

30 MAY. 1953



P- 23.930

D.38410 VI a/18 c
Rehecha I

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

285389

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de DEUTSCHE GOLD-UND SILBER-SCHIEDANSTALT VORMALS
ROESSLER, entidad alemana, establecida en Weissfrauenstrasse
9, Frankfut (Main), Alemania, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA NITRURAR METALES FERRICOS"

Es sabido nitrurar metales férreos, por ejemplo aceros
de cementación, aceros mejorados, aleados o no aleados, ace-
ros para herramientas y aceros inoxidable, en baños salinos
que contienen cianuro y cianato. Para ello se emplea un con-
5 tenido de cianato del 35 al 40% a una temperatura de aproxi-
madamente 570°C. En una realización específica de este pro-
cedimiento conocido se hace pasar aire finamente dividido a
través del baño para aumentar la actividad de nitruración.
Para una temperatura y duración del proceso de nitruración -
10 dadas esta actividad depende esencialmente del contenido de



cianato, pero, sin embargo, se comprobó que baños con un contenido de cianato de más de 40% tienden a formar sobre las piezas de trabajo nitruradas zonas de unión porosas o denominadas dobles. Tales zonas de unión muestran peores propiedades al desgaste o tienden a exfoliarse. Con contenidos bajos de cianato se acusan también en casos determinados oscilaciones en las propiedades de las piezas de trabajo tratadas, sin que hasta ahora sea conocida la causa de este fenómeno.

10 Sorprendentemente se ha encontrado ahora que los defectos descritos del procedimiento son atribuibles al contenido en hierro disuelto de la masa de sal fundida. Las investigaciones han dado como resultado que los baños de la técnica conocida hasta ahora en hornos con crisoles de acero a una temperatura de trabajo de 570°C y un contenido de 35 a 39% de cianato potásico, muestran después de un determinado tiempo de tratamiento un contenido de por lo menos 0,6% de hierro disuelto en forma de ferrocianuro ($\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$) y, la mayor parte de las veces, de aproximadamente 1%. Si por el contrario de acuerdo con la invención, se mantiene el contenido de hierro por debajo de un valor de 0,5%, es decir en lo posible en 0,1%, el baño salino posee entonces propiedades que se separan esencialmente de las hasta ahora habituales. Se comprueba que el contenido de cianato del baño, que hasta ahora estaba limitado a 32-40% y era apenas sobrepasable, durante el tratamiento se encuentra en el orden de 42 a 50%. Estos valores se regulan prácticamente por sí mismos y resulta apenas posible llevar el baño a un contenido aproximado de 35% de cianato potásico o sódico. Con ello se suprime el límite hasta ahora al



go crítico de 32% de cianato, que fue sobrepasado frecuentemente en el tratamiento bajo condiciones desfavorables.

Además, la masa fundida es prácticamente insensible al sobrecalentamiento. Si se hace funcionar el baño por ejemplo durante 2 horas a 700°C, no tiene lugar ninguna pérdida apreciable de cianato. Esto significa en la práctica que, incluso, en condiciones desfavorables, por ejemplo en hornos mal contruidos, los sobrecalentamientos parciales no tienen influencia sobre la composición de la masa fundida, de tal manera que resulta una mejora esencial de la seguridad de funcionamiento. El reducido contenido de hierro disuelto se alcanza de acuerdo con la invención, especialmente por que en lo posible ninguna pieza del horno que entra en contacto con la masa en fusión, especialmente el recipiente del baño, es de hierro, por lo menos en su superficie externa, sino que está recubierta por una capa superficial de un metal, una aleación metálica o compuesto metálico, que no sean solubles en la masa salina fundida. Para esta finalidad están especialmente indicados los metales de los subgrupos IVb, Vb, VIb, VIIb y VIIIb del sistema periódico, excepto el hierro. Se trata por ejemplo especialmente de titanio, circonio, vanadio, cromo, molibdeno, cobalto y níquel; no obstante, puede ser utilizado también eventualmente el aluminio. La capa superficial puede consistir en una capa de chapa superpuesta, o el metal puede ser rociado sobre un portador. En lugar de capas superficiales metálicas pueden ser empleados también recubrimientos no metálicos. Como tales entran en consideración sobre todo óxidos pulverizables, como óxido de aluminio, óxido de circonio, óxido de titanio y semejantes, así como sus mezclas.

Se comprueba que utilizando un recipiente de baño tal,



el contenido de hierro disuelto en forma de ferrocianuro es del orden de 0,1% y aún menos, precisamente cuando el baño está fuertemente cargado con piezas de hierro. El perturbador y elevado contenido de hierro que se obtiene utilizando el crisol de hierro corriente, se puede atribuir probablemente a que se disuelve preferentemente el hierro del recipiente del baño o también el hierro de otras piezas del horno, como electrodos para el caldeo de la masa salina fundida, órganos de conducción de aire, tubo de protección de un termopar y semejantes. Probablemente se forma un compuesto de hierro soluble en la mezcla salina que provoca continuamente una elevación del contenido de hierro del baño. Por el contrario en las piezas de trabajo que sólo permanecen en el baño durante corto tiempo, no se forma ningún compuesto de hierro soluble en la masa salina fundida.

Otra ventaja es que en estos procedimientos de nitración el lodo que se forma corrientemente en forma de un nitruro de hierro sólido, en el procedimiento de acuerdo con la invención está presente en una forma finamente dividida. Además, la producción de lodo es esencialmente menor y asciende a solamente 1/10 de la proporción de lodo resultante en los procedimientos conocidos. Para una carga de 2,5 toneladas de material de tratamiento por semana su peso es de aproximadamente 1200 gramos. Los ensayos en un horno con un crisol revestido de titanio, en el que el contenido de hierro de la masa salina fundida era de aproximadamente 0,1% para una temperatura del baño de 580°C, dieron los siguientes resultados:

La calidad de la capa de unión de nitruro de hierro y carburo de hierro esencial para las propiedades de las piezas



de trabajo que se están nitrurando, es unívocamente mejor. Está sensiblemente exenta de poros, es esencialmente resistente a la abrasión y, además, con relación al mismo tiempo de tratamiento, es aproximadamente de 30 a 40% más gruesa.

5 También desaparece la hasta ahora presente influencia de la aleación sobre el espesor de la capa de unión, por lo me nos para los aceros de construcción de baja aleación utilizados con frecuencia, como el 34 Cr4, 42CrMo4 e incluso el 34 CrAl6.

10 También el hierro colado y precisamente prácticamente todas las clases de hierro colado, obtienen capas de unión exentas de poros, gruesas, que son muy fáciles de limpiar. El problema de las capas de unión separables, como por ejemplo en los árboles de cigüeñal, se resuelve utilizando el re cipientes revestido.

15 La resistencia a la fatiga de las probetas que han sido tratadas de acuerdo con la invención, es todavía aprecia blemente mejor que en los procedimientos hasta ahora corrien tes. En probetas, de flexión rotativas con entalladura con 20 acero C 15 se obtuvieron los siguientes valores:

- a) crisol de hierro/baño no aireado 34-36 kp/mm²
- b) crisol de hierro/baño aireado 38-39 "
- c) crisol de titanio/baño aireado 42-43 "

25 Las figuras 1 y 2 representan dos cortes de un ejemplo de ejecución de un horno para la realización del procedimien to según la invención. En la zona interior de una cámara de horno 1 se dispone para ello un crisol 2, el cual es calenta do desde el exterior de una manera no representada mediante - gas o corriente eléctrica. El crisol 2 está revestido por su 30 superficie interior con una capa superficial de titanio. En



el recipiente del baño está introducida una conducción tubu-
lar 4 cuya superficie más baja adaptada a la superficie del
fondo del crisol está provista de una pluralidad de peque-
ños orificios, por los cuales puede salir aire, que hurbujea
5 a través de la masa salina fundida. La conducción tubular
4 es igualmente de un metal no férreo, por ejemplo aluminio.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Ale-
mania 20 de marzo de 1962, bajo el núm. 38410 VI a/18 c, se
acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto
10 sobre Propiedad Industrial.

N O T A

15 Los puntos de invención propia y nueva que se presen-
tan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de In-
vención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

1.- Procedimiento para nitrurar metales férreos en
baños salinos que contienen cianato, caracterizado por que
20 se utiliza una masa salina fundida que en funcionamiento -
continuo posee un contenido de hierro disuelto inferior a
0,5%, especialmente un contenido de 0,1% y aún menor.

2.- Procedimiento según el punto 1, caracterizado
por que las piezas del horno que entran en contacto con la
25 masa fundida, especialmente el recipiente del baño, están
prácticamente exentas de hierro, por lo menos en su super-
ficie.

3.- Procedimiento según el punto 1, caracterizado
por que el recipiente del baño está revestido con un metal
30 del grupo IVb, Vb, VIb, VIIb y VIIIb del sistema periódico



con excepción del hierro, que no se disuelve en la masa fundida, o con una aleación de estos metales.

5 4.- Procedimiento según los puntos 1 a 3, caracterizado por que el recipiente del baño está revestido de titanio o circonio.

5.- Procedimiento según el punto 1, caracterizado por que en el caso de caldeo de la masa salina fundida mediante electrodos, estos están hechos de un material exento de hierro.

10 6.- Procedimiento según el punto 1, caracterizado por que a través de la masa salina fundida se hace pasar aire en forma finamente dividida.

15 7.- Procedimiento según los puntos 3 y 4, caracterizado porque sobre la superficie interior del recipiente del baño de hierro, se ha aplicado el metal o la aleación como revestimiento de chapa.

8.- Procedimiento según los puntos 3 y 4, caracterizado por que la capa superficial se ha aplicado por rociado.

20 9.- Procedimiento según el punto 2, caracterizado por que sobre la superficie interior del recipiente del baño se ha aplicado una capa superficial no metálica especialmente de óxido de aluminio, de óxido de circonio, de óxido de titanio y semejantes.

25 10.- Un procedimiento para nitrurar metales ferricos.

285389



Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede,
representado en el dibujo que se acompaña y con los fines
que se han especificado.

Esta Memoria consta de ocho hojas escritas a máquina
por una sola cara.

Madrid, 30 MAY. 1963

P.A.

Alberto de Echeverría

285389

285389

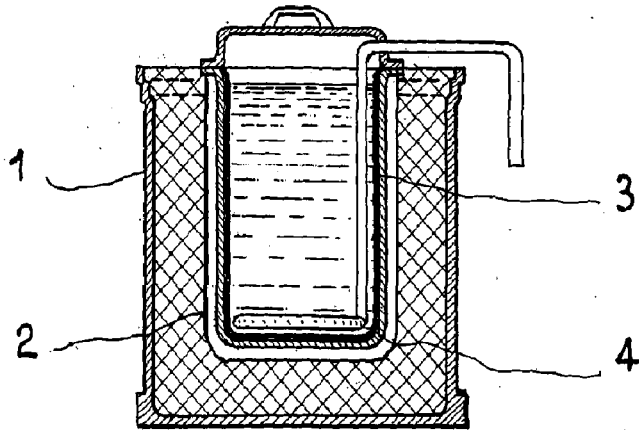


Fig. 1

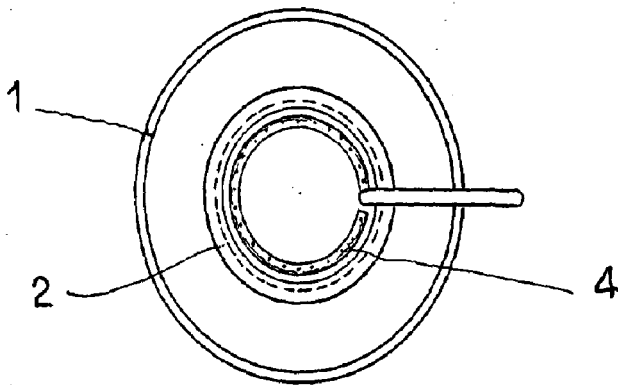


Fig. 2

G. R. R.
ABT. 10. 12. 1888