

Brevet N° **83392**
 du **26 mai 1981**
 Titre délivré : **20 000 1981**

GRAND-DUCHÉ DE LUXEMBOURG



Monsieur le Ministre
 de l'Économie et des Classes Moyennes
 Service de la Propriété Intellectuelle
 LUXEMBOURG

Demande de Brevet d'Invention

I. Requête

La société: SODETAL, SOCIETE POUR LE DEVELOPPEMENT DU FIL
METALLIQUE, 22, Avenue Montaigne, 75008 Paris, France, représentée (1)
par Monsieur Charles Munchen, conseil en brevets à Luxembourg, (2)
agissant en qualité de mandataire

dépose(nt) ce vingt-six mai 1980 quatre-vingt-un (3)
 à 15.00 heures, au Ministère de l'Économie et des Classes Moyennes, à Luxembourg :

1. la présente requête pour l'obtention d'un brevet d'invention concernant :
"Objets métalliques pour le renforcement d'articles en (4)
caoutchouc et leur procédé de fabrication",

2. la délégation de pouvoir, datée de Lyon le 7 avril 1981

3. la description en langue française de l'invention en deux exemplaires;

4. une planches de dessin, en deux exemplaires;

5. la quittance des taxes versées au Bureau de l'Enregistrement à Luxembourg,
 le 26 mai 1981

déclare(nt) en assumant la responsabilité de cette déclaration, que l'(es) inventeur(s) est (sont) :
Messieurs Alain PALSKY, 65, rue de Bar-Le-Duc Savonnières, (5)
55000 Bar-Le-Duc, France et Luc PEETERS, 34, rue de la Gare,
55310 Tronville-en-Barrois, France

revendique(nt) pour la susdite demande de brevet la priorité d'une (des) demande(s) de
 (6) brevet d'invention déposée(s) en (7) France
 le 27 mai 1980 sous le PV No. 80/11 766 (8)

au nom de la déposante (9)

élit(élisent) pour lui (elle) et, si désigné, pour son mandataire, à Luxembourg

11a, boulevard Prince-Henri (10)

solicite(nt) la délivrance d'un brevet d'invention pour l'objet décrit et représenté dans les
 annexes susmentionnées, — avec ajournement de cette délivrance à six mois. (11)

Le mandataire

Charles Munchen

II. Procès-verbal de Dépôt

La susdite demande de brevet d'invention a été déposée au Ministère de l'Économie et des
 Classes Moyennes, Service de la Propriété Intellectuelle à Luxembourg, en date du :

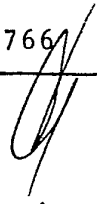
à 15.00 heures




Pr. le Ministre
 de l'Économie et des Classes Moyennes,
 p. d.

2.4447

Revendication de la priorité
de la demande correspondante
déposée en France
le 27 mai 1980
sous le PV No. 80/11 766



M E M O I R E D E S C R I P T I F
déposé à l'appui d'une demande de
B R E V E T D ' I N V E N T I O N
au Grand-Duché de LUXEMBOURG
au nom de SODETAL, SOCIETE POUR LE
DEVELOPPEMENT DU FIL METALLIQUE
pour: "Objets métalliques pour le
renforcement d'articles en caoutchouc
et leur procédé de fabrication".



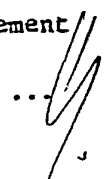
La présente invention concerne des objets métalliques utilisables pour le renforcement d'articles à base de caoutchouc naturel ou artificiel, tels que courroies, bandes transporteuses, tuyaux et plus particulièrement pneumatiques ainsi qu'un procédé permettant la fabrication.

Il est connu d'utiliser comme renforts dans les pneumatiques des torons ou câbles constitués de fils fins d'acier recouverts d'une fine couche de quelques dixièmes de microns de laiton dont la composition moyenne peut varier de 60 à 75 % en cuivre, le complément en zinc. Le laiton a pour but d'assurer une bonne adhérence entre le caoutchouc et le matériau de renforcement, et sa composition en est le facteur principal ; mais il doit en outre posséder des propriétés mécaniques adaptées à un bon tréfilage : en effet le laiton est généralement déposé sur le fil d'acier avant cette opération et il a un rôle lubrifiant important au moment du passage du fil dans les filières ; cette propriété lubrifiante dépend également beaucoup de la composition du laiton.

Pendant longtemps on s'est contenté de mesurer ce qu'on appelle l'adhérence initiale des câbles au caoutchouc, c'est-à-dire l'adhérence juste après vulcanisation. Sachant qu'une adhérence initiale maximale est obtenue avec une composition moyenne précise du laiton pour une formulation de caoutchouc donnée, on a recherché dans chaque cas cette composition donnant l'adhérence initiale la plus élevée, en postulant qu'elle se maintiendrait plus longtemps au-dessus d'un certain seuil au cours de l'utilisation.

Or des travaux récents de nombreux pneumaticiens et fabricants de câbles ont montré que l'adhérence résiduelle après des tests de vieillissement modélisant la vie d'un pneumatique, particulièrement ceux faisant intervenir l'humidité, était généralement

...



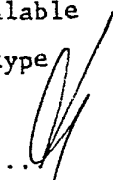
maximale pour des compositions de laiton à plus faibles taux de cuivre (55 à 65 % de cuivre), que ceux nécessaires pour obtenir une adhérence initiale maximale.

5 Cependant lorsqu'on diminue le taux de cuivre d'un laiton, il apparaît progressivement, en-dessous de 65 % de cuivre, une proportion de plus en plus importante de phase cristalline β , plus difficilement déformable que la phase α habituelle, ce qui engendre une usure prématurée des filières de tréfilage.

10 Pour pallier cet inconvénient, on a cherché à diminuer le taux de cuivre uniquement à l'extrême surface du laiton, c'est-à-dire sur une profondeur de l'ordre de 200 à 500 Å. Dans le brevet belge 867 540 il est revendiqué un dépôt de zinc pur en surface du laiton, mais les auteurs signalent que cette couche de zinc doit rester faible pour garder une bonne aptitude au tréfilage, ce qui
15 limite l'efficacité du procédé. Dans la demande de brevet français 79/29 112 on propose d'éviter ce défaut en déposant des couches de zinc plus épaisses en continu avec la phase de tréfilage, empêchant ainsi l'apparition par diffusion, après un certain temps de stockage, de phases cristallines intermédiaires difficilement
20 déformables.

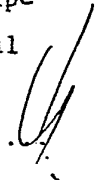
Cependant, si avec ces deux procédés l'adhérence résiduelle après des tests de vieillissement est nettement améliorée, l'adhérence initiale chute plus ou moins suivant la formulation du caoutchouc employé.

25 Une autre voie pour améliorer la tenue de l'adhérence au vieillissement a consisté dès 1936 à essayer de remplacer la couche de laiton par une couche de cobalt pur sur des articles de renforcement de caoutchouc ; dans le brevet Etats-Unis n° 2 240 805, on envisage également d'utiliser des articles en laiton ou des
30 substrats métalliques laitonnés sur lesquels on a déposé une fine couche de cobalt avant utilisation : mais cette voie n'est valable que pour certaines formulations de caoutchouc adaptées à ce type de revêtement de cobalt pur ; d'autre part il est difficile



d'obtenir un dépôt adhérent de cobalt sur le laiton en raison des propriétés mécaniques très différentes de ces métaux : il apparaît en particulier des décohésions des couches lorsque les fils subissent des pliages alternés, ce qui est le cas dans les pneumatiques.

Des travaux ont été repris récemment en superposant les deux idées précédentes, c'est-à-dire en incorporant du cobalt de façon homogène dans le laiton : le cobalt étant alphagène permet de diminuer le pourcentage de cuivre jusqu'à des valeurs compatibles avec une bonne résistance aux tests de vieillissement (50 à 65 % de cuivre) sans rencontrer de problème de tréfilage. Selon le brevet français n° 2 413 228 et la demande française n° 2 426 562, il faut de 1 à 20 % de cobalt dans le laiton, en fonction des formulations de caoutchouc, pour obtenir l'effet désiré. Le cobalt est déposé selon ces brevets, entre une couche de cuivre et une couche de zinc et on réalise une thermodiffusion pour obtenir un alliage homogène ; ce traitement est en lui-même onéreux et consomme de l'énergie. Dans ces mêmes documents on cite également l'application directe de l'alliage ternaire sur l'acier par voie chimique, électrique ou par voie fondue ; mais ces procédés sont connus pour donner des compositions irrégulières en raison des potentiels chimiques différents de ces métaux, ou des phénomènes de ségrégation. Par ailleurs cet alliage est préparé avant le tréfilage, il doit donc avoir une composition donnée en fonction de son utilisation ultérieure, c'est-à-dire un taux de cobalt bien précis en fonction de la formulation de caoutchouc auquel il est destiné, ce qui multiplie, pour les fabricants de câbles, le nombre d'articles de qualité différente à produire ; enfin le cobalt étant réparti dans la masse du laiton on en dépose une quantité relativement importante, et on n'en utilise qu'une faible part, celle qui se trouve à l'extrême surface et qui seule participe aux mécanismes d'adhérence : or le cobalt est devenu un métal cher.



La présente demande permet de s'affranchir de ces inconvénients.


La présente invention concerne des objets métalliques laitonnés revêtus de cobalt pur ou d'un alliage contenant au moins 50 % de cobalt, et plus particulièrement des câbles ou to-
rons constitués de fils d'acier recouverts de laiton et d'une fine couche de cobalt, caractérisés en ce qu'ils sont tréfilés en l'état de façon à obtenir, sous l'effet de la pression et de la température dégagée naturellement au cours de cette opération, un laiton ayant un fort gradient de concentration de cobalt en surface jusqu'à une profondeur de 500 Å environ.

La présente invention concerne également un procédé de fabrication de tels objets, caractérisé en ce que l'on dépose sur un fil laitonné de 0,05 à 5 %, de préférence de 0,2 à 1,5 % de cobalt par rapport au laiton, puis que l'on effectue le tréfilage, la pression et la température dégagée naturellement au cours de cette opération assurant une bonne interpénétration du cobalt avec le laiton, d'où une bonne cohésion de l'ensemble du revêtement métallique, et un fort gradient de concentration de cobalt en surface desdits objets. Le dépôt de cobalt, pur ou sous forme d'alliage contenant au moins 50 % de cobalt peut être associé ou non au tréfilage.

On conserve ainsi les avantages que présente le cobalt sur l'adhérence en l'introduisant uniquement là où il est nécessaire, c'est-à-dire à la surface du laiton (jusqu'à une profondeur d'environ 500 Å) ce qui permet d'une part de diviser par 5 à 20 la quantité déposée et d'autre part d'éviter les traitements onéreux de thermodiffusion, d'où économies de matière, d'énergie et d'investissements.

Le gradient de cobalt peut aisément être mis en évidence par des analyses de types ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis). On donne un exemple non restrictif sur la figure jointe d'un type de fil obtenu selon l'invention.

Cette figure représente un graphique qui donne la composition C du laiton après revêtement de cobalt, en fonction de la profondeur P exprimée en Å. Les courbes A et B représentent respectivement les valeurs du pourcentage atomique de cuivre et de cobalt mesuré à partir des pics d'intensité correspondant aux niveaux d'énergie électronique 2 P 3/2. La mesure a été effectuée dans les conditions



suivantes :

- Appareil Hewlett-Packard 5950 A,
- Source d'excitation AlK λ 1486,6 eV,
- Pelage ionique 10 Å/mn, courant 10 μ A.

5 On remarque un fort pourcentage atomique de cobalt en surface puis une chute brutale de ce pourcentage qui atteint une valeur voisine de zéro aux environs de 500-600°A.

10 Le cobalt ou l'alliage riche en cobalt peuvent être déposés par tous moyens en eux-mêmes connus (chimiques, électriques, pulvérisation atomique, ou en milieu fondu). Le dépôt de cobalt peut être associé à l'étape de déposition du laiton, ou avoir lieu en continu avec la phase de tréfilage, ce qui présente l'avantage d'ajuster le taux de cobalt selon les caoutchoucs utilisés par les différents pneumaticiens dans l'une des opérations finales, et
15 d'éviter ainsi la multiplication des natures de fils dans les ateliers de fabrication.

Les adhérences des fils laitonnés contenant du cobalt tels que décrits dans l'invention sont moins sensibles aux variations du pourcentage de cuivre du laiton sous-jacent, ce qui présente l'avantage d'une meilleure régularité d'adhérence dans le
20 pneumatique même si le taux de cuivre varie légèrement.

Les objets métalliques ainsi obtenus sont utilisés dans l'industrie du pneumatique, pour le renforcement de courroies, de bandes transporteuses, tuyaux, etc..

25 Les exemples suivants permettent de mieux comprendre la portée de l'invention sans la limiter.

Exemple I -

On recouvre électrolytiquement un fil d'acier à 0,7 % de carbone de diamètre 1,25 mm, d'une couche de laiton de 1,5 μ
30 d'épaisseur contenant 67 % de cuivre et 33 % de zinc. Ce fil est ensuite tréfilé au diamètre 0,25 mm.

On assemble par torsion ces fils en toron 4x0,25 S12,5

Les propriétés de ce toron ainsi que celles des torons décrits dans les exemples suivants sont comparées ; ces comparai-
35 sons font l'objet du tableau suivant l'exemple V.

Exemple II -

On utilise le même fil laitonné que précédemment et on le recouvre électrolytiquement, en même temps qu'on effectue l'opération de tréfilage, d'une couche de zinc pur de 0,11 μ d'épais-
40 seur ; on obtient un fil fin de même diamètre que dans l'exemple I

dont le laiton présente une forte concentration de zinc en surface. On réalise à partir de ces fils un toron 4x0,25 S12,5.

Exemple III -

5 On part du même fil d'acier à 0,7 % de carbone et on le recouvre successivement d'une couche de 0,9 μ de cuivre, d'une couche de 0,1 μ de cobalt et enfin d'une couche de 0,48 μ de zinc.

10 Ce fil subit ensuite un traitement de thermodiffusion pendant 15 secondes dans un four à 495°C. Il est enfin tréfilé à un diamètre 0,25 mm et les fils obtenus sont assemblés en toron 4x0,25 S12,5.

Exemple IV -

15 On recouvre un fil d'acier à 0,7 % de carbone d'une couche de 1,55 μ d'épaisseur de laiton par voie électrolytique habituelle et dans la même opération on dépose sur ce laiton une couche de 0,004 μ d'épaisseur de cobalt pur avec un bain classique composé de sulfate de cobalt et d'ammonium.

20 Le fil ainsi recouvert est ensuite tréfilé au diamètre 0,25 mm et on réalise, à partir du fil fin obtenu, un toron identique aux précédents.

Exemple V -

25 On part du fil laitonné décrit dans l'exemple I et on le tréfile au diamètre 0,25 mm en le recouvrant, en amont de la tréfileuse, et dans la même opération, d'une couche de 0,015 μ de cobalt par voie électrolytique.

Les fils fins obtenus sont assemblés par toronnage en 4x0,25 S12,5 comme précédemment.

30 On a comparé l'adhérence initiale et l'adhérence après divers tests de vieillissement des torons préparés comme il est indiqué dans les exemples I à V.

...

Torons suivant	Analyse moyenne des laiton après tréfilage			Adhérence avec des caoutchoucs pour pneumatiques (en dan)									
				Type A*			Type B*			Type C*			
				A ₀ (a)	A ₁ (b)	A ₂ (c)	A ₀ (a)	A ₁ (b)	A ₂ (c)	A ₀ (a)	A ₁ (b)	A ₂ (c)	
Exemple I	0,24	67,3	0	44,5	30,1	25,3	39,4	25,9	21,4	40,4	26,5	24,8	
Exemple II	0,27	64,5	0	38,3	37,8	31,5	31,5	33,6	30,7	33,2	31,4	26,3	
Exemple III	0,25	62,5	7,1	45,8	46,6	34,1	47,8	43,4	32,3	41,2	35,3	29,6	
Exemple IV	0,25	67,1	0,2	46,2	43,7	31,8	41,3	37,9	28,9	43,1	32,8	25,8	
Exemple V	0,27	66,8	0,8	46,8	48,9	41,6	47,9	47,0	33,5	44,0	37,6	31,4	

* Ces formulations de caoutchouc sont celles couramment utilisées dans l'industrie du pneumatique.

(a) Adhérence initiale après vulcanisation Norme ASTM 2229D.


(b) Adhérence résiduelle d'éprouvettes vulcanisées type ASTM après vieillissement dans une autoclave à 120°C pendant 8 heures.

(c) Adhérence résiduelle d'éprouvettes vulcanisées type ASTM après vieillissement pendant 3 jours dans une solution saline à 5 % à température ambiante.

On voit d'après ce tableau que la présence de cobalt améliore l'adhérence après vieillissement sans faire baisser l'adhérence initiale (torons suivant exemples III, IV et V), ceci est souvent le cas avec des concentrations élevées de zinc en surface (exemple II).

Les résultats obtenus avec les torons de l'exemple IV, où le cobalt est concentré en surface sont du même niveau que ceux où le cobalt est réparti dans la masse du laiton (exemple III), bien que la quantité introduite soit environ 7 fois moindre et qu'il n'ait pas été besoin d'effectuer une thermodiffusion, ce qui montre pleinement les avantages économiques de la présente invention.

L'invention n'est nullement limitée aux exemples décrits ni à la seule application pour pneumatiques qui y a été illustrée.



RE V E N D I C A T I O N S

1/ - Objets métalliques laitonnés revêtus de cobalt pur ou d'un alliage contenant au moins 50 % de cobalt, et, plus particulièrement câbles ou torons constitués de fils d'acier recouverts de laiton et d'une fine couche de cobalt, caractérisés en ce qu'ils sont tréfilés en l'état de façon à obtenir, sous l'effet de la pression et de la température dégagée naturellement au cours de cette opération, un laiton ayant un fort gradient de concentration en cobalt en surface jusqu'à une profondeur de 500 Å environ.

2/ - Procédé de fabrication des objets métalliques selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on dépose sur un fil laitonné de 0,05 à 5 %, de préférence de 0,2 à 1,5 % de cobalt par rapport au laiton, puis que l'on effectue le tréfilage, la pression et la température dégagée naturellement au cours de cette opération assurant une bonne cohésion de l'ensemble du revêtement métallique et un fort gradient de concentration de cobalt en surface desdits objets.

3/ - Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que l'opération de tréfilage est effectuée en continu de l'opération de dépôt de cobalt.

4/ - Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que l'opération de tréfilage est effectuée en discontinu de l'opération de dépôt de cobalt.

5/ - Câbles métalliques laitonnés objets de la revendication 1, caractérisés en ce qu'ils sont utilisés pour le renforcement d'articles tels que pneumatiques, courroies, tuyaux, bandes transporteuses.

Dessins : 1 planches

11 pages dont 1 page de garde

8 pages de description

1 pages de revendications

1 abrégé descriptif

Luxembourg, le 26 Mai 1981

Le mandataire :

Charles Munchen
Charles Munchen

BREVET D'INVENTION

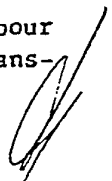
OBJETS METALLIQUES POUR LE RENFORCEMENT D'ARTICLES EN
CAOUTCHOUC ET LEUR PROCEDE DE FABRICATION

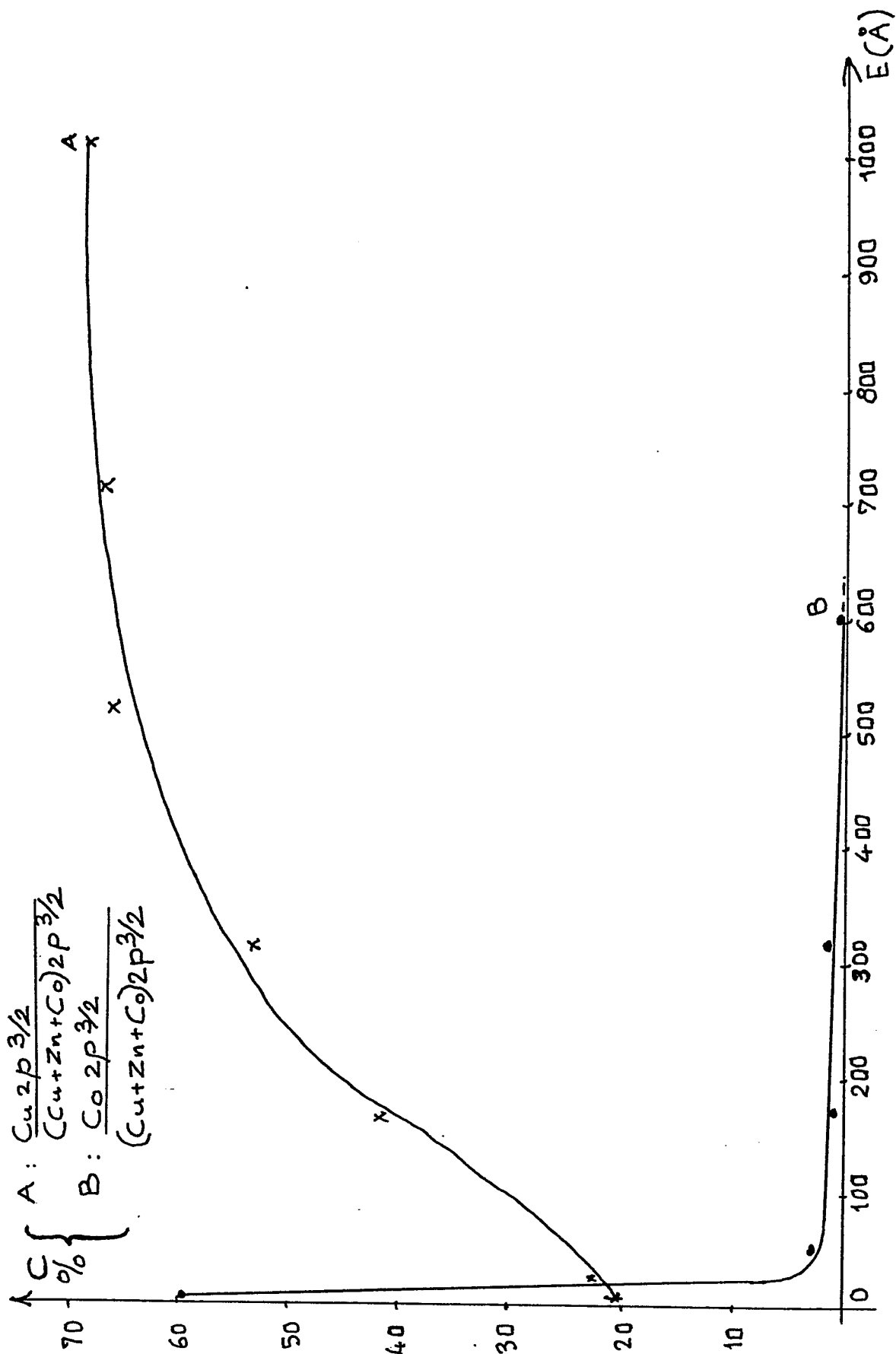
SODETAL, SOCIETE POUR LE DEVELOPPEMENT DU FIL METALLIQUE

ABREGE DESCRIPTIF

Objets métalliques laitonnés revêtus de cobalt, plus particulièrement fils d'acier recouverts de laiton et d'une fine couche de cobalt présentant un fort gradient de concentration de cobalt en surface jusqu'à une profondeur de 500 Å, obtenus par dépôt sur un fil laitonné, de 0,05 à 5 % de cobalt par rapport au laiton puis tréfilage, la pression et la température dégagée naturellement lors du tréfilage, effectuée, en continu ou en discontinu, assurant une bonne interpénétration du cobalt avec le laiton d'où une bonne cohésion de l'ensemble du revêtement métallique.

Les objets métalliques ainsi obtenus sont utilisés pour le renforcement de pneumatiques, courroies, tuyaux, bandes transporteuses.





Charles Kunkin.