

**Tribochimie du laminage à froid : étude par ToF-SIMS  
de la chimisorption sur la tôle des additifs du lubrifiant :  
Tribologie de la mise en forme des métaux**

Gilles Dauchot, Robert Combarieu, Pierre Montmitonnet, Monique Repoux,  
Guy Dessalces, François Delamare

► **To cite this version:**

Gilles Dauchot, Robert Combarieu, Pierre Montmitonnet, Monique Repoux, Guy Dessalces, et al..  
Tribochimie du laminage à froid : étude par ToF-SIMS de la chimisorption sur la tôle des additifs du  
lubrifiant : Tribologie de la mise en forme des métaux. Revue de Métallurgie, 2001, 98 (2), pp.159-168.  
10.1051/metal:2001169 . hal-00574240

**HAL Id: hal-00574240**

**<https://hal-mines-paristech.archives-ouvertes.fr/hal-00574240>**

Submitted on 7 Mar 2011

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

## **Tribochimie du laminage à froid : étude par ToF-SIMS de la chimisorption sur la tôle des additifs du lubrifiant**

G. Dauchot\*, R. Combarieu\*, P. Montmitonnet\*,  
M. Repoux\*, G. Dessalces\*\*, F. Delamare\*

\* Centre de Mise en Forme des Matériaux (UMR-CNRS 7635),  
École des Mines de Paris, Sophia Antipolis.

\*\* Service Central d'Analyse, CNRS, Vernaison

**La chimisorption des additifs de lubrifiant de laminage à froid sur un acier et un alliage d'aluminium est étudiée par spectrométrie de masse ToF-SIMS. L'étude préparatoire de l'adsorption des divers additifs permet de mettre en évidence leur rôle individuel, les compétitions d'adsorption, les seuils thermiques de désorption ou de décomposition. Ces résultats sont confrontés positivement à des essais sur laminoir pilote.**

### ■ INTRODUCTION

Le laminage à froid des aciers bas carbone et des alliages d'aluminium dans les conditions industrielles s'effectue en régime de lubrification mixte, régime où prédomine la chimie des additifs. On sait que, dans un moteur à combustion interne, l'interaction de ces composés avec les matériaux entraîne la formation de couches chimisorbées et de films réactionnels minces favorisant la réduction du frottement. On sait aussi l'importance des hautes pressions et surtout de la température dans la formation, puis la destruction de ces films, phénomènes qui ont une action directe sur le coefficient de frottement. En va-t-il de même en laminage à froid, opération dans laquelle la durée du contact est extrêmement courte ? La tôle y est sans cesse renouvelée et sa surface est partie oxydée, partie formée de métal issu de l'intérieur du matériau, et donc, a priori, atomiquement propre.

Manuscrit reçu le 20 juillet 2000, bon à publier le 15 octobre 2000.

© La Revue de Métallurgie 2001.

Pour ce type de lubrification, les lubrifiants industriels sont constitués d'une huile de base qui sert surtout à approvisionner le contact en additifs. Certains permettent de réduire le frottement (additifs d'onctuosité), d'autres l'usure, prévenant ainsi le grippage (additifs extrême-pression [EP/AW]). Leurs rôles ont été longuement étudiés dans le cas de la lubrification moteur, et la formation de produits de réaction avec la surface métallique y a été mise en évidence grâce à différentes techniques d'analyse des surfaces (AES, XPS, IR) (1, 2).

En laminage à froid, ces techniques ont permis d'obtenir des informations sur l'évolution de la composition du lubrifiant (3) et de la surface des cylindres (4). Les limites de détection de ces techniques sont cependant insuffisantes pour détecter les couches chimisorbées et les films réactionnels potentiellement présents sur la surface des tôles laminées. De plus, comme les différents additifs d'onctuosité ont des groupes fonctionnels similaires (-O-C = O) et des chaînes aliphatiques de longueurs proches, les analyses XPS ou IR les différencient difficilement.

Aussi avons-nous utilisé une technique d'analyse très sensible, la spectrométrie de masse des ions secondaires à temps de vol (ToF-SIMS), qui permet, d'une part, la détection sur les surfaces de molécules organiques ou minérales en très petites quantités (de l'ordre du ppm) et, d'autre part, une identification plus précise (grâce à sa haute résolution en masse) de ces fragments de composés. L'information fournie est alors de type moléculaire, complétant l'approche atomique des spectrométries XPS et Auger qui s'effectuent sur une plus grande profondeur d'analyse.

Nous nous proposons de répondre aux questions suivantes :

- les modes d'action des différentes familles d'additifs sont-ils identiques en laminage à froid et en lubrification moteur ? Les produits des réactions tribochimiques sont-ils les mêmes ?
- quelles sont les contributions respectives des effets thermiques et des hautes pressions régnant dans le contact, dans la formation de ces produits en laminage à froid ?

## **Tribochemical reactions in cold rolling : a ToF-SIMS study of the chemisorption of the lubricant additives on the sheet**

G. Dauchot\*, R. Combarieu\*, P. Montmitonnet\*,  
M. Repoux\*, G. Dessalces\*\*, F. Delamare\*

\* Centre de Mise en Forme des Matériaux (UMR-CNRS 7635),  
École des Mines de Paris, Sophia Antipolis.

\*\* Service Central d'Analyse, CNRS, Vernaison

*Friction is essential in a cold rolling operation. It should be high enough to ensure good surface properties and low enough to avoid tool wear and torque increases. Practically, industrial rolling mills are operating in the mixed lubrication regime for which the interactions of boundary additives with rolls and sheet surfaces are the main parameter to control friction.*

*To get a better understanding of friction and seizure reduction mechanisms due to oiliness additives (stearic and isostearic acid, triolein and lauric alcohol) used in cold rolling of ultra low carbon steel and aluminium alloys, and anti-wear additives (di tertio dodecyl penta-sulphide and tri cresyl phosphate) used for steel cold rolling, we study their chemical reactivity with steel and aluminium surfaces. The surfaces were dipped into oil or hexadecane containing one, two, three or four of these additives, at a controlled temperature. The surface characterization was made by ToF-SIMS and XPS analysis. Because atomically clean metal appears in the contact during rolling, we study also the chemisorption of the additives on clean surfaces, obtained by scratching inside the liquid.*

*Chemisorbed stearates and isostearates (bidimensional soaps) are detected as results of action of stearic and isostearic acid ; also oleates and fragments of triolein molecules, on oxidized and nascent surfaces. When the temperature increases, triolein fragments replace stea-rates (fig. 3). Organo metallic ions are detected on steel and, for aluminium, only on nascent surfaces (fig. 1). On aluminium surfaces, fatty alcohols are oxidized in fatty*

*aldehyds and acids (fig. 2), and act as acids. Anti-wear additives DTDP and TCP are thermally decomposed. The DTDP decomposition leads to sulphur, sulphates and, at higher temperatures, to sulphides.*

*Cold rolling tests were conducted on a high speed (1-20 m/s) pilot roll mill with these lubricants. Experiments show that the roll mill speed acts in the same way that the temperature in the dipping experiments. The oiliness additives reduce friction but their efficiency greatly decreases with rolling speed. ToF-SIMS analysis made on rolled sheet put in evidence that stearic acid acts at lower temperature than triolein. The anti-wear molecules do not really act on the friction coefficient but limit the seizure during the roll/sheet contact (fig. 4). The reaction products detected on rolled sheets are identical to those observed during the dipping chemisorption experiments. Iron and aluminium bidimensional stearate and isostearates are clearly identified on ToF-SIMS spectra depending on the sheet temperatures during the contact (fig. 5). In spite of very short contact times, additives react with surfaces to form "tribo-useful" products in smaller quantities than the ones observed in a classical motor lubrication. Correlations between friction coefficients, rolling speed, sheet temperatures and surface coverage of additives and triboreaction products are established (fig. 6, 7). During cold rolling, tribochemical reactions seem to be controlled by the temperature and independent of pressure.*

Notre démarche a consisté à :

1) étudier le plus finement possible la composition réelle et la stabilité thermique des lubrifiants utilisés. Pour cela, on a utilisé une méthode éprouvée : séparation des constituants et analyse par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse ;

2) étudier la chimisorption des additifs à la surface de la tôle par ToF-SIMS et XPS. Les tôles sont trempées à diverses températures dans des lubrifiants modèles. On peut ainsi suivre la réactivité de chaque additif vis-à-vis non

seulement des surfaces oxydées, mais aussi des surfaces neuves de métal, mises à nu par grattage des tôles dans le bain même ;

3) mesurer les conséquences tribologiques de la présence de couches chimisorbées sur les tôles. L'étude combine l'essai de bipoinçonnement qui simule le champ de contraintes régnant dans l'emprise d'un laminoir (5) et le laminage sur laminoir-pilote qui intègre les effets de vitesse et de température, ce qui est plus proche de la réalité industrielle (6, 7). On tente de corrélérer la composition de surface des tôles et le coefficient de frottement au cours du laminage (8).

## ■ MATÉRIAUX ET TECHNIQUES D'ANALYSE

### Les adsorbats

La source des adsorbats est constituée soit par les lubrifiants industriels, soit par des lubrifiants modèles simplifiés qui en dérivent, soit par de simples solutions. La composition des lubrifiants industriels utilisés en laminage est inconnue, et a priori très complexe. Aussi, des méthodes performantes de séparation (9) ont dû être mises au point pour les déterminer, avec éluions préalables par solvants de polarité croissante, tant pour l'analyse des lubrifiants (séparation / analyse) que pour celle des résidus présents sur les tôles laminées (extraction/séparation/analyse).

Le lubrifiant modèle utilisé dans le cas de l'acier (CPR-acier) ne contient que quatre additifs. La chromatographie en phase gazeuse (GC) montre que sa base est une huile paraffinique [Hb] dont la distribution de longueurs de chaînes varie entre  $C_{17}$  et  $C_{35}$ . Les additifs utilisés sont représentatifs de deux grandes familles : des additifs d'onctuosité, acide stéarique [AS] (de haute pureté) et trioléate de glycérol [TOG ou trioléine] de qualité industrielle, et des additifs EP-AW. Cette dernière catégorie comprend une molécule soufrée, le ditertio dodécyl pentasulfure [DTDP], et une molécule phosphorée, le tricrésyl phosphate [TCP].

Dans le cas de l'aluminium, le lubrifiant modèle fourni (CPR-Al) est constitué d'un kérosène [K] – l'analyse par GC révèle des longueurs de chaînes réparties entre  $C_{12}$  et  $C_{17}$  – et de deux additifs d'onctuosité, l'alcool laurique [Al L] et l'acide isostéarique [AiS].

Des solutions de chaque additif, séparés, puis groupés par deux ou trois dans une même huile de base, ont été réalisées.

La stabilité thermique des divers constituants de ces lubrifiants a été étudiée par thermogravimétrie couplée à des analyses GC/IR/MS. On ne note d'évolution chimique que dans le cas du DTDP, pour lequel des produits de décomposition de type alcènes en  $C_{11}$  et  $C_{12}$  sont observés entre 175 et 200°C.

### Les substrats

L'acier étudié est un acier bas carbone appartenant à la famille des IF-titane. Sa composition de surface initiale et son évolution lors du laminage ont été étudiées par ailleurs (10, 11). Il est utilisé sous forme de bandes de 1000 m de longueur, d'épaisseur 0,6 mm et de largeur 20 mm pour le laminoir-pilote, ou bien d'échantillons de  $10 \times 10 \text{ mm}^2$  pour les analyses.

L'aluminium est un alliage d'aluminium - magnésium Al 5182. Sa composition de surface a fait l'objet d'une étude séparée (10, 11).

Avant toute réaction d'adsorption, les surfaces doivent être nettoyées. L'acier étant, au départ, recouvert d'une huile

de protection, son nettoyage est effectué en deux étapes, procédure optimisée grâce au suivi des compositions superficielles par ToF-SIMS (12). La première consiste en un nettoyage de 5 min dans quatre bains successifs (dichlorométhane, hexane, acétone et méthanol) en présence d'ultrasons. La seconde consiste en une oxydation à température ambiante en atmosphère d'ozone sous rayonnement UV (30 min). Ces procédures n'étant applicables que pour des surfaces de quelques centimètres carrés, nous avons dû en mettre une autre au point pour les bandes à laminier. Elle consiste à effectuer une première passe de laminage (3 m/s, 30 % de réduction) en présence du lubrifiant étudié. Nous avons vérifié que cette opération enlevait la majeure partie de l'huile de protection.

### La technique principale d'analyse, le ToF-SIMS

Les analyses en SIMS statique ont été effectuées sur un spectromètre TRIFT I de la société Phi. La source d'ions primaires est un canon à ions de type métal liquide délivrant un faisceau d'ions  $\text{Ga}^+$  pulsé, d'énergie 15 kV. La surface analysée est fixée à  $117 \times 117 \mu\text{m}^2$ . Le temps d'acquisition des spectres d'ions secondaires est de 5 min afin que la dose totale d'ions primaires reçue par la zone analysée soit inférieure à  $10^{12}$  ions/cm<sup>2</sup>, limite qui assure des conditions statiques d'analyse pour les matériaux organiques. La résolution en masse  $M/\Delta M$  obtenue sur ces surfaces rugueuses est de l'ordre de 4000 à la masse 28. Chaque échantillon est analysé sur deux plages tant en mode négatif (spectre d'anions) que positif (cations).

La profondeur d'analyse en SIMS statique étant de l'ordre de la monocouche, les analyses effectuées après contact de la surface avec le lubrifiant montrent surtout la présence de l'huile de base. L'accès à l'interface tôle-huile ne peut être obtenu que par l'élimination progressive de cette huile par les solvants susdits, choisis car ils respectent les molécules adsorbées et les éventuels produits de réaction. Les spectres obtenus alors sur l'interface étant fort complexes, il a été nécessaire d'établir une bibliothèque de spectres de masse pour chacun des constituants des lubrifiants utilisés. Non seulement chaque additif peut être identifié par sa signature spectrale, mais son schéma de fragmentation particulier donne des informations supplémentaires. La recherche des produits de réaction entre additifs et surface métallique se fait en soustrayant successivement des spectres obtenus sur les surfaces laminées ou trempées, ceux obtenus sur le lubrifiant seul et sur la surface métallique propre.

Bien que le ToF-SIMS ne puisse être considéré comme une méthode d'analyse quantitative, la comparaison entre surfaces semblables peut donner une indication sur les divers taux de recouvrement, à condition de prendre un certain nombre de précautions quant aux procédures de normalisation des intensités des principaux pics caractéristiques de la surface et des adsorbats. Dans ce but, les intensités des ions caractéristiques des additifs, des produits réactionnels

et du substrat ont été mesurées sur chaque spectre et normalisées ( $I_{rel}$ ). Leurs évolutions en fonction de la température des bains de lubrifiant ou de la vitesse de laminage ont ensuite été tracées ; elles sont remarquablement reproductibles en dépit de la faiblesse des intensités.

Les additifs étudiés sont des solides ou des liquides très visqueux. Il est donc matériellement impossible de les introduire au voisinage de la surface dans l'enceinte sous ultravide du ToF-SIMS, comme on le ferait avec un gaz ou un liquide très volatil. Nous avons donc été obligés d'adopter la technique du trempage de l'échantillon dans le liquide. Cette technique ne pose pas de problème avec les échantillons oxydés préparés comme ci-dessus. Mais comment observer la chimisorption sur le métal atomiquement propre ? Nous n'avons pu surmonter cette difficulté. Aussi avons-nous adopté une technique utilisant un outil tranchant pour scalper la surface de la tôle immergée dans le liquide. Il nous est donc possible de comparer la chimisorption des additifs sur une surface oxydée intacte et sur une surface désoxydée activée par frottement (réaction tribochimique). Or ce sont les deux situations qui se rencontrent en laminage à froid, puisque la tôle entre oxydée et intacte dans l'emprise, puis y subit simultanément un frottement contre le cylindre et une déformation qui fait apparaître du métal atomiquement propre.

## ■ RÉSULTATS

Les surfaces d'acier et d'aluminium, préalablement nettoyées selon les procédures décrites, sont trempées durant 10 min dans le lubrifiant contenant l'additif maintenu à des températures comprises entre 50 et 150°C. Après avoir retiré les échantillons du bain, un court trempage dans l'hexane enlève l'excès d'huile de base et empêche toute contamination ambiante avant l'analyse. Puis, la surface est nettoyée suivant la procédure aux quatre solvants. Les spectres obtenus après chaque type de nettoyage permettent non seulement d'identifier adsorbats et produits de réactions, mais aussi de classer les additifs par enthalpie d'adsorption (8).

Il convient tout d'abord d'observer les réactions se produisant dans l'huile de base non additivée. Les coupes aliphatiques majoritairement présentes dans les deux huiles sont théoriquement faiblement réactives. Leur analyse par spectrométrie de masse en mode APCI (atmospheric pressure chemical ionization) montre qu'elles sont stables thermiquement au moins jusqu'à 150°C, et qu'elles contiennent des traces de soufre et d'oxygène dissous. Les analyses par ToF-SIMS des surfaces métalliques, nettoyées et mises à leur contact à des températures comprises entre 50 et 150°C, montrent qu'il existe une légère adsorption des alcanes dont le taux de recouvrement reste constant dans cette plage de température. En revanche, on détecte deux types d'espèces soufrées chimisorbées,  $S_x$  (avec  $x$  entier au moins égal à 3) et  $SO_y$  ( $1 \leq y \leq 4$ ). Quel que soit le substrat (acier, aluminium ou même wafer de silicium), le taux de recouvrement de chacune d'entre elles croît avec la température, mais celui du soufre oxydé croît beaucoup plus rapidement. Typiquement, les mesures XPS chiffrent l'évolution du taux de recouvrement en soufre total de 0,5 % à 50°C à 5 % à 150°C. L'oxygène impliqué dans cette réaction peut provenir soit de l'oxyde superficiel, soit de l'oxygène dissous dans l'huile elle-même.

Le soufre contenu dans les huiles de base risquant d'entrer en compétition avec les additifs dont nous voulons étudier la chimisorption, nous avons souvent été amenés à utiliser comme solvant l'hexadécane pur, car sa teneur en soufre est suffisamment basse pour être indétectable par ToF-SIMS.

## La chimisorption des additifs d'onctuosité

### Les acides gras

Ils réagissent par leur groupe polaire acide avec une forte tendance à former des couches ordonnées de type « tapis de Hardy » (13). Avec l'acide stéarique, sur l'acier, les spectres de masse montrent une forte présence des radicaux stéarates, traduisant l'existence d'une monocouche de stéarate de fer chimisorbée, véritable savon bidimensionnel

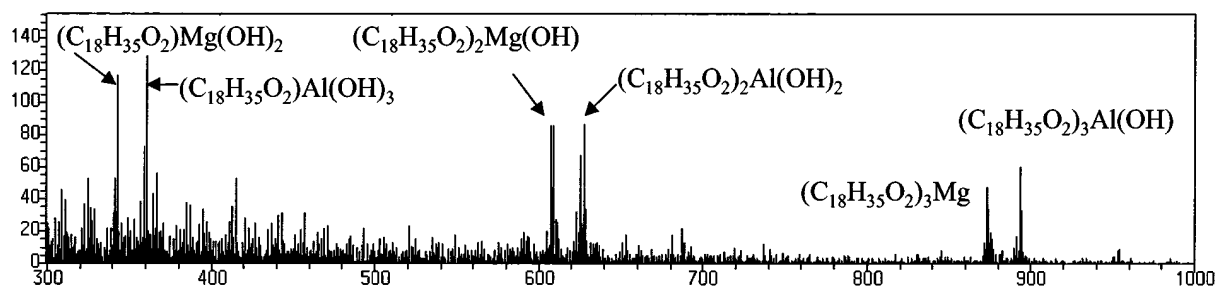


Figure 1. – Etude au trempé. ToF-SIMS. Spectre de masses des anions émis par une surface d'aluminium non oxydée (grattée), trempée 10 min dans une solution d'acide stéarique (1 %) dans l'hexadécane à 50°C. On y voit la présence d'ions organo-métalliques correspondant aux stéarates d'aluminium et de magnésium chimisorbés.

Figure 1. – Dipping the surfaces. ToF-SIMS. Mass spectrum (anions) obtained with an aluminium clean surface (scratched regions) dipped 10 min in a 1 % stearic acid solution in hexadecane (50°C). Evidence for aluminium and magnesium chemisorbed stearate ions.

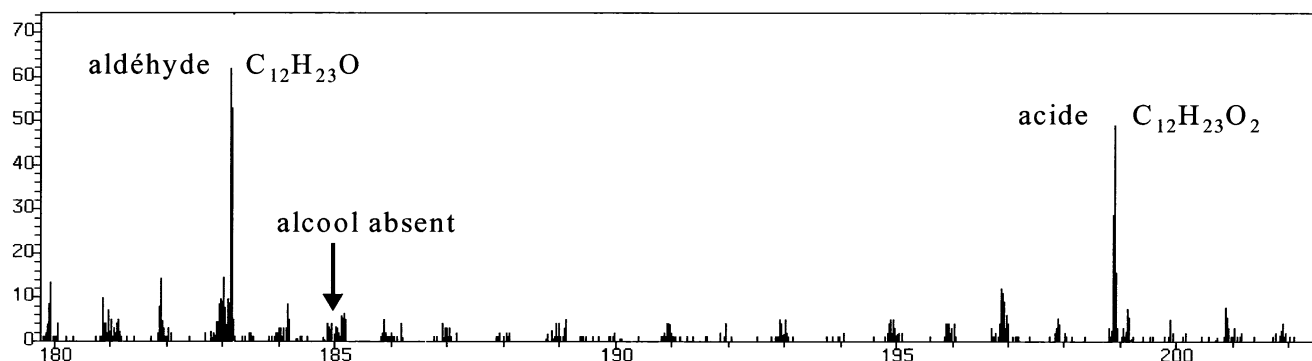


Figure 2. – Etude au trempé. ToF-SIMS. Spectre de masses des anions émis par une surface d'aluminium non oxydée (grattée) trempée 10 min dans une solution à 1 % d'alcool laurique dans l'hexadécane, à 50°C. On constate que l'alcool a été oxydé en aldéhyde et acide laurique.

Figure 2. – Dipping the surfaces. ToF-SIMS. Mass spectrum (anions) obtained with an aluminium clean surface (scratched regions) dipped 10 min in a 1 % lauric alcohol solution in hexadecane (50°C). Evidence for oxydation of the alcohol in aldehyd and lauric acid.

(2D). La détection d'anions organo-métalliques de type  $(C_{18}H_{35}O_2)_xFe(OH)_{3-x}$  avec  $x = 1, 2$  ou  $3$  pour le fer ferreux, et  $(C_{18}H_{35}O_2)_xFe(OH)_{4-x}$  avec  $x = 1, 2, 3$  ou  $4$  pour le fer ferrique confirme ce fait. Elle traduit probablement une dispersion des enthalpies d'adsorption autour de deux valeurs, l'une moyenne pour les anions stéarates, et l'autre plus élevée pour les organo-métalliques. Fait inattendu, on observe aussi la présence d'acide stéarique sous forme moléculaire, ce que l'on ne peut guère imaginer que sous forme d'îlots multicouches surmontant la monocouche de savon. Un grattage de la surface de l'acier ne modifie pas ces résultats.

Pour l'aluminium, les résultats sont analogues à ceux obtenus avec les surfaces scalpées (fig. 1), à ceci près que l'on observe simultanément des stéarates adsorbés d'aluminium et de magnésium ; on n'observe pas d'anions organo-métalliques avec les surfaces non scalpées. Ces stéarates bidimensionnels sont vraisemblablement la source des savons tridimensionnels correspondants identifiés dans les lubrifiants usagés (3).

### Les alcools gras

La chimisorption des alcools gras sur les surfaces d'acier et d'aluminium se fait aussi via le groupe polaire de la molécule, mais suivant un mécanisme différent car aucun des ions correspondant soit à la molécule d'alcool, soit au radical alcoolate n'est détecté. On n'observe que les ions caractéristiques de leurs produits d'oxydation, aldéhyde et acide (fig. 2) ; la monocouche chimisorbée est principalement composée de savon et d'« aldéhydate ».

Le degré d'avancement de cette réaction d'oxydation est favorisé par une élévation de température et par l'accroissement de la masse moléculaire de l'alcool (14). Seul, l'aluminium scalpé émet alors des anions organo-métalliques.

### Les esters gras

Dans le cas des esters, aucun groupe polaire n'est a priori disponible. Compte tenu de l'efficacité reconnue de ces additifs, il faut s'attendre à une dissociation de la molécule lors de sa chimisorption.

C'est en effet ce que l'on observe. Ainsi avec un mono-ester comme le caproate d'éthyle, quel que soit le substrat, on ne détecte pas l'ion moléculaire mais les ions correspondant aux deux groupements constitutifs, caproate ( $C_6H_{11}O_2^-$ ) et éthylate ( $C_2H_5O^-$ ), principaux constituants de la couche chimisorbée. Sur les surfaces scalpées, on détecte en plus les anions  $(C_6H_{11}O_2)_xMétal(OH)_{3-x}$ , formés à partir de la fonction acide de la molécule.

Dans le cas du trioléate de glycérol, un tri-ester, les possibilités de dissociations sont plus nombreuses. Conformément au schéma précédent, on ne détecte pas l'ion moléculaire, mais divers fragments : le plus simple (très intense) est le radical oléate ; le plus lourd correspond à la molécule de TOG ayant perdu un radical oléate. La chimisorption de ce tri-ester conduit donc à la formation de couches de savons de fer 2D et, en particulier, d'oléate de fer. C'est ce que confirme l'émission des anions organo-métalliques  $(C_{18}H_{33}O_2)Fe(OH)_2^-$  et  $(C_{18}H_{33}O_2)_2Fe(OH)^-$ .

En résumé, acides, alcools et esters gras conduisent tous trois à la formation, à la surface du métal, d'une couche chimisorbée contenant une grande proportion de savon 2D.

### Effet de la température

Une augmentation de la température a un effet inverse sur l'évolution des taux de recouvrement de la surface métallique en acide gras et en constituants du tri-ester : le taux de recouvrement d'une surface d'acier ou d'aluminium en stéarate ou isostéarate décroît tandis qu'il croît avec le TOG sur acier (fig. 3).

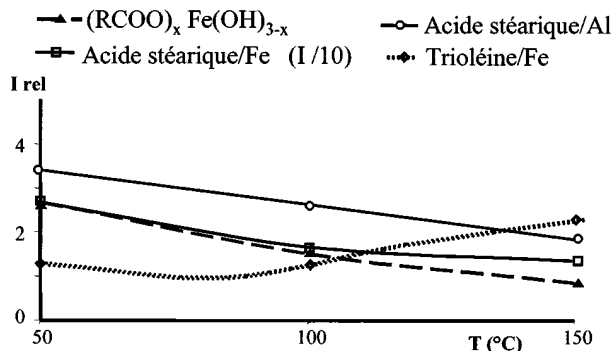


Figure 3. – Étude au trempé. ToF-SIMS. Evolution de l'intensité normalisée ( $I_{rel}$ ) des ions émis par les additifs d'onctuosité chimisorbés, en fonction de la température à laquelle a eu lieu la chimisorption. L'élévation de la température se traduit par une diminution du taux de recouvrement de la surface en stéarate et une augmentation de celui de la trioléine.

Figure 3. – Dipping the surfaces. ToF-SIMS. Normalized ions counts (i. e. surface coverage) emitted by the oiliness additives versus the chemisorption temperature. An increase in temperature induces the decrease of chemisorbed stearate coverage, and the increase of the triolein coverage.

Lorsque le lubrifiant ou le solvant contient ces deux additifs, on peut suivre l'évolution de la compétition d'adsorption entre ces deux types de radicaux. Ainsi à 50°C, sur l'acier oxydé, c'est l'acide stéarique qui prédomine. L'élévation de température d'adsorption entraîne la désorption des chaînes stéarate au profit des radicaux oléate. A 150°C, ce sont ces derniers qui prédominent.

La présence dans le lubrifiant de plusieurs additifs d'onctuosité bien choisis permet donc d'assurer, sur les tôles d'acier, la présence de savons chimisorbés dans une gamme de température plus large que s'il n'y en avait qu'un seul.

### Chimisorption des additifs extrême pression/anti usure

Cette famille d'additifs n'étant pas utilisée avec les alliages légers, l'étude n'a porté que sur leur interaction avec l'acier. D'autre part, comme on s'intéresse à la décomposition thermique de ces additifs, nous avons élargi la gamme des températures étudiées jusqu'à 230°C.

La comparaison des spectres ToF-SIMS et XPS, obtenus en faisant réagir le DTDP sur un wafer de silicium et sur l'acier, montre l'importance de la nature du substrat. Si aucune décomposition n'est observée sur le premier, il n'en va pas de même sur l'acier sur lequel le DTDP se fragmente dès 100°C et libère du soufre qui forme des ions polyatomiques  $S_4$  et  $S_3$ . Leur décomposition thermique engendre des ions S qui s'oxydent progressivement jusqu'au stade de sulfate. Puis, au-delà de 200°C, ces ions se décomposent et sont réduits à l'état d'ions sulfures. Là est probablement la source du sulfure de fer, élément précurseur des films tribo-

chimiques classiquement observés dans les traces de frottement sur acier effectuées en présence de cet additif (15, 16). La décomposition du TCP suit un schéma analogue conduisant à la formation de phosphates de fer. Dans chacun de ces deux cas, les radicaux organiques sont toujours présents sur la surface, plus ou moins dégradés.

En cas de co-adsorption de ces deux additifs, on n'observe aucun effet de synergie. En revanche, dans le cas de co-adsorption d'acide stéarique et de DTDP, on observe que les ions stéarates sont encore présents à 150°C à la surface d'acier, alors qu'ils désorbent bien avant si l'acide stéarique est utilisé seul, ce qui est sans doute à rapprocher du fait que l'enthalpie d'adsorption de l'acide stéarique est beaucoup plus élevée sur FeS que sur  $Fe_2O_3$  (17).

### Essais de laminage

Les bandes d'acier et d'aluminium sont laminées sur un laminoir pilote instrumenté dont la puissance maximale est de 60 kW. Durant la passe, les efforts de laminage et les couples exercés sur les deux cylindres de travail sont enregistrés ; la température de la tôle est mesurée à l'aide d'un thermocouple après le dernier palier de vitesse. Nous avons choisi d'opérer à un taux constant de réduction (40 %) et à vitesse constante. Pour chaque lubrifiant testé, deux valeurs de vitesse (2 et 5 m/s) sont imposées aux fins de comparaison, puis on essaye d'atteindre la vitesse maximale autorisée par le lubrifiant.

Le dépouillement des essais a été réalisé en trois étapes :

1) *résultats mécaniques* : évolution du coefficient de frottement et de la température des tôles en fonction de la vitesse de laminage pour les différentes formulations. ;

2) *vérification du régime de lubrification* : des observations en microscopie optique ont été faites sur les échantillons laminés pour vérifier que l'opération est bien conduite en régime mixte ;

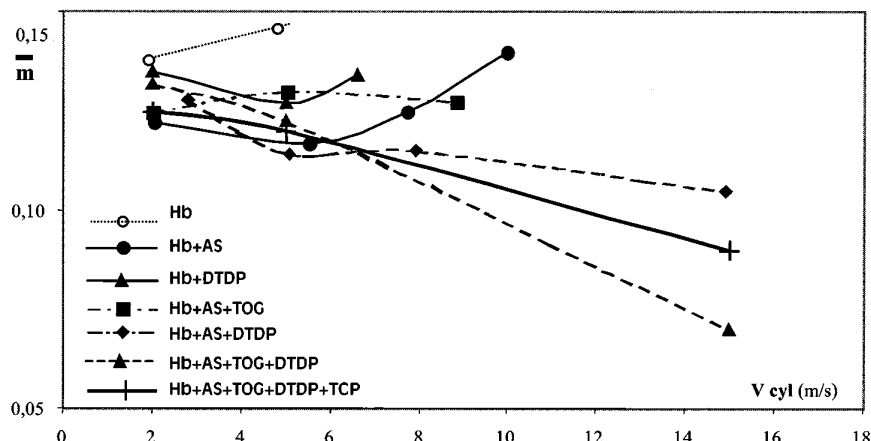
3) *analyses de surface des tôles laminées* : on recherche sur les spectres ToF-SIMS les ions caractéristiques des additifs et savons déjà identifiés lors des expériences au trempé. Une attention spéciale est portée à la recherche de pics nouveaux. Les intensités de ces ions sont exploitées en fonction de la température mesurée sur les tôles, paramètre commun aux essais de laminage et de chimisorption.

### Acier

Les lubrifiants utilisés en laminage sont les mêmes que ceux étudiés précédemment. Pour abaisser leur viscosité, et par là même l'épaisseur du film de lubrifiant, la température du lubrifiant est portée à 80°C dans le réservoir d'alimentation. La figure 4 illustre l'évolution du frottement tôle/cylindres pour des essais réalisés avec des lubrifiants modèles mono-, bi-, tri- et tétra-additivés. A basse vitesse (de 2 à 5 m/s), les additifs d'onctuosité utilisés seuls permettent de réduire le frottement, mais l'accroissement de la

Figure 4. – Laminage de l'acier. Evolution du coefficient de frottement de Tresca ( $0 \leq \bar{m} \leq 1$ ) tôle/cylindre en fonction de la vitesse de laminage. Lubrifiants : huile de base (Hb) mono- et poly-additivée (acide stéarique (AS) ; trioléate de glycérol (TOG) ; di tertio dodécyl pentasulfure (DTDP) ; tri crésyl phosphate (TCP)).

Figure 4. – Steel cold rolling. Evolution of the Tresca friction coefficient ( $0 \leq \bar{m} \leq 1$ ) between rolls and sheet, versus the rolling speed. Lubricant : base oil (Hb), pure or additivated with stearic acid (AS), triolein (TOG), di tertio dodecyl pentasulphide (DTDP), tri cresyl phosphate (TCP).



vitesse provoque une détérioration significative du frottement qui entraîne la saturation des moteurs du laminoin. Les additifs d'extrême-pression utilisés seuls ne sont guère efficaces ; mais, ajoutés aux premiers, ils permettent d'atteindre la vitesse de 15 m/s, ce qui s'accompagne d'une réduction significative du frottement.

Les spectres ToF-SIMS obtenus sur les tôles laminées mettent en évidence non seulement la présence des différents additifs contenus initialement dans les lubrifiants utilisés, mais aussi celle des produits de réaction déjà observés dans les expériences effectuées « au trempé », et rien qu'eux. Ainsi, avec les additifs d'onctuosité, retrouve-t-on les mêmes savons de fer 2D.

La combinaison des deux additifs polaires (AS et TOG) montre aussi qu'à 2 m/s (température de surface de bande mesurée 50°C), c'est surtout l'acide stéarique qui s'adsorbe à la surface du fer, alors qu'à 12 m/s (150°C), le tri-ester est prédominant sur la tôle (fig. 5). Tout ceci est conforme à ce qui a été observé lors des expériences effectuées au trempé.

Avec les additifs EP/AW, les analyses ToF-SIMS pratiquées sur les tôles laminées montrent bien la présence des ions caractéristiques  $S_x$ ,  $SO_x$ ,  $C_xH_yS_z$ ,  $C_xH_yFeS$  pour le DTDP, et phosphates pour le TCP. L'évolution de leurs taux de recouvrement respectifs en fonction de la vitesse de laminage confirme les comportements chimiques de ces additifs vis-à-vis des surfaces d'acier, observés au trempé. Mais le plus

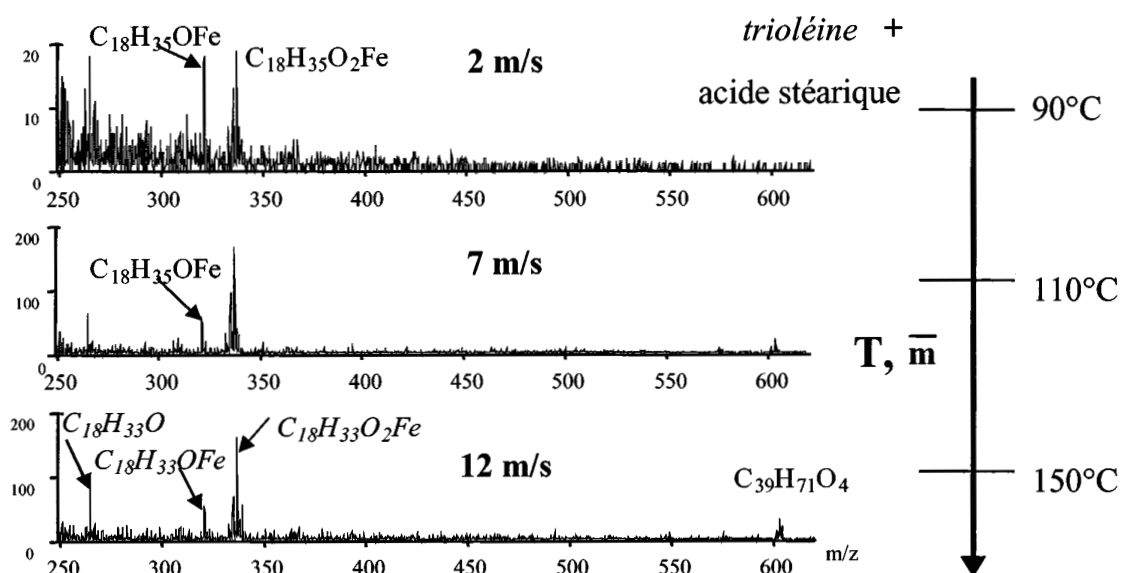


Figure 5. – Laminage de l'acier. Effet de la température sur la co-adsorption des additifs d'onctuosité. Spectres de masse ToF-SIMS (cations) obtenus sur des tôles laminées avec un mélange AS + TOG dans l'huile de base à 2, 7 et 12 m/s. En accord avec les essais au trempé (fig. 3), on observe qu'au fur et à mesure que la vitesse de laminage (et donc la température de bande) augmente, les ions stéarate chimisorbés sont remplacés par ceux issus de la trioléine.

Figure 5. – Steel cold rolling. Influence of the temperature on coadsorption of oiliness additives. ToF-SIMS mass spectra (cations) of sheets surfaces rolled at different rolling speeds (2, 7 et 12 m/s) with AS + TOG solutions in base oil. According to dipping experiments (fig. 3), we observe the substitution of chemisorbed stearate ions with oleate ions when sheet temperature increases.



intéressant est que l'on retrouve aussi les conséquences tribologiques de leur présence sur l'évolution du coefficient de frottement.

Le rapprochement des essais sur laminoir pilote et des analyses ToF-SIMS sur les tôles laminées permet l'établissement de courbes (fig. 6) reliant coefficient de frottement, température des tôles et intensité des ions caractéristiques des additifs, en fonction d'un paramètre unique, la vitesse de laminage. La présence des additifs chimisorbés est corrélée avec la réduction du frottement observée en fonction de la vitesse de laminage (dont dépend directement la température de la bande pour un couple métal - lubrifiant donné), ainsi qu'avec la chimisorption des additifs observée au trempé.

Les additifs d'onctuosité donnent un frottement modéré ; mais, au-delà de 5 m/s, l'élévation de température entraîne leur désorption, ce qui ne leur permet plus d'être actifs.

Les additifs extrême-pression sont moins efficaces à basse vitesse mais tiennent mieux lorsque la vitesse augmente. Comparativement, pour une même vitesse de laminage, la température de bande est inférieure d'environ 15°C à celles mesurées dans le cas des additifs d'onctuosité.

Dès lors qu'on associe des additifs des deux familles, on peut atteindre des vitesses de laminage plus élevées, et le frottement décroît avec la vitesse. Les causes en sont probablement multiples. Il y a, bien sûr, l'apparition avec la vitesse d'une composante hydrodynamique qui réduit les contacts entre cylindre et tôle. Deuxièmement, les sulfates, sulfures et phosphates résultant de la réaction des additifs avec la surface de la tôle constituent des couches protectrices à cission facile permettant de limiter les risques de microsoudures entre les aspérités métalliques de la surface du cylindre et celles de la tôle lors du contact. Enfin, les vitesses de laminage atteintes permettent vraisemblablement l'établissement d'une lubrification micro-hydrodynamique

probablement sur les plateaux, qui participe aussi à la limitation des températures de surfaces et contribue ainsi à la persistance de ces couches réactionnelles. On peut donc parler d'une probable synergie entre hydrodynamisme et additifs extrême-pression.

### Aluminium

Le coefficient de frottement varie peu en fonction de la vitesse de laminage (fig. 7) pour les additifs étudiés. Du fait de températures de bandes peu élevées (< 100°C), ils présentent une grande stabilité dans la gamme de vitesse pratiquée (2 à 10 m/s). Le frottement croît cependant lorsque la concentration en alcool laurique augmente au-delà de 1 %. Les alcools semblent plus efficaces que les acides correspondants, au moins à basse vitesse. Sur les tôles laminées avec les seuls acides gras, on observe les ions du type  $(RCOO)_xAl(OH)_{4-x}$  et  $(RCOO)_3Mg(OH)_{3-x}$ . Très sensibles à la vitesse de laminage, ce sont les témoins des réactions de l'acide gras avec le métal nu, déjà observés lors des essais au trempé, et seulement sur les surfaces activées par scalpage. Contrairement à ce qui se passe dans le cas de l'acier, les surfaces neuves et/ou activées par le frottement se formant au cours du laminage de l'aluminium semblent donc jouer un rôle spécifique vis-à-vis des additifs polaires.

On constate aussi que le laminage à basse vitesse en présence des seuls acides gras favorise l'hydroxylation de la surface (18), ce qui se traduit sur les spectres ToF-SIMS par une augmentation significative des pics de type  $Al_xO_y(OH)_z$ . Ces pics disparaissent avec l'augmentation de la vitesse de laminage, c'est-à-dire avec la température.

Dans le cas des tôles laminées avec les alcools gras, l'ion moléculaire de l'alcool n'est pas observé et aucun ion du type alcoolate n'est détecté. Seuls les ions correspondant aux aldéhydes et acides isologues sont identifiés à la surface

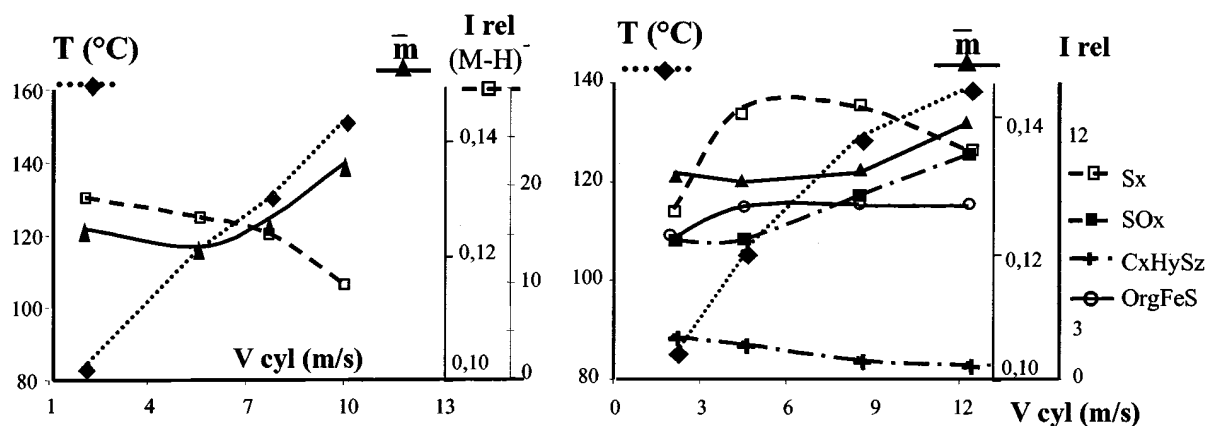


Figure 6. – Laminage de l'acier. Evolution du coefficient de frottement ( $\bar{m}$ ), de la température des bandes (T) et de l'intensité des ions émis par les additifs ( $I_{rel}$ ) en fonction de la vitesse de laminage. Lubrifiant : huile de base additivée de 1 % d'acide stéarique (à gauche) et de 3 % de DTDP (à droite).

Figure 6. – Steel cold rolling. Evolution of the friction coefficient ( $\bar{m}$ ), the sheet temperature and the ions emissions from additives as a function of the rolling speed. Lubricant : base oil with 1 % stearic acid (left) or 3 % DTDP (right).

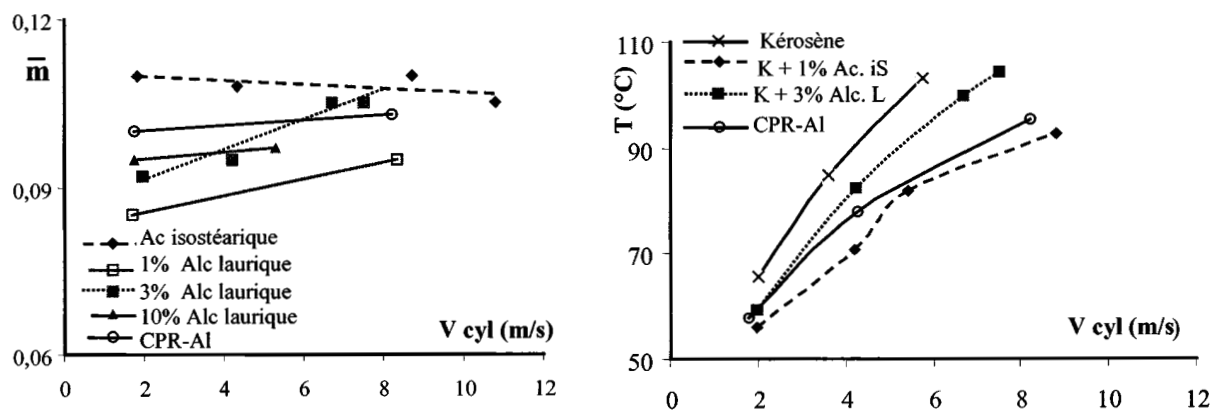


Figure 7. – Laminage de l'aluminium. Evolution du coefficient de frottement (à gauche) et de la température des bandes (à droite) avec la vitesse de laminage et la nature du lubrifiant.

Figure 7. – Aluminium cold rolling. Friction coefficient (left) and sheet temperature (right) evolution as a function of the rolling speed and the nature of the lubricant (stearic acid and lauric alcohol in base oil).

comme précédemment. Le laminage avec un ester (laurate de méthyle) semble aussi apporter une réduction du frottement. L'analyse des tôles laminées montre alors la présence en surface des ions laurate et méthoxy, ce qui confirme, une fois de plus, les essais au trempé.

## ■ CONCLUSION

Dotée d'une haute sensibilité et d'une détection moléculaire, la technique ToF-SIMS se révèle bien adaptée à l'étude des couches de molécules organiques chimisorbées sur les métaux et leurs oxydes.

Elle a permis de mettre au point des techniques efficaces de nettoyage des surfaces, puis de se faire une idée des espèces chimisorbées présentes sur un acier et un alliage léger mis en présence – en milieu liquide – d'additifs d'onctuosité et extrême-pression. L'étude montre l'importance de la nature du substrat et de la température. Elle montre aussi qu'en ce qui concerne les additifs d'onctuosité, la dissociation des esters et l'oxydation des alcools gras conduisent toujours à la formation de radicaux carboxylates chimisorbés.

Si les expériences effectuées au trempé montrent bien que les additifs réagissent sur les surfaces métalliques comme il a été observé dans le cas de la lubrification par les huiles moteur, il en va de même lors du laminage à froid puisque l'on retrouve sur les tôles laminées les espèces observées lors des expériences effectuées au trempé et rien qu'elles. Aucun composé nouveau dû à l'effet des hautes pressions spécifiques au laminage n'a pu être observé. Les phénomènes paraissent être régis d'abord par la nature du substrat et la température de contact, chacun de ces deux paramètres étant lié au frottement. Contrairement à ce qui se passe pour l'acier, on acquiert avec l'aluminium la preuve que de la surface atomiquement propre apparaît au contact du lubrifiant dans l'emprise.

Enfin, on peut avancer comme hypothèse de travail l'existence d'une synergie entre l'effet tribochimique dû aux additifs EP et une lubrification micro-hydrodynamique que l'on ne peut actuellement mettre en évidence, mais dont il existe des modélisations.

## Remerciements

Cette recherche a été effectuée dans le cadre du CPR « Mise en forme des matériaux : contact outil - métal - lubrifiant », avec le support du CNRS, de l'Irsid (Usinor), et de Péchiney. Ont participé au CPR les laboratoires suivants : CEMEF (École des Mines de Paris), IMF (INP Toulouse), LMC (INSA de Lyon), LMS (Université Paris-Sud), LTDS (École Centrale de Lyon), PMC (Collège de France) et SCA (CNRS).

## bibliographie

- (1) MARTIN (J.-M.), MONTES (H.), GEORGES (J.-M.), CHERMETTE (H.). – Utilisation de l'AES pour l'analyse chimique des surfaces créées lors du frottement. **Analisis**, 6, 3 (1978), p. 116-120.
- (2) MARTIN (J.-M.), BELIN (M.). – New trends in analytical tribology. **Thin Solid Films**, 236 (1993), p. 173-179.
- (3) CHAMBAT (F.), LASHERMES (M.), HENDRICK (H.). – Organometallic compounds produced during aluminium cold rolling. **ASLE Lubr. Eng.**, 43, 7 (1986), p. 522-527.
- (4) DELAMARE (F.), KUBIÉ (J.), LEVÊQUE (R.). – Formation de films de transfert sur les aciers à outils au cours du laminage à froid des aciers inoxydables, **Bull. Cercle Et. Mét.**, XIV, 4 (1978), p. 243-259.
- (5) DELAMARE (F.), VATHAIRE (M. de), KUBIÉ (J.). – An evaluation of the plain strain compression test. Experimental study of the friction test. II. Role of transfer layers in boundary lubrication, **J. of Lubrication Tech.**, 104 (1982), p. 545-551.
- (6) AYACHE (G.). – Contribution à l'étude de la lubrification en laminage à froid des produits plats. Thèse EMP (1984).

- (7) HAURET (G.). – Lubrification et état de surface en laminage à froid des aciers inoxydables, thèse EMP (1993).
- (8) DAUCHOT (G.), DE PUYDT (Y.), COMBARIEU (R.), REPOUX (M.), DELAMARE (F.). – ToF-SIMS evidence of tribochemical reactions in the cold rolling of steel. Proc. of the SIMS XI conf. (1997), ed. by Gillen (G.), Lareau (R.), Bennett (J.), Stevie (F.), John Wiley & Sons (1997), p. 513-516.
- (9) DESSALCES (G.). – Rapport CPR « Mise en forme des matériaux : contact outil - métal - lubrifiant » (30 mars 2000).
- (10) PLASSART (G.), HUNTZ (A-M.), PENELLE (R.), AUCOUTURIER (M.). – Formation et évolution des couches superficielles de deux alliages métalliques (Al-Mg, acier IF-Ti) au cours du laminage à froid. Ce numéro, p. 161-140.
- (11) PLASSART (G.). – Formation et évolution des couches superficielles de deux alliages métalliques (Al-Mg, acier IF-Ti) au cours du laminage à froid : microstructure et physico-chimie. Thèse Université Paris-Sud, Orsay (1999).
- (12) DAUCHOT (G.). – Tribochimie du laminage à froid des aciers à bas carbone et des alliages d'aluminium. Étude par ToF-SIMS de la chimisorption des additifs de lubrification. Thèse EMP (1999).
- (13) BOWDEN (F.P.), TABOR (D.). – Structure and properties of lubricant monolayers. Part.II. The friction and lubrication of solids. IX, Oxford University Press, London (1964), p. 384-402.
- (14) PAGNOUX (N.). – Étude par ToF-SIMS de l'adsorption d'alcools et d'acides gras sur aluminium et acier. Mémoire de stage, DEA de physique et génie des matériaux, École des Mines de Paris, Université de Nice-Sophia Antipolis (1999).
- (15) ALLUM (K.G), FORD (J.F.). – The influence of chemical structure on the load carrying properties of certain organo-sulphur compounds. **J. of the Institute of Petroleum**, 51, n° 497 (1965), p. 145-169.
- (16) PLAZA (S.). – Some chemical reactions of organic disulfides in boundary lubrication. **ASLE Transaction**, 30, 4 (1987), p. 493-500.
- (17) HIRONAKA (S.), YAHAGI (Y.), SAKURAI (T.). – Heats of adsorption and antiwear properties of some surface active substances. **Bull. of JPI**, 17, 2 (1975), p. 201-205.
- (18) DUNLOP (H.M.), BENMALEK (M.). – Role and characterization of surfaces in the aluminium industry. **J. Phys. IV France**, 7, C6 (1997), p. 163-174.