

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 745 661 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
04.12.1996 Patentblatt 1996/49

(21) Anmeldenummer: **96108502.4**

(22) Anmeldetag: **29.05.1996**

(51) Int. Cl.⁶: **C10M 103/00**

// (C10M103/00, 103:02,
103:06, 103:06), C10N40:24,
C10N50:02

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT CH DE FR IT LI

(30) Priorität: **30.05.1995 CH 1581/95**

(71) Anmelder: **TIMCAL AG**
CH-6743 Bodio (CH)

(72) Erfinder: **Périard, Jacques, Dr.**
5643 Sins (CH)

(74) Vertreter: **Weinhold, Peter, Dr.**
Patentanwälte
Dr. Weinhold, Dannenberg,
Dr. Gudel, Schubert
Siegfriedstrasse 8
80803 München (DE)

(54) **Schmiermittelzusammensetzung für die Verhinderung der Aufkohlung bei der Herstellung von nahtlosen Rohren**

(57) Es wird eine neue Schmiermittelzusammensetzung, bestehend aus Graphit, einem Tonmineral, einem Kieselsäuresol oder einem Kalium-aluminiumsilikat beschrieben. Die Schmiermittelzusammensetzung ist geeignet, die Aufkohlung bei der Herstellung von nahtlosen Rohren zu verhindern.

EP 0 745 661 A1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine neue Schmiermittelzusammensetzung, die geeignet ist, die Aufkohlung auf der Innenfläche der Luppen, bei der Herstellung von nahtlosen Rohren zu verhindern.

In modernen Rohrwalzwerken z. B. in Kontistralen (MPM-Strassen) erfolgt die Formgebung der Nahtlosrohre im Hauptprozessschritt durch Walzen einer vorgefertigten 1200 °C bis 1300 °C heissen Luppe über einen Dorn, welcher auf einer Dornstange aufgesetzt ist. Unter dem Einfluss von Luftsauerstoff oder Schmiermitteln spielen sich auf der heissen Luppenoberfläche zahlreiche chemische Reaktionen ab. So entsteht z. B. mit Luftsauerstoff der bekannte Zunder (Fe-oxide) der, falls er nicht entfernt wird zur Beschädigung der Rohrwand führt.

Es hat sich nun gezeigt, dass bei Walzprozessen, wo eine Zunderbildung wirksam unterdrückt wird und wo die Luppen nicht in Berührung mit Luftsauerstoff kommt das Phänomen der Aufkohlung auftritt. In einem letztlich nicht geklärten Reaktionszusammenhang bilden sich dabei auf der heissen Stahloberfläche der Luppen eine Schicht von Eisencarbid, die aufgrund ihrer Härte im Walzvorgang zu Beschädigungen (Riefen) an der Rohrinnenwand führen.

Die Aufgabe bestand folglich darin, ein geeignetes Schmiermittel zu finden, das die Aufkohlung wirksam verhindert.

Die Aufgabe konnte gelöst werden mit einer Schmiermittelzusammensetzung gemäss Patentanspruch 1.

Die erfindungsgemässe Schmiermittelzusammensetzung besteht aus:

- a) 50 Gew.% bis 85 Gew.% Graphit
- b) 2 Gew.% bis 12 Gew.% eines oder mehrerer Tonminerale aus der Klasse der Smectite
- c1) 5 Gew.% bis 45 Gew.% eines Kieselsäuresols oder
- c2) 25 Gew.% bis 45 Gew.% eines Kalium-aluminiumsilikates

Geeignete Graphite sind sehr feinteilige synthetische Graphite mit einer durchschnittlichen Korngrösse d_{50} von 1 μm bis 10 μm . Die Kornobergrenze liegt zweckmässig bei 8 μm bis 50 μm . Bevorzugt zeichnen sich die angewendeten Graphite durch eine hohe Reinheit von $\geq 99,9\%$ und einer Kristallinität $L_c \geq 60 \text{ nm}$ aus.

Besonders bevorzugt werden z. B. die feinteiligen KS-Typen der TIMCAL AG in Bodio, Schweiz, insbesondere KS 6, KS 10 oder KS 15 angewendet.

Die Tonminerale aus den Klassen der Smectite bestehen im wesentlichen aus Schichtsilikaten und zeichnen sich strukturbedingt durch ein hohes Kationenaustauschvermögen und durch eine gute Quellbarkeit im Wasser aus. (Ullmanns Encyklopädie der techn. Chemie, 4. Auflage, VCH, Weinheim, Bd. 23, S. 311ff.).

Aus der Reihe der Smectite werden bevorzugt Montmo-

illonite eingesetzt, insbesondere solche, die ein Quellvermögen (1 g Montmorillonit mit dest. Wasser) von 10 bis 50 aufweisen. Wesentlich ist auch die Primärteilchengrösse (bei vollständiger Dispergierung), so dass zweckmässig ein Smectit mit einer durchschnittlichen Teilchengrösse d_{50} von 1 μm bis 10 μm verwendet wird.

Unter einem Kieselsäuresol wird eine kolloidale Lösung von SiO_2 -Teilchen mit einer durchschnittlichen Teilchengrösse d_{50} von 6 nm bis 30 nm in Wasser verstanden. Der Feststoffgehalt des genannten Sols liegt zweckmässig zwischen 30 Gew.% bis 40 Gew.%. Bevorzugt hat das Kieselsäuresol einen Na_2O -Gehalt von 0,15% bis 0,4% und eine spezifische Oberfläche nach BET von ca. 200 m^2/g bis 300 m^2/g .

Die Bezeichnung Kalium-aluminiumsilikat umfasst ein unter dem Mineralnamen Glimmer auftretendes Schicht- oder Blattsilikat. Zweckmässig findet ein Glimmer des Muskovit-Typs Anwendung.

Wesentlich ist auch hier die Feinteiligkeit, so dass zweckmässig ein Glimmer mit einer durchschnittlichen Teilchengrösse d_{50} von 5 μm bis 10 μm verwendet wird.

Die erfindungsgemässe Schmiermittelzusammensetzung kann anwendungs- und kundenbezogen in zwei grundsätzlichen Formulierungen, entweder als anwendungsbereite Dispersion oder als Pulver, das der Kunde selber dispergiert, bereitgestellt werden.

Eine Schmiermittelzusammensetzung, die sich für eine anwendungsbereite Dispersion eignet, besteht zweckmässig aus:

- 50 Gew.% bis 85 Gew.% Graphit
 - 2 Gew.% bis 5 Gew.% eine oder mehrere Tonminerale aus der Klasse der Smectite
 - 5 Gew.% bis 45 Gew.% eines Kieselsäuresols
- Diese Schmiermittelzusammensetzung wird vorteilhaft mit Wasser in üblichen Dispergiergeräten, die hohe Scherkräfte ermöglichen, zu einer wässrigen Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 20% bis 35% verarbeitet.

Idealerweise liegt die Viskosität dieser Dispersion (Rheomat 15, System B, 20 °C, Geschwindigkeit 5) im Bereich 1000 MPaS bis 4000 MPaS.

Eine Schmiermittelzusammensetzung, die sich für ein Pulver eignet, das der Kunde selber dispergiert, besteht zweckmässig aus:

- 50 Gew.% bis 75 Gew.% Graphit
- 2 Gew.% bis 12 Gew.% eine oder mehrere Tonminerale aus der Klasse der Smectite
- 20 Gew.% bis 45 Gew.% eines Kalium-aluminiumsilikates

Diese Schmiermittelzusammensetzung gelangt in Form einer wässrigen Dispersion mit einem Feststoffgehalt von zweckmässig 25 Gew.% bis 35 Gew.% zur Anwendung. Die Herstellung der Dispersion kann mit üblichen Dispergiergeräten, die hohe Scherkräfte ermöglichen, erfolgen.

Idealerweise beträgt die Viskosität dieser Dispersionen (Rheomat 15, System B, 20 °C, Geschwindigkeit 5) zwischen 1500 MPaS und 4000 MPaS.

Der genannten Schmiermittelzusammensetzung

kann bis zu einer Menge von ca. 1% eine handelsübliche schaumunterdrückende Verbindung z. B. ein Polyalkylenglycol zugegeben werden.

Die erfindungsgemässe Schmiermittelzusammensetzung wird im Rahmen des Walzvorgangs mit einer geeigneten Sprühvorrichtung für disperse Systeme auf den Walzdorn aufgetragen, wobei das Wasser verdunstet und sich ein Schmierfilm bildet, der sich beim Walzvorgang auf die Innenseite der Lappe überträgt und so eine Aufkohlung wirksam unterdrückt.

Beispiele:

Viskositätsmessungen wurden in einem Rheomat 15, System B bei 20 °C und Geschwindigkeit 5 durchgeführt.

Formulation 1 (Dispersion)

82,11 Gew.%	Graphit (Graphit KS 6, TIMCAL AG, CH-Bodio, Korngrösse d_{50} 3,3 μm , Reinheit 99,9%, $L_c \geq 60$ nm)	20
12,46 Gew.%	Kieselsäuresol (Levasil 300 / 30%, Bayer AG; Teilchengrösse d_{50} 7 - 8 nm, Na_2O -Gehalt 0,35%, spez. Oberfläche 300 m^2/g)	25
4,94 Gew.%	Smectit (Bentone EW, Kronos Titan GmbH; Montmorillonit, Teilchengrösse d_{50} 2,5 μm)	
0,49 Gew.%	Schaumunterdrücker (Dehydran 1922, Henkel)	30

Feststoffgehalt der Dispersion 30%

Viskosität: 1800 MPas
Reibungskoeffizient: bei 100 °C (Dorn) und 1050 °C (Lappe) = 0,079

Formulation 2 (Dispersion)

54,03 Gew.%	Graphit (Graphit KS 6, TIMCAL AG, CH-Bodio)	40
42,38 Gew.%	Kieselsäuresol (Levasil 300 / 30%, Bayer AG)	
3,25 Gew.%	Smectit (Bentone EW, Kronos Titan GmbH)	45
0,34 Gew.%	Schaumunterdrücker (Dehydran 1922, Henkel)	

Feststoffgehalt der Dispersion 28,3%

Viskosität: 2800 MPas
Reibungskoeffizient bei 100 °C / 1050 °C = 0,091

Formulation 3 (Dispersion)

60,00 Gew.%	Graphit (Graphit KS 6, TIMCAL AG, CH-Bodio)	
36,00 Gew.%	Kieselsäuresol (Levasil 300 / 30%,	

Bayer AG)

3,65 Gew.%	Smectit (Bentone EW, Kronos Titan GmbH)	
0,35 Gew.%	Schaumunterdrücker (Dehydran 1922, Henkel)	5

Feststoffgehalt der Dispersion 31,2%

Viskosität: 3400 MPas
Reibungskoeffizient: bei 100 °C / 1050 °C = 0,093

Formulation 4 (Pulver)

51,90 Gew.%	Graphit (Graphit KS 6, TIMCAL AG, CH-Bodio)	15
39,70 Gew.%	Kalium-aluminiumsilikat (Mica G, Aspanger; Teilchengrösse d_{50} 7 μm)	
8,00 Gew.%	Smectit (Bentonit MB 300S, Fordamin, Teilchengrösse d_{50} 6,5 μm)	
0,40 Gew.%	Schaumunterdrücker (Dehydran 1922, Henkel)	

Das Pulver wurde anschliessend in Wasser dispergiert.

Feststoffgehalt der Dispersion 30%

Viskosität: 3900 MPas
Reibungskoeffizient: bei 100 °C / 1050 °C = 0,089

Formulation 5 (Pulver)

67,60 Gew.%	Graphit (Graphit KS 6, TIMCAL AG, CH-Bodio)	
20,00 Gew.%	Kalium-aluminiumsilikat (Mica G, Aspanger)	35
12,00 Gew.%	Smectit (Bentonit MB 300S, Fordamin)	
0,40 Gew.%	Schaumunterdrücker (Dehydran 1922, Henkel)	

Feststoffgehalt der Dispersion 25%

Viskosität: 1500 MPas
Reibungskoeffizient: bei 100 °C / 1050 °C = 0,085

Vergleichsformulation (gemäss DE-PS 24 50 716)

20 Gew.%	Graphit	
9,5 Gew.%	Vinylacetat-Mischpolymerisat	
1 Gew.%	Polysaccharid	50
69,5 Gew.%	Wasser	

Feststoffgehalt der Dispersion 30%

Viskosität: 1500 - 3000 MPas
Reibungskoeffizient: bei 100 °C / 1050 °C = 0,09

Test

In eine auf der Oberfläche eines metallischen Festkörpers eingebrachte Nute, mit den Massen 20 mm x 2 mm x 2 mm, wurden einzeln die Formulationen 1 bis 5, sowie die Vergleichsformulation appliziert. In Argonatmosphäre wurde darauf der behandelte Festkörper während 3 h bei 80 °C getrocknet, dann innerhalb 90 s auf 1250 °C erhitzt, während 30 s bei dieser Temperatur gehalten und darauf abkühlen gelassen. Ein scheibenförmiger Probekörper mit einer Dicke von ca. 5 mm wurde aus dem Festkörper herausgesägt, mit einem Epoxyharz umhüllt und mit Nital 2% (methanolische Salpetersäure) entwickelt. Die Probe wurde darauf mikroskopisch untersucht.

Ergebnisse:

Formulation	Aufkohlung mm
1	0
2	0
3	0
4	0
5	0
Vergleich	0,5-0,8

Patentansprüche

1. Schmiermittelzusammensetzung für die Verhinderung der Aufkohlung bei der Herstellung von nahtlosen Rohren bestehend aus:

- a) 50 Gew.% bis 85 Gew.% Graphit
- b) 2 Gew.% bis 12 Gew.% eines oder mehrerer Tonminerale aus der Klasse der Smectite
- c1) 5 Gew.% bis 45 Gew.% eines Kieselsäuresols oder
- c2) 25 Gew.% bis 45 Gew.% eines Kalium-aluminiumsilikates

2. Schmiermittelzusammensetzung nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Graphit ein synthetischer Graphit mit einer durchschnittlichen Korngrösse von 1 µm bis 10 µm verwendet wird.

3. Schmiermittelzusammensetzung nach einem der Patentansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, dass als Tonmineral aus der Klasse der Smectite

ein Montmorillonit mit einer durchschnittlichen Teilchengrösse d_{50} von 1 µm bis 10 µm eingesetzt wird.

4. Schmiermittelzusammensetzung nach einem der Patentansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass als Kieselsäuresol ein wässriges Sol einer kolloidalen Kieselsäure mit einem durchschnittlichen Durchmesser der SiO_2 -Teilchen von 6 nm bis 30 nm verwendet wird.

5. Schmiermittelzusammensetzung nach einem der Patentansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass als Kalium-aluminiumsilikat ein Mineral aus der Klasse der Glimmer mit einer durchschnittlichen Teilchengrösse von 5 µm bis 10 µm verwendet wird.

6. Schmiermittelzusammensetzung nach einem der Patentansprüche 1 bis 4, bestehend aus:
50 Gew.% bis 85 Gew.% Graphit
2 Gew.% bis 5 Gew.% eines oder mehrerer Tonminerale aus der Klasse der Smectite
5 Gew.% bis 45 Gew.% eines Kieselsäuresols

7. Schmiermittelzusammensetzung nach Patentanspruch 6 in Form einer wässrigen Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 20 Gew.% bis 35 Gew.%.

8. Schmiermittelzusammensetzung nach einem der Patentansprüche 1 bis 3 und 5 bestehend aus:
50 Gew.% bis 75 Gew.% Graphit
2 Gew.% bis 12 Gew.% eines oder mehrerer Tonminerale aus der Klasse der Smectite
20 Gew.% bis 45 Gew.% eines Kalium-aluminiumsilikates

9. Schmiermittelzusammensetzung nach Patentanspruch 8 in Form einer wässrigen Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 25 Gew.% bis 35 Gew.%.

10. Verfahren zur Verhinderung der Aufkohlung bei der Herstellung von nahtlosen Rohren, dadurch gekennzeichnet, dass der Walzdorn vor dem Walzvorgang mit einer Schmiermittelzusammensetzung, gemäss Patentansprüchen 1 bis 9, behandelt wird.

11. Verwendung der Schmiermittelzusammensetzung gemäss Patentansprüchen 1 bis 9 als Dornschmiermittel zu Verhinderung der Aufkohlung bei der Herstellung von nahtlosen Rohren.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 96 10 8502

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
A	EP-A-0 554 822 (LONZA AG) * Seite 2, Zeile 14 - Seite 3, Zeile 39 * ---	1-3,6-11	C10M103/00 //(C10M103/00, 103:02,103:06, 103:06), C10N40:24, 50:02
A,D	DE-A-24 50 716 (LONZA AG) * Seite 3 - Seite 4 * ---	1,4,6,7, 10,11	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 018, no. 331 (M-1626), 23.Juni 1994 & JP-A-06 079331 (SUMITOMO METAL IND LTD), 22.März 1994, * Zusammenfassung * -----	1,5,8, 10,11	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
			C10M
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 27.August 1996	Prüfer Rotsaert, L
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 anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			

EPO FORM 1503 03.82 (P4/C03)