



SUOMI—FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

**[B] (11) KUULUTUSJULKAISU
UTLÄGGNINGSSKRIFT 62144**

(45) Patentti myönnetty 10.11.1982
Patent meddelat

(51) Kv.kl.³/Int.Cl.³ C 23 C 17/00

(21) Patentihakemus — Patentansöknin	762978
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag	19.10.76
(23) Alkuperäisyys — Giltighetsdag	19.10.76
(41) Tullut julkiseksi — Blivit offentlig	25.02.78
(44) Nähtävääkseen ja kuul.julkaisuun pvm. — Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	30.07.82
(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet	24.08.76

USA(US) 717394

(71) Warner-London, Inc., 2627 Grimsley Street, Greensboro, North Carolina, USA(US)

(72) Joshua B. Warner, Spartanburg, S.C., James S. Wolf, Clemson, S.C., USA(US)

(74) Leitzinger Oy

(54) Artikkel, joka on suhteellisen vähän kulutusta kestävästä alustametallista ja päällystetty tulenkestävällä metallilla - Artikel av en basmetall med relativt liten slitstyrka och belagd med eldfast metall

Keksinnön kohteena on artikkeli, joka on suhteellisen vähän kulutusta kestävästä alustametallista ja päällystetty tulenkestävällä metallilla sekä menetelmä artikkelin valmistamiseksi.

US-patenttijulkaisusta 3 723 078 on tunnettu menetelmä valmistaa metallipinnoitettuja kappaleita, joissa metallihiukkasista kappaleen pinnalle muodostetaan jatkuva pinnan täysin peittävä kerros. Vastavastainen jatkuva pinnoite saadaan aikaan US-patentin 2 990 293 mukaisella menetelmällä, jossa alusmetalli, jolla on suhteellisen alhaiset korroosionkesto-ominaisuudet pinnoitetaan täydellisesti korroosiota kestäville hiukkasilla.

Tällaiset tunnetut jatkuvalla pinnoitteella varustettujen tuotteiden kovuus vastaa suurin piirtein pinta-aineiden kovuutta. Koska pinnoite täysin peittää alustan ja on siis täysin jatkuva pinnoite saattaa

ensinnäkin helposti rikkoutua ja halkeilla ja lisäksi se on suhteellisen joustamaton.

Keksinnön tarkoituksena on näin ollen aikaansaada tuote, jossa pinnoite ei helpostikaan pääse halkeilemaan ja jossa pinnoitehiukkaset kulutuksessa painautuvat itse alusmetalliin eivätkä näin ollen kulu kuten tunnetuissa tuotteissa.

Keksinnön tarkoitus saavutetaan siten, että se muodostuu alusmetallista, jonka kulutuksenkestävyys on suhteellisen alhainen, mainitun alusmetallin lähellä pintaa sijaitsevasta alueesta, tulenkestävästä metallista, jonka sulamispiste on vähintään 1490°C ja joka on kerrostettu mainittuun lähellä pintaa sijaitsevaan alueeseen ja liittyy alusmetalliin, jolloin tulenkestävä metalli on kerrostettu erillisinä hiukkasina, monet mainituista hiukkasista ovat vierekkäisiä muodostaen sikermiä ja tulekestävän metallin hiukkasten sikermät sijaitsevat toisistaan erillään muodostaen alusmetallin päälle siihen liittyvän, kulutusta-kestävän epäjatkuvan päällysteen.

Kuviossa on esitetty kaaviollisesti alustametallin lähellä pintaa sijaitsevan alueen erilaisia mahdollisia rakenneominaisuuksia.

Oheinen keksintö muodostuu siitä ainutlaatuisesta havainnosta, että minkä tahansa metallin, metallilejeeringin tai epäjaloa metallia sisältävän metallin päälle voidaan kerrostaa tulenkestävää tai suojaavaa metallia, jonka sulamispiste on vähintään 1490°C , kun se yhdistetään elektrolyytin kanssa, joka ainakin osaksi sijaitsee tultakestävän metallihiukkasen ja alusmateriaalin pinnan välissä.

Käyttökelpoisia tulenkestäviä tai suojaavia metalleja ovat mm. seuraavat metallit jauhemaisessa tai hiukkasmaisessa muodossa ja kaikki näitä sisältävät lejeeringit.

boori	rodium
kromi	rutenium
koboltti	tantaali
iridium	torium
molybdeeni	titaani
niobi	volframi
osmium	vanadiini
palladium	yttrium
platina	zirkonium
renium	

Näiden metallihiukkasten alkuperäinen muoto on mikä tahansa seuraavista: jodomorfinen tai lohkomainen tai sama-akselinen, tai pallomainen tai neulamainen tai puumainen, ja ne ovat parhaiten niin pienikokoisia kuin käytännössä mahdollista, tavallisesti välillä 0,01 mikronia - noin 1 mm. Alusmateriaalit, joiden päälle tulenkestävä materiaali voidaan kerrostaa, voivat olla mitä tahansa metalleja, kuten: alumiini, rauta, kromi, koboltti, kupari, nikkeli, magnesium, tina, titaani tai mikä tahansa näiden lejeerinki mukaanlukien: teräkset, valuraudat, messingit, pronssit, juotosmetallit jne., tai mikä tahansa muu sopiva alusmetalli.

Jotta tulenkestävä hiukkasmainen metalli voitaisiin kerrostaa alustan lähellä pintaa sijaitsevaan alueeseen, on myös välttämätöntä, että mukana on hyvin dispergoitua elektrolyyttiainesta, jonka tulisi sijaita ainakin osittain hiukkasmaisen tulenkestävän metallin ja alusmetallin välissä.

Sopiviksi havaittuja elektrolyyttejä ovat mm. seuraavat hapot: mineraalihapot, suolahappo, typpihappo, rikkihappo, fosforihappo, perkloorihappo, fluoripiihappo jne., ja happoanhydritit, kuten arsenikkitrioksidi ja kromitrioksidi jne., orgaaniset hapot, viinihappo, malonihappo ja vastaavat. Hyödyllisiä emäksisiä elektrolyyttejä ovat: alkali- ja maa-alkalihydroksidit, kuten natrium, kalium, litium, kalsium, magnesium jne. Hyödyllisiä elektrolyyttejä ovat myös: edellä esitettyjen happojen alkali- ja maa-alkalisuolat, kuten alkali-halogenidisuolat, erityisesti kloridit, kloraatit, fluoridit, nitraatit, sulfaatit, fosfaatit, karbonaatit jne. ja metallisuolat, joissa nyt elektrolyytin osana käytetty metalli voi olla mikä tahansa edellä tulenkestävänä metallina tai alusmetallina mainittu metalli muodostaen

minkä tahansa suolan, kuten sulfaatit, fosfaatit, nitraatit, karbonaatit, kromaatit, molybdenaatit, volframaatit jne.

Elektrolyyttinä hyödylliseksi havaittuja kemiallisia yhdisteitä ovat myös ammoniumtiosyanaatti, kaliumtiosyanaatti, sinkkisulfaatti, ammoniumkarbonaatti, ammoniumsulfaatti, kaliumsulfaatti, natriumsulfiitti, natriumkarbonaatti, kaliumsyaniidi, kalsiumnitraatti, kaliumkloridi ja kalsiumkloridi.

Vaikkakin elektrolyytti voi olla yleisesti mikä tahansa happo, emäs tai suola, sen on dissosioiduttava kosteuden läsnäollessa, so. sen on kyettävä johtamaan sähkövirtaa ja omattava riittävä dissosioitumisaste tai -prosentti tai oikeammin sanoen riittävän korkea ekvivalenttikonduktanssisuhde.

Tämän keksinnön päämääriä varten konduktanssisuhde määritetään ekvivalenttikonduktanssin laimennuksella 1 g-ekvivalenttia per 10 litraa vettä ja ekvivalenttikonduktanssin äärellisellä laimennuksella suhteeksi lämpötilan ollessa 25°C (kts. "The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions", Harned and Owen, Reinhold Publishing Corp. 1958). Tässä keksinnössä hyödylliset elektrolyytit ovat sellaisia, että niiden konduktanssisuhteet ovat suurin piirtein välillä 0,13 - 0,93 ja parhaiten yli 0,60.

Seuraavassa on annettu joitakin tämän keksinnön vaatimukset täyttäviä happoja, emäksiä ja suoloja sekä arviolta niiden vastaavat ekvivalenttikonduktanssisuhteet:

<u>Hapot</u>		<u>Emäkset</u>	
Suolahappo	0,90	Natriumhydroksidi	0,88
Typpihappo	0,92	Kaliumhydroksidi	0,93
Rikkihappo	0,60	Kalsiumhydroksidi	0,80
		Strontiumhydroksidi	0,86
		Bariumhydroksidi	0,86

Suolat

Hopeanitraatti	0,86	Natriumkarbonaatti	0,61
Kaliumkloridi	0,86	Ammoniumsulfaatti	0,59
Natriumkloridi	0,82	Bariumnitraatti	0,57
Kaliumbromidi	0,92	Strontiumnitraatti	0,62
Natriumnitraatti	0,82	Lyijynitraatti	0,54
Natriumasetaatti	0,79	Kupari (II) asetaatti	0,33
Kaliumkloraaatti	0,83	Sinkkisulfaatti	0,38
Kalsiumkloridi	0,75	Kuparisulfaatti	0,38

Koska tässä menetelmässä elektrolyytti valitaan dissosiaation perusteella, voidaan päätellä, että mitä suurempi on elektrolyytin dissosioitumiskyky, sitä tehokkaammin se saa tämän menetelmän reaktion tapahtumaan. Näin oletetaan, että mitä täydellisemmin elektrolyytti ionisoituu, sitä tehokkaammin se palvelee tämän menetelmän päämääriä.

Sikäli kuin tämä menetelmä on kyseessä, mitään sähkövirtaa ei tarvitse käyttää kerrostamaan tulenkestävä tai suojaava metalli pinnoille; kuitenkin, koska tämän menetelmän uskotaan olevan pohjimmiltaan luonteeltaan elektrolyyttinen, sähkövirran käytöllä on vaikutusta ja se voi auttaa tätä tapahtumaa. Sähkövirran käyttäminen ei ole menetelmän edellytys, koska sisäisesti kehittyneet elektrolyyttiset virrat riittävät suuruudeltaan mikroskooppisessa mitassa tämän keksinnön mukaisten tulosten saavuttamiseen.

Jotta saataisiin aikaan sähkökemiallinen reaktio, joka tarvitaan tulenkestävän metallin kerrostamiseen alusmateriaalin päälle, uskotaan, että hiukkasmaisen tulenkestävän metallin, elektrolyytin ja alusmateriaalin välillä tapahtuu tehokas toisiinsaliittyminen. Tässä suhteessa on havaittu kiinteiden elektrolyyttien osalta, että elektrolyytin ja tulenkestävän metallin tarkka yhteinen hiukkaskoko ei ole kriittinen tai tärkeä, koska tämä koko riippuu pääasiassa tavallisesti kovemman tulenkestävän metallin dimensioista. Elektrolyyttihiukkanen on parhaiten hienojakoinen ja kooltaan välillä 10^{-3} mikronia - noin 1 mm, parhaiten 10 - 100 kertaa pienempi kuin tulenkestävästä metallista oleva hiukkasliitännäinen alusmetalliin levittämisen hetkellä.

1901 A E

Reaktion, jossa osan alusmetallista uskotaan vaihtuvan tulenkestävään metalliin, aloittamiseksi on tärkeää, että tulenkestävä metalli osit-

tain ionisoituu, jotta vaihtoreaktio alusmetallin kanssa voisi tapahtua. On havaittu, että ionikonsentraation tulisi olla välillä 1 - 60.000 mg tulenkestävää metalli-ionia liuoslitraa kohti. Alueen tulisi parhaiten olla 1000 - 15.000 mg tulenkestävää metalli-ionia liuoslitraa kohti.

Tulenkestävän metalli-ionin, sen jälkeen, kun se on vaihtoreagoanut alusmetallin kanssa, uskotaan muodostavan paikan, johon tulenkestävän metallin hiukkanen kerrostuu. Näiden reaktioiden uskotaan tapahtuvan vain mikroskooppisessa mitassa. Tulenkestävän metallien ionien tuottamiseksi, ainakin haluttujen reaktioiden aikaansaamiseen riittävä määrä, on tärkeää, että tulenkestävässä metallissa on paljas pinta vähintään osassa kerrostettavan tulenkestävän metallin hiukkasen pintaa. Tämä tuore pinta, syistä, joita ei voida täysin selittää, mahdollistaa sen, että tulenkestävä metalli yhdistelmänä elektrolyytin ja läsnäolevan kosteuden kanssa muodostaa riittävän nopeasti tarpeellisen konsentraation tulenkestävän metallin ioneja. Kaikki tulenkestävät metallit ovat liukenemattomia nimityksen tavallisessa merkityksessä läsnäolevaan kosteuteen, mutta siitä huolimatta tässä keksinnössä tarpeellinen konsentraatio ioneja muodostuu tulenkestävien hiukkasten paljaista pinnoista elektrolyytin ja riittävän kosteuden läsnäollessa. Tarvittava paljas pinta voidaan helposti muodostaa mekaanisesti, kuten hiertämällä, jauhamalla myllyssä tai muulla tavoin sekoittamalla, hiomalla tai elektrolyytin tai muun reaktiivisen aineen kemiallisen vaikutuksen avulla, joka muodostaa paljaan pinnan tulenkestävän metallin hiukkaselle.

Mekaanisen tai kemiallisen vaikutuksen, joka muodostaa paljaan pinnan, määrä ei ole kriittinen, koska mikä tahansa tällainen sekoittaminen muodostaa jonkin verran paljasta pintaa. Paljaasta pinnasta syntyy tulenkestävän metallin ioneja aikavälinä noin 1 minuutti - 30 päivää, parhaiten 1 - 20 tuntia. Aika riippuu kosteuden määrästä, lämpötilasta ja tulenkestävän metallin liukoisuudesta. Aika ei ole siten kriittinen. Tärkeää on vain, että tulenkestävän metallin ioneja on mukana tarpeellinen konsentraatio, ja että on muodostettu jonkin verran paljasta pintaa, jolloin hiukkasmainen tulenkestävä metalli voidaan kerrostaa alusmetallin lähellä pintaa sijaitsevalle alueelle.

5.3.3

Useita vaihtoehtoisia menetelmiä voidaan käyttää saamaan aikaan läheinen suhde elektrolyytin ja hiukkasmaisen tulenkestävän metallin välille ja saamaan elektrolyytti alusmetallin pinnan ja tulenkestävän metallin

sekä saamaan esille enemmän paljasta pintaa tulenkestävän metallin hiukkasissa. Kun tulenkestävän metallin fyysinen tila ympäröivissä olosuhteissa on kuiva jauhe, ja myös elektrolyytti on oleellisesti kuivassa raemuodossa, hyvä seos voidaan saada aikaan sekoittamalla molemmat jauheet perinpohjin keskenään. Tulenkestävän metallin määrä on välillä 99 - 50 %, parhaiten 96 - 66 painoprosenttia tulenkestävän metallin ja elektrolyytin kuivasta seoksesta. Elektrolyytin määrä voi olla välillä 1 - 50 % ja parhaiten 4 - 34 painoprosenttia tulenkestävän metallin elektrolyytin kuivasta seoksesta.

Tämän keksinnön mukaisen sähkökemiallisen vaikutuksen tehostamiseksi on havaittu voitavan haluttaessa lisätä alkuainetta tai yhdistettä, joka toimii sähkökemiallista polarisaatiota estävänä aineena, hiukasmaisen tulenkestävän metallin ja elektrolyytin mukana 1 - 10 painoprosenttia tulenkestävän metallin ja elektrolyytin koko seoksesta. Esimerkkejä tällaisista depolaroivista yhdisteistä tai alkuaineista ovat MnO_2 , platinametallijauhe, CuO , HgO , ionisoituvat rauta- tai tinasuolat, kuten niiden halogenidit, sulfaatit, nitraatit jne. ja aktiivihiili.

Tulenkestävän hiukkasen päällä sijaitsevan elektrolyyttipäällysteen paksuuden tulisi olla niin jatkuva ja yhtenäinen kuin mahdollista, ja se voi olla molekyylikalvojen paksuudesta asti 25 mikroniin tai paksumpi aina 1 mm asti. Tulenkestävän metallin pinnasta päällystetään parhaiten suurin osa, vaikkakin hyväksyttävissä on pienempikin osa, jopa noin 10 %:iin asti.

On havaittu, että sekoittaminen tai hiertäminen, jonka tarkoituksena on joko saada aikaan tuoreita pintoja tulenkestävän metallin hiukkasille tai päällystää tulenkestävä hiukkanen elektrolyyttijauheella tai molemmat, voidaan suorittaa, kun sekä elektrolyyttijauhe että tulenkestävä metallijauhe ovat jokseenkin kuivia niin, että niissä on vähän tai ei lainkaan havaittavaa kosteutta. Tämä sekoittamisjakso kestää tavallisesti noin 30 minuuttia - 30 päivää. Tulenkestävän metallin ionien tuottamiseksi mukana on kuitenkin oltava riittävästi kosteutta, tai muutoin ioneja ei muodostu.

Riippumatta siitä, onko jompi kumpi tulenkestävä metalli tai elektrolyytti tai molemmat kuivia ympäröivissä olosuhteissa, tulenkestävän metallin ja elektrolyytin seoksessa tulisi olla vettä noin 0,5 - 60 painoprosenttia koko seoksesta ennenkuin alusmetalli käsitellään

seoksella. Kosteuden määrä on parhaiten 1 - 40 painoprosenttia.

Tämän keksinnön mukaiset edut voidaan myös toteuttaa tekemällä elektrolyyttistä ja tulenkestävästä metallista kostea seos, kuten tahna, liete tai liuos nestemäisessä väliaineessa, kuten vedessä.

Seoksessa olevan veden määrä on riittävä, kun elektrolyytin ominais-sähkövastus on alle noin 10^6 ohmi-senttimetriä. Jos elektrolyytti on neste, mitään nestemäistä väliainetta ei ehkä tarvitse lisätä, vaikkakin näin on suositeltavaa, erityisesti käyttämällä vahvoja mineraalihappoja.

Se, että tulenkestävän metallin ja elektrolyytin seoksessa on mukana jonkin verran vettä, on tärkeää siksi, että suojametallilla saataisiin aikaan tarpeellinen ionikonsentraatio ja että elektrolyytti saataisiin niin reaktiiviseksi, että se todennäköisesti ottaisi osaa ioninvaihtoon alusmetallin kanssa.

Tämä yksi ainoa sekoitus- tai yhdistetty sekoitus- ja vanhentamisvaihe, jossa suoritetaan 10 minuutin - 30 päivän aikana, voi korvata ajan, joka tarvitaan paljaiden pintojen ja tulenkestävän metallin ionien tarpeellisen konsentraation aikaansaamiseen, vaikkakin jos tulenkestävän metallin ionien konsentraatio havaitaan riittämättömäksi, niin ehkä tarvitaan uudelleensekoittamisaikaa ja/tai lisää vanhentamisaikaa tavallisesti 1 - 30 päivää. Tulenkestävän metallin ionien todellinen konsentraatio määrää, tarvitaanko lisää sekoitus- tai vanhentamisaikaa.

Elektrolyytin ja tulenkestävän metallin keskenään hyvin sekaisin oleva jauhe, tahna, neste jne. voidaan sen jälkeen levittää suihkuttamalla alusmetalli, upottamalla, harjaamalla, sekoittamalla, suihkuttamalla tai millä tahansa muulla sopivalla yhdistetyn tulenkestävän metallin ja elektrolyytin levittämistä tai päällystämistavalla niin, että alusmetallille saadaan ohut kerros.

Tulenkestävän metallin, jossa on paljaita pintoja ja elektrolyytin valmis seos, jolla on tarvittava kosteuspitoisuus ja tarvittava konsentraatio tulenkestävän metallin ioneja, voidaan sekoittaa yhdessä käsiteltävien osien kanssa kuulamyllyssä ilman kuulia, jotta tulenkestävä metalli sekä elektrolyytti päällystyisivät riittävästi ja

jotta voitaisiin suorittaa tämän keksinnön seuraava vaihe, tulenkestävän metallin kerrostaminen. Mitä tulee märkään seokseen, elektrolyyttiä on alusmetallin pinnan ja tulenkestävän metallin välillä ja se toimii täsmälleen samalla tavoin kuin jos tulenkestävän metallin hiukkaset olisi päällystetty elektrolyytillä.

Lämpötila, jossa suoritetaan alusmetallin korvaaminen tai vaihtaminen tulenkestävään metalliin, voi olla ympäröivä lämpötila tai mikä tahansa sopiva lämpötila. Vaikkakin lämpötila ei ole kriittinen oheisen keksinnön suorituskyvyn ja toimintakelpoisuuden kannalta, lämpötilan nostaminen lisää reaktionopeutta. Ympäröivissä lämpötiloissa on havaittu, että noin 1 - 168 tuntia ja parhaiten 6 - 72 tuntia riittää saamaan aikaan kyllästymisen tai alusmetallin vaihtumisen tulenkestävään metalliin. Pidemmät ajat eivät ole kriittisiä eivätkä vaikuta haitallisesti menetelmään. Lyhyemmät ajat ovat mahdollisia, jos reaktio on riittävä. Lämpötila-alue voi olla 0 - 200°C, parhaiten 10 - 100°C ja erityisesti 15 - 40°C. Lämpötilan alaraja ei ole kriittinen ja se voi olla alhaisempi kuin 0°C, mutta tähän liittyy pidempi reaktioaika.

Suojamateriaalina käytetyn yhdistetyn elektrolyytin ja tulenkestävän metallin aluetiheys, joka voidaan levittää alusmetallille, ei ole kriittinen ja voi vaihdella noin suojapäällysteen 0,5:stä tulenkestävästä hiukkasesta/mm² aina tapaukseen asti, jossa seos peittää täydellisesti ja tasaisesti alusmetallin pinnan, mikä merkitsisi noin 10⁶ hiukkasta/mm², kun hiukkaskoko on 1,0 mikronia. Kun hiukkasten koko on 1 - 5 mikronia, niiden konsentraatio, kun peittyminen on täydellinen, on noin 4 x 10⁴ - 10⁶ hiukkasta/mm². Kun hiukkasten koko on noin -325 mesh (suurin nimellishalkaisija 44 mikronia), jolloin näihin sisältyvät kaupallisesti saatavissa olevat metallijauheet ja elektrolyytti yhdistelmänä, alusmetallille kerrostettavien hiukkasten konsentraatio voi vaihdella välillä noin 10 - 10⁴ hiukkasta/mm². Levitettyjen tulenkestävän metallin hiukkasten määrä ja koko määrää hiukkasten läheisyyden ja tämän jälkeen todella alustan päälle kerrostettujen erillisten hiukkasten koon.

Tuote

Kuvion 1 piirustuksessa on esitetty kaaviollisesti yhdessä kuvassa mahdolliset eri rakenteet, joita voidaan löytää alusmetallin 10 päällä ja tasojen A-A määrittämän, lähellä pintaa sijaitsevan alueen 12 sisällä.

Tulenkestävän metallin erillisten hiukkasten 14, jotka on kerrostettu alusmetallin lähellä pintaa sijaitsevaan alueeseen, laatu riippuu jossakin määrin tämän keksinnön toteuttamistavasta. Esimerkiksi alustan lähellä pintaa sijaitsevalla alueella on tulenkestävän metallin hiukkasia, jotka ovat oleellisesti samanmuotoisia ja nimellisesti saman kokoisia tai jonkin verran pienempiä kuin hiukkaset tulenkestävän metallin jauhemaisessa tai hiukkasmaisessa muodossa, joita alussa käytetään tämän keksinnön mukaisessa menetelmässä. Oheisen keksinnön tätä luonteenomaista tunnusmerkkiä tukevat mikroskooppiset havainnot sekä tulenkestävästä metallijauheesta että hiukkasista, joita menetelmässä käytetään, että kerrostuneista tulenkestävän metallin hiukkasista käsitellyissä metallialustoissa. Monet näistä tällaisista kerrostuneista hiukkasista eivät ole kooltaan suurempia kuin noin 2 mikronia, ja kaikkien tällaisten kerrostuneiden tulenkestävän metallin hiukkasten on havaittu olevan koko alueella 0,01 - 100 mikronia.

Alusmetallin 10 lähelle pintaa sijaitsevaan alueeseen 12 voi olla lisäksi kerrostunut joukko tulenkestävän metallin hiukkasia 14, joiden koko on sekä suurempi että pienempi kuin alkuaan tämän keksinnön mukaisessa menetelmässä käytetyn tulenkestävän metallijauheen tai hiukkasten keskimääräinen nimellinen hiukkaskoko. Siten esimerkiksi jos tämän keksinnön mukaisessa menetelmässä käytettyjen tulenkestävän metallin hiukkasten muodot alussa ovat jodomorfisia tai lohkomaisia ja keskimääräiseltä kooltaan 1 mikronia, niin kerrostuneet tulenkestävän metallin hiukkaset voivat olla tämän laatuista ja lisäksi niissä voi olla sekä suuria pallomaisia hiukkasia halkaisijaltaan aina 10 mikroniin asti että pieniä vierekkäisiä hiukkasia, joiden keskimääräinen koko on alle 0,2 mikronia. Vaikkakin kerrostuneissa tulenkestävän metallin hiukkasissa 10 voi olla tällaisia muita muotoja, on havaittu, että tällaiset kerrostuneet hiukkaset ovat kooltaan välillä 0,01 - 100 mikronia, ja että useiden kerrostuneiden tulenkestävien hiukkasten koko on pienempi kuin noin 2 mikronia.

Erillisiä kerrostuneita tulenkestävän metallin hiukkasia löydetään enimmäkseen raerajapinnoilla, mikroskooppisissa huokosissa tai laaksoissa alustametallin lähellä pintaa sijaitsevalla alueella ja/tai itse asiassa alustametallin lähellä pintaa sijaitsevan alueen kaikissa epäsuorissa epäsäännöllisyyksissä, jotka ovat mahdollisesti muodostuneet aikaisemman fysikaalisen tai kemiallisen vaikutuksen seurauksena, kuten

koneistusurissa 16 jne. Tulenkestävän metallin hiukkasten jakaantuminen alustametallin oleellisesti tasomaisilla, yksivaiheisilla mikroskooppisilla alueilla on näennäisesti spatiaalisesti mielivaltainen. Samalla tavoin mikroeletrolyysitapahtuman uskotaan tapahtuvan oleellisesti avaruudellisesti mielivaltaisella tavalla alustametallin tällaisilla tasomaisilla osilla niin, että kerrostuneista erillisistä tulenkestävän metallin hiukkasista muodostuu aluksi epäjatkuva kuvio.

Kun tämän keksinnön mukainen toimenpide etenee, kerrostuu joukko näitä erillisiä tulenkestävän metallin hiukkasia vierekkäisenä kuviona muodostaen hiukkassikermiä 18, jotka ovat mielivaltaisesti kerrostuneet alustametallin oleellisesti tasomaisten alueiden 20 päälle. Nämä hiukkassikermät ovat toisistaan erillään, ja ne sijaitsevat enimmäkseen alusmetallin lähellä pintaa sijaitsevan alueen epäsäännöllisyyksissä, kuten koneistusurissa 16.

Kun tämän keksinnön mukaisen menetelmän reaktiot viedään myöhempiin kehitysvaiheisiin lisäämällä käsittelyaikaa tai nostamalla käsittelylämpötilaa tai vastaavasti, erillisten hiukkasten 14 muodostamat sikermät, jotka ovat kerrostuneet tiettyyn kohtaan ja kerrostuneet mielivaltaisesti, tulevat lähelle muita lähellä sijaitsevia sikermiä ja muodostavat siten kerrostuneesta tulenkestävästä metallista mikroskooppisia (pienimittaisia) alueita 22 alusmetallin lähellä pintaa sijaitsevaan alueeseen. Tällaiset kerrostuneen tulenkestävän metallin mikroskooppiset alueet näyttävät jatkuvilta, koska alusmetalli ei näy näillä alueilla. Tulenkestävän metallin nämä mikroskooppiset alueet 22 ovat toisistaan erillään mielivaltaisella tavalla, mutta ne ovat muodostuneet ensisijassa alusmetallin lähellä pintaa sijaitsevan alueen epäsäännöllisyyksiin, kuten koneistusuriin 16 ja vastaaviin.

Kun tämän keksinnön mukaisen menetelmän reaktiot viedään yhä edistyneempiin vaiheisiin ja erityisesti, kun reagoivien alueiden lukumäärää lisätään lisäämällä alustalla olevien erillisten hiukkasten pinta-tyhyttä, tapahtuu yhä enemmän tulenkestävän metallin molemmipuolisia sitoutumisia. Sekä tietyllä tavalla asettuneet että mielivaltaisesti asettuneet tulenkestävän metallin mikroskooppiset alueet 22 tulevat tulenkestävän metallin muiden lähellä sijaitsevien mikroskooppisten ~~Seur. A. B.~~ alueiden viereen, kuten esimerkiksi kohdassa 24, muodostaen kerrostuneesta tulenkestävästä metallista makroskooppisia (suurimittaisia alueita) 26 alusmetallin lähellä pintaa sijaitsevaan alueeseen. Täl-

laiset kerrostuneen tulenkestävän metallin makroskooppiset alueet 26 näyttävät paljaalle silmälle jatkuvilta, koska tällaisissa alueissa alusmetalli ei näy. Nämä kerrostuneen tulenkestävän metallin makroskooppiset alueet ovat toisistaan erillään ja näennäisesti mielivaltaisesti kerrostuneet alusmetallin lähellä pintaa sijaitsevaan alueeseen.

Tämän jälkeen, kun tulenkestävä metalli yhä kasvaa sivusuunnassa edellä kuvattujen tapahtumien kautta, koko alusmetalli 10 peittyy kerrostuneen tulenkestävän metallin alle, kuten kohdassa 28. Lisäksi tulenkestävä metalli kasvaa alustan pinnan normaalin suunnassa, jolloin tulenkestävä metallikerros tulee paksummaksi, kohta 30, ja muodostaa tulenkestävästä metallista koossapysyvän ja näennäisesti yhtenäisen kerroksen 32, joka kiinnittyy alusmetalliin 10 sen yhtenäisenä osana.

Kerrostuneiden erillisten tulenkestävän metallin hiukkasten kuvatunlainen jakaantuminen ja myöhempi liittyminen muodostaa kerrostumiskuvion, joka on erilainen kuin missään muussa metallien kerrostusmenetelmässä, mukaanlukien erityisesti sähkökemialliset menetelmät. Esimerkiksi valuteräksestä oleva metallilevy, kun sitä käsitellään oheisella keksinnöllä, näyttää paljaalle silmälle omaavan jatkuvan päällysteen, mutta se kestää kuitenkin taivuttamista 140° noin 0,95 mm:n säteen ympäri ilman näkyviä säröjä tai murtumaa jopa kolmen halkaisijan suurennoksella. Tämän päällysteen, vaikkakin se on näennäisesti yhtenäinen, rakenne on todellisuudessa epäjatkuva.

Kun työkaluteräksinen alusta käsitellään tämän keksinnön mukaisella menetelmällä, saadaan kerrostuma, joka on muodostunut erillisistä tulenkestävän metallin hiukkasista, jotka sijaitsevat mielivaltaisesti toisistaan erillään sijaitsevinä hiukkassikerminä. Nämä hiukkassikermit kerrostuvat alusmetallin lähellä pintaa sijaitsevaan alueeseen ja ensisijassa tämän teräksen karbidihiukkasten välissä esillä olevan oleellisesti tasomaisen metallimatriisin päällä. Kun SAE 1018 terästä käsitellään tämän keksinnön mukaisella menetelmällä, saadaan samanlainen, mutta kuvioltaan monimutkaisempi tulenkestävien metallihiukkasten kerrostuma alustan lähellä pintaa sijaitsevaan alueeseen. Tässä tapauksessa tulenkestävän metallin hiukkaset kerrostuvat erikseen mielivaltaisesti toisistaan erillään olevina hiukkassikerminä alustan oleellisesti tasomaisen ferriittimikrokomponentin päälle ja

jakaantuivat lisäksi ensisijassa alusmetallin ferriittimikrokomponentin karbidihiukkasten välissä sijaitsevan ferriittiosan päällä. Molempien tyyppisillä teräksillä havaittiin yhtenäisen metallimatriisifaasin olevan tulenkestävän metallin hiukkasten ensisijainen kerrostumiskohta ja molemmissa tapauksissa mielivaltaisesti toisistaan erillään olevien erillisten hiukkassikermien havaittiin kerrostuneen alustan yhtenäisen metallimatriisifaasin oleellisesti tasomaisten osien päälle.

Hiukkaskerrostuman paksuus, joka muodostaa levittämiskelpoisen kiinnittyvän päällysteen, vaihtelee riippuen ajasta, lämpötilasta ja ionikonsentraatiosta. Päällystysominaisuuksiin voi vaikuttaa myös virta, jota on johdettu sen ajan, jonka elektrolyytti ja tulenkestävä metalli ovat kosketuksessa alusmateriaalin kanssa. Alusmateriaalin lähellä pintaa sijaitsevaan alueeseen voidaan kerrostaa kerros, jonka paksuus alkaa molekyylikalvoista, jotka voivat olla selektiivisesti jatkuvia tai epäjatkuvia, aina 0,5 mm:n paksuuteen asti. On ymmärrettävä, että eräs tämän keksinnön ainutlaatuisista tunnusmerkeistä on se, että tulenkestävä metalli levitetään alusmateriaalille ja että se osaksi korvaa osan alusmateriaalista tai vaihtuu siihen, ja että näin ollen alusmetallin koossa ei tavallisesti tapahdu mitään muutosta, joka voitaisiin havaita tavallisessa työpajassa käytettävillä mittaustekniikoilla. Vain kaikkein pisimmälle viedyssä kerrostumisvaiheessa voidaan havaita huomattavaa koon muuttumista.

Tämän keksinnön erään erityisen suoritustavan mukaisesti alusmetallin lähellä pintaa sijaitsevassa alueessa voi olla mikroskooppisia määriä vähintään yhtä korroosiotuotetta 24. Nämä korroosiotuotteet ovat kiinteitä kemiallisia yhdisteitä, oleellisesti elektrolyyttiin liukenevattomia, jotka ovat muodostuneet jonkin korroosioreaktion seurauksena, jossa elektrolyytti on kemiallisesti vaikuttanut alusmetalliin, ja monissa tapauksissa nämä yhdisteet koostuvat oleellisesti alusmetallin kationeista ja elektrolyytin anioneista. Korroosiotuotteet voivat täten esiintyä alusmetallin hydroksideina, klorideina, nitraatteina, sulfaatteina, syanaatteina, karbonaateina, asetaatteina ja vastaavina tai ne voivat olla vaihtoehtoisesti monimutkaisempia alusmetallin yhdisteitä, kuten oksihydraatteja, oksiklorideja, tiosyanaatteja ja vastaavia.

5895 A 21

Kun korroosiotuotteita on mukana, niillä on taipumus ydintyä ja kasvaa alustan 10 lähellä pintaa sijaitsevalla alueella 12 ja niillä

alueilla, joihin elektrolyytti voi päästä; erityisesti muilla alueilla kuin niissä, joissa tulenkestävä metalli on suorassa fysikaalisessa kosketuksessa alustan kanssa. Korroosiotuotteiden kasvulla, joka tapahtuu oleellisesti sivusuuntaan, on taipumus ainakin osittain ympäröidä, kuten kohdassa 36, upottaa sisäänsä, kuten kohdassa 38, upottaa osittain sisäänsä, kuten kohdassa 39, tai pidättää, kuten kohdassa 40, kerrostunut tulenkestävä metalli hiukkasina 14, sikermänä 18, mikroskooppisina alueina sekä makroskooppisina alueina 26. Koska kaikki nämä korroosiotuotteet ovat alusmetalliin kiinnittyneitä, niiden uskotaan parantavan tulenkestävän metallin hiukkasten kiinnittymistä alustaan, erityisesti ympäröimällä tai pidättämällä tulenkestävän metallin hiukkaset.

Näin saadun päällysteen seosterakenne muodostuu alusmetalliin kiinnittyneistä tulenkestävän metallin hiukkasista, tulenkestävän metallin hiukkasista, joita korroosiotuote ympäröi tai pidättää tai on kiinnittänyt paremmin alustaan, ja lisäksi joistakin korroosiotuotteen täysin kapseloimista tulenkestävän metallin hiukkasista. Tällainen seosterakenne lisää todennäköisyyttä, että tietyt tulenkestävän metallin hiukkaset, erityisesti korroosiotuotteen täysin kapseloimat hiukkaset, uppoutuvat mekaanisesti tai hitsaantuvat kitkan vaikutuksesta tai vastaavasti alusmetalliin lähellä sen pintaa sijaitsevaan alueeseen päällystettyä osaa käytettäessä syntyneiden voimien luonnollisena seurauksena. Seostepäällyste toimii tässä mielessä varastona, joka varmistaa alusmetallin lähellä pintaa sijaitsevaan alueeseen kiinnittyneiden tulenkestävän metallin hiukkasten jatkuvan saannin. Lisäksi eräissä tapauksissa itse korroosiotuote toimii voiteluaineena pienentäen kitkaa ja/tai kulutusta joko omien ominaisuuksiensa ansiosta tai huokoisena varastona tavallisille voiteluaineille, kuten öljyille, rasvoille, grafiitille, molybdeenidisulfidille ja vastaaville.

Alusmetallien oheisen keksinnön mukaisen käsittelyn viimeinen vaihe on suositellusti nopea pesu kuumalla vedellä ja sen jälkeen nopea kuivaus ilmalla. Tämä toimenpide lopettaa mikroelektrolyyttisen toiminnan ja poistaa melkein kaikki ionisoituneet tuotteet ja suolat alusmetallisubstraatin läheisyydestä. Poistuva pesuliuos, tavallisesti vesi, sisältää arvokkaita kerrostumattomia tulenkestäviä metallinhiukkasia, jotka on toivottavaa saada talteen ja käyttää myöhemmissä nähtävän keksinnön sovellutuksissa. Tulenkestävän metallin hiukkasten kokonaispainosta voidaan saada talteen 99 % normaaleilla toimenpi-

teillä, dekantoinnilla, sedimentoinnilla, sentrifugoinnilla ja vastavilla, kun niillä käsitellään poistuva pesuvesi. Kuitenkaan kaikkien tulenkestävien metallien hiukkasia ei voida tällä tavoin ottaa talteen.

On olemassa määrättyjä tulenkestävän metallin ja elektrolyytin yhdistelmiä, jotka valitettavasti pesujakson jälkeen sementoituvat keskenään. Tämä sementoituminen ei ole toivottavaa, koska näin muodostunut tuotemassa ei oleellisesti kelpaa kierrätettäväksi uudelleen eikä siitä voi helposti tehdä uudelleen hiukkasia. Tällaisissa tapauksissa on havaittu, että pesuvesi voidaan käsitellä mineraalihapolla, jolloin hapon konsentraatio pesuvedessä pidetään sementoitumisen välttämiseksi välillä 1 - 10 tilavuusprosenttia koko tilavuudesta. Esimerkiksi kun käsitellään seosta, joka koostuu tulenkestävänä metallina käytetystä volframimetallijauheesta ja elektrolyytinä käytetystä kalsiumkloridista, on havaittu, että sementoituminen voidaan välttää lisäämällä suolahappoa noin 5 tilavuusprosenttiin asti poistuvan pesuveden koko määrästä, minkä jälkeen jätevesi voidaan pestä uudelleen ja dekantoida tai sentrifugoida käsittelyreaktiossa kulumattoman volframijauheen talteenottamiseksi. Suolahapon konsentraatio, jota käytetään sopivan pesuveden konsentraation aikaansaamiseen, ei ole kriittinen.

Seuraavassa on annettu esimerkkejä oheisen keksinnön mukaisesta menetelmästä.

Esimerkki 1

Jotta volframimetallia voitaisiin levittää kulutusta kestäväksi tulenkestäväksi materiaaliksi tekstiilikoneen liukumekanismin, jotka on tehty runsashiilisestä teräksestä, lähellä pintaa olevaan alueeseen, käytetään puhdasta volframijauhetta, vaikkakin puhtaus ei ole erityisen kriittinen. Tämän jauheen koko on -325 mesh, mikä tarkoittaa, että volframimetallihiukkasten suurin mitta on 45 mikrometriä, ja että monet hiukkaset ovat paljon tätä kokoa pienempiä, aina maksimikooltaan noin 1 mikrometriin asti. Tämä kuiva volframijauhe sekoitetaan hiukkaskooltaan kaupallisen kuivan vedettömän kalsiumkloridijauheen kanssa painosuhteessa 1 paino-osa kalsiumkloridia ja 10 paino-osaa volframijauhetta. Tämän jälkeen nämä molemmat jauheet sekoitetaan tai niitä jauhetaan yhdessä noin 24 tunnin ajan maljatyypissä kuulamylyssä käyttämällä posliinimaljassa 0,64 - 1,27 mm:n posliinikuulia, vaikkakin hyvä tulos saadaan myös käyttämällä yhtä kauan huumarta ja survinta.

Tämän yhdessäjauhamisen aikana uskotaan tulenkestävien volframihiuksien päälle muodostuvan paljaita pintoja, kalsiumkloridin hiukkaskoon pienentyvän ja kalsiumkloridin kerrostuvan tai jäävän volframijauhehiukkasten pinnoille.

Kuivien jauheiden yhdessäjauhetun seoksen annetaan sen jälkeen seistä noin 20 tuntia kosketuksessa kostean ilman kanssa, jonka suhteellinen kosteus on noin 60 %, koska kalsiumkloridi on hygroskooppista, tämä seos absorboi vettä, jonka määrä vastaa noin 10 - 20 % kostutetun seoksen kokonaispainosta. Tässä vaiheessa suurin osa kalsiumkloridista on dissosioitunut ioneiksi, ja myös pieni määrä volframimetallijauhetta on myös liuennut ionimuodossa niin, että tulenkestävän metallin ionin konsentraatio on noin 3000 - 10.000 mg/l seoksen nestefaasia. Kostutettu ja vanhennettu seos levitetään sen jälkeen lietteenä kääntelemällä seosta ja liukumekanismeja yhdessä. Mainitut osat on tätä ennen puhdistettu CCl_4 -hauteessa rasvan, öljyn tai muun vieraan aineksen poistamiseksi, jolloin liukumekanismin teräsalustan lähellä pintaa sijaitseva alue paljastuu niin, että se on alttiina elektrolyytin ja tulenkestävän metallin seoksen vaikutukselle ja on sen kanssa kosketuksessa. 24 tunnin kuluessa huoneen lämpötilassa tulenkestävän metallin jauhehiukkaset ja tulenkestävän metallin jäljet, jotka toimivat yhdessä elektrolyytin ja teräsalustan kanssa, muodostavat kerrostuman metallisista volframihiuksista liukumekanismin teräsalustan lähellä pintaa sijaitsevaan alueeseen. Teräksisten liukumekanismin käsittelyssä viimeinen vaihe on nopea pesu kuumalla (80 - 100°C) vedellä ja sen jälkeen nopea kuivaus ilmalla. Tämä toimenpide lopettaa mikroelektrolyyttisen toiminnan ja poistaa ionisoituneet tuotteet ja suolat teräsalustan läheisyydestä.

Saatu tuote on teräsosa, jonka lähellä pintaa sijaitsevassa alueessa volframimetalli on kerrostunut mielivaltaisesti erillään sijaitsevina erillisten hiukkasten sikermänä. Tämän avaruudellisesti epäjatkuvan volframihiuksien kerrostuman välissä on kiinteää korroosiotuotetta, jonka uskotaan muodostuvan oleellisesti hydratoituneista ferrioksideista ja joka on kerrostunut vierusmassana teräsalustan lähellä pintaa sijaitsevaan alueeseen siihen kiinnittyneenä. Tämä korroosiotuote ympäröi ja pidättää kerrostuneita volframihiuksia ja on osaksi niiden päällä muodostaen teräsalustan päälle monikomponenttisen, kiinnittyneen kerroksen korroosiotuotteesta.

Päälystetyt teräspinnat näyttävät paljaalle silmälle epäyhtenäisesti päälystyneiltä ja tummilta päälystämättömään alustaan verrattuna. Niillä on makroskooppinen harmaa väri ja ne absorboivat vallitsevasti näkyvää sähkömagneettista säteilyä aallonpituuksilla 580 - 610 nanometriä. Käsiteltyjen pintojen tällainen laatu merkitsee sekä suurempaa sähkömagneettisen säteilyn absorptiota että emissiota. Jälkimmäinen on erityisen tärkeä säteilylämmön haihtumisen kannalta.

Esimerkki 2

Volframin levittämiseksi kulutusta ja tulenkestävänä metallina lämpökäsiteltyjen kartiohammaspyörien, jotka on tehty matalalejeerinkisestä teräksestä, pinnoille, valmistetaan volframista ja kalsiumkloridista kostutettu ja vanhennettu seos aivan samalla tavoin kuin esimerkissä 1. Tämä seos levitetään sen jälkeen lietteenä maalaamalla se hammaspyörien kulutuspinnolle sellaisella tavalla, että tulenkestävän metallin hiukkasten pintatiheydeksi tulee noin 10^3 kappaletta/ mm^2 puhdistettujen teräshammaspyörien pinnalla. 24 tunnin kuluessa huoneen lämpötilassa tulenkestävän metallin ionit, jotka toimivat yhdessä elektrolyytin ja matalalejeerinkisen teräsalustan kanssa, muodostavat teräshammaspyörän lähellä pintaa sijaitsevaan alueeseen kerrostuman volframihiuukkasista. Tämän jälkeen osa pestään ja kuivataan, kuten esimerkissä 1.

Laboratoriossa samalla tavoin käsitellyillä SAE 1018 niukkahiillisillä teräslevyillä suoritettut liukukulumiskokeet osoittivat, että kun kuormitus oli 0,5 kg ja nopeus 120 cm/sekunti, käsitelty materiaali kesti noin 250 kertaa enemmän kulutusta kuin samanlaiset käsittelemättömät näytteet painohäviönä mitattuna. Näissä 1 tunnin pituisissa joudutetuissa kulutuskokeissa käytetyn käsitellyn materiaalin makroskooppinen ulkonäkö oli samanlainen kuin edellä kuvatuilla käsitellyillä matalalejeerinkisillä kartiohammaspyörillä.

Esimerkki 3

Volframin päälystämiseksi tulen- ja kulutustakestävänä materiaalina metalliosien pinnoille käytetään volframijauhetta, jonka koko on -325 mesh. Kuiva volframijauhe sekoitetaan hiukkaskooltaan kaupallista kokoa olevan kuivan vedettömän kalsiumkloridin kanssa ja jauheet sekoitetaan ja jauhetaan yhdessä myllyssä esimerkissä 1 kuvatulla tavalla.

tavalla.

Kuivien jauheiden myllyssä yhdessä jauhettu seos levitetään sen jälkeen seulomalla puhdistetuille pinnoille, joihin kulutus kohdistuu, sellaisella tavalla, että tulenkestävien metallihiukkasten pintatiheydeksi pinnöilla saadaan noin 3×10^3 kappaletta/mm². Tällaiset kulutuspinnot pidetään sen jälkeen 20 tuntia alttiina ilmalle, jonka lämpötila on 40°C ja suhteellinen kosteus 40 - 50 %. Tämän 20 tunnin kuluessa tulenkestävän metallin jauhehiukkaset ja tulenkestävän metallin ionit, jotka toimivat yhdessä elektrolyytin ja kulutuspinnojen kanssa, muodostavat näiden pintojen lähellä pintaa sijaitsevaan alueeseen kerrostuman volframimetallihiukkasista.

Esimerkki 4

Volframin levittämiseksi metalliosien pinnoille kulutusta- ja tulenkestävänä metallina valmistetaan täsmälleen esimerkissä 1 hahmotellulla tavalla volframin ja kalsiumkloridin kostutettu ja vanhennettu seos. Tätä seosta laitetaan sen jälkeen suhteellisen suuri määrä ruostumattomasta teräksestä olevaan astiaan, joka toimii elektrolyysikennon positiivisena napana. Kostutettu seos toimii tässä tapauksessa elektrolyysikennon "elektrolyyttinä". Käyttämällä annettuja polariitteja kennon poikki aiheutetaan noin 1 voltin suuruinen tasavirtajännite (ruostumaton teräs-"elektrolyytti"-päällystettävä alusta). Sähkövirran annetaan sen jälkeen kulkea noin 6 tunnin ajan, minkä jälkeen havaitaan, että alusta on saanut tyyppillisen sinisen vivahteen, joka liittyy esimerkkien 1 - 3, joissa ei mitään virtaa käytetty, mukaisesti valmistettuihin pintoihin. Virran johtamisen havaitaan tässä tapauksessa kiihdyttävän erillisten hiukkasten kerrostumista.

Esimerkki 5

Eri tyyppisiä ja muotoisia koukkuja ja neuloja, jotka on valmistettu karkaistusta hiiliteräksestä ja osittain kromiteräksestä, ja kromiteräksisiä veitsiä käsitellään seoksella, joka sisältää $1 \frac{1}{2}$ cm³ suolahappoa ja 20 g jauhemaista volframia, kooltaan -325 mesh. Suolahappo muodostaa elektrolyytin, ja sitä sekoitetaan 1 osa 5 osaan vettä. Ennenkuin suolahapon ja volframin seos saatetaan kosketukseen käsiteltävien osien kanssa, se hierretään tasalaatuisiksi seokseksi 24 tunnin aikana, jolloin lopulta saadaan kostutettua jauhetta.

Kosteuspitoisuus säädetään 9 painoprosenttiin koko seoksesta. Toisen 24-tuntisen vanhentamisjakson jälkeen volframi-ionikonsentraation tulisi olla vähintään 15 mg/l liuosta. Sekoitettua tuotetta seulotaan sen jälkeen 25°C:ssa 200 hiukkasta/mm² tasaisesti koukkujen, veitsien ja neulojen pintojen päälle ja annetaan seistä 12 tuntia avoimissa laatikoissa. Tämän jakson lopussa kaikkien kappaleiden havaitaan olevan vivahteeltaan jonkin verran tummempia. Reaktiojakson lopussa kappaleiden pintojen havaitaan kestävän kauemmin hankauskulu- tusta kuin samanlaisten käsittelemättömien kappaleiden.

Oheisen keksinnön kuvauksissa ja vaatimuksessa on käytetty erilaisia käsitteitä. Seuraavassa on määriteltä kolme käsitettä. Käsitteet, joita tässä yhteydessä ei ole määriteltä, tarkoittavat samaa kuin normaalistikin.

Kerrostuma: sisältää jonkin materiaalin kemiallisen, mekaanisen tai fysikaalisen kiinnittymisen toiseen materiaaliin ja erityisesti sisältää päällystämisen, sitomisen, kiinnittämisen ja upottamisen.

Tulenkestävän metallin ionikonsentraatio: tarkoittaa tulenkestävän metallin ionien konsentraatiota vesiliuoksessa, painossa laskettuna ja ajatellen itse metalli ionisoituneeksi yksivalenssiseen tai moni- valenssiseen tilaan. Olemme tietoisia, että tämä yksinkertainen käsite ionisaatiosta ei ehkä vastaa todellista tapausta, esimerkiksi liuoksessa oleva volframi voi olla volframaatti-ionina, jossa volframi on liittynyt happeen.

Lähellä pintaa sijaitseva alue: pidettäköön kyseessä olevana systeeminä alusmetallia ja sen välitöntä ympäristöä. Yhdensuuntaisena alusmetallin ja ympäristön todellisen rajapinnan kanssa ajateltakoon kahta pintaa, yhtä todellisen rajapinnan kummallakin puolen sijaiten niin kaukana tästä rajapinnasta, että näiden väliin sisältyy kokonaan kaikki alusmetallin pinnan epäsäännöllisyydet ja epähomogeenisuudet. Näiden kahden pinnan välinen tilavuus on alusmetallin "lähellä pintaa sijaitseva alue". Tämän määritelmän mallina on käytetty J. Willard Gibbs'in määritelmää (kts. C.E. Reid, "Principles of Chemical Thermodynamics", Reinhold Publishing Company, New York, 1960).

Lähellä pintaa sijaitseva alue riippuu rakenteellisilta yksityiskohdistaan pinnan valmistuksessa käytetystä tavasta, mutta kaikissa tällaisissa pinnoissa on yleisesti seuraavanlaisia, kooltaan ja muodoltaan epäsäännöllisiä aukkoja tai halkeamia tai huokosia: leveys

eli koko sivusuunnassa välillä 0,02 mikronia ja 1 mm ja syvyys noin 0,02 mikronia - 200 mikronia, epäsäännöllisesti toisistaan erillään yli koko käsiteltävän kappaleen pinnan. Näiden aukkojen väliin jää oleellisesti tasomaisia alusmateriaalin pintoja. Aukoissa voi olla tai niissä voi näyttää olevan sisäosia ja siten pinnan riippuva osa, joka ulottuu alusmateriaalin aukkoihin. Kaikki tällaiset geometriset rakenteelliset yksityiskohdat määritellään tässä yhteydessä kuuluvan lähellä pintaa sijaitsevaan alueeseen.

Patenttivaatimukset

1. Artikkel, joka on suhteellisen vähän kulutusta kestävästä alusmetallista ja päällystetty tulenkestävällä metallilla, t u n n e t t u siitä, että se muodostuu alusmetallista, jonka kulutuksenkestävyys on suhteellisen alhainen, mainitun alusmetallin lähellä pintaa sijaitsevasta alueesta, tulenkestävästä metallista, jonka sulamispiste on vähintään 1490°C ja joka on kerrostettu mainittuun lähellä pintaa sijaitsevaan alueeseen ja liittyy alusmetalliin, jolloin tulenkestävä metalli on kerrostettu erillisinä hiukkasina, monet mainituista hiukkasista ovat vierekkäisiä muodostaen sikermiä ja tulenkestävän metallin hiukkasten sikermät sijaitsevat toisistaan erillään muodostaen alusmetallin päälle siihen liittyvän, kulutusta kestävä epäjatkuvan päällysteen.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen artikkeli, t u n n e t t u siitä, että tulenkestävä metalli muodostuu a) jodomorfisista hiukkasista, joista monien dimensiot ovat pienempiä kuin 2 mikrometriä, b) sama-akselisista hiukkasista, joista monien dimensiot ovat pienempiä kuin 10 mikrometriä, tai jodomorfisista tai neulamaisista hiukkasista.

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen artikkeli, t u n n e t t u siitä, että se sisältää alusmetallin kiinteää korroosiotuotetta, joka on muodostunut mainittuun lähellä pintaa sijaitsevaan alueeseen ja liittyy alusmetalliin, jolloin korroosiotuote ainakin osittain ympäröi muita tulenkestäviä hiukkasia kohdissa, joissa nämä muut hiukkaset eivät liity alusmetalliin, minkä avulla mainituista muista tulenkestävistä hiukkasista saadaan ylimääräinen kulutusta kestävä päällyste.

4. Patenttivaatimuksen 1 tai 3 mukainen artikkeli, t u n n e t t u siitä, että monet mainituista sikermistä ovat edelleen vierekkäisiä muodostaen monia mikroskooppisia tulenkestävän metallin alueita, ja että ainakin jotkut näistä alueista ovat toisistaan erillään.

5. Patenttivaatimuksen 4 mukainen artikkeli, t u n n e t t u siitä, että se sisältää alusmetallin kiinteää korroosiotuotetta, joka on muodostunut mainittuun lähellä pintaa sijaitsevaan alueeseen ja liittyy alusmetalliin alueilla, jotka eivät ole mainittujen mikroskooppisten alueiden tai mainittujen tulenkestävien hiukkasten hallussa, ja mai-

nittua korroosiotuotetta, joka ainakin osittain ympäröi mikroskooppisia alueita ja pitää muut tulenkestävät hiukkaset, jotka eivät liity mainittuun alusmetalliin, lujasti kiinni paikallaan muodostaen ylimääräisen kulutusta kestävän päällysteen.

6. Patenttivaatimuksen 1 tai 3 tai 5 mukainen artikkeli, t u n n e t t u siitä, että se sisältää useita mainittuja sikermiä, jotka ovat vierekkäisiä muodostaen mikroskooppisia tulenkestävän metallin alueita ja useita mainittuja mikroskooppisia alueita, jotka ovat vierekkäisiä muodostaen makroskooppisia alueita tulenkestävästä metallista alusmetallin päälle.

7. Patenttivaatimuksen 1, 3, 4, 5 tai 6 mukainen artikkeli, t u n n e t t u siitä, että alusmetallin lähellä pintaa sijaitsevassa alueessa on tunnusomaisia, kooltaan ja muodoltaan epäsäännöllisiä epäsäännöllisyyksiä, aukkoja, halkeamia tai huokosia, siinä on monia mainittuja sikermiä, jotka ovat vierekkäisiä muodostaen mikroskooppisia tulenkestävän metallin alueita, ja useita mainittuja mikroskooppisia alueita lähellä pintaa sijaitsevassa alueessa luonteenomaisten epäsäännöllisyyksien kohdalla, jolloin mainitut mikroskooppiset alueet saadaan osittain ja havaittavasti peittämään mainittu lähellä pintaa sijaitseva alue.

8. Patenttivaatimuksen 1, 3, 5, 6 tai 7 mukainen artikkeli, t u n n e t t u siitä, että makroskooppiset alueet ovat vierekkäisiä ja muodostavat tulenkestävästä metallista alusmetallin päälle makroskooppisesti yhtenäisen päällysteen.

9. Patenttivaatimuksen 1, 3, 5, 6, 7 tai 8 mukainen artikkeli, t u n n e t t u siitä, että alusmateriaalin metalli on rauta tai teräs.

10. Patenttivaatimuksen 1, 3, 5, 6, 7 tai 9 mukainen artikkeli, t u n n e t t u siitä, että tulenkestävä metalli on molybdeeni tai volframi.

11. Patenttivaatimuksen 1, 3, 5, 7 tai 8 mukainen artikkeli, t u n n e t t u siitä, että apuaine on kloridi.

12. Patenttivaatimuksen 1, 3, 5, 7 tai 8 mukainen artikkeli, t u n n e t t u siitä, että mainittu apuaine muodostaa varaston erillisille tulenkestävän metallin lisähiukkasille, jotka eivät ole samoja kuin alusmetallin kanssa kosketuksessa olevat, jolloin mainitut tulenkestävän metallin lisähiukkaset antavat alusmetallille paremmat kulutusominaisuudet.

13. Menetelmä, jonka avulla suhteellisen huonosti kulutusta kestävä alusmetallin päälle kerrostetaan tulenkestävää metallia, t u n n e t t u siitä, että käytetään elektrolyyttimateriaalia, joka kykenee dissosioitumaan ioneiksi ja jonka konduktanssisuhde on välillä 0,13 - 0,93 laskettuna 0,1-normaalissa liuoksessa, käytetään hiukkasmaista tulenkestävää metallia, joka tullaan kerrostamaan alusmateriaalin lähellä pintaa sijaitsevaan alueeseen, jolloin tulenkestävän metallin sulamispiste on vähintään 1490°C, sekoitetaan 99 - 50 painoprosenttia tulenkestävää metallia ja 1 - 50 painoprosenttia elektrolyyttiä niin kauan, että jokaisen kerrostettavan tulenkestävän metallin hiukkasen pinnasta paljastuu ainakin osa, ja ainakin osittain ympäröidään tulenkestävän metallin hiukkaset mainitulla elektrolyytillä, mainitun seoksen kosteuspitoisuus pidetään sellaisena, että elektrolyytin ominaisvastus pysyy pienempänä kuin noin 10^6 ohmi-senttimetriä mainitussa seoksessa, jolloin tulenkestävän metallin ionin konsentraatioksi saadaan 1-60 g/l liuosta, alusmateriaalin pinta saatetaan kosketukseen ja ainakin osittain päällystetään hiukkasmaisessa muodossa olevan tulenkestävän metallin ja mainitun elektrolyyttiseoksen kanssa, mainittu seos saatetaan reagoimaan alusmateriaalin kanssa lämpötiloissa välillä 0 ja 200°C, ja kerrostetaan tulenkestävä metalli alusmateriaalin lähellä pintaa sijaitsevaan alustaan erillisinä hiukkasina, jolloin alusmateriaalille saadaan suojaava pinta.

14. Patenttivaatimuksen 13 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että tulenkestävä metalli kerrostetaan erillisinä hiukkasina.

15. Patenttivaatimuksen 13 ja 14 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että reaktio suoritetaan lämpötilassa välillä 15 ja 40°C.

16. Patenttivaatimuksen 13 ja 14 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että tulenkestävä metalli kerrostetaan 0,5 mm:n paksuuteen asti alusmetallin lähellä pintaa sijaitsevaan alueeseen.

17. Jonkin patenttivaatimuksen 13 - 16 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että elektrolyytin dissosiaatiosuhde on 0,60 - 0,93.

18. Jonkin patenttivaatimuksen 13 - 17 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että elektrolyytti on suolahappo tai kloridi.

19. Jonkin patenttivaatimuksen 13 - 18 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että tulenkestävä metalli on molybdeeni tai volframi.

20. Jonkin patenttivaatimuksen 13 - 19 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että tulenkestävän metallin hiukkaskoko on 0,01 mikronia - noin 1,0 mm.

21. Jonkin patenttivaatimuksen 13 - 20 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että alusmetalli on rauta tai teräs.

22. Jonkin patenttivaatimuksen 13 - 21 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että tulenkestävän metallin ja elektrolyytin seosta sekoitetaan noin 30 minuuttia - 30 päivää mainittujen paljaiden pintojen muodostamiseksi.

23. Patenttivaatimusten 13 - 22 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että tulenkestävän metallin ionikonsentraatio muodostetaan pitämällä tulenkestäviä metallihiukkasia, joilla on paljaita pintoja, kosketuksessa elektrolyytin kanssa 10 minuuttia - 60 päivää.

24. Patenttivaatimusten 13 - 23 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että mainittu reaktioaika on välillä 1 - 168 tuntia.

25. Patenttivaatimusten 13 - 24 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että elektrolyyttiseoksen kosteuspitoisuus on 0,5 - 60 %.

26. Patenttivaatimusten 13 - 25 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että lisätään 1 - 10 painoprosenttia seoksesta ainetta, joka toimii sähkökemiallisen polarisaation estävänä aineena.

27. Patenttivaatimusten 13 - 26 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että aine, joka estää sähkökemiallisen polarisaation on valittu seuraavista: MnO_2 , CuO , HgO , platinametallijauhe, ionisoitavat rauta- ja tinahalogenidit, -sulfaatit, -nitraatit ja aktiivihili.

Patentkrav

1. Artikel av en basmetall med relativt liten slitstyrka och belagd med eldfast metall, k ä n n e t e c k n a d därav, att den består av en basmetall, vars slithållfasthet är relativt låg, av nämnda basmetall nära ytan beläget parti, en eldfast metall, vars smältpunkt är minst 1490°C och som har belagts på det nämnda partiet nära ytan och ansluter sig till basmetallen, varvid den eldfasta metallen har belagts som separata partiklar, många av de nämnda partiklarna angränsar och bildar anhopningar och den eldfasta metallens partikel anhopningar är skilda från varandra bildande på basmetallen en till den anslutande slitstark diskontinuerlig beläggning.

2. Artikel enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att den eldfasta metallen bildas a) av jodomorfa partiklar, varav mångas dimensioner är mindre än 2 mikrometer, b) av koaxiala partiklar, varav mångas dimensioner är mindre än 10 mikrometer, eller av jodomorfa eller nålformade partiklar.

3. Artikel enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att den innehåller basmetallens fasta korrosionsprodukt, som har bildats i det nämnda partiet nära ytan och ansluter sig till basmetallen, varvid korrosionsprodukten åtminstone delvis omger andra eldfasta partiklar vid ställen, där dessa andra partiklar inte ansluter sig till basmetallen, med tillhjälp av vilken de nämnda andra eldfasta partiklarna bildar en extra slitstark beläggning.

4. Artikel enligt patentkravet 1 eller 3, k ä n n e t e c k n a d därav, att många av de nämnda anhopningarna ytterligare angränsar bildande många mikroskopiska områden av eldfast metall, och att åtminstone några av dessa områden är skilda från varandra.

5. Artikel enligt patentkravet 4, k ä n n e t e c k n a d därav, att den innehåller basmetallens fasta korrosionsprodukt, som bildats i det nämnda partiet nära ytan och ansluter sig till basmetallen på områdena, som icke hör till de nämnda mikroskopiska områdena

eller till de nämnda eldfasta partiklarna, och den nämnda korrosionsprodukten, som åtminstone delvis omger de mikroskopiska områdena och fasthåller de andra eldfasta partiklarna, som inte ansluter sig till den nämnda basmetallen, tätt på sina platser bildande en extra slitstark beläggning.

6. Artikel enligt patentkravet 1 eller 3 eller 5, k ä n n e - t e c k n a d därav, att den innehåller flera nämnda anhopningar, som angränsar bildande mikroskopiska områden av eldfast metall och flera nämnda mikroskopiska områden, som angränsar bildande makroskopiska områden av den eldfasta metallen på basmetallen.

7. Artikel enligt patentkravet 1, 3, 4, 5 eller 6, k ä n n e - t e c k n a d därav, att basmetallens parti nära ytan har karakteristiska till storleken och formen irreguljära oregelbundenheter, öppningar, sprickor eller ihåligheter, den upptar många anhopningar som angränsar bildande mikroskopiska områden av eldfast metall, och många nämnda mikroskopiska områden i partiet nära ytan vid de karakteristiska oregelbundenheterna, varvid de nämnda mikroskopiska områdena delvis och klart fås att täcka det nämnda partiet nära ytan.

8. Artikel enligt patentkravet 1, 3, 5, 6 eller 7, k ä n n e - t e c k n a d därav, att de makroskopiska områdena är angränsande och bildar en makroskopiskt enhetlig beläggning av den eldfasta metallen på basmetallen.

9. Artikel enligt patentkravet 1, 3, 5, 6, 7 eller 8, k ä n n e - t e c k n a d därav, att basmaterialets metall är järn eller stål.

10. Artikel enligt patentkravet 1, 3, 5, 6, 7 eller 9, k ä n n e - t e c k n a d därav, att den eldfasta metallen är molybden eller volfram.

11. Artikel enligt patentkravet 1, 3, 5, 7 eller 8, k ä n n e - t e c k n a d därav, att hjälpämnet är klorid.

12. Artikel enligt patentkravet 1, 3, 5, 7 eller 8, k ä n n e -
t e c k n a d därav, att nämnda hjälpämne bildar lager för
ytterligare partiklar av den elfasta metallen, vilka icke är
desamma som de, som är i beröring med basmetallen, varvid de
nämnda ytterligare partiklarna av eldfast metall ger basmetallen
bättre slitstyrka.

13. Förfarande, varigenom på en basmetall med relativt dålig
slitstyrka lagras eldfast metall, k ä n n e t e c k n a t därav,
att elektrolytmaterial används, som förmår dissociera sig i joner
och vars konduktansförhållande ligger emellan 0,13 - 0,93 räknat i
0,1-normallösning.

partikelformig eldfast metall användes, som skall lagras i partiet
nära grundmateriallets yta, varvid den elfasta metallens smält-
punkten är minst 1490°C,

99 - 50 vikt-% eldfast metall och 1-50 vikt-% elektrolyt blandas
så länge, att ur varje eldfast metalls yta, som skall lagras,
friläggs åtminstone en del, och åtminstone delvis omges den eld-
fasta metallens partiklar med den nämnda elektrolyten,

den nämnda blandningens fukthalt hålls sådan, att elektrolytens
specifika motstånd är mindre än cirka 10^6 ohm-cm i den nämnda
blandningen, varvid till den elfasta metallens jonkoncentration
är 1 - 60 g/l lösning, basmateriallets yta bringas i beröring
och åtminstone delvis beläggs med den partikelformiga elfasta
metallen och med den nämnda elektrolytblandningen, den nämnda
kompositionen bringas att reagera med basmaterialet vid tempera-
turer mellan 0 - 200°C, och

den elfasta metallen lagras på basmateriallets parti nära ytan
som separata partiklar, varvid basmaterialet får en skyddande yta.

14. Förfarande enligt patentkravet 13, k ä n n e t e c k n a t
därav, att den elfasta metallen lagras som separata partiklar.

15. Förfarande enligt patentkravet 13 eller 14, k ä n n e -
t e c k n a t därav, att reaktionen utförs vid en temperaturen
mellan 15 och 40°C.

16. Förfarande enligt patentkravet 13 eller 14, k ä n n e t e c k -

n a t därav, att den eldfasta metallen lagras åtminstone upp till en tjocklek av 0,5 mm i basmetallens parti nära ytan.

17. Förfarande enligt något av patentkraven 13 - 16, k ä n n e - t e c k n a t därav, att elektrolytens dissociationsförhållande är 0,60 - 0,93.

18. Förfarande enligt något av patentkraven 13 - 17, k ä n n e - t e c k n a t därav, att elektrolyten är saltsyra eller klorid.

19. Förfarande enligt något av patentkraven 13 - 18, k ä n n e - t e c k n a t därav, att den eldfasta metallen är molybden eller volfram.

20. Förfarande enligt något av patentkraven 13 - 19, k ä n n e - t e c k n a t därav, att den eldfasta metallens partikelstorlek är 0,01 mikron - cirka 1,0 mm.

21. Förfarande enligt något av patentkraven 13 - 20, k ä n n e - t e c k n a t därav, att basmetallen är järn eller stål.

22. Förfarande enligt något av patentkraven 13 - 21, k ä n n e - t e c k n a t därav, att blandningen av den eldfasta metallen och elektrolyten omrörs under cirka 30 min. - 30 dagar för att bilda de nämnda frilagda ytorna.

23. Förfarande enligt patentkraven 13 - 22, k ä n n e t e c k n a t därav, att den eldfasta metallens jonkoncentration bildas genom att hålla eldfasta metallpartiklar, som har frilagda ytor, i beröring med elektrolyten under 10 min. - 60 dagar.

24. Förfarande enligt patentkraven 13 - 23, k ä n n e t e c k n a t därav, att den nämnda reaktionstiden ligger mellan 1 - 168 timmar.

25. Förfarande enligt patentkraven 13 - 24, k ä n n e t e c k n a t därav, att elektrolytbandningens fukthalt är 0,5 - 60 %.

26. Förfarande enligt patentkraven 13 - 25, k ä n n e t e c k n a t därav, att 1 - 10 vikt-% av blandningen tillsätts av ett ämne, vilket fungerar som elektrokemisk polarisation förhindrande ämne.

27. Förfarande enligt patentkraven 13 - 26, k ä n n e t e c k n a t därav, att ämnet, som förhindrar den elektrokemiska polarisationen, är vald bland följande: MnO_2 , CuO , H_2O , platinametallpulver, joniserbara järn- och tennhalogenider, -sulfater, -nitrater och aktivkol.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Kuulutusjulkaisuja:-Utläggningsskrifter: Saksan Liittotasavalta-Föbundsrepubliken Tyskland(DE) 1 239 164 (C 23 c 17/00), 1 247 805 (C 23 c 17/00).
Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: Iso-Britannia-Storbritannien(GB) 1 184 098 (C 23 C 17/00). USA(US) 3 723 078 (B 32 b 15/00).

