



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 14.10.77 (P. 201514)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 14.08.78

Opis patentowy opublikowano: 15.08.1983

CZYTELNIA

Urząd Patentowy
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Int. Cl.⁸
C21D 1/60

Twórcy wynalazku: Kazimierz Derlacki, Jerzy Stachyra, Wacław Luty

Uprawniony z patentu: Instytut Mechaniki Precyzyjnej, Warszawa
(Polska)

Środek do sporządzania wodnych kąpeli hartowniczych

1

Przedmiotem wynalazku jest środek do sporządzania wodnych kąpeli hartowniczych, o pośrednich zdolnościach chłodzących między zdolnością chłodzącą wody i zdolnościami chłodzącymi olejów mineralnych zawierający tensydy, inhibitory korozji, który ponadto może zawierać zagęszczacz i środek antypieniowy.

Znane są środki do sporządzania kąpeli hartowniczych o pośrednich zdolnościach chłodzących, zawierające rozpuszczalne w wodzie wielocząsteczkowe związki organiczne o średnim ciężarze cząsteczkowym nie mniejszym od 300, otrzymane przez polimeryzację prostych związków organicznych — Traitment Thernique 1976 nr 104, s. 71—82. Według opisu patentowego St. Zjedn. Am. nr 3939016 środki takie zawierają bądź mieszaninę rozpuszczalnych w wodzie polimerów akrylowych lub metakrylowych lub ich soli z metalami alkalicznymi lub metalami ziem alkalicznych lub rozpuszczalne kopolimery akrylowo-metakrylowe lub ich sole z wyżej wymienionymi detalami. Polimetakrylany są zawarte także w środku według opisu patentowego CSRS nr 155098. Według opisu patentowego japońskiego nr 49-40324 środki takie zawierają alifatyczne alkohole wielowodorotlenkowe takie jak sorbit, manmit, pentaerytryt itp. lub ich mieszaniny. Środki opisane przez D. Jonescu M. Carpanu, C. Podenau — Metalurgia (Bukareszt) 1975, 27 nr 3, s. 120—123 a także w prospektach amerykańskiej firmy Dow Chemical Compa-

2

ny w opisie patentowym CSRS nr 154898 a także w polskim opisie patentowym nr 92610 zawierają tensyd niejonowy — glikol polietylenowy będący produktem polimeryzacji tlenu etylenu. Środek według polskiego opisu patentowego nr 92610 obok tensydu niejonowego zawiera tensyd jonowy anionowo-czynny — sól kwasu sulfonianowego.

Środek według polskiego opisu patentowego nr 92610 mimo dodatków konserwujących takich jak benzoesan sodu ulegał w czasie pracy atakowi mikroorganizmów. Powodowało to zmianę zdolności chłodzącej kąpeli w czasie pracy oraz powstawanie przykrego zapachu w niektórych przypadkach. Celem uniknięcia tych zjawisk do preparatu wprowadzono inne środki konserwujące: sterinol (bromek cetylopirydyniowy) lub laurosept (chlorek laurylopirydyniowy).

Stwierdzono, że preparat zawierający tensyd kationowy i niejonowy okazał się już w niskim stężeniu zaskakująco dobry. Dopiero zetknięcie się z zagadnieniami zjawisk dielektrycznych w warstwie podwójnej w polielektrolitach pozwoliło na określenie, że substancją czynną jest tensyd kationowy, który asocjując z tensydem niejonowym tworzy polielektrolit, tworzący wokół rozgrzanego metalu podwójną warstwę elektryczną, korzystnie wpływającą na własności cieplne kąpeli hartowniczej.

Hartowanie zanurzeniowe związane jest z tzw. kryzysem wrzenia i krytycznym strumieniem cie-

pla. Na przebieg tego kryzysu wpływają struktura i kształt powłoki parowej, rozmiary i ilość pęcherzyków, struktura i stabilność warstwy pęcherzykowej, stabilność przepływu konwekcyjnego i inne. Od własności powierzchniowych zależą niektóre z nich, głównie rozmiary i ilość pęcherzyków, ale nie wszystkie np. struktura i stabilność warstwy pęcherzykowej. Środek według wynalazku zawiera tensyd kationowo-czynny. W wyniku dysocjacji tensydu kationowo czynnego łańcuch hydrofobowy znajduje się w kationie. Jeżeli do roztworu zawierającego tensyd kationowoczynny zanurzy się metal, to warstwa Helmholtza złożona jest z kationów o dużych wymiarach (łańcuch hydrofobowy). Dzięki temu warstwa taka jest grubsza, aktywność kationów jest mniejsza a liniowy spadek potencjału jest łagodniejszy. W wyniku tego warstwa kąpiel przyległa do metalu jest stabilna hydrodynamicznie. Powoduje to, że zdolność chłodząca roztworów tego środka zależnie od stężenia obejmuje cały przedział szybkości chłodzenia, od szybkości chłodzenia wody do szybkości chłodzenia tak zwanych szybkoosprawnych olejów hartowniczych.

Istota wynalazku polega na tym, że środek do sporządzania wodnych kąpeli hartowniczych oprócz inhibitora korozji i ewentualnie zagęszczacza oraz środka antypiennego zawiera od 30 do 80 procent wagowych korzystnie od 45 do 55 procent wagowych kationowo-czynnego tensydu lub mieszaninę takich tensydów. Najkorzystniejszymi tensydami kationowoczynnymi są halogenki lub siarczany alkoksymetylopirydyniowe lub czwartorzędowe związki amoniowe lub pirydyniowe, na przykład chlorek dodekoksymetylopirydyniowy, chlorek tetradekoksymetylopirydyniowy, bromek laurylopirydyniowy, siarczan laurylopirydyniowy, produkty kwaternizacji alkilowanych amin alifatycznych lub produkty kwaternizacji estru aminy alifatycznej i nasyconego kwasu tłuszczowego. Środek według wynalazku zawiera od 1 do 30 procent wagowych inhibitora korozji. Inhibitorami korozji są korzystnie trójpolfosforany lub czteropolfosforany lub estry d-sorbitu lub pentaerytrytu i nasyconych lub nienasyconych kwasów tłuszczowych. Środek według wynalazku może zawierać zagęszczacz, którym jest rozpuszczalna w wodzie metyloceluloza w ilości od 1 do 30 procent wagowych. Środek według wynalazku może łącznie zawierać od 1 do 30 procent wagowych inhibitora korozji i ewentualnie od 1 do 30 procent wagowych zagęszczacza. Przedmiotem wynalazku jest również środek, który zawiera od 95 do 70 procent wagowych korzystnie od 85 do 75 procent wagowych zmieszanych ze sobą tensydów niejonowych i tensydów kationowoczynnych. Na jedną część wagową tensydu kationowoczynnego lub mieszaniny takich tensydów przypada od 7 do 9 części wagowych tensydu niejonowego lub mieszaniny takich tensydów korzystnie od 7,5 do 8 części takich tensydów lub ich mieszaniny. Tensydami niejonowymi są polioksyetylenowane alkilofenole, polioksyetylenowane oleje roślinne, polioksyetylenowane tłuszcze roślinne, polioksyetylenowane

aminy, polioksyetylenowane nasycone i nienasycone kwasy tłuszczowe, polioksyetylenowane amidy nasyconych i nienasyconych kwasów tłuszczowych. Łańcuch polioksyetylenowany 1 mola adduktu tlenku etylenu i wyżej wymienionych związków zawiera od 4 do 20 moli tlenku etylenu. Środek według wynalazku ma następujący skład ilościowy wyrażony w procentach wagowych:

- | | | |
|----|---|--------|
| 10 | — tensyd kationowoczynny lub ich mieszanina | 80 ÷ 5 |
| | — tensyd niejonowy lub mieszanina takich tensydów | 0 ÷ 85 |
| 15 | — organiczny lub nieorganiczny inhibitor korozji | 1 ÷ 30 |
| | — zagęszczacz | do 30 |

Środek według wynalazku zawiera przykładowo od 40 do 60 procent wagowych siarczanu laurylopirydyniowego lub chloru dodekoksymetylopirydyniowego lub tetradekoksymetylopirydyniowego od 20 do 40 procent wagowych inhibitora korozji i od 30 do 40 procent wagowych inhibitora korozji i od 30 do 40 procent wagowych rozpuszczalnej w wodzie metylocelulozy lub od 40 do 60 procent wagowych siarczanu laurylopirydyniowego lub chloru dodekoksymetylopirydyniowego lub tetradekoksymetylopirydyniowego, od 20 do 40 procent wagowych inhibitora korozji i od 10 do 30 procent wagowych rozpuszczalnej w wodzie metylocelulozy. Inna realizacja środka według wynalazku zawiera od 40 do 70 procent wagowych produktu kwaternizacji estru aminy alifatycznej i nasyconego kwasu tłuszczowego, od 20 do 30 procent wagowych estru d-sorbitu i nienasyconego kwasu tłuszczowego oraz od 5 do 30 procent wagowych rozpuszczalnej w wodzie metylocelulozy. Realizacja odmiany środka według wynalazku zawiera w procentach wagowych od 65 do 75 procent polioksyetylenowanych wyższych amin alifatycznych o nasyconym łańcuchu węglowodorowym, od 5 do 10 procent wagowych bromku laurylopirydyniowego, od 5 do 8 procent mieszaniny pojedynczych i podwójnych estrów pentaerytrytu z nasyconymi kwasami tłuszczowymi oraz od 10 do 25 procent rozpuszczalnej w wodzie metylocelulozy. Inna realizacja odmiany środka według wynalazku zawiera w procentach wagowych od 65 do 75 procent mieszaniny polioksyetylenowanych produktów alkilacji amin alifatycznych, od 5 do 40 procent bromku laurylopirydyniowego, od 5 do 8 procent pojedynczych i podwójnych estrów pentaerytrytu i nienasyconych kwasów tłuszczowych oraz od 10 do 25 procent rozpuszczalnej w wodzie metylocelulozy lub od 60 do 80 procent polioksyetylenowanego amidu kwasu tłuszczowego, od 10 do 30 procent produktu kwaternizacji amin alifatycznych i nasyconych kwasów tłuszczowych, od 10 do 30 procent estru d-sorbitu i nasyconych kwasów tłuszczowych oraz od 5 do 20 procent wagowych rozpuszczalnej w wodzie metylocelulozy lub od 60 do 80 procent polioksyetylenowanych amidów kwasów tłuszczowych, od 10 do 30 procent estru d-sorbitu i nienasyconych kwasów tłuszczowych

oraz od 5 do 20 procent rozpuszczalnej w wodzie metylocelulozy.

Środek według wynalazku nie zawiera składników grzybo- i bakterioobójczych, a wchodzące w jego skład kationowoczynne tensydy są efektywnymi środkami konserwującymi będąc jednocześnie nietoksycznymi dla ludzi. Wchodzące w skład środka pochodne pirydyny nie mają jej nieprzyjemnego zapachu. Jako kąpiele hartownicze stosuje się wodne roztwory tego środka o stężeniu od 1 do 25 procent wagowych. Środek według wynalazku i sporządzone z niego kąpiele hartownicze są całkowicie nietoksyczne, niekorozyjne oraz są odporne na działanie pleśni i bakterii. Wszystkie w dalszym ciągu opisu omówione przykłady środka według wynalazku podobnie jak i wodne kąpiele z nich otrzymane mogą być mieszane ze sobą w dowolnych stosunkach. Można z nich sporządzić mieszaniny dwu ośrodków lub kąpiele a także mieszaniny większej ich ilości. Stężenie kąpiele dobiera się w zależności od potrzeb techniki hartowania. Stwarza to możliwości doboru kąpiele hartowniczych w zależności od kształtu detalu i gatunku stali z której został wykonany.

Środek według wynalazku może być używany do sporządzania wodnych kąpiele hartowniczych stosowanych do hartowania detali ze stali, aluminium, mosiądzu lub innych detali nieżelaznych.

Przedmiot wynalazku jest przedstawiony w przykładach wykonania, z których dwa pierwsze odnoszą się do środków zawierających tylko tensyd kationowoczynny, a osiem pozostałych do środków zawierających mieszaninę tensydów kationowoczynnych i niejonowych.

We wszystkich przykładach składy środka podano w procentach wagowych.

Przykład I. Środek zawiera 50 procent siarczenu laurylopyrydyniowego, 25 procent estrów d-sorbitu i nasyconych oraz/lub nienasyconych kwasów tłuszczowych oraz 25 procent rozpuszczalnej w wodzie metylocelulozy.

Środek jest substancją stałą o konsystencji pasty, ma barwę ciemnożółtą i jest dobrze rozpuszczalny w wodzie. pH jednoprocetowego roztworu wynosi od 3,5 do 5. Kąpiele z niego sporządzone mają szybkość chłodzenia zbliżoną do szybkości chłodzenia szybkich olejów hartowniczych, takich jak olej hartowniczy OH-70 według normy branżowej HN-75/0535-40.

W 20-procentowym wodnym roztworze tej mieszaniny o temperaturze 30—35°C zahartowano przebijaki o średnicy 40 mm, wykonane ze stali NZ2 według polskiej normy PN-60/H-85023 o nominalnym składzie chemicznym wyrażonym w procentach wagowych: węgiel około 0,45, mangan około 0,3, krzem około 0,9, fosfor nie więcej niż 0,03, siarka nie więcej niż 0,03, chrom około 1,1, wolfram około 2,0. 80 sztuk przebijaków uformowano w partie po 8 sztuk i nagrzano w piecu węglowym do temperatury 880°C, po wygrzaniu ich w ciągu 20 minut zanurzono je do wyżej wymienionej kąpiele. Po zahartowaniu odpuszczono je przez 2 godziny w powietrzu o temperaturze 250°C. Twardość powierzchniowa zahartowanych

przebijaków wynosiła 58—60 HRC. Zaden z hartowanych przebijaków nie uległ pęknięciu. Różnice średnic przebijaków przed i po zahartowaniu nie przekroczyły 0,008 mm.

Przykład II. Środek zawiera 52 procent produktu kondensacji kwasu stearynowego, formaliny i pirydyny w środowisku kwasu solnego, 20% mieszaniny mono- i dwustrów pentaerytrytu z nasyconymi i nienasyconymi kwasami tłuszczowymi, 28% rozpuszczalnej w wodzie metylocelulozy.

Mieszanina jest substancją stałą o ciemnoszarej barwie, dobrze rozpuszczalna w wodzie o temperaturze wyższej niż 30°C. pH jednoprocetowego roztworu zawarte jest w przedziale 3—6. Kąpiele z niej sporządzone mają zdolność chłodzenia zbliżoną do zdolności chłodzenia wodnych olejów hartowniczych, na przykład taką jak zdolność chłodząca oleju hartowniczego według normy branżowej BN-64/0539-04. W 25-procentowym wodnym roztworze tej mieszaniny zahartowano z temperatury 980°C dławice pomp głębinowych wykonane ze stali 2H13 według normy polskiej PN-60/H-86020 o nominalnym składzie chemicznym wyrażonym w procentach wagowych: węgiel 0,16—0,24, mangan nie więcej niż 0,6, krzem nie więcej niż 0,6, fosfor nie więcej niż 0,035, siarka nie więcej niż 0,030, chrom 12—14, nikiel nie więcej niż 0,6. Twardość powierzchniowa zahartowanych i odpuszczonych, w tej samej kąpiele, z temperatury 650°C detali wynosi 56—58 HRC. Ani jedna z obrabianych w ten sposób dławic nie wykazała wad hartowniczych.

Przykład III. Środek zawiera 8 procent chlorku lub bromku cetylopyrydyniowego, 60 procent polimeru tlenku etyleny o ciężarze cząsteczkowym zawartym w granicach 1500—6000, 2% produktu estryfikacji d-sorbitu nienasyconym kwasem tłuszczowym i 30% rozpuszczalnej w wodzie metylocelulozy. Mieszanina jest substancją stałą o konsystencji wosku barwy od jasnożółtej do jasnobrązowej, rozpuszcza się dobrze w wodzie, szczególnie szybko w wodzie ogrzanej do temperatury 40—50°C.

Temperatura krzepnięcia środka wynosi 45—60°C. pH dziesięcioprocetowego wodnego roztworu środka wynosi 5—8. Sporządzono 2,5-procentowy roztwór wodny środka. W roztworze tym ogrzanym do temperatury 30—35°C hartowano pręty stalowe — tłoczyska pomp o długości 500 mm i średnicy zewnętrznej 25 mm wykonane ze stali C35 wg polskiej normy PN-61/H-84016 o nominalnym składzie chemicznym wyrażonym w procentach wagowych: węgiel 0,32—0,40, mangan 0,50—0,80, krzem 0,17—0,37, fosfor nie więcej niż 0,040, siarka nie więcej niż 0,040, chrom nie więcej niż 0,25, nikiel nie więcej niż 0,30, miedź nie więcej niż 0,30.

Temperatura austenitzacji wynosiła 850°C. Twardość powierzchniowa zahartowanych prętów wynosiła 55—58 HRC.

Przykład IV. Środek zawiera 5 procent produktu kwaternizacji estru aminy alifatycznej i nasyconego kwasu tłuszczowego, 80 procent adduktu

tlenku etylenu i wyższych amin alifatycznych o nasyconym łańcuchu węglowodorowym, 5 procent adduktu tlenku propylenu i estru d-sorbitu z nienasyconym kwasem tłuszczowym, 10 procent rozpuszczalnej w wodzie metylocelulozy.

Środek jest półpłynną substancją o mazistej konsystencji o barwie brązowej, dobrze rozpuszczalną w wodzie. pH jednoprocentowego roztworu wodnego wynosi 5–8. Roztwory wodne tej substancji nie wymagają dodatków antypieniących. 4-procentowy roztwór wodny tego środka o temperaturze 40–45°C został użyty jako kąpiel hartownicza, w której zahartowano stalowe wały korbowe pomp o średnicy 50 mm i długości 400 mm wykonane ze stali 45G według polskiej normy PN-61/H-84019 o nominalnym składzie chemicznym wyrażonym w procentach wagowych: węgiel 0,42–0,50, mangan 0,7–1,0, krzem 0,17–0,37; fosfor nie więcej od 0,040, siarka — 0,040, chrom nie więcej od 0,25, nikiel nie więcej od 0,25, miedź nie więcej od 0,30. Temperatura austenitizowania wynosiła 820°C. Różnica między średnicami wałków przed i po hartowaniu była nie większa od 0,045 mm.

Przykład V. Środek zawiera 10 procent bromku lub chlorku larylopirydyniowego, 80 procent adduktu, tlenku etylenu do nienasyconego kwasu tłuszczowego lub olejów roślinnych oraz 10 procent mieszaniny mono- i dwuustrów pentaerytrytu i nienasyconego kwasu tłuszczowego.

Mieszanina jest substancją ciekłą o konsystencji miodu lub syropu i ma barwę szarą. Rozpuszczona w wodzie daje mętne roztwory. Temperatura krzepnięcia zawarta jest w granicach 5–10°C. pH jednoprocentowego wodnego roztworu wynosi 5,9. W 6-procentowym wodnym roztworze tej mieszaniny o temperaturze 20–25°C hartowano tuleje silników spalinowych wykonanych ze stali 45H według polskiej normy PN-69/H-84030 o nominalnym składzie chemicznym wyrażonym w procentach wagowych: węgiel 0,42–0,50, mangan 0,50–0,80, krzem 0,17–0,37, fosfor nie więcej od 0,035, siarka nie więcej od 0,035, nikiel nie więcej od 0,30, chrom 0,80–1,10, miedź nie więcej od 0,20. Temperatura austenitizowania wynosiła 840°C. Twardość powierzchniowa zahartowanych detali wynosiła 55–57 HRC. Ze 150 sztuk zahartowanych tulei żadna nie wykazała pęknięć hartowniczych.

Przykład VI. Środek zawiera 6 procent bromku cetylotrójmetylaominiowego, 70 procent adduktu tlenku etylenu do wyższych amin alifatycznych o nasyconym łańcuchu węglowodorowym lub do mieszaniny produktów alkilacji estrów amin alifatycznych, 4 procent mieszaniny soli sodowych kwasu trójfosforowego oraz 2 procent rozpuszczalnej w wodzie metylocelulozy.

Mieszanina jest substancją półpłynną, podobną do miodu o barwie żółtobrązowej. W wodzie rozpuszcza się dobrze dając klarowne roztwory. Temperatura krzepnięcia około 10°C. pH jednoprocentowego roztworu wodnego wynosi 5–8,5. 8-procentowy wodny roztwór tej mieszaniny o temperaturze 20–30°C został użyty jako kąpiel hartownicza przy hartowaniu wałków rozrządu silników spalinowych o średnicy 30 mm wykonanych ze

stali 14HG według polskiej normy PN-58/H-84029 o nominalnym składzie chemicznym wyrażonym w procentach wagowych: węgiel 0,13–0,20, mangan 1–1,3, krzem 0,17–0,37, fosfor nie więcej od 0,035, siarka nie więcej od 0,035, nikiel 0,30, chrom 0,80–1,10, miedź nie więcej od 0,25.

Wałki nawęglono, podstudzono do temperatury 860°C i zahartowano w oleju hartowniczym OH-70 według normy branżowej BN-75/0535-40 ogrzanym do temperatury 60°C. Po umyciu wałki ponownie ogrzano do temperatury 820°C i zahartowano w wyżej wymienionej kąpieli. Wałki odpuszczono w temperaturze 200°C w ciągu 1,5 godziny.

Wałki miały twardość powierzchniową 58–64 HRC. Żaden z 200 sztuk hartowanych w tej kąpieli wałków nie wykazał wad hartowniczych.

Przykład VII. Środek zawiera 8 procent bromku lub nadchloranu N-laurylo N,N-dwumetyloaminy, 78 procent adduktów tlenku etylenu do alkilofenoli (8–16 grup oksyetylenowych w cząsteczce adduktu), 4 procent produktu ekstrakcji d-sorbitu kwasem tłuszczowym i 10 procent rozpuszczalnej w wodzie metylocelulozy. Mieszanina jest substancją ciekłą o oleistej konsystencji, ma barwę żółtą, dobrze rozpuszcza się w wodzie. Roztwory wodne mętnieją przy ogrzaniu do temperatury wyższej niż 50°C, ale w tej temperaturze znikają dobre zdolności chłodzące. Roztwory wodne silnie się pienią i dlatego dodatek środków antypieniowych jest niezbędny. pH jednoprocentowego roztworu wodnego zawarte jest w przedziale 5–7,5. 10-procentowy roztwór wodny tej mieszaniny o temperaturze 35–45°C użyto jako kąpiel hartownicza do zahartowania frezów do świrdrów wiertniczych o średnicy 100 mm wykonanych ze stali 18 HGM według polskiej normy PN-58/H-84029 w nominalnym składzie chemicznym wyrażonym w procentach wagowych: węgiel 0,16–0,24, mangan 0,90–1,20, krzem 0,17–0,37, fosfor nie więcej od 0,035, siarka nie więcej od 0,035, nikiel nie więcej od 0,30, chrom 0,90–1,20, molibden 0,20–0,30, miedź nie więcej od 0,25. Detale nawęglono i podstudzono z temperatury nawęglania do temperatury 860°C po czym zahartowano je w oleju OH-70 o temperaturze 70°C. Następnie detale nagrzano do temperatury 820°C i oziębiano w wyżej podanej wodnej kąpieli hartowniczej a następnie odpuszczono je w ciągu 2 godzin w temperaturze 180°C. Twardość powierzchniowa tak obrobionych frezów wynosiła 62–64 HRC.

Przykład VIII. Środek zawiera 8 procent mieszaniny 1:1 chlorków lub bromków N-etoksyloowanych chinoliny i γ -pikoliny, 68 procent adduktu tlenku etylenu do mieszaniny alkoholi tłuszczowych, 5 procent mieszaniny 1:1 mono- i dwuetyloaminy oraz 20% rozpuszczalnej w wodzie metylocelulozy.

Środek jest substancją stałą o konsystencji gęstej pasty lub wosku, dobrze rozpuszcza się w wodzie, roztwory wodne nie wymagają dodatków antypieniowych. pH roztworu jednoprocentowego wynosi 5–8.

W 15-procentowym roztworze wodnym tej mieszaniny o temperaturze 20–30°C hartowano sworznie i czopy traktorów wykonanych ze stali 18H2N2

według polskiej normy PN-58/H-84029 o nominalnym składzie chemicznym wyrażonym w procentach wagowych: węgiel 0,15—0,22, mangan 0,40—0,60, krzem 0,17—0,37, fosfor nie więcej od 0,035, siarka nie więcej od 0,035, nikiel 1,80—2,10, chrom 1,80—2,10, miedź nie więcej od 0,25. Detale nawęglano, podstudzono z temperatury nawęglania do temperatury 850°C a następnie zahartowano w oleju hartowniczym według BN-64/0539-04 o temperaturze 50°C. Następnie detale podgrzano do temperatury 820°C i zahartowano w wyżej wymienionej wodnej kąpieli hartowniczej, po czym odpuszczono je przez 2 godziny w temperaturze 190°C. Tak obrobione sworznie i czopy miały twardość powierzchniową 60—64 HRC. Na 500 tak obrobionych detali tylko trzy wykazały pęknięcia hartownicze.

Przykład IX. Środek zawiera 10 procent produktu kwaternizacji mieszaniny 1:19—1,9:1 amin alifatycznych i polioksyetylenowanych amin alifatycznych zawierających 4—20 grup oksyetylenowych, 85 procent mieszaniny produktów addycji tlenku etylenu lub propylenu do amidów kwasów tłuszczowych oraz 5 procent adduktu tlenku etylenu do estru d-sorbitu i nienasyconego kwasu tłuszczowego.

Środek jest substancją stałą o konsystencji pasty, dobrze rozpuszczalnej w wodzie o temperaturze 25—60°C. pH jednoprocetowego roztworu wodnego wynosi 4,5—6,5. W 18-procetowym wodnym roztworze tej substancji o temperaturze 20—25°C hartowano rozwiertaki o średnicy 35 mm ze stali NWV1 według polskiej normy PN-60/H-85023 o nominalnym składzie chemicznym wyrażonym w procentach wagowych: węgiel około 1,2, mangan około 0,3, krzem około 0,25, fosfor nie więcej od 0,03, siarka nie więcej od 0,03, chrom około 0,5, wolfram około 1,2, wanad około 0,5. Rozwiertaki hartowano z temperatury 820°C odpuszczając je w temperaturze 250°C przez 2,5 godziny. Twardość powierzchniowa rozwiertaków wynosiła 60—64 HRC.

Przykład X. Środek zawiera 15 procent siarczanu laurylopirydyniowego, 65 procent polimeru tlenku etylenu o średnim ciężarze cząsteczkowym 1000—2000 otrzymanego metodą opisaną w czasopiśmie Przemysł Chemiczny z 1975 r., nr 8, str. 458—461, 5 procent mieszaniny 2:1—1:2 mono- i dwuustrów pentaerytrytu i nienasyconego kwasu tłuszczowego oraz produktu estryfikacji d-sorbitu nienasyconym kwasem tłuszczowym oraz 15 procent rozpuszczalnej w wodzie metylocelulozy.

Środek jest substancją stałą o konsystencji wosku, ma barwę ciemnobrązową. Jest dobrze rozpuszczalny w wodzie o temperaturze 35—50°C i w tych granicach temperatur wykazuje dobre właściwości chłodzące. pH jednoprocetowego roztworu wodnego wynosi 4—6.

W laboratoryjnej wannie hartowniczej o pojemności 5 litrów wypełnionej 12,5-procetowym roztworem wodnym wyżej opisanego środka, przygotowanego z wody wodociągowej, zahartowano dwie partie detali ze stali 50S2 według polskiej normy PN-55/H-84032 o nominalnym składzie chemicznym wyrażonym w procentach wagowych: węgiel 0,47—

—0,55, mangan 0,60—0,80, krzem 1,50—1,80, fosfor nie więcej niż 0,04, siarka nie więcej niż 0,04, nikiel nie więcej niż 0,40, chrom nie więcej niż 0,30, miedź nie więcej niż 0,25. Detale miały wymiary gabarytowe $\varnothing$ 15—60 mm. Austenitizowano je w piecu z atmosferą ochronną, w temperaturze 900°C przez 12 minut. Detale miały twardość powierzchniową 60—63 HRC, żaden z nich nie wykazał pęknięć hartowniczych.

Hartowanie w olejach mineralnych nie umożliwiałoby uzyskania żądanej twardości. Hartowanie w wodzie pozwala uzyskać wymaganą twardość, powoduje jednak zbyt dużą liczbę pęknięć hartowniczych.

Zastrzeżenia patentowe

1. Środek do sporządzania wodnych kąpeli hartowniczych o pośrednich zdolnościach chłodzących między zdolnością chłodzącą wody i zdolnościami chłodzącymi olejów mineralnych, zawierający tensydy, inhibitory korozji, który ponadto może zawierać zagęszczacz i środek antypienny, **znamienny tym**, że zawiera od 30 do 80 procent wagowych korzystnie od 45 do 55 procent wagowych kationowoczynnego tensydu lub mieszaniny takich tensydów korzystnie halogenków alkoksymetylopirydyniowych lub czwartorzędowych związków amoniowych lub pirydyniowych.

2. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera od 1 do 30 procent wagowych inhibitora korozji oraz od 1 do 30 procent wagowych zagęszczacza.

3. Środek według zastrz. 2, **znamienny tym**, że jako inhibitor korozji zawiera trójpolfosforany lub czteropolfosforany.

4. Środek według zastrz. 2, **znamienny tym**, że jako inhibitor korozji zawiera estry d-sorbitu lub pentaerytrytu i nasyconych lub nienasyconych kwasów tłuszczowych.

5. Środek według zastrz. 2, **znamienny tym**, że jako zagęszczacz zawiera rozpuszczalną w wodzie metylocelulozę.

6. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera od 40 do 60 procent wagowych siarczanu laurylopirydyniowego lub chlorku dodeksoksymetylopirydyniowego lub tetradeksoksypirydyniowego, od 20 do 40 procent wagowych inhibitora korozji i od 10 do 30 procent wagowych rozpuszczalnej w wodzie metylocelulozy.

7. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera od 40 do 70 procent wagowych produktu kwaternizacji estru aminy alifatycznej i nasyconego kwasu tłuszczowego od 20 do 30 procent wagowych estru d-sorbitu i nienasyconego kwasu tłuszczowego oraz od 5 do 30 procent wagowych rozpuszczalnej w wodzie metylocelulozy.

8. Środek do sporządzania wodnych kąpeli hartowniczych o pośrednich zdolnościach chłodzących między zdolnością chłodzącą wody i zdolnościami chłodzącymi olejów mineralnych zawierający tensydy, inhibitory korozji, który ponadto może zawierać zagęszczacz i środek antypienny, **znamienny tym**, że zawiera od 95 do 70 procent wagowych korzystnie od 85 do 75 procent wagowych zmie-

11

szanych ze sobą tensydów niejonowych i tensydów kationowocząynnych.

9. Środek według zastrz. 8, **znamienny tym**, że na 1 część wagową tensydu kationowocząynnego lub mieszaniny takich tensydów przypada od 7 do 9 części wagowych tensydu niejonowego lub mieszaniny takich tensydów korzystnie od 7,5 do 8 części wagowych takich tensydów lub mieszaniny takich tensydów.

10. Środek według zastrz. 9, **znamienny tym**, że tensydami niejonowymi są polioksyetylenowane: alkilofenole, oleje roślinne, tłuszcze roślinne, aminy nasycone i nienasycone kwasy tłuszczowe, amidy nasyconych i nienasyconych kwasów tłuszczowych w których łańcuch polioksyetylenowany 1 mola adduktu tlenu etylenu i wyżej wymienionych związków zawiera od 4 do 20 moli tlenu etylenu.

11. Środek według zastrz. 8, **znamienny tym**, że zawiera od 65 do 75 procent wagowych polioksyetylenowanych wyższych amin alifatycznych o nasyconym łańcuchu węglowodorowym od 5 do 10 procent wagowych bromku laurylopirydyniowego od 5 do 8 procent mieszaniny pojedynczych i podwójnych estrów pentaerytrytu i nasyconych kwasów tłuszczowych oraz od 10 do 25 procent wagowych rozpuszczalnej w wodzie metylcelulozy.

12

12. Środek według zastrz. 8, **znamienny tym**, że zawiera od 65 do 75 procent wagowych mieszaniny polioksyetylenowanych produktów alkilacji amin alifatycznych od 5 do 10 procent wagowych bromku laurylopirydyniowego od 5 do 8 procent wagowych pojedynczych i podwójnych estrów pentaerytrytu i nienasyconych kwasów tłuszczowych oraz od 10 do 25 procent wagowych rozpuszczalnej w wodzie metylcelulozy.

13. Środek według zastrz. 8, **znamienny tym**, że zawiera od 60 do 80 procent wagowych polioksyetylenowanego amidu kwasu tłuszczowego od 10 do 30 procent wagowych produktu kwaternizacji amin alifatycznych i nasyconych kwasów tłuszczowych od 10 do 30 procent wagowych estru d-sorbitu i nasyconych kwasów tłuszczowych oraz od 5 do 20 procent wagowych rozpuszczalnej w wodzie metylcelulozy.

14. Środek według zastrz. 8, **znamienny tym**, że zawiera od 60 do 80 procent wagowych polioksyetylenowanych amidów kwasów tłuszczowych od 10 do 30 procent wagowych estru d-sorbitu i nienasyconych kwasów tłuszczowych oraz od 5 do 20 procent wagowych rozpuszczalnej w wodzie metylcelulozy.