

URZĄD PATENTOWY w WARSZAWIE OPIS PATENTOWY

B23 k 9/16

Nr 31124

Kl. 49 h, 36/01

Heinrich Friedrich August Lübbecke, Berlin i Erich Kruppa, Berlin

Sposób wytwarzania powłok, zawierających chrom, spawanych z obrabianym przedmiotem

Zgłoszono 17 sierpnia 1939

Udzielono 6 listopada 1942

Pierwszeństwo: 18 sierpnia 1938 dla zastrz. 1, 2, 4—8;
15 października 1938 dla zastrz. 7; 28 listopada 1938 dla
zastrz. 9—14; 9 grudnia 1938 dla zastrz. 15—17 (Niemcy)

Proponowano już uodporniać powierzchnie obrabianych przedmiotów metalowych przeciwko działaniom chemicznym lub cieplnym oraz obciążeniom mechanicznym za pomocą wprowadzania chromu do ich powierzchniowej warstwy drogą dyfuzji. Tworzenie się kryształków mieszanых daje wprawdzie w wyniku mocne i dokładne związanie chromu z powlekanyim nim przedmiotem, jednakże dyfuzja wymaga długich okresów czasu oraz stosowania wysokich temperatur.

Znane też jest elektrolityczne powlekanie przedmiotów warstwą twardego chromu. Przy stosowaniu takiego sposobu

wzrost grubości warstwy jest nadzwyczaj powolny. Warstwa o grubości 1 mm powstaje przy zastosowaniu prądu o gęstości około 60A na dm^2 powierzchni po upływie około 20 godzin. W przypadku, gdy przedmioty wystawione są na duże obciążenia mechaniczne względnie działania cieplne, przywieranie powłok chromowych, sporządzonych elektrolitycznie, jest niedostateczne. Często występujące odskakiwanie względnie odłupywanie się powłok.

Wbrew znanym dotychczas doświadczeniom praktycznym oraz faktom naukowym stwierdzono nadspodziewanie, że przedmioty dowolnego rodzaju, w szczególności

zaś przedmioty stalowe lub żelazne, można powlekać warstwą względnie powłoką chromu w sposób bardzo niekosztowny, przypajając chrom do powierzchni obrabianego przedmiotu. Zachodzi przy tym jednak potrzeba zabezpieczania spoiny osłoną gazową, np. wodorową, ponieważ w braku takiego zabezpieczenia chrom utleniałby się natychmiast przy ogrzewaniu; najlepiej jest wykonywać to spawanie za pomocą łuku elektrycznego.

Znaczne uproszczenie sposobu według wynalazku umożliwiające jest dzięki stwierdzonej doświadczalnie okoliczności, że wodór, okłudowany w chromie, otrzymanym elektrolitycznie, uwalnia się przy ogrzewaniu chromu, wytwarzając w ten sposób podczas spawania nadwyzczaj skutecznie działającą ochronną powłokę gazową. Przy wytwarzaniu chromu drogą elektrolityczną można bez trudu, stosując odpowiednio wysokie temperatury kąpeli elektrolitycznej oraz duże gęstości prądu, wprowadzić do chromu wodór gazowy w ilości, sięgającej granic nasycenia.

Według dalszego rozwinięcia myśli wynalazczej proponuje się przeto stosować jako dodatek do spoiwa lub jako materiał elektrod spawalniczych chrom o dużej zawartości wodoru, w szczególności zaś chrom elektrolityczny.

Można też jednak przy zaopatrywaniu powierzchni w warstwy, odporne na zużycie, postępować ze względów oszczędnościowych w ten sposób, że główną część warstwy spawa się z przedmiotem, następnie zaś osadza na niej jeszcze elektrolitycznie cienką warstwę chromu.

Do spawania można stosować zamiast czystego chromu również i jego stopy lub też związki. W takich przypadkach powłoki o wielkiej twardości można wytwarzać z korzyścią w ten sposób, że w łuku elektrycznym topi się w obecności gazowych związków metaloidów elektrody bądź ze

stopu chromu, bądź też z czystego chromu, spawając stopiony metal z przedmiotami dowolnego rodzaju.

Stopy chromu, które po spojeniu wykazują wielką twardość bez dodatkowej obróbki cieplnej, zawierają zasadniczo chrom z dodatkami metali ciężkich lub lekkich lub też ich związków. Spośród wielu licznych możliwości wytwarzania elektrod do spawania ze stopów względnie mieszaniny metali, zawierających głównie chrom, wymienia się kilka następujących przykładów wykonania:

Przykład I	60% Cr,	35% W,	5% Mn,
" II	50% Cr,	25% W,	10% Mo, 15 Co.
" III	70% Cr,	5% W,	25% Fe,
" IV	60% Cr,	30% WC,	10% Co,
" V	95% Cr,	3% Al,	2% Si,
" VI	98% Cr,	2% Be.	

Powłoki metalowe, wytworzone według wynalazku ze związków chromu, powstają przy topieniu elektrody chromowej w obecności gazowych związków metaloidów. Zależnie od zastosowanego związku gazowego chrom tworzy taki lub inny potrzebny w danym razie stop; tak np. przy zastosowaniu amoniaku powstaje azotyn chromu, przy zastosowaniu borowodoru — borek chromu, przy zastosowaniu krzemowodoru — krzemek chromu, przy zastosowaniu węglowodorów — węglik chromu, przy zastosowaniu fosforowodoru — fosforek chromu.

Pewnym szczególnym znamieniem sposobu według wynalazku jest okoliczność, że w przypojonej powierzchniowej powłoce metalowej powstaje w strefie zewnętrznej warstwa najwyższego stężenia nowego związku, a to wskutek tego, że prąd gazu jest podtrzymywany po zakończeniu samego spawania aż do zupełnego ochłodzenia.

Gazowe związki metaloidów ulegają w łuku elektrycznym dysocjacji, przy czym jednocześnie zachodzi izolowanie atomów metaloidów. W tym stanie atomy te wchodzą bardzo chętnie w reakcje chemiczne.

Okoliczność ta wyjaśnia fakt, że powstają przy tym stopy chromu o właściwościach bardzo korzystnych w porównaniu z czystym chromem, pomimo iż chrom względnie stopy, zawierające chrom jako składnik główny, przechodzą podczas spawania w stan ciekły jedynie na krótki tylko czas. Nie jest przy tym bynajmniej rzeczą konieczną, aby cała ilość przypojonego do powierzchni metalu przekształciła się zupełnie w odpowiedni nowy związek. Wystarczy bowiem, jeśli przekształcenie to jest jedynie częściowe, aby uzyskać większą twardość otrzymanej powłoki metalowej w porównaniu z czystym materiałem spoiwa.

Elektrody do spawania można sporządzać w drodze topienia i odlewu lub też za pomocą prasowania i spiekania drobno sproszkowanego chromu względnie odpowiednich mieszanin metali.

Elektrody, potrzebne do stosowania sposobu w celu wytwarzania powłok metalowych ze związków chromu, wykonane z chromu elektrolitycznego, można wytwarzać stosunkowo tanio również i w ten sposób, że chrom osadza się w odpowiedniej postaci zewnętrznej elektrolitycznie na katodzie, wykonanej ze stopu, którego zasadniczym składnikiem jest bizmut (metal Wooda), osłaniając ją w razie potrzeby częściowo materiałem izolacyjnym. Po zakończeniu elektrolizy wystarcza zanurzenie katody bizmutowej, zawierającej utworzoną w ten sposób elektrodę chromową, do wrzącej wody lub gorącego oleju, aby stopić i usunąć metal, stanowiący podłoże, i odsłonić w ten sposób gotową elektrodę chromową.

Sposób według wynalazku umożliwia też spawanie stopów chromu. Do tego celu stosuje się np. pręt, złożony ze składników stopu, zawierający w sobie pewną ilość wodoru, wystarczającą do utworzenia zabezpieczającej warstwy gazowej podczas spa-

wania. Pręt ten może być dobrany tak, aby odpowiednie dodatki metalowe znajdowały się w wydrążonym pręcie z chromu, naładowanym wodorem. Krople, powstające na topiącym się końcu wytworzonego w ten sposób pręta do spawania, powodują łącznie się stopionego chromu, tworzącego płaszcz, z dodatkowym metalem rdzenia, przy czym powstaje stop, wiążący się silnie z obrabianym przedmiotem przy wytwarzaniu przypojonej powłoki. Wodór, nagromadzony w rurce chromowej, uwalnia się pod wpływem wysokiej temperatury spawania względnie łuku elektrycznego, otaczając przy tym miejsce spawania gęstą, zabezpieczającą powłoką gazową.

W ten sposób można wytwarzać powłoki ze stopów chromowych, które, zależnie od celu przeznaczenia, są bądź ciągliwe i niezbyt twarde, bądź też ciągliwe i twarde, bądź też w końcu ciągliwe i bardzo twarde oraz odporne na ścieranie.

Ciągliwy, niezbyt twardy i dający się łatwo obrabiać stop chromowy powstaje, jeżeli rdzeń rurki chromowej wykonany jest np. z kobaltu, a w rurce i rdzeniu razem zawarte jest np. 50% chromu i 50% kobaltu.

Ciągliwe i twarde stopy chromowe uzyskuje się, jeżeli rdzeń rurki chromowej wykonany jest z wolframu, molibdenu, tytanu, tantalu, wanadu itp. wziętych oddzielnie lub w dowolnej mieszaninie, ewentualnie też z innymi metalami wiążącymi. Nadającym się do tego celu składem rdzenia jest np. skład następujący: 50% wolframu, 25% kobaltu, 10% manganu, 5% krzemu, 10% molibdenu. Stosunek ilości chromu w rurce do składników stopu w rdzeniu może wynosić np. 1:1.

Stopy chromowe o największej twardości i o wielkiej odporności na zużycie powstają przy topieniu rurki chromowej, której rdzeń wykonany jest ze związków metali, jak np. węglików, azotków, borków

lub krzemków. Rdzeń może być wykonany z metali, do których domieszane są pierwiastki potrzebnych związków, np. węgiel. Związki metalowe są zamknięte wówczas w warstwie przypojonej w postaci kryształków mikroskopijnych. Aby nadać przypojonej warstwie ze stopu chromowego oprócz najwyższej twardości także i odpowiednią potrzebną ciągliwość, dobrze jest dodać do składu rdzenia jeden z metali z grupy żelaza, np. żelazo, nikiel lub kobalt.

Do napełniania wnętrza pręta z chromu lub do wtłaczania do wnętrza tego pręta nadają się najlepiej metale, drobno sproszkowane. Metale te mogą być zmieszane z odpowiednim środkiem wiążącym, np. szkłem wodnym, które przy spawaniu działa też jeszcze zarazem jako czynnik odtleniający.

Inna odmiana sposobu według wynalazku polega na tym, że ciągnięty drut lub też odlany pręt, albo też sprasowany i ewentualnie spieczony pręt, wykonany z potrzebnych składników stopu względnie związku metali, pokrywa się elektrolitycznie płaszczem chromowym, włączając jeszcze ewentualnie cienką warstwę pośrednią np. z niklu lub miedzi. Jeżeli płaszcz chromowy o pożądanej każdorazowo gęstości wytwarza się elektrolitycznie w gorącej kąpeli chromowej z zastosowaniem dużej gęstości prądu, to wodór gazowy gromadzi się wówczas nie tylko w tym płaszczu chromowym, ale też drogą dyfuzji również i w rdzeniu metalowym.

Obciążenie wodorem ciągniętego, lane go lub spieczonego pręta z dowolnego stopu chromowego może być również przeprowadzone w ten sposób, że pręt ten ogrzewa się do temperatury około 800—1000°C i następnie ochładza się go powoli w atmosferze wodorowej, ewentualnie z zastosowaniem ciśnienia.

Rurki chromowe, potrzebne do sporzą-

dzania pałeczek, wytwarza się elektrolitycznie na katodzie, stanowiącej nośnik, i oddziela się je od niej chemicznie. Takie uwalnianie rurki chromowej, osadzonej na drucie lub też na pełnym pręcie z żelaza, miedzi lub mosiądzu, jest rzeczą trudną i często dość kosztowną. Daje się to jednak przeprowadzić z łatwością bez większej straty materiału, gdy jako katodę, stanowiącą nośnik, zastosuje się cienkościenną rurkę, np. rurkę włoskowatą z miedzi lub mosiądzu.

Dalsza odmiana wynalazku polega na tym, że wydrażony pręt chromowy nie tylko wypełnia się w jego wnętrzu różnymi składnikami stopu, ale też osłania się nimi równomiernie po stronie zewnętrznej, przy czym ewentualnie można nawet zrezygnować z wypełniania jego wnętrza. Osłonę zewnętrzną powierzchni pręta chromowego można uzyskać, powlekając go pastą, zawierającą potrzebne w tym wypadku składniki stopu i stosując przy tym ewentualnie jako zasadniczy składnik pasty materiał odtleniający względnie usuwający żuźle. Jeżeli pręt chromowy powleczony jest składnikami stopu jedynie po swej stronie zewnętrznej, to zamiast wydrażonego pręta można stosować również i pełny pręt chromowy.

Metale, stosowane jako składniki stopu, mogą same również zawierać okludowany wodór. Ta ostatnia możliwość daje korzystne wyniki, zwłaszcza wówczas, gdy pręty chromowe posiadają małą grubość ścianek lub małą średnicę, aby podczas spawania uwalniał się wówczas i wodór, zawarty w tych składnikach, wskutek czego występuje wzmożone działanie odtleniające, a do łuku elektrycznego doprowadzana jest dostateczna ilość gazu zabezpieczającego.

Z a s t r z e ż e n i a p a t e n t o w e .

1. Sposób wytwarzania spawanych z obrabianym przedmiotem powłok, zawiera-

jących chrom, znamienny tym, że spawanie odbywa się przy zastosowaniu gazowej warstwy zabezpieczającej, w szczególności warstwy wodoru, za pomocą pręta spawalniczego lub najlepiej łuku elektrycznego.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że jako dodatkowy materiał spoiwa lub jako elektrodę spawalniczą stosuje się chrom, naładowany wodorem, w szczególności zaś chrom, wytworzony elektrolitycznie.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamienny tym, że przypojoną powłokę chromu pokrywa się jeszcze elektrolitycznie cienką jego warstwą.

4. Sposób według zastrz. 1 w zastosowaniu do przedmiotów dowolnej postaci, znamienny tym, że zamiast chromu przypaja się w łuku elektrycznym związki chromowe przez topienie elektrody chromowej w łuku elektrycznym, przy czym stopiona część jednocześnie przekształcana jest w obecności związków gazowych, zawierających potrzebne w danym razie składniki metaloidowe, całkowicie lub częściowo w związek chromu.

5. Sposób według zastrz. 4, znamienny tym, że stosuje się topliwą elektrodę ze stopu, zawierającego głównie chrom, która po przypojeniu warstwy i ochłodzeniu jej posiada większą twardość, niż czysty chrom, ewentualnie w obecności gazowych związków metaloidów.

6. Sposób według zastrz. 4 i 5, znamienny tym, że prąd wodoru podtrzymuje się aż do ochłodzenia przypojonej powłoki metalowej.

7. Sposób według zastrz. 4, znamienny tym, że elektrodę chromową dowolnej postaci wytwarza się elektrolitycznie na rdzeniu, służącym jako katoda, wykonanym ze stopu, którego głównym składnikiem jest bizmut, po czym oddziela się tę elektrodę od katody przez wytapianie za-

wierającego bizmut rdzenia w gorącej wodzie lub oleju.

8. Sposób według zastrz. 4 i 5, znamienny tym, że topliwa elektroda z chromu lub stopu, zawierającego głównie chrom, wytwarza się ze sproszkowanego chromu lub sproszkowanych mieszanin metalowych za pomocą prasowania i spiekania.

9. Pręt do spawania sposobem według zastrz. 1 i 2 za pomocą stopu chromu, znamienny tym, że składa się z wydrążonej rurki chromowej, naładowanej wodorem, oraz rdzenia, utworzonego z pozostałego względnie z pozostałych rozdrobnionych składników potrzebnego stopu.

10. Pręt według zastrz. 9, znamienny tym, że rdzeń składa się z takich związków metali względnie takich ciał, wytwarzających podobne związki metalowe pod działaniem gorąca, że przy topieniu ich z chromem powstaje twardy stop chromu względnie że tworzą one twarde kryształy, zawarte w masie stopionego chromu, jak np. metal z grupy żelaza.

11. Pręt według zastrz. 9 i 10, znamienny tym, że do metalu rdzenia dodany jest środek odtleniający.

12. Sposób wytwarzania prętów spawalniczych według zastrz. 9 i 10, znamienny tym, że rdzeń otacza się elektrolitycznie płaszczem z chromu.

13. Sposób wytwarzania prętów do spawania według zastrz. 9 i 10, znamienny tym, że składniki stopu, tworzące rdzeń, wprowadza się do wydrążonego pręta z elektrolitycznego chromu.

14. Pręt według zastrz. 13, znamienny tym, że posiada chrom, osadzony elektrolitycznie na katodzie, stanowiącej nośnik, wykonanej w postaci cienkościennej rurki włoskowatej, a otrzymaną w ten sposób rurkę z chromu uwalnia się od nośnika za pomocą zabiegów chemicznych.

15. Pręt spawalniczy do przeprowadzania spawania według zastrz. 1 i 2 za pomo-

cą stopu z chromu, znamienny tym, że składa się z rdzenia chromowego, naładowanego wodorem, oraz płaszcz z pozostałego względnie pozostałych rozdrobnionych składników potrzebnego stopu.

16. Pręt do spawania według zastrz. 15, znamienny tym, że rdzeń chromowy jest wydrążony i jest napełniony częścią materiału stopu lub mieszaniny stopu.

17. Sposób wytwarzania prętów do spawania według zastrz. 15—16, znamienny tym, że rozdrobnione składniki stopu, sta-

nowiące płaszcz, rozdrabnia się na pastę, najlepiej z zastosowaniem środków odtleniających względnie usuwających żuźle, jako czynników wiążących, którą to pastą pokrywa się rdzeń z chromu.

Heinrich Friedrich
August Lübbecke, Erich Kruppa

Zastępca: M. Skrzypkowski
rzecznik patentowy