1. Baño de sales fundidas para la nitruración de piezas mecánicas de acero, constituido esencialmente (los contenidos se expresan en peso) por:
- de un 40 % a un 60 % de cloruros de metal alcalino,
 - de un 10 % a un 40 % de carbonatos de metal alcalino, y
 - de un 20 % a un 40 % de cianatos de metal alcalino,
 - un máximo de un 3 % de iones cianuro,
- 10 siendo el total de los contenidos del 100 %, en el que los cloruros de metal alcalino son cloruros de litio, de sodio y/o de potasio.
- 15 2. Baño de sales fundidas de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el contenido de cloruros de metal alcalino está comprendido entre un 40 % y un 50 %.
3. Baño de sales fundidas de acuerdo con la reivindicación 2, en el que el contenido de cloruros de metal alcalino es al menos aproximadamente igual a un 45 %.
- 20 4. Baño de sales fundidas de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el contenido de cianatos de metal alcalino está comprendido entre un 25 % y un 30 %.
- 25 5. Baño de sales fundidas de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el contenido de carbonatos de metal alcalino está comprendido entre un 20 % y un 30 %.
- 30 6. Baño de sales fundidas de acuerdo con la reivindicación 5, en el que el contenido de carbonato de metal alcalino está comprendido entre un 25 % y un 30 %.
- 35 7. Baño de sales fundidas de acuerdo con la reivindicación 1, constituido esencialmente por:
- de un 25 % a un 30 % de cianato de sodio,
 - de un 25 % a un 30 % de carbonatos de sodio y de litio,
 - de un 40 % a un 50 % de cloruros de potasio,
 - un máximo de un 3 % de iones cianuro,
- 40 siendo la suma de estos contenidos del 100 %.
- 45 8. Baño de sales fundidas de acuerdo con la reivindicación 7, constituido esencialmente, antes de la formación de cianuros hasta un máximo del 3 %, por:
- un 28 % de cianato de sodio,
 - un 22 % de carbonato de sodio,
 - un 5 % de carbonato de litio,
 - un 45 % de cloruro de potasio.
- 50 9. Procedimiento de nitruración de piezas mecánicas de hierro o de acero, de acuerdo con el cual estas piezas se sumergen en un baño con la composición indicada previamente, a una temperatura comprendida entre 530 °C y 650 °C durante un máximo de 4 h.
- 55 10. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, en el que las piezas se sumergen en el baño a una temperatura comprendida entre 570 °C y 590 °C durante un máximo de 2 h.
11. Pieza mecánica de acero nitrurada, obtenida mediante el procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 9 y 10, que no presenta trazas de un procedimiento posterior de acabado mecánico tal como un pulido.