

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

215377

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.³
C 10 M 1/46

(22) Přihlášeno 17 02 81

(21) (PV 5685-80)

(40) Zveřejněno 30 10 81

(45) Vydáno 29 02 84

(75)

Autor vynálezu

KUBELKA VLADISLAV RNDr. CSc., KOZÁK PETR ing. CSc., STEJSKAL
MICHAL ing. CSc., MOSTECKÝ JIŘÍ prof. ing. DrSc., RÁBL VRATISLAV
doc. ing. CSc., PRAHA

(54) Mazací prostředek pro tváření kovových materiálů za studena

Účelem vynálezu je zlepšení povrchu tvářených kovových materiálů a použití prostředku jako ne-korozního maziva. Tvářený materiál pak nemusí procházet procesem fosfatizace.

Uvedeného účelu se dosáhne mazacím prostředkem obsahujícím 28 až 95 % hmot. fosfatizačně mazací složky, tvořené estery kyseliny fosforečné, 0,1 až 70 % hmot. minerálního nebo syntetického oleje střední viskozity a 2 až 10 % hmot. kyseliny fosforečné nebo kyslíčniku fosforečného a vody.

Vynález je použitelný v tažárnách uhlíkatých ocelí a válcovnách legovaných ocelí, obzvláště při tváření za extrémních nároků na odolnost maziva při vysokých tlacích.

Vynález se týká mazacího prostředku pro tváření kovů za studena.

Tažení, popřípadě válcování kovových materiálů za studena patří mezi tvářecí procesy vyžadující značných sil k přeskupení materiálu do žádané dimenze. K omezení velikosti těchto sil a ke snížení opotřebení tvářecích nástrojů, jako trnů, průvlaků a podobně, popřípadě k umožnění tvářecího procesu vůbec je nezbytně nutné používat speciální mazací prostředky.

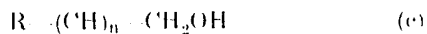
Klasická maziva na bázi minerálních nebo rostlinných olejů nebo různých typů mýdel alkalických kovů lze použít jen za předpokladu předchozí úpravy kovového povrchu. Tato úprava umožňuje vytvoření mikroporézní povrchové struktury, na níž se pomocí maziva vytvoří mazací film, mnohem odolnější proti mechanickému porušení, než je tomu u povrchů hladkých. Popsaná předúprava se provádí podle druhu kovového materiálu, nejčastěji fosfátováním nebo oxalátováním. Vzniklá vrstva anorganických fosfátů nebo oxalátů pak zabezpečuje nejen vyšší mechanickou pevnost mazacího filmu, ale současně zvyšuje i afinitu mazacího prostředku ke kovovému povrchu. Vhodné mazivo, nanesené na správně předupraveném materiálu, podstatně snižuje absolutní hodnoty součinitele tření při drastických podmínkách během tvářecích procesů v pracovní zóně, resp. do určité míry přibližuje tváření energeticky optimálním podmínkám hydrodynamického tření.

Často používanou složkou maziv, hlavně pro tváření ocelí, která musí odolávat extrémním tlakům, jsou chlorované uhlovodíky, jejichž schopnost zvyšovat adhezi maziva ke kovovému povrchu a zajišťovat dostatečnou pevnost mazacího filmu i za těžkých tlakových a teplotních podmínek je dostatečně známa. Známa průmyslová maziva obsahují vedle chlorovaných parafinů ještě minerální, popřípadě rostlinné oleje a řadu přísad zlepšujících jejich stabilitu, protikorozní odolnost a jiné vlastnosti. Použití obou zmíněných maziv je podmíněno předúpravou tvářecího materiálu fosfátováním, které představuje materiálově, investičně i provozně nákladný chemický proces.

Uvedené nedostatky odstraňuje mazací prostředek podle vynálezu.

Jeho podstatou je, že mazací prostředek obsahuje fosfatizačně mazací složku o hmotnostní koncentraci 28 až 95 %, tvořenou estery kyseliny fosforečné, popřípadě zneutralizovanou amoniakem, 0,1 až 70 % hmot. minerálního nebo syntetického oleje o kinematické viskozitě od 15 do 80 $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}/50^\circ\text{C}$ a hmotnostní koncentraci 0,1 až 70 % a kyselinu fosforečnou nebo kysličník fosforečný a vodu o hmotnostní koncentraci 2 až 10 %.

Fosfatizační mazací složka je buď tvořena organickými estery kyseliny fosforečné s primárními nebo vícefunkčními alkoholy obecného vzorce I,



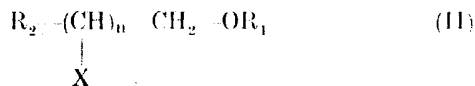
X

kde

n je 0 až 18,

X značí vodík, hydroxyl,

R značí vodík, alkyl, aryl, popřípadě hydroxyalkyl, a jejich alkylenoxidovými deriváty obecného vzorce II,



kde

n je 0 až 18,

X značí vodík, hydroxyl,

R₁ značí $[(\text{CH}_2)_p\text{O}]_s-(\text{CH}_2)_p-\text{OH}$,

kde

s je 1 až 10,

p 2 až 4,

R₂ značí $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{R}_1$ nebo alkyl, aryl, a dále směsnými estery primárních nebo vícefunkčních alkoholů a jejich alkylenoxidovaných derivátů s kyselinou fosforečnou a současně s mastnými, nasycenými i nenasycenými kyselinami a hydroxykyselinami.

Fosfatizačně mazací složka může být rovněž tvořena estery kyseliny fosforečné s volnými hydroxykyselinami, popřípadě produkty adice kyseliny fosforečné na dvojné vazby volných mastných kyselin a dále estery kyseliny fosforečné s alkylenoxidovanými mastnými kyselinami, nasycenými i nenasycenými, a hydroxykyselinami obecného vzorce III,



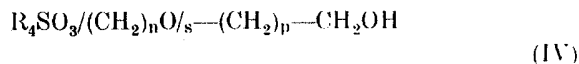
kde

R₃ je alkyl, alkenyl, hydroxyalkyl,

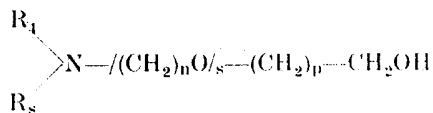
p číslo 2 až 3 a

s číslo 1 až 10.

Výhodné je, jestliže je fosfatizačně mazací složka tvořena estery kyseliny fosforečné s alkylenoxidovanými sulfonovými kyselinami, primárními a sekundárními aminy a jejich hydroxyderiváty obecného vzorce IV,



R₄



R_s

kde

R_s je vodík, alkyl, aryl nebo jedno nebo vícesytný alkohol,

p číslo 2 až 3,

s číslo 1 až 10,

nebo se sloučeninami obsahujícími sulfo-, nitro-

skupinu nebo halogen a které mají na alkyly nebo arylu hydroxyskupinu.

Minerální olej používaný do mazacího prostředku může být rafinován selekčními rozpouštědly nebo hydrogenačně, čímž se zvýší jeho viskozitně teplotní charakteristika. Může být aditivován všemi běžně používanými typy přísad, s výhodou přísadami antioxydačními, protioděrovými, vysokotlakovými a přísadami zvyšujícími viskozitní index. Místo minerálního oleje může být použit syntetický olej polyalkenový, esterový, fosfátový nebo halogenovaný. Dále může být použita směs halogenovaných alkanů s obsahem chloru o hmotnostní koncentraci 20 až 60 %. Dále může být použita směs minerálního a syntetického oleje v objemovém poměru 1 : 1.

Výhodou mazacího prostředku podle vynálezu je, že obsahuje anorganicko-organickou složku, která fosfatizuje povrch během reakční periody a při vlastním tváření slouží jako účinné mazivo.

Mazací prostředek podle vynálezu umožňuje produkci s vysokou kvalitou kovového povrchu a lze ho používat i jako nekorozivního maziva, protože vykazuje vyhovující mazací schopnosti i bez přídavku například chlorovaných parafinů, které jsou často v mazivech nositelem koroze. Hlavním přínosem však zůstává skutečnost, že tvářený materiál nemusí procházet procesem fosfatizace. Aplikace maziva se může provádět ponorem, vstříkem nebo sprechováním s cirkulací média.

Rychlost tvoření fosfátové vrstvy na povrchu kovového materiálu lze ovlivňovat obsahem volné vody v mazacím prostředku a jeho celkovou kyselostí, teplotou a dobou ponoru. Analytické parametry, kterými lze průběžně hodnotit fosfatizační schopnost maziva, je číslo kyselosti, udávané v mg spotřebovaného KOH/1 g titrovaného vzorku maziva, a obsah volné vody v % hmot., který lze stanovit nejlépe metodou destilace s xylenem.

Závislost tvorby fosfatizační vrstvičky, a to na povrchu ocelových trubek, určených pro tažení za studena, na době ponoru a na teplotě lázně maziva podle vynálezu nejlépe dokumentují následující tabulky 1 a 2.

Tabulka 1

Množství vytvořené fosfatizační vrstvy na povrchu trubek z uhlíkaté oceli, ponořených do lázně o teplotě 60°C, v závislosti na době ponoru:

množství vytvořené fosfatizační vrstvy (g/m ²)	1,52	2,32	2,61	2,72	2,80
čas (s)	300	600	900	1200	1500

Tabulka 2

Množství vytvořené fosfatizační vrstvy na povrchu trubek z uhlíkaté oceli, ponořených do lázně po dobu 600 s, v závislosti na teplotě lázně:

množství vytvořené fosfatizační vrstvy (g/m ²)	1,02	1,75	2,31	2,36	2,38
teplota (°C)	25	40	60	70	80

Vynález je blíže vysvětlen na dále uvedených příkladech provedení.

Příklad 1

K 73,5 l esteru kyseliny fosforečné s diglycerinem, vzniklým částečnou alkaličnou hydrolyzou řepkového oleje, se přidá při teplotě 50 až 100°C 25 l aditivovaného motorového oleje o kinematické viskozitě 14 mm² · s⁻¹ při 100°C a 1,5 l vody. Po důkladné homogenizaci je produkt připraven k použití. Jeho aplikace je vhodná zejména pro tažení trubek z uhlíkatých ocelí a provádí se ponorem trub do zmíněného prostředku, umístěného ve vyhřívané a promíchávané lázni, při teplotě 60 až 80°C, po dobu 10 až 25 min. Výhodnost jeho použití je dána především vhodnou kyselostí v rozmezí 50 až 60 mg KOH/g, a tedy optimální afinitou ke kovovému povrchu.

Příklad 2

K 70 l fosforylovaného diglyceridu podle příkladu 1, částečně neutralizovaného amoniakem tak, že se jeho celková kyselost sníží z původní hodnoty 55 mg KOH/1 g na hodnotu 46 mg KOH/g, se přidá teplotě 50 až 100°C 25 l aditivovaného převodového oleje směsí aditiv běžně používaných v automobilových olejích o kinematické viskozitě 16 mm² · s⁻¹ při 100°C, 3 l 85 % kyseliny fosforečné a 2 l vody.

Finální homogenizace a aplikace prostředků se provádí způsobem v příkladu 1. Proti prostředku podle příkladu 1 se dosahuje nižší kyselosti a tím větší vhodnosti pro aplikaci na tažení kovových tyčovin různých profilů.

Příklad 3

K 73 l fosforylovaného diglyceridu podle příkladu 1 se přidá 25 l převodového oleje aditivovaného směsí aditiv běžně používaných v automobilových převodových olejích o kinematické viskozitě 10 mm² · s⁻¹ při 100°C, 0,5 l kyseliny o-fosforečné a 1,5 l vody. Po homogenizaci při teplotě 50 až 100°C se získá produkt vhodný zejména pro tažení ocelových tyčovin, upravených předem pískováním, tedy se zvýšenou drsností povrchu.

Příklad 4

K 6,3 l esteru kyseliny o-fosforečné se směsí etoxilovaných C₁₂ až C₁₆ primárních alkoholů, která obsahuje 3 ethylenoxidové jednotky, se přidá při teplotě 50 až 100°C 2,5 l polyizobutylénového oleje o relativní molekulové hmotnosti 500 a kinematické viskozitě 10 mm² · s⁻¹ při 100°C, 1 kg kysličníku fosforečného a 0,2 l vody. Homogenizace a aplikace prostředku se provádí výše popsáním způsobem nebo vstříkem maziva dovnitř a vně trubek. Vzhledem k výsledné viskozitě je přípravek vhodný zejména pro tažení silnostěnných trubek malých světlostí.

Příklad 5

K 73 l fosforylovaného diglyceridu podle příkladu 1 se přidá 15 l středního olejového hydro-

genátu, práškovaného bez přísad, o kinematické viskozitě $6 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ při 100°C , 10 l chlorovaných parafinů s obsahem 40 % hmot. chloru a 2 l vody při teplotě 50 až 100°C . Produkt je zvláště vhodný k použití v tažárnách legovaných ocelí, popřípadě ve válcovnách, obecně při tváření za extrémních nároků na odolnost maziva při vysokých tlacích.

Příklad 6

K 73 l produktu vzniklého reakcí 1 molu kyseliny ricinové s 2,2 moly kyslíčnicku fosforečnatého při teplotě 100°C se přidá při teplotě 50 až 100°C 20 l základového motorového oleje tvořeného směsí rafinátů bez přísad o kinematické viskozitě $14,5 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ při 100°C , 5 l chlorovaných parafinů s obsahem Cl cca 40 % hmot. Přídavkem vody se upraví celková kyselost produktu na hodnotu $100 \pm 5 \text{ mg KOH/l}$ g vzorku. S ohledem na přítomnost chlorovaných parafinů se dosahuje vyšší lesklost povrchu a proto je přípravek vhodný pro tažení trubek z uhlíkatých ocelí s vysokými nároky na kvalitu povrchu.

Příklad 7

K 95 l fosforylovaného diglyceridu částečně zneutralizovaného amoniakem podle příkladu 2, se přidají 3 l vody a 2 l 85% kyseliny fosforečné. Prostředek lze po promíchání za teploty cca 50°C používat pro mazání silnostěnných trubek malých dimenzí, například vstřikovací trubky pro Diesellovy motory při tažení na zařízení s plovoucím trnem. Aplikace prostředku se provádí tlakovým vstřikem na vnější i vnitřní povrch trubek.

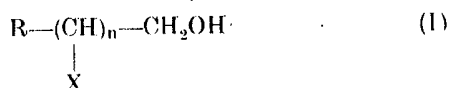
Příklad 8

K 28 l esteru kyseliny fosforečné s diglyceridem, vzniklým částečnou alkalickou hydrolyzou řepkového oleje, se přidá při teplotě 50 až 100°C 70 l směsi olejů, tvořené chlorovanými parafiny s obsahem chloru 40 % hmot. a vývěvovým olejem v objemovém poměru 1 : 1, a 2 l 75% technické kyseliny fosforečné. Vzhledem k své vysoké přilnavosti ke kovovému povrchu a celkové konsistenci je produkt vhodný pro válcování legovaných trubek.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Mazací prostředek pro tváření kovových materiálů za studena, vyznačený tím, že obsahuje fosfatizačně mazací složku o hmotnostní koncentraci 28 až 95 %, tvořenou estery kyseliny fosforečné, popřípadě zneutralizovanými, minerálními nebo syntetický olej o kinematické viskozitě od 15 do $80 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ při 50°C v hmotnostní koncentraci 0,1 až 70 % a kyselinou fosforečnou nebo kyslíčnick fosforečnou a vodu o hmotnostní koncentraci 2 až 10 %.

2. Mazací prostředek podle bodu 1, vyznačený tím, že fosfatizačně mazací složka je tvořena organickými estery kyseliny fosforečné s primárními nebo vícefunkčními alkoholy obecného vzorce I,



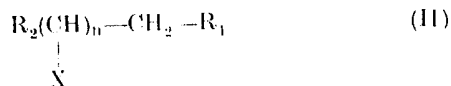
kde

n je číslo 0 až 18.

X značí vodík, hydroxyl,

R značí vodík, alkyl, aryl, popřípadě hydroxyalkyl,

a jejich alkylenoxidovými deriváty obecného vzorce II.



kde

n je číslo 0 až 18.

X značí vodík, hydroxyl a

R₁ značí $-(\text{CH}_2)_p\text{O}/s-(\text{CH}_2)_p-\text{OH}$

kde

s je číslo 1 až 10,

p číslo 2 až 4 a

R₂ značí $\text{CH}_2-\text{O}-\text{R}_1$ nebo alkyl, aryl, a dále směsnými estery primárních nebo vícefunkčních alkoholů a jejich alkylenoxidovaných derivátů s kyselinou fosforečnou a současně s mastnými, nasycenými i nenasycenými kyselinami a hydroxykyselinami.

3. Mazací prostředek podle bodu 1, vyznačený tím, že fosfatizačně mazací složka je tvořena estery kyseliny fosforečné s volnými hydroxykyselinami, popřípadě produkty adice kyseliny fosforečné na dvojné vazby volných mastných kyselin a dále estery kyseliny fosforečné s alkylenoxidovanými mastnými kyselinami, nasycenými i nenasycenými, a hydroxykyselinami obecného vzorce III.



kde

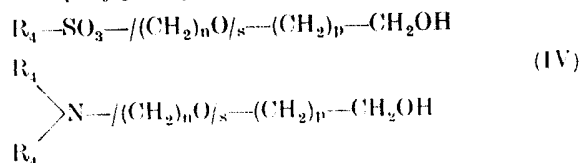
R₃ je alkyl, alkenyl, hydroxyalkyl,

p číslo 2 až 3,

s číslo 1 až 10 a

n číslo 1 až 18.

4. Mazací prostředek podle bodu 1, vyznačený tím, že fosfatizačně mazací složka je tvořena estery kyseliny fosforečné s alkylenoxidovanými sulfonovými kyselinami, primárními a sekundárními aminy a jejich hydroxyderiváty obecného vzorce IV.



kde

R_1 je vodík, alkyl, cykloalkyl, aryl nebo jedno-
nebo vícesytný alkohol,

p číslo 2 až 3 a

s číslo 1 až 10,

nebo se sloučeninami obsahujícími sulfo-, nitro-sku-
pinu nebo halogen, které mají na alkylu nebo arylu
hydroxyskupinu

5. Mazací prostředek podle bodu 1, vyznačený
tím, že syntetický olej je tvořen halogenovanými
uhlovodíky, výhodně chlorovanými alkány s obsa-
hem chloru o hmotnostní koncentraci 20 až 60 %.