



NORGE

[NO]

**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 138095

(51) Int. Cl.² C 10 M 7/04

(21) Patentsøknad nr. 1113/70
(22) Inngitt 24.03.70
(23) Løpedag 24.03.70

(41) Alment tilgjengelig fra 01.10.70
(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 20.03.78

(30) Prioritet begjært 31.03.69, Storbritannia, nr. 16707/69

(54) Oppfinnelsens benevnelse Metall-grafittblandinger.

(71)(73) Søker/Patenthaver THE BRITISH PETROLEUM COMPANY LIMITED,
Britannic House, Moor Lane, London E.C.2,
England.

(72) Oppfinner ALEKSANDER JERZY GROSZEK, London,
CHARLES JOHN GEACH, Shepperton, Middlesex,
RODNEY ERNEST WITHERIDGE, London,
England.

(74) Fullmektig Bryns Patentkontor A/S, Oslo.

(56) Anførte publikasjoner Alment tilgjengelig norsk søknad nr. 169267, 460/69
Britisk patent nr. 732618
Svensk utl. skrift nr. 337273
Tysk utl. skrift nr. 732439, 961914
US patent nr. 3384583, 3423315
Østerriksk patent nr. 165870
R. Kieffer und W. Hotop: Pulvermetallurgie und
Sinterwerkstoffe, 1948, side 44.

Foreliggende oppfinnelse angår en fremgangsmåte til fremstilling av en dispersjon av en intim blanding av grafitt og bly for anvendelse som et smørende additiv i smøreoljeblandinger og som et fast smøremiddel.

Oleofil grafitt er beskrevet i britisk patent nr. 1.168.785 og dets anvendelse i smørende sammensetninger er beskrevet i britisk patent nr. 1.168.784.

Man har nå funnet at oleofile grafitt/bly-blandinger har brukbare egenskaper som faste smøremidler og som additiver til smørende sammensetninger.

Ifølge foreliggende oppfinnelse er det således tilveiebrakt en fremgangsmåte til fremstilling av dispersjon av en intim blanding av grafitt og bly for anvendelse som et smørende additiv i smøreoljeblandinger og som et fast smøremiddel, og denne fremgangsmåte er kjennetegnet ved at bly og en naturlig eller syntetisk grafitt males sammen i et malekammer som i alt vesentlig er fullt av en organisk malevæske, inntil overflatearealet i grafitt/bly-blandingen er minst $5 \text{ m}^2/\text{gram}$.

Den fremstilte blanding har et forhold mellom absorpsjonsvarme for n-dotriacontan fra n-heptan og absorpsjonsvarme for n-butanol fra n-heptan på minst 3,5:1.

Absorpsjonsvarmene kan måles ved å bruke et strømningsmikrokalorimeter av den type som er beskrevet i "Chemistry and Industry", 20 mars 1965, sidene 482-89.

Bly anvendes fortrinnsvis i bly/grafittblandingen i mengder på 5-95 vektprosent, og særlig 15-85 vektprosent, basert på den totale vekt av grafitten og blyet.

Malingen bør fortrinnsvis skje under utelikkelse av luft, og dette sikres lettest ved å fylle malekammeret totalt

med den organiske malevæske.

I en fremgangsmåte for å utføre malingen kan malevæskan og grafitt/bly-blandingen kontinuerlig sirkuleres gjennom malekammeret, idet malekammeret alltid er i alt vesentlig fullt med malevæske slik at ikke noe luft blir innfanget i malekammeret.

For å fremstille en intim blanding av oleofil grafitt og bly kan man fremstille en blanding av naturlig eller syntetisk grafitt og bly før malingen, eller en naturlig eller syntetisk grafitt foruten bly kan separat tilsettes malekammeret og blandingen kan finne sted samtidig med malingen.

Oleofile grafitt/bly-blandinger fremstilt ifølge foreliggende oppfinnelse kan brukes for fremstilling av faste stykker. For å forme stykket kan den oleofile grafitt/bly-blanding presses sammen, fortrinnsvis ved et trykk på over 700 kg/cm^2 i en vanlig presse. De kaldpressede formede stykker kan så oppvarmes for å forbedre deres mekaniske styrke.

Når de kaldpressede stykker oppvarmes for å bedre deres fysikalske egenskaper, har man overraskende funnet at når man anvender bly, kan de kaldpressede stykker oppvarmes i en inert atmosfære til en temperatur som ligger over blyets smeltepunkt uten at det skjer en smelting, nedbrytning eller dimensjonal forandring. Stykker som har vært underkastet denne varmebehandling har forbedret mekanisk styrke sammenliknet med uoppvarmede, kaldpressede stykker.

Metaller og legeringer som kan brukes som lagermaterialer er spesielt brukbare ved fremstilling av smørende sammensetninger og stykker som skal brukes i den hensikt å senke friksjonen.

Stykker fremstilt av en intim blanding av bly og oleofil grafitt ved foreliggende fremgangsmåte omfatter fortrinnsvis fra 20 til 90 vektprosent bly, mer foretrukket fra 75 til 85 % bly.

Man har meget overraskende funnet at et stykke inneholdende 80% bly og 20% oleofil grafitt og fremstilt ved foreliggende fremgangsmåte, kan oppvarmes i luft til en temperatur på over 350°C uten at det skjer noen særlig oksydasjon av komponentene.

Tilfredsstillende bly/grafitt-blandinger kan oppnås ved å male i de fleste organiske væsker, men det er foretrukket å

anvende en som lett kan fjernes fra grafitt/metall-blandingen. Man foretrekker derfor de væsker som koker under 500°C og har en viskositet under 600 centistokes ved 38°C . Videre foretrekker man å anvende væsker som har en overflatespenning under 72 dynes/cm, fortrinnsvis fra 10 til 40 dynes/cm ved 25°C . Væskene bør også fortrinnsvis ha en viskositet på mindre enn 30 centistokes ved 38°C .

Egnede organiske væsker er lavmolekylære hydrokarboner som omfatter rettkjededede eller forgrenede, mettede eller umettede alifatiske, mettede eller umettede, substituerte eller usubstituerte cykloalifatiske samt substituerte eller usubstituerte aromatiske forbindelser. Eksempler på slike forbindelser er n-heptan, okten-2, 2,2,4-trimetylpentan, cykloheksan, benzen eller toluen. Forgrenede alkylforbindelser er spesielt foretrukket. Andre egnede organiske væsker er de som inneholder fluor, klor eller fosfor og klor, f.eks. karbontetraklorid.

Andre egnede organiske væsker er polaroksygenforbindelser, f.eks. isopropylalkohol. Silikonvæsker kan også anvendes.

For å oppnå de beste resultater bør mengden av grafitt og metall i blandingen av grafitt/bly/organisk væske ikke overstige 50 vektprosent, og bør fortrinnsvis være fra 2 til 20 vektprosent.

Malingen kan utføres i enhver egnet malemølle eller anordning, og det er fortrukket å fortsette malingen inntil bly/grafitt-blandingen har et overflateareal (slik dette kan bestemmes ved nitrogenadsorpsjon) på minst 20, fortrinnsvis fra 30 til $800\text{ m}^2/\text{g}$. Vanligvis kan dette oppnås ved maling ved normale temperaturer i et tilstrekkelig langt tidsrom, men temperaturen på blandingen kan gunstig økes, f.eks. opp til 400°C . I slike tilfelle kan anvendes væsker med viskositeter opp til 600 centistokes ved 38°C , f.eks. mineraloljer av forskjellige typer, varierende fra spindelolje til lyse oljer.

Malingen skjer meget effektivt og raskt i en vibrerende kulemølle.

Det er meget ønskelig å utelukke luft så langt dette er mulig under selve malingen, og dette kan lettest oppnås ved å fylle møllen totalt med organisk væske, hvorefter kulene tilsettes, så grafitten og deretter metallet. En egnet fremgangsmåte er å fylle møllen med væske, tilsette halvparten av kulene, deretter

grafitten og metallet og til slutt resten av kulene.

Når man anvender en kulemølle er det selvsagt ønskelig å anvende kuler fremstilt av et materiale som ikke reagerer med grafitten eller blyet, eller som ikke slites i særlig høy grad under malingen. Vibrerende kulemøller inneholder vanligvis stålkuler, og disse er meget godt egnet for det foreliggende formål. Det er foretrukket å anvende en meget hard ståltype i kulene.

Et magnetisk filter kan brukes for å fjerne små stålpartikler fra grøten når det anvendte metall ikke er ferromagnetisk. Man kan videre anvende et sirkulerende system hvor grøten pumpes gjennom et ytre magnetisk filter og deretter returneres til møllen.

En egnet vibrerende kulemølle selges under varemerket "MEGAPACT". Den malende effekten frembringes ved at kulene støter sammen og dessuten treffer materialet i møllen.

Vibrasjonsamplituden bør fortrinnsvis være minst 2 mm og frekvensen minst 1000 cykler/min. Mer foretrukket bør vibrasjonsamplituden være minst 3 mm og frekvensen minst 1500 cykler pr. minutt.

Grøten av grafitt og bly kan skilles fra kulene ved siling eller ved å tilsættes en annen væske og deretter foreta en siling.

Hvis man anvender en relativt høytkokende organisk væske ved malingen, så er det foretrukket å erstatte denne væske med en lavtkokende væske. Denne væske kan så lett fjernes ved koking fra grøten. Det er foretrukket å anvende kraftig koking. Det er videre mulig å filtrere grøten, hvorved man oppnår en filterkake av bly og grafitt.

I ethvert tilfelle er det foretrukket å fjerne de siste spor av oppløsningsmidlet ved å oppvarme filterkaken i en vakuumovn i flere timer, f.eks. ved 100°C og ved et trykk på 1 mm Hg.

Eventuelt oksygen som er tilstede i det umalte materialet eller i malekammeret kan ha en tendens til sammen med metallet å danne oksyder, spesielt lavere oksyder. Blandinger fremstilt ifølge foreliggende oppfinnelse omfatter de som er forurenset med små mengder av slike oksyder.

De oleofile grafitt/bly-blandinger har smørende egenskaper og kan danne meget stabile dispersjoner i smørende basisoljer. Slike dispersjoner inneholder fortrinnsvis minst en vektprosent av den oleofile grafitt/bly-blanding.

Egnede mineraloljer er raffinerte mineraloljer fremstilt fra petroleum, f.eks. de som har en viskositet ved 99°C i området 2 til 50 centistokes, fortrinnsvis 4-40 centistokes.

Syntetiske smørende oljer omfatter organiske estere, polyglykoletere, polyfenyletere, fluorerte hydrokarboner, silikatestere, silikonoljer og blandinger av slike.

Den viktigste klasse syntetiske oljer er organiske, flytende polyestere, spesielt nøytrale polyestere som ved 95°C har en viskositet på 1-30 centistokes. Med uttrykket "polyester" forstås en ester som har minst to esterbindinger pr. molekyl. Med uttrykket "nøytral" forstås et fullforestret produkt. Eksempler på egnede polyestere er flytende diestere av alifatiske dikarboksyliksyrer og monoalkoholer (f.eks. dioktylsebacat, oktylnonylsebacat og de tilsvarende azelater og adipater), flytende diestere av alifatiske dikarboksyliksyrer og fenoler, samt mere komplekse polyestere, f.eks. de som er beskrevet i britiske patenter nr. 666697, 743571, 780034, 861962, 933721, 971901 og 986068.

Blandinger av bly og oleofil grafitt har også en evne til å fortykke oljer til smørefett.

Den mengde oleofil grafitt/bly-blanding som er nødvendig for å fortykke basisoljen vil være avhengig av denne oljes natur samt konsistensen på det smørefett man ønsker å fremstille. For de fleste formål vil man anvende mengder på opptil 50 vektprosent basert på sluttproduktets vekt. Det er imidlertid meget bemerkelsesverdig at en blanding av oleofil grafitt og bly kan fortykke oljer til smørefett med meget brukbare egenskaper ved konsentrasjoner på 10-20 vektprosent basert på sluttproduktets vekt, og dette er også det foretrukne konsentrasjonsområde. I visse tilfelle kan man anvende så lite som 3 volumprosent.

Evnen til å fortykke smørende oljer til smørefett antas å være avhengig av fortykningsmidlets volum i basisoljen, og det er derfor meget overraskende at blandinger fremstilt ifølge foreliggende oppfinnelse kan fortykke oljer til smørefett ved meget lave volum, f.eks. mindre enn 5 volumprosent. I visse tilfelle kan en volumbelastning på ned til 3 volumprosent fortykke

oljen til et smørefett.

Nevnte smørefett kan fremstilles ved enhver av de fremgangsmåter som er beskrevet i britisk patent 1168784.

Følgende eksempler illustrerer oppfinnelsen:

Eksempel 1

En serie bly/grafitt-blandinger ble fremstilt ved å male en blanding av bly og grafitt i en vibrerende kulemølle.

Den anvendte mølle var en vibrerende kulemølle som selges under navnet "Megapact". I den anvendte versjon var malekamrene stålsylindere med en indre diameter på 31 mm og en lengde på 37 cm, og de var nesten fylt med stålkuler med en diameter på 6 mm. Møllen var utstyrt med en elektrisk motor på 1/8 hestekraft, og oscilleringen kunne justeres fra 1-5 mm. Under drift ble hver sylinder nesten fullstendig fylt med n-heptan, hvorefter stålkulene og fra 25 til 80 g grafitt og bly ble tilsatt, hvorved man sikret en utelukkelse av luft. Denne tilsetning gjorde at det ble igjen fra 150 til 200 cm³ n-heptan i hver sylinder. Sylindrene ble så lukket med metallokk utstyrt med tettelisten av gummi, hvorefter malingen ble utført. Etter malingen ble sylindrenes innhold plasert i sikter som holdt tilbake kulene, hvorefter n-heptan ble fjernet fra en oleofil grafitt/metallblanding ved rask fordampning.

Bly/grafitt-blandingen ble malt i 8 timer ved en vibrasjonsamplitude på 4 mm og en vibrasjonsfrekvens på 3000 cykler/min. Den malte blanding ble skilt fra kulene og tørket, og dens egenskaper er vist nedenfor.

Tabell 1

138095

Bly i grafitt vekt-prosent	BET overflate-areal m^2/g	Absorbsjonsvarme fra n-heptan		
		cal/g	totale faste stoffer	cal/g grafitt
		n-C ₃₂	n-butanol	n-C ₃₂
0	100	1,40	0,07	1,40
20	89	1,19		1,49
40	-	0,85	0,07	1,42
60	48	0,74	0,11	1,85
80	26	0,70	0,06	3,50
90	16	0,22	0,07	2,20
97,5	-	0,02	-	0,86

De tørkede pulvere ble kaldpresset ved et trykk på 1800 kg/cm^2 til harde stykker, og deres tetthet samt sliteresistens ble målt. Sliteresistensen ble målt ved hjelp av en Pin-og-skivemaskin. Stykkene ble også oppvarmet til 350°C i en nitrogen atmosfære, og tetthet og sliteresistens ble målt som for de uoppvarmede stykker.

Resultatene er vist i tabell 2.

Belastningen i maskinen var 3 kg og hastigheten var 108 cm/sek .

Tabell 2

% bly i stykkene	Tetthet etter kaldpressing g/cm^3	Tetthet etter oppvarming	Sliteresistens kaldpresset		Sliteresistens etter oppvarming	
			$\text{K} \times 10^{-13} \text{ cm}^{-3} \text{ g}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	R	$\text{K} \times 10^{-13} \text{ cm}^{-3} \text{ g}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	R
20	1,97	1,90	3,5	-	0,7	-
40	2,17	1,96	3,2	68	1,0	65
60	3,14	-	-	-	-	-
75	-	3,92	8,1	79	0,5	-
80	3,91	3,73	3,8	86	1,9	82
85	5,7	-	7,6	72	-	-
90	5,32	5,23	3,6	-	4,9	85

138095

Eksempel 2

Det ble fremstilt smørefett ved å dispergere bly/ grafitt-blandingen fremstilt som angitt i eksempel 1, i en smørende basisolje med en viskositet på 160 Redwood nr. 1 sek. ved 60°C og en viskositetsindeks på 95. Data vedrørende denne type smørefett er angitt i tabell 3.

Tabell 3

Konsentrasjon av fortykningsmiddel vektprosent	Sammensetning av fortykningsmiddel	Ubearbeidet inntrengning mm	Bearbeidet inntrengning 60 slag mm	DTD gjen-nom-slag
17,5	100% grafitt		309	5,6
17,5	20% Pb 80% grafitt		245	0
25	60% Pb 40% grafitt	298	313	5,4

Et smørefett inneholdende 25 vektprosent av et fortykningsmiddel bestående av 60% bly og 40% grafitt, inneholdt 3,3 volumprosent fortykningsmiddel, og et smørefett fortykket med 17,5 vektprosent av et fortykningsmiddel bestående av 20% bly og 80% grafitt, hadde et innhold av 4,5 volumprosent fortykningsmiddel.

Noen av smørefettsammensetningene ble prøvet i en Shell firekuleprøvemaskin 8 60 sek, hvorefter man målte slitesårene i mm. Resultatene er vist i tabell 4.

Konsentrasjonen av fortykningsmiddel var 17,5 vektprosent.

Tabell 4

Fortykningsmidlets sammensetning \ Belastning i kg. på prøvemaskinen.	100 slite-sår mm	150 slite-sår mm	200 slite-sår mm	300 slite-sår mm	(prøvefortsatt i 60 min) mm
Oleofil grafitt	0,96	1,48	1,82	2,50	0,82
20% Pb 80% grafitt	0,70	1,00	1,55	2,30	0,85
60% Pb 40% grafitt	0,63	1,90	1,02	1,64	0,75

Fortykningsmidlet bestående av 60% bly og 40% grafitt hadde en loddebelastning på 430 kg og en midlere Hz belastning på 58 kg.

Patentkrav.

Fremgangsmåte til fremstilling av en dispersjon av en intim blanding av grafitt og bly for anvendelse som et smørende additiv i smøreoljeblandinger og som et fast smøremiddel, k a r a k t e r i s e r t v e d at bly og en naturlig eller syntetisk grafitt males sammen i et malekammer som i alt vesentlig er fullt av en organisk malevæske, inntil overflatearealet i grafitt/bly-blandingen er minst $5 \text{ m}^2/\text{gram}$.