



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 331 383**

51 Int. Cl.:

C23C 8/46 (2006.01)

C23C 8/50 (2006.01)

C23C 8/56 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07010534 .1**

96 Fecha de presentación : **26.05.2007**

97 Número de publicación de la solicitud: **1865088**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **12.12.2007**

54

Título: **Procedimiento para endurecer acero inoxidable y sales fundidas para la realización del procedimiento.**

30

Prioridad: **09.06.2006 DE 10 2006 026 883**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
30.12.2009

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
30.12.2009

73

Titular/es: **Durferrit GmbH**
Industriestrasse 3
68169 Mannheim, DE

72

Inventor/es: **Baudis, Ulrich y**
Niedermeyer, Michael

74

Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 331 383 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

Procedimiento para endurecer acero inoxidable y sales fundidas para la realización del procedimiento.

5 La presente invención comprende un procedimiento para endurecer acero inoxidable y sales fundidas para la realización del procedimiento.

10 Debido a su excelente resistencia a la corrosión, el acero inoxidable se utiliza en la construcción de aparatos químicos, en la tecnología de alimentos, en la industria petroquímica, en el sector de ultramar, en la construcción de buques y aviones, en la arquitectura, en la construcción de viviendas y artefactos y en muchas otras áreas de la industria.

15 Se habla de acero inoxidable resistente a la corrosión cuando una pieza de hierro presenta una aleación de, al menos, 13% en peso de cromo. En la mayoría de los casos, la aleación de hierro también contiene, adicionalmente, níquel, titanio y molibdeno como se detalla, por ejemplo, en Stahl Merkblatt 821 Edelstahl Rostfrei-Eigenschaften Informationsstelle Edelstahl (Acero inoxidable, cualidades, punto de información de acero inoxidable), PF 102205, 40013 Düsseldorf www.edelstahlrostfrei.de y en P. Gümpel *et al.* Rostfreie Stähle (Aceros inoxidables), Editorial Expert, tomo 349, Renningen Malmshheim 1998. Los aceros inoxidables austeníticos típicos son aleaciones de los aceros 1 4301 o 1 4571 con las siguientes composiciones:

20 1.4301: C 0,05 Si 0,5 Mn 1,4 Cr 18,5 Ni 9,5% en peso

1.4571: C 0,03 Si 0,5 Mn 1,7 Cr 17,0 Ni 11,2 Mo 2,2 Ti 0,1% en peso

25 Si la proporción de cromo es inferior a 13% en peso, el acero, en general, no presenta una resistencia a la corrosión suficiente para ser considerado acero inoxidable. La proporción de cromo metálico en el acero es, por ello, un criterio importante para la resistencia a la corrosión, como está descrito en P. Gümpel *et al.* Rostfreie Stähle (Aceros inoxidables), Editorial Expert, tomo 349, Renningen Malmshheim 1998.

30 Una gran desventaja de la mayoría de los aceros inoxidables usuales, como 1 4301, 1 4441, 1 4541 o 1 4575, consiste en que estos aceros son bastante blandos y, por ello, son susceptibles de sufrir arañazos en la superficie, debido a partículas duras como polvo o arena. La mayoría de los aceros inoxidables, exceptuando los aceros inoxidables muy especiales, martensíticos, no pueden ser endurecidos por métodos físicos como recocido y templado. La dureza reducida de la superficie frecuentemente es un impedimento para la utilización del acero inoxidable. Otra desventaja de la mayoría de los aceros inoxidables es la fuerte tendencia a ser carcomido, es decir, a soldarse dos superficies de que se deslizan entre sí, debido a la adhesión.

35 Mediante un tratamiento termoquímico, por ejemplo, a través del nitrificado o nitrocarburado en el gas (en atmósfera de amoníaco), en plasma (bajo nitrógeno/argón) o sales fundidas (en cianatos fundidos) la superficie del acero inoxidable puede ser enriquecida con nitrógeno, obteniendo nitruros de hierro y de cromo. A diferencia de las capas galvánicas o físicas, las capas así obtenidas se forman a partir del material de trabajo, es decir, no se aplican desde fuera y por ello son extremadamente adherentes. Según la duración del tratamiento, se forman capas duras de un espesor de 5 a 50 μm . Debido a la elevada dureza de los nitruros de hierro y de cromo obtenidos, la dureza de tales capas nitrificadas o nitrocarbadas sobre acero inoxidable alcanza valores de más de 1000 unidades en la escala Vickers de dureza.

40 El problema en la implementación en la práctica de tales capas nitrificadas o nitrocarbadas sobre acero inoxidable, consiste en que estas capas son duras, pero pierden su resistencia a la corrosión. La causa de ello es una temperatura de tratamiento, relativamente elevada, que en el caso del nitrificado o del nitrocarbado se encuentra en el rango de los 580°C. A esta temperatura los elementos de difusión nitrógeno y carbono forman, con el cromo, nitruros de cromo (CrN) o carburos de cromo (Cr₇C₃) estables, en el área de la superficie de la pieza. De este modo, se extrae el cromo libre, indispensable para la resistencia a la corrosión, de la matriz de acero inoxidable, hasta una profundidad de alrededor de 50 μm debajo de la superficie y es convertido en nitruro de cromo o carburo de cromo. Gracias a la formación de nitruro de cromo y de hierro, la superficie de la pieza se endurece, pero puede sufrir corrosión. En el uso, tales capas se desgastan rápidamente debido a la corrosión.

45 Para evitar este problema existen los siguientes procedimientos.

50 Se sabe que la dureza de superficie sobre el acero inoxidable puede ser mejorada mediante revestimientos galvánicos, por ejemplo, por niquelado, o revestimientos físicos, por ejemplo, mediante revestimiento PVD (physical vapor deposition o deposición en fase vapor). Sin embargo, en estos casos se está aplicando un material extraño sobre la superficie del acero. Dicha superficie de material extraño, que está en contacto con el medio, se desgasta o corroe y, por ende, no forma parte de la superficie misma del acero. Se generan entonces problemas en la adherencia y la resistencia a la corrosión. Por ello, estos procedimientos no están muy difundidos para la mejora de la dureza y el comportamiento de desgaste de acero inoxidable.

55 Una capa dura y, al mismo tiempo, resistente a la corrosión, puede ser generada termoquímicamente por el denominado proceso Kolsterising® (Kolsterisieren®) sobre acero inoxidable. Este procedimiento se menciona, por ejemplo,

ES 2 331 383 T3

en Kolsterisieren®, -korrosionsfestes Oberflächenhärten von austenitischem rostfreiem Stahl (Endurecimiento resistente a la corrosión de superficies de acero austenítico inoxidable), Informationsblatt der Bodycote Hardiff BV (Hoja informática de Bodycote Hardiff BV), Parimariboweg 45, NL-7333 Apeldoorn, info@hardiff.de, así como en M. Wägener Steigerung der Verschleißfestigkeit nichtrostender aust. Stähle (Incremento de la resistencia al desgaste de aceros austeníticos inoxidables), STAHL n° 2 (2004) 40-43. Las condiciones del proceso no están descritas ni en la literatura de patentes ni en la literatura científica de acceso general. Las piezas de construcción tratadas de este modo presentan una capa dura y resistente al desgaste de un espesor de entre 10 y 20 μm , manteniendo la resistencia a la corrosión del metal de base. Las piezas sometidas al proceso de Kolsterising® no deben ser calentadas a más de 400°C, dado que, de lo contrario, pierden su resistencia a la corrosión.

A través del nitrificado con plasma, descrito, por ejemplo, en H.-J. Spies *et al.* Mat.-Wiss. u. Werkstofftechnik 30 (1999) 457-464, Y. Sun, T. Bell *et al.* The Response of Austenitic Stainless Steel to Low Temp. Plasma Nitriding Heat Treatment of Metals (La respuesta del acero inoxidable austenítico ante el tratamiento térmico de metales mediante nitrificado con plasma) n° 1 (1999) 9-16, o a través de la carburación a baja presión, descrita, por ejemplo, en D. Günther, F. Hoffmann, M. Jung, P. Mayr Oberflächenhärtung von austenitischen Stählen unter Beibehaltung der Korrosionsbeständigkeit (Endurecimiento de superficies de aceros austeníticos conservando la resistencia a la corrosión) Härtereitechn. Mitt. (Agentes de la técnica de endurecimiento) 56 (2001) 74-83, puede ser generada a temperaturas bajas de una solución sobresaturada de nitrógeno y/o carbono en la superficie de piezas de construcción de acero inoxidable, que presenta las características deseadas, es decir, la mayor dureza con una resistencia a la corrosión invariable.

Sin embargo, ambos procedimientos requieren de un coste elevado en aparataje y un costo elevado de inversión y energía, para el manejo de las instalaciones es necesario personal especializado, en general, incluso, capacitado científicamente.

Por la memoria DE 35 01 409 A1 se conoce un procedimiento para el endurecimiento de acero inoxidable por cementación. En este procedimiento, la pieza por endurecer, primero, es activada superficialmente con un ácido y luego es tratada en un lecho fluidizado calentado que contiene nitrógeno activo y, preferentemente, también carbono activo, que pueden difundirse en la pieza.

Por la memoria DE 695 10 719 T2 se conoce un procedimiento para carburar metal austenítico. Acorde a este procedimiento, antes de la carburación, el metal es sostenido y calentado en una atmósfera de gas que contiene flúor o fluoruro. La carburación del metal se lleva a cabo a una temperatura de, como máximo, 680°C.

La memoria US-A-19996269 publica un fluido para endurecer piezas de hierro que comprende los siguientes componentes: 50 partes de cloruro de bario, 25 partes de hipoclorito de sodio, 25 partes de cloruro de potasio, 5-10 partes de cianuro de sodio y 3-5% de una mezcla de 1 parte de cloruro de estroncio y 7 partes de cloruro de bario.

La memoria JP-A-52123345 publica un fluido para endurecer piezas de hierro a 690°C, que comprende los siguientes componentes: 15% de cloruro de potasio, 15% de cloruro de sodio, 80% de cloruro de bario, titanato de sodio y hexacianoferrato de potasio.

La presente invención tiene como objetivo facilitar un procedimiento económico y racional mediante el cual sea posible un endurecimiento de acero inoxidable, en el cual se mantenga en la mayor medida posible la resistencia a la corrosión del acero inoxidable.

Para alcanzar este objetivo están previstas las características de las reivindicaciones 1 y 12. Los modos de ejecución ventajosos y perfeccionamientos convenientes de la invención están descritos en las subreivindicaciones.

Mediante el procedimiento acorde a la invención, el endurecimiento de piezas de acero inoxidable se realiza a través de la incorporación de la difusión de los elementos carbono y/o nitrógeno en las superficies de las piezas, en el cual las piezas son sumergidas en sales fundidas y son expuestas a ellas a temperaturas por debajo de los 450°C durante un periodo de tiempo de 15 minutos, a 240 horas.

Las sales fundidas, acorde a la invención comprenden los siguientes componentes:

30-60% en peso de cloruro potásico (KCl)

20-40% en peso de cloruro lítico (LiCl)

15-30% en peso de una sustancia activadora que consiste en cloruro de bario (BaCl_2) y/o cloruro de estroncio (SrCl_2) y/o cloruro de magnesio (MgCl_2) y/o cloruro de calcio (CaCl_2)

0,2-25% en peso de una sustancia donadora de carbono, que consiste en un cianuro libre y/o un cianuro complejo.

La presente invención evita el costo de aparatos y de energía y su funcionamiento es simple y también sencillo para personal poco calificado.

ES 2 331 383 T3

Mediante la invención se reduce notablemente la tendencia del acero inoxidable a carcomerse, es decir, a soldarse en frío y, con ello, al desgaste adhesivo. La dureza de la superficie del acero inoxidable es incrementada de 200-300 Vickers a hasta 1000 Vickers, con lo cual se origina una fuerte resistencia a los arañazos.

5 A través de la utilización acorde a la invención de sales fundidas, se posibilita un endurecimiento del acero inoxidable, conservando su resistencia a la corrosión.

El procedimiento acorde a la invención se basa en el siguiente principio.

10 El acero inoxidable se presenta, habitualmente, en forma de acero austenítico, es decir, la matriz de hierro tiene la estructura de la austenita, una malla cúbica de cara centrada. En esta malla se pueden hallar los elementos no metálicos como el nitrógeno y el carbono en una solución sólida. Si se logra insertar el carbono o el nitrógeno o ambos elementos en la superficie del acero inoxidable austenítico y sostenerlos allí en una solución sólida saturada o, incluso, sobresaturada, se producen dos efectos:

15 (a) Si el carbono se difunde debajo de la temperatura de formación de carburo de cromo (420-440°C) y el nitrógeno se difunde debajo de la temperatura de formación de nitruro de cromo (350-370°C), no se forman carburos o nitruros del cromo. Como consecuencia, no se le extrae cromo a la matriz de aleación en el área de la capa de difusión y se conserva la resistencia a la corrosión del acero inoxidable.

20 (b) Los elementos difundidos expanden la malla austenítica y provocan una fuerte tensión de presión en el área de la zona de difusión. Esto produce, a su vez, un incremento considerable de la dureza. En la literatura científica se habla de austenita expandida o de una denominada fase S, que puede adquirir una dureza de hasta 1000 en la escala Vickers. El término fase S está descrito, por ejemplo, en Y. Sun, T. Bell *et al.* The Response of Austenitic Stainless Steel to Low Temp. Plasma Nitriding Heat Treatment of Metals (La respuesta del acero inoxidable austenítico ante el tratamiento térmico de metales mediante nitrificado con plasma) n° 1 (1999) 9-16.

25 En la presente invención estos procesos son aplicados utilizando sales fundidas acorde a la invención como medio reactivo y como conductor de calor.

Las sales fundidas acorde a la invención contienen componentes desde los cuales se puede liberar carbono y/o nitrógeno y sustancias activadoras adecuadas que provocan la liberación de nitrógeno y/o carbono que pueden difundirse a bajas temperaturas. Es fundamental, en este caso, que las temperaturas de tratamiento en las sales fundidas se encuentren por debajo de los 450°C y, de modo especialmente ventajoso, que se reduzcan por debajo de la temperatura de formación de carburo de cromo (420-440°C) o nitruro de cromo (350-370°C) para evitar completamente, o en la mayor medida que sea posible, la formación de nitruros y carburos en la matriz de acero.

30 La concentración de sustancias activas donadoras de carbono o nitrógeno en forma de cianuros complejos o libres en las sales fundidas acordes a la invención es muy elevada, en comparación con la concentración de sustancias correspondientes (amoníaco, metano, óxido de carbono) en atmósferas de gas o en un plasma. Las duraciones de tratamiento relativamente prolongadas requeridas para el procedimiento acorde a la invención se basan en que la velocidad de difusión de C y N es una función de la temperatura y desciende significativamente a temperaturas por debajo de los 450°C. En el caso de temperaturas necesariamente bajas para evitar la formación de carburo de cromo y nitruro de cromo, se deben utilizar tiempos de difusión largos de 12 a 60 h. Los aceros austeníticos ioxidables o los denominados aceros duplex (aceros ferríticos austeníticos) son bastante insensibles a los periodos prolongados de tratamiento térmico y prácticamente no modifican sus características mecánicas o la estructura.

35 Las sales fundidas consisten en una mezcla de sal de cloruro de potasio, cloruro de bario y cloruro lítico. De modo alternativo, puede ser utilizada sales fundidas de cloruro de estroncio, cloruro de potasio y cloruro lítico. En lugar de cloruro de bario o cloruro de estroncio, también se puede utilizar, de modo alternativo o adicional, cloruro de magnesio y/o cloruro de calcio. Los puntos de fusión de las mezclas eutécticas de estas sales se encuentran entre los 320°C a 350°C. A estas sales se les agrega, como sustancia donadora de carbono, el hexacianoferrato de potasio amarillo (II), es decir $K_4Fe(CN)_6$ en una cantidad de 0,2 a 25% en peso, especialmente, de 1 a 25% en peso. Antes de la adición, las sales deberían ser secadas, al menos, 12-24 h a 120-140°C liberándolas del agua de cristalización, dado que en la forma provista contiene agua de cristalización equivalente a 3 moles. De modo alternativo, a la masa fundida se le puede agregar el hexacianoferrato de potasio rojo (III), es decir, $K_3Fe(CN)_6$, que no contiene agua de cristalización. Preferentemente, la cantidad de cianuro complejo agregado se encuentra en el rango de 2 a 10% en peso.

40 De modo alternativo, o adicionalmente a los cianuros de hierro complejos mencionados, también pueden utilizarse otros cianuros metálicos como sustancias donadoras de carbono. Los ejemplos de ello son los compuestos de tetraciano-nickel o tetraciano cinc como, por ejemplo, $Na_2Ni(CN)_4$ o $Na_2Zn(CN)_4$.

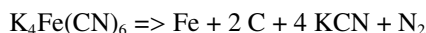
45 En lugar de los cianuros de hierro o metal complejos, no tóxicos, también puede agregarse cianuro de sodio y/o de potasio, en cantidades de 0,1 a 25% en peso, preferentemente, entre 3 y 10% en peso. Los resultados son similares a los del caso de la utilización de cianuros complejos, también se pueden utilizar mezclas de cianuros complejos y libres.

ES 2 331 383 T3

La ventaja de las sales fundidas con cianuros complejos se halla en que no se deben manipular sustancias tóxicas, dado que el hexacianoferrato en sí no es tóxico.

La ventaja de los cianuros libres es el precio reducido, si hay una planta de desintoxicación de aguas residuales, es ventajoso este procedimiento.

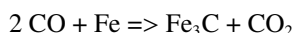
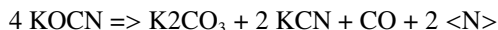
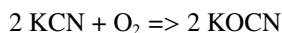
A continuación se detallará, a modo de ejemplo y a partir de unas sales fundidas con cianuros de hierro como sustancias donadoras de carbono, el desarrollo de la incorporación de la difusión de carbono y nitrógeno de las sales fundidas en el acero inoxidable y la función adoptada por las sustancias activadoras. La temperatura de trabajo de las sales fundidas se dispone, en este ejemplo, en entre 350 y 420°C. A esta temperatura, los cianuros complejos de hierro se descomponen según las siguientes relaciones:



Pero la descomposición es muy lenta. El carbono obtenido en la descomposición se difunde en un acero inoxidable austenítico por endurecer y allí permanece a temperaturas inferiores a 420°C en una solución sólida saturada o sobresaturada. La austenita tiene una capacidad de disolución elevada para el carbono y una inferior para el nitrógeno.

También una parte del nitrógeno obtenido se difunde en la superficie del acero inoxidable. Si la temperatura de tratamiento es inferior a 350-370°C, entonces también el nitrógeno, así como el carbono, permanecen en una solución sólida, si la temperatura se halla entre 370°C y 420°C, el nitrógeno forma, con el elemento de aleación cromo, nitruro de cromo y puede reducir potencialmente la resistencia a la corrosión del acero inoxidable en la superficie. Pero también en este rango de temperaturas se evita una formación de carburo de cromo, de modo que la matriz de aleación del acero inoxidable, a pesar de que en la formación de nitruro de cromo que se da en este rango de temperaturas, aún extrae poco cromo, de modo que la reducción de la resistencia a la corrosión del acero inoxidable puede ser aceptable. Para mejorar aún más la resistencia a la corrosión en este rango de temperaturas, se debe evitar la difusión de nitrógeno y sólo aplicar carbono en solución sólida en la superficie de la pieza, asimismo, pueden utilizarse temperaturas de hasta 440°C. Por el contrario, a temperaturas inferiores a 370°C, pueden difundirse de manera conjunta en la solución sólida el nitrógeno y el carbono, sin que se formen nitruro de cromo ni carburo de cromo.

En las sales fundidas son posibles, además, las siguientes reacciones:



Los iones cianato obtenidos por la descomposición de la sal metálica compleja son oxidados formando iones cianato mediante el oxígeno atmosférico que se encuentra en toda la masa fundida. Estos pueden descomponerse formando monóxido de carbono y nitrógeno. Los iones cianato son, en general, la fuente de nitrógeno que puede difundirse. Pero los iones cianato también pueden ser oxidados formando iones carbonato, obteniendo monóxido de carbono. El monóxido de carbono puede reaccionar formando dióxido de carbono, mediante la liberación de carbono que puede difundirse.

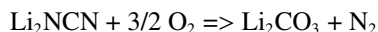
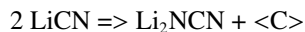
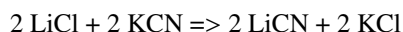
Además, el cianuro puede reaccionar con iones de bario de la sustancia activadora contenida, como cloruro de bario, en las sales fundidas, obteniendo cianuro de bario $\text{Ba}(\text{CN})_2$, que se convierte en cianamida de bario BaNCN . Además se libera carbono que puede ser difundido en las piezas.



La cianamida de bario, además, reacciona con oxígeno atmosférico formando carbonato de bario y nitrógeno, que es liberado. Reacciones similares son esperables con estroncio, calcio y magnesio, en el caso de que como sustancia activadora se utilice cloruro de estroncio, cloruro de calcio o cloruro de magnesio, respectivamente. En el procedimiento acorde a la invención, los metales alcalinotérreos en forma de sus halogenuros conforman, de ese modo, las sustancias activadoras que provocan la liberación de nitrógeno y carbono que se pueden difundir, en los rangos de temperaturas del procedimiento acorde a la invención. Sin la participación de, al menos, un elemento alcalinotérreo de

ES 2 331 383 T3

la serie de magnesio, calcio, estroncio y bario, no es posible la incorporación de la difusión del carbono necesario en la superficie de acero inoxidable. Un papel similar tiene el elemento litio, que actúa de manera similar a los metales alcalinotérreos, también como activador de la difusión de carbono:



Los demás metales alcalinos Na, K, Rb y Cs no presentan este efecto.

Las reacciones indicadas explican el mecanismo de transmisión de carbono y nitrógeno sobre las piezas a tratar de acero inoxidable, en las sales fundidas eutécticas de cloruros alcalinotérreos y sales de litio. También explican la presencia de cantidades reducidas de iones de cianato y de carbonato tras cierto tiempo de funcionamiento de las masas fundidas, debido a los procesos de oxidación.

Un control analítico de las sales fundidas acordes a la invención puede ser realizado de la siguiente manera: La modificación de la concentración de los componentes activos (cianuro complejo o cianuro libre) puede ser controlada a través de titración potenciométrica. En el caso de $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, se puede efectuar la titración con cerio IV sulfato en solución. El cianuro libre puede ser determinado correctamente con níquel (II) sulfato. El cianuro consumido o cianuro complejo es complementado correspondientemente.

Para expulsar el aire y prevenir la oxidación del cianuro libre y/o complejo se puede incorporar a las sales fundidas acorde a la invención un gas inerte, por ejemplo, argón, nitrógeno o dióxido de carbono. Es especialmente ventajoso para la expulsión de aire y para evitar la oxidación del cianuro libre y complejo, que las sales fundidas se utilicen en una retorta cerrada, utilizando nitrógeno, argón o dióxido de carbono como gas de protección.

A continuación se detalla la invención, a partir de los siguientes ejemplos y representaciones. Se muestran:

Figura 1: Representación de un corte transversal de una muestra de acero inoxidable 1 4571 endurecido con sales fundidas acorde a la invención.

Figura 2: Análisis del perfil de profundidad del elemento para un acero inoxidable 1 4541 endurecido con sales fundidas acorde a la invención.

Figura 3: Desarrollo del endurecimiento dependiendo de la profundidad de ingreso en el área de superficie de un acero inoxidable 1 4541 tratado con sales fundidas acorde a la invención.

Ejemplo 1

En un crisol se acero resistente al calor, por ejemplo, del material 1 4828, se pesan 42 kg de cloruro de potasio seco, 34 kg de cloruro lítico seco y 20 kg de cloruro de bario seco y se mezclan obteniendo una mezcla floja. Todas las sales deben presentar un resto de humedad inferior a 0,3% en peso. La mezcla es calentada a 400°C y se obtiene una masa fundida transparente. Se incorporan lentamente 4 kg de hexacianoferrato de potasio (II) secado anteriormente durante 12 h a 140°C en un horno de mufla. Al incorporar el hexacianoferrato de potasio (II) se deposita una cantidad muy reducida de carbono en la pared del crisol y en la superficie de la masa fundida. Este carbono es retirado con tamiz. Resta entonces una masa fundida transparente que es llevada a una temperatura de trabajo de 400°C. En esta masa fundida se sumergen 10 kg de piezas de acero inoxidable 1 4571 (material X6CrNiMoTi17-12,2), sujetos con cables de acero, y se exponen al efecto de la masa fundida durante un periodo de tiempo de 48 h.

El resultado de este tratamiento es una capa de difusión de un espesor de 20-22 μm sobre la superficie de las piezas y muestras tratadas, que puede hacerse visible a través de una muestra metalográfica transversal y aplicando el mordiente V2A. El mordiente V2A es una mezcla de 100 ml de agua y 100 ml de ácido clorhídrico. (HCl, 30%) y 0,3% del "reactivo Vogel". El reactivo Vogel es una mezcla de 60% de 2-metoxi-2-propanol ($\text{H}_3\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}_3$) 5% de tio urea ($\text{H}_2\text{N}-\text{CS}-\text{NH}_2$) 5% de etoxilato de nonil-fenol, radical etanol. El corte transversal está representado fotográficamente en la figura 1, aumentado 500 veces. La dureza superficial de esta capa se determina en 642-715 HV (0,5) o, 1100-1210 HV (0,025). La distribución de elementos dentro de la capa puede determinarse con la espectroscopia óptica por descarga luminiscente (GDOES) y está representada, a modo de ejemplo, en la figura 2. En la figura 2 está representada la profundidad de ingreso de los elementos N, C, Fe, Cr, Ni, Mo en la superficie de la pieza endurecida con las sales fundidas, es decir, están indicadas las concentraciones de masa de estos elementos en porcentajes, dependiendo de la profundidad en la pieza, en μP . Los desarrollos de las curvas representadas en la figura 2, de Fe, O, Cr y Ni se refieren, respectivamente, a las concentraciones de masas del 100%, mientras que los desarrollos de las curvas de C, Mo se refieren a las concentraciones de masa de 10% y el desarrollo de curva de N, a la concentración de masa de 25%. Como se desprende de la figura 2, la profundidad de difusión del carbono alcanza, aproximadamente, 25-27 μm , la profundidad de difusión de nitrógeno es algo menor. Las cantidades de nitrógeno y carbono determinadas en la

ES 2 331 383 T3

zona marginal de la pieza no se encuentran en forma de nitruros o carburos sino, en gran parte, en forma de nitrógeno y carbono en una solución sólida, sobresaturada.

La figura 3 muestra, para esta pieza, el desarrollo del endurecimiento, dependiendo de la profundidad (en μm). El desarrollo del endurecimiento se midió con el método Vickers, con una carga de prueba de 0,010 kp (10 gramos). Como se desprende de la comparación de las figuras 2 y 3, en la zona marginal de la pieza, en la cual se efectuó la difusión de nitrógeno y carbono mediante sales fundidas, se incrementa notablemente la dureza de la pieza.

Ejemplo 2

En un crisol de acero resistente al calor se pesan 43 kg de cloruro de potasio seco, 30 kg de cloruro lítico seco y 17 kg de cloruro de estroncio seco y 3 kg de cloruro de bario seco y se mezclan obteniendo una mezcla floja. Todas las sales deben presentar un resto de humedad inferior a 0,3% en peso. La mezcla es calentada a 400°C y se obtiene una masa fundida transparente. Se incorporan lentamente 7 kg de hexacianoferrato de potasio (II) secado anteriormente durante 12 h a 140°C en un horno de mufla. Resta entonces una masa fundida transparente que es llevada a una temperatura de trabajo de 370°C. En esta masa fundida se sumergen 10 kg de piezas de acero inoxidable 1 4301, sujetados con cables de acero, y se exponen al efecto de la masa fundida durante un periodo de tiempo de 24-48 h.

El resultado de este tratamiento es, dependiendo del tiempo de tratamiento, una capa de difusión de un espesor de 10 25 μm sobre la superficie de las piezas y muestras tratadas, que puede hacerse visible a través de una muestra metalográfica transversal y aplicando el mordiente V2A.

Ejemplo 3

En un crisol de acero resistente al calor se pesan 37 kg de cloruro de potasio seco, 26 kg de cloruro lítico seco y 17 kg de cloruro de estroncio seco y se mezclan obteniendo una mezcla floja. Todas las sales deben presentar un resto de humedad inferior a 0,3% en peso. La mezcla es calentada a 400°C y se obtiene una masa fundida transparente. Se incorporan lentamente 10 kg de KCN y 10 kg de NaCN. La masa fundida obtenida es llevada a una temperatura de trabajo de 400-410°C. En esta masa fundida se sumergen 10 kg de piezas de acero inoxidable 1 4301, sujetados con cables de acero, y se exponen al efecto de la masa fundida durante un periodo de tiempo de 24 h.

El resultado de este tratamiento es una capa de difusión de un espesor de, aproximadamente, 10 μm sobre la superficie de las piezas y muestras tratadas, que puede hacerse visible a través de una muestra metalográfica transversal y aplicando el mordiente V2A. La dureza de esta capa es determinada en 620 HV (0,5).

Ejemplo 4

En un crisol de acero resistente al calor se pesan 42 kg de cloruro de potasio seco, 34 kg de cloruro lítico seco y 10 kg de cloruro de estroncio seco y 10 kg de cloruro de bario seco y se mezclan obteniendo una mezcla floja. Todas las sales deben presentar un resto de humedad inferior a 0,3% en peso. La mezcla es calentada a 400°C y se obtiene una masa fundida transparente. Se incorporan lentamente 4 kg de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$. Se forma una masa fundida transparente que es llevada a una temperatura de trabajo de 410°C. En esta masa fundida se sumergen 10 kg de piezas de acero inoxidable 1 4301 y 1 4541, sujetados con cables de acero, y se exponen al efecto de la masa fundida durante un periodo de tiempo de 24 h.

Ejemplo 5

En un crisol de acero resistente al calor se pesan 42 kg de cloruro de potasio seco, 34 kg de cloruro lítico seco y 10 kg de cloruro de bario seco y 2 kg de cloruro de estroncio seco y se mezclan obteniendo una mezcla floja. Todas las sales deben presentar un resto de humedad inferior a 0,3% en peso. La mezcla es calentada a 400°C y se obtiene una masa fundida transparente. Se incorporan lentamente 4 kg de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, 4 kg de KCN y 4 kg de NaCN. Se forma una masa fundida transparente que es llevada a una temperatura de trabajo de 410°C. En esta masa fundida se sumergen 10 kg de piezas de acero inoxidable 1 4301 y 1 4541, sujetados con cables de acero, y se exponen al efecto de la masa fundida durante un periodo de tiempo de 24 h.

REIVINDICACIONES

1. Sales fundidas para endurecer superficies de acero inoxidable, que comprenden los siguientes componentes:

30-60% en peso de cloruro potásico (KCl)

20-40% en peso de cloruro lítico (LiCl)

15-30% en peso de una sustancia activadora que consiste en cloruro de bario (BaCl_2) y/o cloruro de estroncio (SrCl_2)

y/o cloruro de magnesio (MgCl_2) y/o cloruro de calcio (CaCl_2)

0,2-25% en peso de una sustancia donadora de carbono, que consiste en un cianuro libre y/o un cianuro complejo.

2. Sales fundidas acorde a la reivindicación 1, **caracterizadas** porque, como sustancia activadora, además del cloruro de bario y/o el cloruro de estroncio también contienen cloruro de magnesio y/o cloruro de calcio, en una cantidad de 0,1 a 10% en peso.

3. Sales fundidas, acorde a una de las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizadas** porque, como sustancia donadora de carbono, contienen hexacianoferrato de potasio (II) y/o hexacianoferrato de potasio (III).

4. Sales fundidas acorde a la reivindicación 3, **caracterizadas** porque contienen los siguientes componentes:

42% en peso de KCl

34% en peso de LiCl

20% en peso de BaCl_2 como sustancia activadora

4% en peso de hexacianoferrato de potasio (II) como sustancia donadora de carbono.

5. Sales fundidas acorde a la reivindicación 3, **caracterizadas** porque contienen los siguientes componentes:

40% en peso de KCl

33% en peso de LiCl

2% en peso de BaCl_2 y 20% en peso de SrCl_2 como sustancias activadoras

5% en peso de hexacianoferrato de potasio (II) como sustancia donadora de carbono.

6. Sales fundidas, acorde a una de las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizadas** porque, como sustancia donadora de carbono, contienen un compuesto de tetraciano-níquel o un compuesto de tetraciano-cinc.

7. Sales fundidas, acorde a la reivindicación 6, **caracterizadas** porque, como sustancia donadora de carbono, contienen $\text{Na}_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ oder $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$.

8. Sales fundidas acorde a una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizadas** porque, como sustancia donadora de carbono, contienen cianuro libre de los metales alcalinos Li, Na y/o K en una cantidad de 0,1 a 25% en peso.

9. Sales fundidas acorde a la reivindicación 8, **caracterizadas** porque contienen los siguientes componentes:

44% en peso de KCl

30% en peso de LiCl

5% en peso de BaCl_2 y 15% en peso de SrCl_2 como sustancias activadoras

3% en peso de hexacianoferrato de potasio (II), 2% en peso de NaCN y 1% en peso de KCN como sustancias donadoras de carbono.

ES 2 331 383 T3

10. Sales fundidas acorde a la reivindicación 8, **caracterizadas** porque contienen los siguientes componentes:

37% en peso de KCl

26% en peso de LiCl

17% en peso de SrCl_2 como sustancia activadora

10% en peso de NaCN y 10% en peso de KCN como sustancias donadoras de carbono.

11. Sales fundidas acorde a una de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizadas** porque contienen, como componentes adicionales, iones cianato (NCO^-) en una cantidad de 0,1% en peso hasta 10% en peso e iones carbonato (CO_3)₂- en una concentración de 0,1 a 10% en peso.

12. Procedimiento para endurecer piezas de acero inoxidable, a través de la incorporación de la difusión de los elementos carbono y/o nitrógeno en las superficies de las piezas, en el cual las piezas son sumergidas en sales fundidas acorde a una de las reivindicaciones 1 a 11 y son expuestas a ella a temperaturas por debajo de los 450°C durante un periodo de tiempo de 15 minutos, a 240 horas.

13. Procedimiento acorde a la reivindicación 12, **caracterizado** porque las piezas son expuestas a las sales fundidas a temperaturas en el rango de 350° C a 410°C.

14. Procedimiento acorde a una de las reivindicaciones 12 o 13, **caracterizado** porque las piezas son sumergidas durante un periodo de 48 horas en unas sales fundidas con la siguiente composición:

42% en peso de KCl

34% en peso de LiCl

20% en peso de BaCl_2

4% en peso de hexacianoferrato de potasio (II).

15. Procedimiento acorde a una de las reivindicaciones 12 a 14, **caracterizado** porque para la expulsión de aire y para evitar la oxidación del cianuro libre y complejo, se conduce un gas inerte a través de las sales fundidas.

16. Procedimiento acorde a la reivindicación 15, **caracterizado** porque como gas inerte se utiliza argón, nitrógeno o dióxido de carbono.

17. Procedimiento acorde a una de las reivindicaciones 12 a 16, **caracterizado** porque para la expulsión de aire y para evitar la oxidación del cianuro libre y complejo, la sal fundida se utiliza en una retorta cerrada, utilizando nitrógeno, argón o dióxido de carbono como gas de protección.

Fig. 1

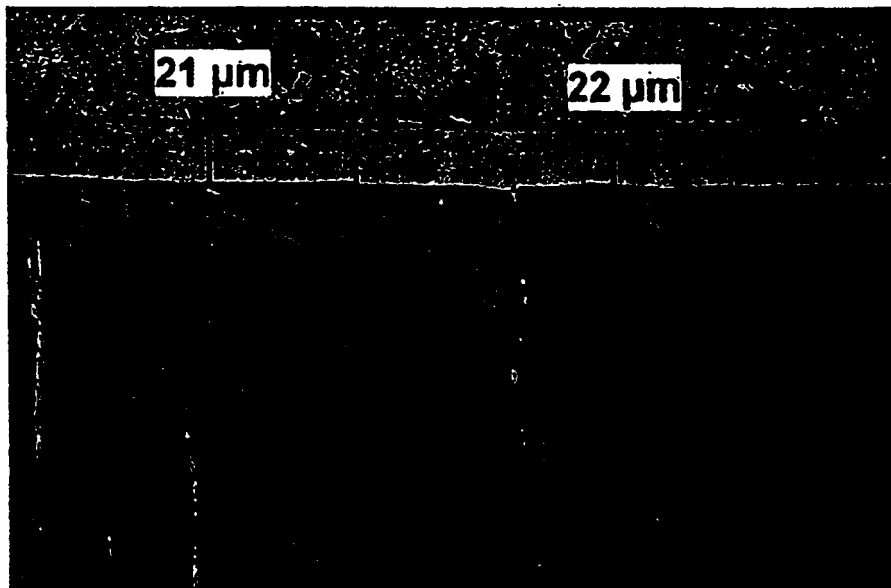
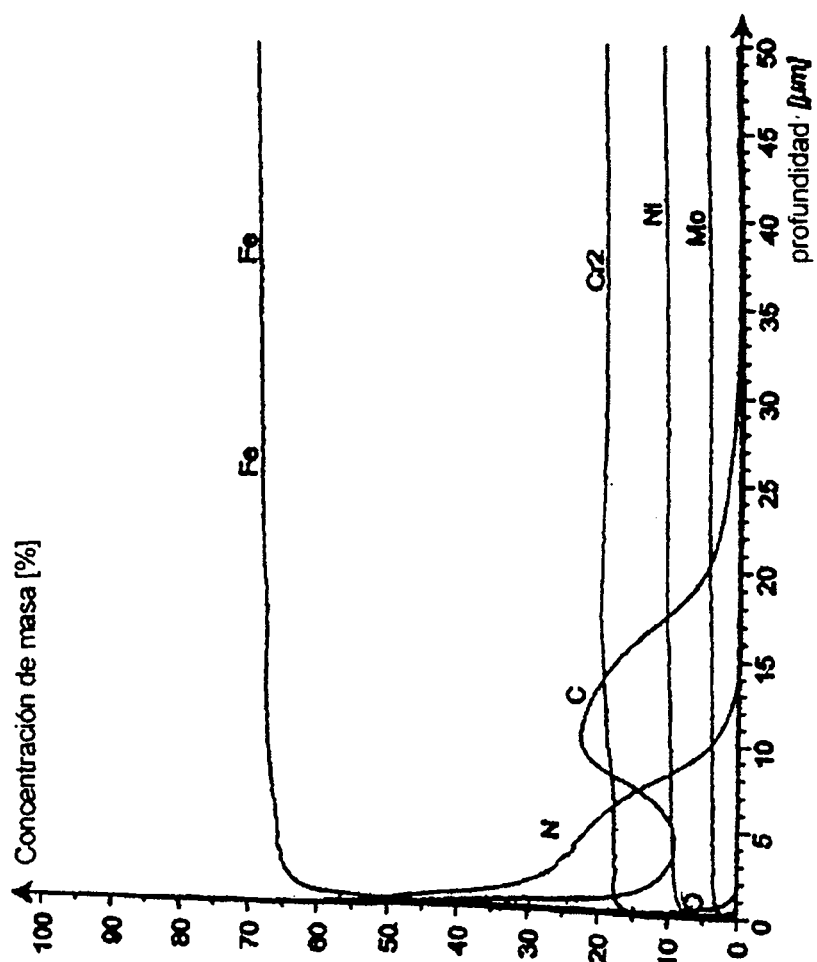


Fig. 2



N: 100 $\Rightarrow$ 25 % en peso

C: 100 $\Rightarrow$ 10 % en peso

Mo: 100 $\Rightarrow$ 10 % en peso

Fig. 3

