



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 12.06.1970 (P. 141266)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 12.06.1970

Opis patentowy opublikowano: 15.12.1976

MKP C23c 11/04

Int. Cl.² C23C 11/04

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Albright and Wilson Limited, Oldburg (Wielka
Brytania)

Sposób chromowania metali żelaznych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób chromowania przedmiotów z metali żelaznych.

Jeden ze znanych sposobów chromowania polega na przygotowaniu zawiesziny drobno sproszkowanego materiału zawierającego chrom, specjalnego rodzaju aktywatora w stanie ciekłym i wypełniacza, nałożenie zawiesziny na powierzchnię przeznaczoną do chromowania przedmiotu z metalu żelaznego, wysuszeniu zawiesziny i poddaniu przedmiotu warunkom, w których zachodzi chromowanie.

Sposób ten nie nadaje się do chromowania dużych ilości taśm czy arkuszy metalu żelaznego, ponieważ jak dotychczas, nie udało się przy szybkiej produkcji taśmowej i przy niskich kosztach otrzymywać produkt wysokiej jakości, chromowany jednorodnie.

Inny ze znanych sposobów chromowania polega na nałożeniu na przedmiot przykładowo drogą elektrolizy lub płomieniowo porowatej warstwy materiału zawierającego chrom, w taki sposób, że między przedmiotem a warstwą zawierającą chrom tworzy się kontakt metaliczny. W jednym z procesów tego typu warstwa sproszkowanego żelazochromu nakładana jest na jedną lub obie powierzchnie taśmy metalu żelaznego, a pokryta taśmą poddawana jest walcowaniu dla zagęszczenia cząstek tej warstwy. Dla przeprowadzenia tego zabiegu konieczna jest walcownia, co powoduje komplikacje natury technologicznej i zwiększa koszty produkcji.

2

Posiadanie walcowni przystosowanej do tego celu wymaga dużych nakładów inwestycyjnych, wysokie są koszty jej eksploatacji, konieczna jest wykwalifikowana obsługa, a proces walcowania stwarza skomplikowane problemy regulacji. W jednym ze znanych sposobów w dalszym stadium procesu, nakłada się na zwalcowaną powłokę aktywator, po czym taśma jest zwijana i poddawana działaniu temperatury chromowania w atmosferze ochronnej.

Walcowanie warstwy i nakładanie aktywatora jest trudne, jeżeli wykonywane jest z dużą szybkością. Również w tych przypadkach, gdy porowata warstwa nakładana jest na metal innymi sposobami, takimi jak przykładowo elektroliza, konieczne jest stosunkowo drogie wyposażenie i stosowanie skomplikowanej aparatury. W innym sposobie konieczne jest wyposażenie otwartego zwoju chromowanej taśmy. Pomiędzy przylegające warstwy lub zwoje wprowadza się wówczas, w celu umożliwienia penetracji aktywującego gazu i zapobieżenia zgrzewaniu, druciane wkładki dystansowe. Po zakończeniu ogrzewania chromowaną taśmę rozwija się w celu usunięcia druczanych wkładek, tak więc dochodzi jeszcze jedna dodatkowa operacja.

W jeszcze innym sposobie w przestrzeń pomiędzy zwojami wprowadza się drobno sproszkowaną mieszaninę materiału zawierającego chrom, aktywator i obojętny wypełniacz, a następnie taśmę ciasno się zwija. W dalszej fazie obróbki występuje tendencja do wypadania mieszaniny spomiędzy zwo-

jów, co wymaga stosowania odpowiednich zabezpieczeń.

Sposób według wynalazku wymienionych wad nie posiada i pozwala na ekonomiczne i łatwe prowadzenie procesu chromowania.

Sposób według wynalazku polega na tym, że na co najmniej jedną powierzchnię przedmiotu z metalu żelaznego nakłada się warstwę lotnej cieczy zawierającej jako aktywator chlorowec i/lub środek wiążący, na którą to warstwę nakłada się następnie sproszkowany metal zawierający chrom, po czym po ulotnieniu się cieczy na przedmiocie pozostaje przylegająca doń powłoka ze sproszkowanego materiału na warstwie środka wiążącego, z kolei przedmiot bez zagęszczania materiału metalicznego zawierającego chrom rozgrzewa się w atmosferze obojętnej w temperaturze i w czasie wystarczających do wytworzenia na przedmiocie chromowanej powłoki, przy czym końcowe ogrzewanie zostaje dokonane w obecności aktywatora zawierającego chlorowec.

Wynalazek dotyczy sposobu chromowania wyrobów z metali żelaznych takich jak taśma i arkusze, z zastosowaniem materiału będącego źródłem chromu w postaci sproszkowanej, który to sposób pozbawiony jest wielu z wyżej wymienionych wad. Sposób daje się łatwo dostosować do linii produkcji taśmowej o dużej szybkości przesuwu. Otrzymany produkt jest jednorodny i wysokiej jakości. Minimalna liczba operacji produkcyjnych powoduje znaczną obniżkę kosztów przy nie obniżonej jakości.

W sposobie według wynalazku na przedmiot nakłada się warstwę obojętnej materiału o właściwościach adhezyjnych, a na nią, przed poddaniem obróbce cieplnej, warstwę materiału zawierającego chrom. Tak więc adhezję powłoki zawierającej chrom do przedmiotu uzyskuje się nie wskutek styku metal-metal, lecz wskutek przyczepności pierwszej powłoki.

Przedstawiony wynalazek dotyczy więc sposobu chromowania przedmiotów z metali żelaznych, obejmującego następujące operacje: uformowanie adhezyjnej warstwy na co najmniej jednej powierzchni przedmiotu, nałożenie na tę warstwę materiału zawierającego chrom, w celu utworzenia przylegającej do przedmiotu warstwy tego materiału, poddanie pokrytej powierzchni działaniu podwyższonej, sprzyjającej chromowaniu temperatury, oraz chromowania przedmiotu w atmosferze ochronnej, w obecności aktywatora zawierającego chlorowec.

Aczkolwiek sposób według wynalazku ma zastosowanie ogólne, stwierdzono, że jest on szczególnie użyteczny wówczas, gdy powierzchnie umieszczonych obok siebie przedmiotów oddzielone są tylko przylegającą do nich warstwą materiału zawierającego chrom. W przypadku tym w warstwie wiążącej z reguły znajduje się również zawierający chlorowec aktywator. Szczególnie korzystne jest, gdy zawierający halogen aktywator jest równocześnie czynnikiem wiążącym, co uzyskuje się w przypadku stosowania jako aktywatora halogenu żelaza.

Wynalazek opisany jest dalej ze szczególnym

uwzględnieniem chromowania stosunkowo cienkich wyrobów żelaznych, takich jak ciągłe taśmy i oddzielne arkusze, w których to przypadkach sposób będący przedmiotem wynalazku jest szczególnie użyteczny. Używany dalej termin „arkusze” oznacza zarówno ciągłą taśmę z metalu żelaznego, jak i oddzielne arkusze i tym podobne.

W sposobie według wynalazku, arkusze z metalu żelaznego poddawane są w celu usunięcia zanieczyszczeń, znanemu procesowi oczyszczania na mokro, a po oczyszczeniu są suszone. Następnie na co najmniej jedną powierzchnię oczyszczonego i wysuszonego materiału nakłada się warstwę łatwo lotnej cieczy z zawierającym chlorowec aktywatorem i/lub środkiem wiążącym. W następnym etapie procesu na zwilżony materiał наноси się sproszkowany materiał zawierający chrom.

Świeżo pokryty materiał płytowy zostaje poddany działaniu podwyższonej temperatury w ciągu okresu czasu wystarczającego do odparowania cieczy. Po odparowaniu cieczy powstaje przylegająca do materiału płytowego powłoka. Proces ten można prowadzić równocześnie z większą liczbą luźno przylegających do siebie arkuszy materiału, bez zagęszczania powłoki. Jak zostanie to przedstawione dalej bardziej szczegółowo, możliwe są modyfikacje i ulepszenia procesu.

Materiałem nadającym się do chromowania sposobem według wynalazku jest stal niskowęglowa, przykładowo o zawartości węgla 0,001—0,3%, przy czym korzystne jest, by zawartość węgla nie przekraczała około 0,08%.

Lepsze wyniki uzyskuje się na ogół przy niższej zawartości węgla, przykładowo 0,01—0,05% lub niżej. Osiągalnym w handlu, odpowiednim materiałem arkuszowym z żelaza jest przykładowo walcowana na zimno ciągła taśma ze stali lub ze stali odlewanej w sposób ciągły i odgazowywanej próżniowo, o zawartości węgla w powyżej podanych granicach. Grubość arkuszy może wahać się w szerokich granicach, lecz w większości zastosowań wynosi 0,01 do 3 mm.

Stosowana może być również cienka blacha czarna na puszkę, jak również cienki materiał płytowy, o grubości 0,05 do 2 mm. Do chromowania nadają się również inne materiały płytowe z metali żelaznych, przy czym inny skład chemiczny i inna grubość nie stanowią na ogół przeszkody w przeprowadzeniu procesu sposobem według wynalazku.

Materiał płytowy z metalu żelaznego na ogół przed chromowaniem poddawany jest zabiegom mechanicznego oczyszczania i mycia, w celu usunięcia brudu, rdzy, olejów, smarów i innych zanieczyszczeń powierzchni, które mogłyby ujemnie wpływać na przebieg dalszych etapów procesu. Przykładowo materiał płytowy może być obrabiany w wodnym roztworze alkalicznego elektrolitu, jako anoda lub katoda, następnie spłukany wodą i trawiony w kwasie siarkowym. Wytrawiony materiał płytowy można następnie spłukać wodą i wysuszyć, przygotowując go w ten sposób do zwilżania cieczą zawierającą aktywator i/lub czynnik wiążący.

W przypadku stosowania aktywatora mającego własności wiążące w warunkach panujących w procesie suszenia, przykładowo chlorku żelazawego

i innych halogenków żelaza, nakładanie osobnego środka wiążącego przed powlekaniem nie jest konieczne, gdyż roztwór aktywatora stanowi doskonały środek wiążący i przyczynia się do stworzenia jednolitej drobnoziarnistej powłoki. Nie jest potrzebne nakładanie drobnoziarnistej powłoki na dolną powierzchnię paska, co upraszcza proces i ogranicza liczbę urządzeń do powlekania.

W przypadku, gdy w warunkach procesu aktywator nie ma własności wiążących, środek nakłada się na powierzchnię oddzielnie. Środek wiążący może być nałożony na górną i/lub dolną powierzchnię materiału płytowego przed, w czasie i po nałożeniu aktywatora. Nakłada się go w postaci suchej, przykładowo w postaci silnie rozdrobnionego proszku, lub w postaci roztworu, w ilościach wystarczających do tego, by w warunkach nakładania warstwy chromu powierzchnia przedmiotu była lepka.

Odpowiednimi środkami wiążącymi są przykładowo 1—10%, a korzystnie 2—5% roztwory wodne krzemianu sodu, metylocelulozy i polimerów, takich jak piroliden poliwinylowy. Roztwór środka wiążącego może być nałożony w postaci cienkiej błonki na powierzchnię przedmiotu w odrębnym zabiegu, lub jak wspomniano poprzednio, dodany do roztworu aktywatora i nałożony razem z nim.

Jest zrozumiałe, że ani aktywator ani środek wiążący nie mogą oddziaływać szkodliwie na produkt, również produkty ich rozkładu nie mogą szkodliwie wpływać na proces chromowania lub też powodować powstawania porowatych inkluzji w chromowanym produkcie.

Do stosowania w sposobie według wynalazku nadają się te związki halogenowe i ich mieszaniny, które stanowią źródło halogenów w znanych procesach chromowania. Liczne znane aktywatory, określane często jako nośniki, stanowią przedmiot amerykańskich opisów patentowych nr 1,853,369, 3,163,553, 3,222,212, 3,312,543. Najczęściej stosowanymi aktywatorami są bezwodne i uwodnione halogenki żelaza, takie jak fluorek żelazawy, chlorek żelazawy, bromek żelazawy, jodek żelazawy, fluorek żelazowy, chlorek żelazowy, bromek żelazowy, jodek żelazowy i ich jedno-, dwu-, trój-, cztero-, pięcio- i sześciowodziany, które obejmuje się zbiorczą nazwą „halogenki żelaza”.

Najchętniej stosuje się chlorek żelazawy i chlorek żelazowy oraz ich wodziany. Innymi stosowanymi halogenkami metali są fluorki, chlorki, bromki i/lub jodki manganu, kobaltu, niklu, glinu i metali alkalicznych oraz ich wodziany. Halogenki amonu, a zwłaszcza chlorek amonu są użyteczne jako aktywatory i mogą być stosowane oddzielnie lub łącznie z aktywatorami wyżej wspomnianymi. W przypadku stosowania mieszanin stosunek wagowy halogenku amonu, na przykład chlorku amonu do pozostałego aktywatora może wynosić od 1:20 do 1:3, a korzystnie od 1:15 do 1:6.

Korzystne jest rozpuszczenie aktywatora w łatwo lotnym rozpuszczalniku, który daje się usunąć z powłok przez odparowanie w temperaturze pokojowej lub podwyższonej, w granicach przykładowo 35—200°C.

Przykładem łatwo lotnego rozpuszczalnika jest

woda, z reguły stosowana w przypadku chlorku żelazawego i chlorku żelazowego oraz innych rozpuszczalnych w wodzie aktywatorów. Stosuje się również alkohole o 1—8 atomach węgla, ciekłe węglowodory, szczególnie frakcje destylatu ropy naftowej, chlorowcowe pochodne węglowodorów o 1—8 atomach węgla, o temperaturze wrzenia powyżej 200°C oraz ciekłe ketony o 3—8 atomach węgla, o temperaturze wrzenia powyżej 200°C.

Rozpuszczenie aktywatora w łatwo lotnym rozpuszczalniku nie zawsze jest konieczne. Przykładowo, w niektórych przypadkach na powierzchnię materiału nakładać można zawieszinę aktywatora w cieczy.

Stężenie aktywatora w łatwo lotnym ciekłym rozpuszczalniku może wahać się w szerokich granicach, jak przykładowo od co najmniej 10—100 g/l do 500—1000 g/l.

Stosować można również roztwory nasycone. Ogólnie wystarczające jest takie stężenie aktywatora, aby po odparowaniu określonej ilości cieczy na powierzchni pozostała pożądana ilość aktywatora. Tak więc stężenie jest w znacznym stopniu uzależnione od objętości rozpuszczalnika, która daje się odparować bez pozostawiania pęcherzy i innych niedokładności powłok. Roztwór należy nakładać w takich ilościach, by zwilżyć powierzchnię przedmiotu przeznaczonego do chromowania, a stężenie aktywatora winno być utrzymane na takim poziomie, by na metr kwadratowy powierzchni przypadało 10—200 g lub 1—20 g, a korzystnie 20—50 g.

Roztwór można nakładać na jedną lub obie powierzchnie materiału płytowego. Nakładanie jednostronne można wykonać techniką natryskiwania lub inną odpowiednią, jak na przykład przy pomocy walców zwilżających. W przypadkach, gdy roztwór nakładany jest dwustronnie, materiał płytowy można zanurzyć w roztworze, a następnie przepuścić przez walce wyciskające nadmiar cieczy. Cienką, jednorodną warstwę uzyskuje się nakładając jedno- lub dwustronnie odmierzane ilości roztworu techniką natryskiwania lub przez kontakt ze zwilżonymi rowkowanymi walcami, do których doprowadza się regulowaną ilość roztworu. Przy stosowaniu tej techniki nie występuje zalewanie powierzchni i ściekanie z niej roztworu.

W przypadkach gdy roztwór jest rozcieńczony, konieczne być może kilkakrotne nakładanie i suszenie, z tym, że po ostatnim zwilżeniu nie suszy się, ponieważ przed naniesieniem warstwy materiału chromującego powierzchnia winna być wilgotna. Dwustronne nakładanie aktywatora umożliwia lepszą regulację grubości warstwy i eliminuje szereg problemów praktycznych. Przy tym wariacie sposobu możliwe jest uzyskanie lepszych wyników, szczególnie wówczas, gdy materiał chromujący nakładany jest jednostronnie.

Aktywator można wówczas nakładać z mniej stężonych roztworów nie ryzykując zalania powierzchni lub ściekania z niej płynu, jak również powstawania pęcherzy w czasie suszenia. Można uzyskać wyższy stosunek wagowy aktywatora do metalicznego chromu, a praca z rozcieńczonymi roztworami aktywatora jest łatwiejsza.

Możliwe jest stosowanie mieszanin dwu lub wię-

cej aktywatorów, jak również zanieczyszczonych mieszczanin aktywatorów. Bardzo dobre wyniki uzyskuje się stosując odpadowy roztwór kwasu solnego po trawieniu metalu żelaznego. Roztwór ten zawiera pewne ilości wolnego kwasu solnego obok znacznych ilości wodzionów chlorku żelazowego i chlorku żelazowego. Może być on stosowany w takiej postaci, w jakiej odrzucany jest ze stalowni w normalnych warunkach pracy, lecz korzystne jest, dla podwyższenia stężenia chlorków żelaza, zateżenie go drogą odparowania.

Doskonałe wyniki uzyskuje się stosując zateżony odpadowy roztwór kąpieli trawiennej o gęstości 1,3—1,4 g/cm³. Dla zwiększenia stężenia aktywatora, jeżeli to jest pożądane, można do roztworu dodać przed lub po zateżeniu, chlorku żelazowego i/lub chlorku żelazowego. Całkowite stężenie wodzianu chlorku żelazowego w roztworze aktywatora może wynosić przykładowo 500—1000 g/l lub więcej.

Źródłem metalicznego chromu może być chrom o czystości handlowej lub chrom o stopie z metalami, które nie wywierają ujemnego wpływu na proces chromowania. Korzystne jest stosowanie żelazochromu, przy czym stop ten nie powinien zawierać więcej niż 0,05% węgla. Bardzo użyteczne są stopy chrom-nikiel oraz chrom-nikiel-żelazo, a szczególnie stopy o takim stosunku chromu do niklu, jaki występuje w stali nierdzewnej. Do materiału chromującego można dodać również sproszkowany nikiel, a to w celu uzyskania takiego stosunku chromu do niklu, jaki występuje w stali nierdzewnej.

Proszek zawierający chrom może być również nakładany na przedmioty inne niż z metali żelaznych, na przykład na stal pokrytą warstwą niklu o grubości 0,01 mm do 0,04 mm, a korzystnie 0,02 mm.

Zawartość chromu w materiale chromującym winna wynosić co najmniej 20%, a dla uzyskania lepszych wyników co najmniej 50%. W przypadku stosowania żelazo-chromu pożądane jest, by zawartość chromu w tym stopie wynosiła co najmniej 70%, a bardzo dobre wyniki uzyskuje się stosując handlowy żelazochrom o zawartości 72—84% chromu.

Materiał chromujący winien mieć odpowiednią postać, a wielkość jego cząsteczek winna być dobrana do sposobu nakładania. Użytecznych jest wiele sposobów nakładania, szczególnie korzystne jest jednak kontaktowanie wilgotnej powierzchni przedmiotu z gazową zawiesiną suchych cząsteczek metalu. Do metod nadających się do stosowania w tym celu należą: nakładanie elektrostatyczne, nakładanie w złożu fluidyzacyjnym lub przy pomocy stołu vibracyjnego. Korzystne jest nakładanie elektrostatyczne.

W przypadkach, gdy powierzchnię przedmiotu kontaktuje się z serozolem materiału chromującego, cząsteczki tego materiału winny mieć wielkość nie większą niż odpowiadającą numerowi 5 sita, a korzystne jest, gdy wielkość cząsteczek odpowiada numerowi 30 sita. Bardzo dobre wyniki uzyskuje się stosując dostępny w handlu materiał o frakcji sitowej od 30 do —350, korzystnie — 90 do —200,

a najlepsze o frakcji sitowej — 150 do —200. Równomierne osadzenie cząstek na powierzchni uzyskuje się stosując znane metody elektrostatyczne.

Chromujący materiał nakłada się na przedmiot z metalu żelaznego w takiej ilości, by uzyskać odpowiednią wagową ilość chromu na jednostkę chromowanej powierzchni. W przypadku, gdy zawartość chromu w materiale jest stosunkowo niska, ilość osadzonego materiału odpowiednio zwiększa się.

Jako zasadę przyjmuje się, że ilość chromu naniesionego na metr kwadratowy powierzchni winna wynosić do najmniej 54 g, a korzystnie 96 do 104 g. Lepsze wyniki uzyskuje się przy nakładaniu 118—161 g chromu na metr kwadratowy. Ilość nakładanego chromu można zwiększyć do 376—540 g na metr kwadratowy. Stosunek wagowy chromu do aktywatora wynosi od 1:1 do 10:1, a korzystnie od 2:1 do 5:1.

Materiał chromujący nakłada się na przedmiot zwilżony lub lepki od roztworu aktywatora i/lub czynnika wiążącego, korzystnie natychmiast po nałożeniu tego roztworu. Przy tym sposobie nakładania roztwór działa jako czynnik czasowo wiążący cząsteczki metalu: cząsteczki są rozmieszczone i utrzymywane na wilgotnej powierzchni w postaci jednorodnej warstwy, jednorodna jest wówczas również pochromowana powłoka.

Rozpuszczalnik może być usunięty z powłoki przez ogrzewanie chromowanego przedmiotu w podwyższonej temperaturze. Dogodnie jest wykonać to przepuszczając powleczonego przedmiotu przez piec utrzymywany w temperaturze wystarczającej do odparowania cieczy, a korzystnie w temperaturze wyższej od temperatury wrzenia tej cieczy, w ciągu czasu wystarczającego do wysuszenia powierzchni.

W przypadku stosowania wody ogrzewać należy w temperaturze 95—175°C, a korzystnie w temperaturze 125—155°C, nie dłużej niż 15 minut, a normalnie 1 do 60, korzystnie 5 do 30 sekund. Wystarczy to do całkowitego odparowania rozpuszczalnika i częściowego rozłożenia wodzionów, w przypadku gdy stanowią one składniki aktywatora. Przykładowo cztero- i sześciowodziany chlorku żelazowego można przeprowadzić w jedno- i dwuwodziany, co jest pożądane, ponieważ przed rozpoczęciem etapu chromowania również woda krystalizacyjna winna być zasadniczo całkowicie usunięta. Po odparowaniu cieczy otrzymuje się przylegającą do przedmiotu warstwę aktywatora i materiału chromującego.

Nieoczekiwanie, wybrane aktywatory, takie jak halogenki żelaza działają równocześnie jako środki wiążące i sprawiają, że pocieranie palcem nie usuwa z suchej powierzchni naniesionego na nią materiału. Również zwijanie i walcowanie tak pokrytego materiału płytowego nie powoduje większych strat substancji powlekającej, a ubijanie warstwy nie jest konieczne.

Ustawienia powierzchniowo pokrytych przedmiotów do obróbki cieplnej można dokonać w jakikolwiek dogodny sposób. Przykładowo można przedmioty te układać w stos lub oddzielnie. Taśmę stalową można zwijać w zwoje otwarte lub zamknięte. Przy stosowaniu techniki otwartych zwojów nie jest konieczne by warstwa adhezyjna zawierała

aktywator. Aktywator można wówczas wprowadzać do pieca oddzielnie.

Pożądane jest układanie powleczonego i wysuszonego materiału płytowego w wielu warstwach i w taki sposób, aby pomiędzy sąsiadującymi arkuszami lub zwojami znajdowała się co najmniej jedna warstwa materiału chromującego.

W przypadkach, gdy materiał płytowy ma postać oddzielnych arkuszy, można to osiągnąć nakładając na siebie wilgotne arkusze bez ubijania warstwy powierzchniowej. W przypadku, gdy materiał płytowy ma postać ciągłej taśmy, to po pokryciu i wysuszeniu taśmę tę zwija się w taki sposób, by nie ubijać materiału chromującego. Taśmę można zwijać przy naprężeniu liniowym około 9—36 kg/cm szerokości, co jest wystarczające, aby cząsteczki powłoki nie ulegały zbitciu lub deformacji.

Zestaw wysuszonego, powleczonego materiału płytowego poddaje się cyklowi obróbki cieplnej, w konwencjonalnych warunkach chromowania, w atmosferze ochronnej. Korzystne jest umieszczenie go w zamkniętym naczyniu z króćcami umożliwiającymi wyparcie powietrza przez azot lub inny obojętny gaz i utrzymywanie w naczyniu atmosfery ochronnej. Naczynie winno być wyposażone w ogrzewanie umożliwiające utrzymywanie pożądanej temperatury.

W jednym z wariantów obróbki cieplnej powietrze wypiera się azotem, który z kolei wypierany jest gazem ochronnym, czystym wodorem lub wodorem zmieszany z gazem obojętnym. Następnie naczynie ogrzewa się do temperatury 370—425°C, korzystnie do około 400°C, przepuszczając przez nie gaz ochronny, który wypiera powstające opary. Tę temperaturę utrzymuje się w ciągu 5—20 godzin, korzystnie w ciągu około 10 godzin.

Po zakończeniu przepłukiwania gazem ochronnym temperaturę podnosi się do 840—1010°C, korzystnie do 940—950°C, utrzymuje ją w ciągu czasu potrzebnego do pochromowania powierzchni materiału płytowego. Przykładowo temperatura chromowania może być utrzymywana w ciągu 10—80 godzin, korzystnie w ciągu 20—40 godzin.

W tym okresie czasu naczynie nie jest przepłukiwane gazem. Utrzymuje się w nim nadciśnienie 25—50 mm słupa wody. Atmosferę ochronną w naczyniu stanowi może czysty wodór lub mieszanina wodoru z gazem obojętnym, takim jak argon lub hel. W etapie chromowania aktywator dostarcza chlorowca do powierzchni między warstwami materiału płytowego, a szczególnie w pobliżu tego materiału. Jak wiadomo, chlorowce ułatwiają przebieg procesu chromowania i skracają czas przebiegu tego procesu.

Po zakończeniu chromowania temperaturę obniża się do około 340—400°C lub niżej, a wodorową atmosferę ochronną wypiera się azotem. Po dalszym obniżeniu temperatury do 150—210°C lub niżej piec można otworzyć i wyjąć pochromowany materiał płytowy, który następnie spłukuje się wodą i/lub mechanicznie szczotkuje dla usunięcia pozostałych na powierzchni chemikaliów i obojętnego wypełniacza. Następnie pochromowany materiał płytowy poleruje się lub poddaje innej obróbce

mechanicznej nadającej połysk, względnie poddaje się walcowaniu hartującemu.

Sposób według wynalazku może być łatwo dostosowany do operacji ciągłych, a zwłaszcza do taśm przesuwanych z szybkością kilkuset metrów na minutę i większą. Krytyczny zabieg powlekania wykonywany jest na prostym odcinku taśmy. Taśma rozwijana jest w sposób ciągły i sukcesywnie przesuwana przez strefę oczyszczania na mokro, strefę suszenia, nakładania roztworu aktywatora i/lub czynnika wiążącego na górną powierzchnię, a korzystnie również na powierzchnię dolną, przez strefę elektrostatycznego nakładania materiału chromującego na górną powierzchnię wilgotnej taśmy i, jeżeli to jest pożądane, również na powierzchnię dolną, przez strefę suszenia i zwijania.

Korzystne jest przepuszczanie taśmy przez strefę elektrostatycznego nakładania w położeniu poziomym, a przez piec w taki sposób, by strona pokryta chromem nie kontaktowała z rolkami zanim taśma nie zostanie wysuszona i zwinięta. Obecność aktywatora w procesie chromowania jest konieczna. Aktywator może być doprowadzany w postaci proszku, roztworu lub gazu, w jakikolwiek dogodny sposób.

Przykładowo, jeżeli pomiędzy sąsiadującymi powierzchniami materiału znajduje się wolna przestrzeń, to gaz, w skład którego wchodzi chlorowec może być wprowadzany do zamkniętego naczynia w etapie chromującej obróbki cieplnej. Suchy aktywator lub roztwór aktywatora może być nakładany na materiał płytowy w jakikolwiek dogodny sposób przed, w czasie lub po nałożeniu warstwy materiału chromującego.

Nieoczekiwanie, również w przypadkach gdy warstwa chromująca nakładana jest tylko na górną powierzchnię taśmy, możliwe jest chromowanie obu jej powierzchni. Nie jest przy tym konieczne stosowanie wypełniacza lub materiału rozdzielającego sąsiadujące zwoje, ponieważ nie występuje tendencja do sklemania się warstw. Jeżeli jest to pożądane, chromować można drogą wyżarzania otwartych zwojów, niezależnie od tego, czy taśma pokryta jest chromem jedno- czy dwustronnie.

Nie jest konieczne stosowanie takich wypełniaczy jak sproszkowane, wysokotopliwe tlenki, aczkolwiek w pewnych przypadkach stosowanie ich może być pożądane, na przykład przy chromowaniu pewnych gatunków stali. Jeżeli stosuje się wypełniacz, to korzystnie jest mieszać go z materiałem chromującym, a mieszaninę nakładać elektrostatycznie na powierzchnię zwilżoną roztworem aktywatora, nie zmieniając innych parametrów wyżej opisanego procesu.

Sposób według wynalazku nadaje się szczególnie do wytwarzania na żelazie chromowanej powłoki o grubości 0,024—0,072 mm. Materiał płytowy z powłoką chromowaną o grubości 0,036—0,06 mm jest bardzo użyteczny w wielu zastosowaniach przemysłowych. Zawartość chromu w chromowanej warstwie korzystnie wynosi 12—30%, a najlepiej 18—25%.

Sposób według wynalazku zilustrowany jest poniższymi przykładami.

Przykład I. Przykład ten ilustruje zastoso-

wanie wodnego roztworu chlorku żelazawego jako czynnika wiążącego, wprowadzanego do powłoki sproszkowanego żelazochromu.

Taśmę z niskowęglowej stali o grubości 0,64 mm oczyszcza się elektrolitycznie w wodnym roztworze alkalicznym, dla usunięcia roztworu alkalicznego przemycia wodą wodociągową, wytrawia w wodnym roztworze kwasu siarkowego, płucze wodą wodociągową dla usunięcia roztworu trawiącego i suszy. Oczyszczoną taśmę przesuwają między dyszami natryskującymi roztworem zawierającym około 90 g czterowodzianu chlorku żelazawego w 100 ml wody w takiej ilości, że zwilżona zostaje zarówno górna jak i dolna powierzchnia. Wilgotną taśmę przepuszcza się następnie przez gumowe walce wyzymające, które rozprowadzają ciecz po górnej i dolnej powierzchni w postaci cienkiego filmu, po wysuszeniu którego powstaje powłoka o zawartości 43 gramów dwuwodzianu chlorku żelazawego na metr kwadratowy powierzchni.

Wilgotną taśmę przesuwają się poziomo przez strefę, w której elektrostatycznie na jej górną i dolną powierzchnię nanosi się sproszkowany żelazochrom o 84% zawartości chromu. Żelazochrom nakłada się na obie powierzchnie równomiernie, w ilości 1,3 g metalicznego chromu na decymetr kwadratowy powierzchni.

Pokrytą taśmę przesuwają się poziomo przez suszarkę ogrzewaną promieniami podczerwonymi do temperatury 250°C. Woda zostaje odparowana w taki sposób, że nie tworzą się pęcherze ani też inne uszkodzenia powłoki. Częściowo usuwana jest również woda hydratacyjna, tak, że w wysuszonej warstwie pozostaje chlorek żelazawy zawierający 1 do 2 mole wody na cząsteczkę FeCl_2 . Sucha powłoka żelazochromu ściśle przylega do metalu i nie daje się usunąć przez pocieranie palcem.

Powierzchnia taśm wyglądem przypomina papier ścierny, ponieważ w dolnej warstwie równomiernie rozmieszczone cząsteczki ściśle przylegają do powierzchni, a w górnej warstwie wystają ponad nią, będąc również regularnie rozmieszczone, tak że aktywator ma silnie rozwiniętą powierzchnię reakcji. Zwijanie taśmy nie powoduje opadania powłoki żelazochromu, który utrzymuje się na powierzchni w równomiernym rozmieszczeniu i w takich ilościach, w jakich został nałożony.

Cząsteczki wystające ponad powierzchnię zapobiegają bezpośredniemu kontaktowi powierzchni metalu żelaznego sąsiadujących zwojów, w związku z czym dla zapobieżenia spiekaniu nie jest konieczne dodawanie separatora o wysokiej temperaturze topnienia. Wolna przestrzeń utrzymywana między zwojami dzięki takiemu ukształtowaniu powłoki umożliwia swobodny przepływ gazów następnej fazy operacji.

Zwój powleczonej i wysuszonej taśmy umieszcza się w piecu zaopatrzonym w przewód do odprowadzania gazów oraz w przewody doprowadzające gaz ochronny. Piec odcina się od otaczającej atmosfery. Znajdujące się w nim powietrze wypiera się azotem, który z kolei wypierany jest atmosferą ochronną wodoru. Piec podgrzewa się do 400°C i utrzymuje tę temperaturę w ciągu 10 godzin. Ciśnienie w piecu utrzymuje się w tym czasie na

poziomie atmosferycznego, przepuszczając przez piec gaz ochronny, wypierający powstające opary.

Następnie przerywa się dopływ gazu ochronnego i podnosi temperaturę do 925°C, utrzymując ją na tym poziomie w ciągu 20 godzin, w wyniku czego uzyskuje się obustronne pochromowanie taśmy. Po zakończeniu tego etapu procesu piec ochładza się do temperatury 210°C, a atmosferę wodoru zastępuje azotem.

Z kolei piec ochładza się do temperatury 175°C i wyjmują zwoje pochromowanej taśmy. Taśmę rozwija się, przemycia wodą dla usunięcia pozostałych na niej chemikaliów, poleruje dla nadania połysku i hartuje przez walcowanie.

Metalograficzne pomiary grubości chromowanej powłoki dały wartość 0,04 mm dla warstwy jednorodnej, a pomiar mikrometryczny wykazał, że całkowita grubość chromowanej powłoki wynosi 0,10 mm. Analiza warstwy chromowanej wykazuje, że przeciętna zawartość chromu wynosi w niej 20,4%.

Próbki przygotowanego w ten sposób materiału pomyślnie przeszły badania laboratoryjne przewidziane dla tworzywa tłumików, wykonane w dniu 25 czerwca 1956 r., według przepisu laboratorium korozyjnego Engineering Division of the Chrysler Corporation.

Przykład II. Postępuje się według sposobu podanego w przykładzie I, z tym, że stosuje się taśmę ze stali niskowęglowej o grubości 0,75 mm, a przed zwinięciem taśmy wysuszoną warstwę żelazochromu walcuje się.

Pomiary wykonane jak w przykładzie I dały dla jednorodnej warstwy chromowanej wartość 0,04 mm, a dla całkowitej grubości warstwy chromowanej wartość 0,10 mm. Analiza powłoki wykazała, że przeciętna zawartość chromu 20,5%. Próbki otrzymanego w ten sposób materiału przeszły z wynikiem pozytywnym test na tworzywa tłumików opisany w przykładzie I.

Przykład III. Postępuje się według sposobu podanego w przykładzie I, z tym, że wodny roztwór chlorku żelazawego zastępuje się odpadkowym roztworem kwasu solnego po trawieniu taśmy metalu żelaznego. Ciężar właściwy roztworu wynosi 1,25 g/cm³, a w jego skład wchodzi uwodniony chlorek żelazawy i pewne ilości wolnego kwasu solnego. Przed użyciem roztwór zagęszcza się przez odparowanie do ciężaru właściwego 1,37 g/cm³. Chlorek żelazawy osadza się na taśmie w ilościach podanych w przykładzie I.

Wyniki uzyskane powyższym sposobem są porównywalne z wynikami uzyskanymi w przykładzie I. Tak więc odpadkowy roztwór trawiący kwasu solnego jest doskonałym źródłem chlorku żelazawego do zastosowań według wynalazku.

Przykład IV. Postępuje się według sposobu podanego w przykładzie I, z tym, że stosuje się taśmę z niskowęglowej stali o pełnej twardości, grubości 0,875 mm, nakładając dwustronnie 0,32 do 0,37 g dwuwodzianu chlorku żelazawego na dcm² powierzchni, a sproszkowany żelazochrom tylko na górną powierzchnię taśmy, w takiej ilości, że zawartość chromu wynosi 2,6 g na dcm². Tak więc ilość chromu przypadającego na jednostkę taśmy jest taka, jak w przykładzie I, lecz dolna po-

wierzchnia nie jest pokryta. Powleczoną i wysuszoną taśmę zwija się bez walcowania warstwy żelazochromu. Zwój chromuje się w temperaturze 950°C w ciągu 20 godzin.

Pomiary wykazały, że jednorodna warstwa chromowana ma po obu stronach grubość 0,06 mm, a całkowita grubość chromowanej warstwy górnej wynosi 0,12 mm. Zawartość chromu w powłoce wynosi przeciętnie 20,2%. Próbki otrzymanego w ten sposób materiału przeszły z wynikiem pozytywnym test na tworzywo tłumików opisany w przykładzie I.

W procesie chromowania nie występuje tendencja do zgrzewania się przylegających do siebie zwojów, pomimo tego, że nie stosuje się wypełniaczy ani innych sposobów separacji.

Przykład V. Postępuje się według sposobu podanego w przykładzie I, z tym, że jako czynnik wiążący chlorek żelazawy stosuje się 2% roztwór wodny metylocelulozy. Grubość taśmy z niskowęglowej stali wynosi 0,875 mm a roztwór chlorku żelazawego nakłada się na wysuszoną powierzchnię uprzednio pokrytą żelazochromem w takiej ilości, że na metr kwadratowy powierzchni taśmy przypada 4 g dwuwodzianu. Przed zwinięciem taśmę suszy się.

Wysuszonej warstwy żelazochromu nie ubija się przed zwinięciem. Grubość utworzonej w tym zabiegu jednorodnej powłoki chromowanej wynosi 0,03 mm, a całkowita grubość 0,05 mm. Średnia zawartość chromu w powłoce wynosi 20,5%. Próbki otrzymanego w ten sposób materiału przeszły z wynikiem pozytywnym test na tworzywo tłumików opisany w przykładzie I.

Doświadczenia porównawcze

Postępuje się według sposobu opisanego w przykładzie V, z tym, że wysuszoną powłokę żelazochromu przed zwinięciem taśmy ubija się przez walcowanie. Grubość utworzonej w tym zabiegu jednorodnej powłoki chromowanej wynosi 0,03 mm, a całkowita grubość 0,05 mm. Średnia zawartość chromu w powłoce wynosi 20,3%. Próbki otrzymanego w ten sposób materiału przeszły z wynikiem pozytywnym test na tworzywa tłumików opisany w przykładzie I.

Przykład VI. Postępuje się w sposób opisany

w przykładzie I, z tym, że zamiast chlorku żelazawego jako aktywator stosuje się jodek potasu i dodaje jako czynnik wiążący metylocelulozy w ilości 2% wagowych.

5 Dzięki własnościom wiążącym metylocelulozy tworzy się przylegająca do taśmy warstwa żelazochromu.

Wyniki doświadczenia są porównywalne z opisanymi w przykładzie I.

10

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób chromowania metali żelaznych, polegający na utworzeniu na chromowanym przedmiocie przylegającej do niego warstwy materiału zawierającego chrom, a następnie poddaniu przedmiotu obróbce cieplnej w atmosferze zawierającej chlorowec, **znamienny tym**, że na co najmniej jedną powierzchnię przedmiotu z metalu żelaznego nakłada się warstewkę lotnej cieczy zawierającej jako aktywator chlorowec i/lub środek wiążący, na którą to warstewkę nakłada się następnie sproszkowany chrom, przy czym po ulotnieniu się cieczy, na przedmiocie pozostaje przylegająca doń powłoka ze sproszkowanego materiału na warstwie środka wiążącego, z kolei przedmiot bez zagęszczania materiału metalicznego zawierającego chrom zostaje rozgrzany w atmosferze obojętnej w temperaturze i w czasie, wystarczających do wytworzenia w przedmiocie chromowanej powłoki, przy czym końcowe ogrzewanie zostaje przeprowadzone w obecności aktywatora zawierającego chlorowec.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się warstwę wiążącą, w której skład wchodzi związek zawierający chlorowec.

3. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że stosuje się warstwę wiążącą składającą się z halogenu żelaza.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako materiał zawierający chrom stosuje się żelazochrom o co najmniej 70% zawartości chromu.

5. Sposób według zastrz. 1, **Znamienny tym**, że w czasie obróbki cieplnej pokryte powierzchnie układa się tak, że wzajemnie do siebie przylegają, przykładowo chromowaniu poddaje się skrecony zwoj taśmy.

45