

71
1954



405597

405.597

| |
|------------------------------|
| Int. Cl. ² : C23C |
| |
| |

PATENTE DE INVENCION

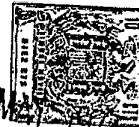
que por veinte años, para España, se solicita a favor de la Firma -
ZAHNRADFABRIK FRIEDRICHSHAFEN AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana,-
residente en FRIEDRICHSHAFEN (REPUBLICA FEDERAL DE ALEMANIA), por :
" PROCEDIMIENTO PARA LA NITRURACION DE HIERRO Y ALEACIONES FERRICAS
EN MEDIOS EMISORES DE NITROGENO GASEOSOS."

MEMORIA DESCRIPTIVA

La invención se refiere a un procedimiento para la nitruración de hierro y aleaciones férricas en medios gaseosos emisores de nitrógeno, preferentemente en amoníaco disociante, por debajo de la transformación α - y del sistema de hierro - nitrógeno y se refiere a un procedimiento especialmente conveniente y ventajoso para la cementación de piezas de labor en atmósfera nitruradora.-

El procedimiento de nitruración aplicado como tratamiento térmico de aceros para fines de la mejora de la resistencia a la fatiga, del comportamiento al desgaste y de la resistencia a la corrosión, están caracterizados por el hecho de que en la superficie de las piezas a tratar nitruradas es enriquecido el nitrógeno.-

El suministro de nitrógeno es en los procedimientos conocidos al menos tan grande que queda garantizada la saturación de la superficie con nitrógeno. Esto conduce a la formación de una capa nitruradora que consta de dos zonas; una zona de combinación exterior,



y una zona de difusión, o respectivamente, de cristal mixto situada debajo.

20 La zona de combinación está compuesta aquí de una capa de nitruros metálicos saturada con nitrógeno, mientras que en la zona de difusión el nitrógeno se presenta, conforme la condición de enfriamiento, en la masa básica en forma disuelta y precipitada.-

25 La nitruración en atmósfera de gas de aceros de nitruraciones especiales es realizada por norma general durante un tiempo de 40-80 horas aproximadamente a temperaturas que oscilan por debajo de la transformación de $\alpha - \gamma$, en el sistema FeN en una atmósfera de amoníaco parcialmente disociado.-

30 Mediante una aleación conveniente de estos aceros se consigue a través de la formación de nitruros especiales una dureza muy elevada, que puede compararse con la dureza de los aceros martensíticos. La zona de combinación de estos aceros no se adapta debido a su bronquedad como capa sometida al desgaste y es eliminada en la mayoría de los casos. Una extensión de este procedimiento a la nitruración de aceros no aleados y aleados reducidamente para fines de mejora de la resistencia al desgaste no ha podido imponerse en especial debido a la dura zona de combinación.-

35 Para la nitruración de aceros no aleados o de baja aleación es conocido un procedimiento que es realizado en una fusión de sales metálicas que contiene cianato de cianuro a temperaturas de aprox. 570°C, preferentemente con insuflación de aire en el baño de nitruración. La zona de combinación que se produce en este proceso -

40 presenta en relación con la capa producida solamente en el amoníaco una buena resistencia al desgaste, una mayor dureza así como una reducida propensidad al gripado en caso de fricción seca. Esto se reduce a la diferencia de la composición química de la capa de nitruración producida, observándose ante todo la influencia del carbono -

45 ofrecido simultáneamente a la superficie de acero durante la nitru-

405597

- 3 -



ración en baño por descomposición del cianato alcalino.-

La zona de combinación consta durante la nitruración en ba-
ño de una fase nitrogenada y carbonada con red de ϵ - nitruro (ϵ -
50 carbonitruro) con cierto contenido de oxígeno. La nitruración en baño
tiene sin embargo el inconveniente de que es solo posible una dura-
ción de nitruración limitada, ya que a tenor del aumento de la dura-
ción de la nitruración se empeoran las propiedades de la zona de com-
binación desde el interior hacia el exterior. Por la alteración de la
55 combin-ación de la red se produce pues despues de mayor tiempo de ni-
truración una capa porosa hasta esponjosa como en el curso del tem-
ple por la zona de combinación. Además conduce la reacción que tiene,
lugar entre la fusión de sal y el hierro en combinación con la tran-
sición de nitrógeno o carbono en la superficie límite a través de un
60 moleteado de la superficie hasta el desmonte de material, de modo que
es solo limitadamente posible reforzar mediante una prolongación del
tiempo de la nitruración la zona de difusión, que se admita una meca-
nización posterior como por ejemplo un repulido de la superficie.- -

Además el baño de nitruración es extraordinariamente toxi-
65 co, y en consecuencia son necesarias costosas medidas de protección -
una limpieza de las partes componentes, una desintoxicación de las -
aguas residuales y una esmerada formación técnica del personal de --
servicio.-

La nitruración es una atmósfera gaseosa, presenta además de
70 una naturaleza limpia de la superficie ante todo las ventajas de un
fácil control del desarrollo del procedimiento con la posibilidad del
mezclado a voluntad de diferentes gases.-

Objeto de la invención es por lo tanto un procedimiento pa-
ra el nitrurado de hierro y aleaciones férricas en medios gaseosos -
75 que ceden nitrógeno, preferentemente en amoníaco disociante por deba-
jo de la transformación α - y del sistema hierro - nitrógeno, en el --



que no se producen los inconvenientes de los conocidos procedimientos de nitruración y mediante el cual la buena resistencia al desgaste y a la fatiga encontrada en piezas nitruradas en baño así como la menor propensión de gripado de una pieza de labor con una resistencia suficiente de la zona de combinación se consiguen por nitruración en atmósfera de gas.-

Según la invención se consigue esto de tal manera que, una vez alcanzada la temperatura de reacción en una primera fase del proceso se añade el gas para nitrurar o respectivamente se lo mantiene, mientras que en la segunda fase del proceso y para la admisión de carbono a la zona de combinación el gas para la nitruración es enriquecido con un medio que cede carbono.-

Conveniente es en este proceso realizar cada vez a temperatura de reacción aproximadamente constante la primera fase del proceso como primera etapa del procedimiento por una duración determinada de aproximadamente 1 hasta 6 horas y la segunda fase, como segunda etapa del procedimiento aproximadamente durante 1 hasta 8 horas.- - -

Como medios que ceden carbono puede emplearse, aminas, preferentemente, monometilamina CH_3, NH_2 , o alcoholes y hidrocarburos, como por ejemplo, propano. Además es conveniente añadir el medio que cede, el carbono en forma gaseosa y/o líquida individualmente o mezclado al gas para nitrurar, pudiendo ser el porcentaje de medios que ceden carbono en el empleo de monometilamina de aprox. 10 hasta 20% vol. del gas para nitrurar. En otros medios que ceden carbono deberían añadirse lógicamente cantidades equivalentes de carbono sobre la cantidad de gas. Además la parte componente de medios que ceden carbono debería ser mantenida durante la difusión de carbono aproximadamente constante referido al tiempo o a la cantidad del gas para nitrurar.-

Una vez finalizada la primera y segunda parte del procedimiento como fase o etapa del procedimiento puede repetirse el proce-

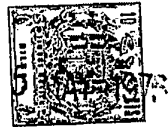
405597

- 5 -



dimiento según etapa 1 y 2, eventualmente varias veces sucesivamente y/o como finalización la primera etapa del procedimiento debiendo ser en caso de una repetición de la segunda fase del procedimiento y para hacer posible una nitruración a largo plazo sin formación de masiado intensa de la zona de combinación, el grado de disociación en amoniaco mayor que en la primera pasada por la segunda etapa del procedimiento, en que es $\alpha = 0,3$. Dicho desarrollo del procedimiento debe controlarse convenientemente mediante una instalación reguladora, eventualmente además en fases de proceso más cortos.-

Gracias al procedimiento según invención para el nitrurado de hierro y aleaciones férricas en medios gaseosos que ceden nitrógeno no es solamente posible aprovechar las ventajas existentes, en un proceso de nitruración en atmósfera de gas, sino de sintetizar además la capa nitruradora en su composición química y las propiedades resultantes de las mismas similar a la nitruración en baño. En el procedimiento en que a temperaturas de aprox. 570°C es iniciada, en la primera etapa y solo en amoniaco parcialmente disociado preferentemente la formación de una zona de combinación, puede aprovecharse en ello la alta velocidad de formación del ϵ - nitruro libre de carbono. Después de la formación de una zona de combinación suficiente se aprovecha la elevada solubilidad del carbono de la fase - ϵ - formada, o sea se añade a la atmósfera de gas un gas que cede nitrógeno y carbono, convenientemente, metilamina en una determinada participación en el volumen, por ejemplo el 10% de la cantidad de amoniaco. De este modo es absorbido por la zona de combinación el carbono, donde sustituye por difusión una parte de los átomos de nitrógeno en la red de bitruro formándose ϵ - carbonitruro. Además es frenado desde este momento el crecimiento de la zona de combinación, lo que conduce a la evitación de una porosidad y un grueso exagerado de la capa y contribuye así a la resistencia de dicha capa.-



El contenido activo de nitrógeno, pendiente del grado de disociación de NH_3 cambia en ello, debido a la oferta simultánea de nitrógeno por parte de la metilamina solo de una forma insignificante.

140 Por la adición variable a voluntad del portador de carbono pueden controlarse fácilmente el contenido de nitrógeno y de carbono y con ello además las propiedades de la zona de combinación contrario a la nitruración en baño, donde esta capa, motivada por la composición constante del baño, no puede ser influida. Además puede acortarse el tiempo de nitruración por la rápida sintetización de la zona de combinación en la 1ª etapa y de la difusión de carbono solo en la 2ª etapa en relación con los tiempos de nitruración a tenor de la simultánea oferta de nitrógeno y de carbono, alcanzándose resultados comparables.-

150 El procedimiento según invención es realizado preferentemente en un plazo de 3 horas, en que durante el calentamiento y de la primera fase de nitruración es ofrecido solo amoníaco, mientras que en la segunda fase son ofrecidos amoníaco y metilamina.-

En la formación preferida de una zona de combinación de γ' -nitruro, por ejemplo alto grado de disociación de amoníaco en la 1ª etapa, la absorción de carbono produce la transformación de dicha fase, la que, al existir carbono, no es estable por motivo de la reducida solubilidad de carbono, pasando en consecuencia a la fase ϵ .- Esto significa que en caso de mayor tiempo de nitruración en la 1ª etapa puede procederse absolutamente con contenido de amoníaco residual más reducidos correspondientes a un mayor grado de disociación.

165 Las propiedades mecánicas de las capas de nitruración producidas conforme el procedimiento según invención, medidas a tenor de la resistencia a la rodadura así como resistencia a la fatiga por flexión rotativa corresponden al menos a las propiedades de una capa producida en el baño de nitruración.-

405597

- 7 -



En el múltiple empleo del procedimiento propuesto para la generación preferida de una zona de difusión con limitación simultánea del crecimiento de la zona, de combinación se aprovecha la reducción de la velocidad del crecimiento de la zona de combinación con suministro simultáneo de nitrógeno y carbono. En la primera etapa se inicia preferentemente la sintetización de una capa de γ' o ϵ -nitruro en amoníaco parcialmente disociado, mientras que en la segunda etapa se efectúa la adición de metilamina hasta la formación de un ϵ -carbonitruro en la zona de combinación. Por el elevado coeficiente de difusión de nitrógeno en la ϵ -fase puede aumentarse el grado de disociación del amoníaco, es decir, que puede procederse con contenido de amoníaco residual más reducido en la mezcla gaseosa pudiendo llevarse la segunda fase de tratamiento con contenidos de amoníaco y metilamina correspondientemente ajustados entre sí por la duración de un tiempo elegido a voluntad.-

Otra posibilidad ofrece un desarrollo del procedimiento que se repite periódicamente, en el que a la segunda etapa se efectúa la adición de amoníaco solamente y a continuación otra vez de metilamina.-

Con ello es sintetizada a través de una saturación alternativa de la zona de combinación con carbono y la repetida formación de una capa más rica de nitrógeno una zona de difusión, sin que se origine una zona de combinación demasiado intensa y correspondientemente bronca. Una difusión más profunda de nitrógeno tiene la ventaja de una mayor resistencia de la pieza de labor así tratada a la fatiga.-

El plano muestra los resultados de un procedimiento de nitruración según la invención. En la abscisa está representada la cantidad de monometilamina por hora y en % volumen de NH_3 . En la ordenada está representado el contenido de nitrógeno y carbono en la capa de combinación de un acero (por ejemplo SAE 1010 con 0,1%C; 0,3 - 0,6%Mn; algo de Si) que se produce después de un tratamiento-



200 durante 2 horas a 570°C en amoníaco disociante, y durante otra hora en amoníaco disociante más monometilamina.-

Se deduce del plano que dentro de un margen de aproximadamente 9 hasta 18% volumen de monometilamina al contenido de C se aumenta en la capa de combinación aproximadamente proporcional al contenido de monometilamina, mientras que el contenido de N se reduce dentro del mismo margen.-

210 Ejemplo 1º Tratamiento por nitruración de un acero de baja aleación con contenido de Ni, Cr, W, V y otros componentes de aleación metálicos corrientes que es calentado hasta 570°C y mantenido a dicha temperatura durante 2 horas en un flujo de gas de amoníaco disociante ($\alpha = 0,3$). Después se introducen durante una hora 15% volumen de monometilamina en el flujo de amoníaco. Después, de este tratamiento el acero es enfriado más o menos rápidamente y muestra una dureza de superficie, una resistencia al desgaste y una tenacidad que son comparables con las correspondientes propiedades de un acero similar después de la introducción en un baño de nitruración del tipo de cianuro-cianato.-

215 Ejemplo 2º Tratamiento por nitruración según ejemplo 1º con la diferencia de que en lugar del 15% de monometilamina se añade al flujo de amoníaco una cantidad de 5% volumen de gas propano.-

220 Ejemplo 3º Tratamiento por nitruración según el ejemplo 1º, con la excepción de que en lugar de monometilamina, se inyecta una cantidad de 0,027% volumen de alcohol metílico líquido en el flujo de amoníaco.-

225 Descrita suficientemente la naturaleza y alcance de la presente invención se hace constar que en la misma podrán ser variables los materiales dimensiones y en general aquellos otros detalles accesorios o secundarios que no alteren cambien ni modifiquen la esencialidad propuesta.-

Los términos en que queda redactada ésta memoria son --

405597

- 9 -



230 ciertos y fiel reflejo del objeto descrito, debiéndose interpretar en un sentido más amplio y nunca en forma limitativa.-

REIVINDICACIONES

Se reivindica como de la propia y nueva invención la propiedad y explotación exclusiva de:

235 1ª.- Procedimiento para la nitruración de hierro y aleaciones ferricas en medios emisores de nitrogeno gaseosos, preferentemente en amoniac disociante, por debajo de la α - γ transformación del sistema hierro-hidrogeno, caracterizado porque, una vez alcanzada la temperatura de reacción, se añade o respectivamente mantiene en una primera -
240 fase del procedimiento el gas para nitrurar, enriqueciéndose en una - una segunda fase del procedimiento y para la absorción de carbono en la zona de combinación, el gas para nitrurar con un medio que cede -- carbono.-

245 2ª.- Procedimiento para la nitruración de hierro y aleaciones ferricas en medios emisores de nitrogeno gaseosos; según reivindicación 1ª caracterizado porque a temperatura de reacción cada vez aproximadamente constante la primera fase del procedimiento es realizada durante - un determinado tiempo de aprox. 1 hasta 6 horas y la segunda fase durante aprox. 1 hasta 8 horas.-

250 3ª.- Procedimiento para la nitruración de hierro y aleaciones ferricas en medios emisores de nitrogeno gaseosos; según reivindicaciones 1ª o 2ª, caracterizado porque se emplean como medios que ceden carbono unas aminas, preferentemente, monometilamina CH_3NH_2 .-

255 4ª.- Procedimiento para la nitruración de hierro y aleaciones ferricas en medios emisores de nitrogeno gaseosos; según reivindicaciones 1ª hasta 3ª, caracterizado porque se emplean como medios que ceden -- carbono alcoholes o hidrocarburo, por ejemplo propano.-

260 5ª.- Procedimiento para la nitruración de hierro y aleaciones ferricas en medios emisores de nitrogeno gaseosos; según reivindicaciones 1ª hasta 4ª, caracterizado porque el medio que cede carbono es añadido



en forma de gas y/o líquido individualmente o mezclado, al gas para nitrurar.-

265 6ª.- Procedimiento para la nitruración de hierro y aleaciones férricas en medios emisores de nitrógeno gaseosos; según reivindicaciones 1ª hasta 5ª, caracterizado porque la participación de los medios que ceden carbono están basadas en el empleo de monometilamina de aprox.- 10 hasta 20% vol del gas para nitrurar.-

270 7ª.- Procedimiento para la nitruración de hierro y aleaciones férricas en medios emisores de nitrógeno gaseosos; según reivindicación 6ª caracterizado porque la participación de los medios que ceden carbono es mantenida durante la difusión de carbono, referido a tiempo o cantidad del gas para nitrurar, aproximadamente constante.-

275 8ª.- Procedimiento para la nitruración de hierro y aleaciones férricas en medios emisores de nitrógeno gaseosos; según reivindicaciones 1ª hasta 7ª, caracterizado porque una vez finalizada la primera y segunda fase del procedimiento el mismo es repetido conforme las fases 1ª y 2ª, eventualmente varias veces sucesivamente, y/o como final de la primera fase del procedimiento.-

280 9ª.- Procedimiento para la nitruración de hierro y aleaciones férricas en medios emisores de nitrógeno gaseosos; según reivindicación 8ª caracterizado porque al repetirse la segunda etapa del procedimiento el grado de disociación (α) es mayor que al realizarse por primera vez la segunda etapa ($\alpha = 0,3$) del procedimiento.-

10ª.- "PROCEDIMIENTO PARA LA NITRURACION DE HIERRO Y ALEACIONES FERRICAS EN MEDIOS EMISORES DE NITROGENO GASEOSOS."

Consta la presente memoria descriptiva - de diez hojas numeradas y mecanografiadas por una sola cara.-

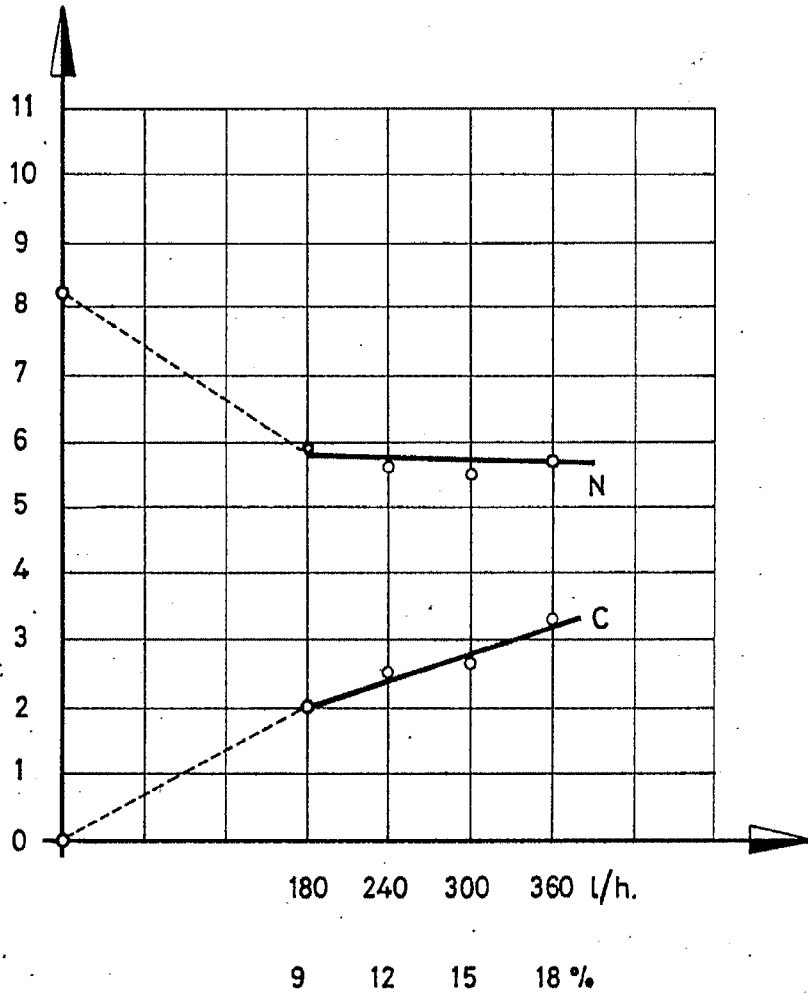
Madrid,

5 MAY 1973

RODOLFO DE LA TORRE
P. P.

José Pérez Collado

405597



15 MAY 1973

RODOLFO DE LA TORRE
P. P.

José Pároz Collado

ESCALA VARIABLE