

302733



PATENTE DE INVENCION.

I.C.I. Case No, MD.16942

302733

Memoria Descriptiva

sobre:

" Procedimiento para dotar a las piezas de metal ferroso, de una capa superficial que ofrezca una elevada resistencia al desgaste y al agarrotamiento ".

Solicitante: IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad británica, residente en Imperial Chemical House, Millbank, Londres S.W.1., Inglaterra.

Este invento se refiere a perfeccionamientos en un procedimiento para la obtención, en piezas de metal ferroso, de una capa superficial que ofrezca una elevada resistencia al desgaste y al agarrotamiento, sometida a fricción bajo una carga elevada, y a composiciones de baños

5.



de sales para usarse en el procedimiento citado.

- En la memoria de la solicitud británica n° 782.263 se describe y reivindica un procedimiento de la índole indicada que comprende el calentar las piezas de metal ferroso a una temperatura superior a 500° C en un baño de sal fundida que contenga cianuro de metal alcalino, cianato de metal alcalino, azufre activo (o sea azufre que acuse una tendencia al sulfuro), y cuando sea necesario, un diluyente inerte tal como cloruro de metal alcalino, siendo la proporción de cianuro (calculado al estado de cianuro sódico) no inferior al 3%; siendo la proporción de cianuro y cianato juntos, (calculados al estado de cianuro sódico y cianato sódico) no inferior al 10% y la proporción de azufre activo (calculado al estado de S) del orden de 0,1 % a 1% (siendo todos los porcentajes ponderales expresados como proporción del peso total del baño), a condición de que en ningún caso en que las proporciones de cianuro es del 25 % o más, la proporción de azufre activo excede de 0,4% y a condición también de que las proporciones de cianuro y diluyente juntas, sean tales que coloquen el punto de fusión del baño a una temperatura que sea 30° C, o más, por debajo de la temperatura de trabajo del baño, siendo proporcionado el tiempo de tratamiento, al grado de resistencia al desgaste y al atascamiento que se desee para el producto. Se indica además en la mencionada memoria británica, que el si el contenido de azufre del baño es demasiado elevado, se presenta el asperizado de la superficie de las piezas tratadas y que si ha de evitarse este asperizado superficial, el contenido de azufre activo en el baño no ha de exceder
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



en ningún caso del 1% aproximadamente expresado en S.

Se ha observado que con objeto de obtener un terminado de superficie lisa en las partes tratadas, sin pérdida de dimensiones y con la contaminación mínima por depósitos superficiales indeseables al aplicar el procedimiento

5. descrito y reivindicado en la memoria británica n° 782.263, es necesario limitar el contenido de azufre activo del baño de sales a un máximo de 0,4% en peso, aun cuando el contenido de cianuro sea inferior al 25% en peso calculado al estado de cianuro sódico, y que es también necesario limitar el contenido de cianato a una proporción restringida.

15. De acuerdo con este invento, por tanto, un procedimiento para la obtención en piezas de metal ferroso, de una capa superficial que ofrezca una resistencia elevada al desgaste y al agarrotamiento, al someterse a fricción bajo una carga elevada, comprende el calentar las piezas a una temperatura superior a 500° C en un baño de sales fundidas que contenga cianuro de metal alcalino, cianato de metal alcalino, azufre activo (o sea, en una forma que acuse una tendencia al sulfuro), cloruro de metal alcalino y carbonato de metal alcalino, siendo la proporción de cianuro del orden de 0,5-30% (calculado al estado de cianuro sódico), la proporción de cianato siendo del orden de 10 a 25% (calculado al estado de cianato sódico), siendo la proporción de azufre activo del orden de 0,05-0,4% (calculado al estado de azufre), y siendo la proporción de cloruro del orden de 20 a 50% (calculado al estado de cloruro potásico) siendo todos los porcentajes ponderales y expresados como proporción del peso total del baño.

30. El procedimiento de acuerdo con este invento se



aplica sumergiendo piezas de metal ferroso en el baño de sales mantenido a una temperatura superior a 500 ° C, con preferencia de 560 a 580°C y, muy preferentemente, 570°C.

Las temperaturas superiores pueden utilizarse, pero excep-

5. to en el caso de material muy aleado, tal como acero inoxidable austenítico, esto no proporciona ventaja alguna y aumenta el consumo de cianuro por oxidación atmosférica y reduce la duración del horno. En general, las temperaturas superiores a 600°C se evitan con preferencia.

10. El tiempo de tratamiento en el baño está proporcionado con el grado de resistencia al desgaste y al agarrotamiento que se desee obtener. El tiempo de tratamiento está comprendido en general entre 3 minutos y 3 horas y para muchas clases de trabajo, es adecuado un periodo de tratamiento de 1 a 2 horas.

15. Al retirarlas del baño, las piezas, muy convenientemente pueden templarse en agua y esto no produce una distorsión excesiva, dado que el enfriamiento rápido ayuda a mejorar la resistencia del acero a la batilla. Si es preferible el enfriamiento lento para evitar la distorsión, las piezas pueden enfriarse en aire o en una cámara de refrigeración purgada con gas de la instalación corriente.

20. Es necesario mantener una pequeña cantidad de cianuro en el baño con objeto de mantenerlo en condiciones reductoras, y de este modo conservar por lo menos una parte de los compuestos de azufre presentes en el baño en el estado activo, que es una forma en la que se descubre una tendencia al sulfuro. Como antes se indicó, el contenido de cianuro puede ser tan reducido como el 0,5% en peso calculado al estado de cianuro sódico, aunque para la facilidad de control se prefiere trabajar con una cifra mínima mucho más ele-
- 25.
- 30.



vada, por ejemplo alrededor del 8% en peso. En el otro extremo de la escala, cuanto mayor sea el contenido de cianuro, tanto más rápida es la pérdida por oxidación y se prefiere, en gracia a la economía, trabajar con un máximo del alrededor del 12% en peso calculado al estado de cianuro sódico. Además, para facilidad de control del contenido de azufre, se prefiere mantener el azufre activo (calculado al estado de S) entre los límites de 0,1 a 0,3% en peso.

Es sabido que los baños de sal que contengan cantidades apreciables de cianato tienen un efecto de nitruración sobre el acero y que esta absorción de nitrógeno puede ser beneficiosa al aumentar la resistencia a la fatiga de los aceros cementados en caja con carbón, y los aceros poco aleados. Aunque el objeto principal de este procedimiento es que el invento se refiere es la obtención, en las piezas tratadas de una capa superficial que ofrezca una elevada resistencia al desgaste y al agarrotamiento, el procedimiento tiene el efecto útil secundario de aumentar la resistencia a la fatiga de aceros adecuados. Con objeto de obtener el beneficio máximo de este efecto, se prefiere mantener un contenido mínimo de cianuro del 15% en peso calculado al estado de cianato sódico en el baño.

Los componentes cloruro y carbonato actúan como diluyentes en el baño. El aumento de contenido en carbonato, eleva el punto de fusión de la mezcla de sales y reduce la fluidez en la temperatura de trabajo, mientras que el aumento del contenido de cloruro tiene el efecto contrario. Se prefiere, por tanto, emplear una proporción apreciable de cloruro, corrientemente de 35 a 45% en peso calculado al estado de cloruro potásico, de tal modo que no existe la necesidad de



5. disponer de muy grandes proporciones de carbonato presentes, para formar el peso total del baño. En relación con esto debe tenerse presente que el producto extremo de la oxidación del cianuro, es el carbonato, de tal modo que el contenido de carbonato tenderá a aumentar a medida que el baño trabaja.

10. Considerando el conjunto de todos los argumentos antes citados, se observará por tanto que los baños preferidos contienen de 8 a 12% de cianuro de metal alcalino, de 15 a 29% de cianato de metal alcalino, de 0,1 a 0,3% de azufre activo, de 35 a 45% de cloruro de metal alcalino y el resto es carbonato de metal alcalino, calculándose los porcentajes en peso en las condiciones antes indicadas.

15. Un baño de trabajo, puede prepararse fundiendo cianuro, cianato, cloruro y carbonato de metal alcalino, juntos, en las proporciones necesarias para preparar la mezcla de sales deseada, y añadiendo la proporción precisa de un compuesto adecuado que contenga azufre. Como
20. variante, puede fundirse una mezcla de cianuro, cloruro y carbonato, solamente, por ejemplo una mezcla constituida por 28 a 32% de cianuro sódico, 38 a 42% de cloruro potásico y 28 a 32% de carbonato sódico, después de lo cual se añade el compuesto que contiene azufre, y el baño se
25. mantiene alrededor de la temperatura de trabajo, por ejemplo a 550-600°C abierto a la atmósfera, hasta que se haya formado en el baño cianato suficiente, por oxidación de cianuro (corrientemente durante 24 horas como mínimo).

30. El azufre activo no es preciso añadirlo al baño en forma de sulfuro, sino que puede emplearse cualquier

332733

1



compuesto que contenga azufre y se reduzca a sulfuro en las condiciones reinantes en el baño, por ejemplo el sulfuro, tiosulfato o tiocianato de un metal alcalino.

5. El baño se añaliza de cuando en cuando para el cianuro, el cianto y el azufre-sulfuro, y se mantiene en el grado de composición deseado, añadiendo sal adecuada o mezcla de sales según convenga. Una ventaja de emplear una mezcla ternaria de sales de la composición indicada en el penúltimo párrafo anterior, para preparar el baño de trabajo, es que la misma mezcla puede usarse para rellenar el baño durante el empleo, exceptuando la adición de un compuesto de azufre, precisa de cuando en cuando. El azufre activo contenido en el baño puede mantenerse añadiendo un compuesto de azufre solamente, tal como un sulfito de metal alcalino, un sulfuro, tiosulfato o tiocianato, o una mezcla con los otros componentes del baño.
- 10.
- 15.

- Corrientemente no es necesario hacer adición alguna de cianato durante el relleno del baño, dado que esta sal se mantiene automáticamente por oxidación de cianuro. En realidad, debe tenerse presente que con objeto de obtener un terminado liso y limpio en las piezas tratadas, es importante restringir el contenido de cianato del baño a un máximo de 25% en peso calculado al estado de cianato sódico. Al aplicar este invento, se ha comprobado que este control es bastante fácil ya que la cantidad de cianuro disponible en cualquier tiempo para la conversión en cianato, se limita por el contenido relativamente bajo de cianuro de la composición del baño y también porque el carbonato suficiente puede mantenerse en el baño para deprimir el grado de oxidación del cianuro. Como nuevo medio para regular la
- 20.
- 25.
- 30.



oxidación del cianuro, una capa de grafito flotante, puede disponerse en la superficie del baño, para reducir la proporción de ingreso de oxígeno atmosférico. Se prefiere emplear esta capa de grafito dado que reduce el consumo de cianuro.

5.

Los ejemplos 1 y 2 siguientes, aclaran la excelente resistencia al desgaste y al agarrotamiento de piezas de acero de acuerdo con el proceso de este invento.

10.

EJEMPLO 1- Una mezcla de sales de 17,25 libras de cianuro sódico, 60,75 libras de cloruro potásico, 51,3 libras de carbonato sódico y 20,7 libras de cianato sódico se fundió en un horno de crisol calentado por gas, de 15,75 pulgadas de diámetro y 18 pulgadas de profundidad. A esto se añadió 1,5 libras de sulfato sódico anhidro y se dispuso

15.

en la superficie de la sal fundida una capa de grafito flotante. Se trataron en el baño discos de ensayo de acero cementado en caja con carbón, En. 32 Norma Británica n° 970, para usarse en máquina amslerd de ensayo de desgaste, a 570°C durante 1,5 horas cada uno, a lo largo de un período

20.

de aproximadamente un mes. La composición del baño se conservaba por análisis diario y adición de las sales precisas para la reposición. Los discos tratados se ensayaron haciendo girar cada uno de ellos contra un disco sin tratar, lubricando con aceite ligero para máquina, en una máquina

25.

Amslerd para un millón de revoluciones, con una carga de 20 kg. En este ensayo, los discos se colocan en contacto de borde y se hacen girar a 400 y 440 r.p.m., respectivamente, en la misma dirección de rotación de tal modo que exista por lo menos un 100% de deslizamiento donde se realiza el contacto.

30.

No hubo agarrotamiento - en ninguno de los ensayos,

302733



aunque este ensayo es mucho más enérgico que cuando ambos discos se han tratado.

La tabla siguiente indica las pérdidas de peso de los discos y las composiciones del baño de sales durante el tratamiento.

5.

Dias de ensayo.	Composición ponderal del baño de sales.			Pérdida de peso de los discos.		
	Cianuro al estado de cianuro só-dico, %	Cianato al estado de cianato só-dico, %	Azufre activo (S)%	Disco sin tratar	Disco tratado	Total
9	9.4	11.7	0.18	1.0272	0.0014	1,0286
13	8.7	12.2	0.18	0.7466	0.0100	0.7566
17	3.9	21.6	0.20	0.3368	0.0258	0.3626
21	8.5		0.25	0.5050	0.0044	0.5094
22	9.1	15.8	0.21			
27	9.0		0.20	0.9588	0.0222	0.9810
28	8.6	23.6	0.20			

EJEMPLO 2.- Se preparó un baño de sales utilizando una mezcla de estas en las mismas proporciones del ejemplo 1, pero en un horno de baño de sales rectangular con un tamaño del recipiente de 3 pies x 3 pies y 5 pies de profundidad, eléctricamente calentados por electrodos sumergidos, y se conservó en las mismas condiciones por la adición de sales de reposición cuando fué preciso. Se trataron discos de ensayo de acero En. 32 en el baño, durante 90 minutos cada uno a 570°C durante un periodo de 30 días y se ensayaron como en

25.

30.

302733



el ejemplo 1. Durante este periodo, el contenido de cianato del baño era del orden de 19,7 a 22,2% en peso, calculado al estado de cianato sódico. Los datos adicionales y los resultados de los ensayos figuran en la tabla siguiente.

Días de ensayo.	Composición ponderal del baño de sales.		Pérdida de peso de los discos.		
	Cianuro al estado de cianuro sódico, %	Azufre activo (S) %	Disco sin tratar	Disco tratado	Total
10	9.0	0.4	0.8914	0.0056	0.8970
15	10.4	0.31	0.3616	0.0020	0.3636
20	9.3	0.34	0.3406	0.0030	0.3436
25	8.2	0.37	0.7560	0.0060	0.7620
30	9.2	0.18	0.6390	0.0016	0.6406

20. El ejemplo siguiente muestra el aumento acompañante en el límite de fatiga que se confiere al acero cementado con caja con carbón, tratado con el procedimiento de este invento. Para la comparación, se indican también los resultados para un baño que contenía una proporción elevada de cianato (por encima de la cantidad empleada en este invento).

25. Se observará que no existe diferencia apreciable entre los límites de fatiga conseguidos. Sin embargo, el procedimiento de acuerdo con este invento proporciona un terminado mucho mejor en las piezas tratadas.

30. EJEMPLO 3.- Se trataron piezas de ensayo de acero En 32 cementado en caja con carbón, en un baño de sales

302733



de la composición indicada en la tabla siguiente, y luego se enfriaron al aire o rápidamente en agua como se indica y se ensayaron con respecto al límite de fatiga en una máquina Averi de curvatura plana. Los resultados se indican a continuación para las piezas de ensayo tratadas y sin tratar.

	Composición del baño, en peso %.	Tratamiento de piezas de ensayo.	Límite de fatiga toneladas/pulgada cuadrada.
	-	Sin tratar.	± 17
Tratamiento no de acuerdo con el invento.	Na CN 9.5 NaCNO 41.3 Azufre Activo 0.31 (S)	1,5 horas en baño de sales a 570°C seguido por enfriamiento en agua.	± 31
	KCl 29.5 Na ₂ CO ₃ 12.3	1,5 horas en baño de sales a 570°C seguido por temple en agua.	± 36
Tratamiento de acuerdo con el invento.	NaCN 7.6 NaCNO 19.8 Azufre Activo 0.31 (S)	1,5 horas en baño de sales a 570°C seguido por temple en agua.	± 34
	KCl 37.3 Na ₂ CO ₃ 28.6		



- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que el procedimiento anteriormente indicado es susceptible de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren sus principios fundamentales. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de Patente presentada en Inglaterra n°. 30711/63, con fecha de 2 de agosto de 1963, acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los convenios internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia del referido invento, y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, para "Procedimiento para dotar a las piezas de metal ferroso, de una capa superficial que ofrezca una elevada resistencia al desgaste y al agarrotamiento"; caracterizándose por lo siguiente:
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.
 - 30.
- 1°.- "Procedimiento para dotar a las piezas de metal ferroso, de una capa superficial que ofrezca una elevada resistencia al desgaste y al agarrotamiento", sometida a fricción bajo una carga elevada, caracterizándose porque comprende el calentar las piezas a una temperatura superior a 500°C en un baño de sales fundidas que contenga cianuro, de metal alcalino, cianato de metal alcalino azufre activo, cloruro de metal alcalino y carbonato de metal alcalino siendo las proporciones de cianuro del orden de 0,5-30 %, calculado al estado de cianuro sódico; siendo la proporción de cianato del orden de 10 a 25 %, calculado al estado de cianato sódico, siendo la proporción de azufre activo del orden de 0,05 a 0,4 %, calculado al estado de azufre y siendo la proporción de cloruro del orden de 20 a 50 % calculado al estado de cloruro potásico, todos los porcentajes ponderales expresados



en proporción del peso total del baño.

5. 2°.- Procedimiento según reivindicación 1, caracterizándose porque la proporción de cianuro en el baño de sales fundidas se mantiene entre 8 y 12% en peso, calculado al estado de cianuro sódico.

10. 3°.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizándose porque la proporción de azufre activo en el baño de sales fundidas se mantiene entre 0,1 y 0,3% en peso calculado al estado de azufre.

15. 4°.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizándose porque la proporción de cianato en el baño de sales fundidas se mantiene por lo menos al 15% en peso calculado al estado de cianato sódico.

20. 5°.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizándose porque la proporción de cloruro en el baño de sales fundidas se mantiene entre 35 y 45% en peso calculado al estado de cloruro potásico.

25. 6°.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizándose porque las piezas se calientan en el baño de sales fundidas a una temperatura del orden de 560 a 580°C.

25. 7°.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizándose porque se mantiene una capa flotante de grafito sobre la superficie del baño de sales fundidas.

30. 8°.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizándose porque las piezas

302733



se enfrían rápidamente después de calentarse en el baño de sales fundidas.

5. 9º.- " Procedimiento para dotar a las piezas de metal ferroso, de una capa superficial que ofrezca una elevada resistencia al desgaste y al agarrotamiento; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria.

Esta memoria consta de catorce hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid - 1^o AGO. 1924

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

J. GOMEZ ACEBO Y MODEI