

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑳ Anmeldenummer: 87200060.9

⑤① Int. Cl.⁴: **C 23 C 22/46**

㉔ Anmeldetag: 16.01.87

③① Priorität: 21.01.86 JP 10752/86

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

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung: 19.08.87
Patentblatt 87/34

⑦② Erfinder: **Sonoda, Sakae, 15-16, Umegaoka Midori-Ku,**
Yokohama-Shi Kanagawa-Ken (JP)
Erfinder: **Iwamoto, Morio, Shin-nittetsu Shin Yamatani**
Dormitory, 3-59-9, Yoyogi Shibuya-Ku Tokyo (JP)

⑧④ Benannte Vertragsstaaten: **AT BE DE FR IT SE**

⑦④ Vertreter: **Rieger, Harald, Dr., Reuterweg 14,**
D-6000 Frankfurt a.M. (DE)

⑤④ **Verfahren zur Erleichterung der Kaltumformung von Edelstahl.**

⑤⑦ Verfahren zur Erleichterung der Kaltumformung von Edelstahl.

Bei einem Verfahren zur Erleichterung der Kaltumformung von Edelstahl durch Aufbringen eines Oxalatüberzuges und daran anschliessend eines Schmiermittels wird zwecks Erhöhung der Haft- und der Abriebfestigkeit des Überzuges mit einer Oxalatierungslösung gearbeitet, die

- 20 bis 100 g/l Oxalsäure
- 5 bis 50 g/l Hydroxylammoniumsulfat
- 0,3 bis 3 g/l wasserlösliches Polymer und
- 0,1 bis 10 g/l Natriumthiosulfat

enthält.

Als wasserlösliches Polymer sind Polyethylenglykol, Polyacrylsäure, Kasein, Leim, insbesondere aber Polyvinylalkohol und/oder Polyvinylpyrrolidon geeignet. Die Oxalatierungslösung sollte eine Temperatur von 70 bis 100°C, vorzugsweise 85 bis 95°C, aufweisen.

EP 0 232 929 A1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erleichterung der Kaltumformung von Edelstahl durch Aufbringen eines Oxalatüberzuges und daran anschließend eines Schmiermittels.

Es ist bekannt, Edelstähle zur Erleichterung der Kaltumformung, z.B. durch Rohrzug oder Kaltstauchen, mit einem Oxalatüberzug und einem anschließend aufgebracht Schmiermittel zu versehen. Die zur Erzeugung des Oxalatüberzuges eingesetzten Oxalatierungslösungen enthalten als Hauptbestandteil Oxalsäure, Zusatzstoffe, wie Fluorid oder Chlorid, die den Beizangriff bewirken, und Natriumthiosulfat oder dergl., die als Beschleuniger bei der Kristallkeimbildung in der Schicht wirken. Durch Eintauchen des Werkstückes in eine derartige Oxalatierungslösung läßt sich ein Oxalatüberzug von geeignetem Schichtgewicht erzeugen, auf den in einem nächsten Arbeitsgang mit Hilfe einer Metallseifenlösung oder -dispersion eine Schmierschicht aufgebracht wird. Ein solches Schichtsystem stellt die derzeit beste Form der Vorbereitung von Edelstählen für die Kaltumformung dar, sofern herkömmliche Umformungsgrade beabsichtigt sind.

In jüngerer Zeit geht jedoch der Trend dahin, Edelstähle zunehmend schwereren Kaltumformungsgraden zu unterwerfen. Insbesondere beim Kaltstauchen sind mitunter Reduktionsgrade von 80 % und mehr erwünscht. Bei derartig hohen Umformungsgraden weisen jedoch die nach bekannten Verfahren erzeugten Oxalatüberzüge nicht mehr die

erforderliche Haftung auf, so daß der Oxalatüberzug entfernt wird und es zum Anfressen oder Kaltverschweißen kommt. Die Folge ist, daß ein Austausch der Kaltumformungswerkzeuge unvermeidbar ist und ein erheblicher Teil der produzierten Artikel Ausschuß darstellt. Das bedeutet, daß sich Effizienz und Ausstoß bei der Kaltumformung verringern, was mit beträchtlichen Verlusten verbunden ist.

Parallel zum vorgenannten Trend zu zunehmend schwereren Umformungen geht die Forderung nach Edelstählen mit immer höherer Korrosionsfestigkeit, insbesondere beim Einsatz in der chemischen Industrie. Auch bei der Gewinnung von Erdöl mit ständig tiefer reichenden Bohrlöchern, die mit der Einwirkung hochkorrosiver Gase verbunden ist, können die bislang gebräuchlichen Edelstähle nicht mehr eingesetzt werden. Es sind statt dessen solche mit erheblich höherem Korrosionswiderstand erforderlich. Derartige Edelstähle enthalten häufig 20 Gew.-% Nickel und mehr sowie 20 Gew.-% Chrom und mehr.

Gerade die hochwertigen und hochkorrosionsfesten Edelstähle verhalten sich hinsichtlich der Ausbildung von Oxalatüberzügen nachteilig, indem die Schichtbildungsreaktion bei Verwendung herkömmlicher Oxalatierungslösungen stark behindert ist. Um mit dem Problem fertig zu werden, hat man den Gehalt der den Beizangriff bewirkenden Badbestandteile, wie Fluorid oder Chlorid, erhöht, was jedoch zur Folge hat, daß die Behandlungsdauer mehr Zeit in Anspruch nimmt und die Überzugsausbildung nicht zufriedenstellend ist.

Die vorgenannten Probleme haben dazu geführt, daß man bei der Erleichterung der Kaltumformung von Edelstählen die Technologie der Erzeugung von Konversionsüberzügen verlassen und sich statt dessen dem Studium der Bildung von nicht mit dem Grundmetall reagierenden Harzüberzügen zugewandt hat. Jedoch sind derartige Harzüberzüge bislang den Oxalatüberzügen noch immer unterlegen.

Aufgabe der Erfindung ist, ein Verfahren zur Erleichterung der Kaltumformung von Edelstählen bereitzustellen, mit dem insbesondere die vorstehend angesprochenen Probleme behoben werden können und das auch bei hochkorrosionsfesten Edelstählen zu haftfesten Überzügen führt, so daß selbst bei schweren Kaltumformungen ein Anfressen oder Kaltverschweißen vermieden wird.

Die Aufgabe wird gelöst, indem das Verfahren der eingangs genannten Art entsprechend der Erfindung derart ausgestaltet wird, daß man den Oxalatüberzug durch Kontakt mit einer Oxalatierungslösung aufbringt, die

20	bis 100 g/l Oxalsäure
5	bis 50 g/l Hydroxylammoniumsulfat
0,3 bis	3 g/l wasserlösliches Polymer und
0,1 bis	10 g/l Natriumthiosulfat

enthält.

Besonders geeignete wasserlösliche Polymere sind Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, Polyethylenglykol, Polyacrylsäure, Kasein, Leim und dergl. Polyvinylalkohol und Polyvinylpyrrolidon sind bevorzugt.

Die Konzentrationen der wirksamen Bestandteile der Oxalatierungslösung sind insofern bedeutend, als bezüglich Oxalsäure unterhalb 20 g/l keine ausreichende Reaktion mit dem Edelstahl erfolgt und oberhalb 100 g/l keine weitere Steigerung der Reaktivität erzielbar ist. Hinsichtlich Hydroxylammoniumsulfat erfolgt bei einer Konzentration unterhalb 5 g/l keine ausreichende Auflösung des Oxidfilms von der Edelstahloberfläche, so daß die Überzugsausbildung nur schwer fortschreitet. Bei Konzentrationen über 50 g/l tritt praktisch kein zusätzlicher Effekt auf.

Die Gehalte an wasserlöslichem Polymer führen bei Konzentrationen unterhalb der unteren Grenze zu keiner Verbesserung der Überzugshaftung, bei Konzentrationen an der oberen Grenze ist das Maximum an Haftung erreicht.

Bezüglich der Gehalte an Natriumthiosulfat hat sich gezeigt, daß unterhalb 0,1 g/l praktisch keine Kristallkeimbildung auf Edelstahl erfolgt und daß oberhalb 10 g/l starker Geruch von Schwefelverbindungen infolge Zersetzung auftritt, die mit zunehmender Badbenutzung fortschreitet.

Als Schmiermittel zur Aufbringung auf den Oxalatüberzug sind insbesondere Metallseifen geeignet. Bei Einsatz von wäßrigen Lösungen von Natriumseifen werden durch Reaktion mit dem Oxalatüberzug und der Seifenlösung Eisenseifen gebildet. In Wasser dispergierte Kalzium-, Barium-, Zinkseifen und dergl. lassen auf der Werkstückoberfläche Schmiermittelschichten der entsprechenden Seifen entstehen. Im Falle des Kaltziehens ist es zweckmäßig, Metallseifenpulver der vorgenannten Art unmittelbar vor

dem Eintritt des Werkstücks in die Matrize aufzubringen.

Gemäß einer bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung bringt man den Oxalatüberzug durch Kontakt mit einer Oxalatierungslösung, die eine Temperatur von 70 bis 100°C, vorzugsweise von 85 bis 95°C, aufweist, auf.

Die mit der Konzeption der Erfindung gewonnenen Erkenntnisse deuten darauf hin, daß die in Oxalatierungslösungen üblichen, den Beizangriff bewirkenden Zusätze, wie Fluorid und Chlorid, nicht in der Lage sind, die auf der Edelstahloberfläche stets befindlichen, kompliziert zusammengesetzten Oxidfilme von Chrom, Nickel und Eisen vollständig aufzulösen. Dies ist jedoch die Voraussetzung für die Ausbildung eines einwandfrei haftenden Oxalatüberzuges.

Demgegenüber ist jedoch Hydroxylammoniumsulfat in Verbindung mit Oxalsäure imstande, schnell und einfach eine völlige Entfernung des Oxidfilmes zu bewirken und zudem die Ausbildung des Oxalatüberzuges zu beschleunigen. Dies gilt insbesondere auch bei hochkorrosionsfesten Edelstählen, deren Oxidfilm besonders resistent ist und mit Fluorid- oder Chloridzusätzen kaum entfernbar ist. Dessen ungeachtet können auch beim erfindungsgemäßen Verfahren Oxalatierungslösungen zum Einsatz kommen, die zusätzlich Fluorid und/oder Chlorid enthalten.

Das in der Oxalatierungslösung enthaltene wasserlösliche Polymer wird bei der Überzugsbildung in den Oxalatüberzug fest eingebaut, so daß es auch durch Wasserspülung nicht

Natriumthiosulfat dient primär der Keimbildung und ist damit insbesondere für die Feinkörnigkeit des erzeugten Oxalatüberzuges verantwortlich.

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

Es wurden folgende Oxalatierungslösungen eingesetzt:

[illegible]

Zum Test dienten

1. Walzdraht der Edelstahlqualität SUS 316 mit den Abmessungen

5 mm Durchmesser
100 mm Länge
(warm gewalzt und gebeizt)

2. Rohrluppen der Edelstahlqualität SUS 304 mit den Abmessungen

25 mm Durchmesser
2,5 mm Wandstärke
2000 mm Länge
(kalt gezogen, gegläht und gebeizt)

Die vorgenannten Testobjekte wurden nach dem Verfahrensgang

Reinigen (alkalischer Reiniger; 20 g/l; 80°C; 10 min)
Wasserspülen
Beizen (5 Gew.-% HNO_3 ; 5 Gew.-% HF; 60°C; 5 min)
Wasserspülen
Oxalatierung (mit den vorgenannten Lösungen;
90°C; 10 min)
Wasserspülen
Heißlufttrocknen

behandelt.

Im Falle der Rohrluppen erfolgte noch ein Schmiermittelauftrag durch Behandlung mit einer Natriumstearatlösung (70 g/l; 75°C; 3 min) vor der Heißlufttrocknung.

Zur Ermittlung des Gewichtes des erzeugten Oxalatüberzuges wurden die mit den einzelnen Oxalatierungslösungen - wie vorstehend angegeben - behandelten und gewogenen Walzdrähte in eine 5 Gew.-%ige wäßrige Lösung von Chromsäure von 80°C während einer Dauer von 15 min. getaucht. Dann wurden die Walzdrähte zurückgewogen und die Schichtgewichte in g/m^2 umgerechnet.

Die Haftung bzw. Abriebfestigkeit der jeweiligen Oxalatüberzüge wurde - ebenfalls bei Walzdraht - geprüft. Hierzu wurden die einzelnen Walzdrähte in reproduzierbarer Weise und für eine bestimmte, für alle Proben identische Zeit mit einer Amsler-Prüfmaschine (Prinzip Bremsklotz gegen Rad) getestet. Der Reibkörper (KIMWIPE[®] der Fa. Jujo Kimberly K.K.) war mit Aceton getränkt. Anschließend erfolgte die Ermittlung des Gewichtes des verbliebenen Oxalatüberzuges nach der vorgenannten Methode.

Der Grad der Erleichterung der Kaltumformung wurde mit Hilfe der mit den verschiedenen Oxalatüberzügen versehenen Rohrluppen ermittelt. Die Umformung erfolgte nach dem Stopfenzug in zwei Stufen

von 25 mm Durchmesser und 2,6 mm Wandstärke
auf 20 mm Durchmesser und 1,85 mm Wandstärke
(Querschnittsreduktion 40,3 %)

und weiter

auf 16 mm Durchmesser und 1,5 mm Wandstärke
(Querschnittsreduktion 35,2 %).

Die Ziehgeschwindigkeit lag bei 17,8 m/min.

Die jeweiligen Testergebnisse sind nachfolgend zusammengestellt.

		Walzdraht		Rohrluppe
		Schichtgewicht (g/m ²)	verbliebenes Schichtgewicht (g/m ²)	Ziehtest
Lösung gemäß Erfindung	①	13.8	2.8	ohne Anfressen an der inneren und äußeren Rohroberfläche
	②	12.5	2.6	"
	③	12.3	2.5	"
	④	11.3	2.2	"
	⑤	19.8	3.2	"
	⑥	20.2	3.1	"
	⑦	18.5	2.9	"
	⑧	14.6	2.7	"
Vergleich	⑨	10.8	0.5	Anfressen an der inneren Rohroberfläche
	⑩	11.2	0.6	"

Die innerhalb des erfindungsgemäßen Verfahrens eingesetzten Oxalatierungs-lösungen führten beim Haftungstest in allen Fällen zu Restüberzugsgewichten von mehr als 2 g/m², wodurch die überlegene Haftung gegenüber herkömmlichen, gemäß Vergleich geprüften Oxalatierungs-lösungen nachgewiesen ist.

Im Ziehtest an Rohrluppen zeigten sich bei Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens keinerlei Anfressen oder Kaltverschweißen, wohingegen im Vergleichsversuch in der zweiten Ziehstufe an der inneren Rohroberfläche Anfreßerscheinungen festzustellen waren.

Beispiel 2

Zur Erzeugung der Oxalatüberzüge dienten wiederum die Oxalatierungslösungen gemäß Beispiel 1.

Als Testobjekte wurden Rohrluppen aus Incolloy 800 (20 Cr, 32 Ni)

Durchmesser 25 mm

Wandstärke 2 mm

Länge 50 mm

(kalt gezogen, gegläht und gebeizt)

eingesetzt.

Die Behandlung erfolgte nach dem Verfahrensgang des Beispiels 1 (ohne Beseifung). Anschließend wurden - wie im Beispiel 1 angegeben - die Schichtgewichte bestimmt.

	Lösung gemäß Erfindung								Vergleich	
	①	②	③	④	⑤	⑥	⑦	⑧	⑨	⑩
Schichtgewicht (g/m ²)	13.5	12.8	10.5	10.1	15.8	18.5	20.2	16.7	keine Überzugsbildung	

Die Testergebnisse zeigen, daß mit Hilfe des innerhalb der Erfindung eingesetzten Oxalatierverfahrens einwandfreie Oxalatüberzüge gebildet wurden. Obgleich sie hinsichtlich des Schichtgewichtes gewisse Unterschiede aufwiesen,

0232929

~~12~~ - 11 -

besaßen sie die für die Kaltumformung notwendigen Eigenschaften in ausreichendem Maße.

Demgegenüber wurden mit den beim Vergleich eingesetzten Oxalatierungslösungen keine Oxalatüberzüge ausgebildet.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Erleichterung der Kaltumformung von Edelstahl durch Aufbringen eines Oxalatüberzuges und daran anschließend eines Schmiermittels, dadurch gekennzeichnet, daß man den Oxalatüberzug durch Kontakt mit einer Oxalatierungslösung aufbringt, die

20 bis 100 g/l Oxalsäure
5 bis 50 g/l Hydroxylammoniumsulfat
0,3 bis 3 g/l wasserlösliches Polymer und
0,1 bis 10 g/l Natriumthiosulfat

enthält.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man den Oxalatüberzug durch Kontakt mit einer Oxalatierungslösung aufbringt, die als wasserlösliches Polymer Polyethylenglykol, Polyacrylsäure, Kasein, Leim, insbesondere aber Polyvinylalkohol und/oder Polyvinylpyrrolidon enthält.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man den Oxalatüberzug durch Kontakt mit einer Oxalatierungslösung, die eine Temperatur von 70 bis 100°C, vorzugsweise 85 bis 95°C, aufweist, aufbringt.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0232929

Nummer der Anmeldung

EP 87 20 0060

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)
A	US-A-2 759 862 (J.A. HENRICKS) * Patentansprüche 1,7; Spalte 2, Zeilen 57-67 *	1-3	C 23 C 22/46
A	--- PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, Band 5, Nr. 136 (C-69)[808], 28. August 1981; & JP-A-56 72090 (NIPPON PARKERIZING K.K.) 16.06.1981 * Zusammenfassung *	2	
A	--- CA-A- 930 651 (W. McLEOD)		
A	--- US-A-3 860 434 (M. OKABE)		
A	--- FR-A-2 272 192 (SOC. CONT. PARKER) -----		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 29-04-1987	Prüfer TORES F.M.G.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			