



Urząd Patentowy  
Rzeczypospolitej  
Polskiej

(96) Data i numer zgłoszenia patentu europejskiego:  
**11.03.2014 14708889.2**

(13) **T3**  
(51) Int.Cl.  
**C10M 125/28 (2006.01)**

(97) O udzieleniu patentu europejskiego ogłoszono:  
**17.08.2016 Europejski Biuletyn Patentowy 2016/33**  
**EP 2976412 B1**

---

(54) Tytuł wynalazku:

**Kompozycja stosowana do ochrony przed zgorzeliną i jako środek smarny w procesach gorącego przetwarzania metali**

---

(30) Pierwszeństwo:  
**21.03.2013 DE 102013102897**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:  
**27.01.2016 w Europejskim Biuletynie Patentowym nr 2016/04**

(45) O złożeniu tłumaczenia patentu ogłoszono:  
**30.12.2016 Wiadomości Urzędu Patentowego 2016/12**

(73) Uprawniony z patentu:  
**Chemische Fabrik Budenheim KG, Budenheim, DE**

(72) Twórca(y) wynalazku:  
**STEFFEN BUGNER, Budenheim, DE**  
**BERND SCHNEIDER, Wiesbaden, DE**  
**ANDREJ WEBER, Heidesheim, DE**  
**DIRK MASURAT, Eltville, DE**  
**NICOLE PATZIG, Budenheim, DE**

(74) Pełnomocnik:  
**rzecz. pat. Zbigniew Kamiński**  
**KANCELARIA PATENTOWA D**  
**Al. Jerozolimskie 101/18**  
**02-011 Warszawa**

**PL/EP 2976412 T3**

---

**Uwaga:**

W ciągu dziewięciu miesięcy od publikacji informacji o udzieleniu patentu europejskiego, każda osoba może wnieść do Europejskiego Urzędu Patentowego sprzeciw dotyczący udzielonego patentu europejskiego. Sprzeciw wnosi się w formie uzasadnionego na piśmie oświadczenia. Uważa się go za wniesiony dopiero z chwilą wniesienia opłaty za sprzeciw (Art. 99 (1) Konwencji o udzielaniu patentów europejskich).

**Kompozycja stosowana do ochrony przed zgorzeliną i jako środek smarny  
w procesach gorącego przetwarzania metali**

**Opis****Przedmiot wynalazku**

**[0001]** Wynalazek dotyczy kompozycji produktów stosowanych dla ochrony metali przed powstawaniem zgorzeliny, a także jako środków smarnych, w procesach przetwarzania metali na gorąco.

**Tło wynalazku**

**[0002]** W procesach przetwarzania metali, w szczególności stali, w temperaturach zawartych w przedziale od 500 do 1300°C, takich jak – przykładowo – walcowanie lub kucie matrycowe, na ogrzanej powierzchni metalu wchodzącej w kontakt z otaczającym powietrzem, występuje zjawisko określane mianem zgorzeliny, przy czym zakres tworzenia zgorzeliny zależy od czasu transferu metali do następnej operacji jednostkowej. W procesie wytwarzania rur bez szwu metodą walcowania na gorąco, pełny blok materiału jest przebijany dla wytworzenia bloku wydrążonego, który jest następnie wydłużany w kolejnych operacjach walcowania. W takim procesie technologicznym, istnieje szczególnie wysokie

niebezpieczeństwo powstawania zgorzeliny na rozgrzanych powierzchniach metalu, tworzącego blok wydrążony, w trakcie jego przemieszczania do procesu wydłużania. Powstała zgorzelina może być przyczyną powstawania wewnętrznych wad rur bez szwu w trakcie następnych operacji walcowania. Z tego względu, powstająca zgorzelina jest usuwana – przykładowo - sprężonym powietrzem lub gazem obojętnym. Dodatkowym zabiegiem jest nanoszenie bardzo zróżnicowanej gamy substancji w postaci proszków, na wewnętrzną powierzchnię wydrążonych bloków metalu; nanoszone substancje mają pełnić rolę zarówno środków smarnych lub zapraw, jak i rozpuszczalników/środków rozluźniających zgorzelinę. Przykładami takich związków mogą być grafit, azotek boru, siarczek molibdenu, krzemiany, sole sodowe, siarczany alkilowe, produkty zmydlania kwasów tłuszczowych, czy też fosforany ziem alkalicznych, a także mieszaniny tych substancji. Produktami często stosowanymi są borany ziem alkalicznych o różnej zawartości wody krystalicznej, lub kwas borny.

**[0003]** W kolejnym obszarze stosowania jakim jest proces kucia, zwłaszcza części o dużych wymiarach i dużym ciężarze, czego przykładem mogą być koła pojazdów szynowych, pierwszą operacją jednostkową jest spęczanie cylindrycznego bloku metalu, podgrzanego do temperatury  $> 1\ 200^{\circ}\text{C}$ , w prasie do matrycowego kucia wstępnego; produktem tej operacji jest wyrób wstępnie uformowany do postaci tarczy. Kolejnymi operacjami jednostkowymi, będącymi podstawowymi etapami formowania, jest kucie konturowe, walcowanie kół i kucie na gotowo. Procesy tego rodzaju charakteryzują się stosunkowo długimi czasami przebywania ogrzanych części na poszczególnych etapach procesu, czego ubocznym skutkiem są silne zjawiska powstawania zgorzeliny wtórnej, negatywnie rzutującej zarówno na jakość powierzchni przetwarzanych części jak i sam proces formowania. Naniesienie na takie części metalowe, przed ich ogrzewaniem lub pierwszą operacją formowania,

środków smarnych, zapraw lub rozpuszczalników dla zgorzeliny, wspomnianych powyżej, prowadzi do znaczącego zmniejszenia tych negatywnych zjawisk i ich skutków.

**[0004]** Środki wymienione powyżej są наносzone drogą rozpylania proszków lub granulatów na rozżarzone powierzchnie metalu; takie postępowanie ma na celu szybkie utworzenie stopu o właściwościach smarnych, a także chroniącego przed zgorzeliną. W takim sposobie postępowania, a także skutkiem rozpuszczalności w wodzie i braku możliwości „hermetyzacji” procesu, związki boru zawarte w znanych środkach, trafiają do ścieków, stanowiąc tym samym zagrożenie dla środowiska wodnego. Stosowanie kwasu bornego lub jego soli wspomnianymi metodami, opartymi na proszkach lub granulatach, wiąże się z zagrożeniem dla dróg oddechowych operatorów procesów przetwarzania metali. Przeprowadzone badania wskazują na zagrożenie dla płodności, a także na zagrożenie dla dziecka w łonie matki; dlatego też związki boru, a także mieszaniny z ich zawartością, zostały zaliczone do substancji toksycznych dla procesów reprodukcji (człowieka). Powyższe właściwości stanowią znaczące niebezpieczeństwo zarówno dla człowieka jak i dla środowiska naturalnego; czynniki te mają istotne znaczenie zarówno na etapie wytwarzania mieszanin proszków, ich składowania, transportu, manipulacji i utylizacji, jak i w trakcie ich stosowania w procesach formowania/przetwarzania metali. Przykładem może tu być środek smarny dla przetwarzania metali na gorąco, z wysokim udziałem związków boru rozpuszczalnych w wodzie, opisany w światowym dokumencie patentowym o numerze WO 2008/000700.

**[0005]** Środki smarne dla przetwarzania metali na gorąco zawierają często grafit, co wynika z jego dobrych właściwości smarnych i odporności na działanie wysokich temperatur. Stosowanie grafitu wiąże się jednak ze znaczącymi niedogodnościami,

przykładem może być sorpcja węgla z grafitu do powierzchniowych warstw metali, czego skutkiem jest zmiana składu i właściwości powierzchni metalu. Grafit nie jest również pożądanym z punktu widzenia bezpieczeństwa pracy – sproszkowany grafit łatwo rozpyla się w otoczeniu i stwarza ryzyko poślizgu dla osób znajdujących się w pobliżu miejsca jego stosowania. Dodatkową niedogodnością jest zagrożenie stwarzane przez pył grafitu dla niezawodności urządzeń elektrycznych. Potrzeba przedstawienia propozycji środka smarnego bez grafitu lub o niskiej zawartości grafitu, z zachowaniem dobrych właściwości smarnych, jest więc uzasadniona.

**[0006]** Środki smarne znane dotychczas nie wykazują – ze względu na swe właściwości fizyczne i wielkości ziarna – dobrej sypkości czy dobrych właściwości przepływowych. Materiały charakteryzujące się dużą wielkością ziaren, prowadzą często do niewystarczającego i nierównomiernego pokrycia powierzchni metalu, czego dalszym skutkiem jest niedostateczna redukcja powstawania zgorzeliny. Materiały o mniejszej wielkości ziaren byłyby rozwiązaniem korzystnym z punktu widzenia tworzenia warstwy ochronnej. Znane materiały drobnoziarniste, o ziarnach – przykładowo – poniżej 50  $\mu\text{m}$ , mają często tendencję do zbrylania, zwłaszcza w trakcie magazynowania; zbrylony materiał tylko z trudem daje się nanosić na powierzchnię metalu w formie proszku, tym samym zalety drobnego ziarna znanych mieszanin przestają mieć znaczenie.

#### **Zadanie/cel wynalazku**

**[0007]** Zadaniem niniejszego wynalazku jest przedstawienie propozycji kompozycji składników, chroniących przed zgorzeliną i działających jako środek smarny w procesach przetwarzania metali na gorąco. Proponowana kompozycja charakteryzuje się mniejszym, potencjalnym zagrożeniem w stosunku do

rozwiązań, znanych ze stanu techniki, a wynikających z zawartości związków boru. Dalszymi cechami proponowanych kompozycji jest dobra sypkość i dobre właściwości przepływowe, wysoka zdolność separacji zgorzeliny na rozgrzanej powierzchni metalu, właściwości smarne, a także zdolność dobrego krycia powierzchni metalu przy nanoszeniu w postaci proszku. Ostatnią zaletą proponowanej kompozycji będzie możliwie mała, lub wręcz żadna, zawartość grafitu.

### **Opis wynalazku**

**[0008]** Realizację tego zadania, zgodnie z wynalazkiem, umożliwiał kompozycja produktów chroniących przed zgorzeliną i mających właściwości smarne, przy czym kompozycja ta jest mieszaniną produktów drobnoziarnistych, zawierającą przynajmniej następujące składniki:

- (a) 0,5 do 10 % wagowych, drugo- lub trzeciorzędowych związków zawierających fosforany wapnia, hydroksyloapatyt, lub ich mieszanin,
- (b) 1 do 35% wagowych kwasów tłuszczowych, soli kwasów tłuszczowych, lub ich mieszanin,
- (c) 1 do 80% wagowych zmielonego szkła boro-krzemianowego, zawierającego Na, B, Si i Al w następujących udziałach wagowych, w przeliczeniu na tlenki tych pierwiastków:

1 do 30 % wagowych  $\text{Na}_2\text{O}$ ;

2 do 70% wagowych  $\text{B}_2\text{O}_3$ ;

10 do 70 % wagowych  $\text{SiO}_2$ ; oraz

0 do 10 % wagowych  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,

(d) 40 do 85 % wagowych skondensowanych fosforanów ziem alkalicznych,

(e) kwas borny, sole kwasu bornego lub ich mieszaniny w ilości odpowiadającej zawartości boru, w przeliczeniu na jego tlenek, od 0 do 3,2 % wagowego  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,

(f) nie więcej niż 10% wagowych grafitu,

przy czym średnia wielkość ziaren w tej mieszaninie  $D_{50} \leq 300 \mu\text{m}$ ; metoda pomiaru tej wielkości jest przedstawiona w niniejszym opisie, w paragrafie zatytułowanym „Oznaczanie wielkości cząsteczek/ziarna”.

**[0009]** Środek smarny według wynalazku może oczywiście zawierać dalsze składniki, jeśli nie pogarszają w znaczącym stopniu oczekiwanych, korzystnych właściwości.

**[0010]** Nieoczekiwanie okazało się, że kompozycja według wynalazku wykazuje bardzo dobre działanie zarówno w roli środka chroniącego przed zgorzeliną jak i w roli środka smarnego dla przetwarzania metali na gorąco; przy czym mieszanina ta zawiera bardzo niewielkie, opcjonalne ilości boranów lub kwasu bornego w porównaniu do znanych środków smarnych na bazie boranów. W kompozycjach według wynalazku, udział boranów rozpuszczalnych w wodzie, stanowiących potencjalne zagrożenie dla człowieka i środowiska naturalnego, jest znacząco zredukowany w stosunku do znanych środków, a w rozwiązaniu najbardziej korzystnym zawartość tych boranów jest równa zero. Kompozycja według wynalazku tworzy – przy nanoszeniu na gorące powierzchnie metali – oczekiwany stop szybciej, niż ma to miejsce dla środków znanych dotychczas; w ten sposób zapewniona zostaje zarówno dobra ochrona przed zgorzeliną jak i dobre

smarowanie. Właściwości te wynikają z kombinacji składników zgodnej z wynalazkiem, przy czym zaskakująca jest możliwość uzyskania tak pozytywnych wyników w odniesieniu do ochrony przed zgorzeliną i właściwości smarnych, mimo obecności zmielonego szkła boro-krzemianowego i niewielkich udziałów kwasu bornego lub boranów.

**[0011]** Szczególną zaletą kompozycji według wynalazku jest znacząco obniżona – w odniesieniu do stanu techniki – rozpuszczalność składników o charakterze boranów, z zachowaniem porównywalnej lub nawet lepszej skuteczności i funkcjonalności. Zmniejszona rozpuszczalności składników na bazie boranów jest możliwa dzięki niskiej – lub żadnej – zawartości kwasu bornego i/albo boranów, określonych powyżej jako składnik (e). Dalsze zmiany rozpuszczalności są możliwe poprzez zmiany udziałów kwasów tłuszczowych i/albo soli kwasów tłuszczowych, określonych powyżej mianem składnika (b), w stosunku do kwasu bornego i/albo boranów, określonych powyżej jako składnik (e). Bor zawarty w zmielonym szkle boro-krzemianowym jest wyjątkowo słabo rozpuszczalny w wodzie. Dla użytkownika zaletą stosowania kompozycji według wynalazku jest łatwiejsze – dzięki bardzo niskiej rozpuszczalności użytych boranów - spełnienie wymagań dotyczących ścieków, określonych, przykładowo, w normie EN ISO 11885:2007.

**[0012]** W kolejnej, preferowanej wersji realizacji wynalazku, punkt półkuli dla proponowanej kompozycji znajduje się w przedziale  $> 400^{\circ}\text{C}$ . Określenie „punkt półkuli” dotyczy temperatury, w której próbka ogrzewana pod mikroskopem w metodzie badania charakterystyki topienia popiołu, przyjmuje w przybliżeniu kształt półkuli. Punkt półkuli  $> 400^{\circ}\text{C}$  określony dla kompozycji według wynalazku, świadczy o tym, że punkt topnienia kompozycji nie zostanie osiągnięty zbyt wcześnie, co umożliwi zachowanie lepkości, odpowiedniej dla procesu w którym ta kompozycja jest stosowana. Jeśli punkt półkuli dla danej kompozycji znajduje się



w obszarze  $< 400^{\circ}\text{C}$  , wówczas lepkość stopionej kompozycji jest zbyt niska dla zakresu temperatur stosowania  $600 - 1300^{\circ}\text{C}$ , czego skutkiem jest niedostateczny film stopionej kompozycji.

**[0013]** Drugo- i/albo trzeciorzędowe fosforany wapnia okazały się nieoczekiwanie szczególnie skutecznymi środkami dla utrzymania sypkości kompozycji produktów według wynalazku, przeznaczonych do przetwarzania metali na gorąco. Fosforan jednowapniowy nie jest tu przydatny, w kontakcie z wilgotnością powietrza przejawia tendencje do tworzenia zbryleń.

**[0014]** W preferowanej wersji realizacji wynalazku, fosforanem wapniowym określonym powyżej jako produkt (a), może być zarówno hydroksyloapatyt  $[\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}]$  jak i fosforan trójwapniowy  $[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2]$ , przy czym produktem szczególnie preferowanym jest hydroksyloapatyt.

**[0015]** W kolejnej, preferowanej wersji realizacji wynalazku, zawartość fosforanu wapniowego, określonego powyżej jako produkt (a), w kompozycji według wynalazku, wynosi od 1 do 5 % wagowych.

**[0016]** Kompozycja określona w niniejszym wynalazku zawiera dalej kwas tłuszczowy lub sól kwasu tłuszczowego, lub ich mieszaninę w kombinacji z pozostałymi składnikami kompozycji. Użycie kwasu tłuszczowego lub soli kwasu tłuszczowego okazało się – nieoczekiwanie - skutecznym środkiem dla znaczącego zmniejszenia zbrylania proszków drobnoziarnistych i poprawy ich odporności/ przydatności do magazynowania. Zgłaszający niniejszy wynalazek nie czuje się związany z żadną teorią wyjaśniającą ten aspekt zachowania kompozycji produktów, przyjmuje natomiast założenie, że kwas tłuszczowy lub sól kwasu tłuszczowego odkłada się/otacza ziarna jednego lub kilku składników kompozycji produktów według wynalazku , zapobiegając lub zmniejszając w ten sposób tendencję proszków do ich zbrylania. Dalszym aspektem obecności kwasów

tłuszczowych lub ich soli, jest blokowanie dostępu wilgoci do ziaren proszków, co prowadzi do poprawy odporności tych kompozycji na warunki przechowywania i utrzymania sypkości środka smarnego proponowanego w wynalazku. Dalsze założenie tłumaczy poprawę właściwości smarnych rozkładem kwasu tłuszczowego lub jego soli, w temperaturach stosowania zawartych w przedziale 600 – 1 300°C, co prowadzi do powstawania swego rodzaju poduszki gazowej.

**[0017]** W kolejnej, preferowanej wersji realizacji wynalazku, kwasem tłuszczowym lub solą kwasu tłuszczowego, określonego literą (b) powyżej, jest kwas wybrany spośród nasyconych i nienasyconych kwasów tłuszczowych, zawierających od 6 do 26 atomów węgla, lub ich soli. Produktami szczególnie preferowanymi są kwasy/sole wybrane ze zbioru obejmującego kwas kapronowy, kwas kaprylowy, kwas kaprinowy, kwas laurynowy, kwas myristynowy, kwas palmitynowy, kwas margarynowy, kwas stearynowy, kwas arachinowy, kwas behenowy, kwas lignocerinowy, kwas cerotynowy, kwas palmitynooleinowy, kwas olejowy, kwas eleaidynowy, kwas wakcenowy, kwas ikosenowy, kwas erukasenowy, kwas nerwonowy, kwas linolowy, kwas linolenowy, kwas arachidonowy, kwas timnoodonowy, kwas klupadonowy lub ich sole. Warunkiem przydatności tych substancji jest postać ciała stałego dla kwasu lub jego soli w temperaturze > 30°C. Substancją szczególnie preferowaną w roli kwasu tłuszczowego lub jego soli, jest kwas stearynowy lub jego sole.

**[0018]** W kolejnej, preferowanej wersji realizacji wynalazku, zawartość kwasu tłuszczowego lub soli kwasu tłuszczowego, określonych literą (b) powyżej, w kompozycji według wynalazku wynosi od 1 do 15 % wagowych, szczególnie korzystnie od 3 do 7 % wagowych.

**[0019]** W kolejnej, preferowanej wersji realizacji wynalazku, zmielone szkło boro-krzemianowe charakteryzuje się średnią wielkością cząsteczek/ziarna  $D_{50} \leq 300$

$\mu\text{m}$ . Zmielone szkło boro-krzemianowe poprawia równomierność rozkładu kompozycji na gorącej powierzchni metalu i zmniejsza tworzenie zgorzeliny. Kompozycja według wynalazku przechodzi – w wysokich temperaturach stosowanych w procesach przetwarzania metali – w stan stopu, przy czym szkło boro-krzemianowe poprawia szybkość tworzenia stopu w zakresie temperatur szerszym, niż ma to miejsce dla znanych środków smarnych. Jeżeli średnia wielkość cząsteczek/ziarna zmielonego szkła boro-krzemianowego, użytego w kompozycji według wynalazku, jest zbyt duża wówczas tworzenie niezbędnego stopu po naniesieniu kompozycji trwa zbyt długo, co jest traktowane jako niedogodność/wada.

**[0020]** W kolejnej, preferowanej wersji realizacji wynalazku, zawartość szkła boro-krzemianowego, określonego literą (c) powyżej, w kompozycji według wynalazku wynosi od 3 do 80 % wagowych, szczególnie korzystnie od 5 do 15 % wagowych.

**[0021]** W kolejnej, preferowanej wersji realizacji wynalazku, skondensowanymi fosforanami ziem alkalicznych, określonymi literą (d) powyżej, są skondensowane fosforany sodowe lub potasowe, lub ich mieszaniny. Substancjami preferowanymi są substancje wybrane ze zbioru obejmującego polifosforany i/albo pirofosforany, i/albo metafosforany lub ich mieszaniny. Substancjami szczególnie preferowanymi są pirofosforan dwusodowy  $[\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7]$ , pirofosforan trójsodowy  $[\text{Na}_3\text{HP}_2\text{O}_7]$ , pirofosforan czterosodowy  $[\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7]$ , polifosforan trójsodowy  $[\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}]$ , fosforan trimetasodowy  $[(\text{NaPO}_3)_3]$ , polifosforan sodowy  $[(\text{NaPO}_3)_n]$ , pirofosforan dwupotasowy  $[\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7]$ , pirofosforan trójpotasowy  $[\text{K}_3\text{HP}_2\text{O}_7]$ , pirofosforan czteropotasowy  $[\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7]$ , fosforan trój-poli-potasowy  $[\text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10}]$ , fosforan trójmetapotasowy  $[(\text{KPO}_3)_3]$ , polifosforan potasowy  $[(\text{KPO}_3)_n]$ , lub ich mieszaniny. Najbardziej preferowaną/korzystną substancją określoną literą (d) jest polifosforan sodowy  $[\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}]$ .

**[0022]** Stosowanie polifosforanu i/albo pirofosforanu i/albo metafosforanu, w mieszaninach o składzie według wynalazku, wpływa – jak się okazało – korzystnie między innymi na uwalnianie/rozluźnianie zgorzeliny.

**[0023]** W kolejnej, preferowanej wersji realizacji wynalazku, zawartość skondensowanych fosforanów ziem alkalicznych, określonych literą (d) powyżej, w kompozycji według wynalazku wynosi od 40 do 80% wagowych, korzystnie od 40 do 75% wagowych.

**[0024]** W kolejnej, preferowanej wersji realizacji wynalazku, składnikiem określonym literą (e) jest – jeśli występuje w kompozycji – substancja wybrana ze zbioru obejmującego kwas borny  $[H_3BO_3]$ , boraks  $[Na_2B_4O_5(OH)_4 \cdot 8H_2O]$  lub  $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ , borany sodu takie jak  $Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$ ,  $Na_2B_4O_7$  (bezwodny), metaboran sodowy  $[NaBO_2 \cdot 4H_2O]$ , bezwodnik kwasu bornego  $[B_2O_3]$ , lub ich mieszaniny.

**[0025]** W kolejnej, preferowanej wersji realizacji wynalazku, mieszanina charakteryzuje się średnią wielkością cząsteczek/ziarna  $D_{50} \leq 250 \mu m$ , korzystnie  $\leq 200 \mu m$ . Mniejsza średnia wielkość cząsteczek/ziarna substancji zawartych w kompozycji według wynalazku, znacząco poprawia sypkość i zdolność płynięcia tej kompozycji w stosunku do znanych środków smarnych, co ułatwia rozpylanie kompozycji w postaci proszku i zapewnia lepsze, bardziej równomierne tworzenie warstwy lub obłożenia powierzchni metalu. Kombinacja składników kompozycji, określona w wynalazku, zapobiega ich zbryłaniu, występującemu regularnie dla środków smarnych według stanu techniki i prowadzącemu do znacznych niedogodności/trudności.

**[0026]** W kolejnej, preferowanej wersji realizacji wynalazku, mieszanina charakteryzuje się średnią wielkością cząsteczek/ziarna  $D_{50} \geq 3 \mu m$ , korzystnie  $\geq 10 \mu m$ , szczególnie korzystnie  $\geq 15 \mu m$ . Okazało się, że zbyt mała średnia wielkość

cząsteczek jest z jednej strony trudna do uzyskania i związana ze stosunkowo wysokimi kosztami ich wytwarzania, z drugiej zaś strony ponownie wzrasta tendencja do ich zbrylania. Z tych względów, optymalnym zakresem średniej wielkości cząsteczek okazał się przedział od 20 do 50  $\mu\text{m}$ .

**[0027]** Przedmiotem wynalazku jest także stosowanie kompozycji określonej w wynalazku, zarówno dla ochrony przed tworzeniem zgorzeliny w procesach przetwarzania metali na gorąco jak i w roli środka smarnego, przy czym kompozycja jest наносzona na metale w postaci proszków, korzystnie metodą pneumatyczną. W przeciwieństwie do środków znanych dotychczas, наносzonych często w procesach przetwarzania metali w postaci granulatów, kompozycja według wynalazku charakteryzuje się bardziej stabilnym zachowaniem w trakcie magazynowania, szybszym tworzeniem stopionej masy w kontakcie z gorącym materiałem obrabianym, co wynika z większej powierzchni proszków stanowiących kompozycję wg. wynalazku. Dalszymi zaletami kompozycji według wynalazku jest lepsze zachowanie w trakcie наносzenia metodą pneumatyczną, bardziej równomierny rozkład na powierzchni przerabianego materiału, a także pewne i oszczędne dozowanie. Zaletami kompozycji wg. wynalazku w stosunku do również znanych sposobów stosowania takich środków w postaci zawiesiny, przykładowo zawiesiny w wodzie, jest możliwość stosowania kompozycji według wynalazku w postaci suchego proszku, co eliminuje zarówno niepożądane chłodzenie przerabianego materiału przez наносzoną ciecz jak i dodatkowe operacje związane z przygotowaniem zawiesiny w postaci gotowej do stosowania.

#### Odporność na składowanie, tworzenie aglomeratów i sorpcja wilgoci

**[0028]** Ocena tendencji kompozycji według wynalazku do tworzenia zbryleń

polegała na próbach przechowywania różnych mieszanek w warunkach produkcyjnych. Próby te polegały na przechowywaniu próbek o masie 150 g w szafce klimatycznej ( typ 3821/15 firmy Feutron) w stałej temperaturze wynoszącej 30°C i stałej względnej wilgotności powietrza wynoszącej 80% w czasie 0 godz., 67 godzin i 96 godzin. Kolejną czynnością była ocena tworzenia aglomeratów ( ocena sypkości ) w teście sitowym oraz ocena sorpcji wilgoci, w oparciu o przyrost wagi w stosunku do początkowej masy badanej próbki.

**[0029]** Ocena jakości i przydatności danej próbki w warunkach produkcyjnych jest możliwa jedynie w oparciu o kompleksową ocenę jej zachowania w trakcie składowania i jej sypkości.

#### Oznaczanie wielkości cząsteczek/uziarnienia proszków

**[0030]** Dla oznaczenia średniej wielkości ziarna mieszaniny lub składników kompozycji według wynalazku, użyto granulometru laserowego Cilas Model 715/920 firmy Cilas U.S.Inc. Próbki proszków o masie około 80 mg przeprowadzano w postaci zawiesiny w 2 – propanolu, pomiar przeprowadzano po 1 minucie od wytworzenia zawiesiny, zgodnie z instrukcją/zaleceniami producenta przyrządu pomiarowego.

#### **Przykłady**

**[0031]** W tabeli 1 poniżej przedstawione zostały informacje dotyczące zarówno kompozycji według wynalazku, przeznaczonych dla ochrony przed tworzeniem zgorzeliny i smarowania w procesie przetwarzania metali na gorąco, jak i kompozycji przyjętych jako odnośniki/materiały porównawcze. W tabeli 2 zawarte

są parametry kompozycji przedstawionych w tabeli 1.

**Tabela1: Kompozycje składników**

Komp.	Składniki	Kompozycje (udziały składników w % wagowych.)				
		E1 (W)	E2 (W)	E3 (W)	V1 (P)	V2 (P)
(a)	<b>Fosforany wapniowe</b> Hydroksyloapatyt [ $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ ]	4	5	5	0	5
(b)	<b>Kwas tłuszczowy, sól kwasu tłuszczowego</b> Stearynian magnezu	7	5	5	0	5
	Mydło sodowo-potasowe	0	0	0	25	0
(c)	<b>Zmielone szkło boro-krzemianowe <sup>1)</sup></b>	15	6	15	0	0
(d)	<b>Skondensowane fosforany ziem alkalicznych</b> Polifosforan sodowy	71	80	75	0	75
Komp.	Składniki	E1 (W)	E2 (W)	E3 (W)	V1 (P)	V2 (P)
(e)	<b>Kwas borny, sól kwasu bornego;</b> Bezwodnik cztero-boranu sodowego	3	4	0	0	15
	Dziesięciowodny cztero-boran sodowy	0	0	0	40	0
(f)	<b>Grafit</b>	0	0	0	0	0
	Siarczan sodowy	0	0	0	0	0
	<b>Suma</b>	100	100	100	100	100

<sup>1)</sup> Skład zmielonego szkła boro-krzemianowego (składnika c):  $\text{Na}_2\text{O}$  – 20 % wagowych;  $\text{SiO}_2$  – 40 % wagowych;  $\text{B}_2\text{O}_3$  – 38 % wagowych;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 2 % wagowych; W = wg. wynalazku; P – materiał dla porównania

**Tabela 2: Właściwości kompozycji przedstawionych w tabeli 1**

Właściwość	Kompozycja				
	E1 (W)	E2 (W)	E3 (W)	V1 (P)	V2 (P)
Zawartość B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> w składniku (e)	2%	3%	0%	25%	6%
Wymagane naniesienie [g/m <sup>2</sup> ]	60 – 120	60 – 120	60 – 120	200-300	60 – 120
Zdolność rozluźniania zgorzeliny	bardzo dobra	bardzo dobra	bardzo dobra	bardzo dobra	bardzo dobra
Lepkość stopionego proszku	wysoka	wysoka	średnia	wysoka	wysoka
Jakość rury wewnętrznej	bardzo dobra	bardzo dobra	bardzo dobra	bardzo dobra	bardzo dobra
Punkt półkuli	750°C	765°C	735°C	O.N.	775°C
Wielkość ziarna D50 dla mieszaniny; μm	60	60	60	130	60
Rozpuszczalność B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> w wodzie (10% mieszanina w wodzie; 25°C)	0,4 %	0,3 %	410 ppm	1,9%	1,0 %
Stabilność w czasie przechowywania	bardzo dobra	bardzo dobra	bardzo dobra	wystarczająca	bardzo dobra
Sypkość	bardzo dobra	bardzo dobra	bardzo dobra	zła	bardzo dobra
Ciężar nasypowy; g/l	700-900	700-900	700-900	1000 - 1200	700-900

[0032] Określenie „wymagane naniesienie”, użyte w tabeli 2, oznacza ilość, wyrażoną w g, kompozycji przeciętnie nanoszonej na wewnętrzną powierzchnie obrabianych bloków wydrążonych, korzystnie przy wykorzystaniu standardowej technologii wtrysku (wdmuchiwanie), w odniesieniu do wewnętrznej powierzchni pokrywanego materiału (wydrążonego bloku) wyrażoną w „m<sup>2</sup>”.

[0033] Właściwości takie jak zdolność rozluźniania zgorzeliny, jakość rury wewnętrznej, stabilność w trakcie przechowywania i sypkość, oceniano w skali pięciostopniowej obejmującej stopnie „bardzo dobra” „dobra” „zadowolająca”, „wystarczająca” i „zła”. Lepkość stopionej kompozycji oceniano w skali trójstopniowej ze stopniami „wysoka”, „średnia” i „niska”.



## Zastrzeżenia patentowe

1. Kompozycja dla ochrony przed zgorzeliną, z właściwościami smarnymi, do stosowania w procesach przetwarzania metali na gorąco, będąca mieszaniną materiałów drobnoziarnistych, przy czym mieszanina ta zawiera przynajmniej następujące składniki:

(a) 0,5 do 10% wagowych drugo- lub trzeciorzędowych fosforanów wapniowych, hydroksyloapatytu, lub ich mieszaniny,

(b) 1 do 35% wagowych kwasu tłuszczowego, soli kwasu tłuszczowego lub ich mieszaniny;

(c) 1 do 80% wagowych zmielonego szkła boro-krzemianowego, zawierającego Na, B, Si i Al, w następujących udziałach wagowych w odniesieniu do szkła boro-krzemianowego, w przeliczeniu na odpowiednie tlenki

1 do 30 % wagowych  $\text{Na}_2\text{O}$ ,

2 do 70 % wagowych  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,

10 do 70 % wagowych  $\text{SiO}_2$ , oraz

0 do 10 % wagowych  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,

(d) 40 do 85 % wagowych, skondensowanych fosforanów ziem alkalicznych,

(e) kwas borny, sole kwasu bornego lub ich mieszaniny w ilości odpowiadającej zawartości boru, w przeliczeniu na tlenek, od 0 do 3,2% wagowego  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,

(f) nie więcej niż 10 % wagowych grafitu,

przy czym średnia wielkość cząsteczek/ziarna dla mieszany, określana metodą opisaną w niniejszym opisie w punkcie zatytułowanym „Określanie wielkości cząsteczek” i oznaczona symbolem D50, wynosi  $\leq 300 \mu\text{m}$ .

2. Kompozycja według zastrzeżenia 1, **znamienna tym, że** mieszanina zawiera nie więcej niż 5% wagowych grafitu, korzystnie nie więcej niż 3% wagowych grafitu, szczególnie korzystnie nie więcej niż 1 % wagowy grafitu.
3. Kompozycja według jednego z poprzednich zastrzeżeń, **znamienna tym, że** fosforany wapniowe określone symbolem (a) są wybierane spośród hydroksyloapatytu [ $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ ] i fosforanu trójwapniowego [ $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ], przy czym hydroksyloapatyt jest szczególnie preferowany.
4. Kompozycja według jednego z poprzednich zastrzeżeń, **znamienna tym, że** zawartość drugo- lub trzeciorzędowych fosforanów wapniowych, określonych symbolem (a), w mieszaninie wynosi od 1 do 5 % wagowych.
5. Kompozycja według jednego z poprzednich zastrzeżeń, **znamienna tym, że** kwasem tłuszczowym lub solą kwasu tłuszczowego, określonego literą (b) powyżej, jest kwas wybrany spośród nasyconych i nienasyconych kwasów tłuszczowych, zawierających od 6 do 26 atomów węgla lub ich soli, korzystnie ze zbioru obejmującego kwas kapronowy, kwas kaprylowy, kwas kaprinowy, kwas laurynowy, kwas myristynowy, kwas palmitynowy, kwas margarynowy, kwas stearynowy, kwas arachinowy, kwas behenowy, kwas lignocerinowy, kwas

cerotynowy, kwas palmitynooleinowy, kwas olejowy, kwas elaidynowy, kwas wakcenyowy, kwas ikosenowy, kwas erukasenyowy, kwas nerwonowy, kwas linolowy, kwas linolenowy, kwas arachidonowy, kwas timnoodonowy, kwas klupadonowy lub ich sole, warunkiem przydatności tych substancji jest postać ciała stałego dla kwasu lub jego soli w temperaturze  $> 30^{\circ}\text{C}$ , przy czym substancją szczególnie preferowaną jako kwas tłuszczowy lub jego sól jest kwas stearynowy lub jego sól.

6. Kompozycja według jednego z poprzednich zastrzeżeń 1, **znamienna tym**, że mieszanina zawiera kwas tłuszczowy lub jego sól w ilości od 1 do 15% wagowych, korzystnie w ilości od 1 do 10% wagowych, szczególnie korzystnie od 3 do 7 % wagowych.
7. Kompozycja według jednego z poprzednich zastrzeżeń, **znamienna tym**, że zmielone szkło boro-krzemianowe, określone symbolem (c), charakteryzuje się średnią wielkością cząsteczek/ziarna  $D_{50} \leq 300 \mu\text{m}$ .
8. Kompozycja według jednego z poprzednich zastrzeżeń 1, **znamienna tym**, że mieszanina zawiera zmielone szkło boro-krzemianowe, określone symbolem (c) w ilości od 3 do 80% wagowych, szczególnie korzystnie od 5 do 15 % wagowych.
9. Kompozycja według jednego z poprzednich zastrzeżeń 1, **znamienna tym**, że skondensowanymi fosforanami ziem alkalicznych, określonymi literą (d) powyżej, są skondensowane fosforany sodowe lub potasowe, lub ich mieszaniny, przy czym preferowane są substancje wybrane ze zbioru

obejmującego polifosforany i/albo pirofosforany, i/albo metafosforany lub ich mieszaniny, przy czym substancjami szczególnie preferowanymi są pirofosforan dwusodowy  $[\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7]$ , pirofosforan trójsodowy  $[\text{Na}_3\text{HP}_2\text{O}_7]$ , pirofosforan czterosodowy  $[\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7]$ , polifosforan trójsodowy  $[\text{Na}_5\text{P}_3\text{C}_{10}]$ , fosforan trimetasodowy  $[(\text{NaPO}_3)_3]$ , polifosforan sodowy  $[(\text{NaPO}_3)_n]$ , pirofosforan dwupotasowy  $[\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7]$ , pirofosforan trójpotasowy  $[\text{K}_3\text{HP}_2\text{O}_7]$ , pirofosforan czteropotasowy  $[\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7]$ , fosforan trój-poli-potasowy  $[\text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10}]$ , fosforan trójmetapotasowy  $[(\text{KPO}_3)_3]$ , polifosforan potasowy  $[(\text{KPO}_3)_n]$ , lub ich mieszaniny, natomiast substancją określoną literą (d) i najbardziej preferowaną/korzystną jest polifosforan sodowy  $[\text{Na}_5\text{P}_3\text{C}_{10}]$ .

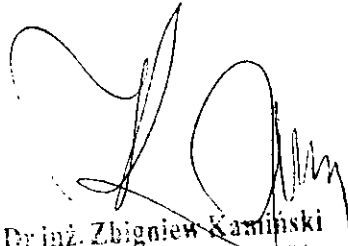
**10.** Kompozycja według jednego z poprzednich zastrzeżeń, **znamienna tym, że** mieszanina zawiera skondensowane fosforany ziem alkalicznych, określone symbolem (d) w ilości od 40 do 80% wagowych, korzystnie od 40 do 75 % wagowych.

**11.** Kompozycja według jednego z poprzednich zastrzeżeń, **znamienna tym, że** składnikiem określonym literą (e) jest – jeśli występuje w kompozycji – substancja wybrana ze zbioru obejmującego kwas borny  $[\text{H}_3\text{BO}_3]$ , boraks  $[\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}]$  lub  $[\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}]$ , borany sodu takie jak  $[\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ ,  $[\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7]$  (bezwodny), metaboran sodowy  $[\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ , bezwodnik kwasu bornego  $[\text{B}_2\text{O}_3]$ , lub ich mieszaniny.

**12.** Kompozycja według jednego z poprzednich zastrzeżeń, **znamienna tym, że** cząsteczki mieszaniny, charakteryzują się średnią wielkością cząsteczek/ziarna  $D_{50} \leq 250 \mu\text{m}$ , korzystnie  $\leq 200 \mu\text{m}$ .

13. Kompozycja według jednego z poprzednich zastrzeżeń, **znamienna tym, że** cząsteczki mieszaniny, charakteryzują się średnią wielkością cząsteczek/ziarna  $D_{50} \geq 3 \mu\text{m}$ , korzystnie  $\geq 10 \mu\text{m}$ , szczególnie korzystnie  $\geq 15 \mu\text{m}$ .

14. Stosowanie kompozycji według jednego z zastrzeżeń 1 – 13 dla ochrony przed zgorzeliną i w roli środka smarnego w obróbce metali na gorąco, przy czym kompozycja jest наносzona na metal w postaci proszku, korzystnie metodą wydmuchiwania.



Dr inż. Zbigniew Kamiński  
RECEZNIK PATENTOWY