

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: **84110944.0**

22 Anmeldetag: **13.09.84**

51 Int. Cl.⁴: **C 10 M 141/12**
C 10 M 161/00
//C10N40/20, (C10M141/12,
125:10, 139:04), (C10M161/00,
101:04, 125:10, 139:04)

30 Priorität: **17.09.83 JP 170580/83**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
27.03.85 Patentblatt 85/13

84 Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR IT LI SE

71 Anmelder: **NIHON PARKERIZING CO., LTD.**
15-1, 1-Chome, Nihonbashi
Chuo-ku Tokyo 103(JP)

72 Erfinder: **Nagae, Yoshio**
NIHON PARKERIZING CO., LTD.
15-1, 1-Chome Nihonbashi Tokyo 103(JP)

72 Erfinder: **Hetsugi, Kouji**
NIHON PARKERIZING CO., LTD.
15-1, 1-Chome Nihonbashi Tokyo 103(JP)

74 Vertreter: **Fischer, Ernst, Dr.**
Reuterweg 14
D-6000 Frankfurt am Main 1(DE)

54 **Schmiermittel für die Metallbearbeitung.**

57 Das Schmiermittel für die Kaltbearbeitung von Metallen mit einem Gehalt an fetten Ölen und/oder Mineralölen enthält zur Verbesserung des Reibungskoeffizienten und zur Verlängerung der Einsatzdauer 5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 30 Gew.-%, mit Silan-Haftvermittler überzogenes Kalziumkarbonat mit bis 3µm durchschnittlichem Kornmesser, gegebenenfalls auch Tenside.

Besonders geeignete Haftvermittler sind Amino- und/oder Vinylsilan.

Das Schmiermittel dient insbesondere der Kaltbearbeitung von Stahl, Edelstahl, Kupfer oder Zink.

0135193

NIHON PARKERIZING CO., Ltd.
Tokyo 103, Japan

10. September 1984
DROZ/LWÜ/1829P

Prov. Nr. 9146 M

Schmiermittel für die Metallbearbeitung

Die Erfindung betrifft ein Schmiermittel für die Kaltbearbeitung von Metallen mit einem Gehalt an fetten Ölen und/oder Mineralölen und darin dispergiertem Kalziumkarbonat sowie dessen Anwendung auf die Kaltbearbeitung von Stahl, Edelstahl, Kupfer oder Zink.

Um bei der Kaltbearbeitung von Metallen die Reibung zwischen Metallformen und -werkzeugen und dem Werkstück sowie deren Abnutzung zu vermindern und die Kaltverschweißung zu verhindern, ist eine Schmierung erforderlich.

Bisher wurde bei der verformenden Bearbeitung von Eisen und Stahl, insbesondere bei hoher Verformungsarbeit, hauptsächlich in der Weise geschmiert, daß man auf der Oberfläche einen Phosphatüberzug bildete und darauf Seife auftrug. Gewisse Nachteile bei der Vorbehandlung von Metalloberflächen vor der Kaltverformung durch Phosphatierung und Beseifung bestehen darin, daß die Phosphatierung bei erhöhten Temperaturen vorgenommen wird (Energieverbrauch) und mehrere Arbeitsstufen erfordert.

Eine andere Arbeitsweise zur Kaltbearbeitung besteht darin, die Metalloberflächen mit Hochdruckzusätzen enthaltenden Schmierölen zu behandeln. Bei diesen Schmierölen, die zum Ziehstrecken in der Kaltbearbeitung geeignet sind, besteht bei

hoher Verformungsarbeit das Problem, daß die Haftfestigkeit des Ölfilmes auf der Metalloberfläche nicht ausreicht, so daß Kaltverschweißungen auftreten und an den Metallformen und -werkzeugen sowie an Werkstücken Schadstellen entstehen.

Schließlich werden in den Fällen, in denen Schmieröle für hohe Verformungsarbeiten eingesetzt werden, auch feste Schmiermittelzusätze, wie Molybdändisulfid, Graphit, Teflonpulver, Harzsäure-überzogenes Kalziumkarbonat verwendet. Molybdändisulfid und Graphit sind jedoch sehr teure Materialien, zudem in der Kaltbearbeitung mit hoher Verformungsarbeit von unzureichender Wirksamkeit, so daß Zusätze mit höherer Leistung erforderlich sind. Harzsäure-überzogenes Kalziumkarbonat ist preiswert und in gewissen Grenzen auch von guten Schmiereigenschaften, jedoch muß es - um gute Schmierleistung zu erzielen - dem Schmieröl zumindest zu 30 Gew.-% beigemischt sein. Dadurch steigt aber die Viskosität des Schmiermittels außerordentlich, seine Zuführbarkeit ist erschwert und die Arbeitsleistung läßt nach. Nach der Bearbeitung ist es schwierig, das an den Produkten haftende Schmiermittel zu entfernen. Verwendet man das Schmiermittel im Kreislaufverfahren wiederholt, so ist durch die vorübergehende Erhitzung während der Bearbeitung das Harzsäure-überzogene Kalziumkarbonat in seinen Eigenschaften beeinträchtigt, die Viskosität auf das 3- bis 10-fache des frischen Schmiermittels angestiegen und die Arbeitsleistung entsprechend abgesunken.

Aufgabe der Erfindung ist es, die Nachteile der bekannten Verfahren zur Vorbehandlung vor der Kaltbearbeitung bzw. die der bekannten Schmiermittel zu vermeiden und ein Schmiermittel bereitzustellen, das preiswert ist, bei der Schmierung Energie einsparen hilft, den Bearbeitungsprozeß verkürzt, die Oberflächengüte kaltbearbeiteter Werkstücke verbessert und das anschließende Entfetten erleichtert.

Die Aufgabe wird gelöst, indem das Schmiermittel der eingangs

genannten Art entsprechend der Erfindung derart ausgebildet wird, daß es 5 bis 50 Gew.-% mit Silan-Haftvermittler-überzogenes Kalziumkarbonat mit bis zu 3 μ m durchschnittlichem Korndurchmesser enthält.

Ein Kalziumkarbonat der geforderten Feinheit kann durch Brechen und Mahlen in Kolloidmühlen oder aber durch nasse Fällungsverfahren mit anschließender Trocknung hergestellt werden.

Silan-Haftvermittler sind an sich bekannte Verbindungen und beispielsweise in Ullmann „Enzyklopädie der technischen Chemie“, 4. Aufl., Band 21, Seite 496 ff. beschrieben.

Besonders geeignete Silan-Haftvermittler sind Amino- und Vinylsilan.

Vorteilhafterweise wird ein Schmiermittel eingesetzt, das Silan-Haftvermittler-überzogenes, spindelförmiges Kalziumkarbonat enthält.

Als Grundstoff des Schmiermittels dienen herkömmliche fette Öle und/oder Mineralöle, denen Hochdruckzusätze und dergl. zugesetzt sein können.

Der durchschnittliche Korndurchmesser des überzogenen Kalziumkarbonates mit bis zu 3 μ m ist insofern von Bedeutung, als bei größerem Durchmesser das Schmiermittel bei hohen Verformungsarbeiten stark reißt, so daß es nicht zwischen Formwerkzeug und Werkstück eindringt und die Schmierwirkung gering bleibt.

Hinsichtlich des Gehaltes an überzogenem Kalziumkarbonat ist darauf hinzuweisen, daß unterhalb 5 Gew.-% ein Reibungskontakt zwischen Formwerkzeug und Werkstück nicht mit Sicherheit auszuschließen ist. Bei einem Gehalt über 50 Gew.-% ergibt sich

ein hoher Reibungskoeffizient, die Schmiereigenschaft sinkt ab und die Viskosität steigt stark an, so daß sich die Arbeitsleistung verschlechtert.

Besonders vorteilhaft ist es, ein Schmiermittel einzusetzen, das 10 bis 30 Gew.-% Silan-Haftvermittler-überzogenes Kalziumkarbonat enthält.

Das erfindungsgemäße Schmiermittel kann innerhalb des Verfahrensablaufes Beizen mit Säure, Spülen mit Wasser, gegebenenfalls in 2 Stufen, Trocknen und Schmieren zum Einsatz kommen. Um die Entfernung des Schmiermittels nach der Kaltbearbeitung zu erleichtern, sieht eine weitere vorteilhafte Ausgestaltung der Erfindung vor, dem Schmiermittel oberflächenaktive Stoffe zuzusetzen. Hierfür sind nichtionogene, anionische, kationische oder zwitterionische Tenside, insbesondere nichtionogene Tenside, geeignet.

Das Schmiermittel gemäß der vorliegenden Erfindung wird bei Temperaturen von Raumtemperatur bis 60 °C aufgebracht. Die Aufbringung auf das Werkstück kann durch Tauchen, Aufstreichen mit dem Pinsel, Übergießen, Besprühen usw. erfolgen.

Das Schmiermittel gemäß vorliegender Erfindung ist universell anwendbar. Insbesondere ist es für die Kaltbearbeitung von Stahl, Edelstahl, Kupfer oder Zink geeignet.

Die Vorteile des erfindungsgemäßen Schmiermittels sind, bei der Kaltbearbeitung der Metalle Energie zu sparen, den Prozeß abzukürzen, die Oberflächengüte der Werkstücke zu erhöhen und die Entfernbarkeit des Schmiermittels nach der Kaltbearbeitung zu verbessern. Darüber hinaus tritt ein wesentliches Ansteigen der Viskosität bei wiederholtem Einsatz des Schmiermittels nicht auf.

Die Erfindung wird anhand der folgenden Beispiele beispielsweise und näher erläutert.

Beispiel 1

Zur Durchführung der Versuche dienten zwei erfindungsgemäße Schmiermittel, nämlich

Schmiermittel 1 mit 80 Gew.-Teilen Rapsöl und
20 Gew.-Teilen mit Aminosilan-Haftver-
mittler überzogenem
Kalziumkarbonat sowie

Schmiermittel 2 mit 80 Gew.-Teilen Rapsöl und
20 Gew.-Teilen mit Vinylsilan-Haftvermitt-
ler überzogenem Kalzium
karbonat

Zum Vergleich dienten vier bekannte Schmiermittel, nämlich

Schmiermittel 3 mit 80 Gew.-Teilen Rapsöl und
20 Gew.-Teilen Molybdändisulfid

Schmiermittel 4 mit 80 Gew.-Teilen Rapsöl und
20 Gew.-Teilen Graphit

Schmiermittel 5 mit 80 Gew.-Teilen Rapsöl und
20 Gew.-Teilen mit Harzsäure überzogenem
Kalziumkarbonat

Schmiermittel 6 mit 80 Gew.-Teilen Rapsöl und
20 Gew.-Teilen Teflonpulver.

Die vorgenannten Schmiermittel wurden nach dem Punktkontakt-
verfahren im SRV-Vibrationsreibung- und -abnutzungstestgerät
geprüft. Zur Ermittlung des Reibungskoeffizienten und der
Abnutzungstiefe dienten Stahlkugeln von 10 mm Durchmesser
sowie Scheiben von 8 mm Dicke und 24 mm Durchmesser.

Die Versuchsbedingungen waren

Belastung	100 Newton
Amplitude	1 mm
Frequenz	50 Hz
Versuchsdauer	10 min
Versuchstemperatur	100 °C

Die Meßergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1

Schmiermittel	Reibungskoeffizient		Abnutzungs- tiefe
	Wert	Stabilität	
1	0,095	stabil	0,3 /um
2	0,093	stabil	0,3 "
3	0,120	recht gut	1,1 "
4	0,111	ziemlich instabil	1,2 "
5	0,096	ziemlich instabil	1,0 "
6	0,095	ziemlich instabil	0,9 "

Nach den Ergebnissen der SRV-Versuche besaßen die erfindungs-
gemäßen Schmiermittel 1 und 2 einen niedrigen Reibungskoeffi-
zienten mit guter Stabilität. Sie waren auch infolge geringer
Abnutzungstiefe vorteilhaft. Demgegenüber war insbesondere die
Stabilität des Reibungskoeffizienten der bekannten Schmier-
mittel unbefriedigend und die Abnutzungstiefe schlecht.

Beispiel 2

Hierbei wurden die Schmiermittel der Tabelle 2 auf die Verän-
derung ihrer Viskosität nach 6-tägiger Erhitzung auf 130 °C
hin gemessen. Der SRV-Test wurde analog dem Beispiel 1 durch-
geführt. Die Ergebnisse der Versuche sind in Tabelle 3 nieder-
gelegt.

Tabelle 2

Bestandteile	Schmiermittel				
	7	8	9	10	11
Rapsöl	35 T.	35 T.	20 T.	35 T.	20 T.
Sulfidiertes Öl (15 %, 5 min)	50 T.	50 T.	50 T.	50 T.	50 T.
Aminosilan- Haftvermittler- überzogenes Kalziumkarbonat	15 T.	-	-	-	-
Vinylsilan- Haftvermittler- überzogenes Kalziumkarbonat	-	15 T.	30 T.	-	-
Harzsäure- überzogenes Kalziumkarbonat	-	-	-	15 T.	30 T.

Die Schmiermittel 7 bis 9 entsprechen der Erfindung, die Schmiermittel 10 und 11 sind herkömmlicher Art.

Tabelle 3

Versuchsergebnisse

Versuchsmerkmale:		vor Erhitzung:		6-tägige Erhitzung auf 130°C:	
Visko-	SRV - Versuche:	SRV - Versuche:	Visko-	SRV - Versuche:	
sität:	Rei-	Stabilität:	sität	Reibungs-	Stabilität:
(cps)	bungs-		(cps)	koeffizient:	
	koeffiz.::				

Gemisch:

Schmiermittel nach

vorliegender Erfindung:

7	380	0,085	stabil	600	0,084	stabil
8	370	0,083	stabil	550	0,085	stabil
9	1380	0,082	stabil	2100	0,082	stabil

herkömmliche

Schmiermittel:

10	390	0,09	Kaltverschwei- ßung nach 5 min, instabil	1830	0,09	Kaltverschweißung nach 3 min, instabil
11	1450	0,09	Kaltverschwei- ßung nach 3 min	7930	0,09	Kaltverschweißung nach 3 min

0135193

Nach den Ergebnissen der Versuche vorübergehender Erhitzung besaßen die Schmiermittel nach vorliegender Erfindung auch bei geringer Viskosität einen vorteilhaften Reibungskoeffizienten im SRV-Versuch bei guter Stabilität; auch die Veränderungen der Viskosität war gering und damit günstig.

Beispiel 3

Stahlrohre wurden unter Verwendung des Schmiermittels 7 des Beispiels 2 nach dem Verfahren der Tabelle 4 für das Ziehen vorbereitet und gezogen. Es wurden die Zugkraft und die Kraft des Stopfens gemessen, das Äußere des gezogenen Rohres betrachtet und auf Rauheit der Oberfläche sowie Schmiermittelentfernbarkeit untersucht. Die Ziehbedingungen sind in Tabelle 5 und die Ergebnisse in Tabelle 6 niedergelegt.

Tabelle 4

Beizen:	10%igem HCl	10 min Eintauchen bei 20 °C
erstes Spülen:	Leitungswasser	5 min Eintauchen
Zweites Spülen:	Leitungswasser	5 min Eintauchen
Trocknen:	Heißluft	10 min bei 120 °C
Aufbringen des Schmiermittels:	20 °C	3 min Eintauchen

Tabelle 5

Bedingungen des Ziehstreckens

Testmaterial und Maße:	vor Bearbeitung: 25,4 mm Außendurchmesser 2,5 mm Wandstärke 2000 mm Länge nach Bearbeitung: 20,0 mm Außendurchmesser 1,65 mm Wandstärke
Querschnitts- abnahme:	47,1 %
Ziehgeschwindigkeit:	17,8 m/min
Ziehring:	Hartmetall
Stopfen:	Hartmetall
Entfernen des Schmiermittels:	alkalischer Reiniger mit anschließendem Wasserspülen

Zum Vergleich wurden in Vergleichsversuch 1 Stahlrohre gleicher Qualität und unter gleichen Bedingungen, jedoch unter Verwendung des Schmiermittels 11 der Tabelle 2, gezogen. Auch diese Ergebnisse sind in Tabelle 6 zusammengefaßt.

In Vergleichsversuch 2 wurden gleichartige Stahlrohre einer Phosphatierbehandlung mit anschließender Beseifung unterworfen

und dann unter den gleichen Ziehbedingungen verformt.

Die Vorbehandlung erfolgte dabei nach dem Schema:

Beizen:	HCl (10%ig)	bei 20° C	10 min im Tauchen
Spülen:	Leitungswasser	bei 20° C	10 min im Tauchen
Phosphatieren:	Zinkphosphat	bei 80° C	10 min im Tauchen
	25 Gesamtpunkte		
Spülen:	Leitungswasser	bei 20° C	10 min im Tauchen
Neutralisieren:	wäßrige	bei 80° C	5 min im Tauchen
	Boraxlösung		
	(1%ig)		
Beseifen:	wäßrige	bei 80° C	5 min im Tauchen
	Natriumstearat-		
	lösung (7%ig)		
Trocknen:	Heißluft	von 120° C	20 min

Auch hier sind die Versuchsergebnisse in Tabelle 6 wiedergegeben.

Tabelle 6

Versuchsergebnisse			
Versuchsmerkmale:	Beispiel	Vergleichs-	Vergleichs-
		versuch	versuch
		1	2
Zugkraft (N)	56.300	56.340	58.380
Stopfenkraft (N)	4.580	4.630	4.050
Rohräußeres nach dem Zug	ohne Auffälligkeiten	geringfügiges Kaltverschweißen	ohne Auffälligkeiten
Oberflächenrauheit μm	2 - 3	2 - 3	6 - 7
Schmiermittelentfernbarkeit	vollständig entfernt	einige Rückstände	Rückstände

Nach den Ergebnissen der Rohrziehversuche zeigten die mit dem Schmiermittel nach vorliegender Erfindung verarbeiteten Rohre keine Schadstellen, sie waren außerdem von geringer Rauheit der Oberfläche. Schließlich waren auch die Eigenschaften der Schmiermittelentfernung gut.

Patentansprüche

1. Schmiermittel für die Kaltbearbeitung von Metallen mit einem Gehalt an fetten Ölen und/oder Mineralölen und darin dispergiertem Kalziumkarbonat, dadurch gekennzeichnet, daß es 5 bis 50 Gew.-% mit Silan-Haftvermittler überzogenes Kalziumkarbonat mit bis 3 μ m durchschnittlichem Korn-durchmesser enthält.
2. Schmiermittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es mit Amino- und/oder Vinylsilan-Haftvermittler überzogenes Kalziumkarbonat enthält.
3. Schmiermittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es mit Silan-Haftvermittler überzogenes, spindelförmiges Kalziumkarbonat enthält.
4. Schmiermittel nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß es 10 bis 30 Gew.-% mit Silan-Haftvermittler überzogenes Kalziumkarbonat enthält.
5. Schmiermittel nach Anspruch 1, 2, 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß es oberflächenaktive Stoffe, insbesondere nichtionogene Tenside, enthält.
6. Anwendung des Schmiermittels gemäß Anspruch 1 bis 5 auf die Kaltbearbeitung von Stahl, Edelstahl, Kupfer oder Zink.