

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



11 Numéro de publication: **0 315 532 B1**

12

FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

- 45 Date de publication de fascicule du brevet: **07.04.93** 51 Int. Cl.⁵: **C10M 103/06, C10M 111/02, C10M 125/18, C10M 173/02, //(C10M111/02,101:02,103:06, 105:22),(C10M173/02,125:18), C10N10:06,C10N40:24, C10N50:08**
- 21 Numéro de dépôt: **88402758.2**
- 22 Date de dépôt: **03.11.88**

- 54 **Procédé de lubrification de la surface de pièces métalliques, en cuivre ou en alliages à base de fer ou de cuivre, devant être déformées à froid ou à chaud et moyens de lubrification mis en oeuvre.**

- 30 Priorité: **06.11.87 FR 8715437**

- 43 Date de publication de la demande:
10.05.89 Bulletin 89/19

- 45 Mention de la délivrance du brevet:
07.04.93 Bulletin 93/14

- 84 Etats contractants désignés:
AT BE CH DE ES FR GB IT LI NL SE

- 56 Documents cités:
GB-A- 799 192
US-A- 3 215 630
US-A- 3 830 280
US-A- 4 507 214

- 73 Titulaire: **COMPAGNIE FRANCAISE DE PRO-
DUITS INDUSTRIELS**
28, Boulevard Camélinat
F-92233 Gennevilliers(FR)

- 72 Inventeur: **Schapira, Joseph**
32 Rue Miollis
F-75015 Paris(FR)
Inventeur: **Droniou, Patrick**
5ter Rue de Tilly
F-92700 Colombes(FR)
Inventeur: **Hilaire, Patrick**
59 Avenue du Mantois
F-78200 Mantes la Ville(FR)
Inventeur: **Seratsinsky, Jean-Louis**
42 Rue Touzelin
F-95110 Sannois(FR)

- 74 Mandataire: **Koch, Gustave et al**
Cabinet PLASSERAUD 84, rue d'Amsterdam
F-75009 Paris (FR)

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet européen, toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est réputée formée qu'après paiement de la taxe d'opposition (art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

EP 0 315 532 B1

Description

L'invention a pour objet un procédé de lubrification de la surface de pièces métalliques, en cuivre ou en alliages à base de fer ou de cuivre, devant être déformées à froid ou à chaud.

5 Elle vise également, et ce à titre des produits industriels nouveaux, des moyens de lubrification mis en oeuvre dans le susdit procédé, ces moyens comprenant essentiellement un agent lubrifiant ainsi que des compositions contenant cet agent.

10 Les alliages concernés sont ceux dans lesquels le cuivre ou le fer constituent l'élément principal et qui comprennent notamment les laitons, les bronzes, les cupronickels, le maillechort, les aciers, les fontes et les aciers inoxydables.

Lorsqu'un métal ou alliage doit être déformé à froid, notamment lorsqu'il est à la température ambiante avant l'opération de déformation qui peut être une extrusion, une frappe à froid, un étirage ou un tréfilage, ou lorsqu'on modifie la limite d'élasticité du métal en élevant sa température avant l'opération de déformation, qui peut alors être un matricage, forgeage ou estampage, il convient de réduire auparavant les forces de frottement, pour ramener les pressions de formage à un niveau compatible avec la résistance des matériaux constitutifs de l'outillage utilisé.

15 Il est connu d'avoir recours dans ce but à une lubrification permettant d'obtenir un très bas coefficient de frottement qui doit être maintenu pendant toute la durée de l'opération de déformation, pour que la pièce formée présente un bon état de surface et pour que soit évitée une usure trop rapide de l'outillage.

20 Les moyens utilisés jusqu'à ce jour pour abaisser le coefficient de frottement consistent à réaliser sur la pièce à déformer une préparation de surface suivie d'une lubrification.

La préparation de surface peut être constituée par un dégraissage, un décapage, un grenailage, un affinage, une phosphatation, une oxalation, une galvanisation ou un cuivrage, ou par une combinaison de plusieurs de ces traitements.

25 Le métal ainsi préparé est ensuite revêtu d'une couche lubrifiante qui peut être constituée

- * par une huile lubrifiante à base d'huiles minérales, animales, végétales ou de synthèse comprenant des additifs dits d'extrême-pression, des esters gras naturels ou de synthèse et des agents anti-oxydants,
- * par un savon résultant de la réaction entre un acide gras d'origine naturelle ou de synthèse, ayant une chaîne carbonée comprise entre C₁₀ et C₂₂ et un hydroxyde alcalin, une amine ou une alcanolamine, ce savon comprenant en outre des agents dispersants, des séquestrants évitant la formation de savons insolubles, des bactéricides et des fongicides ou
- * par un lubrifiant solide utilisé seul ou en dispersion dans l'un des deux produits décrits ci-dessus, les lubrifiants solides les plus couramment utilisés étant le bisulfure de molybdène pour les déformations

35 à froid et le graphite pour les déformations à chaud.
Le bisulfure de molybdène et le graphite donnent satisfaction du point de vue de l'abaissement du coefficient de frottement mais présentent un certain nombre d'inconvénients majeurs, car mis en oeuvre sous forme de poudres ou de dispersions noires très collantes et difficiles à éliminer, ils occasionnent des salissures du poste de travail, des salissures de l'atelier et des salissures sur les pièces traitées et les outillages.

40 De plus, les difficultés qu'il y a à éliminer le bisulfure de molybdène et le graphite des surfaces traitées posent des problèmes au moment des opérations subséquentes à la déformation, c'est-à-dire par exemple avant la mise en peinture, l'usinage, un nouveau cycle de déformation et autres traitements thermiques qui peuvent être entravées par la présence de soufre dans le cas du bisulfure de molybdène.

45 Enfin le colmatage des circuits de distribution est fréquent en raison toujours des mêmes difficultés d'élimination des produits en question.

L'ensemble des inconvénients liés à l'utilisation du bisulfure de molybdène et du graphite a conduit l'homme de l'art dans les vingt dernières années à étudier des compositions lubrifiantes à base de sels minéraux ou de produits de synthèse auxquels leur manque d'efficacité a interdit de trouver des applications industrielles d'envergure.

50 Et c'est à la Société Demanderesse que revient le mérite d'avoir apporté à l'issue de recherches approfondies, une solution à ce difficile problème en trouvant qu'il était possible de conférer aux surfaces de pièces métalliques devant être déformées à froid ou à chaud un coefficient de frottement au moins aussi faible qu'avec le bisulfure de molybdène ou avec le graphite, sans entraîner les inconvénients inhérents à l'utilisation de ces produits, en traitant lesdites pièces métalliques, après la préparation de surface traditionnelle, (qui peut comprendre un dégraissage, un grenailage, un affinage, une phosphatation, une oxalation ou plusieurs de ces traitements) avec au moins l'un des halogénures de lanthanide du groupe constitué par le fluorure de lanthane et par le fluorure de cérium, qui est de préférence mis en oeuvre sous

la forme d'une dispersion aqueuse ou huileuse ou enrobé dans une cire ou encore en mélange avec un savon sec en poudre, les produits en question, qui sont aisément éliminables, n'étant ni noirs, ni collants.

Il s'ensuit que le procédé, conforme à l'invention, de lubrification de la surface de pièces métalliques en cuivre ou en alliages à base de fer ou de cuivre, destinées à être déformées à froid ou à chaud, est caractérisé par le fait qu'après la préparation de la surface traditionnelle, on applique à la surface desdites
5 pièces au moins l'un des halogénures de lanthanide du groupe constitué par le fluorure de lanthane et par le fluorure de cérium, de préférence sous la forme d'une dispersion aqueuse ou huileuse ou d'un mélange avec une cire ou un savon sec en poudre.

L'invention a également pour objet l'utilisation pour la lubrification de la surface de pièces métalliques
10 en cuivre ou en alliages à base de fer ou de cuivre, devant être déformées à froid ou à chaud, d'un agent lubrifiant essentiellement constitué par au moins l'un des halogénures de lanthanide du groupe constitué par le fluorure de lanthane et par le fluorure de cérium.

Le susdit agent lubrifiant est, de préférence, mis en oeuvre sous la forme d'une dispersion aqueuse ou sous la forme d'un mélange avec un savon sec en poudre.

Les susdits dispersions et mélanges ainsi que les concentrés à partir desquels on prépare les dispersions, constituent des produits ou mélanges industriels nouveaux.

On signale que le fluorure de cérium a déjà été ajouté à des graisses destinées à être utilisées dans des conditions extrêmes de température ou de pression (brevet US No. 4.507.214) et que les fluorures de cérium et de lanthane ont été mis en oeuvre dans la coulée sous pression de métaux fondus (brevet US
20 No. 3.380.280).

Mais, ces documents antérieurs non seulement ne concernent pas la déformation à froid et à chaud de métaux à base de cuivre ou de fer, mais de plus ne contiennent aucune suggestion de nature à inciter l'homme de l'art à appliquer les composés en question à ce domaine technique.

Comme indiqué plus haut, les halogénures de lanthanide peuvent être mis en oeuvre sous la forme de
25 dispersions aqueuses ou huileuses ou enrobés dans une cire ou encore en mélange avec un savon sec en poudre.

En ce qui concerne tout d'abord les dispersions aqueuses d'halogénures de lanthanide, elles comprennent des agents tensio-actifs à action mouillante ou dispersante, qui peuvent être choisis parmi

- les dérivés anioniques et notamment d'une part des sels formés entre un hydroxyde alcalin, une amine ou une alcanolamine et un acide gras d'origine naturelle ou de synthèse ayant une chaîne carbonée de C₁₀ à C₂₂ et d'autre part par les sels d'un hydroxyde alcalin, d'une amine ou d'une alcanolamine d'un corps gras sulfaté, d'alcools gras sulfatés, d'amides gras sulfatés, de non-ioniques sulfatés, d'hydrocarbures sulfonés, d'alkylaryles sulfonés,
- des dérivés non-ioniques et notamment des esters de polyéthylèneglycol, des dérivés oxyéthylénés et oxypropylénés d'alcools à poids moléculaire élevé, d'amides, d'amides substitués, d'acides gras, d'esters ou d'amines.

Ces dispersions aqueuses peuvent également contenir un ou plusieurs agents séquestrants, un ou plusieurs agents anti-corrosion, un ou plusieurs agents de conservation ou encore à la fois plusieurs de ces différents produits.

Les agents séquestrants peuvent être choisis dans le groupe comprenant l'EDTA, le NTA, les phosphonates de sels de métaux alcalins ou d'alcanolamine et les polyphosphates.

Les agents anti-corrosion peuvent être choisis parmi les sels de métaux alcalins ou d'alcanolamines d'acides sulfoniques, d'acides carboxyliques, oléylsarcosiniques et d'acides alkylarylsulfonamidocarboxyliques.

Les agents de conservation peuvent être choisis parmi le formol, les dérivés triaziniques, l'orthophénylformol ou son sel de sodium.

Les dispersions huileuses peuvent contenir des huiles minérales d'origine pétrolière qui peuvent être des huiles paraffiniques, des huiles naphthéniques, des huiles aromatiques. L'huile peut également être une huile de synthèse telle qu'une polyalphaoléfine ou un alkylat, une huile végétale telle que l'huile de colza, l'huile de ricin, l'huile de soja ou animale telle que l'huile de lard, l'huile de pied de boeuf. Ces dispersions
50 huileuses peuvent contenir, en outre, des esters gras de synthèse tels que des esters de polyéthylèneglycol et des adjuvants de viscosité tels que des aluminosilicates et les dérivés carboxyliques modifiés.

Elles peuvent également contenir un ou plusieurs agents de dispersion, un ou plusieurs agents de conservation ou encore à la fois plusieurs de ces produits.

Les agents de dispersion peuvent être des alkylarylsulfonates de calcium ou d'aluminium.

Les agents de conservation peuvent être choisis parmi les dérivés triaziniques.

Les cires utilisées pour enrober les halogénures de lanthanide peuvent être des cires d'origine minérale telles que les cires microcristallines ou les paraffines ainsi que des cires d'origine animale ou végétale.

Elles peuvent contenir, en outre, des agents de texture permettant de modifier l'aspect du produit final tels que des esters d'acides gras, notamment des carboxylates de polyglycol tels que l'oléate de poléthylèneglycol.

Les savons secs en poudre peuvent être formés par les produits de réaction entre les hydroxydes alcalins et/ou alcalino-terreux avec au moins un acide gras d'origine naturelle ou de synthèse ayant une chaîne carbonée de C₁₀ à C₂₂.

Il est enfin possible de prévoir dans les susdits produits lubrifiants des charges inertes qui peuvent être des carbonates, des sulfates ou de l'eau.

L'application de l'agent lubrifiant et des dispersions et mélanges pour sa mise en oeuvre conforme à l'invention sur la surface des pièces à déformer peut être effectuée

- par aspersion à l'aide d'un pistolet pneumatique,
- au trempé à froid ou à chaud,
- manuellement par enduction au pinceau, à la brosse, au rouleau ou encore
- par frottement d'un bâton de cire,
- par enrobage par passage dans une boîte à savon en poudre de tréfilage.

Lorsque l'agent lubrifiant est appliqué sous la forme d'une dispersion aqueuse ou huileuse ou sous la forme d'un mélange avec une cire, sa concentration dans le milieu d'application est de 0,05 à 60% en poids; il est préférentiellement de 0,05 à 5% en poids dans le cas d'une dispersion aqueuse, de 0,1 à 15% en poids dans le cas d'une dispersion huileuse et de 5 à 60% en poids dans le cas d'un mélange avec une cire et de 0,05 à 5% en poids dans le cas d'un mélange avec un savon en poudre.

Pour constituer les dispersions aqueuses ou les dispersions huileuses, on peut avoir recours à des poudres ou à des liquides comportant, outre au moins l'un des halogénures de lanthanide du groupe constitué par le fluorure de lanthane et par le fluorure de cérium, les autres constituants des dispersions sous forme concentrée.

Ces produits concentrés peuvent avoir une teneur en au moins l'un des susdits halogénures de lanthanide qui est respectivement de 5 à 30% en poids dans le cas de ceux destinés à fournir les dispersions aqueuses et de 1 à 50% dans le cas de ceux destinés à fournir des dispersions huileuses.

La dilution au moment de l'application, si elle est nécessaire, est réalisée à l'aide d'eau pour les dispersions aqueuses et à l'aide d'une huile ou d'un solvant pétrolier dans le cas de dispersions huileuses.

Par ailleurs, les agents lubrifiants peuvent être introduits dans le milieu d'application simultanément à un lubrifiant classique, et avantageusement, on peut mettre à la disposition de l'utilisateur, séparément les uns des autres, un ensemble de produits permettant de réaliser le procédé conforme à l'invention, à savoir:

- un premier produit essentiellement constitué d'halogénure de lanthanide, notamment de fluorure de cérium et/ou de lanthane à une concentration de 1 à 99,9%, et
- dans le cas de la réalisation du procédé par mise en oeuvre d'une dispersion aqueuse, un second produit conduisant au dépôt d'un savon, ou
- dans le cas de la réalisation du procédé par mise en oeuvre d'une dispersion huileuse, un troisième produit constitué par une huile pouvant comporter les additifs prévus dans ce cas,
- dans le cas de la réalisation du procédé par mélange avec un savon sec en poudre, un quatrième produit constitué par ce savon sec en poudre,

le premier et le second, le troisième ou le quatrième produit, selon le cas, pouvant être commercialisés sous la forme de "kits".

Avant d'illustrer l'invention à l'aide des exemples comparatifs qui suivent et dans lesquels sont indiqués quelques modes de réalisation avantageux mais nullement limitatifs de l'invention, on souligne un avantage particulier résidant dans la possibilité de réaliser sur un même lieu de production, et avec une gamme unique de préparation de surfaces et de lubrification, la déformation de pièces diverses qui, dans la mesure où on appliquait les techniques de l'art antérieur, nécessitaient des préparations de surfaces différentes.

EXEMPLE 1

On procède à un essai comparatif en utilisant successivement, dans le test dit de l'anneau, des dispersions dans l'huile de fluorure de cérium, de graphite et de bisulfure de molybdène. Les graphites et bisulfures de molybdène utilisés sont de qualité couramment utilisée pour ce type d'application, à savoir

- un graphite en poudre ayant une granulométrie telle que 50% des grains ont une taille inférieure à 8 µm et 100% une taille inférieure à 32 µm, la surface spécifique BET étant de 16 m²/g, ce graphite pouvant être celui de qualité T10 de LONZA,
- un bisulfure de molybdène en poudre de 99% de pureté et d'une granulométrie telle que 50% des grains ont une taille inférieure à 8 µm, par exemple celui de qualité n° 4 de la Société KS PAUL.

EP 0 315 532 B1

Le fluorure de cérium utilisé se présente sous la forme de poudre blanche à 98% de pureté d'une granulométrie telle que 74% des grains ont une taille inférieure à 100 μm .

Le test de l'anneau utilisé pour mesurer le coefficient de frottement obtenu à l'aide des différentes dispersions huileuses est décrit dans l'ouvrage "Metal deformation process : friction and lubrication" par J.A. SCHEY, pages 270-271, édité par Marcel Dekker en 1970.

Ce test permet de déterminer le coefficient de frottement existant entre un outil et un matériau soumis à une déformation plastique dans des conditions particulières de surface et de lubrification.

Ainsi, lorsqu'un anneau en métal est écrasé entre deux tas plats, on constate que le diamètre d'alésage, pour un écrasement donné, dépend des conditions de frottement; plus les frottements sont faibles, plus l'alésage est grand.

Les anneaux utilisés pour l'essai sont en acier de qualité XC 10 et présentent les dimension suivantes:

- diamètre extérieur	42 mm
- diamètre intérieur	21 mm
- hauteur	7 mm.

L'outillage utilisé pour le test est composé de deux tas plats en acier de qualité Z 20 OC 12. La réduction de hauteur de l'anneau lors des essais varie de 20 à 40%.

Les résultats des mesures de la variation de hauteur et de la variation du diamètre intérieur permettent, par l'intermédiaire d'abaques préétablies, de déduire la valeur du coefficient de frottement du contact.

Dans le cadre du présent exemple, les anneaux ont été lubrifiés par trempage à température ambiante dans des dispersions à 5% en poids de graphite, de bisulfure de molybdène ou de fluorure de cérium dans une huile naphthénique de viscosité égale à 75 centistokes à 40 ° C.

Les résultats obtenus sont réunis dans le tableau I.

TABLEAU I

Essai	Coefficient du frottement	Aspect de l'anneau après déformation
Huile minérale + 5% CeF ₃	0,13	brillant et propre
Huile minérale + 5% MoS ₂	0,13-0,14	noir et collant
Huile minérale + 5% graphite	0,13-0,14	noir et collant

Cet exemple met en évidence le fait que l'agent lubrifiant selon l'invention permet d'obtenir des coefficients de frottement satisfaisants pour un résultat visuellement plus flatteur et sans que la pièce traitée comporte des salissures.

EXEMPLE 2

On procède à un essai comparatif réalisé dans les conditions industrielles et consistant en une opération de "filage avant" effectuée sur des pièces du type lopins creux en acier.

Classiquement, on prépare les lopins destinés à être soumis au filage avant, en procédant successivement à une phosphatation qui peut être réalisée avec un bain de phosphatation du type de celui commercialisé sous la marque THERMOGRANODINE 701® par la Société Demanderesse et mis en oeuvre de manière habituelle, cette phosphatation étant suivie d'une enduction au trempé dans une dispersion aqueuse de MoS₂ comportant 5% en poids de ce produit.

Il est impossible de réaliser le susdit filage avant en procédant à la phosphatation suivie d'une simple lubrification par dépôt de savon : en effet, il se produit alors une détérioration rapide de l'outillage et les pièces obtenues sont hors cotes.

Dans le présent essai comparatif, on soumet deux séries de 600 lopins du type identifié ci-dessus successivement à une phosphatation à l'aide de THERMOGRANODINE 701 et à une lubrification au trempé en utilisant dans le premier cas une dispersion aqueuse classique à 5% en poids de MoS₂, et dans le deuxième cas un mélange d'une dispersion aqueuse à 0,5% en poids de CeF₃ et d'une solution à 5% en poids d'un agent tensio-actif anionique, constitué par un savon, en l'occurrence du stéarate de sodium, par exemple celui commercialisé par la Société Demanderesse sous la marque PROLUB TS 438 et qui conduit au dépôt d'un savon lubrifiant.

Les conditions de la mise en oeuvre de la lubrification sont réunies dans le tableau II.

TABLEAU II

	Selon l'art antérieur	Selon l'invention
Composition du bain	MoS ₂ dispersion à 5% dans l'eau	PROLUB TS 438 : 5% CeF ₃ : 0.5% eau en qsp 100
Température	60 ° C	80 ° C
Durée du trempage	1 minute	5 minutes

Le contrôle dimensionnel effectué sur les 600 pièces, déformées après traitement selon le procédé conforme à l'invention, fournit des résultats identiques à ceux enregistrés après traitement selon le procédé conforme à l'art antérieur; ces résultats montrent que les pièces déformées sont conformes aux tolérances rappelées dans le tableau III:

TABLEAU III

	Tolérance en mm autour de la norme
diamètre extérieur \varnothing 1	0 à + 0,35
diamètre extérieur \varnothing 2	0 à + 0,40
diamètre extérieur \varnothing 3	0,10 à + 0,20
diamètre intérieur " \varnothing int."	0,30 à + 0

Les diamètres extérieurs \varnothing 1, \varnothing 2, \varnothing 3 et le diamètre intérieur \varnothing int. sont spécifiques à la forme de la pièce et apparaissent sur la figure unique, qui montre ladite pièce en coupe axiale, respectivement en a, b, c et d.

Le contrôle des angles de déformation par projection de profil indique des résultats similaires pour les deux procédés.

Les pièces déformées après traitement par mise en oeuvre du procédé conforme à l'invention sont aisément manipulables et d'aspect plus propre qu'avec le procédé habituel.

Cet exemple démontre par conséquent que grâce à l'invention, il est possible de réaliser industriellement des déformations à froid de pièces qui nécessitaient dans l'art antérieur la mise en oeuvre de bisulfure de molybdène; l'avantage apporté par l'invention réside dans l'aspect propre des pièces obtenues, ce qui n'est pas le cas pour les pièces traitées selon l'art antérieur qui doivent être nettoyées avant les opérations subséquentes.

EXEMPLE 3

On procède à un essai comparatif réalisé dans les conditions industrielles et consistant en une opération de filage avant puis de filage arrière sur des lopins en acier à l'aide d'une presse hydraulique d'une puissance de 600 T (vitesse d'avancement du poinçon = 40 mm/s).

Deux séries de 2100 lopins du type susdit sont soumises aux opérations successives de filage avant et arrière après traitement de lubrification selon le procédé de l'art antérieur pour la première série et selon le procédé conforme à l'invention pour la deuxième série, chacun de ces traitements étant effectué après phosphatation avec le produit THERMOGRANODINE 701 qui est un bain de phosphatation commercialisé par la Société Demanderesse et qui est mis en oeuvre de manière habituelle. Dans le tableau IV, on a réuni les caractéristiques des deux traitement de lubrification.

TABLEAU IV

	Selon l'art antérieur	Selon l'invention
5 Composition du bain lubrifiant	Savon Lubrifiant PROLUB TS 438: 5% en poids dans l'eau	5% en poids de savon lubrifiant PROLUB TS 438 et 0,5% en poids de CeF ₃ dans l'eau
Durée du traitement	5 minutes	5 minutes
10 Température du bain	80 ° C	80 ° C

Les opérations de filage avant puis de filage arrière étant effectuées, on prélève 50 pièces sur chaque série et on les soumet aux contrôles dimensionnels classiques et à la mesure comparative de l'écart type. Les résultats enregistrés sont réunis dans le tableau V.

TABLEAU V

	Selon l'art antérieur	Selon l'invention
20 Ecart-type filage arrière	0,135 mm	0,106 mm
Ecart-type filage avant	0,096 mm	0,049 mm

A l'examen de ces résultats, on constate que le procédé de lubrification selon l'invention permet de réaliser industriellement les opérations de déformation à froid avec plus de fiabilité que le procédé selon l'art antérieur.

EXEMPLE 4

On procède à un essai comparatif réalisé dans les conditions industrielles et consistant en une opération de filage arrière de pièces en acier; il s'agit de deux séries de 500 lopins en acier; l'opération est réalisée à l'aide d'une presse hydraulique d'une puissance de 1600 T (vitesse du poinçon = 50 mm/s).

Les lopins sont préalablement phosphatés au moyen d'un bain de THERMOGRANODINE 701®, puis ils sont lubrifiés:

- en ce qui concerne la première série successivement à l'aide d'un savon anionique, par exemple le PROLUB TS 438 à 5% en poids dans l'eau (pendant 5 minutes à 80 ° C) puis à l'aide de MoS₂ en poudre appliqué au pinceau,
- en ce qui concerne la deuxième série, par trempage dans une dispersion aqueuse contenant 5% en poids d'un savon anionique pouvant être constitué par celui commercialisé sous la marque PROLUB TS 438 et 0,5% en poids de CeF₃, la durée du trempage étant de 5 minutes et la température de la dispersion de 80 ° C.

Après l'opération de filage arrière, le contrôle dimensionnel effectué sur les deux séries de 500 pièces s'est avéré conforme aux normes et identique dans les deux cas. On souligne l'avantage constitué par l'aspect plus propre et le caractère non salissant des pièces lubrifiées par mise en oeuvre du procédé selon l'invention qui, de surcroît, permet de réaliser la lubrification en une seule étape alors qu'il en faut deux dans le procédé selon l'art antérieur.

D'un point de vue plus général et en rapport avec les exemples 2, 3 et 4 qui sont réalisés sur le même lieu de production industrielle, on souligne que, dans le cas de la lubrification selon l'art antérieur, il est courant d'avoir recours à des procédés différents en fonction des difficultés de déformation, alors que le procédé selon l'invention permet d'utiliser une gamme unique de préparation de surfaces dans les trois cas.

EXEMPLE 5

On procède à un essai comparatif dans des conditions industrielles en procédant à la déformation à froid de lopins en acier inoxydable de nuance Z6 C13, la déformation étant réalisée à l'aide d'une presse mécanique d'une puissance de 600 T.

Deux séries de lopins sont préparées en vue de la déformation respectivement par mise en oeuvre des techniques de l'art antérieur pour la première série et du procédé conforme à l'invention pour la seconde.

EP 0 315 532 B1

Les deux traitements lubrifiants sont précédés par un traitement de préparation de surface, identique dans les deux cas et constitué par une oxalation à base de sels de l'acide oxalique qui peuvent être apportés au moyen du produit commercialisé par la Société Demanderesse sous la marque THERMOGRANODINE SS1 et SS5.

5 Le traitement lubrifiant selon l'art antérieur comprend successivement un traitement à l'aide d'un savon lubrifiant anionique PROLUB TS 438 à 5% en poids dans l'eau, la durée étant de 5 minutes et la température de 80 ° C puis une enduction au trempé dans une dispersion à 5% en poids de MoS₂ dans l'eau, la durée étant de 1 minutes et la température du bain de 60 ° C.

10 Le traitement lubrifiant selon l'invention comprend une étape unique de traitement à l'aide d'une dispersion aqueuse à 0,5% en poids de CeF₃ qui contient également 5% en poids de PROLUB TS 438, la durée étant de 5 minutes et la température de la dispersion de 80 ° C.

Les résultats obtenus après l'opération de déformation sont réunis dans le tableau VI :

15 TABLEAU VI

15

	Pièces traitées selon l'art antérieur	Pièces traitées selon l'invention
Effort de presse (en tonnes)	180	180
Contrôles dimensionnels	bon	bon
20 Aspect des pièces	noires, collantes	propres, brillantes

20

On souligne de plus que, dans cet exemple, le traitement de lubrification selon l'invention a été réalisé en une seule étape alors qu'il a fallu procéder en deux étapes dans le traitement selon l'art antérieur.

25

EXEMPLE 6

30 On procède à un essai comparatif de filage à chaud de laiton dans des conditions industrielles consistant à chauffer à 750 ° C des billettes de laiton puis à réaliser le filage à chaud pour obtenir un fil de diamètre variant de 5 à 11 mm, les filières étant lubrifiées auparavant.

30

Cette lubrification est assurée conformément à l'art antérieur par un lubrifiant solide à savoir du graphite, enrobé à raison de 50 % en poids dans une cire paraffinique de point de goutte de 80 ° C alors que la lubrification selon l'invention a été réalisée à l'aide d'un mélange à 50% en poids de CeF₃ dans la même cire paraffinique.

35

Le filage réalisé après lubrification selon l'invention conduit à un fil d'aspect plus propre contrairement à ce qui se passe lors de l'utilisation du lubrifiant selon l'art antérieur. On ne constate aucune usure anormale de la filière.

40 EXEMPLE 7

40

On procède à un essai industriel de tréfilage à sec de fils d'acier galvanisé. La lubrification est faite à l'aide de "boîtes à savon" dans lesquelles le savon lubrifiant est introduit sec. Le passage du fil dans la "boîte à savon" permet d'obtenir un enrobage de lubrifiant par liquéfaction sur le fil chaud du savon sec, permettant le passage dans la filière.

45

L'essai est réalisé sur un banc de tréfilage comportant huit filières permettant une réduction totale à partir d'un diamètre de 2,4 mm à l'entrée jusqu'à un diamètre de 0,69 mm en sortie.

Le fil à tréfiler est composé d'acier à 0,45% de carbone et il est galvanisé. Sa résistance est de 180 kg/cm².

50

L'adjonction de 1% de CeF₃ dans un produit PROLUB TN 110 commercialisé par la Compagnie Française de Produits Industriels et constitué de stéarate de sodium, permet de réaliser le tréfilage à une vitesse de 540 m/min alors que le PROLUB TN 110 seul ne le permet pas. Dans ce dernier cas, on assiste à une usure rapide des filières et à la casse du fil.

55 EXEMPLE 8

55

Un essai d'évaluation de pouvoir lubrifiant est réalisé suivant la norme automobile CNOMO D 55 1136 sur machine 4 billes Shell Royal Dutch.

EP 0 315 532 B1

Il s'agit d'un essai comparatif réalisé en additionnant à une huile paraffinique de viscosité 620 centistokes à 40 ° C telle que l'ENERPAR 27 commercialisée par la Société Française BP, différents agents de lubrification identifiés dans le tableau VII.

On mesure, par une charge de 100 kg le diamètre moyen d'empreinte d'usure. Un petit diamètre qualifie une bonne lubrification. L'essai est réalisé à température ambiante.

TABLEAU VII

Agents de lubrification traités	Diamètre d'empreinte
Huile paraffinique	1,6 mm
Huile paraffinique + 5% MoS ₂	0,45 mm
Huile paraffinique + 5% CeF ₃	0,35 mm
Huile paraffinique + 5% LaF ₃	0,45 mm

Le fluorure de lanthane mis en oeuvre se présente sous la forme d'une poudre blanche de pureté supérieure à 99% et d'une granulométrie telle qu'au moins 74% des grains ont une taille inférieure à 100 microns.

A l'examen des résultats réunis dans le tableau VII, on peut conclure que le fluorure de cérium et le fluorure de lanthane peuvent être considérés comme des additifs permettant d'obtenir une lubrification satisfaisante et comparable au bisulfure de molybdène, tout en conférant un aspect plus flatteur aux pièces traitées.

Revendications

1. Procédé de lubrification de la surface de pièces métalliques, en cuivre ou en alliages à base de fer ou de cuivre, destinées à être déformées à froid ou à chaud, caractérisé par le fait qu'après la préparation de surface traditionnelle, on applique à la surface desdites pièces au moins l'un des halogénures de lanthanide du groupe constitué par le fluorure de lanthane et par le fluorure de cérium.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que l'halogénure de lanthanide est appliqué sous la forme d'une dispersion aqueuse ou huileuse, d'un mélange avec une cire ou d'un mélange avec un savon sec en poudre.
3. Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé par le fait que l'application à la surface des pièces à déformer de l'halogénure de lanthanide sous la forme d'une dispersion aqueuse, d'une dispersion huileuse, d'un mélange avec une cire ou d'un mélange avec un savon sec en poudre est effectuée
 - par aspersion à l'aide d'un pistolet pneumatique,
 - au trempé à froid ou à chaud,
 - manuellement par enduction au pinceau, à la brosse, au rouleau,
 - par frottement d'un bâton de cire, ou encore
 - par frottement avec du savon sec en poudre.
4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé par le fait que la dispersion aqueuse par le biais de laquelle l'halogénure de lanthanide est mis en oeuvre comporte au moins un agent tensio-actif à action mouillante ou dispersante.
5. Utilisation pour la lubrification de la surface de pièces métalliques en cuivre ou en alliage à base de fer ou de cuivre, destinées à être déformées à froid ou à chaud d'un agent lubrifiant essentiellement constitué par au moins l'un des halogénures de lanthanide du groupe constitué par le fluorure de lanthane et par le fluorure de cérium.
6. Dispersion aqueuse comportant un tensio-actif à action mouillante ou dispersante et de 0,05 à 5% en poids d'au moins l'un des halogénures de lanthanide du groupe constitué par le fluorure de lanthane et par le fluorure de cérium.

EP 0 315 532 B1

7. Mélange à base de cire comportant de 5 à 60% en poids d'au moins l'un des halogénures de lanthanide du groupe constitué par le fluorure de lanthane et par le fluorure de cérium.
- 5 8. Produit concentré pour la préparation de la dispersion aqueuse selon la revendication 6, comportant un tensio-actif à action mouillante ou dispersante, de 5 à 30% en poids d'au moins l'un des halogénures de lanthanide du groupe constitué par le fluorure de lanthane et par le fluorure de cérium, et éventuellement un savon sec en poudre.
- 10 9. Mélange à base de savon sec en poudre comportant de 0,05 à 5% en poids d'au moins l'un des halogénures de lanthanide du groupe constitué par le fluorure de lanthane et par le fluorure de cérium.
- 15 10. Utilisation pour la lubrification de la surface de pièces métalliques en cuivre ou en alliage à base de fer ou de cuivre, destinées à être déformées à froid ou à chaud, d'une dispersion huileuse comportant de 0,1 à 15% en poids d'au moins l'un des halogénures de lanthanide du groupe constitué par le fluorure de lanthane et par le fluorure de cérium.

Claims

- 20 1. Process for lubricating the surface of metal parts, made of copper or of iron- or copper-based alloys, intended for cold or warm deforming operations, characterized by the fact that, after the conventional surface preparation, there is applied to the surface of said parts at least one lanthanide halide of the group consisting of lanthane fluoride and cerium fluoride.
- 25 2. Process according to claim 1, characterized by the fact that the lanthanide halide is applied in the form of an aqueous or oily dispersion, or of a mixture with a wax or of a mixture with a pulverulent dry soap.
- 30 3. Process according to one of claims 1 and 2, characterized by the fact that the application onto the surface of the parts to be worked of the lanthanide halide in the form of an aqueous dispersion, of an oily dispersion, of a mixture with a wax or of a mixture with a pulverulent dry soap is performed
- by spraying by means of an air gun,
 - by cold or warm dipping,
 - manually by painter's brush coating, painting roller coating,
 - by rubbing a wax stick, or still
 - by rubbing with dry soap in the form of powder.
- 35 4. Process according to one of claims 1 to 3, characterized by the fact that the aqueous dispersion by way of which lanthanide halide is implemented, comprises at least one surfactant having a wetting or dispersing action.
- 40 5. Use for the lubrication of the surface of metal parts made of copper or of iron- or copper-based alloys, intended to be cold or warm deformed, of a lubricating agent essentially consisting of at least one of the lanthanide halides selected from the group consisting of lanthane fluoride and cerium fluoride.
- 45 6. Aqueous dispersion comprising a surfactant having a wetting or dispersing action and from 0.05 to 5% by weight of at least one of the lanthanide halides of the group consisting of lanthane fluoride and cerium fluoride.
- 50 7. Wax-based mixture comprising from 5 to 60% by weight of at least one of the lanthanide halides of the group consisting of lanthane fluoride and cerium fluoride.
- 55 8. Concentrated product for the preparation of the aqueous dispersion according to claim 6, comprising a surfactant having a wetting or dispersing action, from 5 to 30% by weight of at least one of the lanthanide halides of the group consisting of lanthane fluoride and cerium fluoride, and possibly a pulverulent dry soap.
9. Mixture on the basis of pulverulent dry soap comprising from 0.05 to 5% by weight of at least one of the lanthanide halides of the group consisting of lanthane fluoride and cerium fluoride.

10. Use for the lubrication of the surface of metal parts made of copper or of iron- or copper-based alloys, intended to be cold or warm deformed, of an oily dispersion comprising from 0.1 to 15% by weight of at least one of the lanthanide halides of the group consisting of lanthane fluoride and cerium fluoride.

5 **Patentansprüche**

1. Verfahren zur Schmierung der Oberfläche metallischer Werkstücke aus Kupfer oder aus Eisen- und Kupferlegierungen, welche für die Kalt- oder Heißverformung bestimmt sind,
dadurch gekennzeichnet,
10 daß man nach der herkömmlichen Oberflächenvorbereitung auf die Oberfläche der Werkstücke mindestens eines der Lanthanoidenhalogenide der Lanthanfluorid und Cerfluorid enthaltenden Gruppe aufbringt.
2. Verfahren nach Anspruch 1,
15 **dadurch gekennzeichnet,**
daß das Lanthanoidenhalogenid in Form einer wäßrigen oder öligen Dispersion, einer Mischung mit einem Wachs oder einer Mischung mit einer pulverigen Trockenseife aufgebracht wird.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 und 2,
20 **dadurch gekennzeichnet,**
daß die Aufbringung des Lanthanoidenhalogenids in der Form einer wäßrigen Dispersion, einer öligen Dispersion, einer Mischung mit einem Wachs oder einer Mischung mit einer pulverigen Trockenseife auf die Oberfläche der zu verformenden Werkstücke durchgeführt wird
- durch Besprühen mit Hilfe einer Druckluftpistole
25 - im Tauchbad in der Kälte oder Hitze
- manuell durch Beschichtung mit einem Pinsel, einer Bürste, einer Rolle
- durch Abreiben eines Wachsstabes oder außerdem
- durch Abreiben mit einer pulverigen Trockenseife.
- 30 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3,
dadurch gekennzeichnet,
daß die wäßrige Dispersion, mittels welcher das Lanthanoidenhalogenid eingesetzt wird, mindestens ein oberflächenaktives Mittel enthält das als Netzmittel oder Dispergens wirkt.
- 35 5. Verwendung eines Schmiermittels, das im wesentlichen mindestens eines der Lanthanoidenhalogenide der Lanthanfluorid und Cerfluorid umfassenden Gruppe enthält, für die Schmierung der Oberfläche metallischer Werkstücke aus Kupfer oder Eisen- und Kupferlegierungen, die für die Kalt- oder Heißverformung vorgesehen sind.
- 40 6. Wäßrige Dispersion, die ein oberflächenaktives Mittel, das als Netzmittel oder Dispergens wirkt, und 0,05 bis 5 Gew.-% mindestens eines der Lanthanoidenhalogenide der Lanthanfluorid und Cerfluorid umfassenden Gruppe enthält.
- 45 7. Mischung auf Wachsbasis die 5 bis 60 Gew.-% von mindestens einem der Lanthanoidenhalogenide der Lanthanfluorid und Cerfluorid umfassenden Gruppe enthält.
8. Konzentrat zur Herstellung der wäßrigen Dispersion gemäß Anspruch 6, enthaltend oberflächenaktives Mittel, das als Netzmittel oder Dispergens wirkt und 5 bis 30 Gew.-% mindestens eines der Lanthanoidenhalogenide der Lanthanfluorid und Cerfluorid umfassenden Gruppe und gegebenenfalls eine pulverige
50 Trockenseife enthält.
9. Mischung auf der Basis einer pulverigen Trockenseife, umfassend 0,05 bis 5 Gew.-% von mindestens einem der Lanthanoidenhalogenide der Lanthanfluorid und Cerfluorid enthaltenden Gruppe.
- 55 10. Verwendung einer öligen Dispersion, umfassend 0,1 bis 15 Gew.-% mindestens eines der Lanthanoidenhalogenide der Lanthanfluorid und Cerfluorid enthaltenden Gruppe zur Schmierung der Oberfläche metallischer Werkstücke aus Kupfer oder Eisen- und Kupferlegierungen, welche für die Kalt- oder Heißverformung bestimmt sind.

