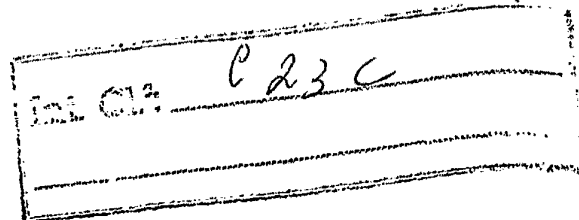


437450

26 MAYO 1975

P.- 60.423

MEMORIA DESCRIPTIVA



para solicitar PATENTE DE INVENCION

a nombre de CENTRE STÉPHANOIS DE RECHERCHES MÉCANIQUES  
HYDROMÉCANIQUE ET FROTTEMENT

entidad francesa

con domicilio en rue Benoît Fourneyron, 42160 ANDREZIEUX-BOUTHEON,  
Francia

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA MANTENER EN VALORES MUY BAJOS LA  
PROPORCION DE CIANURO3 EN LOS BAÑOS DE SALES FUNDIDAS"

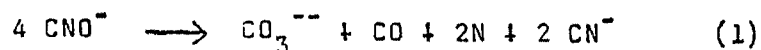
(Clase Internacional C23f)

10.5.75

- 1 -

Se conocen tratamientos en baños de sales fundidas, cuyo principio activo es principalmente el anión cianato  $CNO^-$ , que introducen principalmente nitrógeno en las capas superficiales de piezas mecánicas, en particular de metales férreos. Estos tratamientos están orientados principalmente a mejorar la resistencia al agarrotamiento, al desgaste, a la corrosión y a la fatiga de las piezas. Los baños correspondientes pueden realizarse a partir de productos exentos de cianuro; en este caso aquéllos son, al menos inicialmente, no contaminantes.

Estos tratamientos tienen, sin embargo, un inconveniente, que es la formación espontánea de cianuro a consecuencia de una dismutación de los cianatos, según una reacción del tipo:

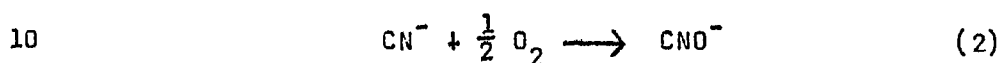


El problema principal que presentan estos baños consiste, por tanto, en evitar que aparezca cianuro en los mismos, con el fin de que aquéllos sigan siendo no contaminantes.

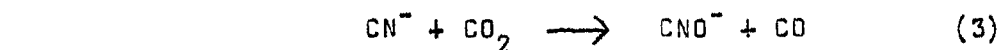
Es sabido que baños que contienen por una parte aniones  $CO_3^{--}$  y  $CNO^-$ , y por otra parte cationes alca-

linos tales como el litio y/o alcalinotérreos, retardan la aparición de los cianuros moderando la reacción (1) anterior.

5 Es sabido también que, gracias a un soplado con aire en el baño, se pueden oxidar parcialmente los cianuros que aparecen en el mismo, a medida que se van formando, por una reacción del tipo:



15 Es sabido, por último, que los cianuros pueden oxidarse a cianatos por la acción del anhídrido carbónico, según una reacción del tipo:



y que, por soplado de  $\text{CO}_2$  en el baño se pueden oxidar parcialmente los cianuros.

25 No obstante, estos procedimientos tienen inconvenientes, el principal de los cuales es que no se llega, gracias a ellos, a eliminar totalmente los cianuros.

La presente invención propone un procedimiento exento de estos inconvenientes que permite disponer, en el dominio de temperaturas comprendido entre 480 y 650°C, de baños de sales fundidas cuyo principio activo es el anión cianato  $CNO^-$  y cuyo contenido en cianuro es nulo o al menos alcanza valores extremadamente pequeños, no igualados hasta ahora, y que en todos los casos son inferiores a 0,5 - 1 %.

Esta invención está basada en las observaciones y los descubrimientos que se indican aquí, que han sido hechos por la Sociedad Solicitante:

- las reacciones tales como las del tipo (2) ó (3) son tanto más completas y su velocidad es tanto mayor cuando, respectivamente, el oxígeno que interviene en la reacción (2) y el  $CO_2$  que interviene en la reacción (3) no son aportados desde el exterior sino que nacen directamente en el seno del baño;
- la oxidación de los cianuros es tanto mayor cuando las dos reacciones (2) y (3) tienen lugar simultáneamente;
- la presencia en el baño de cantidades pequeñas de una especie química que contenga azufre favorece, por acción catalítica, la oxidación de los cianuros a cianatos; más exactamente, este efecto es notable cuando el contenido en peso del elemento azufre en el baño está comprendido entre 0,001 y 0,1% referido al peso de dicho baño; la o las especies químicas que contienen azufre y que conducen a este efec-

to pertenecen al grupo formado por azufre y sulfuros, sulfitos, hiposulfitos, sulfatos y tiosulfatos alcalinos y alcalinotérreos;

5 - por último, es posible lograr el desprendimiento de oxígeno y de  $\text{CO}_2$  nacientes in situ en el baño introduciendo en el seno de éste último una sustancia en cuya fórmula química intervenga el oxígeno y, más precisamente al menos un grupo carbonilo, es decir un grupo de la forma  $\text{>C=O}$ , o bien de la forma  $\text{=C=O}$ ;

10 este efecto es particularmente notable cuando se introduce en el baño una cantidad de dicha sustancia tal que, por kilogramo de baño y por cada 24 horas de mantenimiento a temperatura, aquélla corresponda a un peso de CO, en la forma de carbonilo, comprendido entre 1 y 25 gramos por kilogramo de baño.

15 Bien entendido, los efectos anteriormente indicados son tanto más importantes cuando el baño tiene una composición homogénea, pudiendo obtenerse esta homogeneidad por no importa qué medio, siendo el medio más sencillo el que consiste en agitar el baño por un soplado con

20 aire, técnica que favorece, además, la acción catalítica del azufre sobre la transformación de los cianuros en cianatos.

En definitiva, el procedimiento de acuerdo con la invención consiste simultáneamente:

25 - por una parte, en introducir azufre en el baño y mantener

su contenido comprendido entre 0,001 y 0,1% del peso del baño;

5 - por otra parte, en inyectar periódicamente o de modo continuo en el baño cuyo dominio de utilización en temperatura está comprendido entre 480° y 650°C, una sustancia en cuya fórmula química intervenga al menos un grupo carbonilo en cantidad tal que, por cada kilogramo de baño y por cada 24 horas de mantenimiento a dicha temperatura, aquélla corresponda a un peso de CO comprendido entre 1 y 25 gramos.

10 De este modo se obtienen baños cuyo principio activo es principalmente el anión cianato  $CNO^-$ , cuyo contenido en cianuro alcanza y conserva en el tiempo valores extremadamente pequeños, no conseguidos hasta ahora.

15 Ventajosamente, la sustancia que contiene en su fórmula un grupo carbonilo se añade al mismo tiempo que un conocido agente regenerador del anión cianato. Esto permite reducir las operaciones de recarga del baño.

20 Es particularmente ventajoso que la sustancia que contiene en su fórmula un grupo carbonilo constituya igualmente un agente regenerador del anión cianato, con uno o varios grupos amina o amida, por ejemplo.

25 A título de ejemplo no limitante, es particularmente ventajoso utilizar una mezcla de sustancias obtenida por coacción de la carbamida, denominada también

urea, a una temperatura de 150 a 450°C y durante un tiempo de 3 a 10 horas.

5 Con preferencia, la o las especies químicas que contienen azufre presentes en el baño que se seleccionan del grupo formado por azufre y sulfuros, sulfitos, hiposulfitos, sulfatos y tiosulfatos alcalinos y alcalinotérreos, están definidas para aumentar la eficacia de la función del azufre en el baño.

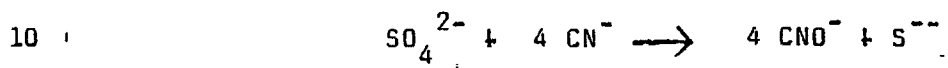
10 La función del azufre o de las especies químicas que contienen azufre en los baños a base de cianatos y carbonatos alcalinos es triple:

- por una parte, el azufre crea en la superficie de las piezas de aleación férrea sulfuro de hierro, el cual desempeña ulteriormente en el transcurso del frotamiento, la función de inhibidor de la soldadura, es decir evita el agarrotamiento;
- 15 - por otra parte, aumenta la cinética de formación de la micro-capa de combinación nitrurada;
- por último, oxida las trazas de cianuros o cianatos.

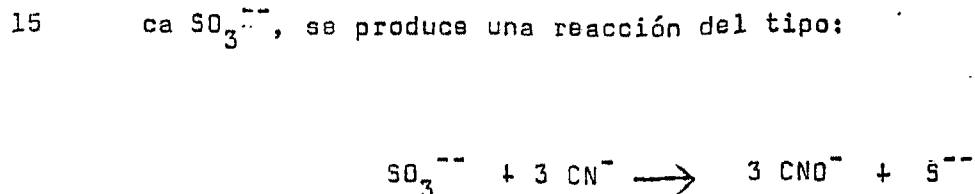
20 Ahora bien, la Sociedad Solicitante ha descubierto:

- por una parte, que las dos primeras de las tres funciones del azufre citadas arriba eran aún más acusadas cuando el azufre está presente en el baño en forma de sulfuro  $S^{2-}$ , es decir, en el grado de oxidación más bajo;
- 25

- por otra parte, que la tercera de las tres funciones del azufre es aún más acusada cuando el azufre está presente en el baño en una forma oxidada del tipo sulfito, tiosulfato, sulfato o hiposulfito, es decir, en grados de oxidación superiores a 0. Por ejemplo, la especie química sulfato,  $SO_4^{2-}$ , se comporta como un oxidante frente a los cianuros según una reacción del tipo:



Sucede lo mismo con las otras especies químicas oxidadas del azufre; por ejemplo con la especie química  $SO_3^{2-}$ , se produce una reacción del tipo:



20

En consecuencia, el azufre está presente a la vez en el grado de oxidación menos dos y en un grado de oxidación superior a cero.

25

Esto puede realizarse de maneras diferentes. Por ejemplo, se puede introducir en el baño una mezcla

de productos, unos de los cuales aportan el azufre en la forma  $S^{--}$ , en tanto que los otros lo aportan en una forma oxidada, por ejemplo una mezcla de sulfuro y sulfito, o bien una mezcla sulfuro-sulfato, etc, ... Pero es posible también, más sencillamente, realizar in situ en el baño la oxidación de la forma  $S^{--}$  del azufre, por ejemplo por acción directa del oxígeno, siendo el modo más cómodo insuflar aire en el seno del baño.

Los ejemplos que siguen se dan a título no limitante:

Ejemplo 1:

Se parte de un baño que tiene la composición ponderal inicial siguiente:

	$CO_3^{2-}$	25 %
	$CNO^-$	35 %
	$Na^+$	20 %
20	$K^+$	20 %

Al cabo de 24 horas de calentamiento a  $565 \pm 5^\circ C$ , se comprueba que la composición del baño se ha convertido en:

25

	$\text{CO}_3^{2-}$	29 %
	$\text{CNO}^-$	25 %
	$\text{CN}^-$	6 %
5	$\text{Na}^+$	20 %
	$\text{K}^+$	20 %

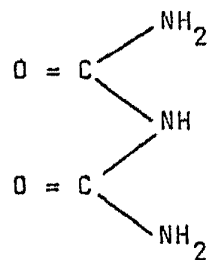
Dicho de otro modo, ha habido aparición de cianuro en el baño; si se deja evolucionar el baño, los cianuros continúan aumentando en él.

10 Si, por el contrario y conforme a la invención, se añade al baño, en peso:

0,03 % de  $\text{K}_2\text{S}$ , y

15

0,5 % de biuret, de fórmula



20

se comprueba que la composición del baño se ha convertido en la siguiente al cabo de 24 horas de calentamiento a  $565 \pm 5^\circ\text{C}$ :

25

	$\text{CO}_3^{2-}$	25,2 %
	$\text{CNO}^-$	34,8 %
	$\text{CN}^-$	0,08 %
5	$\text{Na}^+$	20 %
	$\text{K}^+$	20 %

La composición del baño se ha mantenido prácticamente constante. El contenido de cianuros en el baño es casi nulo. Dicho contenido conserva, por otra parte, este valor extremadamente pequeño después de un mantenimiento a temperatura prolongado, con la condición, bien entendido y conforme a la invención, de mantener por una parte en el baño dicho contenido en  $\text{K}_2\text{S}$ , y de añadir por otra parte al baño, por ejemplo de forma continua, una cantidad de biuret igual por ejemplo al 0,5% en peso del baño por cada 24 horas de mantenimiento a temperatura.

En este ejemplo, el contenido en elemento azufre del baño es igual al 0,01 % del peso del baño, es decir que está perfectamente comprendido entre 0,001 y 0,1 % del peso de dicho baño; se añade al baño, por cada 24 horas de mantenimiento a temperatura, una cantidad de biuret igual al 0,5 % del peso del baño, lo que corresponde a 2,6 gramos de  $\text{CO}$  por kilogramo de baño, cantidad que está perfectamente comprendida entre 1 y 25 gramos con-

forme a la invención.

Ejemplo 2:

5 Se utiliza el mismo baño que se ha descrito anteriormente.

De acuerdo con la invención, se añade al baño, en peso:

0,01  $\downarrow$  de  $K_2S$   
10 0,3 % de sal obtenida por cocción de la carbamida durante 10 horas a 240°C.

Se comprueba que la composición del baño se ha convertido en la siguiente al cabo de 24 horas de calentamiento a 565°C  $\pm$  5°C.

15

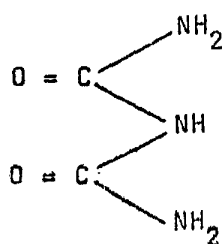
$CO_3^{2-}$	25,1 %
$CNO^-$	34,85 %
$CN^-$	0,05 g
$Na^+$	20 %
20 $K^+$	20 %

La composición del baño se ha mantenido prácticamente constante. En particular, los cianuros se estabilizan en un valor extremadamente pequeño, con la condición, bien entendido y conforme a la invención, de añadir  
25

por cada período de 24 horas, bien sea de modo continuo o de modo discontinuo, las cantidades de sales necesarias para la regeneración, es decir que aseguren la transformación de la especie química inactiva carbonato en la especie química activa cianato, y de mantener constante en el baño el contenido en la especie química que contiene azufre.

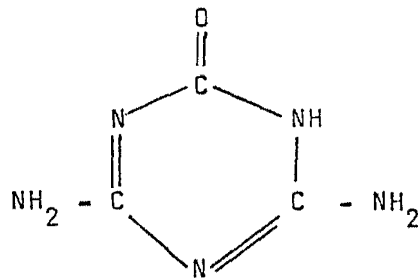
En este ejemplo de acuerdo con la invención, la cantidad de azufre está perfectamente comprendida entre 0,001 y 0,1 % del peso del baño.

Se añade al baño, por cada 24 horas de mantenimiento a temperatura, una cantidad de sal igual al 0,3% del peso del baño. Esta sal constituye el agente regenerador de la especie química carbonato inactiva en especie química activa cianato. Dicha sal está constituida principalmente a base de biuret, de fórmula



y de ammelina, de fórmula

5



10

Vuelve a encontrarse claramente el grupo carbonilo  $O = C <$  conforme a la invención.

15

Las cantidades correspondientes de  $O = C <$  añadidas por kg de baño por cada 24 horas de mantenimiento a temperatura a  $565^{\circ}C \pm 5^{\circ}C$  son sensiblemente iguales a 1,5 g, lo cual está perfectamente comprendido entre 1 y 25 g de acuerdo con la invención.

### Ejemplo 3

20

Se prepara un baño de carbonatos y cianatos alcalinos de acuerdo con la composición ponderal siguiente:

25

	CNO <sup>-</sup>	35 %
	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	20 %
	Li <sup>+</sup>	1,2 %
	Na <sup>+</sup>	18,3 %
5	K <sup>+</sup>	24 %
	S <sup>2-</sup>	0,02 %
	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,05 %

Al cabo de 24 horas de calentamiento a 570°C, la composición se ha convertido en la siguiente:

	CNO <sup>-</sup>	34,8 %
	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	20,2 %
15	Li <sup>+</sup>	1,2 %
	Na <sup>+</sup>	18,3 %
	K <sup>+</sup>	24 %
	S <sup>2-</sup>	0,01 %
	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,04 %
20	CN <sup>-</sup>	0,04 %

Un tal baño es notablemente estable. Ello se debe a la presencia de una forma oxidada del azufre (en este caso, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) que ha evitado la formación de los cianuros.

Por el contrario, si no se hubiese introducido en el baño la forma oxidada del azufre  $SO_4^{--}$ , permaneciendo iguales todos los restantes componentes, el contenido de cianuros en el baño habría pasado al cabo de 24 horas de calentamiento a cerca del 1%.

Ejemplo 4:

Se utiliza de nuevo el baño descrito anteriormente, pero sin especie química oxidada de azufre. En este baño se insufla aire a razón de 0,5 litros/hora por cada kg de baño. Al cabo de 24 horas de calentamiento a 570°C, la composición es la siguiente:

15	$CNO^-$	34,85 %
	$CO_3^{2-}$	20,14 %
	$Li^+$	1,2 %
	$Na^+$	18,3 %
	$K^+$	24 %
20	$S^{2-}$	0,01 %
	$SO_4^{2-}$	0,05 %
	$CN^-$	0,05 %

Se juzgará en este ejemplo el valor extremadamente pequeño del contenido de cianuro debido al hecho

de que el azufre en forma de sulfuro se ha oxidado a sulfato  $SO_4^{2-}$  por el efecto del oxígeno contenido en el aire insuflado.

5 La presente solicitud, que corresponde a las presentadas en Francia, el 17 de Mayo de 1974, bajo el Nº 74 17 195 y el 10 de Abril de 1975, bajo el Nº 75 11 166, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

10

15 - REIVINDICACIONES -

15

20 Los puntos de invención propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud, de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

25 1ª.- Un procedimiento para mantener en valores muy bajos la proporción de cianuros en los baños de sales fundidas cuyo principio activo es principalmente

10.5.75

el anión cianato  $\text{CNO}^-$ , procedimiento que se caracteriza por el hecho de que, juntamente, el baño de sales comprende al menos una especie química que contiene azufre en cantidad tal que el contenido en elemento azufre en el baño está comprendido entre 0,001 y 0,1 % del peso del baño, y por el hecho de que al menos una sustancia que contiene en su fórmula química al menos un grupo carbonilo se introduce periódicamente o de manera continua en el baño.

2ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, caracterizado por el hecho de que la sustancia que contiene en su fórmula química al menos un grupo carbonilo se introduce en cantidad tal que, por kilogramo de baño y por cada 24 horas de mantenimiento a temperatura, aquélla corresponde a un peso de CO comprendido entre 1 y 25 gramos.

3ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, caracterizado por el hecho de que la temperatura del baño está comprendida entre 480 y 650°C.

4ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, caracterizado por el hecho de que la o las especies químicas que contienen azufre presentes en el baño se seleccionan de entre el grupo formado por azufre y sulfuros, sulfitos, hiposulfitos, sulfatos y tiosulfatos alcalinos y alcalinotérreos.

5ª.- Un procedimiento de acuerdo con la

reivindicación 1ª, caracterizado por el hecho de que la o las sustancias cuya fórmula química contiene al menos un grupo carbonilo se introducen en el baño al mismo tiempo que un agente regenerador del anión cianato conocido.

5                   6ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, caracterizado por el hecho de que la o las sustancias cuya fórmula química contiene al menos un grupo carbonilo constituyen igualmente un agente regenerador.

10                   7ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6ª, caracterizado por el hecho de que la o las sustancias cuya fórmula química contiene al menos un grupo carbonilo y que constituyen igualmente un agente regenerador del anión cianato, se obtiene por mantenimiento de la carbamida, denominada también urea, a una temperatura comprendida entre 150 y 450°C y durante un tiempo de 3 a 10 horas.

15                   8ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, caracterizado por el hecho de que el baño se homogeniza por un medio cualquiera.

20                   9ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8ª, caracterizado por el hecho de que el medio de homogenización del baño es una insuflación de aire.

25                   10ª.- Un procedimiento de acuerdo con la

reivindicación 1ª, caracterizado por el hecho de que el azufre está presente en el baño a la vez en el grado de oxidación menos dos, y en un grado de oxidación superior a cero.

5 11ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10ª, caracterizado por el hecho de que se introduce en el baño una mezcla de sulfuros y sulfitos alcalinos y/o alcalinotérreos.

10 12ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10ª, caracterizado por el hecho de que se introduce en el baño una mezcla de sulfuros e hiposulfitos alcalinos y/o alcalinotérreos.

15 13ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10ª, caracterizado por el hecho de que se introduce en el baño una mezcla de sulfuros y sulfatos alcalinos y/o alcalinotérreos.

14ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10ª, caracterizado por el hecho de que se introduce en el baño una mezcla de sulfuros y tiosulfatos alcalinos y/o alcalinotérreos.

20 15ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10ª, caracterizado por el hecho de que el azufre se introduce en el baño exclusivamente en el grado de oxidación menos dos y por el hecho de que se lleva a cabo su oxidación in situ en el propio baño por un medio cualquiera.

25

16ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 15ª, caracterizado por el hecho de que la oxidación de la forma S<sup>2-</sup> se hace por insuflación de aire.

5 17ª.- Un procedimiento para mantener en valores muy bajos la proporción de cianuros en los baños de sales fundidas.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

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

15 Madrid,  
P.A.

26 MAYO 1975

Alfonso de Alarcón  
For Forador

20

25

10.5.75

- 21 -

EAS.-