

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 711 821 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
15.05.1996 Patentblatt 1996/20

(51) Int. Cl.⁶: **C10M 111/02**, C10M 111/04,
B21C 9/02

(21) Anmeldenummer: **95115908.6**

(22) Anmeldetag: **10.10.1995**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE DK ES FR GB IT LI NL SE

(30) Priorität: **11.11.1994 DE 4440301**

(71) Anmelder: **METALLGESELLSCHAFT
AKTIENGESELLSCHAFT
D-60323 Frankfurt am Main (DE)**

(72) Erfinder:
• **Nittel, Klaus-Dieter
D-60431 Frankfurt am Main (DE)**
• **Schwinke-Kruse, Norbert
D-63303 Dreieich (DE)**

(54) **Schmiermittelträgersalz für die Metallumformung**

(57) Das erfindungsgemäße Schmiermittelträgersalz zur Erleichterung der Kaltumformung von Werkstücken aus Eisen oder Stahl auf Basis Borsäure und/oder Alkaliborat weist einen zusätzlichen Gehalt an aliphatischer Di- oder Tricarbonsäure, die entweder nicht substituiert oder durch mindestens eine OH-Gruppe substituiert ist, und/oder an Alkalisalzen hiervon auf, wobei das Gewichtsverhältnis von Borsäure/Alkaliborat (berechnet als H₃BO₃) zu Carbonsäure (berechnet als Zitronensäure) (5 bis 15) : 1 beträgt. Besonders geeignete Carbonsäuren sind Malonsäure, Maleinsäure, Bernsteinsäure, Weinsäure und/oder Zitronensäure.

Als weitere Bestandteile können im erfindungsgemäßen Schmiermittelträgersalz anorganische oder organische Verdickungsmittel, wie Bentonit und/oder Polysaccharid, Aluminat und/oder Silikat, Dispergier-, Gleit- und/oder Rostschutzmittel sowie Titansalz enthalten sein.

Gegenstand der Erfindung ist ferner ein Verfahren zur Erleichterung der Kaltumformung von Werkstücken aus Eisen oder Stahl, bei dem das Schmiermittelträgersalz aus einer wäßrigen Lösung oder Dispersion mit einer Konzentration von 5 bis 30 Gew.% und mit einer Temperatur von 80 bis 100°C im Tauchen oder Durchlaufverfahren auf die gegebenenfalls mit einem Phosphatüberzug versehenen Werkstücke aufgebracht wird.

EP 0 711 821 A1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Schmiermittelträgersalz zur Erleichterung der Kaltumformung von Werkstücken aus Eisen oder Stahl auf Basis Borsäure und/oder Alkaliborat sowie ein Verfahren zur Erleichterung der Kaltumformung von Werkstücken aus Eisen oder Stahl mit Hilfe dieses Schmiermittelträgersalzes.

Es ist bekannt, die Kaltumformung von metallischen Werkstücken durch Verwendung von fettsauren Salzen (Seifen) zu erleichtern. Diese werden häufig in Form heißer, wäßriger Seifenlösungen auf die umzuformenden Werkstücke aufgebracht. In manchen Fällen, insbesondere wenn schwere Verformungsoperationen durchgeführt werden sollen, pflegt man vor der Aufbringung des Schmiermittels einen chemischen Überzug auf die Metalloberfläche aufzubringen, z.B. einen Phosphat-, Oxid-, Oxalat- oder Sulfidüberzug. In beiden Fällen, d.h. bei Aufbringung des Schmiermittels auf das blanke Werkstück oder auf das zuvor mit einem chemischen Überzug versehene Werkstück, soll das Schmiermittel einen gleichmäßigen Film ausbilden, der eine gute Trennschicht zwischen Werkstück und Werkzeug während der Umformungsbehandlung bildet.

Neben der Applikation von Seifen auf blanke oder zuvor mit einem Konversionsüberzug versehene Werkstücke ist es auch bekannt, Schmiermittel zur Erleichterung der Kaltumformung einzusetzen, die ein Gemisch aus fettsauren Salzen und Alkalipyrophosphat und/oder Alkalitetraborat darstellen (DE-A-1 594 512). Hierbei soll ein Teil der Seifen fettsaures Salz von Lithium, Kalium, Ammonium, Calcium, Mangan, Zink und/oder Aluminium sein.

Auch sind Schmiermittel bekannt, die aus Neutralfett und/oder Öl, Alkalimetallseife sowie Alkalimetallsalz von Borsäure bestehen (DE-B-23 30 806), Alkaliborat, Alkalisulfat und Silikat sowie Chlorid enthalten (GB 1 561 836) oder aber einen Gehalt an wasserlöslicher Metallseife, Alkalimetallchlorid, Alkalimetallsulfat und Alkalimetallborat aufweisen (GB-A-2 003 923).

Weiterhin ist es bekannt, auf metallische Werkstücke sogenannte Schmiermittelträgersalze aufzubringen, die selbst nicht als Schmiermittel wirken, sondern eine Nachbehandlung z.B. durch Beseifung an der Ziehmaschine erfahren. Derartige Schmiermittelträgersalze sind beispielsweise Kalk ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), Eisenhydroxid ($\text{Fe}(\text{OH})_2$) und Borax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$) (D. Oppen "Chemische Oberflächenbehandlung als Mittel zur Erleichterung der Kaltumformung", Metalloberfläche (1982), Seiten 566 ff).

Insbesondere Borax erlaubt zwar eine hohe Ziehgeschwindigkeit. Nachteilig ist jedoch seine Hygroskopizität, so daß die Ziehfähigkeit, z.B. des Drahtes, abfällt und eine Rostbildung auf der Drahtoberfläche festzustellen ist. Der Grund für den Verlust an Ziehfähigkeit ist der mit der steigenden Wasseraufnahme verbundene Abfall der Haftung. Ein weiteres Problem liegt in der anschließenden Trocknung. Wird z.B. der Draht übergetrocknet, d.h. wird aus dem aufgetragenen Borax das Kristallwasser

ganz oder auch nur teilweise ausgetrieben, verliert die Boraxschicht ihre Haftung zum Draht. Die Ziehfähigkeit ist damit nicht mehr gegeben.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Schmiermittelträgersalz zur Erleichterung der Kaltumformung von Werkstücken aus Eisen oder Stahl auf Basis Borsäure und/oder Alkaliborat bereitzustellen, das die Nachteile der bekannten Schmiermittelträgersalze nicht aufweist, insbesondere unempfindlich gegenüber dem Trockenprozeß ist und nach der Applikation nicht bzw. nur geringfügig hygroskopisch ist.

Die Aufgabe wird gelöst, indem das Schmiermittelträgersalz der eingangs genannten Art entsprechend der Erfindung derart weitergebildet wird, daß es einen Gehalt an aliphatischer Di- oder Tricarbonsäure, die entweder nicht substituiert oder durch mindestens eine OH-Gruppe substituiert ist, und/oder ein Alkalisalz hiervon aufweist, wobei das Gewichtsverhältnis von Borsäure/Alkaliborat (berechnet als H_3BO_3) zu Carbonsäure (berechnet als Zitronensäure) (5 bis 15) : 1 beträgt.

Die vorstehend verwendete Formulierung "aliphatische Di- oder Tricarbonsäure, die entweder nicht substituiert oder durch mindestens eine OH-Gruppe substituiert ist" bedeutet, daß die verwendete Carbonsäure mindestens eine substituierbare CH_2 - oder CH-Gruppe aufweisen muß.

Besonders geeignete Di- bzw. Tricarbonsäuren sind Malonsäure, Maleinsäure, Bernsteinsäure, Weinsäure und/oder Zitronensäure. Insbesondere sollten die im erfindungsgemäßen Schmiermittelträgersalz zum Einsatz gelangenden Carbonsäuren einen Schmelzpunkt oberhalb 100°C aufweisen.

Um die Filmdicke des aufgetragenen Schmiermittelträgersalzes innerhalb bestimmter Grenzen einstellen zu können, sieht eine vorteilhafte Ausgestaltung der Erfindung vor, ein Schmiermittelträgersalz einzusetzen, das einen zusätzlichen Gehalt an anorganischem oder organischem Verdickungsmittel, vorzugsweise in Mengen von 0,5 bis 5 Gew.% (bezogen auf das fertig formulierte Schmiermittelträgersalz), aufweist. Besonders geeignete Verdickungsmittel sind Bentonit und/oder Polysaccharid.

Eine weitere vorteilhafte Ausgestaltung der Erfindung besteht darin, ein Schmiermittelträgersalz aufzubringen, das einen zusätzlichen Gehalt an Aluminat und/oder Silikat, vorzugsweise von Metasilikat und/oder Disilikat, in Mengen von 1 bis 10 Gew.% (bezogen auf das fertig formulierte Schmiermittelträgersalz) aufweist. Hierdurch wird erreicht, daß das auf das Werkstück aufgetragene Schmiermittelträgersalz eine definierte Rauigkeit erhält und damit eine definierte Schmiermittelmenge in das Umformungswerkzeug transportiert.

Schließlich ist es von Vorteil, auf die Werkstücke ein Schmiermittelträgersalz zu applizieren, das einen zusätzlichen Gehalt an Dispergier-, Gleit- und/oder Rostschutzmitteln, vorzugsweise Seife, in einer Gesamtmenge von 2 bis 15 Gew.% (bezogen auf das fertig formulierte Schmiermittelträgersalz) und/oder einen

zusätzlichen Gehalt an Titansalz, vorzugsweise an Titanphosphat, in Mengen von 10 bis 100 mg/kg Schmiermittelträgersalz (berechnet als Titan) besitzt. Die besonderen Vorzüge derartiger Zusätze bestehen darin, daß der Kontakt Werkstück/Werkzeug besonders

effektiv verhindert wird. Die erfindungsgemäßen Schmiermittelträgersalze werden üblicherweise in Form einer wäßrigen Lösung oder Dispersion auf die Werkstücke aufgebracht. Demzufolge ist Bestandteil der Erfindung ein Verfahren zur Erleichterung der Kaltumformung von Werkstücken aus Eisen oder Stahl, das dadurch gekennzeichnet ist, daß das Schmiermittelträgersalz aus einer wäßrigen Lösung oder Dispersion mit einer Konzentration von 5 bis 30 Gew.% und mit einer Temperatur von 80 bis 100°C im Tauchen oder Durchlaufverfahren aufgebracht wird.

Die Applikation des Schmiermittelträgersalzes kann auf die blanke Metalloberfläche erfolgen. Besonders zweckmäßig ist es jedoch entsprechend einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens, vor der Aufbringung des Schmiermittelträgersalzes die Werkstücke aus Eisen oder Stahl mit einem Phosphatüberzug zu versehen. Hierdurch wird z.B. bei Mehrfachzügen ein Kontakt zwischen Werkstück und Werkzeug wirksam verhindert.

Die Erfindung eignet sich insbesondere zum Drahtzug, zum Kaltstauchen, zum Fließpressen und zum Abstreckziehen. Ihre besonderen Vorzüge liegen darin, daß das auf die Werkstücke aufgebrachte Schmiermittelträgersalz unempfindlich gegenüber einer Über Trocknung ist und praktisch keine hygroskopischen Eigenschaften zeigt. Die maximale Wasseraufnahme nach der erfolgten Trocknung beträgt 2 Gew.%.

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

Beispiel 1

Zum Einsatz gelangte ein Schmiermittelträgersalz, das folgende Bestandteile aufwies:

50	Gew.% Borsäure (H_3BO_3)
15	Gew.% Kaliumborat ($K_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$)
10	Gew.% Natriumborot (Neobor, $Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$)
5	Gew.% Natriumdisilikat ($Na_2Si_2O_5 \cdot xH_2O$)
10	Gew.% Zitronensäure
10	Gew.% Natriumstearat.

Aus dem vorstehend genannten Schmiermittelträgersalz wurde eine 15 Gew.%ige wäßrige Lösung hergestellt, in der Bunde aus Stahldraht bei einer Temperatur von 90°C 10 min im Tauchen behandelt wurden. Im Anschluß an die Tauchbehandlung erfolgte eine Trocknung bei 150°C im Umluftofen. Der Stahldraht hatte aufgrund der genannten Vorbehandlung eine Schmiermittelträgersalzaufgabe mit einem Schichtgewicht von 6 g/m². Nach dem Auftrag von Seife vor dem Ziehstein wurde der Draht, der einen anfänglichen Durchmesser von 5,5 mm hatte, in acht Zügen mit einer Ziehgeschwin-

digkeit von 8 m/sec auf einen Enddurchmesser von 1,9 mm umgeformt. Diese Ergebnisse wurden bei wechselnden Lagerzeiten des mit dem Schmiermittelträgersalz beschichteten Drahtes und teilweiser Über Trocknung reproduzierbar erreicht.

Beispiel 2

Zur Vorbereitung von ebenfalls Stahldrähten wurde ein Schmiermittelträgersalz eingesetzt, das folgende Bestandteile enthielt:

40	Gew.% Borsäure (H_3BO_3)
35	Gew.% Kaliumborat ($K_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$)
15	2,9 Gew.% Natriumdisilikat ($Na_2Si_2O_5 \cdot xH_2O$)
10	Gew.% Zitronensäure
0,1	Gew.% Titanylsulfat
5	Gew.% Polysaccharid
7	Gew.% Kaliumoleat.

Vor der Aufbringung des Schmiermittelträgersalzes war der Stahldraht im Tauchen mit Hilfe von Salzsäure von Rost und Zunder befreit und nach gründlicher Wasserspülung 6 bis 10 min bei 45°C phosphatiert worden. Die Zusammensetzung der Phosphatierungslösung betrug:

10,9	g/l Zink,
2,1	g/l Mangan,
2,0	g/l Eisen(II),
0,5	g/l Calcium,
0,5	g/l Nickel,
0,01	g/l Kupfer,
0,3	g/l Natrium,
24,0	g/l Nitrat,
10,6	g/l Phosphat (berechnet als P_2O_5),
1,6	g/l Tetrafluorborat,
1,6	g/l Weinsäure und
0,5	g/l Harnstoff.

Das mit der Phosphatierungslösung erzeugte Flächengewicht des Phosphatüberzuges betrug 10 g/m².

Die Applikation des Schmiermittelträgersalzes erfolgte aus einer 25 Gew.%igen, auf 90°C erwärmten Lösung im Durchlaufverfahren, wobei die Kontaktdauer zwischen Stahldraht und Lösung des Schmiermittelträgersalzes 15 sec betrug. Das auf diese Weise aufgebrachte Schmiermittelträgersalz hatte ein Gewicht von 4 g/m².

Anschließend wurde der Stahldraht nach Seifenaufrag vor dem Ziehstein in sechs Zügen mit 6 m/sec von anfänglich 6 mm auf 3,5 mm umgeformt. Auch hier wurden bei unterschiedlichen Lagerzeiten und teilweiser Über Trocknung reproduzierbare Ergebnisse erzielt.

Patentansprüche

1. Schmiermittelträgersalz zur Erleichterung der Kaltumformung von Werkstücken aus Eisen oder Stahl

auf Basis Borsäure und/oder Alkaliborat, gekennzeichnet durch einen Gehalt an aliphatischer Di- oder Tricarbonsäure, die entweder nicht substituiert oder durch mindestens eine OH-Gruppe substituiert ist, und/oder an Alkalisalzen hiervon, wobei das Gewichtsverhältnis von Borsäure/Alkaliborat (berechnet als H_3BO_3) zu Carbonsäure (berechnet als Zitronensäure) (5 bis 15) : 1 beträgt.

2. Schmiermittelträgersalz nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch einen Gehalt an Malonsäure, Maleinsäure, Bernsteinsäure, Weinsäure und/oder Zitronensäure. 10

3. Schmiermittelträgersalz nach Anspruch 1 oder 2, gekennzeichnet durch einen zusätzlichen Gehalt an anorganischem oder organischem Verdickungsmittel, vorzugsweise in Mengen von 0,5 bis 5 Gew.% (bezogen auf das fertig formulierte Schmiermittelträgersalz). 15
20

4. Schmiermittelträgersalz nach Anspruch 3, gekennzeichnet durch einen Gehalt an Bentonit und/oder Polysaccharid als Verdickungsmittel. 25

5. Schmiermittelträgersalz nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, gekennzeichnet durch einen zusätzlichen Gehalt an Aluminat und/oder Silikat, vorzugsweise Metasilikat und/oder Disilikat, in Mengen von 1 bis 10 Gew.% (bezogen auf das fertig formulierte Schmiermittelträgersalz). 30

6. Schmiermittelträgersalz nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, gekennzeichnet durch einen zusätzlichen Gehalt an Dispergier-, Gleit- und/oder Rostschutzmitteln, vorzugsweise an Seife, in einer Gesamtmenge von 2 bis 15 Gew.% (bezogen auf das fertig formulierte Schmiermittelträgersalz). 35

7. Schmiermittelträgersalz nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, gekennzeichnet durch einen zusätzlichen Gehalt an Titansalz, vorzugsweise an Titanphosphat, in Mengen von 10 bis 100 mg/kg Schmiermittelträgersalz (berechnet als Titan). 40
45

8. Verfahren zur Erleichterung der Kaltumformung von Werkstücken aus Eisen oder Stahl, dadurch gekennzeichnet, daß das Schmiermittelträgersalz gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7 aus einer wäßrigen Lösung oder Dispersion mit einer Konzentration von 5 bis 30 Gew.% und mit einer Temperatur von 80 bis 100°C im Tauchen oder Durchlaufverfahren aufgebracht wird. 50

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß auf den Werkstücken aus Eisen oder Stahl vor der Aufbringung des Schmiermittelträgersalzes ein Phosphatüberzug erzeugt wird. 55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 95 11 5908

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
X	FR-A-2 341 645 (SOCIETE CONTINENTAL PARKER)	1,8	C10M111/02 C10M111/04 B21C9/02
Y	* Seite 1, Zeile 1 - Zeile 8 * * Seite 2; Beispiel 2 * * Seite 2, Zeile 24 - Zeile 28 *	2,9	
Y	US-A-2 588 234 (J.A. HENRICKS) * Spalte 3, Zeile 61 - Zeile 71 * * Spalte 5, Zeile 32 - Zeile 40 * * Spalte 9, Zeile 35 - Zeile 70 * * Spalte 18; Beispiel XX *	2,9	
A	US-A-2 921 874 (W.L. KUBIE) * Spalte 4, Zeile 10 - Zeile 12 * * Spalte 8; Beispiel VII * * Spalte 9, Zeile 17 - Zeile 18 *	2	
A	US-A-5 074 972 (C.MATZ) * Ansprüche 1,3,5,6 *	1,2,8	
A	EP-A-0 382 155 (HENKEL CORPORATION) * Anspruch 1 * * Seite 3, Zeile 24 - Zeile 27 *	1,6	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
A	US-A-2 957 825 (J.A. HENRICKS) * Spalte 3; Beispiel I * * Spalte 4, Zeile 8 - Zeile 12; Beispiel II *	9	C10M B21C
A	US-E-23 184 (R.A. WHITBECK) * Spalte 4, Zeile 47 - Zeile 54 *		
D,A	DE-A-15 94 512 (METALLGESELLSCHAFT AG)		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 21. Februar 1996	
		Prüfer Hilgenga, K	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		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	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer andern Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)