(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107709610 B
(45)授权公告日 2019.12.13

(21)申请号 201680024123.6

(22)申请日 2016.03.04

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 107709610 A

(43)申请公布日 2018.02.16

(30)优先权数据
2015-090839 2015.04.27 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2017.10.25

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2016/056764 2016.03.04

(87)PCT国际申请的公布数据
WO2016/174924 JA 2016.11.03

(73)专利权人 日本帕卡濑精株式会社
地址 日本国东京都

(72)发明人 大下贤一郎 小见山忍

(74)专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司 11021
代理人 葛凡

(51)Int.Cl.
C23C 22/47(2006.01)
C10M 103/06(2006.01)
C10M 105/24(2006.01)
C10M 125/10(2006.01)
C10M 129/34(2006.01)
C10M 137/02(2006.01)
C10M 159/06(2006.01)
C10M 173/00(2006.01)
C10N 10/08(2006.01)
C10N 10/12(2006.01)
C10N 20/00(2006.01)
C10N 20/06(2006.01)
C10N 30/00(2006.01)
C10N 30/06(2006.01)

审查员 漆海清

权利要求书2页 说明书25页

(54)发明名称

金属材料用水系润滑被膜剂、表面处理金属材料及金属材料的润滑被膜形成方法

(57)摘要

本发明提供一种金属材料用水系润滑被膜剂，在塑性加工、加压成形等时也可以实现优异的润滑性，并且可以同时解决操作性(缩短工序、减少淤渣等)，能够同时进行化成处理和润滑处理。本发明的金属材料用水系润滑被膜剂的特征在于，是配合黑色系固体润滑剂以外的至少一种润滑成分；和选自磷酸化合物、草酸化合物、钼酸化合物、锆化合物、以及钛化合物中的至少一种化成成分而成的pH为2.0～6.5的金属材料用水系润滑被膜剂，所述润滑成分的浓度以相对于所述润滑被膜剂中的全部固体成分质量而言的质量比计为5质量%以上，在将所述润滑被膜剂的总质量设为100质量%的情况下，所述化成成分的浓度为0.3～8质量%。

CN 107709610 B

1.一种金属材料用水系润滑被膜剂,其特征在于,是配合黑色系固体润滑剂以外的至少一种润滑成分;和

选自磷酸化合物、草酸化合物、钼酸化合物、锆化合物、以及钛化合物中的至少一种化成成分

而成的pH为2.0～6.5的金属材料用水系润滑被膜剂,

所述润滑成分的浓度以相对于所述润滑被膜剂中的全部固体成分质量而言的质量比计为5质量%以上,

在将所述润滑被膜剂的总质量设为100质量%的情况下,所述化成成分的浓度为0.3～8质量%,

所述润滑成分为选自以下的亲油性润滑成分(A)、具有解理性的固体润滑剂(B)、以及载体粒子(C)中的至少一种,

所述润滑成分至少包含所述载体粒子(C),

亲油性润滑成分(A):选自油、极压剂、皂、以及蜡中的至少一种;

具有解理性的固体润滑剂(B):以下的结晶性无机盐(B1)和/或层状粘土矿物(B2);

结晶性无机盐(B1):选自磷酸盐、硫酸盐、氢氧化物及氧化物中的至少一种具有结晶性的无机盐;

层状粘土矿物(B2):选自膨润石组、蛭石组、云母组、脆云母组、叶腊石组、高岭石组的天然品、以及它们的合成品中的至少一种层状粘土矿物;

载体粒子(C):在所述层状粘土矿物(B2)的粒子间和/或层间内包所述亲油性润滑成分(A)的粒子。

2.根据权利要求1所述的金属材料用水系润滑被膜剂,其特征在于,

所述亲油性润滑成分的溶解性参数即SP值为10以下。

3.根据权利要求1或2所述的金属材料用水系润滑被膜剂,其特征在于,

所述层状粘土矿物的水接触角为40°以上。

4.根据权利要求1或2所述的金属材料用水系润滑被膜剂,其特征在于,

所述层状粘土矿物的平均粒径为30μm以下。

5.根据权利要求1或2所述的金属材料用水系润滑被膜剂,其特征在于,

所述层状粘土矿物的剖面中的纵横尺寸比为3～150。

6.根据权利要求1或2所述的金属材料用水系润滑被膜剂,其特征在于,

在所述载体粒子中,所述亲油性润滑成分的内包量以相对于所述载体粒子的总质量而言的质量比计为5质量%以上。

7.根据权利要求1或2所述的金属材料用水系润滑被膜剂,其特征在于,

所述层状粘土矿物的莫氏硬度为2以下。

8.根据权利要求1或2所述的金属材料用水系润滑被膜剂,其特征在于,

作为润滑被膜的粘结剂成分,还包含选自水性无机盐、水性有机盐、以及水性树脂中的至少一种。

9.一种表面处理金属材料,其特征在于,

使用权利要求1～8中任一项所述的金属材料用水系润滑被膜剂形成于金属材料表面的被膜由所述金属材料表面上的化成被膜、和该化成被膜上的润滑被膜这2层构成,以干燥

后的被膜量计以0.1g/m^2以上附着下层的化成被膜，以0.5g/m^2以上附着上层的润滑被膜。

10.一种金属材料的润滑被膜形成方法，其特征在于，

包括使金属材料接触权利要求1～8中任一项所述的金属材料用水系润滑被膜剂的接触工序。

金属材料用水系润滑被膜剂、表面处理金属材料及金属材料的润滑被膜形成方法

技术领域

[0001] 本发明涉及可以利用一个工序在金属材料、特别是钢铁、不锈钢、铝、镁等金属材料表面形成下层为化成被膜、上层为润滑被膜的2层结构的润滑被膜的金属材料用水系润滑被膜剂、以及与之相关的技术。更具体而言，本发明是对所述金属材料进行锻造、拔丝、拉管、冲压之类的塑性加工、板材的加压成形、各种装置的滑动部等中所用的润滑被膜剂，而且不含有二硫化钼或石墨之类的黑色系润滑剂。

背景技术

[0002] 一般而言，在对金属材料进行塑性加工时，以防止因被加工材料与工具的金属接触而产生的烧蚀(焼付き)、咬粘(galling、かじり)为目的，在金属材料表面设置具有润滑性的被膜。作为此种被膜，可以举出在利用化学反应在金属材料表面形成化成被膜后、再附着润滑剂的反应型的类型的被膜。例如，广泛地使用了在金属材料表面形成具有作为载体(carrier)的作用的磷酸盐被膜(对象金属：钢铁、镁等)或草酸盐被膜(对象金属：钢铁、不锈钢等)、氟化铝被膜(对象金属：铝)等化成被膜后、又涂布了石灰皂或二硫化钼、油等润滑剂的2层结构的润滑被膜；在施加化成被膜后、涂布了硬脂酸钠等反应型皂的3层结构的润滑被膜(化成被膜/金属皂被膜/热水溶皂被膜)。特别是后者的3层结构的润滑被膜已知在强加工领域中也可以稳定地发挥优异的润滑性。

[0003] 但是，就伴随着化学反应的化成处理或反应型皂而言，需要液体的管理或用于控制化学反应的温度管理、作为反应副产物的淤渣的除去和废弃、由液体的劣化带来的废弃更新。出于近年来的地球环境保护的目的，工业废弃物的减少成为大的课题。为此，希望提供不产生废弃物的润滑被膜剂、处理方法。

[0004] 此外，就设有化成处理工序的润滑处理方法而言，需要如下所示那样长的处理工序，因此一直以来，希望提供处理工序短、能够实现短时间处理的润滑处理。

[0005] 酸洗→第一水洗→第二水洗→化成处理→第一水洗→第二水洗→润滑处理。

[0006] 对于所述要求，可以举出能够同时进行化成处理和润滑处理的润滑剂。例如，专利文献1中公开过如下的酸性的润滑剂，即，在浓度1～50重量％的磷酸水溶液中，以0.1～30重量％的水溶性、和/或水分散性树脂、和设为乳化分散状态的石蜡、蜡、蜡油、高级脂肪酸的酯、金属皂的1种、或其混合物作为主成分。

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献1：日本特开昭51－94436号公报

发明内容

[0010] 发明所要解决的问题

[0011] 然而，专利文献1中记载的润滑剂主要以热轧钢板为对象，重点放在由磷酸造成的

氧化铁皮除去，而不是化成处理。因而，虽然在钢板表面形成磷酸铁的化成被膜，然而润滑剂的pH极低，对钢板的蚀刻作用过强，因此难以形成塑性加工、加压成形中所要求的致密且耐咬粘性优异的化成被膜。

[0012] 所以，本发明的目的在于，提供一种金属材料用水系润滑被膜剂，其在塑性加工、加压成形等时也可以实现优异的润滑性，并且可以同时地解决操作性(缩短工序、减少淤渣等)，能够同时进行化成处理和润滑处理。

[0013] 用于解决问题的方法

[0014] 本发明人等为了解决所述问题进行了深入研究，结果发现，通过使用包含特定的润滑成分和化成成分的酸性的水系润滑被膜剂，可以同时解决优异的润滑性和操作性(缩短工序、减少淤渣等)，从而完成了本发明。

[0015] 本发明的金属材料用水系润滑被膜剂(以后简记为润滑被膜剂)是配合黑色系固体润滑剂以外的至少一种润滑成分、和来自于选自磷酸化合物、草酸化合物、钼酸化合物、锆化合物、以及钛化合物中的至少一种化合物的化成成分而成的酸性的润滑被膜剂。所述润滑成分的浓度以相对于所述润滑被膜剂中的全部固体成分质量而言的质量比计为5质量％以上，更优选为10质量％以上。对于上限没有特别限定，例如为96质量％以下。在将所述润滑被膜剂的总质量(包括水)设为100质量％的情况下，所述化成成分的浓度为0.3～8质量％，更优选为0.5～5质量％。所述润滑被膜剂的pH为2.0～6.5，更优选为3.0～6.0。

[0016] 作为所述的润滑成分，可以应用选自以下的亲油性润滑成分(A)、具有解理性的固体润滑剂(B)、以及载体粒子(C)中的至少一种。

[0017] 亲油性润滑成分(A)：选自油、极压剂、皂、以及蜡中的至少一种；

[0018] 具有解理性的固体润滑剂(B)：以下的结晶性无机盐(B1)和/或层状粘土矿物(B2)；

[0019] 结晶性无机盐(B1)：选自磷酸盐、硫酸盐、氢氧化物及氧化物中的至少一种具有结晶性的无机盐；

[0020] 层状粘土矿物(B2)：选自膨润石组、蛭石组、云母组、脆云母组、叶腊石组、高岭石组的天然品、以及它们的合成品中的至少一种层状粘土矿物；

[0021] 载体粒子(C)：在所述层状粘土矿物(B2)的粒子间、和/或层间内包所述亲油性润滑成分(A)的粒子。

[0022] 所述的润滑成分更优选至少包含所述载体粒子(C)。

[0023] 为了使亲油性润滑成分有效地内包于层状粘土矿物的粒子间、和/或层间，亲油性润滑成分的溶解性参数(SP值)优选为10以下，更优选为9以下。

[0024] 为了使亲油性润滑成分有效地内包于层状粘土矿物的粒子间、和/或层间，层状粘土矿物的水接触角优选为40°以上，更优选为60°以上。

[0025] 为了使亲油性润滑成分有效地内包于层状粘土矿物的粒子间、和/或层间，层状粘土矿物的基于激光衍射法的平均粒径(体积基准)优选为30μm以下，更优选为20μm以下，进一步优选为10μm以下。

[0026] 为了使亲油性润滑成分有效地内包于层状粘土矿物的粒子间、和/或层间，层状粘土矿物的剖面中的纵横尺寸比优选为3～150，更优选为5～100，进一步优选为5～30。

[0027] 所述的载体粒子中，亲油性润滑成分向层状粘土矿物的粒子间、和/或层间的内包

量以相对于载体粒子的总质量而言的质量比计优选为5质量％以上，更优选为8质量％以上。

[0028] 所述层状粘土矿物的莫氏硬度优选为2以下，更优选为1。

[0029] 此外，本发明的润滑被膜剂作为润滑被膜的粘结剂成分，可以应用选自水性无机盐、水性有机盐、以及水性树脂中的至少一种。

[0030] 所述问题也可以利用如下的表面处理金属材料来解决，其特征在于，利用本发明的润滑被膜剂形成于金属材料表面的被膜(金属材料表面上的化成被膜及该化成被膜上的润滑被膜)的被膜量以干燥后的被膜量计，以0.1g/m^2以上、更优选以0.3g/m^2附着下层的化成被膜，以0.5g/m^2以上、更优选以3g/m^2以上附着上层的润滑被膜。

[0031] 所述问题也可以利用如下的金属材料的润滑被膜形成方法、以及表面处理金属材料的制造方法来解决，其特征在于，包括使金属材料表面接触本发明的润滑被膜剂的接触工序。

[0032] 发明效果

[0033] 根据本发明，通过应用包含特定的润滑成分和化成成分、以及水的酸性的水系润滑被膜剂、表面处理金属材料、以及金属材料的润滑被膜形成方法，可以利用一个工序同时进行化成处理和润滑处理，并且可以为非黑色，在强加工领域中也可以稳定地发挥优异的润滑性而防止烧蚀或咬粘，而且可以对减少蓄积于处理槽中的淤渣量等操作性加以改善，此外抗腐蚀性也优异。

具体实施方式

[0034] 对本发明进行更详细的说明。本发明的润滑被膜剂的特征在于，是可以利用一个工序同时形成下层的化成被膜和上层的润滑被膜的酸性的水系润滑被膜剂，包含特定的润滑成分和化成成分，并且pH为2.0～6.5。

[0035] 首先，对本发明的润滑被膜剂的化成反应进行说明。通常的化成处理的被膜析出机理是，在使金属材料接触化成处理剂时，金属材料表面被化成处理剂中的作为酸成分(蚀刻成分)的H^+离子蚀刻(溶解)，由此使表面附近的pH升高。因表面附近的pH升高，而使存在于表面附近的来自于化成成分的离子(后述的磷酸化合物等化合物电离产生的阴离子、阳离子)不溶，作为化成被膜在金属材料表面析出。在本发明的润滑被膜剂中，化成被膜的析出机理也与此相同。

[0036] 本发明的润滑被膜剂中，作为化成成分，可以使用选自磷酸化合物、草酸化合物、钼酸化合物、锆化合物、以及钛化合物中的至少一种。

[0037] 对化成成分进一步详细说明。本发明的润滑被膜剂中所用的磷酸化合物是可溶性的磷酸二氢盐($Me(H_2PO_4)_n$)，作为阳离子的Me^{n+}可以应用选自Zn^{2+}、Ni^{2+}、Mn^{2+}、Ca^{2+}、Co^{2+}、Mg^{2+}、Al^{3+}、Na^+、K^+、以及NH_4^+中的至少一种。

[0038] 由所述磷酸二氢盐形成的化成被膜是难溶性的磷酸盐，具体而言可以举出$Zn_3(PO_4)_2$、$Zn_2Fe(PO_4)_2$、$Zn_2Ni(PO_4)_2$、$Mn_3(PO_4)_2$、$Zn_2Mn(PO_4)_2$、$Mn_2Fe(PO_4)_2$、$Ca_3(PO_4)_2$、$Zn_2Ca(PO_4)_2$、$FePO_4$。此处，包含$FePO_4$的化成被膜是在作为原材料的金属材料为铁系材料、并且化成成分以选自所述的磷酸二氢钠、磷酸二氢钾、以及磷酸二氢铵中的至少一种磷酸二氢盐作为化成成分的情况下形成。即，在作为原材料的金属材料是至少包含铁的铁系材料的情

况下，因酸成分(蚀刻成分)而溶出的铁离子直接与磷酸二氢离子反应而析出$FePO_4$，铁离子的供给源是作为原材料的铁。需要说明的是，所述的所谓难溶性，定义为相对于水的溶解度小于0.2g/100g。

[0039] 在化成成分为草酸化合物的情况下，如果作为金属材料使用铁系材料，则因酸成分而溶出的铁离子直接与草酸离子反应，作为化成被膜析出难溶性的草酸铁。草酸化合物只要是可溶性的草酸盐，就没有特别限定，可以使用选自草酸、草酸钠、草酸钾、以及草酸铵等中的至少一种。

[0040] 在化成成分为钼酸化合物的情况下，在作为金属材料使用铁系材料时，会析出包含钼酸铁和氧化钼的混合物的化成被膜。钼酸化合物只要是可溶性的钼酸盐，就没有特别限定，例如可以使用选自钼酸、钼酸钠、钼酸钾、以及钼酸铵等中的至少一种。

[0041] 在化成成分为锆化合物的情况下，具体而言可以使用选自氢氟酸锆、硝酸锆等无机酸盐、以及乙酸锆、乳酸锆等有机酸盐中的至少一种。该情况下形成的化成被膜是氧化锆、以及氢氧化锆的混合物。

[0042] 在化成成分为钛化合物的情况下，具体而言可以使用选自氢氟酸钛、硝酸钛等无机酸盐、以及乙酸钛、柠檬酸钛等有机酸盐中的至少一种。该情况下形成的化成被膜是氧化钛、以及氢氧化钛的混合物。

[0043] 要形成润滑性优异的化成被膜，重要的是化成成分的浓度和pH。在将本发明的润滑被膜剂的总质量(包括水)设为100质量％的情况下，化成成分的浓度优选为0.3～8质量％，更优选为0.5～5质量。如果化成成分的浓度在0.3质量％以下，则会因反应性降低而使化成被膜的被膜量变少，会有润滑性变差的情况。在化成成分的浓度大于8质量％的情况下，虽然化成被膜的被膜量足够，然而淤渣的产生量变多等，会有产生操作上的不佳状况的情况。通过将化成成分的浓度设为0.5质量％以上，可以进一步提高化成被膜的润滑性，另外，通过设为5质量％以下，可以更加可靠地抑制淤渣的产生。

[0044] 本发明的润滑被膜剂中，优选的pH的范围为2.0～6.5，更优选为3.0～6.0。如果pH在2.0以下，则对金属材料表面的蚀刻力过多，有可能难以形成均匀的化成被膜，或润滑性降低，或淤渣的产生量变多。相反如果pH超过6.5，则无法确保化成反应所必需的蚀刻量，因此难以形成化成被膜，会有润滑性降低的情况。通过将pH的范围设为3.0～6.0，可以确保更加合适的蚀刻力，因此可以进一步提高润滑性。另外，用于调整pH的酸、以及碱成分没有特别限定，然而在任意的化成成分的情况下，作为碱成分，优选使用选自氢氧化钠、氢氧化钾、氨、以及胺类中的至少一种。作为酸成分，在化成成分为磷酸化合物的情况下，优选与化成成分匹配地使用磷酸，在化成成分为草酸的情况下也优选同样地使用草酸。在钼酸化合物的情况下，优选使用酒石酸、柠檬酸、乙酸等有机酸。在锆化合物、以及钛化合物的情况下，优选使用酒石酸、柠檬酸、乙酸等有机酸、或氢氟酸。需要说明的是，本发明的所谓化成成分，除了包括所述的化成成分(选自磷酸化合物、草酸化合物、钼酸化合物、锆化合物、以及钛化合物中的至少一种)以外，还包括它们的pH调节剂。

[0045] 在所述的化成成分中，在作为原材料的金属材料为铁系材料的情况下，作为更优选的化成成分，是选自磷酸二氢钠、磷酸二氢钾、以及磷酸二氢铵中的至少一种磷酸化合物、和草酸、以及选自钼酸钠、钼酸钾、钼酸铵中的至少一种钼酸化合物。对于其理由叙述如下。

[0046] 首先，从操作性(减少淤渣)的方面考虑，对优选所述的化成成分(选自磷酸二氢钠、磷酸二氢钾、以及磷酸二氢铵中的至少一种磷酸化合物、草酸、以及选自钼酸钠、钼酸钾、钼酸铵中的至少一种钼酸化合物)的理由进行说明。需要说明的是，以下的说明中，以将铁系材料用作作为原材料的金属材料的情况为例举出进行说明。如果作为化成成分使用选自磷酸二氢钠、磷酸二氢钾、磷酸二氢铵中的至少一种磷酸化合物，则因蚀刻而从作为原材料的铁中溶出的铁离子就会立即与所述磷酸化合物反应，成为磷酸铁($FePO_4$)的化成被膜。由此，铁基本上不会向润滑被膜剂中溶出，所以基本上不会产生淤渣。在将草酸、钼酸钠、钼酸钾、钼酸铵作为化成成分使用的情况下也与所述相同，溶出的铁离子立即与这些化成成分反应而变为化成被膜，因此铁基本上不会向润滑被膜剂中溶出，基本上不产生淤渣。另一方面，在其他的磷酸化合物或锆化合物、以及钛化合物的情况下，溶出的铁离子当中被导入化成被膜中的铁离子的量与所述的更优选的化成成分相比略少，因此未导入化成被膜中的铁离子在润滑被膜剂中作为磷酸铁或氢氧化铁成为淤渣。但是，与作为以往技术的磷酸盐处理的情况相比，淤渣的量少，并非在操作上会成为问题的水平。

[0047] 下面，对从化成被膜的功能的方面考虑优选所述化成成分(选自磷酸二氢钠、磷酸二氢钾、以及磷酸二氢铵中的至少一种磷酸化合物、和草酸、以及选自钼酸钠、钼酸钾、钼酸铵中的至少一种钼酸化合物)的理由进行说明。如前所述，由选自磷酸二氢钠、磷酸二氢钾、磷酸二氢铵中的至少一种磷酸化合物形成的化成被膜是磷酸铁($FePO_4$)。磷酸铁的化成被膜与其他的磷酸盐被膜相比覆盖性高，因此虽然润滑性是与其他磷酸盐同等的水平，然而抗腐蚀性方面磷酸铁一方优异。另外，由草酸形成的草酸铁的化成被膜与其他的化成被膜相比能够厚膜化，因此与磷酸铁被膜的情况相同，润滑性优异。由选自钼酸钠、钼酸钾、钼酸铵中的至少一种化成成分，可以得到混合了钼酸铁、以及氧化钼的化成被膜。该化成被膜因化成被膜中所含的钼酸的氧化作用，与其他的化成被膜相比抗腐蚀性特别优异。作为化成被膜特别优选磷酸铁被膜、草酸铁被膜、以及包含钼酸铁和氧化钼的被膜就是基于以上的理由。

[0048] 在作为原材料的金属材料是铁系材料以外的情况下(铝、镁等)，由于基本上没有来自于原材料的铁离子的供给，因此即使作为化成成分使用选自磷酸二氢钠、磷酸二氢钾、以及磷酸二氢铵中的至少一种磷酸二氢盐、以及选自草酸、草酸钠、草酸钾、草酸铵等中的至少一种草酸化合物，也无法获得为了得到良好的润滑性而必需的被膜量。因而，需要使用这些化成成分以外的化成成分，作为更优选的化成成分，是钼酸化合物、锆化合物、以及钛化合物。

[0049] 在所述润滑被膜剂中，也可以出于使化成反应更有效地进行、并且形成润滑性高的化成被膜的目的，还作为反应促进剂添加氧化剂。由此，即使是难以蚀刻的难化成材料，也可以形成均匀的化成被膜。氧化剂的种类没有特别限定，可以使用选自溴酸盐、钼酸盐、过氧化氢、亚硝酸盐、以及硝酸铁等中的至少一种。另外，作为该润滑被膜剂中的氧化剂浓度，在将润滑被膜剂的总质量(包括水)设为100质量％的情况下，优选为0.01～0.5质量％。

[0050] 下面，对本发明的润滑被膜剂中的润滑成分进行说明。首先，本发明的润滑被膜剂中可以使用的润滑成分的第一种是选自油、极压剂、皂、以及蜡中的至少一种亲油性润滑成分。亲油性润滑成分譬如说也可以称作亲油性有机系润滑成分。

[0051] 在所述亲油性润滑成分中，作为油，可以使用选自矿物油、动植物油、以及合成油

中的至少一种。更具体而言，作为矿物油，例如可以使用以环烷系矿物油、或石蜡系矿物油作为基础油的机油、透平油、锭子油等。作为动植物油，例如可以使用棕榈油、菜籽油、椰子油、蓖麻子油、牛油、猪油、鲸油、鱼油、或在这些成分上加成环氧乙烷而得的物质(例如聚氧乙烯蓖麻子油(环氧乙烷加成物))等。作为合成油，可以使用酯油(例如乙二醇、三羟甲基丙烷等多元醇与硬脂酸、油酸、亚油酸等脂肪酸的酯(三羟甲基丙烷三油酸酯等))、硅油(例如聚二甲基硅氧烷、聚二苯基硅氧烷等)等。疏水性有机化合物(例如有机铵化合物、有机鏻化合物、有机锍化合物、有机胺化合物)也可以作为用作本发明的亲油性润滑成分的合成油使用。作为矿物油优选环烷系矿物油，作为动植物油，优选作为植物油的棕榈油、蓖麻子油、以及在它们上加成环氧乙烷而得的植物油(聚氧乙烯植物油(环氧乙烷加成物))，作为合成油，优选酯油(三羟甲基丙烷三甲基油酸酯)。

[0052] 作为极压剂，优选在加工时在金属材料与工具的摩擦面中有效地体现出极压作用的物质。作为此种极压剂，可以举出硫化烯烃、硫化酯、亚硫酸酯、硫代碳酸酯、磷酸酯、亚磷酸酯、二硫代氨基甲酸钼(MoDTC)、二硫代磷酸钼(MoDTP)、二硫代磷酸锌(ZnDTP)、磷酸三甲苯酯等，优选磷酸酯(磷酸三甲苯酯)。本发明中，也可以分别单独地使用油和极压剂，然而为了获得更高的润滑性，优选并用油和极压剂。该情况下，油与极压剂的比率以质量比计优选为1:0.03～1:1的范围内。如果油与极压剂的比率以质量比计为1:0.03～1:1，则润滑性会因被赋予极压作用而更进一步提高。如果油与极压剂的比率大于1:1，则极压作用基本上饱和。

[0053] 此外，在所述的油或极压剂中，出于获得更高的润滑性的目的，也可以配合粘度指数改进剂。具体而言，可以使用选自聚甲基丙烯酸酯系、烯烃共聚物系、聚异丁烯系中的至少一种粘度指数改进剂。粘度指数(JISK2283)优选为100以上，更优选为200以上。

[0054] 作为皂，优选使用使碳原子数12～26的脂肪酸(硬脂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸等)的碱金属盐、或碳原子数12～26的脂肪酸(硬脂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸等)与选自锌、钙、钡、铝、以及镁中的至少一种金属反应而得的金属皂。另外，皂的熔点优选为100～250℃。作为皂，更优选使硬脂酸的碱金属盐、碳原子数12～26的脂肪酸与锌反应而得的金属皂(硬脂酸锌)。

[0055] 作为蜡，并不特别确定结构、种类，然而从因加工时产生的热而熔融、体现出润滑性的方面考虑，优选熔点为70～150℃。作为具有该范围的熔点的蜡，例如可以举出微晶蜡、聚乙烯蜡、聚丙烯蜡、巴西棕榈蜡等，然而优选聚乙烯蜡。

[0056] 继而，本发明的润滑被膜剂中可以使用的润滑成分的第二种是具有解理性的固体润滑剂(以下简记为“固体润滑剂”。)。所谓固体润滑剂，根据固体润滑手册((社)日本Tribology学会:养贤堂(2009)53)，是在2个物体进行相对运动时以减少摩擦或防止烧蚀、提高模具寿命等为目的而夹设于物体间的物质。通常是作为塑性加工或滑动构件、加压成形等的润滑被膜的一个成分使用，具体而言适于将层状粘土矿物或具有结晶性的无机盐类、高分子材料或软质金属等作为固体润滑剂使用。

[0057] 所述固体润滑剂当中，本发明中可以使用的固体润滑剂是具有结晶性的无机盐(结晶性无机盐)、即磷酸盐、硫酸盐、氢氧化锌或氢氧化钙等氢氧化物、氧化锌或氧化钙等氧化物、和为具有层状晶体结构的层状粘土矿物、且为以二硫化钼、石墨为代表的黑色系固体润滑剂(将穿过孔径300μm的筛子的固体润滑剂粉末填充到皿(口内径85.5mmΦ、高20mm)中、利用配色计算机测定出的固体润滑剂单体的L＊a＊b表色系(JIS Z－8729)中的L值为

30以下的黑色系固体润滑剂)以外的固体润滑剂。它们均为具有解理性的固体润滑剂。所谓解理,是在对固体润滑剂施加载荷时,在原子的键合力最弱的晶面发生分离破坏的性质。利用该性质,在塑性加工中,固体润滑剂会有效地追随加工时的加工面的面积扩大,在赋予滑动性的同时防止咬粘。所述固体润滑剂譬如说也可以称作固体无机系润滑剂、解理性固体润滑剂、或解理性固体无机系润滑剂。

[0058] 在所述的固体润滑剂当中,更优选作为本发明的固体润滑剂的是层状粘土矿物。优选层状粘土矿物作为本发明的润滑被膜剂的固体润滑剂的第一个理由是因为,与结晶性无机盐相比润滑性优异,此外,耐酸性也优异。由于本发明的润滑被膜剂为酸性,因此更优选不溶于或难溶于酸的固体润滑剂。

[0059] 作为所述层状粘土矿物,可以举出膨润石组的天然品及合成品、蛭石组的天然品及合成品、云母组的天然品及合成品、脆云母组的天然品及合成品、叶腊石组的天然品及合成品、高岭石组的天然品及合成品。这些层状粘土矿物可以单独使用,也可以组合使用多种。

[0060] 此外,对层状粘土矿物进行详细说明。所谓粘土矿物,是构成粘土的主成分矿物,层状硅酸盐矿物(页硅酸盐矿物)、方解石(calcite)、白云石(dolomite)、长石类、石英、沸石(zeolite)类、其他具有链状结构的矿物(绿坡缕石、海泡石等)、不具有明确的晶体结构的矿物(水铝英石)等被称作粘土矿物,然而通常将其中的层状硅酸盐矿物称作层状粘土矿物。

[0061] 层状粘土矿物是正负离子的二维的层平行地堆积而结合形成晶体结构,在该层结构中有2个结构单元,其一由包含Si^{4+}和包围它的O^{2-}的四面体层构成,另一个由包含Al^{3+}(或Mg^{2+}、Fe^{2+}等)和包围它的$(OH)^{-}$的八面体层构成。

[0062] 在四面体层中,由位于四面体的4个顶点的O和位于中心的Si形成Si－O的四面体,该四面体以3个顶点相互连结而二维地展开,形成具有Si_4O_{10}的组成的层状晶格。Si^{4+}经常由Al^{3+}置换。

[0063] 在八面体层中,由位于八面体的6个顶点的(OH)或O和位于其中心的Al、Mg、Fe等形成的八面体以各顶点连结而二维地展开,形成具有$Al_2(OH)_6$或$Mg_3(OH)_6$等组成的层状晶格。

[0064] 就八面体层而言,存在有2价的阳离子(Mg^{2+}等)进入由6个阴离子包围的阳离子的晶格点而占据了全部晶格点的三八面体型、3价的阳离子(Al^{3+}等)进入阳离子的晶格点而占据了晶格点的2/3且剩下的1/3成为空隙的二八面体型。

[0065] 四面体层与八面体层的组合有两种,一种是以2片四面体层和夹于其间的1片八面体层的结合作为单元的2:1型结构,另一种是以1片四面体层和1片八面体层的结合作为单元的1:1型结构。所述膨润石组、蛭石组、云母组、以及叶腊石组是2:1型结构的层状粘土矿物,高岭石组是1:1结构的层状粘土矿物。

[0066] 关于该层状粘土矿物的亲水性与晶体结构的关系,例如就高岭土而言,层状粘土矿物的晶体结构是1:1结构,具有亲水基(OH等)的八面体在表面取向,由此认为显示出亲水性。另一方面,在晶体结构为2:1结构的情况下,具有疏水基(SiO)的四面体在表面取向,因此认为与1:1结构相比亲水性变低的趋势强。

[0067] 如果对属于各个组的层状粘土矿物进行更详细的说明,则膨润石组中是蒙脱石、贝得石、绿脱石、皂石、铁皂石、锂蒙脱石、锌蒙脱石、硅镁石,蛭石组中是二八面体蛭石、三

八面体蛭石，云母组中是白云母、钠云母、伊利石、金云母、黑云母、红云母、锂云母，脆云母组中是珍珠云母、绿脆云母，叶腊石组中是叶腊石、滑石，高岭石组中是高岭石、地开石、珍珠陶土、埃洛石、温石棉、利蛇纹石、叶状蛇纹石。作为其中特别优选的矿物，是选自属于所述叶腊石组的2种中的至少一种。作为其理由，是因为属于叶腊石组的层状粘土矿物的莫氏硬度低，并且亲油性优异。需要说明的是，对于层状粘土矿物的莫氏硬度、以及亲油性与润滑性的关系，将在后面详细说明。

[0068] 本发明的润滑被膜剂中，所述亲油性润滑成分和所述固体润滑剂也可以作为润滑成分分别单独地使用，然而作为优选的润滑成分的形态，是将这些成分并用。通过并用固体润滑剂和亲油性润滑成分，耐咬粘性和滑动性提高，可以获得更高的润滑性。

[0069] 优选层状粘土矿物作为本发明的固体润滑剂的第二个理由是因为，具有层状结构的层状粘土矿物可以在其粒子间、和/或层间内包所述亲油性润滑成分。即因为，通过在所述具有解理性的层状粘土矿物的相当于解理面的粒子间、和/或层间，内包所述亲油性润滑成分，可以进一步提高层状粘土矿物的解理性，此外，可以使固体润滑剂担负用于使亲油性润滑成分更加有效地追随加工时的加工面的面积扩大的作为载体粒子的作用。如果进一步具体说明，则层状粘土矿物是二维的层状晶体平行地堆积而结合的粒子。本发明中，将该层状晶体的面与面之间定义为层间。此外，当将所述层状晶体平行地堆积而结合的粒子设为一次粒子时，则多个一次粒子会进一步凝聚(集合)而变为更大的二次粒子(将形成了该二次粒子的层状粘土矿物称作“凝聚状层状粘土矿物”。)，将该情况下的粒子与粒子之间定义为粒子间。层间、粒子间均为疏松地结合的层状的状态，是能够内包本发明的亲油性润滑成分的解理面。通过在具有解理性的层状粘土矿物的粒子间、和/或层间内包亲油性润滑成分，即使在像冷塑性加工那样加工载荷高、加工面的面积扩大率高的加工中，也能够使层状粘土矿物和亲油性润滑成分同时地追随，即，能够担负作为载体粒子的作用，在防止咬粘的同时可以赋予滑动性，能够提高润滑性。在此前的技术中没有像这样使润滑被膜剂中的层状粘土矿物担负作为载体粒子的作用、而且可以与润滑被膜同时地形成化成被膜的酸性润滑被膜剂。需要说明的是，此处所说的所谓“内包”，是指在层状粘土矿物的粒子间、和/或层间捕获了亲油性润滑成分的状态。即，就本发明的载体粒子而言，在层状粘土矿物没有解理的情况下，亲油性润滑成分被保持于层状粘土矿物的粒子间、和/或层间，将此种状态设为本发明中的所谓“内包”状态。另一方面，在加工时层状粘土矿物发生了解理的情况下，内包于层状粘土矿物的粒子间、和/或层间的亲油性润滑成分向加工面渗出，渗出的亲油性润滑成分以润湿加工面的方式与层状粘土矿物同时地追随。

[0070] 润滑被膜中的润滑成分的浓度、即所述固体润滑剂、亲油性润滑成分、以及在层状粘土矿物的粒子间和/或层间内包有亲油性润滑成分的载体粒子的总浓度以相对于润滑被膜剂中的全部固体成分(被膜成分)的质量而言的质量比计为5质量％以上，更优选为10质量％以上。如果润滑成分的浓度低于5质量％，则会有无法获得所期待的润滑性的情况。另一方面，对于润滑成分的浓度的上限没有特别限定，例如为96质量％以下。

[0071] 要获得优异的润滑性，重要的是使层状粘土矿物的粒子间、和/或层间更加有效地内包亲油性润滑成分。对有关该内包的效率性的参数进行说明。首先，作为亲油性润滑成分的参数，可以举出溶解性参数(SP值、单位$(cal/cm^3)^{1/2}$)。所谓溶解性参数，是有关2成分体系中的溶解性、或相容性的参数。成分的溶解性参数的值彼此越接近，则认为溶解性、相容

性越优异。测定方法公开过各种方法。例如，由在已知的溶剂中的溶解性求出SP值的方法、以理论计算为基础的Fedors法、浊度滴定法等方法是代表性的测定法。本发明中的SP值的测定方法应用了K.WSuh等人所设计出的浊度滴定法(J.Appl.Polym.Sci.,12,2359(1968))。浊度滴定法中，在SP值已知的良溶剂中溶解亲油性润滑成分，用与该溶剂相比SP值高的不良溶剂和SP值低的不良溶剂进行浊度滴定，由此可以求出亲油性润滑成分的SP值。水的SP值为大约23，对象成分的SP值越低于该值，则亲油性越高。

[0072] 本发明中所用的亲油性润滑成分的SP值优选为10以下，更优选为9以下。如果亲油性润滑成分的SP值大于10，则亲油性降低，因此内包于层状粘土矿物的层间的亲油性润滑成分的量变少，会有润滑性降低的情况。另外，由于润滑成分的疏水性降低，因此对水、氯等腐蚀因子的屏蔽性降低，会有抗腐蚀性降低的情况。亲油性润滑成分的SP值的下限值没有特别规定，例如为7以上。

[0073] 在所述的亲油性润滑成分中混合使用2种以上的情况下(例如油与极压剂)，如果各自的SP值的差为1.5以下，则相容性优异，可以获得更高的润滑性。

[0074] 此外，要使所述的层状粘土矿物的粒子间、和/或层间有效地内包亲油性润滑成分，层状粘土矿物单体的层间、以及表面的特性优选为亲油性。作为该参数，可以举出水接触角。层状粘土矿物单体的表面的水接触角优选为40°以上，更优选为60°以上即可。层状粘土矿物的水接触角的上限值没有特别规定，例如为150°以下。如果在水接触角为40°以上的层状粘土矿物中，组合SP值为10以下的亲油性润滑成分，则彼此为亲油性且亲和性高，因此可以更加有效地使亲油性润滑成分内包于粒子间、和/或层间。

[0075] 亲油性润滑成分的内包量以相对于载体粒子的总质量而言的质量比计优选为5质量％以上，更优选为8质量％以上。如果内包量低于5质量％，则加工时的润滑性降低，会有产生咬粘的情况。亲油性润滑成分的内包量的上限值没有特别限制，例如为50质量％以下。

[0076] 另外，作为所述层状粘土矿物，也可以使用利用国际公开专利WO2012/086564号公报中记载的方法在层状粘土矿物的层间担载了有机物的材料。作为有机物，可以举出选自有机铵化合物、有机鏻化合物、有机锍化合物中的至少一种阳离子性有机化合物(有机基+阳离子性基团)。此处，该有机化合物所具有的有机基没有特别限定，然而适合为碳原子数1～30的直链状、支链状或环状的(具有环式基的)饱和烃基或不饱和烃基。另外，与构成碳链或碳环的碳原子键合的氢原子也可以由其他的取代基取代，构成碳链、或碳环的一部分碳原子也可以由其他的原子(例如O、S等)取代，此外，也可以在C－C链间包含其他的键(例如酯键、醚键)。作为优选的化合物，是由有利于摩擦减少能力的脂肪族烃基(适合为碳原子数1～30)、和在层间的固定能力方面有利的铵基构成的有机铵化合物。此处，作为将该有机化合物导入层间时所使用的有机盐类，适合为氯化物、溴化物、碘化物、硝化物、氟化物、氢氧化物等。作为特别优选的有机盐类，是容易水洗除去副生成的盐的季铵盐氯化物(辛基三甲基氯化铵、月桂基三甲基氯化铵、硬脂基三甲基氯化铵、二辛基二甲基氯化铵、二月桂基二甲基氯化铵、二硬脂基二甲基氯化铵等)。通过在层状粘土矿物的层间担载这些有机物而使层间距离拓宽，此外，层状粘土矿物的层间、以及表面变为疏水性，因此可以更多地内包亲油性润滑成分，所以有利。

[0077] 所述层状粘土矿物的平均粒径优选为0.5～30μm，更优选为1～20μm，进一步优选为1～10μm。如果平均粒径为30μm以下，则亲油性润滑成分容易内包于层间，因此润滑性和

抗腐蚀性提高。另外，如果平均粒径小到30μm以下、20μm以下、10μm以下，则润滑性进一步提高。即使平均粒径小于0.5μm，润滑性和抗腐蚀性也良好，可以从性(润滑性和抗腐蚀性)价(制造成本)比的观点选择。

[0078] 此外，层状粘土矿物的剖面中的纵横尺寸比的范围优选为3～150，更优选为5～100，进一步优选为5～30。如果纵横尺寸比大于150，则亲油性润滑成分的内包量变少，会有润滑性和抗腐蚀性降低的情况。另外，随着纵横尺寸比小到150以下、100以下、30以下，润滑性进一步提高。相反，如果纵横尺寸比低于3，则虽然在亲油性润滑成分的内包量方面没有问题，然而层状粘土矿物粒子的厚度变大，因此润滑被膜的追随性降低而会有润滑性变差的情况。

[0079] 所述层状粘土矿物的平均粒径可以利用激光衍射法(体积基准)测定。本发明的层状粘土矿物的平均粒径是以一次粒子为对象，然而为了尽可能不受到作为一次粒子的凝聚体的二次粒子的影响，预先利用3分钟～5分钟左右的超声波实现再分散化(将一次粒子凝聚而得的二次粒子拆散，再次使之分离为一次粒子)后，进行粒径测定。利用该操作，可以尽可能地排除作为一次粒子的凝聚体的二次粒子的影响，测定大致上由一次粒子构成的层状粘土矿物的平均粒径。因而，本发明的所谓层状粘土矿物的平均粒径，是层状粘土矿物的一次粒子的粒径的体积基准的平均值。

[0080] 另外，本发明的纵横尺寸比定义为层状粘土矿物的剖面中的纵横尺寸比，利用下述的式子求出。即，本发明中所用的层状粘土矿物如前所述是二维的层状晶体平行地堆积而结合的板状、或鳞片状的粒子，相对于粒子的厚度(垂直于解理面的方向的长度)而言的平面部(即，平行于解理面的晶面)的长度的比例相当于所述的层状粘土矿物的剖面中的纵横尺寸比。对于层状粘土矿物粒子的厚度、平面部的长度，如果用扫描型电子显微镜(SEM)放大为3000倍左右则可以进行测定。需要说明的是，层状粘土矿物粒子的厚度是在用SEM以3000倍左右观察的情况下可以观察的厚度，不一定是指单位晶格中的厚度。

[0081] 纵横尺寸比＝粒子的平面部的长度/粒子的厚度

[0082] 所述载体粒子的制造方法中，作为用于在层状粘土矿物的粒子间、和/或层间有效地内包亲油性润滑成分的参数，可以举出(1)层状粘土矿物的亲油性和亲油性润滑成分的SP值、(2)内包方法、以及(3)层状粘土矿物的平均粒径和纵横尺寸比这3种参数。关于层状粘土矿物的亲油性(水接触角)和平均粒径、以及纵横尺寸比、以及亲油性润滑成分的SP值的优选的范围如前所述。

[0083] 下面，在所述载体粒子的制造方法中，对内包方法的一例进行说明。就室温下为液体的油或极压剂而言，可以举出向层状粘土矿物的粉末中添加给定量的油、以及极压剂、一边搅拌一边使之内包的方法。另外，在意图在更短时间内使之内包、并且增加内包量的情况下，优选应用如下的方法等，即，不是单纯地仅添加、搅拌，而是将层状粘土矿物与油、以及极压剂在减压槽内混合后恢复到大气压的所谓的减压浸渍处理方式；或在加热油而降低了粘度的状态下使之内包的方法。另一方面，在内包室温下为固体的皂或蜡时，可以举出如下的方法等，即，在熔点以上的温度制成液体状态后与层状粘土矿物混合，使之内包于层间的方法；或将润滑剂涂布于金属材料表面后，放入保持为熔点以上的温度的烘箱，在干燥时使之内包于层间的方法。在任意的情况下，如果与能够内包于层间的量以上的亲油性润滑成分混合，则不仅可以使亲油性润滑成分夹杂于层间，还可以夹杂于粒子间。

[0084] 如此所述，通过将层状粘土矿物的亲油性和亲油性润滑成分的SP值、以及层状粘土矿物的平均粒径、纵横尺寸比设为特定范围，就能够更加可靠地实现将亲油性润滑成分向层状粘土矿物中的内包量设为5质量％以上。此外，通过使用上述的减压浸渍处理方式、或将在熔点以上的温度制成液体状态的皂或蜡与层状粘土矿物混合并使之内包于粒子间或层间的方法、或将润滑剂涂布于金属材料表面后放入保持为熔点以上的温度的烘箱并在干燥时使之内包于粒子间或层间的方法等，就能够进一步增加亲油性润滑成分的内包量。

[0085] 本发明的固体润滑剂中所用的层状粘土矿物的莫氏硬度从润滑性的观点考虑优选为2以下。更优选的莫氏硬度为1。作为其理由是因为，在塑性加工或压制加工的加工面中固体润滑剂受到破坏，沿面积扩大方向追随，而层状粘土矿物的莫氏硬度越低，则摩擦系数越低，有对于亲油性润滑成分的载体性优异的趋势，其结果是，可以获得更加优异的润滑性。此处所说的所谓“载体性”，是指层状粘土矿物的摩擦系数变低，结果使得层状粘土矿物更容易在面积扩大方向上追随，因此亲油性润滑成分在加工面中容易与层状粘土矿物一起沿面积扩大方向追随。需要说明的是，莫氏硬度可以利用莫氏硬度计测定。即，将硬度不同的10种(莫氏硬度1～10的10个等级中，1为最软，10为最硬)矿物作为标准物质，以此来评价是否在对象物质的表面形成划伤。在没有受到损伤的情况下，使用更高硬度的标准物质进行评价，直至受到损伤为止。在受到损伤的情况下，反过来确认用该对象物质在标准物质的表面形成伤痕，设为该物质的莫氏硬度。这是因为，如果是相同硬度，则可以彼此造成损伤。

[0086] 如前所述，最优选作为本发明的润滑被膜剂中所用的层状粘土矿物的是属于叶腊石组的叶腊石、以及滑石。其理由是因为，这些层状粘土矿物的水接触角为110°，因此亲油性高，并且莫氏硬度为1，属于最软的层状粘土矿物。

[0087] 需要说明的是，作为本发明的润滑被膜剂中的润滑成分，从提高润滑性的观点考虑，优选：(1)仅使用所述的亲油性润滑成分的情况、(2)仅使用所述的固体润滑剂(结晶性无机盐和/或层状粘土矿物)的情况、(3)并用固体润滑剂和亲油性润滑成分的情况、(4)仅使用所述的载体粒子的情况、(5)并用载体粒子和亲油性润滑成分的情况、(6)并用载体粒子和固体润滑剂的情况、以及(7)并用载体粒子和亲油性润滑成分和固体润滑剂的情况，更优选所述(3)～(7)的情况，特别优选作为润滑成分至少包含载体粒子的所述(4)～(7)的情况。需要说明的是，在(3)中，在层状粘土矿物的粒子间、和/或层间没有内包亲油性润滑成分。

[0088] 为了获得更高的润滑性，本发明的金属材料用润滑被膜剂可以作为润滑被膜的粘结剂成分，还配合选自水溶性无机盐、水溶性有机盐、以及水系树脂中的至少一种。通过将这些成分配合到本发明的润滑被膜剂中，可以使润滑成分更加牢固地附着于金属材料表面，因此可以获得更高的润滑性。

[0089] 具体而言，作为水溶性无机盐是选自硫酸盐、硅酸盐、硼酸盐、钼酸盐、钒酸盐、以及钨酸盐中的至少一种。作为水溶性有机盐，是选自苹果酸盐、琥珀酸盐、柠檬酸盐、以及酒石酸盐中的至少一种。作为这些盐的阳离子，是选自钠离子、钾离子、锂离子、铵离子、胺(乙胺等)、以及烷醇胺(单乙醇胺、二乙醇胺等)中的至少一种。

[0090] 作为水系树脂，即水溶性、或者水分散性高分子树脂，可以选自重均分子量为1000～1000000的高分子树脂当中的至少一种。另外，水分散性高分子树脂的平均粒径(体积基准)优选为0.5～50μm。作为高分子树脂的种类，只要是具有被膜形成性、并且能够稳定地溶

解、或分散的高分子树脂，就没有特别限定，例如可以使用丙烯酸类树脂、氨基甲酸酯树脂、环氧树脂、酚醛树脂、羟乙基纤维素、羧甲基纤维素、聚乙烯醇等高分子树脂。需要说明的是，高分子树脂的重均分子量可以利用凝胶渗透色谱法(GPC法)测定。另外，高分子树脂的平均粒径可以利用与所述的层状粘土矿物的平均粒径相同的方法测定。

[0091] 本发明的润滑被膜剂中，作为使本发明的固体润滑剂、或油或极压剂分散于水中的表面活性剂，可以使用非离子性表面活性剂、阴离子性表面活性剂、两性表面活性剂、阳离子性表面活性剂的任意一种。非离子性表面活性剂没有特别限定，例如可以举出聚氧乙烯烷基醚、聚氧化烯(乙烯和/或丙烯)烷基苯基醚、由聚乙二醇(或环氧乙烷)和高级脂肪酸(例如碳原子数12～18)构成的聚氧乙烯烷基酯、由失水山梨醇和聚乙二醇和高级脂肪酸(例如碳原子数12～18)构成的聚氧乙烯失水山梨醇烷基酯等。作为阴离子性表面活性剂，没有特别限定，例如可以举出脂肪酸盐、硫酸酯盐、磺酸盐、磷酸酯盐、二硫代磷酸酯盐等。作为两性表面活性剂，没有特别限定，例如可以举出氨基酸型及甜菜碱型的羧酸盐、硫酸酯盐、磺酸盐、磷酸酯盐等。作为阳离子性表面活性剂，没有特别限定，例如可以举出脂肪族胺盐、季铵盐等。这些表面活性剂可以分别单独使用，或者组合使用2种以上。

[0092] 表面活性剂的浓度以相对于润滑被膜剂中的全部固体成分(被膜成分)的质量而言的质量比计，优选为0.5～20质量％。如果表面活性剂的比例大于20质量％，则固体润滑剂的分散性提高，润滑被膜变得脆弱，会有润滑性降低的情况。相反，如果低于0.5质量％，则固体润滑剂的分散性变差，无法形成均匀的润滑被膜。

[0093] 本发明的表面处理金属材料的特征在于，以0.1g/m^2以上、更优选以0.3g/m^2以上的被膜量附着下层的化成被膜、以0.5g/m^2以上、更优选以3g/m^2以上的被膜量附着上层的润滑被膜而成。被膜量的设定只要根据所要求的加工水平恰当地确定即可。但是，如果被膜量低于所述的下限值，则会因金属材料表面的粗糙度而有化成被膜或润滑被膜不能完全覆盖的情况，因此在润滑性、抗腐蚀性的方面需要注意。另外，上限值没有特别规定，然而就下层的化成被膜而言为3g/m^2，就上层的润滑被膜而言为40g/m^2。即使大于上限值地形成，也无法期待与之相称的润滑性提高，不仅不够经济，而且会产生均匀涂布性不良或密合性不良、由残膜造成的压入痕的发生等不佳状况。

[0094] 下层的化成被膜的被膜量的调整可以利用处理温度和处理时间来进行。被膜量有处理温度越高则越多、处理时间越长则越多的趋势。因而，通过恰当地调整这两个参数，就可以设定用于获得目标被膜附着量的条件。或者，下层的化成被膜的被膜量的调整也可以通过调整化成成分的浓度来进行，还可以通过恰当地调整化成成分的浓度，来设定用于获得目标被膜附着量的条件。

[0095] 另外，上层的被膜量可以利用润滑被膜剂中的包含润滑成分的全部固体成分的浓度来调整。即，在将润滑被膜剂的总质量(也包括水)设为100质量％的情况下，如果所述的全部固体成分浓度为3质量％以上，则可以获得0.5g/m^2以上的被膜量。如果是低于该值的浓度，则干燥后的被膜量变少，会有无法获得所期待的润滑性的情况。另一方面，全部固体成分的浓度的上限值没有特别限制，例如为70质量％以下，更优选为50质量％以下。

[0096] 需要说明的是，相对于润滑被膜剂的总质量(也包括水)而言的全部固体成分(被膜成分)的浓度可以利用以下的方法测定。即，在特氟龙(注册商标)制的容器中采集规定量的润滑被膜剂，准确地称量采集量。其后，放入到110℃的烘箱中2小时，使水等挥发的成分

蒸发，准确地称量残渣(不挥发成分)量。根据各个称量值，利用下式计算全部固体成分浓度。需要说明的是，下式中的干燥后的称量值成为计算水系润滑被膜剂中的固体润滑剂的浓度时的“全部固体成分(被膜成分)的质量”。

[0097] 全部固体成分浓度(质量%)＝[(干燥后的秤量值)/(干燥前的秤量值)]×100

[0098] 本发明的金属材料的润滑被膜形成方法、以及本发明的表面处理金属材料的制造方法的特征在于，包括使金属材料接触本发明的金属材料用润滑被膜剂的接触工序。具体而言，可以举出浸渍法、浇涂法、喷雾法、刷涂、阴极电解法等。在化成被膜的被膜量的调整中温度和时间是重要的因子，由于浸渍法或喷雾法可以容易地控制处理温度和处理时间，因此是更优选的方法。具体而言，只要在处理温度30～70℃、处理时间15～300秒的范围中以获得给定的化成被膜的被膜量的方式恰当地调整即可。另外，干燥可以是常温放置，然而优选在60～150℃进行1～30分钟。为了进一步提高干燥性，优选将金属材料加热到60～100℃，使之与润滑被膜剂接触。需要说明的是，也可以使金属材料接触加热到50～90℃的润滑被膜剂。利用这些操作，干燥性大幅度提高，有时也能够在常温下干燥，可以减少热能的损失。

[0099] 另外，在阴极电解法的情况下将试验片设为阴极、作为阳极使用铅或不锈钢等不溶性阳极进行电解处理即可。该情况下，由于可以不伴随着蚀刻反应地使化成被膜析出，因此不会产生淤渣，另外，可以使不锈钢之类的难以蚀刻的金属材料也形成化成被膜。电解条件没有特别限定，只要根据必需的化成被膜的被膜量在5～40A/dm^2、电解时间2～60秒的范围内恰当地调整即可。

[0100] 此外，为了提高润滑被膜的密合性，优选在润滑被膜处理(接触工序)之前，先利用选自喷丸、喷砂、碱脱脂及酸清洗中的至少一种方法，进行金属材料的洁净化(洁净化工序)。此处，所谓洁净化，是以除去因退火等而生长的氧化皮或各种污垢(油等)为目的的处理。特别是，近年来，由于环境问题，而期望减少废水处理负荷。该情况下，如果对金属材料表面利用喷丸进行洁净化，然后，实施使用了本发明的润滑被膜剂的接触工序，则可以实现废水零排放。

[0101] [实施例]

[0102] 利用实施例、以及比较例对本发明的效果进行验证。在制造实施例、以及比较例中所用的金属材料用润滑被膜剂时，将各成分的详情表示如下。

[0103] [化成成分]

[0104] A－1 磷酸化合物:磷酸二氢钠

[0105] A－2 磷酸化合物:磷酸二氢锌

[0106] A－3 草酸化合物:草酸

[0107] A－4 钼酸铵

[0108] A－5 锆化合物:氢氟酸锆

[0109] A－6 钛化合物:氢氟酸钛

[0110] [固体润滑剂]

[0111] 将试验中使用的层状粘土矿物(内包亲油性润滑成分之前的层状粘土矿物)、以及结晶性无机盐的详情表示如下。固体润滑剂的平均粒径是在使固体润滑剂预先在水中进行3分钟利用超声波的再分散、制成一次粒子的状态后，利用基于体积基准的激光衍射法，在

以下的条件下测定。

[0112] 测定机种名:堀场制作所LA－920

[0113] 数据导入次数:10次

[0114] 运算次数:30次

[0115] 超声波强度:7

[0116] 超声波时间:3分钟

[0117] 分散介质循环速度:3

[0118] 另外,纵横尺寸比仅在层状粘土矿物的情况下进行了测定。将层状粘土矿物用扫描型电子显微镜放大为3000倍进行观察,根据粒子的厚度(垂直于解理面的方向的长度)和平面部(即,平行于解理面的晶面)的长度算出。关于层状粘土矿物的有机处理,依照国际公开专利WO2012/086564号公报中记载的方法实施。关于水接触角,是用对铺满于2片铜板(50×50mm)之间的层状粘土矿物的粉末以100kgf的夹紧力进行加压、制成被膜状的材料来测定。测定中使用了协和界面科学(株)制的自动接触角测试仪DM－501。

[0119] ＜按水接触角分类＞

[0120] B－1 高岭石:平均粒径3μm、水接触角20°、莫氏硬度2纵横尺寸比20

[0121] B－2 有机处理高岭石:平均粒径3μm、水接触角40°、莫氏硬度2纵横尺寸比20

[0122] 以相对于阳离子交换容量(CEC值)为0.2摩尔量的二硬脂基二甲基氯化铵进行了有机处理的高岭石。

[0123] B－3有机处理高岭石:平均粒径3μm、水接触角60°、莫氏硬度2纵横尺寸比20

[0124] 以相对于阳离子交换容量(CEC值)为0.4摩尔量的二硬脂基二甲基氯化铵进行了有机处理的高岭石。

[0125] B－4 有机处理高岭石:平均粒径3μm、水接触角110°、莫氏硬度2

[0126] 纵横尺寸比20

[0127] 以相对于阳离子交换容量(CEC值)为1.0摩尔量的二硬脂基二甲基氯化铵进行了有机处理的高岭石。

[0128] ＜按莫氏硬度分类＞

[0129] B－5 滑石:平均粒径3μm、水接触角110°、莫氏硬度1纵横尺寸比20

[0130] B－6 合成云母:平均粒径3μm、水接触角110°、莫氏硬度3纵横尺寸比20

[0131] ＜按平均粒径分类＞

[0132] B－7 滑石:平均粒径0.5μm、水接触角110°、莫氏硬度1纵横尺寸比20

[0133] B－8 滑石:平均粒径10μm、水接触角110°、莫氏硬度1纵横尺寸比20

[0134] B－9 滑石:平均粒径20μm、水接触角110°、莫氏硬度1纵横尺寸比20

[0135] B－10 滑石:平均粒径30μm、水接触角110°、莫氏硬度1纵横尺寸比20

[0136] B－11 滑石:平均粒径40μm、水接触角110°、莫氏硬度1纵横尺寸比20

[0137] ＜按纵横尺寸比分类＞

[0138] B－12 滑石:平均粒径10μm、水接触角110°、莫氏硬度1纵横尺寸比2.5

[0139] B－13 滑石:平均粒径10μm、水接触角110°、莫氏硬度1纵横尺寸比3

[0140] B－14 滑石:平均粒径10μm、水接触角110°、莫氏硬度1纵横尺寸比5

[0141] B－15 滑石:平均粒径10μm、水接触角110°、莫氏硬度1纵横尺寸比30

[0142] B－16 滑石:平均粒径10μm、水接触角110°、莫氏硬度1纵横尺寸比100

[0143] B－17 滑石:平均粒径10μm、水接触角110°、莫氏硬度1纵横尺寸比150

[0144] B－18 滑石:平均粒径10μm、水接触角110°、莫氏硬度1纵横尺寸比170

[0145] ＜结晶性无机盐＞

[0146] B－19 硫酸钙:平均粒径3μm、水接触角30°、莫氏硬度2

[0147] B－20 磷酸锂:平均粒径3μm、水接触角40°、莫氏硬度4

[0148] ＜黑色系＞

[0149] B－21 二硫化钼:平均粒径3μm、水接触角120°、莫氏硬度1纵横尺寸比20

[0150] [亲油性润滑成分]

[0151] 将亲油性润滑成分表示如下。需要说明的是,溶解性参数(SP值)的测定方法应用了所述的浊度滴定法。

[0152] ＜油＞

[0153] C－1 植物油:棕榈油、SP值8.5

[0154] C－2 植物油:蓖麻子油、SP值9.0

[0155] C－3 植物油:聚氧乙烯蓖麻子油(环氧乙烷0.5摩尔加成品)SP值10.0

[0156] C－4 植物油:聚氧乙烯蓖麻子油(环氧乙烷1摩尔加成品)SP值11.6

[0157] C－5 矿物油:环烷系矿物油、SP值8.3

[0158] C－6 合成油:三羟甲基丙烷三油酸酯、SP值8.7

[0159] ＜极压剂＞

[0160] C－7 磷酸三甲苯酯、SP值8.9

[0161] ＜皂＞

[0162] C－8 硬脂酸锌、熔点120℃、SP值8.7

[0163] ＜蜡＞

[0164] C－9 聚乙烯蜡、熔点110℃、SP值8.1

[0165] ＜油与极压剂的混合物＞

[0166] C－10 (C－1):(C－7)＝1:0.02(质量比)

[0167] C－11 (C－1):(C－7)＝1:0.03(质量比)

[0168] C－12 (C－1):(C－7)＝1:0.1(质量比)

[0169] C－13 (C－1):(C－7)＝1:1(质量比)

[0170] C－14 (C－1):(C－7)＝1:1.1(质量比)

[0171] 将试验中所使用的粘结剂成分表示如下。

[0172] ＜粘结剂成分＞

[0173] D－1 钨酸钠

[0174] D－2 四硼酸钾

[0175] D－3 酒石酸钠

[0176] D－4 水系丙烯酸类树脂:将甲基丙烯酸甲酯、以及丙烯酸正丁酯的共聚物用聚氧乙烯烷基苯基醚进行了乳液聚合的树脂(分子量15万以上)、平均粒径0.5μm、固体成分浓度40质量%

[0177] D－5 水系氨基甲酸酯树脂:分子量10万、平均粒径1.0μm、固体成分浓度40质量%

[0178] 将试验中所使用的表面活性剂表示如下。

[0179] ＜表面活性剂＞

[0180] E－1 四油酸聚氧乙烯山梨糖醇(加成环氧乙烷60摩尔)

[0181] [使层状粘土矿物的粒子间、和或层间内包亲油性润滑剂的方法]

[0182] 关于室温下为液体的油、以及极压剂，以能够将油、以及极压剂内包于层状粘土矿物中的量以上的比例(以质量比计为1:1)添加，用乳钵混合至整体变得均匀，使润滑成分内包于粒子间、和/或层间。其后，将附着于层状粘土矿物的表面的剩余的油、以及极压剂在沸水中浸渍10分钟，由此将其除去，在室温放置24小时而使之干燥。另外，在难溶性并且室温下为固体的硬脂酸锌和蜡的情况下，在熔点以上的温度将润滑成分以液状化的状态添加到层状粘土矿物中(以质量比计为1:1)，用乳钵混合至整体变得均匀，使润滑成分内包于粒子间、和/或层间。其后，在加热到蜡(或硬脂酸锌)的熔点以上的油浴中浸渍10分钟而除去附着于粒子的表面的蜡(或硬脂酸锌)后，再在沸水中浸渍10分钟而除去粒子表面的油，然后在室温放置24小时而使之干燥。

[0183] [亲油性润滑成分的内包量的测定方法]

[0184] 使用附带有固体试样燃烧装置的总有机碳分析仪(岛津制作所制TOC－5000/SSM－5000A)测定出亲油性润滑成分的内包量。对于测定方法的详情叙述如下。首先，使用所内包的亲油性润滑成分单体(亲油性润滑成分本身)，在炉温700℃使之完全燃烧，制成碳强度－润滑成分量的校准曲线。然后，在相同的条件下利用所述的方法测定在层状粘土矿物的粒子间、和/或层间内包有亲油性润滑成分的载体粒子中的碳强度，根据所得的值换算润滑成分量。

[0185] 内包量(%)＝(亲油性润滑成分的质量/载体粒子的总质量)×100

[0186] [润滑被膜的被膜量的测定方法]

[0187] ＜上层＞

[0188] 上层的润滑被膜的被膜量是将进行了润滑处理的试验片在沸水中浸渍1小时而剥离润滑被膜，根据剥离前后的试验片的质量减少算出。

[0189] 被膜量(g/m^2)＝(剥离前的试验片质量－剥离后的试验片质量)/试验片的表面积

[0190] ＜下层＞

[0191] 在下层的化成被膜为磷酸盐、或草酸盐的情况下，被膜量是将剥离上层后的试验片再在室温、30分钟的条件下浸渍在5％铬酸水溶液中而剥离化成被膜，根据剥离前后的试验片的质量减少算出。

[0192] 被膜量(g/m^2)＝(剥离前的试验片质量－剥离后的试验片质量)/试验片的表面积

[0193] 在锆化合物、或钛化合物的情况下，利用荧光X射线分析装置(Rigaku制、型号ZSX PrimusII)测定各自的金属被膜量，由该值换算为氧化物而算出被膜量。

[0194] [处理方法]

[0195] ＜工序A＞

[0196] (1)脱脂：将试验片(金属材料)在加热到60℃的市售的脱脂剂(注册商标FINECLEANER E6400、日本帕卡濑精(株)制、浓度20g/L)中浸渍10分钟。

[0197] (2)水洗：将脱脂后的试验片在加热到60℃的自来水中浸渍10秒。

[0198] (3)润滑处理(接触工序)：将水洗后的试验片在加热到60℃的金属材料用润滑被

膜剂(参照表1及表2)中浸渍90秒。

[0199] (4)干燥:将润滑处理后的试验片在80℃干燥3分钟。

[0200] ＜工序B＞

[0201] (1)喷丸:使用φ0.5mm的喷射球(SUS制),对试验片(金属材料)进行5分钟喷丸处理。

[0202] (2)水洗:将喷丸后的试验片在加热到60℃的自来水中浸渍90秒。

[0203] (3)润滑处理(接触工序):将水洗后的试验片在加热到60℃的金属材料用润滑被膜剂(参照表2)中浸渍90秒。

[0204] (4)干燥:将润滑处理后的试验片在常温(鼓风)下干燥3分钟。

[0205] ＜工序C(阴极电解处理)＞

[0206] (1)酸洗:将试验片(金属材料)在常温的15％盐酸中浸渍15分钟。

[0207] (2)水洗:将脱脂后的试验片在加热到60℃的自来水中浸渍10秒。

[0208] (3)润滑处理(接触工序):使用市售的整流器(高砂制作所制、型号BPS40－15),将试验片设为阴极,作为对电极(阳极)使用铅板,在电流密度10A/dm^2、60℃、5秒的条件下进行了阴极电解处理。

[0209] (4)干燥:将润滑处理后的试验片在80℃干燥3分钟。

[0210] [对象原材料为钢铁材料时的实施例水准]

[0211] [表1]

[0212] 【表1】

[0213]

	金属材料用润滑被膜剂的组成(合计1000g)																		
	化成成分			润滑成分(固体润滑剂/亲油性润滑成分/载体粒子)				粘结剂成分		表面活性剂		水	pH	总固体成分浓度(质量%)	处理方法	被膜量(g/m^2)		参数
	化成成分	配合量(g)	浓度(质量%)	固体润滑剂	亲油性润滑成分	内包量(质量%)	配合量(g)	固体成分浓度(质量%)	粘结剂成分	配合量(g)	表面活性剂	配合量(g)	配合量(g)				下层	上层	
实施例1	A－1	20	2	B－5		0.0	100	50	D－1	75	E－1	5	800	4.0	20	工序A	0.5	10	仅为固体润滑剂
实施例2	A－2	20	2	B－5		0.0	100	50	D－1	75	E－1	5	800	4.0	20	工序A	1.5	10	
实施例3	A－3	20	2	B－5		0.0	100	50	D－1	75	E－1	5	800	4.0	20	工序A	1.6	10	
实施例4	A－4	20	2	B－5		0.0	100	50	D－1	75	E－1	5	800	4.0	20	工序A	0.5	10	
实施例5	A－5	20	2	B－5		0.0	100	50	D－1	75	E－1	5	800	4.0	20	工序A	0.5	10	
实施例6	A－6	20	2	B－5		0.0	100	50	D－1	75	E－1	5	800	4.0	20	工序A	0.5	10	
实施例7	A－1	20	2	B－19		0.0	100	50	D－1	75	E－1	5	800	4.0	20	工序A	0.5	10	
实施例8	A－1	20	2	B－20		0.0	100	50	D－1	75	E－1	5	800	4.0	20	工序A	0.5	10	
实施例9	A－1	20	2		C－12	0.0	100	50	D－1	75	E－1	5	800	4.0	20	工序A	0.5	10	仅为亲油性润滑成分
实施例10	A－2	20	2		C－12	0.0	100	50	D－1	75	E－1	5	800	4.0	20	工序A	1.5	10	
实施例11	A－3	20	2		C－12	0.0	100	50	D－1	75	E－1	5	800	4.0	20	工序A	1.6	10	
实施例12	A－4	20	2		C－12	0.0	100	50	D－1	75	E－1	5	800	4.0	20	工序A	0.5	10	
实施例13	A－5	20	2		C－12	0.0	100	50	D－1	75	E－1	5	800	4.0	20	工序A	0.5	10	
实施例14	A－6	20	2		C－12	0.0	100	50	D－1	75	E－1	5	800	4.0	20	工序A	0.5	10	
实施例15	A－1	20	2		C－1	0.0	100	50	D－1	75	E－1	5	800	4.0	20	工序A	0.5	10	
实施例16	A－1	20	2		C－7	0.0	100	50	D－1	75	E－1	5	800	4.0	20	工序A	0.5	10	
实施例17	A－1	20	2		C－8	0.0	100	50	D－1	75	E－1	5	800	4.0	20	工序A	0.5	10	
实施例18	A－1	20	2		C－9	0.0	100	50	D－1	75	E－1	5	800	4.0	20	工序A	0.5	10	
实施例19	A－1	20	2		C－10	0.0	100	50	D－1	75	E－1	5	800	4.0	20	工序A	0.5	10	
实施例20	A－1	20	2		C－11	0.0	100	50	D－1	75	E－1	5	800	4.0	20	工序A	0.5	10	
实施例21	A－1	20	2		C－13	0.0	100	50	D－1	75	E－1	5	800	4.0	20	工序A	0.5	10	
实施例22	A－1	20	2		C－14	0.0	100	50	D－1	75	E－1	5	800	4.0	20	工序A	0.5	10	
实施例23	A－1	20	2	B－5	C－8	0.0	50+50	50	D－1	75	E－1	5	800	4.0	20	工序A	0.5	10	固体润滑剂+亲油性润滑成分
实施例24	A－1	20	2	B－5	C－9	0.0	50+50	50	D－1	75	E－1	5	800	4.0	20	工序A	0.5	10	
实施例25	A－1	20	2	B－19	C－9	0.0	50+50	50	D－1	75	E－1	5	800	4.0	20	工序A	0.5	10	
实施例26	A－1	20	2	B－20	C－9	0.0	50+50	50	D－1	75	E－1	5	800	4.0	20	工序A	0.5	10	
实施例27	A－1	20	2	B－5	C－12	8.2	100	50	D－1	75	E－1	5	800	4.0	20	工序A	0.5	10	粘结剂成分
实施例28	A－1	20	2	B－5	C－12	8.2	100	50	D－2	75	E－1	5	800	4.0	20	工序A	0.5	10	
实施例29	A－1	20	2	B－5	C－12	8.2	100	50	D－3	75	E－1	5	800	4.0	20	工序A	0.5	10	
实施例30	A－1	20	2	B－5	C－12	8.2	100	50	D－4	187.5	E－1	5	687.5	4.0	20	工序A	0.5	10	
实施例31	A－1	20	2	B－5	C－12	8.2	100	50	D－5	187.5	E－1	5	687.5	4.0	20	工序A	0.5	10	
实施例32	A－1	20	2	B－5	C－12	8.2	10	5	D－1	165	E－1	5	800	4.0	20	工序A	0.5	10	润滑成分浓度
实施例33	A－1	20	2	B－5	C－12	8.2	20	10	D－1	155	E－1	5	800	4.0	20	工序A	0.5	10	
实施例34	A－1	20	2	B－5	C－12	8.2	140	70	D－1	35	E－1	5	800	4.0	20	工序A	0.5	10	
实施例35	A－1	15	1.5	B－5	C－12	8.2	180	90	D－1	0	E－1	5	800	4.0	20	工序A	0.5	10	
实施例36	A－1	3	0.3	B－5	C－12	8.2	100	50	D－1	92	E－1	5	800	4.0	20	工序A	0.1	10	化成成分浓度、下层被膜量
实施例37	A－1	5	0.5	B－5	C－12	8.2	100	50	D－1	90	E－1	5	800	4.0	20	工序A	0.3	10	
实施例38	A－1	50	5	B－5	C－12	8.2	100	50	D－1	45	E－1	5	800	4.0	20	工序A	0.7	10	
实施例39	A－1	80	8	B－5	C－12	8.2	100	50	D－1	15	E－1	5	800	4.0	20	工序A	0.8	10	
实施例40	A－3	50	5	B－5	C－12	8.2	100	50	D－1	45	E－1	5	800	4.0	20	工序A	3.0	10	

[0214] [对象原材料为钢铁材料时的实施例水准]

[0215] [表2]

[0216] 【表2】

[0217]

	金属材料用润滑被膜剂的组成（合计1000g）																					被膜量（g/m²）		参数
	化成成分			润滑成分1（载体粒子）					润滑成分2(亲油性润滑成分)			润滑成分3（固体润滑剂）			表面活性剂		水	pH	总固体成分浓度（质量%）	处理方法	下层	上层	
	化成成分	配合量(g)	浓度(质量%)	固体润滑剂	亲油性润滑成分	内包量(质量%)	配合量(g)	固体成分浓度(质量%)	润滑成分	配合量(g)	固体成分浓度(质量%)	固体润滑剂	配合量(g)	固体成分浓度(质量%)	表面活性剂	配合量(g)	配合量(g)						
实施例41	A—1	20	2	B—5	C—12	8.2	100	50	C—12	75	37.5				E—1	5	800	4.0	20	工序A	0.5	10	化成成分
实施例42	A—2	20	2	B—5	C—12	8.2	100	50	C—12	75	37.5				E—1	5	800	4.0	20	工序A	1.5	10	
实施例43	A—3	20	2	B—5	C—12	8.2	100	50	C—12	75	37.5				E—1	5	800	4.0	20	工序A	1.6	10	
实施例44	A—4	20	2	B—5	C—12	8.2	100	50	C—12	75	37.5				E—1	5	800	4.0	20	工序A	0.5	10	
实施例45	A—5	20	2	B—5	C—12	8.2	100	50	C—12	75	37.5				E—1	5	800	4.0	20	工序A	0.5	10	
实施例46	A—6	20	2	B—5	C—12	8.2	100	50	C—12	75	37.5				E—1	5	800	4.0	20	工序A	0.5	10	
实施例47	A—1	20	2	B—1	C—12	4.3	100	50	C—12	75	37.5				E—1	5	800	4.0	20	工序A	0.5	10	水接触角
实施例48	A—1	20	2	B—2	C—12	5.0	100	50	C—12	75	37.5				E—1	5	800	4.0	20	工序A	0.5	10	
实施例49	A—1	20	2	B—3	C—12	8.0	100	50	C—12	75	37.5				E—1	5	800	4.0	20	工序A	0.5	10	
实施例50	A—1	20	2	B—4	C—12	8.2	100	50	C—12	75	37.5				E—1	5	800	4.0	20	工序A	0.5	10	
实施例51	A—1	20	2	B—6	C—12	8.1	100	50	C—12	75	37.5				E—1	5	800	4.0	20	工序A	0.5	10	莫氏硬度
实施例52	A—1	20	2	B—7	C—12	8.1	100	50	C—12	75	37.5				E—1	5	800	4.0	20	工序A	0.5	10	
实施例53	A—1	20	2	B—8	C—12	8.1	100	50	C—12	75	37.5				E—1	5	800	4.0	20	工序A	0.5	10	平均粒径
实施例54	A—1	20	2	B—9	C—12	8.4	100	50	C—12	75	37.5				E—1	5	800	4.0	20	工序A	0.5	10	
实施例55	A—1	20	2	B—10	C—12	5.1	100	50	C—12	75	37.5				E—1	5	800	4.0	20	工序A	0.5	10	
实施例56	A—1	20	2	B—11	C—12	4.1	100	50	C—12	75	37.5				E—1	5	800	4.0	20	工序A	0.5	10	
实施例57	A—1	20	2	B—12	C—12	8.2	100	50	C—12	75	37.5				E—1	5	800	4.0	20	工序A	0.5	10	纵横尺寸比
实施例58	A—1	20	2	B—13	C—12	8.1	100	50	C—12	75	37.5				E—1	5	800	4.0	20	工序A	0.5	10	
实施例59	A—1	20	2	B—14	C—12	8.1	100	50	C—12	75	37.5				E—1	5	800	4.0	20	工序A	0.5	10	
实施例60	A—1	20	2	B—15	C—12	8.0	100	50	C—12	75	37.5				E—1	5	800	4.0	20	工序A	0.5	10	
实施例61	A—1	20	2	B—16	C—12	7.8	100	50	C—12	75	37.5				E—1	5	800	4.0	20	工序A	0.5	10	
实施例62	A—1	20	2	B—17	C—12	8.7	100	50	C—12	75	37.5				E—1	5	800	4.0	20	工序A	0.5	10	
实施例63	A—1	20	2	B—18	C—12	4.8	100	50	C—12	75	37.5				E—1	5	800	4.0	20	工序A	0.5	10	
实施例64	A—1	20	2	B—5	C—1	8.2	100	50	C—12	75	37.5				E—1	5	800	4.0	20	工序A	0.5	10	亲油性润滑成分
实施例65	A—1	20	2	B—5	C—2	8.2	100	50	C—12	75	37.5				E—1	5	800	4.0	20	工序A	0.5	10	
实施例66	A—1	20	2	B—5	C—3	7.2	100	50	C—12	75	37.5				E—1	5	800	4.0	20	工序A	0.5	10	
实施例67	A—1	20	2	B—5	C—4	4.9	100	50	C—12	75	37.5				E—1	5	800	4.0	20	工序A	0.5	10	
实施例68	A—1	20	2	B—5	C—5	8.2	100	50	C—12	75	37.5				E—1	5	800	4.0	20	工序A	0.5	10	
实施例69	A—1	20	2	B—5	C—6	8.1	100	50	C—12	75	37.5				E—1	5	800	4.0	20	工序A	0.5	10	
实施例70	A—1	20	2	B—5	C—7	8.0	100	50	C—12	75	37.5				E—1	5	800	4.0	20	工序A	0.5	10	
实施例71	A—1	20	2	B—5	C—8	8.0	100	50	C—12	75	37.5				E—1	5	800	4.0	20	工序A	0.5	10	
实施例72	A—1	20	2	B—5	C—9	8.1	100	50	C—12	75	37.5				E—1	5	800	4.0	20	工序A	0.5	10	
实施例73	A—1	20	2	B—5	C—10	8.1	100	50	C—12	75	37.5				E—1	5	800	4.0	20	工序A	0.5	10	
实施例74	A—1	20	2	B—5	C—11	8.0	100	50	C—12	75	37.5				E—1	5	800	4.0	20	工序A	0.5	10	
实施例75	A—1	20	2	B—5	C—13	8.0	100	50	C—12	75	37.5				E—1	5	800	4.0	20	工序A	0.5	10	
实施例76	A—1	20	2	B—5	C—14	8.1	100	50	C—12	75	37.5				E—1	5	800	4.0	20	工序A	0.5	10	
实施例77	A—1	20	2	B—5	C—12	8.2	100	50	C—12	75	37.5				E—1	5	800	2.0	20	工序A	0.7	10	pH
实施例78	A—1	20	2	B—5	C—12	8.2	100	50	C—12	75	37.5				E—1	5	800	3.0	20	工序A	0.5	10	
实施例79	A—1	20	2	B—5	C—12	8.2	100	50	C—12	75	37.5				E—1	5	800	6.0	20	工序A	0.5	10	
实施例80	A—1	20	2	B—5	C—12	8.2	100	50	C—12	75	37.5				E—1	5	800	6.5	20	工序A	0.1	10	
实施例81	A—1	3	0.3	B—5	C—12	8.2	100	50	C—12	92	48				E—1	5	800	4.0	20	工序A	0.1	10	化成成分浓度、下层被膜量
实施例82	A—1	5	0.5	B—5	C—12	8.2	100	50	C—12	90	43				E—1	5	800	4.0	20	工序A	0.3	10	
实施例83	A—1	90	3	B—5	C—12	8.2	100	50	C—12	45	22.5				E—1	5	800	4.0	20	工序A	0.7	10	
实施例84	A—1	80	4	B—5	C—12	8.2	100	50	C—12	15	7.5				E—1	5	800	4.0	20	工序A	0.8	10	
实施例85	A—1	50	5	B—5	C—12	8.2	100	50	C—12	45	22.5				E—1	5	800	4.0	20	工序A	3.0	10	
实施例86	A—1	20	2	B—5	C—12	8.2	100	50	C—12	75	37.5				E—1	5	800	2.0	20	工序A	0.1	10	化成处理条件（60℃-15~300秒）
实施例87	A—1	20	2	B—5	C—12	8.2	100	50	C—12	75	37.5				E—1	5	800	2.0	20	工序A	0.3	10	
实施例88	A—1	20	2	B—5	C—12	8.2	100	50	C—12	75	37.5				E—1	5	800	2.0	20	工序A	0.7	10	
实施例89	A—1	20	2	B—5	C—12	8.2	100	50	C—12	75	37.5				E—1	5	800	2.0	20	工序A	0.8	10	
实施例90	A—1	6	0.6	B—5	C—12	8.2	10	37	C—12	10	37				E—1	1	973	4.0	2.7	工序A	0.5	0.4	上层被膜量
实施例91	A—1	6	0.6	B—5	C—12	8.2	11	37	C—12	12	40				E—1	1	970	4.0	3.0	工序A	0.5	0.5	
实施例92	A—1	70	1	B—5	C—12	8.2	30	50	C—12	17.5	29.2				E—1	2.5	940	4.0	6.0	工序A	0.5	3	
实施例93	A—1	20	2	B—5	C—12	8.2	130	50	C—12	120	40				E—1	10	700	3.0	30	工序A	0.5	20	
实施例94	A—1	20	2	B—5	C—12	8.2	200	50	C—12	165	41.3				E—1	15	600	3.0	40	工序A	0.5	40	
实施例95	A—1	20	2	B—5	C—12	8.2	100	50	C—12	75	37.5				E—1	5	800	4.0	20	工序B	0.5	10	处理工序
实施例96	A—2	20	2	B—5	C—12	8.2	100	50	C—12	75	37.5				E—1	5	800	4.0	20	工序C	2.9	10	
实施例97	A—1	20	2	B—5	C—12	8.2	100	50	C—12	50	25	B—10	25	12.5	E—1	5	800	4.0	20	工序A	0.5	10	其他
实施例98	A—1	20	2	B—5	C—12	8.2	100	50	C—12	50	25	B—20	25	12.5	E—1	5	800	4.0	20	工序A	0.5	10	
实施例99	A—1	20	2	B—5	C—12	8.2	100	50				B—19	75	37.5	E—1	5	600	4.0	20	工序A	0.9	10	
实施例100	A—1	20	2	B—5	C—12	8.2	100	50				B—20	75	37.5	E—1	5	800	4.0	20	工序A	0.5	10	

[0218] [对象原材料为铝材料、以及镁时的实施例水准]

[0219] [表3]

[0220] 【表3】

[0221]

	金属材料用润滑被膜剂的组成（合计1000g）																	被膜量（g/m²）		对象材料
	化成成分			润滑成分1（载体粒子）					润滑成分2			表面活性剂		水	pH	总固体成分浓度（质量%）	处理方法	下层	上层	
	化成成分	配合量(g)	浓度(质量%)	固体润滑剂	亲油性润滑成分	内包量(质量%)	配合量(g)	固体成分浓度(质量%)	润滑成分	配合量(g)	固体成分浓度(质量%)	表面活性剂	配合量(g)	配合量(g)						
实施例101	A—4	20	2	B—5	C—12	8.2	100	50	C—12	75	37.5	E—1	5	800	4.0	20	工序A	0.4	10	铝
实施例102	A—5	20	2	B—5	C—12	8.2	100	50	C—12	75	37.5	E—1	5	800	4.0	20	工序A	0.4	10	
实施例103	A—6	20	2	B—5	C—12	8.2	100	50	C—12	75	37.5	E—1	5	800	4.0	20	工序A	0.4	10	
实施例104	A—4	20	2	B—5	C—12	8.2	100	50	C—12	75	37.5	E—1	5	800	4.0	20	工序A	0.6	10	镁
实施例105	A—5	20	2	B—5	C—12	8.2	100	50	C—12	75	37.5	E—1	5	800	4.0	20	工序A	0.6	10	
实施例106	A—6	20	2	B—5	C—12	8.2	100	50	C—12	75	37.5	E—1	5	800	4.0	20	工序A	0.6	10	

[0222] [对象原材料为钢铁材料时的比较例水准]

[0223] [比较例1]

[0224] ＜磷酸锌处理+反应型皂处理＞

[0225] (1)脱脂：将试验片(金属材料)在加热到60℃的市售的脱脂剂(注册商标FINECLEANER E6400、日本帕卡濑精(株)制、浓度20g/L)中浸渍10分钟。

[0226] (2)水洗：将脱脂后的试验片在室温下在自来水中浸渍30秒。

[0227] (3)磷酸盐处理：将水洗后的试验片在加热到80℃的市售的磷酸盐处理液(注册商标PALBOND 181X、日本帕卡濑精(株)制、浓度90g/L)中浸渍10分钟。

[0228] (4)水洗：将磷酸盐处理后的试验片在室温下在自来水中浸渍30秒。

[0229] (5)反应型皂处理：将水洗后的试验片在加热到80℃的市售的反应型皂处理液(注册商标PALUBE 235、日本帕卡濑精(株)制、浓度70g/L)中浸渍5分钟。

[0230] (6)干燥：将反应型皂处理后的试验片在80℃干燥3分钟。

[0231] [比较例2]

[0232] 制作以下所示的润滑剂(依照专利文献1:日本特开昭51－94436号公报),利用工序A进行了润滑处理。

[0233] ＜润滑剂＞

[0234] 向浓度20wt％的磷酸水溶液1L中,加入Aron A10H(东亚合成(株)制、聚丙烯酸、固体成分25％)100cc,再以相对于所述磷酸水溶液为5wt％乳液浓度的方式,将季戊四醇牛油酸酯用阳离子系表面活性剂乳化分散。润滑剂的pH为0.5。依照所述的＜工序A＞,在仅为润滑处理、80℃、1分钟的条件下进行了浸渍处理。下层的化成被膜的被膜量为0.08g/m^2,上层的润滑被膜的被膜量为10g/m^2。

[0235] [比较例3～8]

[0236] 制作以下的表4、以及表5所示的比较例3～8的润滑被膜剂,利用工序A进行了润滑处理。下层的化成被膜的被膜量及上层的润滑被膜的被膜量如表4、以及表5所示。

[0237] [表4]

[0238] 【表4】

[0239]

	金属材料用润滑被膜剂的组成(合计1000g)																			
	化成成分			润滑成分1(载体粒子)					润滑成分2(基础成分)			表面活性剂		水	pH	总固体成分浓度(质量％)	处理方法	被膜量(g/m^2)		参数
	化成成分	配合量(g)	浓度(质量％)	层状粘土矿物	亲油性润滑成分	内包量(质量％)	配合量(g)	固体成分浓度(质量％)	润滑成分	配合量(g)	固体成分浓度(质量％)	表面活性剂	配合量(g)	配合量(g)				下层	上层	
比较例3	A－1	20	2	B－5	C－12	8.2	100	50	C－12	75	37.5	F－1	5	800	1.8	20	工序A	0.09	10	pH
比较例4	A－1	20	2	B－5	C－12	8.2	100	50	C－12	75	37.5	E－1	5	800	6.8	20	工序A	0.05	10	
比较例5	A－1	2	0.2	B－5	C－12	8.2	100	50	C－12	93	46.5	E－1	5	800	4.0	20	工序A	0.08	10	化成成分浓度
比较例6	A－1	90	9	B－5	C－12	8.2	90	50	C－12	15	7.5	E－1	5	800	4.0	20	工序A	0.8	10	
比较例7	A－1	20	2	B－21	C－12	8.2	100	50	C－12	75	37.5	E－1	5	800	4.0	20	工序A	0.5	10	黑色系

[0240] [表5]

[0241] 【表5】

[0242]

	金属材料用润滑被膜剂的组成(合计1000g)													pH	总固体成分浓度(质量％)	处理方法	被膜量(g/m^2)		参数
	化成成分			润滑成分					粘结剂成分		表面活性剂		水				下层	上层	
	化成成分	配合量(g)	浓度(质量％)	层状粘土矿物	亲油性润滑成分	内包量(质量％)	配合量(g)	固体成分浓度(质量％)	粘结剂成分	配合量(g)	表面活性剂	配合量(g)	配合量(g)						
比较例8	A－1	20	2	B－5	C－12	8.2	8	4	D－1	167	E－1	5	800	4.0	20	工序A	0.5	10	润滑成分浓度

[0243] [对象原材料为铝材料时的比较例水准]

[0244] [比较例9]

[0245] ＜氟化铝处理+反应型皂处理＞

[0246] (1)脱脂:将试验片(金属材料)在加热到60℃的市售的脱脂剂(注册商标FINECLEANER E6400、日本帕卡濑精(株)制、浓度20g/L)中浸渍10分钟。

[0247] (2)水洗:将脱脂后的试验片在室温下在自来水中浸渍30秒。

[0248] (3)氟化铝处理:将水洗后的试验片在加热到90℃的市售的氟化铝处理液(注册商标ALBOND A、日本帕卡濑精(株)制、浓度30g/L)中浸渍2分钟。

[0249] (4)水洗:将氟化铝处理后的试验片在室温下在自来水中浸渍30秒。

[0250] (5)反应型皂处理:将水洗后的试验片在加热到80℃的市售的反应型皂处理液(注册商标PALUBE 235、日本帕卡濑精(株)制、浓度70g/L)中浸渍5分钟。

[0251] (6)干燥:将反应型皂处理后的试验片在80℃干燥3分钟。

[0252] [对象原材料为镁材料时的比较例水准]

[0253] [比较例10]

[0254] ＜磷酸锌处理+反应型皂处理＞

[0255] (1)脱脂:将试验片(金属材料)在加热到60℃的市售的脱脂剂(注册商标

FINECLEANER E6400、日本帕卡濑精(株)制、浓度20g/L)中浸渍10分钟。

[0256] (2)水洗:将脱脂后的试验片在室温下在自来水中浸渍30秒。

[0257] (3)磷酸盐处理:将水洗后的试验片在加热到40℃的市售的磷酸盐处理液(注册商标PALBOND 181X、日本帕卡濑精(株)制、浓度90g/L)中浸渍2分钟。

[0258] (4)水洗:将磷酸盐处理后的试验片在室温下在自来水中浸渍30秒。

[0259] (5)反应型皂处理:将水洗后的试验片在加热到80℃的市售的反应型皂处理液(注册商标PALUBE 235、日本帕卡濑精(株)制、浓度70g/L)中浸渍5分钟。

[0260] (6)干燥:将反应型皂处理后的试验片在80℃干燥3分钟。

[0261] [评价方法]

[0262] 通过以下的评价验证了本发明的金属材料用润滑被膜剂的效果。

[0263] (1)润滑性(锻造性、拔丝性、拉管性、滑动性)

[0264] (2)抗腐蚀性

[0265] (3)环境性

[0266] (4)外观

[0267] [锻造性试验]

[0268] ＜Spike试验＞

[0269] 试验材料:(1)钢铁材料;S45C球状化退火材料(25mmΦ×30mm)

[0270] (2)铝材料;A6061(25mmΦ×30mm)

[0271] (3)镁材料;AZ31D(25mmΦ×30mm)

[0272] 试验方法:依照日本专利第3227721号的发明实施。评价是利用目视评价了追随了试验片突起部的润滑被膜。该试验中,为了确认有无由润滑被膜的再吸湿造成的润滑性降低,在将润滑被膜在80℃、3分钟的条件下完全干燥的情况下、和完全干燥后在30℃、相对湿度80%、5小时的条件下使润滑被膜吸湿的情况下比较了润滑性。将评价基准表示如下。需要说明的是,B以上为实用水平。

[0273] 评价基准:

[0274] S:被膜充分地追随至突起前端部(基本上没有金属光泽的状态)。

[0275] A:被膜追随至突起前端部。

[0276] B:被膜追随至突起上部。

[0277] C:被膜追随至突起中央部。

[0278] D:被膜追随至突起下部。

[0279] [拔丝性试验]

[0280] 试验材料:钢铁材料;S45C、Φ3.0mm、长50000mm

[0281] 试验方法:使用R模,在减面率5～20%的条件下进行了拔丝。对能够没有伤痕、振纹地稳定拔丝的极限减面率依照以下的评价基准进行了评价。需要说明的是,B以上为实用水平。

[0282] 评价基准:

[0283] S:极限减面率为23%以上。

[0284] A:极限减面率为20%以上且小于23%。

[0285] B:极限减面率为15%以上且小于20%。

[0286] C:极限减面率为10％以上且小于15％。

[0287] D:极限减面率小于10％。

[0288] [拉管性试验]

[0289] 试验材料:钢铁材料;STKM17A、Φ25.4mm×2.5mmt、长2000mm

[0290] 试验方法:利用拔管机(drawbench),使用R模、圆筒芯棒,在拉管速度20m/min的条件下实施。对能够没有伤痕、振纹地稳定拉管的极限减面率依照以下的评价基准进行了评价。需要说明的是,B水平以上为实用水平。

[0291] 评价基准:

[0292] S:极限减面率为53％以上。

[0293] A:极限减面率为50％以上且小于53％。

[0294] B:极限减面率为45％以上且小于50％。

[0295] C:极限减面率为40％以上且小于45％。

[0296] D:极限减面率小于40％。

[0297] [滑动性试验]

[0298] ＜Bowden试验＞

[0299] 试验材料:(1)钢铁材料;SPCC－SD、70mm×150mm×0.8mmt

[0300] (2)铝材料;A6061(25mmΦ×30mm)

[0301] (3)镁材料;AZ31D(25mmΦ×30mm)

[0302] 试验方法:作为主要设为滑动被膜(润滑被膜的基础成分为水溶性无机盐、水溶性有机盐、水系树脂的情况)的性能评价,实施了Bowden试验。该试验是通过使形成有润滑被膜的平板试验片与钢球以一定载荷接触而使试验片滑动,测定摩擦系数、以及滑动次数而进行。当被膜断裂、产生烧蚀时,则摩擦系数达到0.25,因此以摩擦系数到达0.25为止的滑动次数评价了滑动性。需要说明的是,在以下所示的评价基准中,B以上为实用水平。

[0303] 试验条件:

[0304] 载荷:50N

[0305] 压头:10mmΦSUJ2钢球

[0306] 滑动速度:10mm/s

[0307] 试验温度:60℃

[0308] 评价基准:

[0309] 评价基准:

[0310] S:为250次以上。

[0311] A:200次以上且小于250次。

[0312] B:150次以上且小于200次。

[0313] C:100次以上且小于150次。

[0314] D:小于100次

[0315] [润滑性的综合评价]

[0316] 如下所示地对锻造性、拔丝性、拉管性、滑动性的各评价结果进行评分化,将其平均值作为润滑性的综合评价结果。需要说明的是,润滑性中的实用性好坏的判断设为,各润滑性评价中的性能全都为B以上(评分3以上),并且评分的平均值为3.0以上。

[0317] S＝5、A＝4、B＝3、C＝2、D＝1

[0318] [抗腐蚀性试验]

[0319] 试验材料:(1)钢铁材料;SPCC－SD、70mm×150mm×0.8mmt

[0320] (2)铝材料;A6061(25mmφ×30mm)

[0321] (3)镁材料;AZ31D(25mmφ×30mm)

[0322] 试验方法:抗腐蚀性试验是将形成有润滑被膜的平板试验片在平塚地区的工厂内放置1个月,以生锈面积率进行了评价。工厂内的平均气温为27.6℃,平均湿度为75%。需要说明的是,以下所示的评价基准中,B以上为实用水平。

[0323] 评价基准:

[0324] S:生锈面积率为0%(未生锈)。

[0325] A:生锈面积率小于1%(不包括生锈面积率为0%)。

[0326] B:生锈面积率为1%以上且小于10%。

[0327] C:生锈面积率为10%以上且小于30%。

[0328] D:生锈面积率为30%以上且小于80%。

[0329] [环境性评价]

[0330] 利用处理负荷试验(淤渣产生试验)进行了生产线上的操作性的评价。该试验中对于润滑被膜剂1L,连续处理试验材料,直至达到0.3m^2的处理负荷为止,根据有无淤渣产生进行了评价。需要说明的是,以下所示的评价基准中,B以上为实用水平。

[0331] 试验材料:(1)钢铁材料;SPCC－SD、70mm×150mm×0.8mmt

[0332] (2)铝材料;A6061(25mmφ×30mm)

[0333] (3)镁材料;AZ31D(25mmφ×30mm)

[0334] 评价基准:

[0335] A:没有淤渣的产生。

[0336] B:轻微地产生淤渣。(产生量小于3g/L)

[0337] C:产生淤渣。(产生量为3g/L以上)

[0338] [外观评价]

[0339] 作为形成润滑被膜后的外观评价,测定出L值。

[0340] 试验材料:(1)钢铁材料;SPCC－SD、70mm×150mm×0.8mmt

[0341] (2)铝材料;A6061(25mmφ×30mm)

[0342] (3)镁材料;AZ31D(25mmφ×30mm)

[0343] 测定机器:Suga试验机制配色计算机SM－3

[0344] 评价基准:将评价基准表示如下。L值越低则黑色度越高,判断为操作环境不佳。B以上为实用水平。

[0345] A:70以上。

[0346] B:50以上且小于70。

[0347] C:小于50。

[0348] 将评价结果表示于表6～9中。

[0349] [表6]

[0350] 【表6】

[0351]

	润滑性试验						抗腐蚀性	环境性	外观
	锻造性(Spike试验)		拔丝性	拉管性	滑动性	润滑性能综合评价			
	干燥	吸湿							
实施例1	A	A	A	B	A	3.8	A	A	A
实施例2	A	A	A	B	A	3.8	B	B	A
实施例3	A	A	A	B	A	3.8	B	A	A
实施例4	A	B	A	B	B	3.4	S	A	A
实施例5	A	B	B	B	B	3.2	B	B	A
实施例6	A	B	B	B	B	3.2	B	B	A
实施例7	A	B	B	B	B	3.2	B	A	A
实施例8	B	B	B	B	B	3.0	B	A	A
实施例9	A	A	A	B	A	3.8	A	A	A
实施例10	A	A	A	B	A	3.8	B	B	A
实施例11	A	A	A	B	A	3.8	B	A	A
实施例12	A	B	B	B	B	3.2	S	A	A
实施例13	B	B	B	B	B	3.0	B	B	A
实施例14	B	B	B	B	B	3.0	B	B	A
实施例15	A	B	A	B	B	3.4	A	A	A
实施例16	A	B	A	B	B	3.4	A	A	A
实施例17	A	A	A	B	A	3.8	A	A	A
实施例18	A	A	A	B	A	3.8	A	A	A
实施例19	A	B	A	B	B	3.4	A	A	A
实施例20	A	A	A	B	A	3.8	A	A	A
实施例21	A	A	A	B	A	3.8	A	A	A
实施例22	A	A	A	B	A	3.8	A	A	A
实施例23	A	A	A	A	A	4.0	A	A	A
实施例24	A	A	A	A	A	4.0	A	A	A
实施例25	A	B	A	A	A	3.8	A	A	A
实施例26	A	B	A	B	A	3.6	A	A	A
实施例27	S	A	S	S	S	4.8	S	A	A
实施例28	S	A	S	S	S	4.8	S	A	A
实施例29	S	A	S	A	S	4.6	S	A	A
实施例30	S	A	S	A	S	4.6	S	A	A
实施例31	S	A	S	A	S	4.6	S	A	A
实施例32	S	A	S	A	A	4.4	S	A	A
实施例33	S	S	S	S	A	4.8	S	A	A
实施例34	S	S	S	S	A	4.8	S	A	A
实施例35	S	S	S	S	A	4.8	S	A	A
实施例36	A	A	B	B	B	3.4	B	A	A
实施例37	S	S	S	S	A	4.8	A	A	A
实施例38	S	S	S	S	A	4.8	S	A	A
实施例39	S	S	S	S	A	4.8	S	B	A
实施例40	S	S	S	S	A	4.8	A	A	A

[0352] [表7]

[0353] 【表7】

[0354]

	润滑性试验						抗腐蚀性	环境性	外观
	锻造性(Spike试验)		拔丝性	拉管性	滑动性	润滑性能综合评价			
	干燥	吸湿							
实施例41	S	S	S	S	A	4.8	S	A	A
实施例42	S	S	S	S	A	4.8	B	B	A
实施例43	S	S	S	S	A	4.8	B	A	A
实施例44	S	A	S	A	A	4.4	S	A	A
实施例45	A	A	A	A	A	4.0	B	B	A
实施例46	A	A	A	B	A	3.8	B	B	A
实施例47	A	A	A	A	B	3.8	A	A	A
实施例48	S	A	A	A	A	4.2	A	A	A
实施例49	S	A	S	A	A	4.4	S	A	A
实施例50	S	A	S	S	A	4.6	S	A	A
实施例51	S	A	A	A	A	4.2	A	A	A
实施例52	S	S	S	S	A	4.8	S	A	A
实施例53	S	S	S	S	A	4.8	S	A	A
实施例54	S	A	S	S	A	4.6	A	A	A
实施例55	S	A	S	A	A	4.4	A	A	A
实施例56	S	A	A	A	A	4.2	B	A	A
实施例57	S	A	A	A	A	4.2	A	A	A
实施例58	S	A	S	A	A	4.4	A	A	A
实施例59	S	S	S	S	A	4.8	S	A	A
实施例60	S	S	S	S	A	4.8	S	A	A
实施例61	S	A	S	S	A	4.6	A	A	A
实施例62	S	A	S	A	A	4.4	A	A	A
实施例63	S	A	A	A	A	4.2	B	A	A
实施例64	S	A	S	A	A	4.4	S	A	A
实施例65	S	A	S	A	A	4.4	S	A	A
实施例66	S	A	A	A	A	4.2	S	A	A
实施例67	S	A	A	A	B	4.0	A	A	A
实施例68	S	A	S	A	A	4.4	S	A	A
实施例69	S	A	S	A	A	4.4	S	A	A
实施例70	S	A	A	A	A	4.2	S	A	A
实施例71	S	A	S	A	A	4.4	S	A	A
实施例72	S	A	S	A	A	4.4	S	A	A
实施例73	S	A	S	A	A	4.4	S	A	A
实施例74	S	S	S	S	A	4.8	S	A	A
实施例75	S	S	S	S	A	4.8	S	A	A
实施例76	S	S	S	S	A	4.8	S	A	A
实施例77	A	A	A	B	A	3.8	B	A	A
实施例78	S	S	S	S	A	4.8	S	A	A
实施例79	S	S	S	S	A	4.8	S	A	A
实施例80	A	A	A	B	B	3.6	B	A	A
实施例81	A	A	B	B	B	3.4	B	A	A
实施例82	S	S	S	S	A	4.8	A	A	A
实施例83	S	S	S	S	A	4.8	S	A	A
实施例84	S	S	S	S	A	4.8	S	B	A
实施例85	S	S	S	S	A	4.8	A	A	A
实施例86	A	A	B	B	B	3.4	B	A	A
实施例87	S	S	S	S	A	4.8	A	A	A
实施例88	S	S	S	S	A	4.8	S	A	A
实施例89	S	S	S	S	A	4.8	S	A	A
实施例90	A	B	B	B	B	3.2	B	A	A
实施例91	A	B	A	A	B	3.6	A	A	A
实施例92	S	S	S	S	A	4.8	S	A	A
实施例93	S	S	S	S	A	4.8	S	A	A
实施例94	S	S	S	S	A	4.8	S	A	A
实施例95	S	S	S	S	A	4.8	S	A	A
实施例96	S	S	S	S	A	4.8	S	A	A
实施例97	S	S	S	S	A	4.8	S	A	A
实施例98	S	S	S	S	A	4.8	S	A	A
实施例99	S	S	S	S	A	4.8	S	A	A
实施例100	S	S	S	S	A	4.8	S	A	A

[0355] [表8]

[0356] 【表8】

[0357]

	润滑性试验						抗腐蚀性	环境性	外观
	锻造性(Spike试验)		拔丝性	拉管性	滑动性	润滑性能综合评价			
	干燥	吸湿							
实施例101	A	B			B	3.3	S	A	A
实施例102	A	B			B	3.3	S	A	A
实施例103	A	B			B	3.3	S	A	A
实施例104	B	B			B	3.0	B	A	A
实施例105	B	B			B	3.0	B	A	A
实施例106	B	B			B	3.0	B	A	A

[0358] [表9]

[0359] 【表9】

[0360]

	润滑性试验						抗腐蚀性	环境性	外观
	锻造性(Spike试验)		拔丝性	拉管性	滑动性	润滑性能综合评价			
	干燥	吸湿							
比较例1	S	S	S	S	S	5.0	S	C	B
比较例2	B	C	B	C	C	2.4	C	C	B
比较例3	B	C	B	C	C	2.4	C	C	A
比较例4	B	C	B	C	C	2.4	C	A	A
比较例5	C	C	C	C	C	2.0	C	A	A
比较例6	S	S	S	S	A	4.8	S	C	A
比较例7	S	S	S	S	A	4.8	S	A	C
比较例8	B	C	C	C	C	2.2	B	A	A
比较例9	A	B			B	3.3	S	C	A
比较例10	B	B			B	3.0	A	C	A

[0361] 从表6～8清楚地看到，本发明的实施例的金属材料用水系润滑被膜剂在所有的评价试验中，得到了实用水平(B评价以上)以上的性能。与之不同，从表9清楚地看到，作为磷酸盐+反应型皂处理的比较例1和比较例10、以及作为氟化铝+反应型皂处理的比较例9中，虽然润滑性为实用水平，然而处理工序数与本发明相比更长，环境性也是C评价。另外，作为以往技术的比较例2中，润滑性、抗腐蚀性、环境性均为比本发明的润滑被膜剂差的结果。

[0362] 另一方面，润滑被膜剂的pH、化成成分浓度、以及润滑成分浓度脱离本发明的范围的比较例3～6、以及比较例8中，润滑性、抗腐蚀性、以及环境性的至少一种评价项目不是实用水平。此外，作为固体润滑剂使用了二硫化钼的比较例7中，虽然润滑性、抗腐蚀性、以及环境性为实用水平，然而外观为C评价。根据以上的结果，可以说本发明与以往技术相比工业上的利用价值更高。