



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

229581
(11) (B1)

(51) Int. Cl.³
C 21 D 1/58

(22) Prihlášené 19 04 82
(21) (PV 2774-82)

(40) Zverejnené 26 08 83

(45) Vydané 15 09 86

(75)

Autor vynálezu

KEKEŇÁK JÁN ing., BRATISLAVA, BEZÁK ANTON ing., NOVÁ DUBNICA,
SZÜCS LADISLAV ing., BRATISLAVA

(54) Kaliaci olej

1

2

Vynález sa vzťahuje na kaliaci olej pre kalenie ocelí v horúcom kúpeli, t. j. pre termálne a izotermické kalenie.

Kaliaci olej pozostáva zo základného oleja ropného alebo čiastočne syntetického a 0,1 až 14 % hmotnostných zmesí detergentno-dispergačných prísad sulfonátových a aspoň jednej z prísad alkylsalicylátových, alkylfenolátových, alkylfenolsulfidových, počítaných ako 50 %-né olejové koncentráty, pričom hmotnostný pomer sulfonátových prísad k ostatným detergentno-dispergačným prísadám je 1 : 19 až 8 : 1. Olej môže obsahovať aj iné bežne používané prísady.

Vynález sa týka kaliaceho oleja s prísadami, určeného pre tepelné spracovanie kovov, najmä pre kaliace operácie ocelí v horúcom kúpeli.

Pri kalení v oleji je menšia rýchlosť ochladzovania ako vo vode a pnutie i deformácie v oceli sú menšie. U väčšiny zliatinových ocelí sa uplatňujú ako chladiace médium oleje ropné alebo uhľovodíkové. Avšak pri použití olejov bez prísad môžu vzniknúť problémy s prekaliteľnosťou kovového materiálu a tým i so vznikom mäkkších štruktúr v dôsledku malej rýchlosti ochladzovania hlavne v oblasti „perlického nosa“, t. j. okolo 500 °C, kedy sa v oceli vedľa tvrdého martenzitu tvorí i mäkký perlit. Prídavkom špeciálnych prísad do kaliacich olejov sa zväčší rýchlosť ochladzovania kalených materiálov a ochladzovací účinok olejov a priebeh ochladzovacej krivky sa posúva v smere k ochladzovacej krivke vody. Kaliace oleje s prísadami umožňujú dosiahnuť potrebnú tvrdosť a húževnatosť kaleného materiálu.

Prísady do kaliacich olejov, zväčšujúce ochladzovaciu rýchlosť, sú polárne látky s veľkou afinitou k povrchu kaleného kovu, ako napr. olejorozpustné detergenty. Ďalšie príslady inhibítory oxidácie zasa podporujú predĺženie životnosti kaliaceho oleja. Tak tiež polymérne príslady, ako vysokomolekulárne uhľovodíky a iné, pôsobia priaznivo, skracujú parnú fázu, posúvajú intenzívnu ochladzovaciu varnú fázu k vyššej teplote a tak zvyšujú rýchlosť odvodu tepla z kaleného predmetu.

Ako kaliace prostriedky možno použiť i syntetické oleje, alebo čiastočne syntetické oleje, najmä aditivované, s obsahom syntetickej zložky 10 až 60 % hmotnostných, s výhodou 15 až 30 % hmotnostných, počítané na zmes syntetickej a ropnej zložky. Syntetické oleje esterové majú väčšiu afinitu ku kovovému povrchu ako oleje uhľovodíkové alebo ropné.

Syntetickou zložkou čiastočne syntetických olejov môžu byť najmä oleje diesterové na báze dikarboxylových kyselín, hlavne C₆ až C₁₂ a alifatických monoalkoholov C₆ až C₁₆, najmä rozvetvených, ako 2-etylhexanol a oxoalkoholy C₁₀ až C₁₃, oleje typu polyolových esterov na báze polyolov hlavne neopentylovej štruktúry, ako napríklad trimetylolalkány a pentaerytritol a alifatických monokarboxylových kyselín, najmä C₅ až C₉, oleje na báze komplexných esterov alebo polymérne oleje alkénických uhľovodíkov, ako napríklad polyméry oligomérov 1-alkénov hydrogenované. Z esterových olejov polyolové estery majú vyššiu tepelnú stabilitu ako diestery. Kaliace oleje čiastočne syntetické sa aditivujú spravidla tými istými prísadami ako rovnaké typy kaliacich olejov na báze základného oleja čisto ropného. Pritom oleje čiastočne syntetické vyžadujú nižší obsah prísad, najmä detergentno-dispergačných a antioxidačných, ako

rovnaké typy olejov na báze základného oleja čisto ropného, a to zhruba maximálne o toľko percent ako je obsah syntetickej zložky v základnom oleji čiastočne syntetickom.

Zvýšenú afinitu ku kovovému povrchu majú i oleje rastlinné a živočíšne, avšak sú oxidačne nestále, vytvárajú gumovité látky a kaly, ktoré zhoršujú účinnosť chladenia a skracujú dobu životnosti oleja. Preto sa pred nimi uprednostňujú aditivované oleje ropné, prípadne oleje čiastočne syntetické.

Pri termálnom kalení sa kalený predmet ponoruje do kaliaceho oleja s teplotou okolo 160 až 200 °C a pri izotermickom kalení okolo 200 až 240 °C. Pri týchto spôsoboch kalenia je olej dlhodobe vystavený vysokým teplotám a preto musí mať vyššiu viskozitu okolo 10 až 25 mm² · s⁻¹ pri 100 °C, počiatočnú teplotu varu i teplotu vzplanutia o 20 až 30 °C a viac nad teplotou olejového kúpeľa, zvýšený obsah zušľachujúcich prísad a základné ropné oleje majú mať úzke frakčné zloženie, majú byť dobre rafinované s VI okolo 80 až 105. Väčšej ochladzovacej rýchlosti a menších strát odnášaním oleja na kalených predmetoch sa síce dosahuje s olejmi s menšou viskozitou, čo však nemôže byť na úkor prípustnej odparnosti a bodu vzplanutia oleja, dôležitejších z hľadiska požiarnej bezpečnosti. Pre kaliace oleje s teplotami pri kalení nižšími, ako sú uvedené pre kalenie termálne a izotermické, možno použiť základné oleje s viskozitou i pod 10 mm² · s⁻¹ pri 100 °C a celkovo s menej náročnými akosťnými ukazovateľmi.

O kaliacich olejoch jestvuje rozsiahla patentová literatúra. Napr. patent Sp. št. am. č. 2 886 729 chráni kaliaci olej na báze minerálneho oleja a zmesi prísad typu kopolymér cykloalkandiénu a kyseliny linolenovej, disperzantov polymérnych, najmä polymetakrylátových, s obsahom dusíka v molekule a olejorozpustných disperzantov kovových fenolátových a sulfonátových. Patent Sp. št. am. č. 3 489 619 sa vzťahuje na kompozíciu uhľovodíkového oleja, fosfátu, borátu, silikátu alkalických kovov alebo ich zmesí; kyselín mono-, di-karboxylových alebo anhydridov karboxylových kyselín s alkylmi C₂₅ až C₂₅₀ a kovových solí uhľovodíkových sulfónových kyselín o molekulovej hmotnosti 300 až 1200. Predmetom patentu Sp. št. am. č. 3 607 459 je kaliaci olej na báze minerálneho oleja a vodných emulzií minerálneho oleja, obsahujúci bázičský ropný sulfonát vápenatý. Paten Sp. št. am. 3 681 150 nárokuje kaliacu kompozíciu uhľovodíkového oleja a aditívu získaného zahrievaním zmesi ropnej živice a alkalického kovu pri 121,1 až 232,2 °C. Patent Sp. št. am. 3 925 113 chráni kaliacu olejovú kompozíciu vykazujúcu chladiacu rýchlosť a substituovaného sukcinimidu tetraetylénpentamínu, pričom polyizobutylénový substituent má molekulo-

vú hmotnosť od asi 750 do asi 5000, s výhodou 2000 až 4000.

Kaliaci olej s prísadami podľa vynálezu pozostáva zo základného oleja ropného alebo čiastočne syntetického a zušľachťujúcich prísad, pričom základný olej má kinematickú viskozitu 4 až 28 mm² · s⁻¹ pri 100 °C, VI 70 až 140, bod vzplanutia v otvorenom kelímku 150 až 280 °C, základný olej čiastočne syntetický obsahuje vedľa ropného oleja uvedeného zloženia, 10 až 60 % hmotnostných syntetického oleja alebo zmesi syntetických olejov ako sú oleje diesterové na báze dikarboxylových kyselín, hlavne C₈ až C₁₂ a alifatických monoalkoholov C₈ až C₁₆ najmä rozvetvených ako 2-ethylhexanolu a oxo-alkoholov C₁₀ až C₁₃, oleje typu polyolových esterov na báze polyolov, hlavne neopentylovej štruktúry, ako napríklad trimetylolalkány a pentaerytritol a alifatickej zmesi kyselín C₅ až C₉, oleje na báze komplexných esterov, polyméry a kopolyméry alkénických uhľovodíkov, najmä polyméry oligomérov 1-alkénov hydrogenované a kopolyméry styren-diénové a ďalej olej môže obsahovať iné obvykle používané prísady v celkovom množstve 0,001 až 15 % hmotnostných ako alkyl-, aryl- a alkylarylditiofosfáty napríklad zinočnaté s molekulovou hmotnosťou 435 až 840, inhibítory oxidácie nízko- a stredne-teplotné, ako sú jednojaderné jednomocné alkylfenoly najmä tienené, bisfenoly, tiobisfenoly, alifatické a aromatické amíny primárne, terciárne, najmä sekundárne, s obsahom alebo bez obsahu síry, alkylamínofenoly, fenotiazíny, ditiokarbamáty, inhibítory korózie a hrdzavenia, prísady polymérne, zlepšujúce VI olejov, ako polymetakryláty, etylén-propénové a styren-diénové kopolyméry, polyizobutény, prísady znižujúce bod tuhnutia ropných olejov polymetakrylátové depresanty a dialkylnaftalény, prísady protipenivostné ako polysiloxány, prísady zlepšujúce zápach olejov a iné, pričom podstata vynálezu spočíva v tom, že kaliaci olej obsahuje 0,1 až 14 % hmotnostných detergentno-dispergačných prísad sulfonátových v zmesi najmenej s jednou z prísad alkylsalicylátových, alkylfenolátových, alkylfenolsulfidových, počítaných ako 50 %-né olejové koncentráty a hmotnostný pomer prísad sulfonátových k obsaženej jednej alebo viacerým prísadám z prísad alkylsalicylátových, alkylfenolátových a alkylfenolsulfidových s ohľadom na synergický efekt je 1:19 až 8:1 a prísady sulfonátové sú olejorozpustné sulfonáty vápenaté, horečnaté, barnaté, neutrálne a bážické, ropné a syntetické, na báze monosulfokyselín o strednej molekulovej hmotnosti 300 až 500, prísady alkylsalicylátové sú alkylsalicyláty vápenaté a horečnaté, neutrálne a bážický s alkylmi C₁₂ až C₂₂, prísady alkylfenolátové a alkylfenolsulfidové sú soli vápenaté a barnaté, neutrálne a bážické na báze alkylfenolov s alkylmi C₈ až C₃₀.

Prísady alkylsalicylátové, alkylfenolátové a alkylfenolsulfidové majú okrem detergentno-dispergačného účinku aj účinok antioxi-dačný.

Kaliaci olej podľa vynálezu bol odskúšaný prevádzkovo v 5 t násade pri termálnom kalení ocelí, pri teplotách kaliaceho oleja 150 °C až 180 °C, pričom v porovnaní oproti používanému oleju pre termálne kalenie vykázal vyššie účinky ako menšie deformácie tvarovo zložitých súčiastok z konštrukčných ocelí i cementovaných ocelí pri zachovaní požadovaných hodnôt tvrdosti, pričom menšie deformácie kalených výrobkov umožnili používať kaliaci olej podľa vynálezu pri nižších teplotách olejového kúpeľa ako u predtým používaného oleja, čo podporuje predĺženie životnosti oleja, pri praní kalených súčiastok v pracích vodných roztokoch je odstraňovanie zbytkov olej podľa vynálezu lepšie ako zbytkov používaného oleja.

Kaliaci olej podľa vynálezu má vysokú tepelnú stabilitu a môže sa tiež používať ako olej pre prenos tepla.

Ďalej pre názornú ilustráciu sú uvedené príklady prevedenia.

Príklad 1

Kaliaci olej pozostával z 2,2 % hmotnostného 30 %-ného olejového koncentrátu ropného sulfonátu vápenatého s celkovým číslom alkality 12 mg KOH/g a so strednou molekulovou hmotnosťou 920, 1,0 % hmotnostného alkylsalicylátu vápenatého s alkylmi C₁₄ až C₁₈ a s celkovým číslom alkality 90 mg KOH/g, 0,2 % hmotnostného dialkylditiofosfátu zinočnatého, 0,2 % hmotnostného dicyklohexylamínu, 0,005 % hmotnostného metylfenylsilikónového oleja a do 100 % základný ropný olej o kinematickej viskozite 15,2 mm² · s⁻¹ pri 100 °C, VI 92 a bode vzplanutia 242 °C.

Príklad 2

Kompozícia kaliaceho oleja pozostávala z 2,0 % hmotnostných 32 %-ného olejového koncentrátu ropného sulfonátu vápenatého s celkovým číslom alkality 150 mg KOH/g a so strednou molekulovou hmotnosťou 912, 0,8 % hmotnostného alkylfenolátu vápenatého 50 %-ného s celkovým číslom alkality 90 mg KOH/g, 0,4 % hmotnostného alkylfenolsulfidu barnatého 50 %-ného s celkovým číslom alkality 140 mg KOH/g, 0,4 % hmotnostného alkylarylditiofosfátu zinočnatého, 0,003 % hmotnostného metylfenylsilikónového oleja, do 100 % základný ropný olej ako v príklade 1.

Príklad 3

Kaliaci olej obsahoval 1,7 % hmotnostného 40 %-ného olejového koncentrátu syntetického sulfonátu horečnatého s celkovým

číslo alkality 300 mg KOH/g s priemernou molekulovou hmotnosťou 880, 0,8 % hmotnostného alkylfenolátu barnatého s celkovým číslom alkality 150 mg KOH/g, 0,003 % hmotnostného metylfenylsilikónového oleja a do 100 % základný čiastočne syntetický olej, pozostávajúci z 25 % hmotnostných polyolového esteru, pripraveného z pentaerytritolu a monokarboxylových kyselín C₅ až C₁₂ s priemerom C_{7,2} a zo 75 % hmotnost-

ných ropného oleja o kinematickej viskozite 17,0 mm² · s⁻¹ pri 100 °C, VI 95 a bode vzplanutia 252 °C.

Pri termálnom kalení ocelových výrobkov, s teplotou olejového kúpeľa 180 °C, mali uvedené tri kaliace oleje priebeh ochladzovacích kriviek podobný a mierne bližší k priebehu ochladzovacej krivky vody, ako bol priebeh ochladzovacej krivky vyrábaného kaliaceho oleja.

PREDMET VYNÁLEZU

Kaliaci olej, ktorý pozostáva zo základného oleja ropného alebo čiastočne syntetického a prísad, pričom základný olej ropný má viskozitu 4 až 28 mm² · s⁻¹ pri 100 °C, VI 70 až 140, bod vzplanutia v otvorenom kelímku 150 až 280 °C, základný olej čiastočne syntetický obsahuje vedľa ropného oleja uvedeného zloženia 10 až 60 % hmot. oleja syntetického ako sú oleje esterové, polyméry a kopolyméry alkénických uhľovodíkov, kopolyméry styren-diénové a má viskozitu 4 až 26 mm² · s⁻¹ pri 100 °C, VI 75 až 180 a bod vzplanutia v otvorenom kelímku 150 až 270 °C a ako prísady môže obsahovať aj inhibítory oxidácie typu alkylfenolov, bisfenolov, tiobisfenolov, aromatických a alifatických amínov vrátane obsahujúcich síru, alkylamínofenolov, ditiofosfátov, ditiokarbamátov, prísady zlepšujúce VI, ako polymetakryláty, etylén-propénové a styren-diénové kopolyméry, polyizobutény, prísady znižujúce bod tuhnutia ropných olejov, ako polymetakrylátové depresanty a dialkylnafta-

lény, prísady protipenivostné, ako polysiloxány, v celkovom množstve 0,001 až 15 % hmot., vyznačený tým, že obsahuje 0,1 až 14 percent hmot. detergentno-dispergačných prísad sulfonátových a najmenej jednej z prísad alkylsalicylátových, alkylfenolátových, alkylfenolsulfidových, počítaných ako 50 %-né olejové koncentráty, pričom hmotnostný pomer sulfonátových prísad k pridanej najmenej jednej prísade z prísad alkylsalicylátových, alkylfenolátových a alkylfenolsulfidových je 1:19 až 8:1 a prísady sulfonátové sú sulfonáty vápenaté, horečnaté, barnaté, neutrálne a bázičné, ropné a syntetické na báze monosulfokyselín o strednej molekulovej hmotnosti 300 až 500, prísady alkylsalicylátové sú alkylsalicyláty vápenaté a horečnaté, neutrálne a bázičné s alkylmi C₁₂ až C₂₂, prísady alkylfenolátové a alkylfenolsulfidové sú soli vápenaté a barnaté, neutrálne a bázičné, na báze alkylfenolov s alkylmi C₈ až C₃₀.