

440319

19 ABO 1978

P.- 60.865

PAT/El

4188 DF

MEMORIA DESCRIPTIVA

Int. Cl.: C23C

para solicitar PATENTE DE INVENCION

a nombre de DEUTSCHE GOLD-UND SILBER-SCHEIDEANSTALT
VORMALS ROESSLER

entidad alemana

establecida en Weissfrauenstrasse 9, Frankfurt (Main),
República Federal Alemana.

por: "PROCEDIMIENTO QUE NO PROVOCA CONTAMINACION DEL AM-
BIENTE PARA LA NITRACION DE HIERRO Y ACERO EN BAÑOS
DE SALES".

El invento concierne a un procedimiento que no provoca contaminación del ambiente, para la nitración de hierro y acero en baños de sales, que son desde pobres en cianuro hasta libres de cianuro, y que en lo esencial contienen cianato de potasio, cianato de sodio, carbonato de potasio y carbonato de sodio.

Para la nitración de hierro y acero en baños de sales se utilizan hasta ahora, en calidad de baños en fusión, mezclas de cianuros de metales alcalinos, cianatos de metales alcalinos y carbonatos de metales alcalinos, que a una temperatura de trabajo de aproximadamente 570°C se presentan como masas fundidas poco viscosas. En general, se utilizan para ello masas fundidas de sales que contienen entre aproximadamente 20 y 40% de cianato, calculado como KCNO, y 30 a 60% de cianuro, calculado como NaCN, mientras que el resto consiste en carbonato de metal alcalino (memoria de patente alemana 1.149.035). Las piezas de trabajo son sometidas a la acción de la masa fundida durante algunas horas, conduciéndose ventajosamente a través de la masa fundida una corriente de aire. Mediante incorporación por difusión de nitrógeno en la superficie de la pieza de trabajo se forman de este modo capas que producen especialmente un aumento de la resistencia al desgaste y a las flexiones alternativas. En tal caso el baño se empobrece en cuanto a cianuro y en cianato y se enriquece en cuanto a

carbonato inactivo para la nitración. Con el fin de conservar su actividad, estos baños deben ser respuestos regularmente para la regeneración mediante cianuro de metal alcalino puro, debiéndose extraer cada vez, para la eliminación de carbonato y para la disminución del volumen, una parte no insignificante de la masa fundida de sales. Estas denominadas sales envejecidas contienen siempre cianuro y por lo tanto son altamente tóxicas.

Aparte del hecho de que el contacto con el cianuro, altamente tóxico, en la formulación y en el trabajo del baño exige medidas especiales de precaución, la descontaminación de las sales envejecidas o su transporte y evacuación con una deposición segura subsiguiente plantean gastos muy considerables. También las aguas residuales, que resultan al enfriar rápidamente y al lavar las piezas tratadas, son altamente tóxicas a causa de estas partes de restos de cianuros todavía adheridos, y por lo tanto deben ser descontaminadas antes de ser introducidas en la canalización de evacuación.

Por lo tanto ya se ha intentado, para la nitración de hierro y acero con contenidos de carbono medios y elevados utilizar masas fundidas de sales libres de cianuros (solicitud japonesa 47-27089), en que no obstante la masa fundida tiene que ser mantenida libre de oxígeno y debe ser barrida con nitrógeno, con el fin de reprimir una

excesiva formación de carbonato en el baño de sales, que
aumentaría demasiado la temperatura "liquidus" de las ma-
sas fundidas de sales y disminuiría el efecto de nitración.
Además de este costoso barrido con nitrógeno, este baño de
5 nitración conocido tiene la desventaja adicional de que só-
lo pueden ser nitradas piezas de trabajo con contenido de
carbono relativamente elevado y de que al regenerar resul-
tan además sales envejecidas, que ciertamente están en lo
esencial libres de cianuros, pero contienen grandes canti-
10 dades de cianatos, las cuales también tienen que ser eli-
minadas.

Fue por lo tanto misión del presente inven-
to encontrar un procedimiento que no provocase contamina-
ción del ambiente, para la nitración de hierro y acero in-
15 cluso con pequeños contenidos de carbono, en baños de sa-
les, que formen buenas capas de nitración, que sean rege-
nerables, sin que resulten sales envejecidas, que sean po-
co viscosos, con el fin de mantener pequeñas las pérdidas
por arrastre debido a la sal adherida a la superficie de
20 las piezas de trabajo, que estén en lo posible libres de
cianuro o por lo menos sean pobres en cianuro, con el fin
de evitar la formación de aguas residuales venenosas y tó-
xicas.

Esta misión se resolvió de acuerdo con el
25 invento utilizando para la nitración masas fundidas de sa-

les que en lo esencial contienen cianato de potasio, cianato de sodio, carbonato de potasio y carbonato de sodio. y son recorridas por aire, que están caracterizadas por un contenido de 25 a 57% en peso de cianato, calculado como ión cianato, 0 a 5% de cianuro, calculado como ión cianuro, el resto carbonato e ión de metal alcalino, y por una regeneración por adición de compuestos nitrogenados y carbonados polímeros, sin tener que desechar sales envejecidas.

Se han acreditado especialmente masas fundidas de sales que contienen 33 a 42% en peso de cianato, calculado como ión cianato.

Se ha puesto de manifiesto de modo sorprendente que se puede nitrar con buen éxito piezas de trabajo a base de hierro y acero, con todos los contenidos de carbono que se presentan en la práctica, en masas fundidas de sales desde pobres en cianuro hasta libres de cianuro, si éstas en lo esencial sólo consisten en cianato de potasio, cianato de sodio, carbonato de potasio y carbonato de sodio y contienen 25 a 57% de cianato, referido al ión cianato.

Para el procedimiento de nitración de acuerdo con el invento son muy apropiados baños de sales que contienen una elevada proporción de sales de potasio con relación a sales de sodio, extendiéndose el margen de tra-

bajo ventajoso para la proporción de sodio a potasio desde 0 a 1,5.

5 No obstante, se han acreditado de modo especial baños con una proporción de sodio a potasio de 0 a 0,5.

10 Mediante la utilización de masas fundidas de sales ricas en potasio se disminuye el punto de fusión de estos baños de sales, de manera que a la temperatura de trabajo de aproximadamente 570°C resultan masas fundidas poco viscosas y se mantienen de este modo pequeñas las pérdidas de sal por arrastre al retirar las piezas de trabajo que han sido tratadas. Además de ello dichos baños pueden vencer todavía elevados contenidos de carbonatos, que se forman durante el trabajo del baño a partir de los cianatos y usualmente disminuyen el punto de fusión.

15 La ventaja especial de estos baños consiste también en que mediante adición de compuestos nitrogenados y carbonados polímeros tales como por ejemplo melon (derivado de ácido tiociánico), cianuro de hidrógeno polímero o urea polímera, pueden ser regenerados sin que se formen sales envejecidas. Durante el trabajo de los baños de nitración de acuerdo con el invento se efectúa, debido al oxígeno del aire y mediante la cesión de nitrógeno a las piezas de trabajo, una reacción de CN^- y CNO^- para formar CO_3^{2-} inactivo para la nitración. Por adición de los agen-

tes de regeneración antes mencionados se puede transformar carbonato en exceso en cianato, sin aumento del volumen ni de la formación de sales envejecidas que está ligada con ello.

5 Para aumentar la resistencia mecánica permanente, las piezas deben ser enfriadas rápidamente después del tratamiento en el baño de sales de nitración. Un enfriamiento rápido de las piezas en baños de sales de nitrito/nitrato no era posible en el caso de los baños de sales de nitración conocidos hasta ahora, ya que los restos de sales que contenían cianuro adherido reaccionaban de un modo explosivo con la masa fundida de nitrito/nitrato.

10

 A partir de los baños desde pobres en cianuro hasta libres de cianuro de acuerdo con el invento se hace posible un enfriamiento rápido sin peligro en masas fundidas de nitrito y nitrato. El cianuro y el cianato son oxidados en una reacción tranquila para formar carbonato y nitrógeno, de manera que ni cianuro ni restos de cianato pasan a las aguas residuales.

15

20 También al enfriar rápidamente a partir del baño de sales de acuerdo con el invento en agua resultan aguas residuales de instalación de tratamiento térmico atóxicas y libres de cianuro. Eventuales cantidades pequeñas de cianuro en el baño de sales de nitración, que pasan al agua al enfriar rápidamente, pueden ser destruidas directamente.

25

19-7-75

mente por adición de hipoclorito de sodio a las aguas de enfriamiento rápido. Un tratamiento de descontaminación por separado de las aguas de instalación de tratamiento térmico puede ser suprimido, lo cual es una simplificación muy esencial para el tratamiento de las mismas.

El efecto de nitración de los baños de sales utilizados en el procedimiento de acuerdo con el invento aumenta al crecer el contenido de cianato. La proporción de carbonato a cianato deberá encontrarse por lo tanto ventajosamente entre 0 y 1. Baños de nitración totalmente libres de carbonato, no pueden ser hechos trabajar no obstante de un modo duradero, ya que por reacción entre cianato y oxígeno del aire se forma carbonato.

Se puede renunciar plenamente a una adición de cianuro, pero en el baño, durante el tratamiento de nitración, se forma siempre una pequeña cantidad de cianuro, permaneciendo el contenido de cianuro, no obstante, por debajo de 4% en peso.

En el procedimiento de acuerdo con el invento las masas fundidas de sales pueden contener también hasta 30% en peso de cloruro de metal alcalino.

Los siguientes ejemplos deben explicar con mayor detalle el procedimiento de acuerdo con el invento:

1.- En un crisol de titanio con forma cilíndrica de 35 cm de diámetro y 70cm de altura se funden

75 kg de KCNO, 22 kg de Na_2CO_3 y 3 kg de K_2CO_3 y se calientan a 570°C , obteniéndose una masa fundida poco viscosa, a través de la cual se hacen pasar 200 litros/hora de aire.

5 En este baño se trataron durante 2 horas probetas en forma de plaquitas a base de acero Ck 15; y después de ello se enfriaron rápidamente en agua salina. Estas aguas de enfriamiento rápido no contenían después de ello ninguna cantidad detectable de cianuro.

10 En la comprobación en cuanto a la resistencia mecánica a las flexiones alternativas permanentes resultó un aumento desde $\sigma_{\text{BW}} = 12 \text{ kp/mm}^2$ antes del tratamiento hasta $\sigma_{\text{BW}} = 42 \text{ kg/mm}^2$ después de la nitración. Por vía metalográfica y por análisis de rayos X se detectó en las probetas una capa de unión de nitruro de hierro

15 de 18 a 22 μm de espesor. Hacia el interior del núcleo seguía debajo de ella una zona de difusión de 0,55 mm.

En 24 horas el contenido de cianato disminuye desde alrededor de 39% en peso hasta alrededor de 37% en peso y el contenido de carbonato sube desde alrededor

20 de 14% en peso hasta alrededor de 16% en peso. Por adición de 1,2 kg de melon se puede ajustar nuevamente el valor de partida, sin que se hayan de desechar sales envejecidas.

25 2.- En el mismo baño se trataron y se investigaron plaquitas de probeta a base de diferentes materia-

les durante 90 minutos a 560°C. En tal caso resultaron los siguientes espesores de capa de nitruro de hierro.

5	20 Mn Cr 4	12 - 14 μm
	15 Cr Ni 6	10 - 12 μm
	14 Ni 6	11 - 14 μm
	Fundición esferoidal	8 - 14 μm
	Fundición gris	10 - 20 μm

10 Estos espesores de capa corresponden aproximadamente a los de una probeta Ck-15 tratada de igual modo.

15 3.- En los siguiente baños de sales hechos trabajar en cada caso durante 24 horas se ajustó nuevamente el contenido original de cianato y de carbonato por adición en cada caso de 1,2 kg de melon o 2 kg de urea polimera, sin que resultasen sales envejecidas.

20 a) 75 kg de KCNO, 20 kg de Na_2CO_3 , 3 kg de K_2CO_3 y 2 kg de NaCN. Contenido de cianato alrededor de 39% en peso como CNO^- .

b) 68 kg de KCNO, 10 kg de NaCNO, 8 kg de K_2CO_3 y 14 kg de Na_2CO_3 . Contenido de cianato aproximadamente 42% en peso como CNO^- .

25 c) 35 kg de KCNO, 35 kg de NaCNO, 10 kg de K_2CO_3 y 20 kg de Na_2CO_3 , Contenido de cianato aproximada-

mente 41% en peso como CNO^- .

4.- En un crisol de titanio según el ejemplo 1 se fundieron 100 kg de $KCNO$ y se calentaron a $570^{\circ}C$. A través de la masa fundida poco viscosa se condujeron 200
5 litros/hora de aire. En este baño se trataron durante 90 minutos varias probetas en forma de plaquitas a base de acero Ck 15 y después de ello se enfriaron rápidamente en agua salina, sin que se pudieran detectar cianuros. Las probetas poseían una capa de unión de nitruro de hierro de
10 8 a 10 μm de espesor. En 24 horas el contenido de cianato disminuyó desde alrededor de 52% en peso a 50% en peso y el contenido de carbonato subió de 0% en peso a aproximadamente 2% en peso. Por adición de 1,2 kg de melon se pudieron ajustar de nuevo los valores de partida.

5.- En un crisol de titanio según el ejemplo 1 se fundieron 58 kg de K_2CO_3 y 42 kg de $NaCNO$ y se calentaron a $570^{\circ}C$. Probetas de Ck 15 mostraron después de 90 minutos una capa de unión de nitruro de hierro de
15 6 - 10 μm . El contenido de cianato que había disminuido en 24 horas desde aproximadamente 27% en peso a 25% en peso
20 fue ajustado por adición de 1,2 kg de melon nuevamente al valor original, igual que el contenido de carbonato que había subido desde 25% en peso hasta 27% en peso.

6.- En un crisol de titanio según el ejemplo 1 se fundieron 35 kg de $NaCNO$, 35 kg de $KCNO$ y 30 kg
25

de Na_2CO_3 y se condujeron a 570°C 200 litros/hora de aire a través de la masa fundida de sales. Sobre una probeta de Ck 15 tratada durante 90 minutos se podían detectar 16-18 μm de una capa de unión de nitruro de hierro. Por adición de 2 kg de urea polímera se pudo llevar el contenido de cianato, que había disminuido después de 24 horas desde 41% en peso hasta 39% en peso, nuevamente al antiguo valor.

7.- En un crisol de titanio se fundieron 64 kg de KCNO , 16 kg de K_2CO_3 , 11 kg de NaCNO , 4 kg de NaCN y 5 kg de NaCl y se calentaron a 570°C . Sobre una plaquita de probeta Ck 15 tratada durante 90 minutos se podía detectar una capa de unión de nitruro de hierro de 10 a 14 μm de espesor. En 24 horas el contenido de cianato disminuyó desde aproximadamente 40% en peso de 38% en peso, y el contenido de carbonato subió de aproximadamente 7% en peso a 9% en peso. Por adición de 1,2 kg de melon se pudo ajustar de nuevo el valor original.

Además de los materiales de trabajo aquí mencionados se pueden someter a nitración también todos los otros aceros, aleados o no aleados.

La presente solicitud, que corresponde a la presentada en República Federal Alemana, el 29 de Agosto de 1.974, bajo el número P 24 41 310.3, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Pro

piedad Industrial.

5

- REIVINDICACIONES -

10

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:

15

1ª.- Procedimiento que no provoca contaminación del ambiente para la nitración de hierro y acero en baños de sales, que en lo esencial contienen cianato de potasio, cianato de sodio, carbonato de potasio y carbonato de sodio y que son atravesados por aire, caracterizado porque los baños de sales contienen 25 a 27% en peso de cianato, calculado como ión cianato, 0 a 5% en peso de cianuro, calculado como ión cianuro, el resto carbonato e iones de metales alcalinos, y son regenerados sin desecho de sales envejecidas mediante adición de compuestos nitrogenados y carbonados polímeros.

20

25

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque los baños de sales contienen 33

19-7-75

a 42% en peso de cianato.

3^a.- Procedimiento según las reivindicaciones 1^a y 2^a, caracterizado porque la proporción de sodio a potasio en el baño de sales se encuentra entre 0 y 1,5.

4^a.- Procedimiento según las reivindicaciones 1^a y 2^a, caracterizado porque la proporción de sodio a potasio en el baño de sales se encuentra entre 0 y 0,5.

5^a.- PROCEDIMIENTO QUE NO PROVOCA CONTAMINACION DEL AMBIENTE PARA LA NITRACION DE HIERRO Y ACERO EN BAÑOS DE SALES.

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

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

Madrid, 19 ABO. 1979

P.A.

Alfonso de...
Por Poder...

19-7-75

ECV.