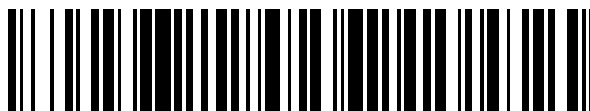


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 783 523**

51 Int. Cl.:

C23C 12/00	(2006.01)	C23C 10/30	(2006.01)
C21D 1/06	(2006.01)	C23C 10/32	(2006.01)
C22F 1/00	(2006.01)	C23C 10/34	(2006.01)
C22F 1/10	(2006.01)	C23C 10/36	(2006.01)
C23C 8/24	(2006.01)	C23C 12/02	(2006.01)
C23C 8/26	(2006.01)	C23C 28/00	(2006.01)
C23C 8/02	(2006.01)	C23C 8/08	(2006.01)
C23C 8/80	(2006.01)		
C23C 10/02	(2006.01)		
C23C 10/28	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.10.2015 PCT/JP2015/078129**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **14.04.2016 WO16056491**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.10.2015 E 15848710 (8)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.02.2020 EP 3205742**

54 Título: **Método para modificar superficies de metales, y producto metálico**

30 Prioridad:

07.10.2014 JP 2014206236

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

17.09.2020

73 Titular/es:

**AIR WATER NV INC. (100.0%)
1-8 Nakahama-cho
Amagasaki-shi, Hyogo 660-0091, JP**

72 Inventor/es:

**FUJIKAWA, HISAO;
MIYAMOTO, ATSUSHI y
FUJITA, MORIHIRO**

74 Agente/Representante:

MIR PLAJA, Mireia

ES 2 783 523 T3

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

DESCRIPCIÓN

Método para modificar superficies de metales, y producto metálico

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a un método de reformado de superficies metálicas y a productos metálicos obtenidos de este modo.

10 **Técnica relacionada**

La tecnología que permite la formación de un nitruro de cromo sobre la superficie de metal basado en hierro para mejorar la resistencia a la abrasión, la resistencia a la oxidación y la resistencia a la corrosión del metal basado en hierro es ampliamente conocida. El documento que da a conocer este tipo de tecnología incluye, por ejemplo, las referencias de patente 1 a 4.

Documento(s) de referencia de la técnica convencional**Documentos de patente**

20

Documento de patente 1:	Publicación de patente de Estados Unidos 4242151
Documento de patente 2:	Solicitud de patente japonesa examinada S42-24967
Documento de patente 3:	Solicitud de patente japonesa examinada H03-65435
Documento de patente 4:	Solicitud de patente japonesa no examinada 2000-178711

25

El documento de patente 1 descrito anteriormente describe en primer lugar la nitruración de un material de aleación de hierro y, a continuación, una cromización para formar una capa superficial constituida por carbonitruro de cromo.

30

El documento de patente 2 proporciona la siguiente descripción.

En general, se lleva a cabo un procesado térmico de nitruración o carbonitruración sobre las piezas de retención tipo *sprag* u otras partes que se estén procesando de acuerdo con la presente invención como preparación para el procesado ampliamente conocido de endurecimiento superficial por cromización. (Boletín público página 1, filas 3 a 6 de la columna de la derecha).

35

“Mediante la combinación de una nitruración preparatoria en una atmósfera contenedora de amoníaco u otro método arbitrario, adecuado, convencional y ampliamente conocido de producción de nitruro y un procesado posterior de cromización, se logran todas las ventajas correspondientes a un revestimiento exterior de carburo de cromo normal y la resistencia de la unión de integración con el metal de base del cuerpo, la dificultad de pelado, de desgarre o de delaminación, y la resistencia a la corrosión y el desgaste de la capa superficial o revestimiento exterior obtenido sobre el producto son superiores a la capa superficial o revestimiento exterior obtenido a través de electrodeposición u otro método de recubrimiento o de posición de recubrimiento”. (Página 1 del boletín público, filas 13 a 23 de la columna de la derecha)

40

45 El documento de patente 3 proporciona la siguiente descripción.

“La presente invención es un método de tratamiento de superficies de materiales de aleación de hierro correspondiente a un procesado con nitruro para formar una capa de nitruro de hierro-nitrógeno o hierro-carbono-nitrógeno y, a continuación, formar una capa superficial constituida por un carbonitruro o nitruro de cromo sobre la superficie del material de aleación de hierro consiguiendo que el material de aleación de hierro y material de cromo coexistan con un material de procesado constituido por uno o más de un metal alcalino o el cloruro, fluorato, fluoruro, óxido, bromuro, yoduro, carbonato, nitrato o borato, o uno o ambos de sal de amonio halogenada o haluro metálico de un metal alcalinotérreo, aplicando un tratamiento térmico a una temperatura de 680°C o inferior con el fin de conseguir que el cromo penetre por difusión en la superficie del material de aleación de hierro”. (Página 2 del boletín público, filas 9 a 22 de la columna de la derecha).

50

55

“Con la presente invención, el material de aleación de hierro es el material procesado sobre el cual se forma una capa de carbonitruro o nitruro de cromo”. (Página 2 de boletín público, filas 23 a 25 de la columna de la derecha).

60 El documento de patente 4 proporciona la siguiente descripción.

“La presente invención consiste en un procesado, con nitruro, de un material basado en hierro, una formación de una capa de nitruro constituida por al menos uno de nitruro de hierro y carbonitruro de hierro sobre la superficie del mismo, y la aplicación de un tratamiento térmico a una temperatura superior a 500°C e inferior a 700°C, del material basado en

hierro, en un agente de procesado con un componente principal que es por lo menos uno de un cloruro de metal alcalino y un cloruro de metal alcalinotérreo y que contiene cromo y vidrio constituido principalmente por óxido de silicio para conseguir la difusión de cromo en la capa de nitruro antes descrita y formar por lo menos un compuesto de nitruro de cromo y carbonitruro de cromo". (0014).

"De los diversos tipos de procesado con nitruro descritos anteriormente, en particular, el más preferido es el tratamiento combinado de fluoración y tratamiento de nitrocarburation gaseosa que consiste en, inicialmente, calentar y mantener un material basado en hierro en una atmósfera basada en flúor con el fin de generar una película de fluoruro sobre la superficie y, a continuación, aplicar calentamiento en una atmósfera de nitrógeno para formar una capa de nitruro". (0017).

Sumario de la invención

Problema(s) a resolver por la invención

El documento de patente 1 describe la aplicación de un tratamiento de cromización después de que se aplique un procesado con nitruro en el material de aleación de hierro.

No obstante, el procesado con nitruro dado a conocer en la referencia 1 no es más que un calentamiento a una temperatura de 450 a 650°C en una atmósfera mixta de nitrógeno e hidrógeno durante 40 horas.

En otras palabras, si la capa de nitruro no se obtiene con este método de procesado con nitruro, no se obtiene la capa superficial objetivo constituida por carbonitruro de cromo ni siquiera si se aplica un tratamiento de cromización.

El documento de patente 2 aplica una nitruración o carbonitruración sobre una pieza de aleación de hierro como preparación y, a continuación, aplica un tratamiento de endurecimiento superficial por cromización.

No obstante, el procesado con nitruro dado a conocer en la referencia 2 no es más que un método para nitruración preliminar en una atmósfera que contiene amoníaco.

En otras palabras, si la capa de nitruro no se obtiene con este método de procesado con nitruro, no se obtiene la capa superficial objetivo constituida por carbonitruro de cromo ni siquiera si se aplica un tratamiento de cromización.

El documento de patente 3 antes descrito consiste en formar una capa de nitruro sobre la superficie de un material basado en hierro usando un procesado denominado de baño de sales y, a continuación, formar una capa superficial constituida por un nitruro o carbonitruro de cromo sobre la superficie del material basado en hierro mediante la difusión de cromo en la superficie del material de aleación de hierro.

No obstante, en la referencia 3, en el agente de procesado para el baño de sales con el fin de aplicar el procesado con nitruro se incluye un producto químico basado en cianuro y esto, por lo tanto, presenta el problema de constituir una carga importante para el medio de ambiente.

El documento de patente 4 antes descrito aplica un tratamiento de fluoración y un procesado con nitruro sobre un material basado en hierro con el fin de formar una capa de nitruro y conseguir que, en el material basado en hierro en un baño de sales, penetre cromo por difusión.

No obstante, la referencia 4 tiene el problema de que la cantidad de cromo que se disolverá en el baño de sales es muy pequeña evitando la formación de una capa gruesa de carbonitruro de cromo.

El documento US 4.242.151 A se refiere a una mejora en métodos de cromización. Este método comprende tres etapas sucesivas por las cuales la primera etapa consiste en una nitruración iónica de una capa superficial entre 100 y 300 micras de grosor, con el fin de obtener una concentración de nitrógeno de entre el 1,5% y el 2,5%, la segunda etapa consiste en una cromización por método gaseoso que forma carburos de cromo y la tercera etapa es un tratamiento térmico que comprende un templado en aceite o la pieza sometida a cromización.

El documento JP S57 134551 A da a conocer un método para mejorar la plegabilidad, la resistencia a altas temperaturas y la resistencia a la corrosión de un tubo de acero para una tubería de una caldera o similares mediante una cromización del tubo después de una carburación o nitruración. El tubo de acero se somete a carburación o nitruración para formar capas carburadas, a continuación el tubo se somete a cromización mediante un método por paquetes de polvo con el fin de formar capas de aleación con alto contenido de Cr en las superficies interiores y exteriores.

La presente invención está destinada a solucionar los problemas antes descritos y, con el objetivo que se describe posteriormente, proporciona un método de reformado de superficies metálicas y un producto metálico obtenido de este modo.

5 (1) Formación de una capa superficial de nitruro de cromo gruesa y uniforme con una dureza extremadamente alta y una resistencia excelente al calor y a la corrosión. Por ejemplo, para piezas de automoción, aplicable a piezas que requieren una resistencia al calor y una resistencia al desgaste, tales como un tubo compresor y álabes de turbinas.

10 (2) Por ejemplo, para moldes que usan una coquilla de aluminio, magnesio, o cinc o similares, esto evita las pérdidas de disolución en la aleación y mantiene un rendimiento superior.

15 (3) Esto presenta un rendimiento superior en cuanto a oxidación a alta temperatura, corrosión a alta temperatura, erosión, cavitación, cavitación/erosión y entornos similares, y es aplicable a un gran número de piezas, tales como materiales de álabes, materiales de válvulas, y materiales de bombas en la industria química, la generación de energía térmica y energías alternativas y entornos similares.

(4) Presenta un rendimiento superior en entornos ácidos o alcalinos, entornos neutros y entornos corrosivos, tales como cloruros, como agua salada, y es aplicable a materiales y piezas usados en estos entornos.

20 **Medios para resolver el problema**

El método de reformado de superficies metálicas de las reivindicaciones 1 y 2 adoptó la siguiente configuración para lograr el objetivo antes descrito.

25 Aplicación de un procesado con nitruro sobre un material de base de metal basado en hierro o metal basado en níquel correspondiente a un calentamiento y un mantenimiento del material de base en una atmósfera que contiene un gas fuente de nitrógeno, y, a continuación, aplicación de un tratamiento de cromización por calentamiento y mantenimiento del material de base sometido a nitruración en un polvo que contiene cromo metálico a una temperatura de 850 a 1.200°C con el fin de formar una capa reformada superficialmente sobre el material de base antes descrito.

30 La capa reformada superficialmente antes descrita incluye dos capas: la capa de nitruro de cromo formada sobre la superficie y la capa enriquecida con cromo formada por debajo de la capa.

35 El procesado con nitruro antes descrito forma una capa de nitruro que contiene una capa de difusión de nitrógeno con una concentración de nitrógeno del 10% atómico o superior y un grosor de 5 µm o superior.

El material de base antes descrito es un metal basado en austenita según la reivindicación 2.

40 El método de reformado de superficies metálicas de la reivindicación 5 adoptó la siguiente configuración además de la configuración dada a conocer en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4.

Se aplica un tratamiento de halogenación correspondiente a un calentamiento y un mantenimiento del material de base antes descrito en una atmósfera que contiene un gas basado en halógeno antes del procesado con nitruro.

45 Sobre un material de base de un metal basado en hierro o metal basado en níquel se forma una capa reformada superficialmente que incluye dos capas, una capa de nitruro de cromo formada sobre la superficie y una capa enriquecida con cromo formada por debajo de esta capa.

50 El material de base antes descrito es un metal basado en austenita.

Efectos de la invención

55 Para el método de reformado de superficies metálicas según las reivindicaciones se prepara un material de base de metal basado en hierro o metal basado en níquel. La superficie de metales basados en hierro y metales basados en níquel se cubre con una película de óxido o película pasiva. Cuando existe una película de óxido o película pasiva sobre la superficie, esto, en general, dificulta la penetración de átomos de nitrógeno por difusión. Se aplica un procesado con nitruro correspondiente a un calentamiento y un mantenimiento del material de base antes descrito en una atmósfera que contiene un gas fuente de nitrógeno. Este procesado con nitruro provoca una penetración por difusión de átomos de nitrógeno en la superficie del material de base activado a través de un tratamiento de halogenación. Después de esto, se aplica un tratamiento de cromización correspondiente a un calentamiento y un mantenimiento del material de base anterior sometido a nitruración a una temperatura de 850 a 1.200°C en un polvo que contiene polvo de cromo metálico. Este tratamiento de cromización forma una capa reformada superficialmente mediante penetración por difusión de átomos de cromo en la capa superficial en la que han penetrado por difusión átomos de nitrógeno.

El método de reformado de superficies metálicas según la reivindicación 1 consiste en que la capa reformada superficialmente antes descrita incluye dos capas, una capa de compuesto de cromo formada en la superficie y la capa enriquecida con cromo formada debajo de la capa.

5 El tratamiento de cromización antes descrito consigue que átomos de cromo penetren por difusión en la capa superficial en la que han penetrado por difusión átomos de nitrógeno. De este modo, en la superficie se forma una capa de compuesto de cromo y, por debajo de esta capa, se forma una capa enriquecida con cromo. La capa de compuesto de cromo de la superficie es dura y presenta una resistencia al desgaste superior. Además, la capa de compuesto de cromo antes descrita es químicamente estable y, con la capa enriquecida con cromo formada por debajo, presenta una alta resistencia a la corrosión en solución a bajas temperaturas y una alta resistencia a la oxidación a altas temperaturas.

15 El procesado con nitrógeno antes descrito forma una capa de difusión de nitrógeno difundido con una concentración de nitrógeno del 10% atómico o superior y un grosor de 5 µm o superior.

La penetración por difusión de átomos de cromo a través de un tratamiento de cromización de un material de base sobre el cual se ha formado una capa de difusión permite formar una capa reformada superficialmente que incluye dos capas, una capa de compuesto de cromo formada sobre la superficie y una capa enriquecida con cromo formada por debajo de esta capa tal como se ha descrito anteriormente.

20 La significación de formar una capa reformada superficialmente y que incluye dos capas, una capa de compuesto de cromo y una capa enriquecida con cromo según se ha descrito anteriormente, es que, en el procesado con nitrógeno antes descrito, es preferible formar una capa de nitrógeno en la que se forma una capa de difusión de nitrógeno según se ha descrito anteriormente sin formar una capa de compuesto de nitrógeno en la superficie más externa.

25 Con el método de reformado de superficies metálicas de la reivindicación 2, el material de base antes descrito es metal basado en austenita.

30 La superficie de los metales basados en austenita se cubre normalmente con una película pasiva. Si se calienta y mantiene en una atmósfera de nitruración tal como está, los átomos de nitrógeno no se difundirían ni penetrarían fácilmente en absoluto. Por lo tanto, incluso si se aplica el procesado con nitrógeno y el tratamiento de cromización sobre metales basados en austenita, no se obtendría la capa reformada superficialmente de la presente invención. En este caso, la superficie del material de base que es un metal basado en austenita se activa eliminando la película pasiva a través de un tratamiento de halogenación antes descrito y, después de esto, la difusión y la penetración de nitrógeno a través de un procesado con nitrógeno permite la formación de la capa reformada superficialmente que incluye dos capas correspondientes a una capa de compuesto de cromo y una capa enriquecida con cromo antes descritas, usando un tratamiento de cromización.

35 Además, la formación de una capa reformada superficialmente y que incluye dos capas correspondientes a una capa de compuesto de cromo y una capa enriquecida con cromo sobre el material de base que es un metal basado en austenita, permite obtener productos metálicos con propiedades superiores. Estos productos metálicos tienen una alta dureza, una resistencia al calor y a la corrosión superior, y presentan un rendimiento superior en cuanto a oxidación a alta temperatura, corrosión a alta temperatura, erosión y cavitación y entornos similares. Además, los productos metálicos antes descritos presentan un rendimiento superior en entornos ácidos o alcalinos, entornos neutros, y entornos corrosivos, tales como cloruros, como agua salada. Además, para piezas de automoción, los productos metálicos antes descritos son aplicables a piezas que requieren una resistencia al calor y una resistencia al desgaste, tales como un turbocompresor. Además, por ejemplo, para moldes que usan una coquilla de aluminio, magnesio, o cinc o similares, esto evita pérdidas de disolución en la aleación y mantiene un rendimiento superior. Además, esto es aplicable para un gran número de piezas, tales como materiales de álabes, materiales de válvulas y materiales de bombas en la industria química, la generación de energía térmica y energías alternativas y entornos similares. Además, esto se puede aplicar a materiales y piezas usados en entornos ácidos o alcalinos, entornos neutros, o entornos corrosivos, tales como cloruros, como agua salada.

40 El método de reformado de superficies metálicas es un tratamiento de halogenación correspondiente a un calentamiento y un mantenimiento del material de base antes descrito en una atmósfera que contiene un gas basado en halógenos antes del procesado con nitrógeno. Este tratamiento de halogenación elimina la película de óxido o película pasiva sobre la superficie del material de base, y forma una película delgada de haluro metálico. La eliminación de la película de óxido o película pasiva sobre la superficie activa la superficie y simplifica la difusión y penetración de átomos de nitrógeno en el procesado con nitrógeno subsiguiente.

50 La formación de una capa reformada superficialmente que incluye dos capas correspondientes a una capa de compuesto de cromo y una capa enriquecida con cromo sobre el material de base que es un metal basado en austenita, permite obtener productos metálicos con propiedades superiores. Estos productos metálicos presentan una alta dureza, una resistencia al calor y a la corrosión superior, y presentan un rendimiento superior en cuanto a oxidación a alta

temperatura, corrosión a alta temperatura, erosión y cavitación y entornos similares. Además, los productos metálicos antes descritos presentan un rendimiento superior en entornos ácidos alcalinos, entornos neutros y entornos corrosivos, tales como cloruros, como agua salada. Además, para piezas de automoción, los productos metálicos antes descritos son aplicables a piezas que requieren una resistencia al calor y una resistencia al desgaste, tales como un turbocompresor. Además, por ejemplo, para moldes que usan una coquilla de aluminio, magnesio, o cinc o similares, esto evita las pérdidas de disolución en la aleación y mantiene un rendimiento superior. Además, esto es aplicable para un gran número de piezas, tales como materiales de álabes, materiales de válvulas y materiales de bombas en la industria química, la generación de energía térmica, y energías alternativas, y entornos similares. Además, se puede aplicar a materiales y piezas usados en entornos ácidos o alcalinos, entornos neutros, o entornos corrosivos, tales como cloruros, como agua salada.

Breve descripción de los dibujos

La Fig. 1 es una micrografía en sección transversal de un ejemplo comparativo.
 La Fig. 2 es los resultados de medición de la distribución de dureza en sección transversal de un ejemplo comparativo.
 La Fig. 3 es una micrografía en sección transversal del ejemplo.
 La Fig. 4 es los resultados de medición de la distribución de dureza en sección transversal del ejemplo.
 La Fig. 5 (a) es la condición de distribución de elementos de la capa reformada superficialmente formada en el ejemplo.
 La Fig. 5 (b) es la condición de distribución de elementos de la capa reformada superficialmente formada en el ejemplo.
 La Fig. 6 muestra los resultados de un ensayo de niebla salina en el ejemplo y ejemplo comparativo.
 La Fig. 7 muestra los resultados de un ensayo de inmersión en solución de HCl en el ejemplo y el ejemplo comparativo.
 La Fig. 8 muestra los resultados de mediciones de la curva de polarización en el ejemplo y el ejemplo comparativo.
 La Fig. 9 es los resultados del ensayo de determinación de la resistencia a la oxidación a alta temperatura del ejemplo y el ejemplo comparativo.
 La Fig. 10 muestra los resultados de realización de un ensayo de pérdidas de disolución en un baño de aluminio en el ejemplo y el ejemplo comparativo.
 La Fig. 11 es una distribución de concentración de nitrógeno en sección transversal correspondiente a muestras de ensayo antes del procesado de cromización en el ejemplo.

Modos para llevar a cabo la invención

A continuación, se describirán modos para llevar a cabo la invención.

Cronología de desarrollo

La formación de una capa de nitruro sobre una capa superficial por medio de un procesado con nitruro y, a continuación, la formación de una capa con una alta cantidad de Cr a través de un tratamiento de cromización es ampliamente conocida. Este tipo de procesado con nitruro y tratamiento de cromización se realizan, respectivamente, de manera independiente de forma regular.

La presente invención consiste en la combinación efectiva de un procesado con nitruro y un tratamiento de cromización y la formación exitosa de una capa uniforme y gruesa de compuesto de cromo sobre la superficie de un producto metálico.

En general, el método de PVD y el método de CVD son tecnologías para formar una capa de nitruro de cromo sobre la superficie de un producto metálico. El grosor de la capa de nitruro de cromo formada usando el método de PVD o el método de CVD antes descritos es, como mucho, de 10 μm o inferior.

Existe un límite sobre el grosor de una capa de nitruro de cromo formada usando el método de PVD antes descrito. No es posible formar la capa gruesa obtenida con la presente invención. Además, el nitruro de cromo formado no se difunde suficientemente en el material de base. En otras palabras, la capa de nitruro de cromo se adhiere solamente por atracción mecánica y una ligera difusión. Por lo tanto, la capa de nitruro de cromo se pela fácilmente bajo fuerzas mecánicas o cambios de temperatura. Además, resulta difícil evitar la formación de poros en la capa superficial con lo que no se obtiene una resistencia suficiente a la corrosión.

Con el método de CVD antes descrito, se produce una difusión entre el nitruro de cromo y el material de base con lo que se mejora la adherencia. No obstante, en relación con el aspecto de la imposición de un límite sobre el grosor de la capa de nitruro de cromo formada, esto es igual que con el método de PVD. Además, en relación con el aspecto de la dificultad a la hora de evitar poros y la incapacidad de obtener una resistencia suficiente a la corrosión, esto también es igual que con el método de PVD.

Para evitar poros usando el método de PVD y los métodos de CVD, sobre la superficie del material de base se debe aplicar como recubrimiento una pluralidad de capas de material de manera que los poros no lleguen al material de base. Esto requiere un procesado muy complejo haciendo que los costes de procesado resulten muy altos.

5 Por otro lado, aparte del método de PVD y el método de CVD, se forman capas de nitruro de cromo usando un procesado de TD a baja temperatura. Con este método, un material sometido a nitruración no tratado se sumerge en un baño de sales con cloruro alcalino como componente principal. El calentamiento y el mantenimiento a una temperatura de aproximadamente 570°C permite la formación de una película muy delgada de aproximadamente 5 µ con una alta cantidad de nitruro de cromo en la superficie.

10 No obstante, puesto que la temperatura del proceso correspondiente a este método es baja los átomos de cromo no penetran por difusión a mucha profundidad. Por lo tanto, con este método, en el transcurso de este proceso, en primer lugar se forman nitruros de hierro sobre la superficie y, a continuación, una parte de los átomos de hierro que constituyen el nitruro de hierro se sustituye por átomos de cromo generando nitruro de cromo. Con este tipo de mecanismo de generación de nitruro de cromo, resulta difícil evitar en su totalidad defectos, tales como poros. Por lo tanto, no puede obtenerse una suficiente resistencia a la corrosión. Además, la dureza superficial se detiene a aproximadamente una Hv de 1.000.

15 La presente invención consiste en la combinación efectiva de un procesado con nitruro y un tratamiento de cromización y la formación de una capa reformada superficialmente que incluye una capa uniforme y gruesa de compuesto de cromo sobre la superficie de un producto metálico.

20 La presente invención difiere con respecto a los métodos convencionales antes descritos en que existen pocas restricciones sobre el grosor de la capa de nitruro de cromo que se obtendrá, los poros son pocos, y puede obtenerse fácilmente una capa gruesa de nitruro de cromo. En otras palabras, la capa de nitruro de cromo se puede formar a un grosor necesario para la aplicación. Además, se genera una capa enriquecida con cromo con una concentración de cromo mayor que el material de base, formándose un grosor suficiente por debajo de esta capa. Por lo tanto, puede lograrse una resistencia a la corrosión superior tanto en relación con la corrosión a alta temperatura como con la corrosión en solución a baja temperatura. Adicionalmente, puede formarse una superficie con una dureza de aproximadamente una Hv 1.600 que proporciona una resistencia al desgaste superior.

30 Además del procesado con nitruro descrito anteriormente, puede aplicarse un tratamiento de nitrocarburation que es una penetración por difusión simultánea de átomos de nitrógeno y átomos de carbono además del procesado con nitruro de penetración por difusión de solamente átomos de nitrógeno. En este caso, la capa reformada superficialmente que se obtiene a través del tratamiento de cromización que se aplica posteriormente es una capa de carbonitruro de cromo. Se observó que podía obtenerse aproximadamente la misma resistencia a la corrosión y la misma dureza superficial.

35 En otras palabras, la capa de compuesto de cromo formada en la capa reformada superficialmente que se obtiene usando la presente invención incluye tanto una capa de nitruro de cromo como una capa de carbonitruro de cromo. En el proceso con nitruro, si se solamente se hacen penetrar por difusión átomos de nitrógeno y esto se combina con un tratamiento de cromización, en la capa reformada superficialmente se forma una capa de nitruro de cromo. En el procesado con nitruro, si se hacen penetrar por difusión tanto átomos de nitrógeno como átomos de carbono, y esto se combina con un tratamiento de cromización, en la capa reformada superficialmente se forma una capa de carbonitruro de cromo.

45 Con respecto a la combinación del procesado con nitruro y el tratamiento de cromización, por ejemplo, puede considerarse una aplicación de un procesado con nitruro después del tratamiento de cromización, que es lo inverso de la presente invención. No obstante, en la capa superficial durante el tratamiento de cromización se forma una capa con una cantidad muy alta de Cr (concentración de cromo del 70% en masa o superior en la capa más externa). Por lo tanto, el nitrógeno no penetra por difusión en el material de base durante el procesado con nitruro posterior. En otras palabras, con este método no se forma la capa de nitruro de cromo o capa de carbonitruro de cromo gruesa obtenida con la presente invención.

50 De manera similar al Huevo de Colón, a través de la combinación de una pluralidad de tecnologías, la presente invención está en relación con la obtención de un conocimiento completamente nuevo.

55 [Ejemplo 1]

Los siguientes procesos se aplican en el método de reformado de superficies metálicas del presente ejemplo.

60 Se aplica un tratamiento de halogenación correspondiente a un calentamiento y un mantenimiento de un material de base en una atmósfera que contiene un gas basado en halógenos, sobre un material de base de metal basado en hierro o metal basado en níquel, a continuación se aplica un procesado con nitruro correspondiente a un calentamiento y un mantenimiento del material de base halogenado descrito anteriormente, en una atmósfera que contiene un gas fuente de nitrógeno, y a continuación se aplica un tratamiento de cromización colocando el material de base sometido en nitruración en un polvo que contiene polvo de cromo metálico para formar una capa reformada superficialmente sobre el material de base descrito anteriormente.

Material de base

5 En el método de reformado de superficies metálicas del presente ejemplo, como material de base descrito anteriormente se usa metal basado en hierro o metal basado en níquel.

10 Como metal basado en hierro pueden usarse diversos tipos de materiales de acero o aleaciones basadas en hierro. Como material de acero o aleación basada en hierro se pueden usar diversos tipos de acero, tales como acero al carbono, acero aleado, acero al cromo níquel, acero al cromo níquel molibdeno, acero al cromo, acero al cromo molibdeno, acero al manganeso, acero de herramientas, acero inoxidable, acero resistente al calor, acero de nitruración o acero endurecido superficialmente (*case hardening*) o similares.

15 Como metal basado en níquel descrito anteriormente pueden usarse aleaciones basadas en níquel. Como aleación basada en níquel descrita anteriormente pueden usarse aleaciones con un contenido de níquel del 50% en peso o superior. Pueden usarse básicamente sistemas de níquel-cobre (Monel), sistemas de níquel-cromo (Inconel) y sistemas de níquel-molibdeno (Hastelloy) y similares.

20 En particular, el material de base antes descrito es, preferentemente, un metal basado en austenita. Por ejemplo, puede usarse favorablemente acero inoxidable basado en austenita.

Tratamiento de halogenación

25 El método de reformado de superficies metálicas del presente ejemplo es un tratamiento de halogenación correspondiente a un calentamiento y un mantenimiento del material de base antes descrito en una atmósfera que contiene un gas basado en halógenos.

El tratamiento de halogenación antes descrito usa un horno calefactor donde puede controlarse la atmósfera y se aplica calentando y manteniendo el material de base antes descrito en una atmósfera que contiene un halógeno.

30 Como halógeno usado en el gas de la atmósfera antes descrito puede utilizarse un gas halógeno, tal como F₂, Cl₂, HCl, NF₃ o similares o un gas haluro.

35 Como gas para la atmósfera descrito anteriormente puede usarse un gas mixto del 0,5 al 20% en volumen de halógeno y lo restante gas nitrógeno, gas hidrógeno, o un gas inerte.

El tratamiento de halogenación antes descrito activa la superficie calentando y manteniendo el material de base en el gas de atmósfera descrito anteriormente a entre 200 y 550°C durante aproximadamente de 10 a 3 horas.

Tratamiento de nitruración

40 En el método de reformado de superficies metálicas del presente ejemplo, se aplica un procesado con nitruro calentando y manteniendo el material de base halogenado antes descrito en una atmósfera que contiene un gas fuente de nitrógeno.

45 Como procesado con nitruro antes descrito puede aplicarse uno cualquiera de un tratamiento con nitruro gaseoso, un tratamiento de nitrocarburación gaseosa, un tratamiento de nitrocarburación en baño de sales, un tratamiento con nitruro al vacío, métodos de tratamiento con nitruro iónico (nitruración por plasma).

50 La nitruración gaseosa o nitrocarburación gaseosa se puede aplicar en una atmósfera de nitruración o nitrocarburación en otras palabras calentando y manteniendo el material de base después de completar el tratamiento de halogenación antes descrito, en una atmósfera con NH₃ como fuente de nitrógeno, N₂, CO, CO₂, H₂ y similares mezclados según resulte necesario.

55 La nitruración en baño de sales descrita anteriormente se puede aplicar calentando y manteniendo el material de base después de completar el tratamiento de halogenación antes descrito, en un baño de sales con cianuro a ácido ciánico como componente principal.

60 La nitruración iónica (nitruración por plasma) genera una descarga luminiscente en una atmósfera gaseosa mixta de nitrógeno de 0,1 a 10 Pa con el cuerpo del horno como electrodo positivo y el objeto que se esté procesando electrodo negativo a través de la aplicación de un voltaje DC de varios cientos de voltios que acelera componentes de gas ionizado a una alta velocidad y provoca que los mismos colisionen con la superficie del objeto que se está procesando, aplicando, así, un calentamiento y haciendo que la nitruración avance a través del efecto de bombardeo iónico y similares.

La temperatura de calentamiento y el tiempo de retención se pueden especificar de manera adecuada sobre la base del método de procesado con nitruro adoptado y las propiedades pretendidas de la capa reformada superficialmente. Por ejemplo, para el calentamiento y la retención puede usarse la temperatura especificada en el intervalo de 350 a 900°C (preferentemente 350 a 650°C) durante un tiempo especificado.

5

Sobre la capa exterior del material de base se forma una capa de difusión de nitrógeno con una alta concentración de nitrógeno a través del proceso con nitruro descrito anteriormente. Durante el tratamiento de cromización que se aplica posteriormente, átomos de cromo que penetran por difusión sobre la base del tratamiento de cromización se unen con los átomos de nitrógeno presentes en la capa de difusión de nitrógeno, y generan una capa de nitruro de cromo en

10

calidad de capa de compuesto de cromo. En caso de que, como procesado con nitruro, se aplique un tratamiento de nitrocarburoción, en la capa exterior del material de base se forma una capa de difusión de carbono-nitrógeno con una alta concentración de nitrógeno y de carbono. Durante el tratamiento de cromización que se aplica posteriormente, átomos de cromo que penetran por

15

difusión sobre la base del tratamiento de cromización se unen con los átomos de nitrógeno y átomos de carbono presentes en la capa de difusión de carbono-nitrógeno y generan una capa de carbonitruro de cromo como capa de compuesto de cromo. Con el método de reformado de superficies metálicas del presente ejemplo, el procesado con nitruro descrito

20

anteriormente forma una capa de difusión de nitrógeno difundido con una concentración de nitrógeno de preferentemente el 10% atómico o superior y un grosor de 5 µm o superior. Puede aplicarse un tratamiento de normalizado sobre la superficie según resulte necesario después del procesado con nitruro descrito anteriormente y antes del tratamiento de cromización. Como procesado de normalizado puede adoptarse un gran hallado o un acabado en tambor y un procesado similar.

25

Tratamiento de cromización

Con el método de reformado de superficies metálicas del presente ejemplo, se aplica un tratamiento de cromización calentando y manteniendo el material de base sometido en nitruración descrito anteriormente colocado en un polvo que contiene polvo de cromo metálico.

30

El tratamiento de cromización descrito anteriormente consigue que átomos de cromo penetren por difusión en la superficie del material de base después de que se haya completado el procesado con nitruro.

35

El tratamiento de cromización descrito anteriormente se puede llevar a cabo usando el método por paquetes de polvo. El método por paquetes de polvo se lleva a cabo enterrando el material de base, después de completar el procesado con nitruro, en polvo de agente de proceso con el cual se ha rellenado una carcasa resistente al calor, colocando la carcasa resistente al calor en un horno atmosférico y aplicando calor y manteniéndola mientras se aporta un gas promotor de reacción. Esto consigue que átomos de cromo penetren por difusión en la superficie del material de base después de que se haya completado el procesado con nitruro.

40

Como polvo de agente de proceso descrito anteriormente puede usarse un agente pulverulento de polvo de cromo metálico o polvo de aleación de hierro-cromo y Al₂O₃ para evitar la sinterización con una pequeña cantidad de NH₄Cl ó NH₄F en calidad de promotor de la reacción.

45

Como gas promotor de la reacción descrito anteriormente puede usarse H₂ ó Ar.

El calentamiento y el mantenimiento consiste en un calentamiento a una temperatura especificada en el intervalo de 850 a 1.200°C (preferentemente 900 a 1.200°C) y su mantenimiento durante un tiempo especificado. Esto provoca que átomos de cromo penetren por difusión en la superficie del material de base después de que se complete el procesado con nitruro formando una capa reformada superficialmente.

50

Capa reformada superficialmente

Con el método de reformado de superficies metálicas del presente ejemplo, el tratamiento de halogenación, el procesado con nitruro, y el tratamiento de cromización antes descrito forman una capa reformada superficialmente sobre el material de base antes descrito.

55

En relación con la capa reformada superficialmente antes descrita, la capa reformada superficialmente es una capa con nitruro de cromo como componente principal y, debajo de esta capa, se forma una capa con una gran cantidad de cromo. La capa reformada superficialmente con nitruro de cromo antes descrito como componente principal se puede formar con un grosor de aproximadamente 1 µm a 100 µm. La capa con una gran cantidad de cromo formada debajo de esta capa se puede formar con un grosor de aproximadamente 100 µm o inferior.

60

La capa reformada superficialmente antes descrita incluye de manera preferente dos capas, una capa de compuesto de cromo formada en la superficie y una capa enriquecida con cromo formada debajo de esta capa.

5 **[Efecto del ejemplo]**

El método de reformado de superficies metálicas del ejemplo antes descrito presenta los siguientes efectos.

10 Para el método de reformado de superficies metálicas del presente ejemplo se prepara un material de base de metal basado en hierro o metal basado en níquel. La superficie de los metales basados en hierro y los metales basados en níquel se cubre con una película de óxido o película pasiva. Cuando existe una película de óxido o película pasiva en la superficie, esto, en general, dificulta la penetración por difusión de átomos de nitrógeno. Tratamiento de halogenación correspondiente a un calentamiento y un mantenimiento del material de base antes descrito en una atmósfera que contiene un gas basado en halógenos. Este tratamiento de halogenación elimina la película de óxido o película pasiva de la superficie del material de base y forma una película delgada de haluro metálico. La eliminación de la película de óxido o película pasiva en la superficie activa la superficie y simplifica la difusión y penetración de átomos de nitrógeno en el procesado con nitruros subsiguiente. A continuación, se lleva a cabo un procesado con nitruro correspondiente a un calentamiento y un mantenimiento del material de base halogenado antes descrito en una atmósfera que contiene un gas fuente de nitrógeno. Este procesado con nitruro provoca la penetración por difusión de átomos de nitrógeno en la superficie del material de base activada a través del tratamiento de halogenación. Después de esto, se lleva a cabo un tratamiento de cromización correspondiente a un calentamiento y mantenimiento del material de base sometido a nitruración anterior en un polvo que contiene polvo de cromo metálico. Este tratamiento de cromización forma una capa reformada superficialmente mediante la penetración por difusión de átomos de cromo en la capa de superficie en la que han penetrado por difusión átomos de nitrógeno.

25 Además, el método de reformado de superficies metálicas según el presente ejemplo consiste en que la capa reformada superficialmente antes descrita incluye dos capas, una capa de compuesto de cromo formada en la superficie y la capa enriquecida con cromo formada debajo de esta capa.

30 El tratamiento de cromización antes descrito consigue que átomos de cromo penetren por difusión en la capa de superficie en la que han penetrado por difusión átomos de nitrógeno. De este modo, en la superficie se forma una capa de compuesto de cromo, y, por debajo de esta capa, se forma una capa enriquecida con cromo. La capa de compuesto de cromo de la superficie es dura y presenta una resistencia al desgaste superior. Además, la capa de compuesto de cromo antes descrita es químicamente estable y, con la capa enriquecida con cromo formada por debajo, presenta una alta resistencia a la corrosión en solución a bajas temperaturas y una alta resistencia a la oxidación a altas temperaturas.

40 Además, con el método de reformado de superficies metálicas del presente ejemplo, el procesado con nitruro antes descrito forma una capa de nitruro que contiene una capa de difusión de nitrógeno con una concentración de nitrógeno del 10% atómico o superior y un grosor de 5 µm o superior.

45 La penetración por difusión de átomos de cromo a través de un tratamiento de cromización de un material de base en el cual se ha formado una capa de nitruro permite la formación de una capa reformada superficialmente que incluye dos capas, una capa de compuesto de cromo formada en la superficie y una capa enriquecida con cromo formada por debajo de esta capa según se ha escrito anteriormente.

50 La significación de formar una capa reformada superficialmente y que incluye dos capas, una capa de compuesto de cromo y una capa enriquecida con cromo según se ha descrito anteriormente, es que, en el procesado con nitruro antes descrito, es preferible formar una capa de nitruro en la que se forma una capa de difusión de nitrógeno según se ha descrito anteriormente sin formar una capa de compuesto de nitrógeno en la superficie más externa.

Además, con el método de reformado de superficies metálicas del presente ejemplo, el material de base antes descrito es metal basado en austenita.

55 La superficie de los metales basados en austenita se cubre normalmente con una película pasiva. Si se calienta y mantiene en una atmósfera de nitruración tal como está, los átomos de nitrógeno no se difundirían ni penetrarían fácilmente en absoluto. Por lo tanto, incluso si se aplica el procesado con nitruro y el tratamiento de cromización sobre metales basados en austenita, no se obtendría la capa reformada superficialmente de la presente invención. En este caso, la superficie del material de base que es un metal basado en austenita se activa eliminando la película pasiva a través de un tratamiento de halogenación antes descrito y, después de esto, la difusión y la penetración de nitrógeno a través de un procesado con nitruro permite la formación de la capa reformada superficialmente que incluye dos capas correspondientes a una capa de compuesto de cromo y una capa enriquecida con cromo antes descritas, usando un tratamiento de cromización.

Además, la formación de una capa reformada superficialmente y que incluye dos capas correspondientes a una capa de compuesto de cromo y una capa enriquecida con cromo sobre el material de base que es un metal basado en austenita, permite obtener productos metálicos con propiedades superiores. Estos productos metálicos tienen una alta dureza, una resistencia al calor y a la corrosión superior, y presentan un rendimiento superior en cuanto a oxidación a alta temperatura, corrosión a alta temperatura, erosión y cavitación y entornos similares. Además, los productos metálicos antes descritos presentan un rendimiento superior en entornos ácidos o alcalinos, entornos neutros, y entornos corrosivos, tales como cloruros, como agua salada. Además, para piezas de automoción, los productos metálicos antes descritos son aplicables a piezas que requieren una resistencia al calor y una resistencia al desgaste, tales como un turbocompresor. Además, por ejemplo, para moldes que usan una coquilla de aluminio, magnesio, o cinc o similares, esto evita pérdidas de disolución en la aleación y mantiene un rendimiento superior. Además, esto es aplicable para un gran número de piezas, tales como materiales de álabes, materiales de válvulas y materiales de bombas en la industria química, la generación de energía térmica y energías alternativas y entornos similares. Además, esto se puede aplicar a materiales y piezas usados en entornos ácidos o alcalinos, entornos neutros, o entornos corrosivos, tales como cloruros, como agua salada.

Producto metálico

El producto metálico obtenido usando el método de reformado de superficies metálicas antes descrito tiene la siguiente estructura.

Sobre el material de base de un metal basado en hierro o metal basado en níquel se forma una capa reformada superficialmente que incluye dos capas, una capa de compuesto de cromo formada en la superficie y una capa enriquecida con cromo formada debajo de esta capa.

En particular, el material de base antes descrito es, preferentemente, un metal basado en austenita.

El producto metálico de ejemplo antes descrito presenta los siguientes efectos.

En otras palabras, con el producto metálico del presente ejemplo, la capa de compuesto de cromo de la superficie es dura y tiene una resistencia al desgaste superior. Además, la capa de compuesto de cromo antes descrita es químicamente estable y, con la capa enriquecida con cromo formada por debajo, presenta una alta resistencia a la corrosión en solución a bajas temperaturas y una alta resistencia a la oxidación a altas temperaturas.

Además, con el producto metálico del presente ejemplo, la formación de una capa reformada superficialmente que incluye dos capas correspondientes a una capa de compuesto de cromo y una capa enriquecida con cromo sobre el material de base que es un metal basado en austenita, permite obtener productos metálicos con propiedades superiores. Estos productos metálicos tienen una alta dureza, una resistencia al calor y a la corrosión superior, y presentan un rendimiento superior en cuanto a oxidación a alta temperatura, corrosión a alta temperatura, erosión y cavitación y entornos similares. Además, los productos metálicos antes descritos presentan un rendimiento superior en entornos ácidos o alcalinos, entornos neutros, y entornos corrosivos, tales como cloruros, como agua salada. Además, para piezas de automoción, los productos metálicos antes descritos son aplicables a piezas que requieren una resistencia al calor y una resistencia al desgaste, tales como un turbocompresor. Además, por ejemplo, para moldes que usan una coquilla de aluminio, magnesio, o cinc o similares, esto evita pérdidas de disolución en la aleación y mantiene un rendimiento superior. Además, esto es aplicable para un gran número de piezas, tales como materiales de álabes, materiales de válvulas y materiales de bombas en la industria química, la generación de energía térmica y energías alternativas y entornos similares. Además, esto se puede aplicar a materiales y piezas usados en entornos ácidos o alcalinos, entornos neutros, o entornos corrosivos, tales como cloruros, como agua salada.

Ejemplos

Sobre acero al carbono, acero para herramientas, acero inoxidable y una aleación basada en Ni se aplicaron un tratamiento de fluoración, a continuación un procesado con nitruro o tratamiento de nitrocarburation, y, finalmente, un tratamiento de cromización usando el método por paquetes de polvo.

Específicamente, en los ejemplos y ejemplos comparativos que se describen a continuación se usaron los siguientes tipos de acero.

Acero al carbono: S45C

Acero para herramientas: SKD61

Acero inoxidable: SUS304, SUS316, SUS301

Aleación basada en Ni: Alloy718

Las condiciones del proceso para el tratamiento de fluoración, el procesado con nitruro y el tratamiento de cromización respectivos para los ejemplos y ejemplos comparativos que se describen posteriormente son las siguientes.

Tratamiento de fluoración

5 Atmósfera: gas basado en flúor (NF₃ 10% vol + N₂ 90% vol)
 Temperatura: 300°C
 Tiempo: 15 minutos

Tratamiento de nitruración

10 Se llevó a cabo un tratamiento con nitruro gaseoso.

 Atmósfera: NH₃ 50% vol + N₂ 50% vol
 Temperatura: 570°C
 Tiempo: 30 minutos

15

Tratamiento de nitrocarburoción

 Se llevó a cabo un tratamiento de nitrocarburoción gaseosa.

20 Atmósfera: NH₃ 25% vol + N₂ 60 % vol + CO 10% vol + CO₂ 5% vol
 Temperatura: 570°C
 Tiempo: 2 horas

Tratamiento de cromización

25

 El material a procesar se entierra en polvo de agente de proceso y se aplica un calentamiento y su mantenimiento mientras se aporta flujo de aire.

30 Agente de proceso: Cr o aleación de Fe-Cr en polvo con la cantidad adicionada de Al₂O₃ necesaria para evitar la sinterización y una pequeña cantidad adicionada de NH₄Cl como promotor de la reacción.

 Flujo de aire: corriente de hidrógeno o argón
 Temperatura: 1.050°C
 Tiempo: a no ser que se indique lo contrario, 10 horas

35

 La Fig. 1 es una micrografía en sección transversal que muestra un ejemplo comparativo. Se observó la sección transversal de una pieza de ensayo en la cual se aplicaron un tratamiento de fluoración y un procesado con nitruro y en donde no se llevó a cabo un tratamiento de cromización. Los materiales de base fueron a) SUS304, b) S45C, c) SKD61.

40 La Fig. 2 es los resultados de la medición de la distribución de la dureza en sección transversal que muestra un ejemplo comparativo. Se midió la dureza en sección transversal de una pieza de ensayo en la cual se aplicaron un tratamiento de fluoración y un procesado con nitruro y en donde no se llevó a cabo ningún tratamiento de cromización. Los materiales de base fueron SUS304, S45C, SKD61.

45 La Fig. 3 es una micrografía en sección transversal de un ejemplo. Se observó la sección transversal de una pieza de ensayo en la que se aplicaron un tratamiento de fluoración, un procesado con nitruro y un tratamiento de cromización. Los materiales de base fueron a) SUS304, b) S45C, c) SKD61. La comparación con la condición de la Fig. 1 muestra que se ha obtenido una capa reformada superficialmente.

50 La Fig. 4 es los resultados de medición de la distribución de la dureza en sección transversal de un ejemplo. Se midió la dureza en sección transversal de una pieza de ensayo en la cual se aplicaron un procesado con nitruro y un tratamiento de cromización.

 El material de base y el tiempo de tratamiento de cromización fueron los siguientes.

55

- a) Material de base SUS304 + tratamiento de cromización 2 h
- b) Material de base SUS304 + tratamiento de cromización 5 h
- c) Material de base SUS304 + tratamiento de cromización 10 h
- d) Material de base S45C + tratamiento de cromización 2 h
- e) Material de base S45C + tratamiento de cromización 5 h
- f) Material de base S45C + tratamiento de cromización 10 h
- g) Material de base SKD61 + tratamiento de cromización 10 h

60

Se producen diferencias ligeras en función del tipo de acero y el tiempo del tratamiento de cromización pero, en general, se forma una capa superficial con una dureza de Hv 1.300 ó superior y aproximadamente de 20 a 35 μm .

5 La Fig. 5(a) y la Fig. 5 (b) son las condiciones de distribución de los elementos de la capa reformada superficialmente formada en los ejemplos. Para las mediciones, la distribución de concentración de la sección transversal del material se midió usando un EPMA (microanalizador de rayos X).

10 La Fig. 5 (a) muestra la capa reformada superficialmente formada a través de un tratamiento de fluoración, un tratamiento de nitrocarburation, y un tratamiento de cromización aplicados sobre un material de base de SUS304. El tratamiento de nitrocarburation se produjo a 570°C durante 2 horas.

15 La Fig. 5 (b) muestra la capa reformada superficialmente formada a través de un tratamiento de fluoración, un procesado con nitruro, y un tratamiento de cromización aplicados sobre un material de base de SUS304. El procesado con nitruro se produjo a 570°C durante 30 minutos.

20 En ambos se ha formado una capa de aproximadamente 50 μm de grosor en la superficie donde las concentraciones de Cr y N son altas y la concentración de Fe es baja. Esta puede observarse en forma de una capa de nitruro de cromo. Esta capa de nitruro de cromo es, aproximadamente, cromo en un 82% en peso y nitrógeno en un 11% en peso, y se puede identificar como Cr_2N . Además, debajo de ella se forma una capa de un grosor de aproximadamente 60 μm con una baja concentración de nitrógeno y una alta concentración de Fe y Cr. Esta puede interpretarse como la capa enriquecida con cromo en la que el cromo penetra por difusión en el material de base.

25 De esta manera, con una drástica diferencia con respecto a las películas de nitruro de cromo obtenidas a través de otros métodos convencionales, la capa de nitruro de cromo es gruesa y, además, debajo de esta capa de nitruro de cromo, se observa la formación de una capa gruesa con una alta concentración de cromo, poniendo de manifiesto que se trata de un tratamiento novedoso.

30 La Fig. 6 muestra los resultados de un ensayo de niebla salina basado en la JIS Z2371 sobre el ejemplo y el ejemplo comparativo.

Ejemplo comparativo: pieza de ensayo sobre la cual se aplicaron un tratamiento de fluoración y un procesado con nitruro y no se aplicó ningún tratamiento de cromización. El material de base fue SUS316. Apareció óxido rojo por toda la pieza de ensayo en una semana.

35 Ejemplo: pieza de ensayo sobre la cual se aplicaron un tratamiento de fluoración, un procesado con nitruro y, a continuación, un tratamiento de cromización. El material de base fue SUS304. No se produjeron cambios ni siquiera después de dos meses.

40 Esto muestra que el ejemplo presenta una resistencia a la corrosión superior con respecto al ejemplo comparativo.

La Fig. 7 muestra los resultados de un ensayo de inmersión en una solución de HCl al 1% en el ejemplo y el ejemplo comparativo. La temperatura fue de 60°C y el tiempo de inmersión fue seis horas.

45 Ejemplo comparativo: muestra sin procesar de SUS316. Esta mostró un nivel de corrosión de aproximadamente 2,1 $\text{g}/\text{m}^2\text{-Hr}$.

Ejemplo: se aplicaron fluoración, nitruración y, a continuación, un tratamiento de cromización sobre el SUS304. Este mostró un nivel de corrosión de aproximadamente 0,1 $\text{g}/\text{m}^2\text{-Hr}$.

50 El ejemplo tenía un nivel de corrosión mucho menor que el ejemplo comparativo presentando una resistencia a la corrosión mucho mayor.

La Fig. 8 muestra los resultados de la aplicación de un ensayo de pérdidas de disolución en un baño de aluminio sobre el ejemplo y el ejemplo comparativo. La temperatura fue de 60°C.

55 Ejemplo comparativo: muestra sin procesar de SUS316. En este caso, la densidad de corriente aumentó repentinamente cerca de -0,3 V, presentó un pico de disolución activo, se produjo corrosión por picadura cerca de 0,3 V y la corriente se incrementó drásticamente.

60 Ejemplo: pieza de ensayo sobre la cual se aplicaron un tratamiento de fluoración, un procesado con nitruro y, a continuación, un tratamiento de cromización. El material de base fue SUS304. Este no presentó un pico de disolución activo y se mantuvo en estado inactivo hasta cerca de 1 V.

Esto muestra que el ejemplo presenta una resistencia a la corrosión muy superior con respecto al ejemplo comparativo.

La Fig. 9 es los resultados del ensayo de determinación de la resistencia a la oxidación a alta temperatura correspondiente al ejemplo y al ejemplo comparativo. Se aplicó una oxidación continua en atmósfera a una temperatura de 950°C durante 100 horas, y se midió la cantidad creciente de oxidación.

5

Ejemplo comparativo: muestra sin procesar de SUS304. Esta presentó un aumento de aproximadamente 29 mg/cm².

Ejemplo: material de SUS304 sobre el cual se aplicaron un tratamiento de fluoración, un procesado con nitruro y, a continuación, un tratamiento de cromización. Este presentó un aumento de aproximadamente 0,3 mg/cm².

10

Ejemplo: Alloy718 sobre el cual se aplicaron un tratamiento de fluoración, un procesado con nitruro, y, a continuación, un tratamiento de cromización. Este presentó un aumento de aproximadamente 0,2 mg/cm².

15

Los ejemplos muestran una resistencia a la oxidación superior en comparación con el material de SUS304 sin procesar y tienen claramente una resistencia a la oxidación estable similar a la del material de SUS310 sin procesar.

La Fig. 10 muestra los resultados de la aplicación de un ensayo de pérdidas de disolución en un baño de aluminio sobre el ejemplo y el ejemplo comparativo. Las piezas de ensayo se sumergieron en un baño de aluminio a 700°C, y se midió la velocidad de reducción del peso debida a pérdidas de disolución.

20

Ejemplo comparativo: muestra sin procesar de SKD61. La velocidad de reducción del peso por pérdidas de disolución fue de aproximadamente 21%/h.

25

Ejemplo comparativo: material tratado con nitrocarburo de SKD61. La velocidad de reducción del peso por pérdidas de disolución fue de aproximadamente 13%/h.

Ejemplo: se aplicaron una nitruración y, a continuación, un tratamiento de cromización sobre el SKD61. La velocidad de reducción del peso por pérdidas de disolución fue de aproximadamente 1%/h.

30

Es evidente que el ejemplo presenta un rendimiento superior en comparación con el ejemplo comparativo.

La Fig. 11 es la distribución de la concentración de nitrógeno en sección transversal correspondiente a muestras de ensayo antes del procesado de cromización sobre el ejemplo.

35

El material de base fue SUS304. Se aplicaron un tratamiento de fluoración y un procesado con nitruro, y se llevaron a cabo mediciones antes del tratamiento de cromización. Para las mediciones, la distribución de la concentración de la sección transversal del material se midió usando un EPMA (microanalizador de rayos X).

40

La capa en la que la concentración de nitrógeno es del 10% atómico o superior se forma desde la superficie a una profundidad de 35 µm. Para obtener una capa de nitruro de cromo con el grosor deseado, la capa en la que la concentración de nitrógeno es del 10% atómico o superior se encuentra, preferentemente, hasta una profundidad de por lo menos 5 µm o más desde la superficie, más preferentemente, hasta 10 µm o más.

45

Ejemplo modificado

Según se ha mostrado anteriormente se han descrito ejemplos particularmente preferibles de la presente invención; no obstante, la presente invención no se limita a los ejemplos mostrados y se puede implementar a través de diversos tipos de modificaciones y la intención de la presente invención es incluir diversos ejemplos modificados de la presente invención.

50

REIVINDICACIONES

1. Método de reformado de superficies metálicas consistente en
- 5 aplicar un tratamiento de halogenación correspondiente a un calentamiento y un mantenimiento del material de base de metal basado en hierro en una atmósfera que contiene un gas basado en halógenos,
- 10 y, a continuación, aplicar un procesado con nitruro sobre el material de base correspondiente a un calentamiento y mantenimiento del material de base en una atmósfera que contiene un gas fuente de nitrógeno para formar una capa de difusión con nitrógeno difundido con una concentración de nitrógeno del 10% atómico o superior y un grosor de 5 μm o superior,
- 15 y, a continuación, aplicar un tratamiento de cromización calentando y manteniendo el material de base sometido a nitruración en un polvo que contiene cromo metálico a una temperatura de 850 a 1.200°C con el fin de formar una capa reformada superficialmente sobre el material de base de metal basado en hierro, y
- la capa reformada superficialmente incluye dos capas, una capa de nitruro de cromo formada en la superficie y una capa enriquecida con cromo formada por debajo de esta capa.
- 20 2. Método de reformado de superficies metálicas según la reivindicación 1, en el que el material de base descrito anteriormente es un metal basado en austenita.

FIG. 1

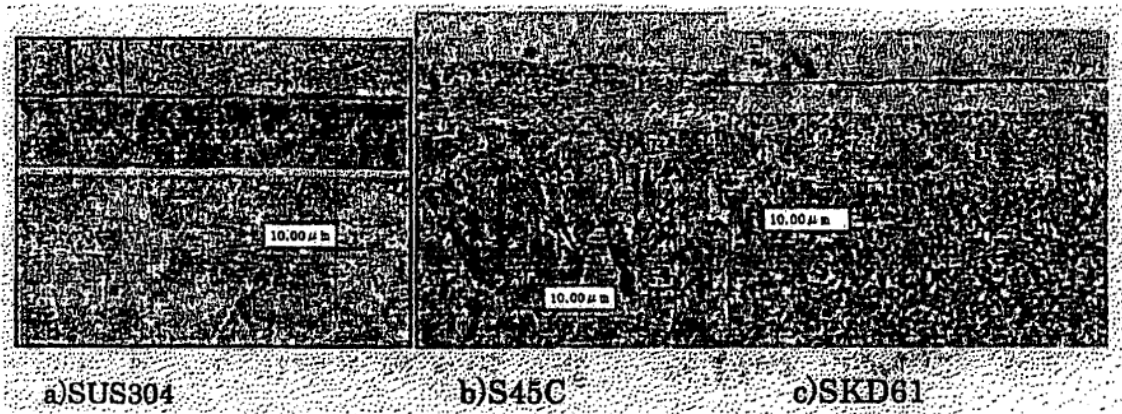


FIG. 2

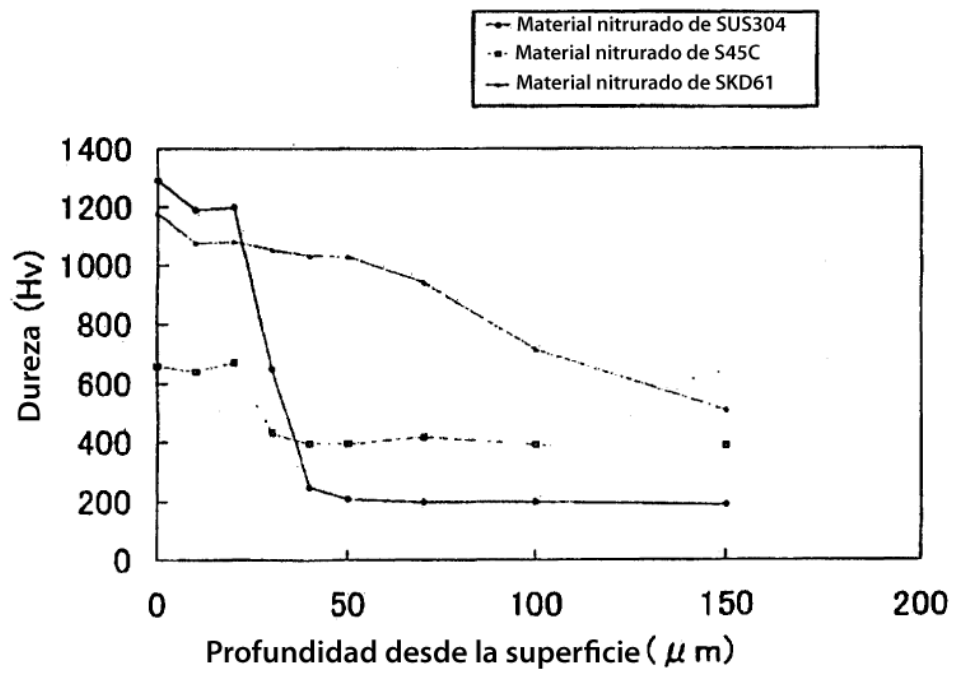


FIG. 3

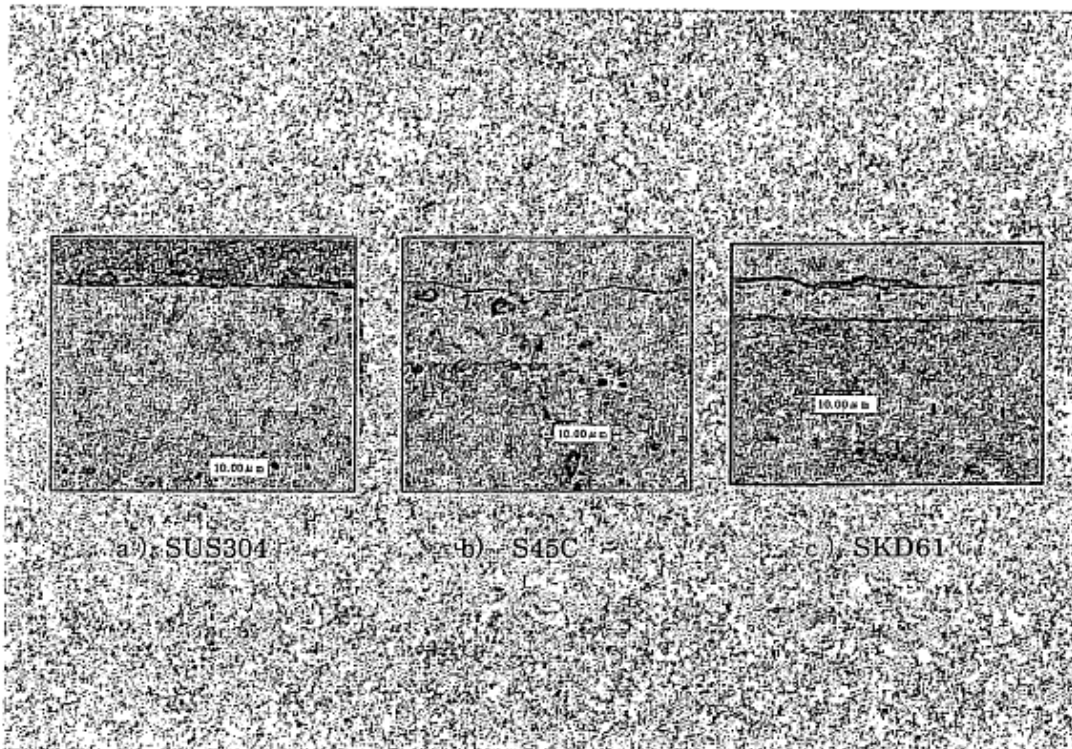


FIG. 4

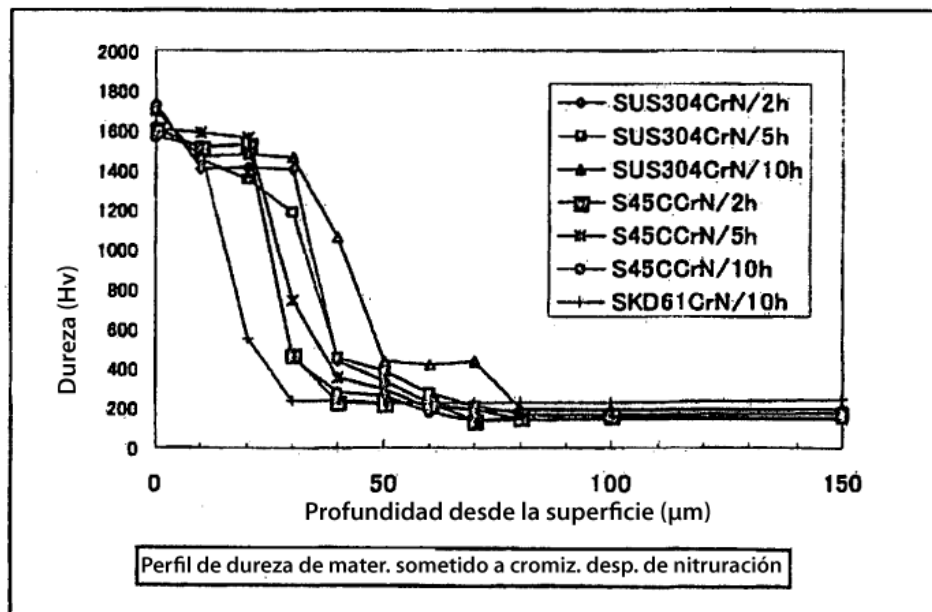


FIG. 5 (a)

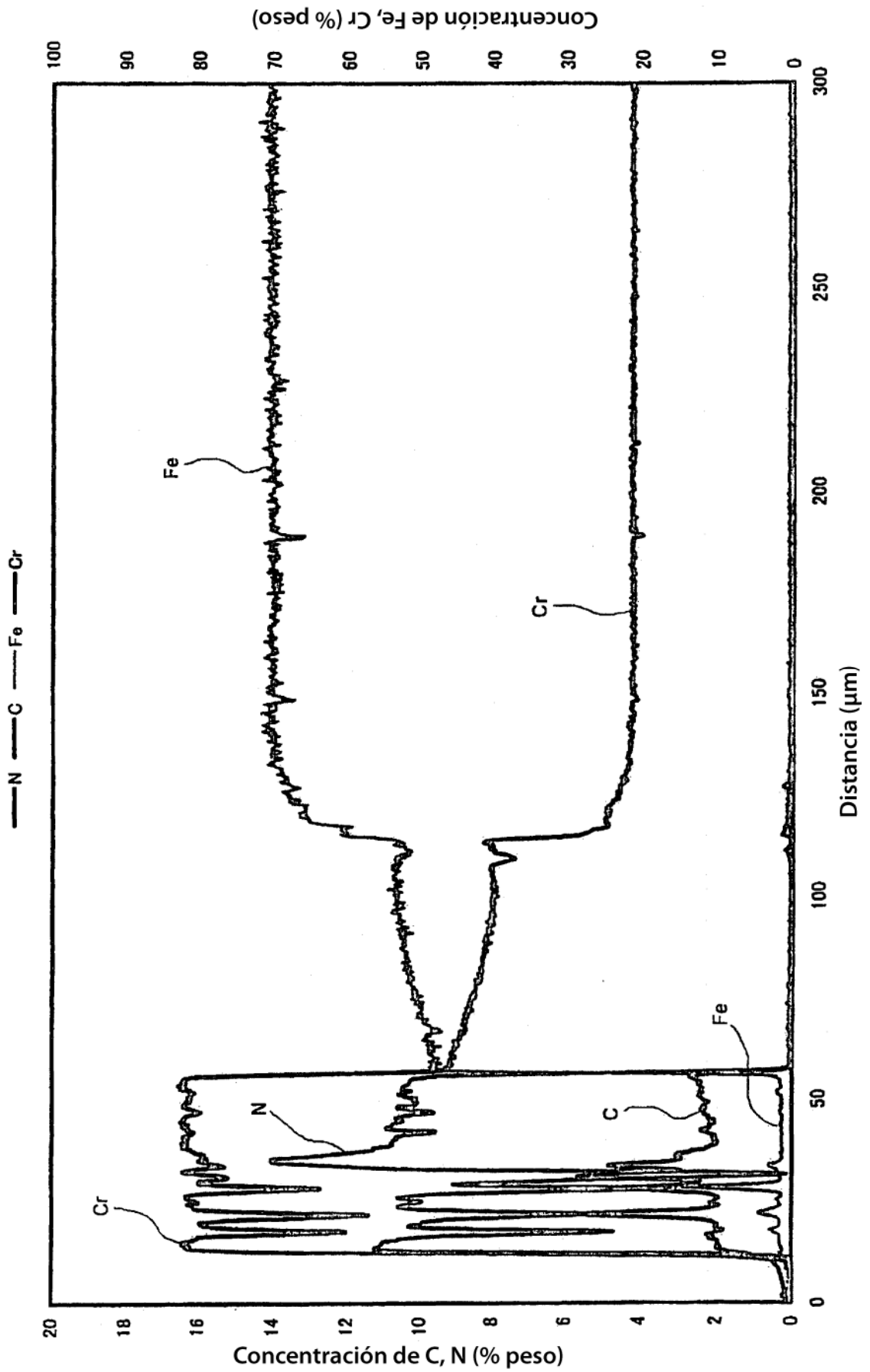


FIG. 5 (b)

ES 2 783 523 T3

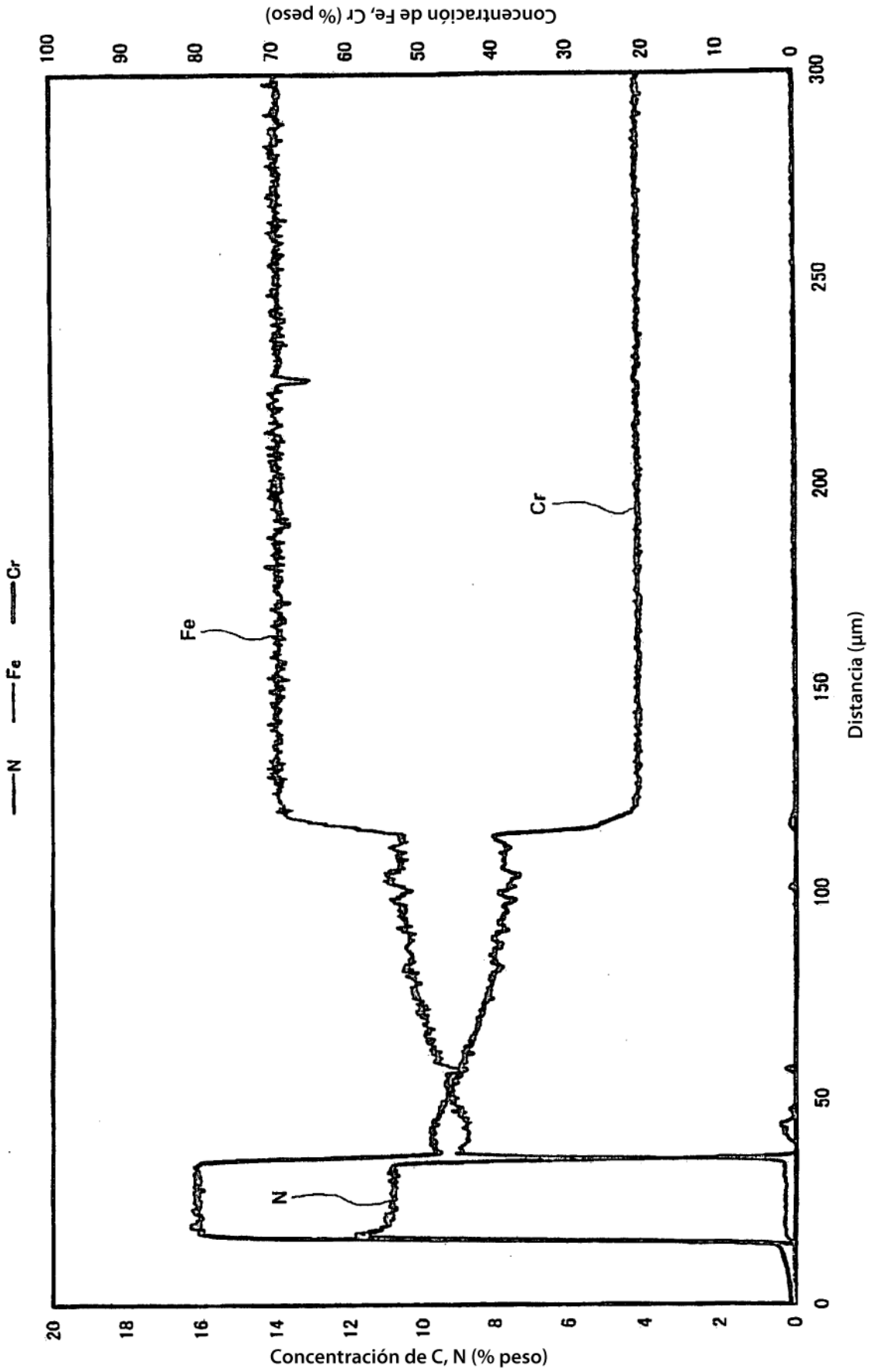


FIG. 6

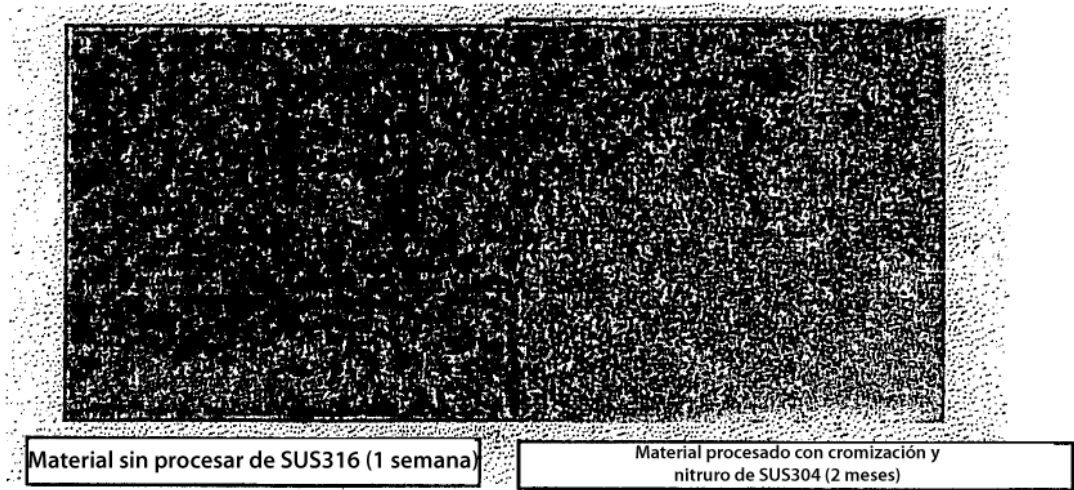


FIG. 7

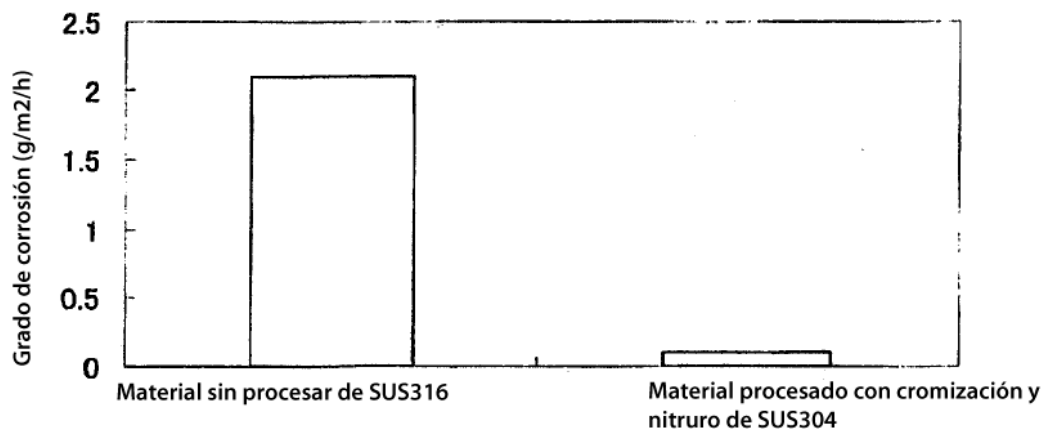


FIG.8

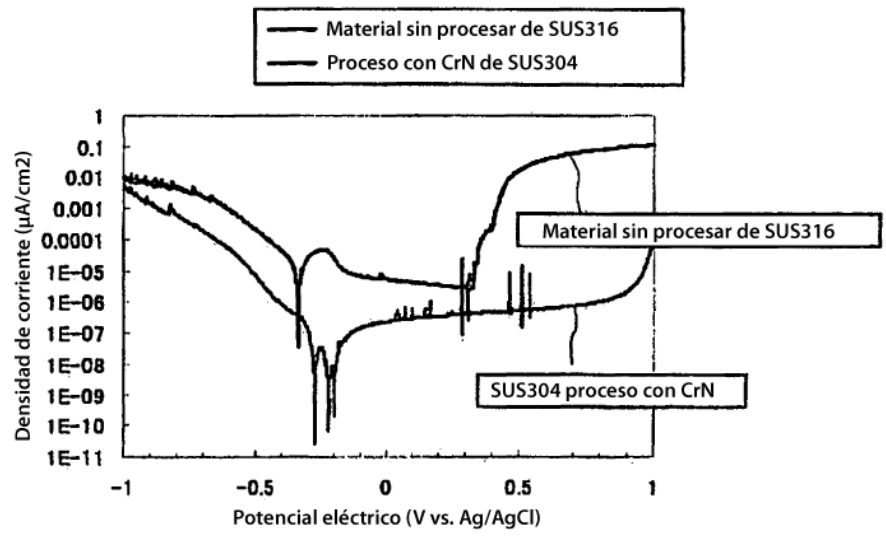


FIG. 9

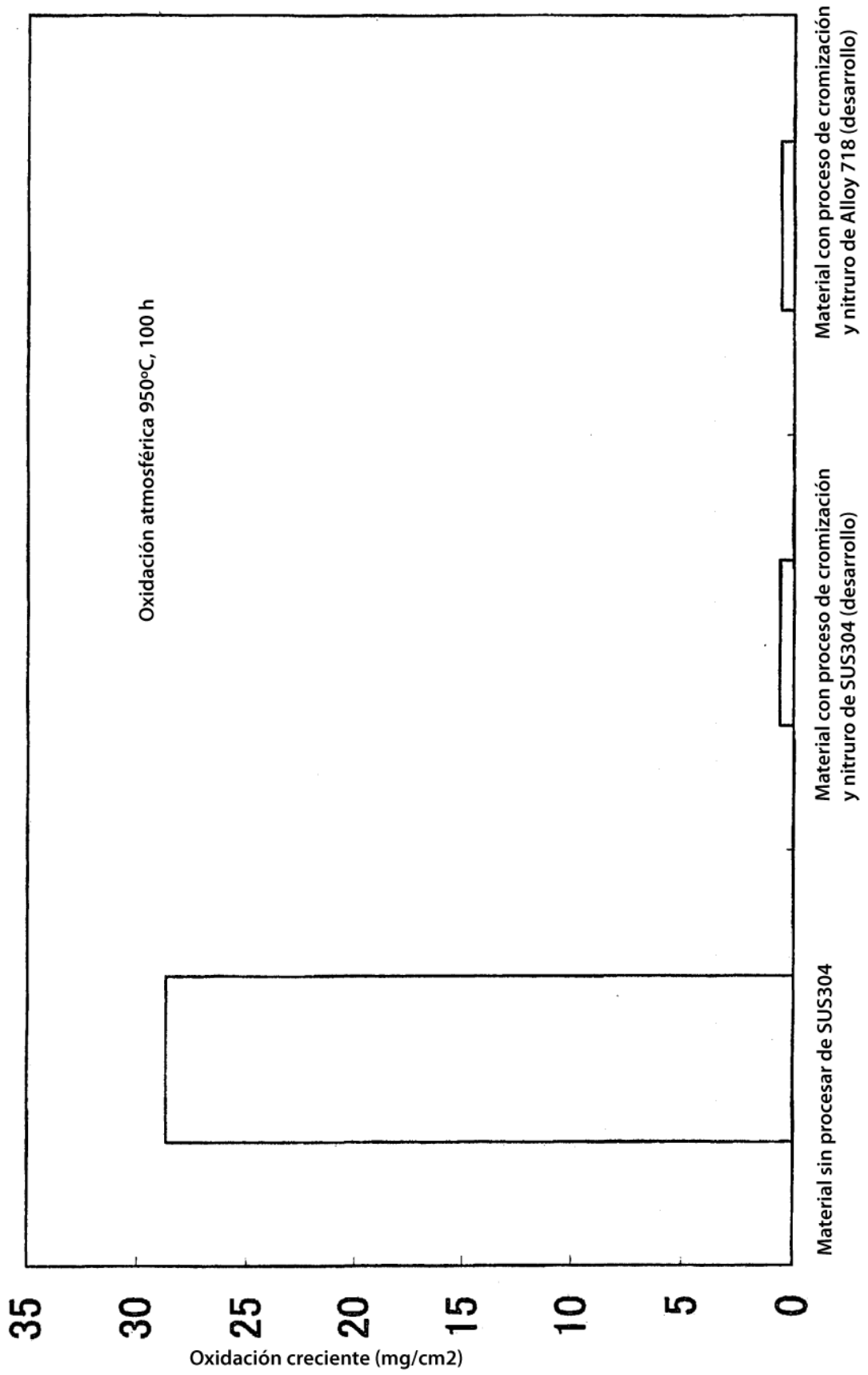


FIG. 10

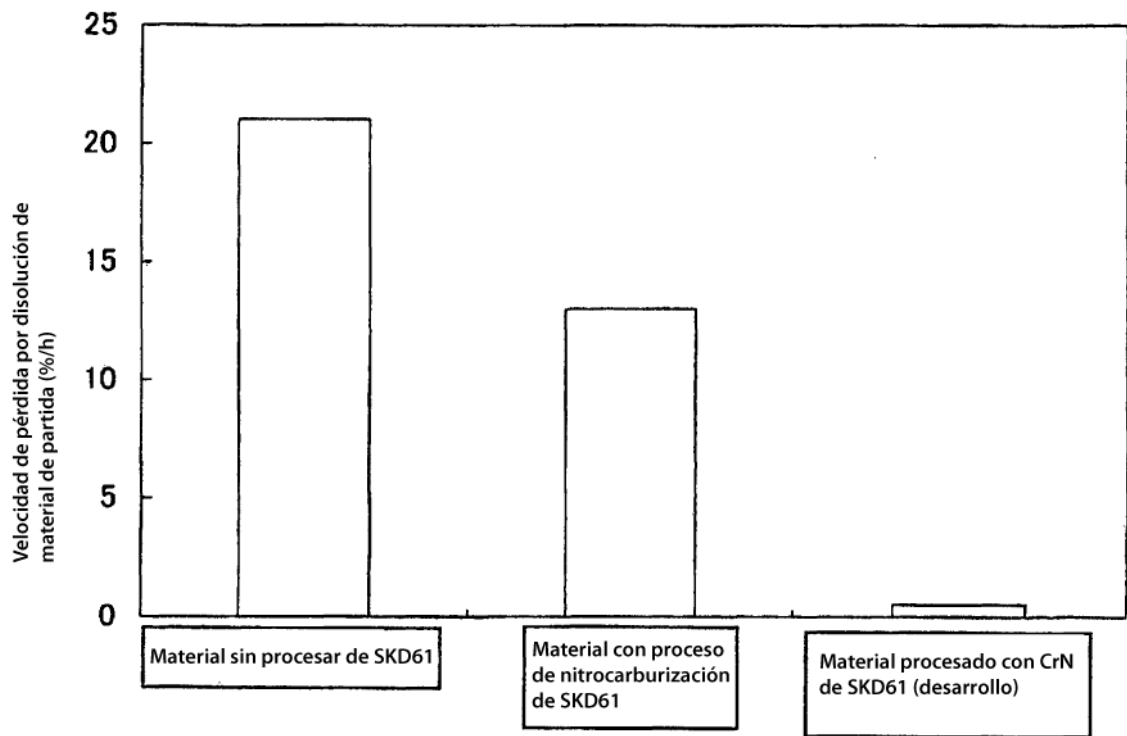


FIG. 11

