



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 13.06.77 (P. 198824)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 24.04.78

Opis patentowy opublikowano: 31.07.1980

Int. Cl.²
C21D 1/56
C08L 29/04

CZYTELNIA

Urząd Patentowy
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórcy wynalazku: Kazimierz Derlacki, Wacław Luty, Jerzy Stachyra

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 polialkohol winylowy. Kąpiele hartownicze sporządzone ze środka będącego przedmiotem wynalazku przeznaczone są do hartowania natryskowego lub zanurzeniowego stali węglowych lub stopowych, a także do hartowania detali nawęglanych lub węglazotowanych. Kąpiele hartownicze ze środka według wynalazku mogą też być zastosowane do obróbki cieplnej części żeliwnych, miedzianych, aluminiowych, ze stopów aluminium lub z brązów.

Przez zdolność chłodzącą kąpeli hartowniczej w niniejszym zgłoszeniu rozumie się czas schładzania zanurzonego w tej kąpeli konkretnego przedmiotu stalowego nagrzanego do temperatury 820°C i ochładzanego do temperatury 100°C. Powyżej zdefiniowana zdolność chłodząca jest średnią zdolnością chłodzącą w zakresie temperatur 820—100°C. Z punktu widzenia obróbki cieplnej oprócz takiego scharakteryzowania kąpeli hartowniczych ważna jest ich inna charakterystyka znana pod nazwą maksymalnej zdolności chłodzącej. Przez maksymalną zdolność chłodzącą kąpeli hartowniczej rozumie się maksymalną szybkość chłodzenia rozumianą jako pochodną zmian temperatury ochładzanego przedmiotu po czasie w którym te zmiany zachodzą. Z punktu widzenia obróbki cieplnej ważne jest

2

aby maksymalna zdolność chłodząca kąpeli była osiągana w przedziale temperatur w którym fazy aktualnie występujące w nagrzanym metalu są najmniej stabilne. Inaczej mówiąc, chodzi o to aby kąpiel hartownicza zapewniała możliwie najkrótszy czas, w którym temperatura hartowanego metalu zawarta jest w przedziale w którym aktualnie występujące w nagrzanym metalu fazy są najmniej stabilne. Powyższe omówienie pojęć „zdolność chłodząca” i „maksymalna zdolność chłodząca” jest oparte na pracy G. Becka „Définition et mesure du pouvoir refroidissant, des liquides de trempe, moyens pour contrôle”, opublikowanej przez Commission des Etudes Métallurgiques w Nancy w 1972 r.

Znane dotychczas środki do sporządzania wodnych kąpeli hartowniczych zawierające polialkohol winylowy zawierają oprócz niego, według G. R. Furmana — „Quénching” Lubrication 57 nr 2 i 3 (1971), glicerynę lub jeden z alkonodioli na przykład glikol etylenowy lub mieszaninę alkonodioli o dowolnych stosunkach między składnikami lub mieszaninę gliceryny i jednego lub kilku alkonodioli. Ciężar cząsteczkowy stosowanych oprócz polialkoholu winylowego związków chemicznych był mniejszy od 200.

Według polskiego opisu patentowego nr 86772 środki te są roztworami wodnymi polialkoholu winylowego i gliceryny zawierającymi 1—17% wagowych polialkoholu winylowego i 0,5—60% wa-

gowych gliceryny co oznacza, że na 1 część wagową polialkoholu winylowego przypada 0,16—34 części wagowych gliceryny. Stężenie kąpeli hartowniczych sporządzonych z takich środków zawarte jest w granicach 2—20% zależnie od zawartości polialkoholu winylowego w wyjściowym środku. Stężenie związków zawierających grupę —OH w kąpielach hartowniczych sporządzonych z dotychczas znanych środków nie przekracza 5% wagowych. W tym stężeniu substancje te nie wpływają na zdolności chłodzące kąpeli; wykazał to Ch. Dumont w pracy doktorskiej „Etude du pouvoir refroidissant des liquides de trempe vaporisables” wykonanej w Université de Nancy. Substancje te zapobiegają jedynie powstawaniu na hartowanym przedmiocie trudnizmywalnej warstwy zwęglonej oraz wytrącaniu się polialkoholu winylowego bądź ze środka bądź z kąpeli hartowniczej. Zdolność chłodząca kąpeli sporządzonych z tych środków zależy od jego stężenia w kąpeli o ile temperatura kąpeli jest stała. Im bardziej kąpiele są rozcieńczone tym bardziej ich zdolność chłodząca jest zbliżona do zdolności chłodzącej wody, a im bardziej kąpiele są stęższe tym bardziej ich zdolność chłodząca jest zbliżona do zdolności chłodzącej olejów mineralnych.

Celem wynalazku jest dobranie takich składników środka oprócz polialkoholu winylowego, które nie tylko będą zapobiegać wytrącaniu się jego z roztworu, ale także będą stymulować zdolność chłodzącą wody w tym samym kierunku co polialkohol winylowy, to znaczy będą zmniejszać zdolność chłodzącą wody. Inaczej mówiąc celem wynalazku jest dobranie takich składników środka, które będą powodować to, że rozcieńczenie roztworów wodnych środka nie wpłynie na zmianę zdolności chłodzących. Jeszcze inaczej mówiąc, chodzi o dobranie synergicznej w stosunku do zdolności chłodzącej mieszaniny składników środka do sporządzania kąpeli.

Środek według wynalazku składa się z polialkoholu winylowego inhibitora korozji, środka grzybo- i bakteriobójczego, środka antypianowego i środka zapachowego a także innych nie stosowanych do tego typu środków komponentów. Środek według wynalazku zawiera na 1 część wagową polialkoholu winylowego: 0,25÷2000 części wagowych polimerów tlenku etylenu lub pochodnych tlenku etylenu o ciężarze cząsteczkowym zawartym w granicach 300÷6000, 0÷1,5 części wagowych karboksymetylocelulozy, 0÷100,5 części wagowych anionowoczynnych tensydów, 0÷4002 części wagowych alkoholi wielowodorotlenowych oraz 0÷5000 części wagowych wody.

Własności wodnych roztworów polialkoholu winylowego i polimerów tlenku etylenu lub pochodnymi tlenku etylenu są stabilizowane dodatkiem karboksymetylocelulozy. Szczególnie korzystny wpływ ma karboksymetyloceluloza w której stosunek ilości grup —OCH₂—COOH do ilości grup —OH zawarty jest w granicach 0,43÷1,76, a stopień polimeryzacji w przybliżeniu wynosi 270. Zdolność chłodząca mieszanin polialkoholu winylowego z polimerami tlenku etylenu lub pochodnymi tlenku etylenu, a także mieszanin polialko-

holu winylowego z tymi polimerami i karboksymetylocelulozą zbliża się do zdolności chłodzącej oleju po dodaniu anionowo czynnych tensydów, najkorzystniej gdy są to sole sodowe kwaśnych estrów kwasu siarkowego i alkoholi tłuszczowych. Szybkość rozpuszczania w wodzie środków złożonych z polialkoholu winylowego i polimerów tlenku etylenu lub jego pochodnych lub z polialkoholu winylowego, tych polimerów i karboksymetylocelulozy lub z polialkoholu winylowego, polimerów tlenku etylenu lub jego pochodnych i anionowo czynnych tensydów lub z polialkoholu winylowego tych polimerów, karboksymeloellulozy i anionowoczynnych tensydów wzrasta gdy doda się nasyconych alkoholi wielowodorotlenowych, których cząsteczka zawiera nie mniej niż cztery grupy wodorotlenowe. Najkorzystniej gdy jest to mannit, sorbit lub pentaerytryt lub ich mieszaniny. Najkorzystniejszymi mieszaninami są mieszaniny 1:1 pentaerytrytu i sorbitu lub mieszaniny 1:1 pentaerytrytu i mannitu. Dodatek tych alkoholi hamuje odparowanie wody z kąpeli, co przyczynia się do stabilizacji ich właściwości. Działanie to jest szczególnie widoczne w środku, który zawiera aminowoczynny tensyd lub karboksymetylocelulozę. Środek według wynalazku może zawierać wodę; jest to szczególnie wskazane gdy mieszanina komponentów środka ze względu na ciężar cząsteczkowy użytego lub użytych polimerów ma konsystencję pasty. Dodatek odpowiedniej ilości wody przeprowadza pastę w ciecz, ułatwia to obchodzenie się ze środkiem, przy sporządzaniu z niego kąpeli hartowniczych. Środki według wynalazku zawierające polimer tlenku etylenu lub jego pochodnych o ciężarze cząsteczkowym do 600 są cieczami, natomiast zawierające taki polimer o ciężarze cząsteczkowym większym od 1500 są ciałami stałymi, o ile nie zawierają wody. Jeżeli użyty do wytworzenia środka polimer ma ciężar cząsteczkowy zawarty w granicach 601—1499 to środek jest pastą. Środek według wynalazku można otrzymać przez zmieszanie środków zawierających polialkohol winylowy ze środkiem zawierającym jeden z polimerów tlenku etylenu lub jego pochodnych. Na przykład zmieszanie znanego środka z polskiego opisu patentowego nr 86722 zawierającego 15% polialkoholu winylowego z preparatem znanym z polskiego opisu patentowego nr 92610 zawierającego 45% polimeru tlenku etylenu w stosunku 1:1 daje preparat w którym na 1 część wagową polialkoholu winylowego przypada 3 części wagowe polimeru tlenku etylenu. Ze środka według wynalazku sporządza się kąpiele hartownicze, przez jego rozpuszczenie wodą. Sporządzone kąpiele mają stężenie 1—50% wagowych najkorzystniej 3—10% wagowych, zależnie od rodzaju składników środka i ich zawartości a także od składu i własności chłodzonego materiału jak również od wymiarów i kształtów chłodzonego detalu.

Stężenie kąpeli sporządzonych ze środków zawierających wodę oblicza się w stosunku do masy bezwodnej. Ze środka według wynalazku otrzymuje się kąpiele hartownicze w ten sposób, że w wannie, w której ma być sporządzona kąpiel,

ogrzewa się do temperatury 60–80°C połowę potrzebnej do jej sporządzenia wody i dodaje się odpowiednią ilość środka w 5–10 równych porcjach. Po stopieniu się dodanej porcji środka zawartość wanny miesza się przez 5–10 minut, podgrzewa do pierwotnej temperatury i dodaje nową porcję środka. Po wymieszaniu zawartości wanny po dodaniu ostatniej porcji środka, roztworu nie podgrzewa się tylko dodaje się w 2–5 porcjach pozostałą ilość wody o temperaturze pokojowej. W wyniku tego temperatura kąpieli obniża się do 25–40°C. Jeżeli wanna w której przygotowuje się kąpiel nie zawiera elementów grzejnych, to wówczas wypełnia się ją 1/5 potrzebnej ilości wody ogrzanej do temperatury 60–80°C i dodaje 1/5–1/10 ilości środka. Po stopieniu i wymieszaniu zawartości wanny dodaje się do niej 1/10 potrzebnej wody ogrzanej do temperatury 60–80°C. Tak postępuje się aż do dodania całkowitej ilości wody. Po dodaniu ostatniej porcji środka dodaje się pozostałą ilość wody i w miarę potrzeby kąpiel ochładza się do temperatury pracy.

Kąpiele po sporządzeniu odstawia się na 2–3 doby dla ustabilizowania ich własności chłodzących. Ustabilizowanie to można uzyskać również przez ogrzanie sporządzonej kąpieli do temperatury 105–130°C i ostudzenie jej do temperatury otoczenia przez dodanie wody która wyparowała z kąpieli w czasie ogrzewania. Temperatura kąpieli hartowniczych sporządzonych ze środka będącego przedmiotem wynalazku zawarta jest w przedziale 10–80°C najkorzystniej 25–30°C. Zdolność chłodząca kąpieli sporządzonych ze środka będącego przedmiotem wynalazku zależy od jej stężenia i temperatury. Im wyższe stężenie tym mniejsza jest maksymalna zdolność chłodząca i tym bardziej jest ona położona w przedziale temperatur niskich. W ten sam sposób wpływa na maksymalną zdolność chłodzącą podwyższenie temperatury kąpieli. Stężenie i temperaturę kąpieli dobiera się w zależności od kształtu i wymiarów hartowanego detalu oraz w zależności od własności materiału z którego jest wykonany. Hartowanie w kąpielach sporządzonych ze środka według wynalazku powoduje powstawanie warstwy zahartowanej o jednolitej grubości. Kąpiele hartownicze, stosowane do hartowania natryskowego zawierają dodatek środków antypianowych najkorzystniej gdy jest to olej metylosilikonowy zagęszczony krzemionką. Środki antypianowe można również dodawać do kąpieli stosowanych w hartowaniu objętościowym. Skutecznym środkiem przeciwko pienieniu się kąpieli jest dodatek kąpieli przepracowanej przez okres nie krótszy od 10 tygodni. Dodatek ten winien wynosić 1/100–1/50 objętościowych kąpieli.

Do chwili powstania niniejszego wynalazku znane były dwa typy środków do sporządzania wodnych kąpieli hartowniczych: środki zawierające polialkohol winylowy i środki zawierające polimery tlenku etylenu lub tlenków jego pochodnych. Celem niniejszego wynalazku było udoskonalenie preparatów zawierających polialkohol winylowy, wynikiem jest środek zawierający zarówno polialkohol jak i polimery tlenku etylenu lub

tlenków jego pochodnych. Z tego względu niniejszy wynalazek może być interpretowany albo jak w niniejszym zgłoszeniu jako udoskonalenie środków zawierających polialkohol winylowy albo jako udoskonalenie środków zawierających polimery tlenku etylenu lub tlenków jego pochodnych takich jak na przykład środka omówionego w polskim opisie patentowym nr 92610, w którym to preparacie anionoczynne tensydy zastąpiono polialkoholem winylowym bądź mieszaniną polialkoholu winylowego i anionowoczących tensydów.

Przedmiot wynalazku został przedstawiony w następujących przykładach wykonania.

Przykład I. Zmieszano 2 kg polialkoholu winylowego z 17,6 kg polimeru tlenku etylenu o ciężarze cząsteczkowym 6000. W środku tym na 1 część wagową polialkoholu winylowego przypada 8,8 części wagowych glikolu polietylenowego.

Środek użyto do sporządzenia 3,8% kąpieli hartowniczej w 600 l wannie. Wannę napełniono 250 litrami wody, ogrzano ją do 70°C. Do wody tej wrzucono 4 kg środka. Po stopieniu się środka dwufazową wówczas zawartość wanny wymieszano do uzyskania jednorodnego roztworu. Temperatura roztworu spadła poniżej 70°C. Po dogrzaniu zawartości wanny do temperatury 70°C ponownie wrzucono do niej 4 kg środka i powtórzono wyżej opisane czynności. W ten sposób stopiono i rozpuszczono pozostałą ilość środka. Po dodaniu ostatecznej porcji środka, ujednolodniono ciecz i dodano do niej pozostałe 250 l wody o temperaturze otoczenia i roztwór wymieszano. Wodę dodano porcjami 50-litrowymi, mieszając dokładnie po dodaniu każdej partii wody. Temperatura kąpieli po dodaniu całej ilości wody wynosiła 32°C. W kąpieli tej zahartowano z temperatury 820°C 30 sztuk nawęglonych kół zębatach wykonanych ze stali 1SHGM według polskiej normy PN72/H-84030 o nominalnym składzie chemicznym wyrażonym w procentach wagowych: 0,12÷0,19 węgla, 0,80÷1,10 manganu, 0,17÷0,37 krzemu, 0,80÷1,10 wolframu, 0,15÷0,25 molibdenu, nie więcej niż 0,30 niklu. Twardość powierzchniowa nawęglonych i zahartowanych kół wyniosła 60–62 HRC: żadne z nich nie było pęknięte na powierzchni żadnego z nich nie zaobserwowano miękkich plam.

Przykład II. Do 1 kg polimeru tlenku propylenu o ciężarze cząsteczkowym zawartym w granicach 300–350 dodano 10 g polialkoholu winylowego i przez mieszanie ujednolodniono otrzymany roztwór. Następnie wiano go do 19 kg takiego samego polimeru i ponownie mieszało przez 15 minut. W środku tym na 1 część wagową polialkoholu winylowego przypada 2000 części wagowych polimeru tlenku propylenu.

Z otrzymanego środka sporządzono 40 l 50% wodnej kąpieli hartowniczej. Zdolność chłodząca tej kąpieli była zbliżona do zdolności chłodzącej tzw. szybkich olejów hartowniczych. Kąpiel hartowniczą otrzymano przez rozpuszczenie 2 kg preparatu w 5 litrach wody o temperaturze 80°C, do tego roztworu dodano 2 l wody o temperaturze 80°C a następnie 3 kg środka do otrzymanego roztworu dodawano kolejno 2 l wody i 3 kg środka. Po dodaniu ostatniej porcji środka do ką-

pieli dodano dwa razy po 2,5 l wody o temperaturze pokojowej. Po schłodzeniu otrzymanej kąpieli do temperatury 30°C zahartowano w niej z temperatury 820°C 20 sztuk trzpieni o wymiarach $\varnothing 25 \times 100$ mm wykonanych ze stali 15 HGM. Twardość powierzchniową zahartowanych trzpieni wyniosła 61—64 HRC, na żadnym z trzpieni nie zauważono miękkich plam ani siatki pęknięć hartowniczych.

Przykład III. Do mieszaniny 0,3 kg polialkoholu winylowego z 2,7 kg polimeru tlenku etylenu o ciężarze cząsteczkowym 2000 dodano mieszaninę 0,1 kg karboksymetylocelulozy o stopniu spolimeryzowania 260 z 2,9 kg polimeru tlenku propylenu o ciężarze cząsteczkowym 1500 oraz po 5 kg polimeru tlenku etylenu o ciężarze cząsteczkowym 2000 i polimeru tlenku propylenu o ciężarze cząsteczkowym 5000. Otrzymaną mieszaninę ujednoludniono. Otrzymano 16 kg środka o składzie w procentach wagowych: polialkohol winylowy 1,88, karboksymetyloceluloza 0,62, mieszanina polimerów tlenku etylenu i propylenu 97,5.

Z tego środka sporządzono 200 l 8% kąpieli hartowniczej. Zdolność chłodząca tej kąpieli obniżyla się w sposób zauważalny dopiero po 4 miesiącach eksploatacji, podczas gdy dla kąpieli bez karboksymetylocelulozy zmienia się ona już po 6—10 tygodniach eksploatacji.

Przykład IV. Zmieszano ze sobą 0,16 kg polialkoholu winylowego 0,8 kg kwasu 2-amino-5-hydraksynaftalenosulfonowy-7-anionowoczynnego tensydu i 19 kg polimeru tlenku etylenu o ciężarze cząsteczkowym 1500. Mieszaninę ujednoludniono. Otrzymano 19,96 kg środka o składzie w % wag.

polimer tlenku etylenu	95,2
polialkohol winylowy	0,8
anionowoczynny tensyd	4,0

Z tego środka sporządzono 500 l 14% wodnej kąpieli hartowniczej w sposób analogiczny jak to zrobiono w przykładzie 1 z tym, że po jej zrobieniu ogrzano ją do 110°C, ostudzono do 35°C i uzupełniono wodą do pierwotnej objętości. W kąpieli tej hartowano z temperatury 780°C elementy pły tarczowej o grubości 10 mm wykonane ze stali N8E według polskiej normy PN-66/H-85020. Elementy te miały twardość 60—62 HRC, podczas gdy takie same elementy hartowane w kąpieli sporządzonej bez dodatku anionowoczynnego tensydu osiągały twardość powierzchniową 61—64 HRC lecz przy tym mocno się paczyły.

Przykład V. Sporządzono mieszaninę:

1. polimer tlenku propylenu o ciężarze cząsteczkowym 4000	20 kg	97,95%
2. polialkohol winylowy	0,2 kg	0,95%
3. karboksymetyloceluloza	0,05 kg	0,22%
4. sulfonian n-dodecylo-benzenowy	0,18 kg	0,88%

Z tego środka sporządzono 4% wodną kąpiel hartowniczą w sposób analogiczny do opisanego w przykładzie 2. Po jej sporządzeniu ogrzano ją do 105°C, ostudzono i uzupełniono wodą. W kąpieli tej zahartowano z temperatury 780°C elementy pły tarczowej ze stali N8E uzyskując wyniki podobne jak w przykładzie 4.

Przykład VI. Sporządzono mieszaninę:

1. polimer tlenku etylenu o c. cz. 2000	100 kg	80%
2. polialkohol winylowy	0,15 kg	0,1%
3. mannit	25 kg	19,9%

Z tego środka sporządzono 40% wodną kąpiel hartowniczą w sposób analogiczny do opisanego w przykładzie 2. Sporządzenie 325 litrów 40% kąpieli ze środka złożonego tylko z polimeru tlenku etylenu i polialkoholu winylowego trwało 2,4 godzin, w przypadku sporządzenia kąpieli z wyżej podanego środka czas ten nie był dłuższy od 1,5 godziny. Do sporządzonej kąpieli dodano 5 litrów kąpieli o tym samym składzie, która była przez 2,5 miesiąca eksploatowana. Dzięki temu uniknięto konieczności stabilizowania wstępnego jej własności chłodzących na przykład przez ogrzewanie do temperatury 105—130°C.

Przykład VII. Sporządzono mieszaninę:

1. polimer tlenku etylenu ciężar cząsteczkowy 2500	5 kg	50%
2. polialkohol winylowy	10 kg	0,1%
3. karboksymetyloceluloza	5 g	0,05%
4. pentaerytryt	2,5 kg	24,9%
5. sorbit	2,5 kg	24,92%

Pentaerytryt i sorbit były podawane w postaci mieszaniny 1:1. Z przyrządzonego środka sporządzono 5% kąpiel hartowniczą sposobem analogicznym do opisanego w przykładzie 2. Kąpiel tę przygotowywano przez 50 minut, podczas gdy przygotowanie tej samej ilości kąpieli ze środka opisanego w 3 przykładzie trwało 3 1/2 godziny. Zdolności chłodzące tej kąpieli w zauważalnym stopniu zmieniły się dopiero po 6 miesiącach eksploatacji, natomiast w kąpielach bez karboksymetylocelulozy występują one już po 6—10 tygodniach, a w kąpielach z karboksymetylocelulozą ale bez alkoholi wielowodorowych po 4 miesiącach.

Przykład VIII. Sporządzono mieszaninę:

1. polimer tlenku etylenu ciężar cząsteczkowy 1500	2 kg	23%
2. polialkohol winylowy	10 g	0,15%
3. sól sodowa siarczanu alkoholu laurylowego (amionowoczynny tensyd) (60 g)	60 ml	0,83%
4. pentaerytryt	2 kg	33%
5. mannit	2 kg	33%

Pentaerytryt i mannit zostały dodane w postaci mieszaniny o stosunku 1:1.

Z tego środka wykonano kąpiel hartowniczą o stężeniu 3%. Zdolność chłodząca tej kąpieli była taka jak zdolność chłodząca 8% kąpieli przygotowanej ze środka zawierającego wszystkie wyżej podane składniki w tych samych proporcjach oprócz anionowoczynnego tensydu, którego w ogóle nie było. Czas przygotowywania kąpieli z wyżej podanego środka był około 2 razy krótszy od czasu przygotowywania kąpieli ze środka o składzie przytoczonym w przykładzie 6.

Przykład IX. Sporządzono mieszaninę:

1. polimeru tlenku propylenu o ciężarze cząsteczkowym 1500	80 kg	76%
2. polialkoholu winylowego	0,8 kg	0,8%

3. karboksymetylocelulozy	0,4 kg	0,4%
4. pentaerytrytu	20 kg	19%
5. produktu kondensacji chlorku kwasu olejowego z metylotaury- ną (anionowo-czynny tensyd)	4 kg	3,8%

Ze środka sporządzono kąpiel hartowniczą o stężeniu 2,5%. Kąpiel ta wykazywała zdolność chłodzenia taką jak kąpiel 10% sporządzona z analogicznego do powyższego środka nie zawierająca jednak anionowoczynnego tensydu. Środek o wyżej podanym składzie szybko rozpuszcza się w wodzie, co jest konsekwencją tego, że zawiera pentaerytryt. Kąpiele hartownicze sporządzone z wyżej podanego środka wykazują stałość zdolności chłodzącej przez okres nie krótszy niż 3 miesiące.

Przykład X. Sporządzono mieszaninę:

1. polimeru tlenku etylenu		
ciężar cząsteczkowy 800	20 kg	57%
2. polialkohol winylowy	20 kg	0,06%
3. woda	15 kg	42,94%

Mieszanina polimeru tlenku etylenu o ciężarze cząsteczkowym 800 i polialkoholu winylowego ma konsystencję pasty. Pasty ta ma tendencję do przylegania do przedmiotów metalowych, tym samym jest trudna w operacjach dozowania. Po dodaniu wody mieszanina uzyskała konsystencję gęstego miodu, który wprawdzie przylegał do ścian naczyń, ale jest na tyle płynna, że daje się łatwo dozować. Z tego środka sporządzono 500 l 4% w przeliczeniu na bezwodną masę — kąpiel hartowniczą sposobem analogicznym do opisanego w przykładzie 1. Do tej kąpeli dodano 1/100 jej objętości kąpeli sporządzonej z takiego samego preparatu, która była już eksploatowana przez 6 tygodni. W kąpeli tej zahartowano z temperatury 820°C 30 sztuk nawęglonych kół zębatach wykonanych ze stali 15 HGM podobnie jak w przykładzie 1. Wyniki hartowania były takie same jak w przykładzie 1.

Przykład XI. Sporządzono mieszaninę o składzie:

1. polimer tlenku butylenu		
ciężar cząsteczkowy 600	50 kg	27,4%
2. polialkohol winylowy	5 kg	2,7%
3. karboksymetyloceluloza	2,5 kg	1,4%
4. woda	125 kg	68,5%

Mieszanina polimeru tlenku butylenu, polialkoholu winylowego i karboksymetylocelulozy w proporcjach wyżej podanych jest dość rzadką pastą, która po wymieszaniu z podaną ilością wody przybierała konsystencję lepkiej cieczy.

Wyniki hartowania detali w kąpeli 5% w przeliczeniu na masę bezwodną — przygotowanej z tego środka nie odbiegały od wyników hartowań w kąpielach przygotowanych ze środków opisanych w poprzednich przykładach.

Przykład XII. Przygotowano środek o składzie:

1. polimer tlenku propylenu	10 kg	13,2%
ciężar cząsteczkowy 600		
2. polialkohol winylowy	40 kg	52,5%
3. sól sodowa siarczanu		
alkoholu oleocetylowego	1 kg	1,3%

4. woda	25 kg	33,0%
---------	-------	-------

Mieszanina polimeru tlenku propylenu o ciężarze cząsteczkowym 600, polialkoholu winylowego i soli sodowej siarczanu alkoholu oleocetylowego w podanych wyżej stosunkach jest bardzo gęstą cieczą. Dodanie do tej mieszaniny wody w podanej ilości i dokładnym wymieszaniu uzyskana ciecz dość lepka, ale dająca się dozować. Kąpiele hartownicze przygotowane z tego środka mają zdolność chłodzącą taką jak kąpiele przygotowane z poprzednich preparatów, a wyniki hartowań nie są gorsze.

Przykład XIII. Sporządzono środek o składzie:

1. polimer tlenku etylenu		
ciężar cząsteczkowy 800	100 kg	62,8%
2. polialkohol winylowy	2 kg	1,3%
3. karboksymetyloceluloza	2 kg	1,3%
4. sól sodowa sulfonianu		
alkalibonzenowego	5 kg	3,2%
5. woda	50 kg	31,4%

Mieszanina wyżej podanych składników bez wody jest pastą; po dodaniu wskazanej ilości wody przechodzi w lepka ciecz, która daje się dozować metodami znanymi dla cieczy. Kąpiele hartownicze sporządzone z tego środka nie odbiegają swoimi właściwościami chłodzącymi od właściwości chłodzących sporządzonych ze środków omówionych w poprzednich przykładach.

Przykład XIV. Sporządzono środek o składzie:

1. polimer tlenku etylenu		
ciężar cząsteczkowy 100	8 kg	20,2%
2. polialkohol winylowy	0,5 kg	1,3%
3. karboksymetyloceluloza	0,2 kg	1,1%
4. mannit	10 kg	24,6%
5. sól sodowa siarczanu		
alkoholu oleocetylonowego	0,4 kg	2,0%
6. woda	20 kg	50,8%

Mieszanina wyżej wymienionych składników oprócz wody jest pastą; po dodaniu wody staje się lepka cieczą. Kąpiele hartownicze sporządzone z tej mieszaniny nie odbiegały z poprzednio opisanych środków. Stężenie kąpeli oblicza się w stosunku do substancji bezwodnej.

Przykład XV. Sporządzono środek o składzie:

1. polimer tlenku etylenu		
ciężar cząsteczkowy 2000	25 kg	94,5%
2. polialkohol winylowy	0,25 kg	0,9%
3. sól sodowa siarczanu alko- holu oleocetylowego	0,6 kg	2,3%
4. sól sodowa sulfonianu		
n-dodecylobenzenowego	0,6 kg	2,3%

Z tego środka sposobem analogicznym do opisanego w przykładzie 4, sporządzono 5% kąpiel hartowniczą. W kąpeli tej oziębiano detale z żeliwa ciągliwego białego ZcB4005 według polskiej normy PN-68/H-83221 wprost z temperatury wyżarzania, to jest z temperatury 1050°C. Uzyskano wzrost wytrzymałości na rozciąganie od 40 kG/mm² do 62,5 kG/mm², twardości od 185 do 259 HB, umownej granicy plastyczności Ras od 26 kG/mm² do 35 kG/mm².

Zastrzeżenia patentowe

1. Środek do sporządzania wodnych kąpieli hartowniczych o zdolnościach chłodzących pośrednich między zdolnościami chłodzącymi wody i olejów mineralnych, w skład którego wchodzi polialkohol winylowy, inhibitor korozji, substancja grzybo- i bakteriobójcza, antypieniająca i zapachowa, **znamienny tym**, że na 1 część wagową polialkoholu winylowego zawiera 0,25—2000 części wagowych polimerów tlenków etylenu lub pochodnych tlenku etylenu o ciężarze cząsteczkowym zawartym w granicach 300—6000, 0—1,5 części wagowych karboksymetylocelulozy, 0—100,05 części wagowych anionowoczynnych tensydów, 0—4002 części wagowych alkoholi wielowodorotlenowych oraz 0—5000 części wagowych wody.

2. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako karboksymetylocelulozę zawiera karboksymetylocelulozę o stopniu polimeryzacji 270 ± 30 i stosunku ilości grup $-\text{OCH}_2-\text{COOH}$ do ilości grup $-\text{OH}$ w granicach 0,429—0,176.

3. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako anionowoczynne tensydy zawiera sole sodowe lub potasowe kwaśnych estrów alkoholi tłuszczowych i kwasu siarkowego.

4. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako alkohol wielowodorotlenowy zawiera mannit

lub sorbit lub pentaerytryt lub mieszaninę tych alkoholi, najkorzystniej mieszaninę zawierającą 50% mannitu i 50% pentaerytrytu lub mieszaninę 50% sorbitu i 50% pentaerytrytu.

5. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera 0—2000 części wagowych wody.

6. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera 0,05—1,5 części wagowych karboksymetylocelulozy.

10. 7. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera 0,00125—100,05 części wagowych anionowoczynnych tensydów.

8. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera 0,125—4002 części wagowych alkoholi wielowodorotlenowych.

15. 9. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera 0,05—1,5 części wagowej karboksymetylocelulozy i 0,125—4002 części wagowych alkoholi wodorotlenowych.

20. 10. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera 0,00125—100,05 części wagowych anionowoczynnych tensydów i 0,125—4002 części wagowych alkoholi wielowodorotlenowych.

25. 11. Środek według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera 0,05—1,5 części wagowych karboksymetylocelulozy, 0,00125—100,05 części wagowych anionowoczynnych tensydów i 0,125—4002 części wagowych alkoholi wielowodorotlenowych.