

Int. Cl.: 023C

8 MAR



412463

MEMORIA DESCRIPTIVA

QUE SE ACOMPAÑA A LA SOLICITUD DE REGISTRO DE

PATENTE DE INVENCION

Por 20 años en España y Provincias de Ultramar

a favor de:

MIDLAND ROSS CORPORATION, de nacionalidad estadounidense, domiciliada en 55 Public Square, Cleveland, Ohio 44113, USA.

Por:

"PROCEDIMIENTO PARA NITRURAR PIEZAS FERROSAS"

Inventores: JOSEPH A. LINCOLN, domiciliado en 3821

Driftwood Street, Toledo, Ohio 43614, USA, y

JOSEPH A. RIOPELLE III, domiciliado en 5639

Elmer Drive, Toledo, Ohio 43615, USA, ambos

de nacionalidad estadounidense.

Prioridad: Patente USA Nº 243.824 de fecha 13-4-72

--oOo--



2463

Esta invención se refiere a un proceso para la nitruración de piezas ferrosas (o férricas), utilizando un gas portador consistente mayormente en nitrógeno.

5 En el transcurso de los años, se han investigado procedimientos para mejorar las propiedades de ductilidad, dureza, alta resistencia y durabilidad de las piezas ferrosas. Un medio para conseguir estas propiedades es nitrurar las piezas para producir una disolución de nitrógeno dentro de ellas y una capa de compuesto de nitrógeno sobre la superficie de las
10 piezas ferrosas. Se realizaron intentos previos para nitrurar una pieza ferrosa de trabajo mediante un procedimiento en el que se utilizaba un medio gaseoso. Estos intentos se han concentrado primariamente en la desintegración del amoníaco con el fin de producir nitrógeno naciente que reaccione con el metal para nitrurarlo. Anteriormente, se han sugerido mezclas
15 de gases, como el amoníaco, con hidrógeno o gases endotérmicos y elevados porcentajes de amoniaco, un 50 por ciento por lo menos, se han utilizado en estos procesos. Estos procedimientos anteriores han presentado ciertas desventajas, siendo la básica que los procesos de nitruración gaseosa produjeron una fragilidad perturbadora comunicada a la pieza ferrosa de trabajo. Adicionalmente, el gas de hidrógeno es caro de producir o adquirir y los altos porcentajes de hidrógeno crean un riesgo
20 contra la seguridad.

25 Con el fin de vencer las dificultades de los procesos gaseosos, varios investigadores han vuelto sus pasos a la nitruración con un baño de sal. Por lo general, esto implica una forma de utilización de cianuro y/o cianato para nitrurar el metal. Aunque estos procedimientos han tenido algún éxito,
30 la desventaja básica es que el caracter altamente venenoso de

412463



los compuestos de cianuro hace que el proceso con cianuro sea un procedimiento peligroso e inconveniente de llevar a cabo el proceso de nitruración. La contaminación del baño de sal es otro problema relacionado con este proceso. El gremio, por lo tanto, ha buscado un proceso para nitrurar piezas ferrosas mediante un procedimiento gaseoso que produce ductilidad, dureza y resistencia al desgaste.

Es un objetivo de esta invención nitrurar piezas ferrosas utilizando un proceso relativamente seguro en el que se utiliza un medio gaseoso que imparte a la pieza ductilidad, dureza y gran resistencia a la fatiga.

De acuerdo con la invención, se ha previsto un proceso de nitrurar piezas ferrosas, que comprende colocar las piezas ferrosas dentro de un horno y calentarlas a una temperatura del orden de los 1000°F a los 1200°F, caracterizado por el hecho de introducir una atmósfera dentro del horno que comprende, por volumen, de un 5 a un 25 por ciento de amoníaco, de un 3 a un 4 por ciento de hidrógeno, siendo el resto de la atmósfera un gas portador.

El gas portador a que se hace referencia aquí consiste, mayormente, en nitrógeno. Puede haber presente una cantidad de hidrógeno en el gas portador además del 3 al 4 por ciento de H₂ antes mencionado, siendo preferentemente esta cantidad adicional del 2 al 6 por ciento. El proceso tiene efecto a una temperatura de, aproximadamente, 1000° a 1200°F, por ejemplo, 1050°F, y la pieza de trabajo se expone a la atmósfera gaseosa durante un período de tiempo relativamente breve, siendo el tiempo preferido de, aproximadamente, 4 horas. De esta forma, se forma una capa de compuesto relativamente delgada sobre la superficie de la pieza y la disolución de ni-

412463

8 M



trógeno penetra lo suficientemente profunda dentro de ella para comunicarle las propiedades apetecidas.

5 En una realización preferida, se produce exotérmicamente un gas portador consistente, sustancialmente, en nitrógeno con trazas de CO e hidrógeno, mediante la reacción de
10 aire con CH_4 , o gas natural. Los productos de combustión se enfrían, el CO_2 es eliminado, por ejemplo por medio de un tamiz molecular, y se deseca el gas para eliminar el H_2O . El gas resultante es, aproximadamente, de un 95 a un 97 por ciento de
15 nitrógeno, de 1/2 a 1-1/2 por ciento de CO y del 2 al 4 por ciento de H_2 , y en el resto de esta memoria descriptiva recibirá la denominación de gas portador. Se comprenderá que el gas portador no reacciona en el proceso de nitruración, pero es el vehículo para exponer las piezas de trabajo a la cantidad o densidad deseadas de amoníaco. Como tal, otro gas neutro, por ejemplo el helio, puede desempeñar igual papel como gas
20 portador. Deberá tenerse en cuenta que el gas portador es no combustible, ya que la cantidad de H_2 está por debajo del nivel de combustión.

25 Las piezas ferrosas que se van a tratar se calientan a, aproximadamente 1100°F , y se mantienen a esta temperatura durante un período de tiempo de media hora a diez horas. Se agrega una cantidad de amoníaco al gas portador y se pone en contacto con las piezas ferrosas calentadas. La cantidad de
30 amoníaco variará según el tipo de la pieza ferrosa que se esté sometiendo a tratamiento, variando el contenido del 5 al 25 por ciento, por volumen, de la atmósfera del horno. A medida que se agrega el amoníaco a la cámara de tratamiento térmico, se desintegrará para desprender nitrógeno e hidrógeno nacientes. El nitrógeno naciente será absorbido por la pieza de

412463

8 MA



trabajo y el hidrógeno permanecerá en el medio de tratamiento. Es extraída una cantidad suficiente de gas y el nuevo gas se agrega para controlar la composición del gas de tratamiento, de modo que el contenido de hidrógeno dentro del horno es, por lo menos, del 3 por ciento, pero sin exceder del 10 por ciento. Aunque pueden utilizarse mayores cantidades de hidrógeno, ello no es ventajoso. Se ha podido comprobar que el proceso es ventajoso en la producción de acero satisfactoriamente nitrurado si se utiliza hasta un 10 por ciento de hidrógeno. Se recomiendan cantidades menores de hidrógeno porque la ecuación $2\text{NH}_3 \rightarrow 2\text{N} + 3\text{H}_2$ es reversible y mayores cantidades de H_2 hacen que la reacción presente tendencia hacia el lado izquierdo de la ecuación. Además, una atmósfera conteniendo tan solo de un 3 a un 10 por ciento de hidrógeno es menos peligrosa, siendo el nivel de combustión de, aproximadamente, del 4 por ciento de H_2 , reduciendo, con ello, el riesgo de explosiones.

EJEMPLO I

Se colocaron piezas de acero 1035 dentro de un horno y se calentaron a una temperatura de 1050°F. Dentro de la zona de caldeo, se situó una atmósfera que contenía un 12 por ciento de amoníaco, un 9 por ciento de H_2 y siendo el resto esencialmente nitrógeno. El acero 1035 se sometió a tratamiento durante unas cuatro horas, aproximadamente, tras lo cual se interrumpió el tratamiento. Se llevó a efecto una figura de difracción de rayos X con el fin de determinar los resultados obtenidos. Se comprobó que una parte principal de la superficie del acero contenía nitruro de hierro de la fase epsilon, que es una disolución sólida de nitrógeno y de hierro, y no hubo rastros de Fe_4N o ferrita. Se comprobó que se había formado una capa de nitruro compuesto de 0,0005" de espesor sobre la superficie de



las piezas.

EJEMPLO II

Otras piezas de acero 1035 se calentaron a, aproximadamente, 1050°F de temperatura y se expusieron a un gas que comprendía un 17,2 por ciento de amoníaco, un 1,88 por ciento de hidrógeno, siendo el resto, sustancialmente, nitrógeno. El tratamiento se prosiguió durante cuatro horas y los resultados por difracción de rayos X mostraron de nuevo que la mayor parte de la superficie del acero era nitruro de hierro de la fase epsilon, no habiendo muestras de Fe₄N o de ferrita.

EJEMPLO III

Se nitruró una muestra de acero 4620 en una atmósfera que comprendía un 15 por ciento de amoníaco, un 5 por ciento de hidrógeno y siendo el resto, sustancialmente, nitrógeno. De nuevo, la temperatura del tratamiento térmico fué de 1050°F y el tiempo fué de cuatro horas. Una vez más, se comprobó que la fase epsilon era evidente y no hubo rastros de Fe₄N o de ferrita.

Las pruebas físicas de estos ejemplos mostraron que habían conseguido una dureza superficial de más de Rc 70 y que estas muestras eran totalmente dúctiles. Laminillas finas, que habían sido nitruradas para producir una superficie dura a la lima, pudieron flexarse o acodarse a 180° sin fractura. Todos los ejemplos resultaron tener una capa de compuestos complejos relativamente delgada, de unos 0,0005", de varios nitruros sobre la superficie, y nitrógeno en disolución debajo de esta capa superficial. La delgada capa de compuestos de nitruros complejos proporciona una mayor resistencia al desgaste a la muestra, particularmente cuando está libre de poros. La región difusa de nitrógeno en la disolución sólida se supone que comu-

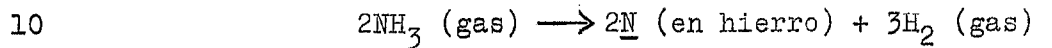
412463

8 MA



nica mayor resistencia a la fatiga.

El hecho de aumentar la cantidad de amoníaco en la atmósfera, manteniendo constante el hidrógeno, al mismo tiempo, hizo que la muestra no solo ganara más peso, sino que lo hiciera a una velocidad incrementada. Por otra parte, el aumento de la cantidad de hidrógeno al mismo tiempo que se mantenía constante el amoníaco produjo un marcado descenso de ganancia en peso. Estos efectos pueden ilustrarse haciendo uso de la ecuación de descomposición del amoníaco siguiente:



Amoníaco en equilibrio con nitrógeno en el hierro más gas de hidrógeno.

Tal y como se ha indicado anteriormente el aumento del contenido de amoníaco de la atmósfera del horno presentaría tendencia a desviar la ecuación a la derecha, para formar más nitrógeno en el hierro; mientras que, aumentando el contenido de hidrógeno, se tendería a desviar la ecuación a la izquierda, para formar menos nitrógeno en el hierro. Esto pudo observarse en las pruebas de ganancia de peso, utilizando una balanza registradora. La magnitud y el grado de estos cambios quedaron demostrados por estas pruebas.

Se realizó la determinación de los efectos del amoníaco y del hidrógeno sobre el espesor y la composición de la capa compuesta, utilizando técnicas de microscopio y técnicas de difracción por rayos X. Como sería de esperar, mayores contenidos de amoníaco produjeron una capa compuesta más espesa; sin embargo, la porosidad y la fragilidad también aumentaron. Utilizando una atmósfera que tenía entre un 15 y un 25 por ciento de amoníaco, la capa compuesta resultó relativamente libre de poros. Aumentando el contenido de hidrógeno a un amo-

412463



5 níaco constante, se disminuyó el espesor de la capa compuesta, pero su efecto no fué claramente tan pronunciado como se pudo observar con variaciones en el amoníaco. Este efecto quedó demostrado por las pruebas siguientes realizadas con material de laminillas de acero 1008.

10 En la primera prueba llevada a efecto, la muestra de laminilla de acero 1008 se calentó a una temperatura de 1050°F y se suministro al horno una mezcla de gas conteniendo un 92 por ciento de NH_3 y un 8 por ciento de H_2 . El tratamiento se mantuvo durante 4 horas. La capa compuesta se examinó y se pudo comprobar que tenía una porosidad del 40 por ciento.

15 Se realizó una segunda prueba con muestras de acero 1008 similares, en las mismas condiciones que las antes indicadas, con la excepción de que la mezcla de gas contenía un 25,5 por ciento de NH_3 y un 4,9 por ciento de H_2 , siendo el resto gas portador. La capa superficial resultó que tenía un 15 por ciento de porosidad, cuya cifra se encuentra en el límite de aceptabilidad.

20 Se llevó a efecto una prueba final en las mismas condiciones, con la excepción de que la mezcla de gas era del 15 por ciento de NH_3 y del 5,6 por ciento de H_2 , siendo el resto gas portador. No se detectó porosidad alguna en estas muestras.

25 De estas muestras, se sacó otra importante observación. El espesor total de las muestras fué, aproximadamente, de 0,008" y este espesor no cambió apreciablemente incluso con las muestras de capas compuestas de alto contenido de hidrógeno. Esto indica que la capa compuesta no se forma en la superficie, sino que, en su lugar, altera la capa superficial de hierro para formar nitruro de hierro. Es probable que tenga
30 efecto cierto crecimiento debido a la adición de nitrógeno en



REIVINDICACIONES

1ª.- Procedimiento para nitrurar piezas ferrosas, que comprende el colocar las piezas ferrosas dentro de un horno y calentarlas a una temperatura del orden de 1000°F a 1200°F, caracterizado por el hecho de introducir una atmósfera dentro del
5 horno que comprende, por volumen, de un 5 a un 25 por ciento de amoníaco, de un 3 a un 4 por ciento de hidrógeno y siendo el resto de la atmósfera un gas portador.

2ª.- Procedimiento para nitrurar piezas ferrosas, según
10 reivindicación anterior, caracterizado porque dichas piezas se calientan y se exponen a la temperatura del horno durante un período de tiempo de, aproximadamente, media hora a unas diez horas.

3ª.- Procedimiento para nitrurar piezas ferrosas, según
15 reivindicaciones 1ª ó 2ª, caracterizado porque el contenido total de hidrógeno del gas dentro del horno se mantiene del 3 al 10 por ciento por volumen.

4ª.- Procedimiento para nitrurar piezas ferrosas, según
20 reivindicación anterior, caracterizado porque el volumen de amoníaco es del orden del 10 al 20 por ciento.

5ª.- Procedimiento para nitrurar piezas ferrosas, según
25 reivindicación 3ª, caracterizado porque dicho gas portador comprende del 95 al 97 por ciento de nitrógeno, del 1/2 al 1-1/2 por ciento de monóxido de carbono y del 2 al 4 por ciento de hidrógeno.

6ª.- Procedimiento para nitrurar piezas ferrosas, según
reivindicación 3ª, caracterizado porque el contenido total de hidrógeno es del 1,8 al 9,0 por ciento.

7ª.- Procedimiento para nitrurar piezas ferrosas, según
30 reivindicación 2ª, caracterizado porque las piezas se calientan

412463

8



y exponen a la atmósfera del horno durante un período de tiempo de unas 3 a 5 horas.

La presente solicitud de registro de Patente de Invención, debe recaer sobre:

5

8ª.- PROCEDIMIENTO PARA NITRURAR PIEZAS FERROSAS.

Todo ello según queda sustancialmente descrito en la presente memoria y reivindicaciones para los fines especificados.

Madrid, 8 MAR. 1973

El Agente Oficial
FERNANDO ALVAREZ