

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 776 469**

51 Int. Cl.:

C23C 8/02	(2006.01)
C23C 8/06	(2006.01)
C23C 8/20	(2006.01)
C23C 8/24	(2006.01)
C23C 8/30	(2006.01)
C23C 8/22	(2006.01)
C23C 8/26	(2006.01)
C23C 8/32	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.07.2010 PCT/DK2010/050194**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **27.01.2011 WO11009463**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.07.2010 E 10734902 (9)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.12.2019 EP 2467509**

54 Título: **Un método de activación de un artículo de metal pasivo ferroso o no ferroso antes de la carburación, nitruración y/o nitrocarburación**

30 Prioridad:

20.07.2009 EP 09165902
20.07.2009 US 213824 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
30.07.2020

73 Titular/es:

EXPANITE A/S (100.0%)
Diplomvej, Bygning 378
2800 Kongens Lyngby, DK

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 776 469 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

Un método de activación de un artículo de metal pasivo ferroso o no ferroso antes de la carburación, nitruración y/o nitrocarburación

5

Campo técnico

La presente invención se refiere a un método de endurecimiento de la cubierta de un artículo de metal pasivo ferroso o no ferroso.

10

Antecedentes de la Invención

Los tratamientos superficiales termoquímicos de hierro y acero por medio de gases portadores de nitrógeno o carbono son procesos bien conocidos, llamados nitruración o carburación, respectivamente. La nitrocarburación es un proceso en el que se usa un gas que transporta tanto carbono como nitrógeno. Estos procesos se aplican tradicionalmente para mejorar la dureza y resistencia al desgaste de los artículos de hierro y acero con baja aleación. El artículo de acero se expone a un gas portador de carbono y/o nitrógeno a una temperatura elevada durante un período de tiempo, por lo que el gas se descompone y los átomos de carbono y/o nitrógeno se difunden a través de la superficie del acero hacia el material de acero. El material más externo cerca de la superficie se transforma en una capa con una dureza mejorada, y el grosor de esta capa depende de la temperatura de tratamiento, el tiempo de tratamiento y la composición de la mezcla de gases.

15

20

El documento US 1.772.866 (Hirsch) describe un proceso para nitruración de un artículo de hierro o acero al molibdeno en un crisol con urea. El artículo y la urea se introducen juntos en el crisol y luego se calientan a una temperatura suficiente para liberar nitrógeno naciente de la urea.

25

Dunn et al., "Urea Process for Nitriding Steels", Transactions of the A. S. M., páginas 776-791, septiembre de 1942, describe un proceso para nitruración de aceros usando urea. La urea se seleccionó como un material barato que se sabe que desprende amoníaco al calentarse y porque es fácil de manejar y almacenar. En una disposición, la urea sólida se calienta junto con el artículo de acero en un horno de nitruración. En otra disposición mejorada, la urea se calentó en un generador externo y el amoníaco evolucionado se suministró a un horno que contenía el artículo de acero.

30

Chen et al., Journal of Materials Science 24 (1989), 2833 - 2838, describe la nitrocarburación de hierros fundidos por tratamiento con urea a 570 °C en 90 min. Se afirma que la urea se disocia a temperaturas de entre 500 y 600 °C en monóxido de carbono, nitrógeno naciente e hidrógeno.

35

Schaber et al., Thermo Chimica Acta 424 (2004) 131-142 (Elsevier) analizaron la descomposición térmica de la urea en un recipiente abierto y encontraron varios productos de descomposición diferentes que incluyen ácido cianúrico, ácido cianúrico, amelida, Biuret, amelina y melamina durante el calentamiento a temperaturas de 133 a 350 °C. Adicionalmente, se forman cantidades sustanciales de NH₃ mediante las diferentes subreacciones de descomposición. La sublimación sustancial y la formación de otros productos de descomposición se producen a temperaturas superiores a 250 °C.

40

Por consiguiente, durante la descomposición de la urea, no se sabe completamente qué productos intermedios se producen y en cuánto tiempo se produce cada uno de ellos antes de que tenga lugar una descomposición adicional cuando la urea se calienta a temperaturas de hasta 500 °C.

45

Cataldo et al., [Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 87 (2010) 34-44] analizaron la descomposición térmica de la formamida (HCONH₂). La reacción es bastante compleja e implica productos de descomposición tales como HCN, NH₃ y CO.

50

En la práctica de nitruración y nitrocarburación, la activación de la superficie antes del tratamiento real a menudo se establece mediante un tratamiento de oxidación a una temperatura que varía desde, típicamente, 350 °C hasta justo por debajo de la temperatura de nitruración/nitrocarburación. Para materiales autopasivadores altamente aleados, la temperatura antes de la oxidación es muy alta y apreciablemente más alta que la temperatura a la que se puede llevar a cabo la nitruración/nitrocarburación sin evitar el desarrollo de nitruros de elementos de aleación. Se han propuesto varias alternativas para la activación del acero inoxidable autopasivante.

55

El documento EP 0588458 (Tahara, et al.) describe un método de nitruración de acero austenítico que comprende calentar acero inoxidable austenítico en una atmósfera de gas flúor o que contiene flúor para la activación seguido de calentamiento del acero inoxidable austenítico fluorado en una atmósfera de nitruración a una temperatura inferior a 450 °C para formar una capa nitrurada en la capa superficial del acero inoxidable austenítico. En este proceso de dos etapas, la capa pasiva de la superficie de acero inoxidable se transforma en una capa superficial que contiene flúor, que es permeable a los átomos de nitrógeno en la etapa de nitruración posterior. La atmósfera de gas flúor o que contiene flúor en sí misma no proporciona nitruración del artículo de acero inoxidable. La adición de gases halógenos

60

65

o que contienen haluros para la activación es un método general y se sabe que se comporta agresivamente hacia el interior del equipo de proceso y puede conducir a picaduras severas del horno, accesorios y armaduras.

El documento EP 1521861 (Somers, et al.) describe un método de endurecimiento de la cubierta de un artículo de acero inoxidable por medio de un gas que incluye carbono y/o nitrógeno, mediante el cual los átomos de carbono y/o nitrógeno se difunden a través de la superficie del artículo, el endurecimiento de la cubierta se lleva a cabo por debajo de una temperatura a la que se producen carburos y/o nitruros. El método incluye activar la superficie del artículo, aplicando una capa superior sobre la superficie activada para evitar la repasivación. La capa superior incluye metal que es catalítico para la descomposición del gas.

El documento WO2006136166 (Somers & Christiansen) describe un método para la carburación a baja temperatura de una aleación con un contenido de cromo de más del 10% en peso en una atmósfera de gas hidrocarbonado insaturado. El gas hidrocarbonado insaturado activa efectivamente la superficie mediante la eliminación de la capa de óxido y actúa como fuente de carbono para la carburación posterior o simultánea. En los Ejemplos enumerados se usa acetileno y la duración del tratamiento de carburación varía de 14 horas a 72 horas. Una desventaja inherente al aplicar gas hidrocarbonado insaturado como medio de carburación y como activador es la fuerte tendencia a la formación de hollín, que efectivamente frena el proceso de carburación y evita el control del contenido de carbono en el acero. Para suprimir la tendencia a la formación de hollín, se debe reducir la temperatura, lo que da como resultado tiempos de tratamiento aún más largos (véase más arriba).

El documento EP1707646B1 describe un método para la activación de la superficie metálica antes de la nitruración o carburación. Un gas que contiene carbono tal como CO o acetileno y un gas que contiene nitrógeno tal como NH₃ se introducen en un horno y se calientan al menos a 300 °C. Por reacción con un catalizador metálico se forma HCN. Para concentraciones suficientemente altas de HCN (100 mg/m³), se activa la superficie pasiva del elemento metálico. Los Ejemplos mostrados describen la activación del acero inoxidable; el tratamiento de difusión se lleva a cabo a una temperatura de 550 °C, lo que resulta en la precipitación de nitruros o carburos. Se manifiesta que la temperatura para la activación debe estar por encima de 300 °C para una velocidad de reacción suficiente entre el compuesto que contiene carbono y el NH₃. Por lo tanto, este método requiere temperaturas comparativamente altas necesarias para hacer reaccionar los dos gases.

El documento JP2005232518A describe un método de tratamiento de endurecimiento superficial en el que una mezcla gaseosa que comprende un compuesto de alimentación de carbono y un compuesto de alimentación de nitrógeno, estando la mezcla gaseosa a 150 °C, se calienta a más de 200 °C. Un catalizador instalado en el horno convierte la mezcla gaseosa en HCN que luego actúa sobre la superficie de un artículo metálico para modificar y activar una película pasivada en la superficie. Sucesivamente, la nitruración de gases y/o la nitruración carburación de gases se realiza a una temperatura de 400 a 600 °C. Este método requiere la provisión de dos componentes de alimentación separados que sean gaseosos, lo que requiere instalaciones potencialmente complejas, tales como líneas de gas separadas, válvulas y un mezclador de gases. Además, este método se basa en la presencia de un catalizador adecuado para convertir la mezcla gaseosa en HCN. En el caso de que los artículos se empleen como catalizador, la composición del gas resultante y el nivel de HCN dependen en gran medida del área superficial y la composición de los artículos tratados en el horno. Esto no es deseable en términos de reproducibilidad y controlabilidad.

El documento GB610953 se refiere a un proceso mediante el cual se pueden formar cubiertas de nitruro en aceros austenítico e inoxidable sin la necesidad de un tratamiento de despasivación preliminar (es decir, activación). El método requiere la presencia durante la nitruración de un compuesto de un metal alcalino o alcalinotérreo con nitrógeno o con nitrógeno e hidrógeno en una atmósfera de un material gaseoso que libera nitrógeno, tal como amoníaco. El compuesto de metal alcalino o alcalinotérreo puede ser una amida tal como amida de sodio (NaNH₂) o amida de calcio (Ca(NH₂)₂). Los compuestos de metales alcalinos o alcalinotérreos simplemente se calientan junto con el artículo de acero a una temperatura de nitruración de 475 - 600 °C. Por lo tanto, los compuestos se usan para formar una cubierta de nitruros en acero inoxidable. La formación de nitruros está asociada con una pérdida de resistencia a la corrosión.

Hertz et al., ("Technologies for low temperatura carburising and nitriding of austenitic stainless steel" IN INTERNATIONAL HEAT TREATMENT AND SURFACE ENGINEERING, vol. 2, No. 1, 3 de marzo de 2008, páginas 32-38) analiza los tratamientos de carburación y nitruración a bajas temperaturas (350 - 450 °C), reconociendo la barrera de difusión de las capas de óxido. El método preferido para activar el artículo para superar esta barrera de difusión es la fluoración con NF₃.

Stock et al., ("Plasma-assisted chemical vapour deposition with titanium amides as precursors" SURFACE AND COATINGS TECHNOLOGY, ELSEVIER, ÁMSTERDAM, NL, vol. 46, No. 1, 30 de mayo de 1991, páginas 15-23) se refiere a la producción de recubrimientos resistentes al desgaste tales como TiN en una deposición de vapor químico asistida por plasma a baja temperatura. A este respecto, se sugiere utilizar amida de titanio (Ti(N(CH₃)₃)₄) junto con sustratos de acero a 200 - 500 °C para establecer dicho recubrimiento. Stock et al., guardan silencio sobre las etapas anteriores para activar la superficie del acero. Stock et al., se refieren exclusivamente a la producción de un recubrimiento, pero no mencionan el endurecimiento de la cubierta, es decir, la modificación de una superficie existente a través del tratamiento de difusión.

5 El documento JP 2004 091892 describe un método para el endurecimiento de la cubierta de un artículo de acero inoxidable y otras aleaciones en el que se proporciona una especie gaseosa al calentar un compuesto que contiene nitrógeno. La especie gaseosa se pone en contacto con el metal a una temperatura de nitruración para formar una cubierta nitrada en la superficie del metal, y cuando el compuesto formado y la aleación se calientan en el mismo espacio se produce el endurecimiento de la cubierta. Sin embargo, la temperatura empleada puede ser superior a 500 °C, a la que se formarán carburos y/o nitruros en la mayoría de las aleaciones que se tratan con gases de carburación o nitruración.

10 En vista de los métodos anteriormente mencionados del estado de la técnica, todavía existe la necesidad de un método de activación para un artículo pasivado antes de la carburación, nitruración o nitrocarburación, siendo dicho método de activación simple, energéticamente eficiente y seguro.

15 Por lo tanto, es un primer objetivo de la presente invención proporcionar un método simple y energéticamente eficiente para activar un artículo de metal pasivo ferroso o no ferroso.

Es un segundo objetivo de la presente invención proporcionar un método seguro para activar un artículo de metal pasivo ferroso o no ferroso, minimizando dicho método los riesgos para la salud.

20 Es un tercer objetivo de la presente invención proporcionar un método para activar un artículo de metal pasivo ferroso o no ferroso, método que conduce a una activación mejorada antes de la posterior carburación, nitruración o nitrocarburación.

25 Es un cuarto objetivo de la presente invención proporcionar un método para activar un artículo de metal pasivo ferroso o no ferroso, método que se combina convenientemente con la posterior carburación, nitruración o nitrocarburación.

Sumario de la invención

30 La forma nueva y única en la que se abordan uno o más de los objetos mencionados anteriormente es un método de endurecimiento de la cubierta de un artículo de acero inoxidable, una aleación de níquel, una aleación de cobalto, un material a base de titanio o combinaciones de los mismos, comprendiendo el método:

- 35 - proporcionar un aparato de calentamiento que tiene una primera zona de calentamiento antes de una segunda zona de calentamiento, teniendo el aparato de calentamiento una entrada de gas y una salida de gas para proporcionar un paso de gas a través del aparato de calentamiento,
- calentar el artículo en la primera zona del aparato de calentamiento a una primera temperatura en el intervalo de 250 a 500 °C,
- 40 - calentar en la segunda zona de calentamiento del aparato de calentamiento al menos un compuesto que contiene nitrógeno y carbono, teniendo dicho compuesto un enlace carbono-nitrógeno sencillo, doble o triple, compuesto que es líquido o sólido a una temperatura de 25 °C y una presión de 1 bar, dicho compuesto en lo sucesivo denominado compuesto de N/C, a una segunda temperatura, que es más baja que la primera temperatura, y que está en el intervalo de 135 a 250 °C para proporcionar una o más especies gaseosas,
- 45 - establecer un paso de gas utilizando un gas portador que no oxide al artículo para poner en contacto el artículo con la especie gaseosa para activar el artículo,
- y calentar sucesivamente el artículo en el aparato de calentamiento en presencia de la especie gaseosa a una temperatura de carburación, nitruración o nitrocarburación que es al menos tan alta como la primera temperatura y que está por debajo de 500 °C.

50 En una realización específica del primer aspecto, la diferencia entre la primera temperatura y la segunda temperatura es de al menos 50 °C. En realizaciones específicas adicionales del primer aspecto, la primera temperatura es 250 - 350 °C. La segunda temperatura puede estar por debajo de 250 °C. La segunda temperatura puede ser, por ejemplo, 135 - 170 °C.

55 En otras realizaciones, el compuesto de N/C es una amida. El compuesto de N/C puede seleccionarse, por ejemplo, de urea, acetamida y formamida. En particular, el compuesto de N/C puede ser urea.

En otras realizaciones, el artículo se pone en contacto con la especie gaseosa durante al menos una hora.

60 En otras realizaciones, el mismo compuesto de N/C se usa tanto para la activación como para la posterior carburación, nitruración o nitrocarburación.

Definiciones

65 Como se usa en el presente documento, el término "activación" se refiere a la eliminación completa o parcial de una barrera de difusión en una superficie de un artículo de material ferroso o no ferroso pasivo. Típicamente, la barrera de difusión comprenderá una o más capas de óxido que actúan como un obstáculo para el establecimiento de una capa

de difusión, lo que perjudica la penetración y difusión de nitrógeno y/o carbono en la superficie del artículo durante el endurecimiento de la cubierta mediante carburación, nitruración o nitrocarburación.

5 Como se usa en el presente documento, el término "compuesto de N/C" se refiere a una sustancia química, es decir, una molécula, que tiene un enlace carbono-nitrógeno sencillo, doble o triple, compuesto que es líquido o sólido a una temperatura de 25 °C y una presión de 1 bar.

10 Como se usa en el presente documento, el término "especie gaseosa" se refiere a moléculas de gas, es decir, una o más sustancias químicas existentes en la fase gaseosa a diferencia de la fase sólida o la fase líquida.

15 Las amidas son derivados de oxácidos en los que un grupo hidroxilo ácido ha sido reemplazado por un grupo amino o amino sustituido.

15 Descripción detallada de la invención

La presente invención se refiere a un método para endurecer la cubierta de un artículo de acero inoxidable, una aleación de níquel, una aleación de cobalto, un material a base de titanio o combinaciones de los mismos, comprendiendo el método:

- 20 - proporcionar un aparato de calentamiento que tiene una primera zona de calentamiento antes de una segunda zona de calentamiento, teniendo el aparato de calentamiento una entrada de gas y una salida de gas para proporcionar un paso de gas a través del aparato de calentamiento,
- 25 - calentar el artículo en la primera zona del aparato de calentamiento a una primera temperatura en el intervalo de 185 a 500 °C,
- 25 - calentar en la segunda zona de calentamiento del aparato de calentamiento al menos un compuesto que contiene nitrógeno y carbono, teniendo dicho compuesto un enlace carbono-nitrógeno sencillo, doble o triple, compuesto que es líquido o sólido a una temperatura de 25 °C y una presión de 1 bar, dicho compuesto en lo sucesivo denominado compuesto de N/C, a una segunda temperatura, que es más baja que la primera temperatura, y que está en el intervalo de 135 a 450 °C para proporcionar una o más especies gaseosas,
- 30 - establecer un paso de gas utilizando un gas portador que no oxide al artículo para poner en contacto el artículo con la especie gaseosa para activar el artículo,
- 30 - y calentar sucesivamente el artículo en el aparato de calentamiento en presencia de la especie gaseosa a una temperatura de carburación, nitruración o nitrocarburación que es al menos tan alta como la primera temperatura y que está por debajo de 500 °C.

35 En general, los compuestos de N/C usados en el método de activación de la presente invención pueden seleccionarse entre compuestos que tienen un enlace carbono-nitrógeno sencillo, doble o triple. El compuesto de N/C es un líquido o un sólido a temperatura ambiente (25 °C) y presión atmosférica (1 bar). Esto facilita el manejo del compuesto de N/C y su posible introducción en un aparato de calentamiento utilizado en el método de la presente invención. Como el compuesto de N/C de la presente invención tiene al menos cuatro átomos, se excluyen los compuestos altamente tóxicos como el HCN. Durante el calentamiento del compuesto de N/C, el HCN puede evolucionar como producto de descomposición del compuesto de N/C, sin embargo, esto generalmente ocurrirá en un espacio confinado como un horno, lo que hace que el método inventivo sea más seguro que los métodos de activación conocidos ya que el manejo externo de HCN ya no es necesario.

45 Las especies gaseosas que evolucionan del compuesto de N/C tras el calentamiento pueden ser productos de descomposición del mismo, o el compuesto de N/C como tal en forma gaseosa. Las especies gaseosas se transportan al artículo, generalmente por transporte de gas por difusión y/o convección, y se contactan con el mismo. La primera y la segunda temperatura están por debajo de 500 °C. De esta forma se puede prevenir la formación de nitruros o carburos. Esto es particularmente relevante para el acero inoxidable y aleaciones similares en las que la resistencia a la corrosión puede perderse si se forman nitruros o carburos. La primera y la segunda temperatura pueden ser iguales.

55 El artículo puede estar hecho de acero inoxidable, una aleación de níquel, una aleación de cobalto, un material a base de titanio o combinaciones de los mismos. Dichos materiales son imposibles o difíciles de carburar, nitrurar o nitrocarburar utilizando técnicas del estado del arte anterior. Se descubrió que el método de activación de la presente invención puede usarse para el tratamiento de metales pasivados y autopasivados, tales como acero inoxidable y materiales a base de titanio. Los materiales pasivados son materiales (involuntariamente) pasivados como consecuencia de un proceso de fabricación anterior. Los materiales autopasivados son materiales que se pasivan por sí mismos generalmente mediante la formación de una capa de óxido en la superficie, lo que dificulta de manera efectiva la incorporación de N y C en el artículo. Se cree que la o las características de pasivación o la capa de óxido se eliminan o transforman efectivamente durante el contacto con las especies gaseosas derivadas del compuesto de N/C en el método de la invención. Por lo tanto, una vez que se eliminan la o las características de pasivación o la capa de óxido, es posible la incorporación de nitrógeno y carbono en el material de acuerdo con sea necesario para el endurecimiento de la cubierta por nitruración/carburación/nitrocarburación.

65

De acuerdo con una realización preferida, la primera temperatura es más alta que la segunda temperatura. En particular, cuando se usa urea como compuesto de N/C, se ha encontrado sorprendentemente que la activación mejora enormemente si el compuesto de N/C se calienta a una segunda temperatura (preferiblemente <250 °C) que es inferior a la primera temperatura del artículo calentado. Sin desear limitarse a la teoría, se cree que la segunda temperatura más baja contribuye a una vida útil más larga de las especies gaseosas derivadas del calentamiento del compuesto de N/C. Las especies gaseosas derivadas de los compuestos de N/C, que son típicamente productos de descomposición de los mismos, activan el artículo antes del tratamiento de endurecimiento de la superficie real. La diferencia entre la primera temperatura y la segunda temperatura es preferiblemente al menos 50 °C, más preferiblemente al menos 100 °C.

De acuerdo con la presente invención, el artículo y el compuesto de N/C se calientan en un aparato de calentamiento. El aparato de calentamiento puede ser un crisol, un horno o similar.

De acuerdo con una realización de la presente invención, el aparato de calentamiento tiene una primera zona de calentamiento y una segunda zona de calentamiento, en el que el artículo se calienta a la primera temperatura en la primera zona de calentamiento y el compuesto de N/C se calienta a la segunda temperatura en la segunda zona de calentamiento, en la que la primera temperatura es más alta que la segunda temperatura. En particular, cuando se usa urea como compuesto de N/C, se ha encontrado sorprendentemente que esto da como resultado una activación muy mejorada del artículo en comparación con situaciones en las que el compuesto de N/C y el artículo se calientan a la misma temperatura.

De acuerdo con otra realización de la presente invención, el aparato de calentamiento tiene una entrada de gas y una salida de gas para proporcionar un paso de gas a través del aparato de calentamiento. Idealmente, el artículo se coloca más adelante del compuesto de N/C. De esta manera, las especies gaseosas derivadas del compuesto de N/C son transportadas al artículo para hacer contacto con el mismo. El paso del gas puede establecerse utilizando un gas portador adecuado que no oxide el artículo, tal como hidrógeno, argón y nitrógeno. Un gas portador utilizable puede ser cualquier gas que se comporte de manera no oxidativa con el artículo a tratar. Los compuestos de N/C pueden introducirse en el aparato de calentamiento por medio del gas portador. Además, las especies gaseosas derivadas de los compuestos de N/C pueden distribuirse a través del aparato de calentamiento por el paso de gas. Se cree que esto conduce a una mejor distribución de las especies gaseosas en todo el horno y a mejorar la uniformidad del tratamiento.

De acuerdo con otra realización de la presente invención, el artículo se calienta a la primera temperatura antes de que el compuesto de N/C se introduzca en el aparato de calentamiento. El compuesto de N/C se puede alimentar de forma continua o discontinua al horno como un aerosol líquido o como partículas sólidas usando un gas portador. El artículo se coloca, por ejemplo, en un horno mantenido a una temperatura de 400 - 500 °C. Posteriormente, uno o más compuestos de N/C en estado gaseoso, líquido o sólido se introducen en el horno. Esto conduce a un calentamiento rápido, casi instantáneo, del compuesto de N/C que se ha encontrado que da como resultado una activación mejorada. Sin desear limitarse a la teoría, se cree que el calentamiento rápido, casi instantáneo, del compuesto de N/C puede conducir a una composición beneficiosa de especies gaseosas derivadas del compuesto de N/C. Típicamente, se espera que las especies gaseosas derivadas tengan tiempos de vida cortos a las temperaturas empleadas para calentar el artículo. Por lo tanto, en realizaciones en las que la primera y la segunda temperatura son iguales, es decir, en las que no hay diferencia entre la temperatura a la que se calienta el artículo y la temperatura a la que se calienta el compuesto de N/C, se prefiere calentar el compuesto de N/C lo más rápido posible. La velocidad de formación de las especies gaseosas derivadas del compuesto de N/C depende de la temperatura, pero también puede modificarse mediante el uso de un gas portador en el aparato de calentamiento y en un aerosol del compuesto de N/C introducido continuamente o discontinuamente en el aparato de calentamiento.

De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, el compuesto de N/C es una amida. La amida está preferiblemente libre de metales.

De acuerdo con una realización más preferida de la presente invención, el compuesto de N/C se selecciona de urea, acetamida y formamida.

De acuerdo con una realización particularmente preferida de la presente invención, el compuesto de N/C es urea. Con base en los experimentos llevados a cabo con urea, se descubrió que se forman especies gaseosas particularmente activas cuando la urea se usa como compuesto de N/C, particularmente cuando se calienta a una temperatura de 135 - 250 °C.

La presente invención se basa en experimentos llevados a cabo en condiciones en las que un artículo pasivado se expone a especies gaseosas derivadas de un compuesto de N/C calentado tal como la urea, que se descompone parcialmente debido al calentamiento. Se cree que la superficie pasivada del artículo es despasivada por uno o más de estos productos de descomposición gaseosa. Se presume que los compuestos activos son radicales libres y/o compuestos que contienen tanto C como N, por ejemplo, HNCO y HCN.

De acuerdo con la presente invención, la primera temperatura está por debajo de 500 °C. Cuando el contacto del artículo con la especie gaseosa se lleva a cabo a 500 °C o menos, se cree que las velocidades de reacción implicadas

durante la descomposición del compuesto de N/C disminuyen lo suficiente como para posponer la formación final de los productos finales de descomposición menos reactivos.

5 De acuerdo con otra forma de realización de la presente invención, la primera temperatura es de 250 a 300 °C. En particular, cuando se usa urea como compuesto de N/C, se ha encontrado que este es el intervalo de temperatura que produce los mejores resultados de activación.

10 De acuerdo con otra realización de la presente invención, la segunda temperatura está por debajo de 250 °C. En particular, cuando se usa urea como compuesto de N/C, se encontró sorprendentemente que este régimen de temperatura relativamente baja proporciona los mejores resultados de activación. Se supone que esto se relaciona con la naturaleza y composición de las especies gaseosas resultantes. Preferiblemente, la temperatura a la que se calienta el compuesto de N/C se mantiene por debajo de 250 °C, más preferiblemente por debajo de 200 °C, lo más preferiblemente a 135 - 170 °C.

15 De acuerdo con otra realización de la presente invención, el artículo se pone en contacto con las especies gaseosas durante al menos una hora. Es importante que las superficies pasivadas se traten con dichos compuestos activos durante un período de tiempo suficiente antes de exponerlas a un entorno de carburación, nitruración o nitrocarburación, preferiblemente durante al menos una hora.

20 Se sugiere que el método de activación de la invención también podría usarse como un tratamiento de activación para otros tratamientos de superficie, incluido el tratamiento termoquímico que no sea carburación, nitruración y nitrocarburación, así como el recubrimiento mediante, por ejemplo, deposición química de vapor y deposición física de vapor. Además, el método de la invención podría ser la primera etapa de una serie de tratamientos, combinando carburación, nitruración o nitrocarburación con el posterior recubrimiento o conversión de la zona dura o capa compuesta obtenida por carburación, nitruración o nitrocarburación.

30 Los métodos de la presente invención comprenden carburación, nitruración o nitrocarburación de un artículo de metal ferroso o no ferroso que se activa por el método. Una ventaja importante de la presente invención es el hallazgo de que, debido al método de activación de la invención, la posterior carburación, nitruración o nitrocarburación se puede llevar a cabo a una temperatura, a la que los elementos de aleación no forman nitruros o carburos durante el tratamiento. Esto significa que el método de la invención también puede usarse para el tratamiento de artículos de aceros inoxidables, superaleaciones de níquel y aleaciones de cobalto y otros artículos que contienen una cantidad relativamente alta de componentes de aleación. Si estos artículos se tratan a temperatura elevada durante un tiempo prolongado, los componentes de aleación tienden a formar compuestos como nitruros y carburos con la consecuencia de que el componente de aleación se retira de la solución sólida en el artículo, por lo que una propiedad inherente de la solución sólida, tal como resistencia a la corrosión, se pierde.

40 Una característica importante adicional del presente método es que permite un tratamiento posterior en el que una capa o zona crece en el material existente. En el caso de que no se forme una capa compuesta en el tratamiento posterior de carburación, nitruración o nitrocarburación, N y/o C se disuelven en sitios intersticiales de la red cristalina existente. Esto proporciona una excelente cohesión entre la zona dura y el material de partida más blando. También una transición gradual de las propiedades del metal a las propiedades de la zona endurecida es una característica importante habilitada por el método inventivo, particularmente porque el método inventivo es seguido por nitrocarburación.

45 El mejor rendimiento requiere una transición gradual y no demasiado empinada que desarrolle una resistencia de soporte que soporta la parte muy dura. Esto se obtiene con un perfil de carbono bajo nitrógeno. La solubilidad del carbono es mucho más baja que la del nitrógeno y el carbono siempre se ubicará más profundo.

50 Con base en experimentos, se encontró que se puede obtener una transición gradual deseable activando y subsiguiente nitrocarburando con urea u otros compuestos de N/C de acuerdo con el método de la invención.

55 El método de la invención es especialmente adecuado para la nitruración o nitrocarburación de metales autopasivantes que generalmente forman una capa o capa de óxido en la superficie. Dicha capa de óxido inhibe la disolución del material en líquidos o gases circundantes. Por lo tanto, la nitruración y, en menor medida, la nitrocarburación de metales autopasivantes fue difícil o imposible por los métodos de la técnica anterior basados en el tratamiento que usa los mismos compuestos durante la activación y el posterior tratamiento de nitruración/nitrocarburación.

60 La situación anterior para los metales autopasivantes también puede ser relevante en el caso de materiales que han sido pasivados por un tratamiento previo como, por ejemplo, en el caso de una pasivación local después del corte usando un lubricante de corte y deformación de la superficie pesada. Este tipo de pasivación generada durante el procesamiento del material normalmente se elimina después del procesamiento, pero en algunos casos no se elimina por completo con los métodos de limpieza actuales. La carburación, nitruración y nitrocarburación de dichos materiales que están localmente pasivados no dará como resultado una superficie uniforme por los métodos de la técnica anterior que usan temperaturas inferiores a 500 °C, mientras que el método inventivo que comienza con una temperatura más baja dará como resultado la eliminación de cualquier capa de pasivación y probablemente también suciedad de las

superficies por la acción de los compuestos de N/C de partida y sus primeros compuestos intermedios de descomposición. De esta forma, la etapa de carburación/nitruración/nitrocarburación da como resultado un tratamiento superficial más uniforme sin regiones no tratadas.

5 De acuerdo con la presente invención, la carburación, nitruración o nitrocarburación y la activación precedente se llevan a cabo sucesivamente en un único aparato de calentamiento, en el que la carburación, nitruración o nitrocarburación se lleva a cabo calentando el artículo a una tercera temperatura que es al menos tan alta como la primera temperatura. Ventajosamente, la activación se realiza durante el calentamiento continuo hacia la carburación final, nitruración de la temperatura de nitrocarburación, es decir, la tercera temperatura. Preferiblemente, la tercera temperatura es más alta que la primera y la segunda temperaturas. Tal carburación posterior, nitruración o nitrocarburación se acelera cuando se aumenta la temperatura, porque la difusión en estado sólido de N/C, que desempeña un papel importante en la cinética de carburación, nitruración o nitrocarburación, se acelera a temperatura elevada. Ventajosamente, una vez completada la activación, la temperatura del artículo se eleva a la tercera temperatura y tiene lugar la nitruración/nitrocarburación/carburación.

15 De acuerdo con la presente invención, la tercera temperatura está por debajo de 500 °C. El método de activación de la invención permite temperaturas comparativamente bajas durante la carburación, nitruración o nitrocarburación. Este método da como resultado tiempos de tratamiento totales más cortos en comparación con los métodos convencionales de nitruración y nitrocarburación de la técnica anterior, junto con excelentes combinaciones de propiedades técnicas para los artículos tratados.

20 Para el tratamiento de materiales en los que se desea el desarrollo de una capa compuesta, que consiste en nitruros, carburos o carbonitruros, la temperatura final puede exceder los 500 °C durante la etapa de nitruración/nitrocarburación, siempre que el material haya sido previamente suficientemente despasivado en la primera etapa de activación a una temperatura más baja.

25 De acuerdo con otra realización de la presente invención, el mismo compuesto de N/C se usa tanto para la activación como para la posterior carburación, nitruración o nitrocarburación. Por ejemplo, la urea se puede colocar en un aparato de calentamiento junto con el artículo pasivado, después de lo cual la urea se calienta a 100 - 200 °C y el artículo se calienta a 250 - 300 °C para la activación del artículo. Una vez completada la activación, el artículo se puede calentar a una temperatura de 400 - 500 °C para endurecimiento de la cubierta utilizando urea como agente de nitrocarburación. En este caso, se cree que los compuestos reales responsables de la nitruración o nitrocarburación se descomponen (parcialmente). En cualquier caso, se puede utilizar el mismo material de partida durante el tratamiento completo, incluida la activación y la posterior nitruración o nitrocarburación. Por la presente, se contempla una operación simple y de bajo costo del tratamiento completo, ya que se usa el mismo horno, las mismas instalaciones y el mismo compuesto, y solo la temperatura varía con el tiempo.

35 En una realización, el artículo a tratar y el polvo de urea sólido se colocan a temperatura ambiente en un horno y el horno se calienta continuamente a una temperatura final de entre 400 y 500 °C mientras que un gas portador, por ejemplo, gas hidrógeno, distribuye las especies gaseosas en evolución por todo el horno. Durante la primera parte del calentamiento, el polvo de urea se evapora seguido de una descomposición gradual a intermedios gaseosos que activan (despasivan) la superficie del artículo. A partir de entonces, a medida que aumenta la temperatura, los compuestos intermedios gaseosos se descomponen aún más en los productos de descomposición proporcionando la nitruración y/o nitrocarburación final de las superficies activadas. Tal descomposición adicional se acelera cuando la temperatura excede los 500 °C.

40 De acuerdo con otra realización, el artículo a tratar se coloca en el horno y se mantiene a una temperatura de entre 350 y 500 °C y el compuesto de C/N, por ejemplo, formamida se introduce en el horno mediante un gas portador o un dosificador. La formamida en forma de líquido se alimenta al horno mediante un dosificador electrónico o mediante un sistema de alimentación a presión. Cuando el líquido ingresa al horno caliente, se evapora rápidamente y forma especies gaseosas que activan el artículo. Después de que se activa el artículo, la nitrocarburación se puede realizar en la misma mezcla de gases o en una mezcla de gases diferente. Se cree que para el caso de la formamida, la principal especie activa para la activación y nitrocarburación es HCN.

45 De acuerdo con una realización alternativa, el endurecimiento posterior de la cubierta mediante carburación, nitruración o nitrocarburación no se lleva a cabo con el compuesto de N/C utilizado para la activación del artículo. Por lo tanto, cualquier material que contenga nitrógeno y/o carbono que se sepa que se puede usar para carburación, nitruración o nitrocarburación se puede usar después de la activación. Dependiendo del artículo real a tratar y las propiedades finales deseadas, esta realización puede ser más flexible.

50 Además, la presente descripción proporciona un artículo de metal ferroso o no ferroso obtenible por el método de acuerdo con la presente invención. Las características importantes de los artículos que se pueden obtener después de la carburación, nitruración y/o nitrocarburación de los artículos, que han sido activados por el método de la invención son una mayor dureza y especialmente el perfil de dureza. La modificación química cambia las propiedades mecánicas localmente y, por lo tanto, el rendimiento completo del material mediante su aplicación final. El perfil de composición conduce tanto a un perfil de dureza como a un perfil de tensión de compresión residual. El perfil de dureza es decisivo

para las propiedades tribológicas (es decir, fricción, lubricación y desgaste), mientras que un perfil adecuado de tensión de compresión residual mejora la resistencia a la fatiga.

5 La invención se ilustra adicionalmente en el siguiente Ejemplo 7 junto con la Figura 7. Sin embargo, debe entenderse que el Ejemplo específico 7 se incluye simplemente para ilustrar las realizaciones preferidas y que diversas alteraciones y modificaciones dentro del alcance de protección como se reivindica en las reivindicaciones adjuntas serán obvias para los expertos en la materia sobre la base de la descripción detallada.

Breve descripción de los dibujos

10 La Figura 1 es una micrografía en sección transversal de un artículo de acero inoxidable austenítico que se ha activado seguido de nitrocarburo con urea en argón como se describe en el Ejemplo 1.

15 La Figura 2a es una micrografía en sección transversal de un artículo de acero inoxidable austenítico que se ha activado seguido de nitrocarburo con urea en hidrógeno como se describe en el Ejemplo 2.

La Figura 2b es un perfil de profundidad de espectroscopía de emisión óptica de descarga incandescente (GDOES) del mismo artículo que en la Figura 2a.

20 La Figura 3 es una micrografía en sección transversal de un artículo de acero inoxidable martensítico que se ha activado seguido de nitrocarburo con urea en hidrógeno como se describe en el Ejemplo 3.

La Figura 4a es una micrografía en sección transversal de un artículo de acero inoxidable martensítico que se ha activado seguido de nitrocarburo con urea en hidrógeno como se describe en el Ejemplo 4.

25 La Figura 4b es un perfil de profundidad de espectroscopía de emisión óptica de descarga incandescente (GDOES) del mismo artículo que en la figura 4^a.

30 La Figura 5 es una micrografía en sección transversal de un artículo de acero inoxidable PH que se ha activado seguido de nitrocarburo con urea en hidrógeno como se describe en el Ejemplo 5, y

La Figura 6 es una micrografía en sección transversal de un artículo de titanio que se ha activado seguido de nitrocarburo con urea en hidrógeno como se describe en el Ejemplo 6.

35 La Figura 7 es una micrografía en sección transversal de un artículo de acero inoxidable austenítico AISI 316 que se ha activado seguido de nitrocarburo con urea como se describe en el Ejemplo 7.

La Figura 8 es una micrografía en sección transversal de un artículo de acero inoxidable austenítico AISI 316 que se ha activado seguido de nitrocarburo con formamida como se describe en el Ejemplo 8.

40 **Ejemplos** (los Ejemplos 1-6 y 8 no entran en la sección como se reivindica en las reivindicaciones adjuntas)

Ejemplo 1

45 Nitrocarburo en gas urea puro y gas portador de argón inerte: acero inoxidable austenítico AISI 316

50 Un artículo de acero inoxidable austenítico AISI 316 se nitrocarburo en un horno de tubo conduciendo gas argón sobre urea, inicialmente sólida, mientras se calentaba desde temperatura ambiente hasta 440 °C en 45 minutos. La urea inicialmente sólida se colocó en la entrada del horno tubular. Al alcanzar 440 °C, el artículo se enfrió a temperatura ambiente en gas argón (Ar) en 10 minutos. El espesor total de la zona endurecida es de aproximadamente 10 µm. La Figura 1 es una micrografía en sección transversal que muestra una capa de austenita expandida de 10 µm de espesor. La parte más externa de la capa de austenita expandida es austenita expandida de nitrógeno, y la capa más interna es austenita expandida de carbono. Este resultado es muy sorprendente porque no tiene comparación con el conocimiento previo sobre nitruración/nitrocarburo (o carburo) de acero inoxidable austenítico con respecto al desarrollo de una capa de austenita expandida bien definida de este gran espesor a esta temperatura en un intervalo tiempo tan corto, independientemente de si el tratamiento se lleva a cabo mediante un tratamiento gaseoso o asistido por plasma.

Ejemplo 2

60 Nitrocarburo en gas de urea y gas hidrógeno: acero inoxidable austenítico AISI 316

65 Un artículo de acero inoxidable austenítico AISI 316 se nitrocarburo en un horno tubular conduciendo gas hidrógeno sobre urea inicialmente sólida mientras se calentaba desde temperatura ambiente hasta 490 °C en 45 minutos. La urea inicialmente sólida se colocó en la entrada del horno tubular. Al alcanzar 490 °C, el artículo se enfrió a temperatura ambiente en gas argón (Ar) en 10 minutos. El espesor total de la zona endurecida es de aproximadamente 22 µm. La

microdureza de la superficie fue de más de 1500 HV (como se midió con una carga de 25 g). El acero inoxidable no tratado tenía una dureza entre 200 y 300 HV.

5 Las Figuras 2a y 2b son micrografías de sección transversal y perfil de profundidad de espectroscopía de emisión óptica de descarga incandescente (GDOES), respectivamente, y muestran que la capa más externa era austenita expandida con nitrógeno, y la capa más interna era austenita expandida con carbono.

10 Este ejemplo demuestra resultados muy sorprendentes sobre el trasfondo de los conocimientos previos sobre nitruración/nitrocarburation (y carburación) de acero inoxidable austenítico con respecto al desarrollo de una capa de austenita expandida bien definida de este grosor ni a esta temperatura ni en un lapso de tiempo tan corto, independientemente de si el tratamiento se lleva a cabo mediante un tratamiento gaseoso o asistido por plasma. Los espesores de esta magnitud generalmente se alcanzan a temperaturas muy por debajo de 450 °C para tiempos de tratamiento de más de 20 horas.

15 Ejemplo 3

Nitruración en gas de urea y gas hidrógeno: acero inoxidable martensítico AISI 420

20 Un artículo de acero inoxidable martensítico AISI 420 se nitrocarburoó en un horno tubular conduciendo gas hidrógeno sobre urea inicialmente sólida mientras se calentaba desde temperatura ambiente hasta 470 °C en 45 minutos. La urea inicialmente sólida se colocó en la entrada del horno tubular. Al alcanzar 470 °C, el artículo se enfrió a temperatura ambiente en gas argón (Ar) en 10 minutos. El grosor de la zona endurecida es de aproximadamente 30 µm. La capa era de martensita expandida con nitrógeno de acuerdo con lo determinado por difracción de rayos X. La microdureza de la superficie era superior a 1800 HV (como la medida con una carga de 5 g). El acero inoxidable no tratado tenía una dureza entre 400 y 500 HV.

La Figura 3 es una micrografía en sección transversal de un artículo y muestra la zona endurecida de martensita expandida.

30 Además, este ejemplo demuestra resultados muy sorprendentes considerando el conocimiento previo sobre nitruración/nitrocarburation (y carburación) de acero inoxidable con respecto al desarrollo de una capa bien definida de este gran espesor sobre acero inoxidable martensítico a esta temperatura en un lapso de tiempo tan corto, independientemente de si el tratamiento se lleva a cabo mediante un tratamiento gaseoso o asistido por plasma.

35 Ejemplo 4

Nitruración en gas de urea y gas hidrógeno, acero inoxidable martensítico: AISI 431

40 Un artículo de acero inoxidable martensítico AISI 431 se nitrocarburoó en un horno tubular conduciendo gas hidrógeno sobre urea mientras se calentaba desde temperatura ambiente hasta 470 °C en 45 minutos. La urea inicialmente sólida se colocó en la entrada del horno tubular. Al alcanzar 470 °C, el artículo se enfrió a temperatura ambiente en gas argón (Ar) en 10 minutos. El grosor de la zona endurecida es de aproximadamente 25 µm.

45 Las Figuras 4a y 4b son micrografías de sección transversal y perfil de profundidad GDOES, respectivamente, y muestran que la capa era principalmente martensita expandida con nitrógeno y casi ninguna martensita expandida con carbono. Este resultado es muy sorprendente porque no tiene paralelo con el conocimiento previo sobre nitruración/nitrocarburation (y carburación) de acero inoxidable con respecto al desarrollo de una capa bien definida de este gran espesor sobre acero inoxidable martensítico a esta temperatura en un lapso de tiempo tan corto, independientemente de si el tratamiento se lleva a cabo mediante un tratamiento gaseoso o asistido por plasma.

50 Ejemplo 5

Nitrocarburation en gas de urea y gas hidrógeno: acero inoxidable endurecido por precipitación (PH)

55 Un artículo de acero inoxidable endurecido por precipitación (Uddeholm Corrax®) se nitrocarburoó en un horno tubular llevando gas de hidrógeno sobre urea mientras se calentaba desde temperatura ambiente hasta 460 °C en 45 minutos. La urea inicialmente sólida se colocó en la entrada del horno tubular. Al alcanzar 460 °C, el artículo se enfrió a temperatura ambiente en gas argón (Ar) en 10 minutos. El espesor total de la zona endurecida es de aproximadamente 20 µm.

60 La Figura 5 es una micrografía en sección transversal y muestra la zona endurecida de martensita/austenita expandida, así como algunas muescas de dureza, que indican el aumento apreciable de la dureza (cuanto menor es la muesca, mayor es la dureza). Este resultado es muy sorprendente porque no tiene paralelo con el conocimiento previo sobre nitruración/nitrocarburation (y carburación) de acero inoxidable con respecto al desarrollo de una capa bien definida de este gran espesor en acero inoxidable endurecido por precipitación a esta temperatura en un lapso

65

de tiempo tan corto, independientemente de si el tratamiento se lleva a cabo mediante un tratamiento gaseoso o asistido por plasma.

Ejemplo 6

Nitrocarburation en gas de urea y gas hidrógeno: titanio

Un artículo de titanio (un material autopasivante no ferroso) se nitrocarburoó en un horno tubular conduciendo gas hidrógeno sobre urea inicialmente sólida mientras se calentaba desde temperatura ambiente continuamente hasta 580 °C en 45 minutos. La urea inicialmente sólida se colocó en la entrada del horno tubular. Al alcanzar 580 °C, el artículo se enfrió a temperatura ambiente en gas argón (Ar) en 10 minutos. La microdureza de la superficie es superior a 1100 HV (carga 5 g), mientras que el titanio no tratado tiene una dureza entre 200 y 300 HV. Este ejemplo demuestra la posibilidad de nitrocarburar un metal autopasivante típico cuando el material se activa por primera vez a una temperatura inferior a 500 °C. Suponiendo que la despasivación tiene lugar ya por debajo de 250 °C, mientras que la nitrocarburation comienza a 450 - 470 °C, el tratamiento en el Ejemplo 6 claramente incluyó un período activo de despasivación como lo demuestra el tratamiento obtenido de nitrocarburation muy corto pero eficiente.

La Figura 6 es una micrografía en sección transversal y muestra la región superficial afectada caracterizada por una solución sólida de nitrógeno/carbono en Ti.

Ejemplo 7 (de acuerdo con la presente invención como se reivindica en las reivindicaciones adjuntas)

Activación con urea pura y gas portador de argón inerte, y posterior nitrocarburation con urea pura y gas portador de argón inerte, acero inoxidable austenítico AISI 316.

Se aplicó un horno tubular con dos zonas de calentamiento separadas, es decir, las dos zonas podrían mantenerse a dos temperaturas diferentes. Se introdujo gas argón inerte en el horno mediante un medidor de flujo de gas controlable. La urea sólida inicial se colocó en la primera zona de calentamiento en la entrada del horno y los artículos de AISI 316 se colocaron en la segunda zona de calentamiento. El horno tubular se lavó con gas argón puro y la urea sólida se calentó a 150 °C, a la que es un líquido, y simultáneamente los artículos a tratar se calentaron a 300 °C. La velocidad de calentamiento aplicada fue de 20 K/min. A lo largo del experimento, la solución líquida de urea se mantuvo a 150 °C; se cree que los productos de descomposición de gas en este régimen de temperatura comprenden HNCO. Los productos de descomposición de gas de la urea líquida fueron transferidos por el gas portador de Ar inerte a los artículos a tratar (más adelante). Los artículos se mantuvieron a 300 °C durante 5 horas para activar la superficie. Después del período de activación, los artículos se calentaron a una temperatura de nitrocarburation de 400 °C. Los artículos se mantuvieron a la temperatura de nitrocarburation durante 12 horas y se nitrocarbularon en los productos de desgasificación de la urea líquida. El enfriamiento a temperatura ambiente se llevó a cabo en gas argón (Ar) en menos de 10 minutos. Los artículos fueron analizados por microscopía óptica. El espesor total de la capa fue de 15 µm. La capa más externa era austenita expandida con nitrógeno, y la capa más interna era austenita expandida con carbono.

La Figura 7 es una micrografía en sección transversal del artículo resultante de acero inoxidable austenítico AISI 316 que se ha activado seguido de nitrocarburation con urea como se describió anteriormente.

Ejemplo 8

Activación y posterior nitrocarburation con formamida y gas portador de nitrógeno inerte, acero inoxidable austenítico AISI 316

Se realizó nitrocarburation gaseosa en un horno de tubo equipado con medidores de flujo de gas para un control preciso del flujo de gas y un medidor de flujo de líquido para un control preciso del flujo de formamida. El horno tubular se lavó con gas nitrógeno puro (N₂) y los artículos de AISI 316 a tratar se calentaron a una temperatura de 460 °C con una velocidad de calentamiento de 20 K/min. Después de alcanzar la temperatura de nitruración, se introdujo formamida líquida mediante una sonda directamente en la zona caliente del horno tubular en la que se evaporó instantáneamente. Los artículos se mantuvieron a la temperatura de nitrocarburation durante 16 horas y se nitrocarbularon en gas de formamida pura/productos de descomposición de los mismos y gas nitrógeno inerte. El enfriamiento a temperatura ambiente se llevó a cabo en nitrógeno gaseoso en menos de 10 minutos. El artículo fue analizado por microscopía óptica. El espesor total de la capa fue de 35 µm. La capa más externa era austenita expandida con nitrógeno, y la capa más interna era austenita expandida con carbono.

La Figura 8 es una micrografía en sección transversal del artículo resultante de acero inoxidable austenítico AISI 316 que se ha activado seguido de nitrocarburation con formamida como se describió anteriormente.

La descripción anterior de la invención muestra que puede variarse de muchas maneras. Dichas variaciones no deben considerarse una desviación del alcance de la invención, y todas las modificaciones que son obvias para los expertos en la técnica también deben considerarse comprendidas por el alcance de las reivindicaciones siguientes.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un método para endurecer la cubierta de un artículo de acero inoxidable, una aleación de níquel, una aleación de cobalto, un material a base de titanio o combinaciones de los mismos, comprendiendo el método:
- proporcionar un aparato de calentamiento que tiene una primera zona de calentamiento antes de una segunda zona de calentamiento, teniendo el aparato de calentamiento una entrada de gas y una salida de gas para proporcionar un paso de gas a través del aparato de calentamiento,
 - 10 - calentar el artículo en la primera zona del aparato de calentamiento a una primera temperatura en el intervalo de 250 a 500 °C,
 - calentar en la segunda zona de calentamiento del aparato de calentamiento al menos un compuesto que contiene nitrógeno y carbono, teniendo dicho compuesto un enlace carbono-nitrógeno sencillo, doble o triple, compuesto que es líquido o sólido a una temperatura de 25 °C y una presión de 1 bar, dicho compuesto en lo sucesivo denominado compuesto de N/C, a una segunda temperatura, que es más baja que la primera temperatura, y que está en el
 - 15 intervalo de 135 a 250 °C para proporcionar una o más especies gaseosas,
 - establecer un paso de gas utilizando un gas portador que no oxide al artículo para poner en contacto el artículo con la especie gaseosa para activar el artículo,
 - y calentar sucesivamente el artículo en el aparato de calentamiento en presencia de la especie gaseosa a una
 - 20 temperatura de carburación, nitruración o nitrocarburación que es al menos tan alta como la primera temperatura y que está por debajo de 500 °C.
2. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la diferencia entre la primera temperatura y la segunda temperatura es de al menos 50 °C.
- 25 3. Un método de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que el compuesto de N/C es una amida.
4. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el compuesto de N/C se selecciona de urea, acetamida y formamida.
- 30 5. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el compuesto de N/C es urea.
6. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la primera temperatura es 250 - 350 °C.
- 35 7. Un método de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 5, en el que la segunda temperatura es 135 - 170 °C.
8. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el artículo se pone en contacto con las especies gaseosas durante al menos una hora.
- 40 9. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el mismo compuesto de N/C se usa tanto para la activación como para la posterior carburación, nitruración o nitrocarburación.

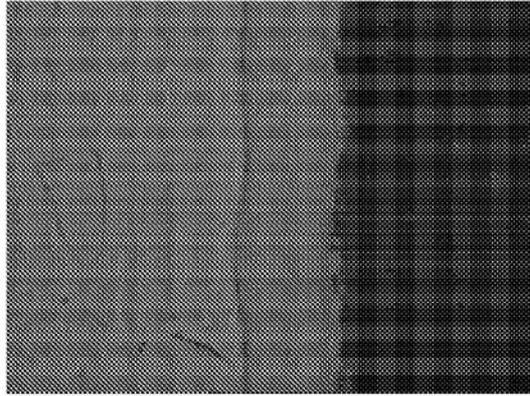


Fig. 1

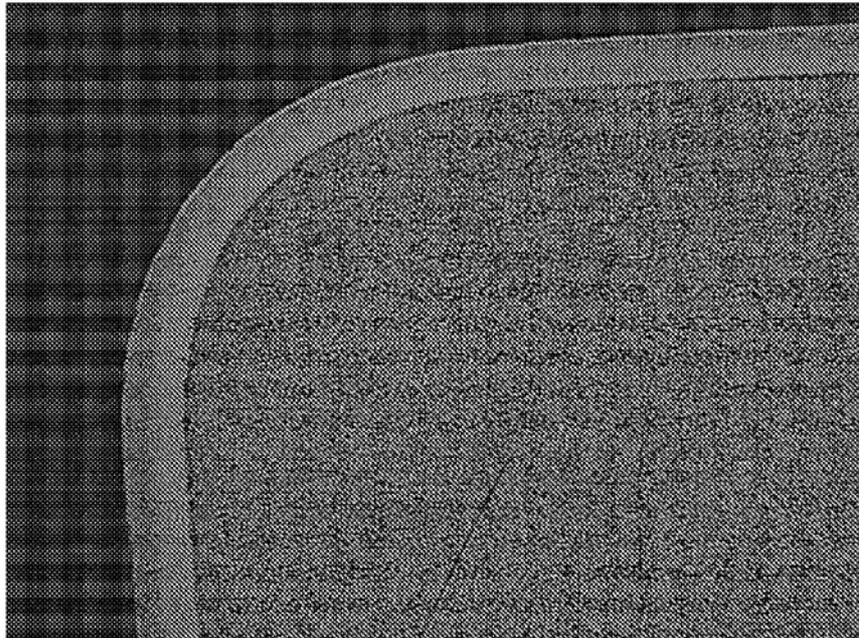


Fig. 3

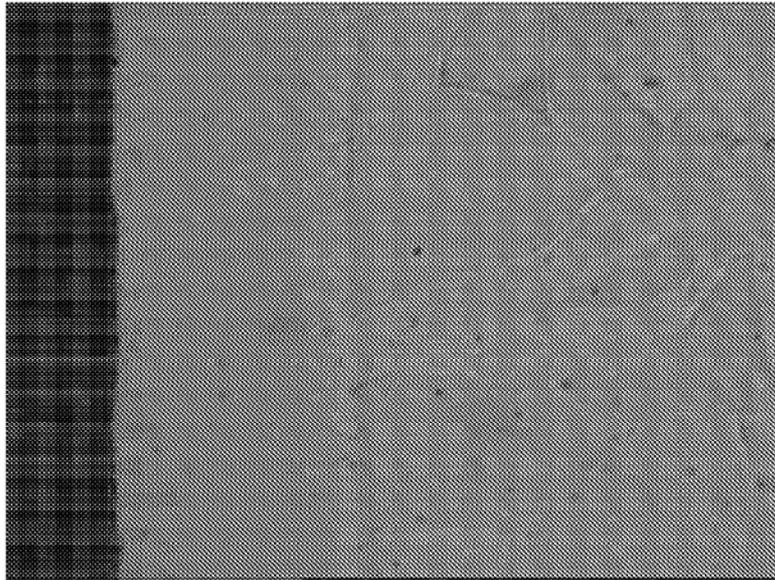


Fig. 2a

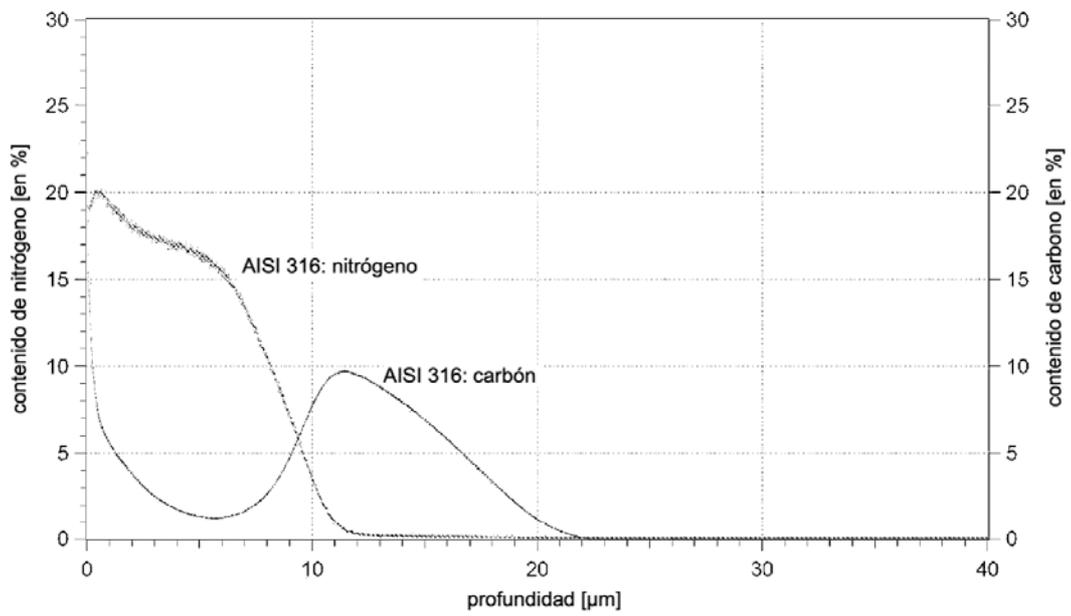


Fig. 2b

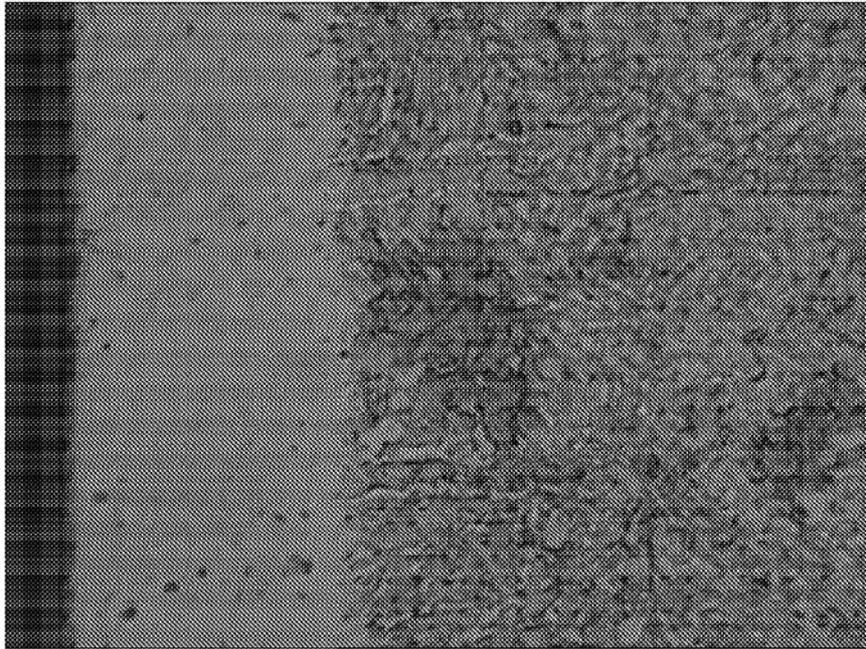


Fig. 4a

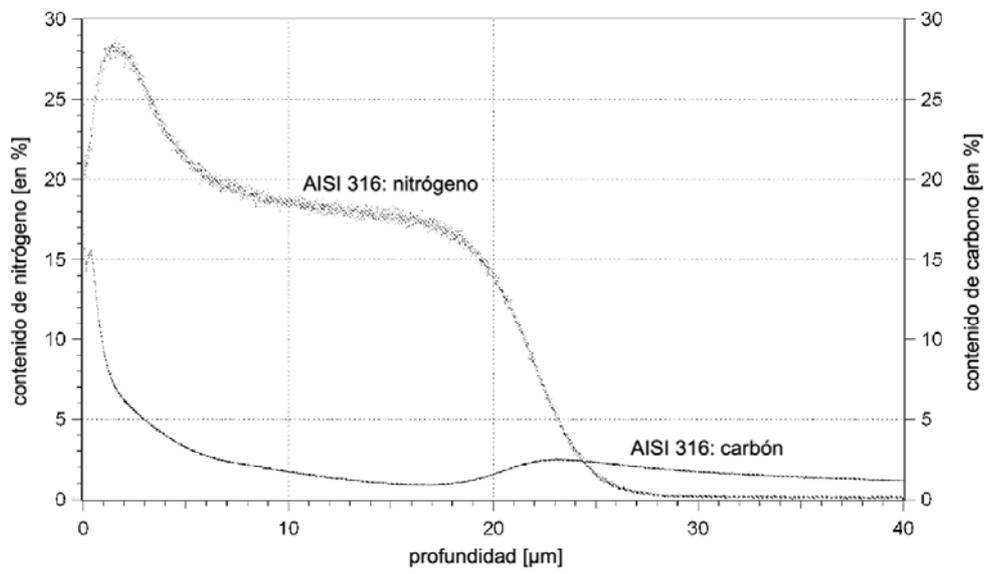


Fig. 4b



Fig. 5

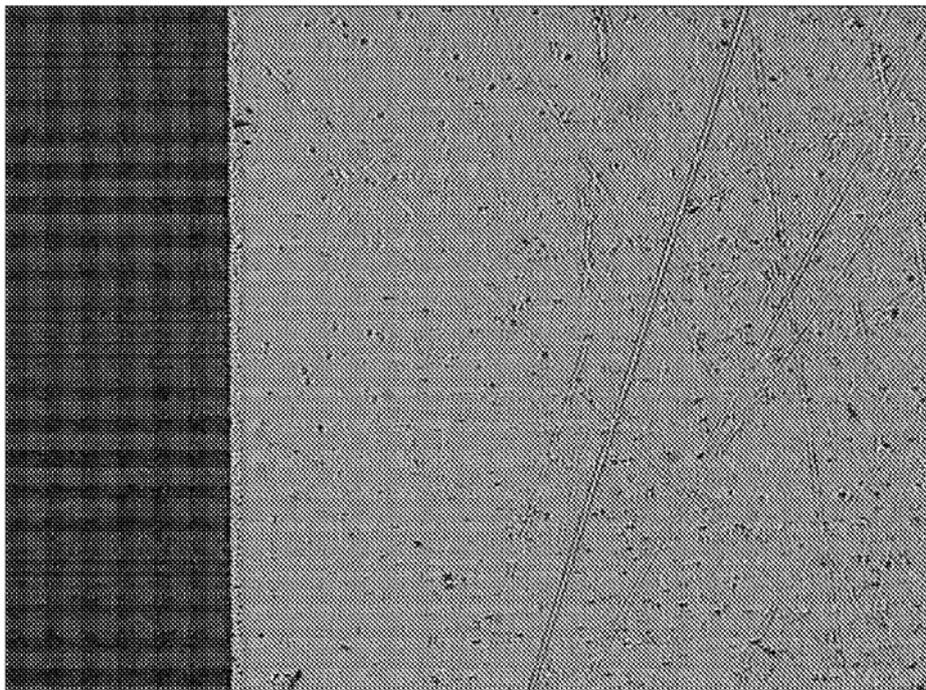


Fig. 6

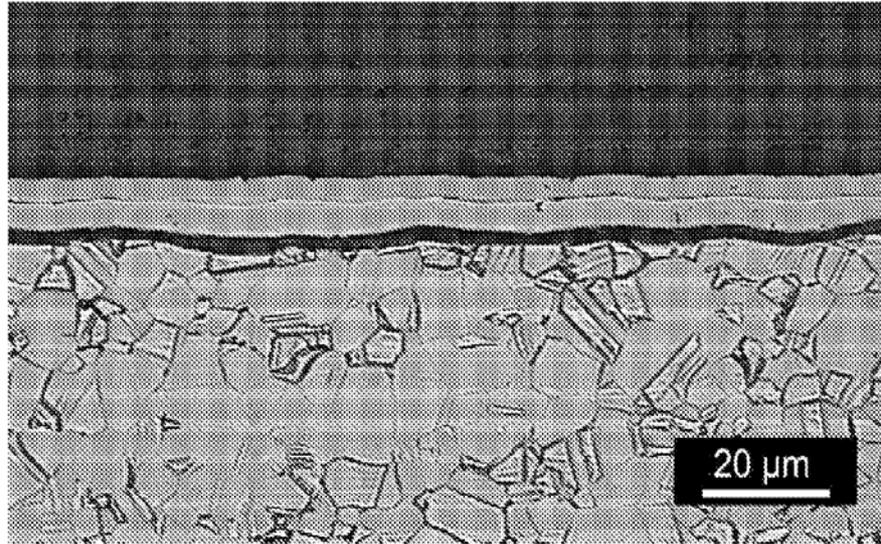


Fig. 7

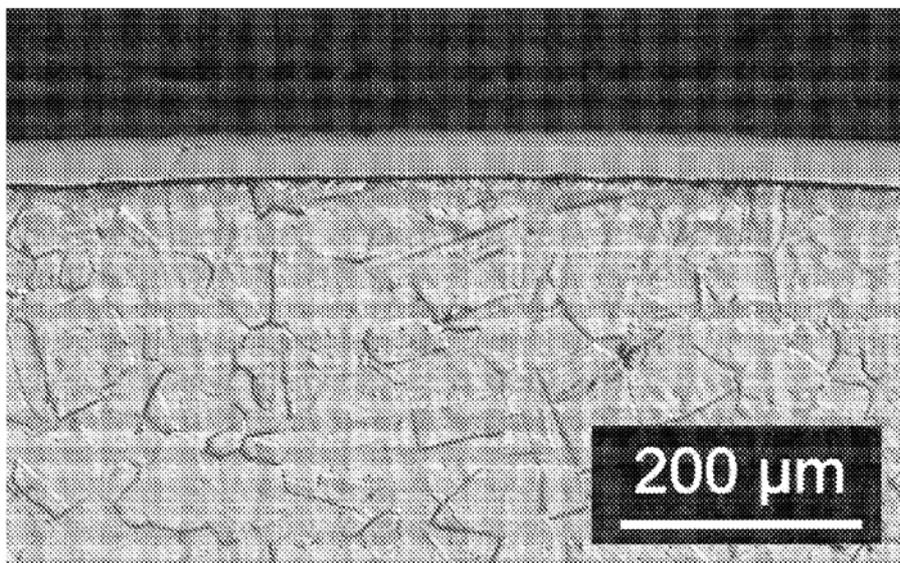


Fig. 8