



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



Numéro de publication: **0 571 521 B1**

(12)

FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

(49) Date de publication de fascicule du brevet: **28.06.95** (51) Int. Cl.⁶: **C21D 8/06, C21D 9/52**

(21) Numéro de dépôt: **92906734.6**

(22) Date de dépôt: **12.02.92**

(86) Numéro de dépôt internationale :
PCT/FR92/00134

(87) Numéro de publication internationale :
WO 92/14811 (03.09.92 92/23)

Le dossier contient des informations techniques
présentées postérieurement au dépôt de la
demande et ne figurant pas dans le présent
fascicule.

(54) **FIL METALLIQUE COMPORTANT UN SUBSTRAT EN ACIER AYANT UNE STRUCTURE DE TYPE
MARTENSITE REVENUE ECROUIE, ET UN REVETEMENT.**

(30) Priorité: **14.02.91 FR 9101869**

(43) Date de publication de la demande:
01.12.93 Bulletin 93/48

(45) Mention de la délivrance du brevet:
28.06.95 Bulletin 95/26

(84) Etats contractants désignés:
BE CH DE ES FR GB IT LI

(56) Documents cités:
EP-A- 0 213 917 EP-A- 0 330 752
WO-A-84/02354 WO-A-91/09933
DE-A- 2 856 325 LU-A- 65 981

**Anil Kumar Sinha, Ferrous Physical Metallur-
gy, 1989, Ed. Butterworths, p. 285, 286.**

(73) Titulaire: **COMPAGNIE GENERALE DES ETA-
BLISSEMENTS MICHELIN - MICHELIN & CIE**
12, Cours Sablon
F-63040 Clermont-Ferrand Cédex (FR)

(72) Inventeur: **ARNAUD, Jean-Claude**
Rue des Ecoles,
Tourtau
F-63530 Volvic (FR)
Inventeur: **PRUDENCE, Bernard**
S.-Maurice-ès-Allier
F-63270 Vic-le-Comte (FR)
Inventeur: **SERRE, Raoul**
18, avenue Wilson
F-63122 Ceyrat (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).

⑦ Mandataire: **Doussaint, Jean-Marie**
MICHELIN & CIE
Service K. Brevets
23, Place des Carmes
F-63040 Clermont-Ferrand Cedex (FR)

Description

L'invention concerne les fils en acier et les procédés pour obtenir ces fils. Ces fils sont utilisés par exemple pour renforcer des articles en matières plastiques ou en caoutchouc, notamment des tuyaux, des courroies, des nappes, des enveloppes de pneumatiques.

Les fils de ce type couramment utilisés actuellement sont constitués d'acier contenant au moins 0,6 % de carbone, cet acier ayant une structure perlitique écrouie. La résistance à la rupture de ces fils est environ de 2800 MPa (mégapascals), leur diamètre varie en général de 0,15 à 0,35 mm, et leur allongement à la rupture est compris entre 0,4 et 2 %. Ces fils sont réalisés par tréfilage d'un fil de départ, dit "fil machine", dont le diamètre est de l'ordre de 5 à 6 mm, la structure de ce fil machine étant une structure dure, constituée de perlite et de ferrite avec un fort taux de perlite qui est en général supérieur à 72 %. Lors de la réalisation de ce fil, on interrompt au moins une fois l'opération de tréfilage pour effectuer un ou plusieurs traitements thermiques qui permettent de régénérer la structure initiale. Après le dernier traitement thermique, un dépôt d'alliage, par exemple de laiton, sur le fil est nécessaire pour que la dernière opération de tréfilage s'effectue correctement.

Ce procédé présente les inconvénients suivants :

- la matière première est coûteuse, car le taux de carbone est relativement élevé ;
- les paramètres ne peuvent pas être modifiés facilement, en particulier le diamètre du fil machine et le diamètre final sont maintenus dans des limites rigides, le procédé manquant donc de souplesse ;
- la grande dureté du fil machine due à sa structure fortement perlitique rend le tréfilage difficile, avant le traitement thermique, de telle sorte que le taux de déformation ϵ de ce tréfilage est nécessairement inférieur à 3 ; d'autre part les vitesses de ce tréfilage sont faibles et il peut y avoir des casses du fil lors de cette opération ;
- l'opération d'un dépôt d'alliage, par exemple de laiton, est une étape nécessaire au procédé et n'est pas intégrée à l'étape de traitement thermique qui la précède.

D'autre part, les fils eux-mêmes ont une résistance à la rupture et une ductilité à la rupture parfois insuffisante, et ils présentent un endommagement important par suite du tréfilage avant le traitement thermique, à cause de la grande dureté du fil machine.

Le document EP-A-213 917 décrit un fil machine à deux phases contenant de 10 à 70 % en

volume de martensite et/ou de bainite et 90 à 30 % en volume de ferrite. Le fil obtenu par transformation de ce fil machine a également une structure avec ces deux phases.

Le but de l'invention est de proposer un fil d'acier écroui et revêtu d'un alliage métallique, l'acier de ce fil ayant une structure non perlitique écrouie et présentant une résistance à la rupture et un allongement à la rupture au moins aussi élevés que les fils d'acier perlitiques écrouis connus, et un moindre endommagement par tréfilage que les fils connus.

Un autre but de l'invention est de proposer, pour réaliser ce fil, un procédé qui ne présente pas les inconvénients précités.

Dans la suite, les teneurs de l'acier utilisé en éléments d'alliage sont exprimées en pourcentages pondéraux.

Le fil métallique conforme à l'invention, comportant un substrat et un revêtement, présente les caractéristiques suivantes :

- a) il comporte un substrat en acier ayant une teneur en carbone au moins égale à 0,05 % et au plus égale à 0,6 % ;
- b) cet acier présente une structure comportant plus de 90 % de martensite revenue écrouie ;
- c) le substrat est revêtu d'un alliage métallique autre que l'acier ;
- d) le diamètre du fil est au moins égal à 0,10 mm et au plus égal à 0,40 mm ;
- e) la résistance à la rupture du fil est au moins égale à 2800 MPa ;
- f) l'allongement à la rupture du fil est au moins égal à 0,4 %.

Le procédé conforme à l'invention pour produire ce fil en acier revêtu est caractérisé par les points suivants :

- a) on écrouit un fil machine en acier, cet acier ayant une teneur en carbone au moins égale à 0,05 % et au plus égale à 0,6 %, cet acier comportant de 28 % à 96 % de ferrite proeutectoïde et de 72 % à 4 % de perlite ; le taux de déformation ϵ de cet écrouissage étant au moins égal à 3 ;
- b) on arrête l'écrouissage et on effectue un traitement thermique de trempe sur le fil écroui, ce traitement consistant à chauffer le fil au-dessus du point de transformation AC3 pour lui donner une structure d'austénite homogène, puis à le refroidir rapidement au dessous du point de fin de transformation martensitique M_f , la vitesse de ce refroidissement étant au moins égale à 150 °C/seconde, de façon à obtenir une structure comportant plus de 90 % de martensite ;
- c) on effectue ensuite sur le fil un dépôt d'au moins deux métaux susceptibles de former par diffusion un alliage, l'acier servant ainsi de subs-

trat ;

d) on chauffe ensuite le fil à une température au moins égale à $0,3 T_F$ et au plus égale à $0,5 T_F$, de façon à provoquer la formation, par diffusion, d'un alliage de ces métaux déposés, ainsi que la formation, pour l'acier, d'une structure comportant plus de 90 % de martensite revenue, T_F étant la température de fusion de l'acier, exprimée en Kelvin ;

e) on refroidit ensuite le fil à une température inférieure à $0,3 T_F$;

f) on effectue ensuite un écrouissage sur le fil, la température du fil lors de cet écrouissage étant inférieure à $0,3 T_F$, le taux de déformation ϵ de cet écrouissage étant au moins égal à 1.

L'invention concerne également les assemblages comportant au moins un fil conforme à l'invention.

L'invention concerne également les articles renforcés au moins en partie par des fils ou des assemblages conformes aux définitions précédentes, de tels articles étant par exemple des tuyaux, des courroies, des nappes, des enveloppes de pneumatiques.

L'invention sera aisément comprise à l'aide des exemples de réalisation qui suivent, et des figures toutes schématiques relatives à ces exemples.

Sur le dessin :

- la figure 1 représente la structure de l'acier d'un fil avant les traitements thermiques, lors de la mise en oeuvre du procédé conforme à l'invention ;
- la figure 2 représente la structure de l'acier d'un fil après le traitement thermique de trempe, lors de la mise en oeuvre du procédé conforme à l'invention ;
- la figure 3 représente la structure de l'acier d'un fil laitonné, lors de la mise en oeuvre du procédé conforme à l'invention ;
- la figure 4 représente la structure de l'acier d'un fil conforme à l'invention.

Dans ce qui suit, tous les pourcentages indiqués sont en poids et les mesures de résistance à la rupture et d'allongement à la rupture sont effectuées selon la méthode AFNOR NFA 03-151.

Par définition, le taux de déformation ϵ d'un écrouissage est donné par la formule $\epsilon = \ln \frac{S_0}{S_f}$, $\ln$ étant le logarithme népérien, S_0 étant la section initiale du fil avant cet écrouissage et S_f étant la section du fil après cet écrouissage.

Le but des exemples qui suivent est de décrire la préparation et les propriétés de trois fils conformes à l'invention.

On utilise dans ces exemples un fil machine non écroui de 5,5 mm de diamètre. Ce fil machine est constitué d'un acier dont les caractéristiques sont les suivantes :

- teneur en carbone : 0,4 % ;
- teneur en manganèse : 0,5 % ;
- teneur en silicium : 0,2 % ;
- teneur en phosphore : 0,015 % ;
- teneur en soufre : 0,02 % ;
- teneur en aluminium : 0,015 % ;
- teneur en azote : 0,005 % ;
- teneur en chrome : 0,05 % ;
- teneur en nickel : 0,10 % ;
- teneur en cuivre : 0,10 % ;
- teneur en molybdène : 0,01 % ;
- teneur en ferrite proeutectoïde : 53 % ;
- teneur en perlite : 47 % ;
- température de fusion de l'acier, T_F : 1795 K ;
- point de fin de transformation martensitique M_F : 150 °C ;
- résistance à la rupture R_m : 700 MPa ;
- allongement à la rupture A_r : 17 % ;

On réalise avec ce fil machine trois fils conformes à l'invention de la façon suivante :

Exemple 1 :

On décalamine le fil machine, on l'enduit d'un savon de tréfilage, par exemple du borax, et on tréfille à sec pour obtenir un fil de diamètre 1,1 mm, ce qui correspond à un taux de déformation ϵ légèrement supérieur à 3,2.

Le tréfilage est réalisé facilement grâce à la structure relativement ductile du fil machine. A titre d'exemple, un acier à 0,7 % de carbone non écroui présente une résistance à la rupture R_m d'environ 900 MPa et un allongement à la rupture A_r de 8 % environ, c'est-à-dire qu'il est nettement moins ductile.

A titre d'exemple, ce tréfilage est effectué à une température inférieure à $0,3 T_F$, dans un but de simplification, bien que cela ne soit pas indispensable, la température de tréfilage pouvant éventuellement égaler ou dépasser $0,3 T_F$.

La figure 1 représente la coupe d'une portion 1 de la structure du fil ainsi obtenue. Cette structure est constituée de blocs allongés 2 de cémentite et de blocs allongés 3 de ferrite, la plus grande dimension de ces blocs étant orientée dans la direction de tréfilage.

On effectue alors sur le fil ainsi obtenu les traitements thermiques suivants :

- on chauffe le fil par convection dans un four à moufle pour le porter à 950 °C, c'est-à-dire au dessus du point de transformation AC3, et on le maintient pendant 30 secondes à cette température de façon à obtenir une structure d'austénite homogène ;
- on refroidit ensuite le fil, dans un anneau gazeux, produit par une turbine, jusqu'à une température de 75 °C, c'est-à-dire en des-

sous du point de fin de transformation martensitique M_F (Martensite Finish) en moins de 3,5 secondes de façon à obtenir une structure comportant plus de 90 % de martensite en lattes.

La figure 2 représente une coupe d'une portion 4 de la structure ainsi obtenue, les lattes de martensite étant représentées par la référence 5.

Le fil est ensuite dégraissé. Ensuite on le cuivre, puis on le recouvre de zinc par voie électrolytique à la température ambiante. On le traite ensuite thermiquement par effet joule à 540 °C (813 K) pendant 2,5 secondes, puis on le refroidit à la température ambiante (environ 20 °C, soit 293 K).

Ce dernier traitement permet d'obtenir du laitton par diffusion du cuivre et du zinc, ainsi que, pour l'acier, une structure comportant plus de 90 % de martensite revenue. L'épaisseur de cette couche de laitton est faible (de l'ordre du micromètre) et elle est négligeable par rapport au diamètre du fil.

La figure 3 représente une coupe d'une portion 6 de la structure du fil ainsi obtenu. Cette structure comporte des précipités de carbures 7, répartis de façon pratiquement homogène dans une matrice 8 de type ferritique. Cette structure est obtenue grâce aux traitements thermiques précédents, et elle est conservée lors du refroidissement à la température ambiante. Les précipités 7 ont en général des dimensions au moins égales à 0,005 μm (micromètre) et au plus égales à 1 μm .

On réalise ensuite un tréfilage humide de ce fil de façon à obtenir un diamètre final de 0,2 mm, ce qui correspond pratiquement à $\epsilon = 3,4$. La température du fil, lors de ce tréfilage, est nécessairement inférieure à 0,3 T_F . L'épaisseur de laitton du fil ainsi tréfilé est très faible, de l'ordre du dixième de micromètre.

La figure 4 représente une coupe longitudinale de la portion 9 de l'acier de ce fil conforme à l'invention ainsi obtenu. Cette portion 9 présente une structure de type martensite revenue écrouie constituée de carbures 10 de forme allongée qui sont pratiquement parallèles entre eux et dont la plus grande dimension est orientée selon l'axe du fil, c'est-à-dire selon la direction de tréfilage schématisée par la flèche F à la figure 4. Ces carbures 10 sont disposés dans une matrice écrouie 11.

Ce fil conforme à l'invention a une résistance à la rupture de 3000 MPa et un allongement à la rupture de 0,7 %.

Exemple 2

On décalamine le fil machine, on l'enduit d'une couche de savon de tréfilage, par exemple du borax, et on le tréfille à sec pour obtenir un fil de diamètre 0,9 mm, ce qui correspond à un taux de

déformation ϵ légèrement supérieur à 3,6. La structure obtenue est analogue à celle représentée à la figure 1. On effectue alors sur le fil ainsi obtenu les traitements thermiques suivants :

On chauffe le fil par effet joule pour le porter à 1000 °C, pendant 3 secondes, c'est-à-dire au dessus du point de transformation AC3 de façon à obtenir une structure d'austénite homogène. On refroidit ensuite le fil dans un bain d'huile jusqu'à une température de 100 °C, c'est-à-dire en dessous du point de fin de transformation M_F , en moins de 3 secondes de façon à obtenir une structure comportant plus de 90 % de martensite en lattes, la structure du fil obtenu étant conforme à la figure 2.

Le fil est ensuite dégraissé. Ensuite on le cuivre, puis on le recouvre de zinc par voie électrolytique à la température ambiante. On le traite ensuite thermiquement par effet joule à 540 °C (813 K) pendant 2,5 secondes, puis on le refroidit à la température ambiante, ces traitements étant identiques à l'exemple 1.

La structure obtenue pour ce fil ainsi laitonné est analogue à celle représentée à la figure 3. On tréfille alors le fil par voie humide de façon à obtenir un diamètre final de 0,17 mm, ce qui correspond pratiquement à $\epsilon = 3,3$. La température du fil lors de ce tréfilage est inférieure à 0,3 T_F . L'acier du fil conforme à l'invention ainsi obtenu a une structure analogue à celle représentée à la figure 4.

Ce fil a une résistance à la rupture égale à 2850 MPa et un allongement à la rupture égal à 1 %.

Exemple 3

Un fil de diamètre 1,1 mm obtenu de la même façon que dans l'exemple 1 par tréfilage du fil machine est chauffé par effet joule à 1000 °C, pendant 3 secondes, c'est-à-dire au dessus du point de transformation AC3 de façon à obtenir une structure d'austénite homogène.

On refroidit ensuite le fil, dans un anneau gazeux produit par une turbine, jusqu'à une température de 100 °C, c'est-à-dire en dessous du point de fin de transformation M_F , en moins de 3 secondes, de façon à obtenir une structure comportant plus de 90 % de martensite en lattes.

Le fil est ensuite cuivré puis zingué par voie électrolytique, à la température ambiante puis traité thermiquement par effet joule à 500 °C (773 K) pendant 5 secondes. On le refroidit ensuite à la température ambiante, le fil ainsi laitonné est alors tréfilé par voie humide à une température inférieure à 0,3 T_F jusqu'au diamètre 0,17 mm, ce qui correspond pratiquement à $\epsilon = 3,7$. Ce fil, conforme à l'invention a une résistance à la rupture égale à

3200 MPa et un allongement à la rupture égal à 0,6 %.

Les structures intermédiaires et la structure finale sont analogues aux structures précédemment décrites.

L'invention présente les avantages suivants :

- on part d'un fil machine à faible taux de carbone, et donc d'un coût peu élevé ;
- on bénéficie d'une grande souplesse dans le choix des diamètres des fils, c'est ainsi par exemple qu'on peut utiliser des fils machines dont le diamètre est notablement supérieur à 6 mm, ce qui réduit encore les coûts, et on peut réaliser des fils très variés en diamètre ;
- le tréfilage avant les traitements thermiques est relativement aisé, de telle sorte que le taux de déformation ϵ de ce tréfilage peut être supérieur à 3 ; d'autre part, ce tréfilage peut être réalisé avec des vitesses élevées ; enfin on réduit la fréquence des casses de fils et des changements de filières, ce qui réduit encore les coûts ;
- le traitement de diffusion pour obtenir l'alliage est effectué en même temps que le revenu du fil, ce qui évite une opération supplémentaire de diffusion et limite donc les coûts de fabrication tout en permettant un traitement global en ligne du fil, depuis le fil machine jusqu'au fil final ;
- le fil obtenu présente une résistance à la rupture et un allongement à la rupture de valeurs au moins égales à celles des fils classiques, ce qui se traduit donc par une énergie de rupture au moins égale à celle des fils classiques ;
- le fil est moins endommagé lors du tréfilage avant traitement thermique ;
- le fil obtenu présente une meilleure résistance à la corrosion que les fils classiques par suite de sa faible teneur en carbone.

Lors du traitement de trempe effectué à partir de l'austénite homogène, depuis une température supérieure au point de transformation AC3 jusqu'à une température inférieure à M_F , étant donné que la vitesse de refroidissement est au moins égale à 150 °C, conformément à l'invention, moins de 10 % de l'austénite homogène se transforme avant d'atteindre la température correspondant au point du début de transformation martensitique (M_S), de telle sorte que la structure, à la fin de cette trempe, comporte plus de 90 % de martensite, cette structure pouvant être constituée en totalité de martensite. De préférence, la martensite obtenue après la trempe a une structure en lattes, comme décrit dans les exemples.

De préférence, l'acier du fil conforme à l'invention, et donc le fil machine de départ, a une teneur en carbone au moins égale à 0,2 % et au plus

égale à 0,5 %.

De préférence, dans l'acier du fil conforme à l'invention et donc dans le fil machine de départ, on a les compositions suivantes : $0,3 \% \leq \text{Mn} \leq 0,6 \%$; $0,1 \% \leq \text{Si} \leq 0,3 \%$; $\text{P} \leq 0,02 \%$; $\text{S} \leq 0,02 \%$; $\text{Al} \leq 0,02 \%$; $\text{N} \leq 0,006 \%$.

Avantageusement dans l'acier du fil conforme à l'invention et donc dans le fil machine de départ, on a les compositions suivantes : $\text{Cr} \leq 0,06 \%$; $\text{Ni} \leq 0,15 \%$; $\text{Cu} \leq 0,15 \%$;

De préférence, dans le procédé conforme à l'invention, on a au moins une des caractéristiques suivantes :

- le fil machine de départ a une teneur en ferrite proeutectoïde au moins égale à 41 %, et au plus égale à 78 % et une teneur en perlite au moins égale à 22 % et au plus égale à 59 % ;
- le taux de déformation ϵ lors de l'écrouissage avant les traitements thermiques est au moins égal à 3,2 et au plus égal à 6 ;
- le taux de déformation ϵ lors de l'écrouissage final après les traitements thermiques est au moins égal à 3 et au plus égal à 5 ;
- le traitement thermique de trempe est effectué avec une vitesse de refroidissement au moins égale à 250 °C/seconde.

L'écrouissage du fil dans les exemples précédents est réalisé par tréfilage, mais d'autres techniques sont possibles, par exemple un laminage, associé éventuellement à un tréfilage, pour au moins une des opérations d'écrouissage. Bien entendu, l'invention n'est pas limitée aux exemples de réalisation précédemment décrits, c'est ainsi par exemple que l'invention s'applique aux cas où on réalise un alliage autre que le laiton, avec deux métaux, ou plus de deux métaux, par exemple les alliages ternaires cuivre - zinc - nickel, cuivre - zinc - cobalt, cuivre - zinc - étain, l'essentiel étant que les métaux utilisés soient susceptibles de former un alliage, par diffusion, à une température au moins égale à 0,3 T_F et au plus égale à 0,5 T_F .

Revendications

1. Fil métallique comportant un substrat et un revêtement, ce fil présentant les caractéristiques suivantes :

- a) il comporte un substrat en acier ayant une teneur en carbone au moins égale à 0,05 % en poids et au plus égale à 0,6 % en poids ;
- b) cet acier présente une structure comportant plus de 90 % de martensite revenue écrouie ;
- c) le substrat est revêtu d'un alliage métallique autre que l'acier ;

- d) le diamètre du fil est au moins égal à 0,10 mm et au plus égal à 0,40 mm ;
e) la résistance à la rupture du fil est au moins égale à 2800 MPa ;
f) l'allongement à la rupture du fil est au moins égal à 0,4 %.
2. Fil selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'acier a une teneur en carbone au moins égale à 0,2 % en poids et au plus égale à 0,5 % en poids.
3. Fil métallique selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que l'acier vérifie les relations suivantes : $0,3 \% \leq \text{Mn} \leq 0,6 \%$; $0,1 \% \leq \text{Si} \leq 0,3 \%$; $P \leq 0,02 \%$; $S \leq 0,02 \%$; $\text{Al} \leq 0,02 \%$; $N \leq 0,006 \%$ (% en poids).
4. Fil métallique selon la revendication 3, caractérisé en ce que l'acier vérifie les relations suivantes : $\text{Cr} \leq 0,06 \%$; $\text{Ni} \leq 0,15 \%$; $\text{Cu} \leq 0,15 \%$ (% en poids).
5. Fil selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'alliage métallique est un laiton.
6. Procédé pour obtenir le fil conforme à l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé par les points suivants :
a) on écrouit un fil machine en acier, cet acier ayant une teneur en carbone au moins égale à 0,05 % en poids et au plus égale à 0,6 % en poids, cet acier comportant de 28 % à 96 % de ferrite proeutectoïde et de 72 % à 4 % de perlite ; le taux de déformation ϵ de cet écrouissage étant au moins égal à 3 ;
b) on arrête l'écrouissage et on effectue un traitement thermique de trempe sur le fil écroui, ce traitement consistant à chauffer le fil au-dessus du point de transformation AC3 pour lui donner une structure d'austénite homogène, puis à le refroidir rapidement au dessous du point de fin de transformation martensitique M_F , la vitesse de ce refroidissement étant au moins égale à $150^\circ\text{C/seconde}$, de façon à obtenir une structure comportant plus de 90 % de martensite ;
c) on effectue ensuite sur le fil un dépôt d'au moins deux métaux susceptibles de former par diffusion un alliage, l'acier servant ainsi de substrat ;
d) on chauffe ensuite le fil à une température au moins égale à $0,3 T_F$ et au plus égale à $0,5 T_F$, de façon à provoquer la formation, par diffusion, d'un alliage de ces métaux déposés, ainsi que la formation, pour l'acier, d'une structure comportant plus de 90 % de martensite revenue, T_F étant la température de fusion de l'acier, exprimée en Kelvin ;
e) on refroidit ensuite le fil à une température inférieure à $0,3 T_F$;
f) on effectue ensuite un écrouissage sur le fil, la température du fil lors de cet écrouissage étant inférieure à $0,3 T_F$, le taux de déformation ϵ de cet écrouissage étant au moins égal à 1.
7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que le fil machine de départ a une teneur en carbone au moins égale à 0,2 % en poids et au plus égale à 0,5 % en poids.
8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 6 ou 7, caractérisé en ce que le fil machine vérifie les relations suivantes : $0,3 \% \leq \text{Mn} \leq 0,6 \%$; $0,1 \% \leq \text{Si} \leq 0,3 \%$; $P \leq 0,02 \%$; $S \leq 0,02 \%$; $\text{Al} \leq 0,02 \%$; $N \leq 0,006 \%$ (% en poids).
9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que le fil machine vérifie les relations suivantes : $\text{Cr} \leq 0,06 \%$; $\text{Ni} \leq 0,15 \%$; $\text{Cu} \leq 0,15 \%$ (% en poids).
10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 6 à 9, caractérisé en ce que le fil machine de départ a une teneur en ferrite proeutectoïde au moins égale à 41 % et au plus égale à 78 %, et une teneur en perlite au moins égale à 22 % et au plus égale à 59 %.
11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 6 à 10, caractérisé en ce que le taux de déformation ϵ lors de l'écrouissage avant les traitements thermiques est au moins égal à 3,2 et au plus égal à 6.
12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 6 à 11, caractérisé en ce que le taux de déformation ϵ lors de l'écrouissage final après les traitements thermiques est au moins égal à 3 et au plus égal à 5.
13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 6 à 12, caractérisé en ce que le dépôt effectué sur le fil, après traitement thermique de trempe, est un dépôt de cuivre et de zinc.
14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 6 à 13, caractérisé en ce qu'au moins un écrouissage est effectué au moins en partie par tréfilage.

15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 6 à 14, caractérisé en ce que le traitement thermique de trempe est effectué avec une vitesse de refroidissement au moins égale à 250 ° C/seconde. 5
16. Procédé selon la revendication 15, caractérisé en ce que le traitement thermique de trempe donne au fil une structure comportant plus de 90 % de martensite en lattes. 10
17. Assemblage comportant au moins un fil conforme à l'une quelconque des revendications 1 à 5. 15
18. Article renforcé avec au moins un fil conforme à l'une quelconque des revendications 1 à 5. 20
19. Article renforcé avec au moins un assemblage conforme à la revendication 17. 25
20. Article selon l'une quelconque des revendications 18 ou 19, caractérisé en ce qu'il est une enveloppe de pneumatique. 25

Claims

1. A metal wire which comprises a substrate and a coating, said wire having the following characteristics: 30
- (a) it comprises a substrate of steel having a carbon content of at least 0.05% by weight and of at most 0.6% by weight;
 - (b) this steel has a structure comprising more than 90% work-hardened tempered martensite; 35
 - (c) the substrate is coated with a metal alloy other than steel;
 - (d) the diameter of the wire is at least 0.10 mm and at most 0.40 mm; 40
 - (e) the rupture strength of the wire is at least 2800 MPa;
 - (f) the elongation upon rupture of the wire is at least 0.4%. 45
2. A wire according to Claim 1, characterised in that the steel has a carbon content of at least 0.2% by weight and at most 0.5% by weight.
3. A metal wire according to any one of Claims 1 or 2, characterised in that the steel satisfies the following relationships: $0.3\% \leq \text{Mn} \leq 0.6\%$; $0.1\% \leq \text{Si} \leq 0.3\%$; $\text{P} \leq 0.02\%$; $\text{S} \leq 0.02\%$; $\text{Al} \leq 0.02\%$; $\text{N} \leq 0.006\%$ (% by weight). 50
4. A metal wire according to Claim 3, characterised in that the steel satisfies the following relationships: $\text{Cr} \leq 0.06\%$; $\text{Ni} \leq 0.15\%$; $\text{Cu} \leq 0.15\%$ (% by weight). 55
5. A wire according to any one of Claims 1 to 4, characterised in that the metal alloy is a brass.
6. A method of obtaining the wire according to any one of Claims 1 to 5, characterised by the following features:
- (a) a steel machine wire is work-hardened, this steel having a carbon content of at least 0.05% by weight and at most 0.6% by weight, this steel comprising 28% to 96% proeutectoid ferrite and 72% to 4% pearlite; the deformation ratio ϵ of this work-hardening being at least 3;
 - (b) the work-hardening is stopped and a hardening heat treatment is carried out on the work-hardened wire, this treatment consisting of heating the wire to above the AC3 transformation point in order to impart to it a homogenous austenite structure, then cooling it rapidly to below the martensite transformation finish point M_F , the rate of this cooling being at least 150 ° C/second, so as to obtain a structure comprising more than 90% martensite;
 - (c) at least two metals capable of forming an alloy by diffusion are then deposited on the wire, the steel thus serving as substrate;
 - (d) the wire is then heated to a temperature of at least $0.3 T_F$ and at most $0.5 T_F$ so as to cause the formation by diffusion of an alloy of these deposited metals, as well as the formation, for the steel, of a structure comprising more than 90% tempered martensite, T_F being the melting point of the steel, expressed in Kelvin;
 - (e) the wire is then cooled to a temperature below $0.3 T_F$;
 - (f) work-hardening is then carried out on the wire, the temperature of the wire upon this work-hardening being less than $0.3 T_F$, the deformation ratio ϵ of this work-hardening being at least 1.
7. A method according to Claim 6, characterised in that the initial machine wire has a carbon content of at least 0.2% by weight and at most 0.5% by weight.
8. A method according to any one of Claims 6 or 7, characterised in that the machine wire satisfies the following relationships: $0.3\% \leq \text{Mn} \leq 0.6\%$; $0.1\% \leq \text{Si} \leq 0.3\%$; $\text{P} \leq 0.02\%$; $\text{S} \leq 0.02\%$; $\text{Al} \leq 0.02\%$; $\text{N} \leq 0.006\%$ (% by weight).

9. A method according to Claim 8, characterised in that the machine wire satisfies the following relationships: $\text{Cr} \leq 0.06\%$; $\text{Ni} \leq 0.15\%$; $\text{Cu} \leq 0.15\%$ (% by weight).

5

10. A method according to any one of Claims 6 to 9, characterised in that the initial machine wire has a proeutectoid ferrite content of at least 41% and at most 78%, and a pearlite content of at least 22% and at most 59%.

10

11. A method according to any one of Claims 6 to 10, characterised in that the deformation ratio ϵ upon the work-hardening before the heat treatments is at least 3.2 and at most 6.

15

12. A method according to any one of Claims 6 to 11, characterised in that the deformation ratio ϵ upon the final work-hardening after the heat treatments is at least 3 and at most 5.

20

13. A method according to any one of Claims 6 to 12, characterised in that the deposit effected on the wire after the hardening heat treatment is a deposit of copper and zinc.

25

14. A method according to any one of Claims 6 to 13, characterised in that at least one work-hardening is carried out at least in part by drawing.

30

15. A method according to any one of Claims 6 to 14, characterised in that the hardening heat treatment is carried out with a speed of cooling of at least $250^\circ\text{C}/\text{second}$.

35

16. A method according to Claim 15, characterised in that the hardening heat treatment imparts to the wire a structure comprising more than 90% martensite in laths.

40

17. An assembly comprising at least one wire according to any one of Claims 1 to 5.

18. An article reinforced with at least one wire according to any one of Claims 1 to 5.

45

19. An article reinforced with at least one assembly according to Claim 17.

50

20. An article according to any one of Claims 18 or 19, characterised in that it is a tyre.

Patentansprüche

55

1. Metalldraht mit einem Substrat und einer Beschichtung, der folgende Merkmale aufweist:

a) Er umfaßt ein Substrat aus Stahl mit einem Kohlenstoffgehalt von wenigstens gleich 0,05 Massen-% und höchstens gleich 0,6 Massen-%;

b) dieser Stahl weist eine Struktur mit mehr als 90 % kaltgehärtetem angelassenem Martensit auf;

c) das Substrat ist mit einer von Stahl verschiedenen Metallegierung beschichtet;

d) der Durchmesser des Drahts ist wenigstens gleich 0,10 mm und höchstens gleich 0,40 mm;

e) die Bruchfestigkeit des Drahts ist wenigstens gleich 2800 MPa;

f) die Bruchdehnung des Drahts ist wenigstens gleich 0,4 %.

2. Draht nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Stahl einen Kohlenstoffgehalt von wenigstens gleich 0,2 Massen-% und höchstens gleich 0,5 Massen-% hat.

3. Draht nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Stahl folgende Beziehungen erfüllt: $0,3\% \leq \text{Mn} \leq 0,6\%$; $0,1\% \leq \text{Si} \leq 0,3\%$; $\text{P} \leq 0,02\%$; $\text{S} \leq 0,02\%$; $\text{Al} \leq 0,02\%$; $\text{N} \leq 0,006\%$ (Prozentsätze nach Masse).

4. Draht nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Stahl folgende Beziehungen erfüllt: $\text{Cr} \leq 0,06\%$; $\text{Ni} \leq 0,15\%$; $\text{Cu} \leq 0,15\%$ (Prozentsätze nach Masse).

5. Draht nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Metallegierung ein Messing ist.

6. Verfahren zum Herstellen des Drahts nach einem der Ansprüche 1 bis 5, gekennzeichnet durch folgende Punkte:

a) Ein Rohdraht aus Stahl wird kaltgehärtet, wobei der Stahl einen Kohlenstoffgehalt von wenigstens gleich 0,05 Massen-% und höchstens gleich 0,6 Massen-% hat und 28 % bis 96% proeutektoidischen Ferrit und 72 % bis 4 % Perlit umfaßt und das Verformungsverhältnis ϵ dieser Kalt Härtung wenigstens gleich 3 ist;

b) die Kalt Härtung wird gestoppt, und eine Abschreckwärmebehandlung wird am kaltgehärteten Draht vorgenommen, die darin besteht, den Draht über den Umwandlungspunkt AC3 zu erwärmen, um ihm eine homogene austenitische Struktur zu geben, ihn anschließend schnell unter den Endpunkt der martensitischen Umwandlung M_F abzukühlen, wobei die Geschwindigkeit die-

- ser Abkühlung wenigstens gleich $150\text{ }^{\circ}\text{C/s}$ ist, um eine Struktur mit über 90 % Martensit zu erhalten;
- c) anschließend wird auf dem Draht eine Aufbringung von wenigstens zwei Metallen durchgeführt, die durch Diffusion eine Legierung bilden können, wobei der Stahl als Substrat dient;
- d) anschließend wird der Draht auf eine Temperatur von wenigstens gleich $0,3\text{ }T_F$ und höchstens gleich $0,5\text{ }T_F$ erwärmt, um durch Diffusion eine Legierung dieser abgeschiedenen Metalle zu bilden und beim Stahl eine Struktur mit über 90 % angelassenem Martensit zu bilden, wobei T_F die Schmelztemperatur des Stahls, ausgedrückt in Kelvin, ist;
- e) anschließend wird der Draht auf eine Temperatur unter $0,3\text{ }T_F$ abgekühlt;
- f) anschließend wird eine Kalthärtung an dem Draht vorgenommen, wobei die Temperatur des Drahts bei dieser Kalthärtung unter $0,3\text{ }T_F$ liegt und das Verformungsverhältnis ϵ dieser Kalthärtung wenigstens gleich 1 ist.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Rohdraht einen Kohlenstoffgehalt von wenigstens gleich 0,2 Massen-% und höchstens gleich 0,5 Massen-% hat.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Rohdraht folgende Beziehungen erfüllt: $0,3\text{ \%} \leq \text{Mn} \leq 0,6\text{ \%}$; $0,1\text{ \%} \leq \text{Si} \leq 0,3\text{ \%}$; $\text{P} \leq 0,02\text{ \%}$; $\text{S} \leq 0,02\text{ \%}$; $\text{Al} \leq 0,02\text{ \%}$; $\text{N} \leq 0,006\text{ \%}$ (Prozentsätze nach Masse).
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Rohdraht folgenden Beziehungen erfüllt: $\text{Cr} \leq 0,06\text{ \%}$; $\text{Ni} \leq 0,15\text{ \%}$; $\text{Cu} \leq 0,15\text{ \%}$ (Prozentsätze nach Masse).
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Rohdraht einen Gehalt an proeutektoidischem Ferrit von wenigstens gleich 41 % und höchstens gleich 78 % und einen Gehalt an Perlit von wenigstens gleich 22 % und höchstens gleich 59 % hat.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Verformungsverhältnis ϵ bei der Kalthärtung vor den Wärmebehandlungen wenigstens gleich 3,2 und höchstens gleich 6 ist.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Verformungsverhältnis ϵ bei der End-Kalthärtung nach den Wärmebehandlungen wenigstens gleich 3 und höchstens gleich 5 ist.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die am Draht nach der Abschreckwärmebehandlung vorgenommene Aufbringung eine Aufbringung von Kupfer und Zink ist.
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß wenigstens eine Kalthärtung wenigstens teilweise durch Ziehen vorgenommen wird.
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Abschreckwärmebehandlung mit einer Abkühlungsgeschwindigkeit von wenigstens gleich $250\text{ }^{\circ}\text{C/s}$ durchgeführt wird.
16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Abschreckwärmebehandlung dem Draht eine Struktur mit über 90 % stabförmigem Martensit gibt.
17. Verband mit wenigstens einem Draht nach einem der Ansprüche 1 bis 5.
18. Verstärkter Artikel mit wenigstens einem Draht nach einem der Ansprüche 1 bis 5.
19. Verstärkter Artikel mit wenigstens einem Verband nach Anspruch 17.
20. Artikel nach einem der Ansprüche 18 oder 19, dadurch gekennzeichnet, daß er ein Luftreifenmantel ist.

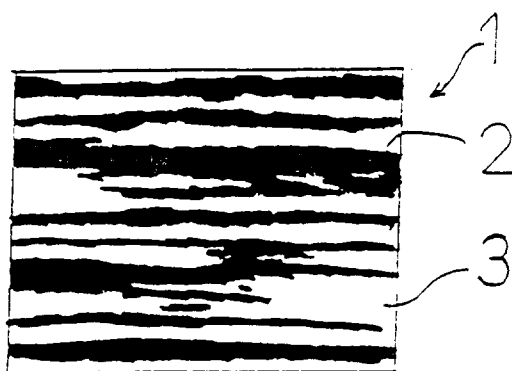


Fig. 1

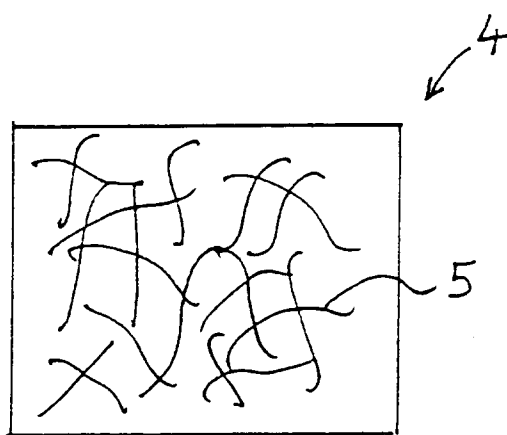


Fig. 2

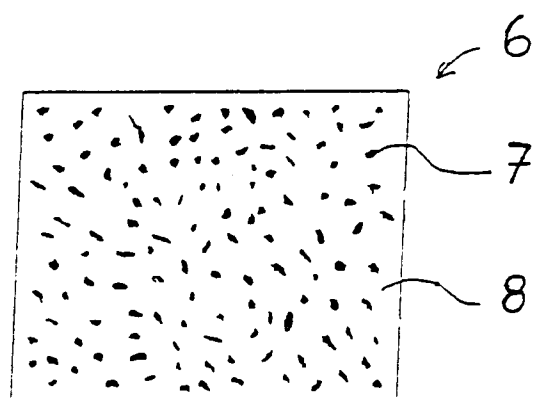


Fig. 3

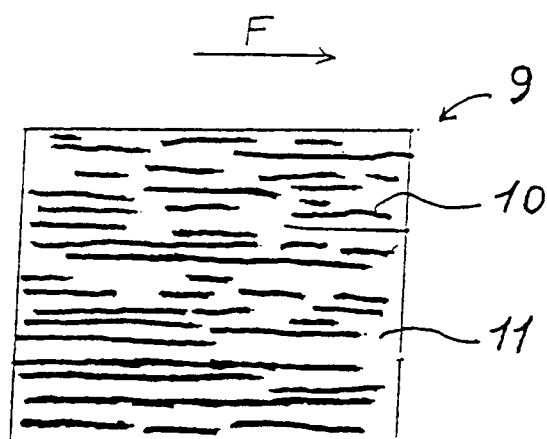


Fig. 4