

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C22C 38/12

C22C 38/18

C21D 1/19

[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 97192295.0

[45]授权公告日 2002 年 1 月 2 日

[11]授权公告号 CN 1077148C

[22]申请日 1997.1.8 [24]颁证日 2002.1.2

[21]申请号 97192295.0

[30]优先权

[32]1996.1.16 [33]FR [31]96/00407

[86]国际申请 PCT/FR97/00027 1997.1.8

[87]国际公布 WO97/26385 法 1997.7.24

[85]进入国家阶段日期 1998.8.14

[73]专利权人 联合金属股份有限公司

地址 法国龙巴斯

[72]发明人 J-C·阿纳德 E·德普拉特尔

R·塞里 M·弗兰科斯

[56]参考文献

EP 58016A 1982.8.18

审查员 王怀东

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事
务所

代理人 龙传红

权利要求书 1 页 说明书 9 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 适用于增强塑料或橡胶制品的钢丝原料

[57]摘要

拔丝原料,它用含碳 0.2—0.6% (重量)并含至少 0.05%,最多 0.5% 的选自钒、钼和铬的至少一种合金元素的微合金钢制成。这种拔丝原料旨在通过成形和热处理来生产待用金属丝,所述的钢丝对于增加塑料或橡胶制品,尤其是管、带、线网层及轮胎外胎是有用的。

ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1. 用于经变形及热处理而获得增强塑料或橡胶制品的钢丝的钢丝原料，其特征为，它用含碳 0.2%—0.6%（重量）的微合金钢制成，该钢还含至少一种选自钒、钼和铬的合金元素，所述合金元素或所述合金元素的组合的重量百分比为至少 0.05%，而最多 0.5%，所述钢按重量百分比计满足以下关系： $0.3\% \leq \text{Mn} \leq 0.6\%$ 、 $0.1\% \leq \text{Si} \leq 0.3\%$ 、 $\text{P} \leq 0.02\%$ 、 $\text{S} \leq 0.02$ 。
2. 权利要求 1 的钢丝原料，其特征为，其碳含量为 0.3%—0.5%（重量）。
3. 权利要求 2 的钢丝原料，其特征为，其碳含量约为 0.4%（重量）。
4. 权利要求 1—3 中任一项的钢丝原料，其特征为，该合金元素或合金元素的组合最多为其所用的钢的重量的 0.3%。

适用于增强塑料或橡胶制品的钢丝原料

本发明涉及钢丝原料，用它可以获得待用的钢丝，该钢丝可以用来增强塑料或橡胶制成的制品，尤其是轮胎外带、线网层、带、蛇形管等。

本文所用的表达方式“待用的钢丝”（Ready — to — use Wire）具有其在冶金领域中的通常含意，即该钢丝不必经受能改变其金相组织的热处理，及不使之，比如在能改变其直径的拔丝工序中改变直径就可用于打算使用的用途。

国际专利申请 WO — A — 92 / 14811 述及一种获得这种类型的“待用”钢丝的工艺，它包括一个钢的基体，其组织包括 90% 重量的经加工硬化的回火马氏体。该钢的含碳量为 0.05%—0.6%，该基体涂有除钢之外的金属合金，如黄铜。用于获得这种钢丝的工艺包括通过将经过加工硬化的钢丝加热到 AC_3 转变点以上，以便使其具有均匀的奥氏体组织。然后以至少 150 °C / 秒的冷却速度使其迅速冷至马氏体转变终止点以下来对该钢丝进行淬火处理。在这种淬火处理之后，将至少两种金属沉积在此钢丝上，然后加热此钢丝，结果通过扩散形成这些金属的合金，一般是黄铜，接着使该钢丝冷却和加工硬化。

这些文献中所述工艺的的优点主要是：

- 所使用的原始钢丝原料的含碳量小于珠光体钢的含碳量；
- 选择钢丝原料直径及这样获得的待用钢丝直径的灵活性；
- 以高速度和低断裂率对该钢丝原料进行钢丝拉拔，及
- 在钢丝回火的同时进行扩散处理，这降低了制造费用。

但这种已知工艺有下列缺点：

a) 在钢丝拉制前为获得涂层的良好扩散而必须进行的热处理不总是与为得到足够的机械强度的要求——对应的；

b) 回火后的机械强度随温度的变化而迅速改变，这种温度变化是由于加热系统中不可避免的偏移而引起的；

c) 证明该钢淬透性不足, 即, 为得到完全的, 或几乎完全的马氏体组织, 需要高速冷却。若冷却速度过低, 则会出现马氏体之外的相, 如贝氏体。这种高的淬火速度是制造中的主要限制性环节。

通常所知的是: 在生产由马氏体构成的部件的工艺中, 通过添加合金元素如 V 或 Cr, 由于在回火过程中析出 V 或 Cr 的碳氮化物或碳化物就可改善淬透性和强度。但, 使这些化合物析出的通常处理时间为几十分钟, 甚至几小时。

本申请人全然出乎意料地发现: 当钢丝直径小于 3mm 时会发生合金元素, 如 V、Mo 或 Cr, 以碳氮化物和 / 或碳化物的形成迅速析出。这种在回火过程中的析出就可避免上述缺点 a) 和 b), 而在淬火时存在这些合金元素就可避免上述缺点 c), 从而可以低温淬火。

因此, 本发明的目的是提供一种打算通过变形和热处理而得到待用钢丝的钢丝原料, 这种钢丝原料的特征是它用碳含量在 0.2%—0.6% (重量) 的微合金钢制成, 该钢还含至少一种选自 V、Mo 和 Cr 的元素, 该钢含至少 0.05%—最多 0.5% 的这类元素或其组合。

用本发明的钢丝原料获得的“待用”钢丝有下列特征:

a) 它由含碳量至少等于 0.2%, 最多等于 0.6% (重量) 的微合金钢制成。此钢还含选自 V、Mo 和 Cr 的至少一种合金元素, 该合金元素或其组合的量为至少 0.05%—最多 0.5% (重量);

b) 这种钢的组织几乎全是加工硬化回火马氏体;

c) 该钢丝的直径至少等于 0.10mm, 而最多 0.50mm;

d) 该钢丝的抗拉强度至少为 2800MPa。

该“待用”钢丝最好包括除钢之外的金属合金涂层, 该涂层是置于由具有上述特征微合金钢制成的基体上的。

生产这种“待用”钢丝的工艺包括以下工序:

a) 取符合本发明的钢丝原料;

b) 以这样一种方法使这种钢丝原料变形: 使变形后的钢丝直径为小于 3mm。

c) 停止变形, 对变形后的钢丝进行淬火热处理, 这种处理的要点是将钢丝加热到 AC_3 转变点以上, 以便使其为均一的奥氏体组织, 然后将其冷

却至几乎为马氏体转变结束点 M_F 的温度，该冷却速度至少为 $60\text{ }^\circ\text{C}/\text{秒}$ ，以便得到基本只由马氏体构成的组织；

d) 接着将钢丝加热至被称为“回火温度”的温度，该温度至少为 $250\text{ }^\circ\text{C}$ ，而最多为 $700\text{ }^\circ\text{C}$ ，以使析出该合金元素，或至少一种该合金元素的至少一种碳氮化合物和/或碳化物，从而形成几乎全是回火马氏体的组织；

e) 使该钢丝至少冷至马氏体转变结束点 M_F ，及

f) 然后使该钢丝变形，变形比 ε 至少为 1。

最好是在如上定义的步骤 c) 之后，将两种能通过扩散形成含金属的金属沉积在此钢丝上，这样，上述的微合金钢就成了基体，然后在如上定义的步骤 d) 中，将此钢丝加热至回火温度，此加热还起着形成碳化物扩散，形成这些金属的合金，如黄铜的作用。

这样得到的“待用”钢丝可就这样使用，用它们形成组件，如用此钢丝形成的钢丝绳或钢缆也是可能的，尤其可能形成由钢丝层构成的钢缆或钢丝绳构成的钢缆。

这些“待用的”钢丝，或其构成的组件可用于增强某制品，如轮胎外胎、线网层、带或蛇形管。

借助下列实施方案将使本发明易于理解。

I. 定义和试验

1. 抗拉试验的测量：按法国标准 AFNOR NF A 03 — 151，1978 年 6 月，进行这些抗拉强度的测量。

2. 变形：按定义，变形用其变形比 ε 表示， ε 由下式给定： $\varepsilon = \ln (S_0 / S_f)$

$\ln$ 是自然对数， S_0 是钢丝变形前的原始截面积，而 S_f 是这种变形后的钢丝截面积。

3. 钢的组织：钢的组织用放大 400 倍的光学显微镜经肉眼确定。试样制备、腐蚀、及组织检查按下列参考文献进行：De Ferri Metallographica. Vol. No. II, A, Schrader and A. Rose. Verlag Stahleisen GmbH 出版, Düsseldorf。

4. M_F 点的确定：按下列参考文献确定马氏体转变结束点 M_F ：Ferrus Physical Metallurgy, A. Kumar Sinhu, Butterworths 出版, 1989。为此将用以下等式： $M_F = M_s - 215\text{ }^\circ\text{C}$,

其中： $M_s = 539 - 423 \times C\% - 30.4 \times Mn\% - 17.7 \times Ni\% - 12.1 \times Cr\% - 7.5\% \times Mo\% - 7.5 \times Si\% + 10 \times Co\%$ ，其中的 C%、Cr%、Mo%、Si%及 Co%代表这些化学物质以化学符号表示的重量百分数。

可以接受的是，当 V 具有与 Mo 相同的作用时，可在该式中采用 V（虽然代表现有技术的上述参考文献没有提到 V）。

5. 维氏硬度： 这种硬度的其测定方法述于法国标准 AFNOR A 03 — 154 中。

6. 黄铜扩散速度： 用钴阳极（30KV，30mA）进行的 X — 射线衍射测定此速度。在 α 和 β 相两峰重合后测量与 α 和 β 相相对应的峰的面积（当与 β 相重合时确定纯 Cu）。扩散速度 Td 由下式确定：

$$Td = (\alpha \text{ 峰面积}) / (\alpha \text{ 峰面积} + \beta \text{ 峰面积})$$

α 峰大致相当于 50° 角，而 β 峰大致相当于 51° 角。

II. 实施例

采用 4 件直径 5.5mm 的钢丝原料，其标号分别为 A、B、C、D，钢丝原料 C 和 D 是符合本发明的。表 1 列出了这些钢丝原料用钢的化学成分（%重量）：

表 1

	C%	Mn%	Si %	V %	S %	P%
钢丝原料 A,B	0.427	0.619	0.222	0	<0.003	<0.003
钢丝原料 C	0.428	0.621	0.224	0.103	<0.003	<0.003
钢丝原料 D	0.419	0.611	0.222	0.156	<0.003	<0.003

这些钢丝原料中的其它元素是不可避免的杂质态的元素而且其量可以忽略。

这些钢丝原料的 M_F 和 AC_3 值于表 2 中。

表 2

	M_F	AC_3
钢丝原料 A 和 B	123 °C	769 °C
钢丝原料 C	122 °C	779 °C
钢丝原料 D	125 °C	786 °C

以摄氏度表示的 AC_3 值用来自 Andrews 的式子 (JISI, July 1967, pages 721 — 727) 计算:

$AC_3 = 910 - 203 C\% - 15.2Ni\% + 44.7Si\% + 104V\% + 31.5Mo\% - 30Mn\% + 13.1W\% + 20Cu\% + 700P\% + 400Al\% + 120As\% + 400Ti\%$ 其中的 $C\%$ 、 $Ni\%$ 、 $Si\%$ 、 $V\%$ 、 $Mo\%$ 、 $W\%$ 、 $Cu\%$ 、 $P\%$ 、 $Al\%$ 、 $As\%$ 和 $Ti\%$ 是用化学元素符号表达的化学物质的重量百分数。

因此钢丝原料 A 和 B 是相同的, 而且是未微合金化的, 而钢丝原料 C 和 D 是经微合金化的并且是彼此不同的。

这些钢丝原料被拉至直径 1.3mm, 因此变形比 ε 为 2.88。

接着以下述方式对这个种钢丝原料作淬火处理:

——加热至 1000 °C, 保温 5 秒;

——急冷至室温 (约 20 °C)。

淬火冷却条件如下:

——钢丝 A、C 和 D: 淬火速度 130 °C / 秒, 用氢和氮的混合物作淬火气体 (75% 的 H_2 , 25% (体积) N_2);

——钢丝 B: 淬火速度 180 °C / 秒。用纯氢。测量标为 A1、B1、C1 和 D1 的各钢丝上的维氏硬度, 字母 A、B、C、D 各表示上述的原始钢丝原料。所得的数值列于表 3

表 3

钢丝 A1	钢丝 B1	钢丝 C1	钢丝 D1
650	685	690	700

钢丝 A1 不能用, 因其硬度过低, 这是由于其组织不是几乎完全由马氏体组成, 而是由马氏体和贝氏体组成。

钢丝 B1、C1 和 D1 几乎全由马氏体构成, 因而其维氏硬度是令人满

意的。

钢丝 C1 和 D1 是用微合金钢制成,而且经易于进行的淬火而得到的(以相对低的速度,采用便宜而不危险的气体混合物),而钢丝 B1 是通过采用困难而昂贵的工艺(淬火速度,采用纯氢)而得到的,这种工艺可得到足够高的硬度,但该硬度小于微合金化的钢丝 C1 和 D1 的硬度。

因此可知, V 改善该钢的淬透性,即,在淬火过程中形成单一的马氏体相。

接着以已知的方式在三种钢丝 B1、C1 和 D1 上沉积 Cu 层,然后是 Zn 层,所述方式比如是电镀。沉积的金属的总量为每 100g 钢丝 390g,其中 64%(重量)是 Cu 而 36%(重量)是 Zn。这样就得到了三种钢丝 B2、C2 和 D2。

接着通过焦耳效应将对钢丝 B2 加热 5 秒,每次以三种回火温度 T_r 加热(525 °C, 590 °C 及 670 °C),然后将该钢丝冷至室温(约 20 °C),以便确定这种热处理对抗拉强度 R_m 及对黄铜扩散速度 T_d 的作用,该黄铜是通过使 Cu 和 Zn 合金化而形成的,在每种情况下这样得到了钢丝 B3。

结果列于表 4

表 4

T_r	$R_m(\text{MPa})$	T_d
525 °C	1239	0.82
590 °C	1120	0.92
670 °C	964	0.95

应指出的是,在 525 °C 的情况下,扩散速度 T_d 不够(小于 0.85),但抗拉强度高于以其它的温度所达到的抗拉强度。670 °C 的温度得到非常好的扩散速度(扩散速度 > 0.85),但抗拉强度低于 525 °C 时达到的抗拉强度,而且不足以通过后续的拉拔工序得到高的抗拉强度。在 590 °C 的情况下,抗拉强度稍高于 670 °C 时所得到的抗拉强度,而黄铜扩散速度虽然令人满意,但稍低,而这种强度不足以保证有高的拉伸后的强度。

还可知的是,当抗拉强度下降时扩散速度上升,这是一种缺点,因为,在实践中,为使后续的变形(如,拉拔)不导致钢丝断裂,抗拉强度越高

则扩散速度必须更高。相反，所看到的是，当强度升高时可变形性下降，这是与所希望的目标相背的。

将两种含 V 的钢丝 C2 和 D2 仅用 5 秒加热至 590 ℃，以便使其回火，然后将其冷至室温（约 20 ℃）。接着测定这样得到的钢丝 C3 和 D3 的黄铜扩散速度 Td 及抗拉强度 Rm。结果示于表 5

表 5

	Rm(MPa)	Td
钢丝 C3	1229	0.92
钢丝 D3	1261	0.92

在 C3、D3 两种情况下，可见：黄铜扩散速度 > 0.9，即扩散得很好，而且当黄铜扩散速度 > 0.9 时，抗拉强度也很好，即大于在对此钢丝 B3 上所得到的强度。因此，钢的存在就能因形成细小的钢的碳氮化物和 / 或碳化物析出物的优点而出乎意料地具有良好的黄铜扩散速度及抗拉强度，这种形态的钒在淬火期后，尽管回火时间是如此之短，仍被固溶。

已知的是，以范围为几十分钟—几小时的非常长的退火时间，钒才能在钢中析出，但令人惊异的是，本发明以小于 1 分钟，如小于 10 秒的短暂的时间看到了这种析出。

接着，为得到约 0.18mm 的最终直径，通过拉拔使钢丝 B3、C3 和 D3 变形，该在径相当于 4 的变形比 ϵ ，这样就得到了“待用”钢丝 B4、C4 和 D4，然后测定其抗拉强度 Rm。结果示于表 6

表 6

	Tr	Rm(MPa)	Td
B4	525 ℃	2960	0.82
B4	590 ℃	2820	0.92
B4	670 ℃	2530	0.95
C4	590 ℃	2945	0.92
D4	590 ℃	2983	0.92

该 Tr 值是先前指明的退火温度值，而 Ta 是先前指明的值，它们是在

形成黄铜之后，抗拉拔之前测定的，经拉拔 Td 值几乎未变。

可知的是，钢丝 C4 和 D4 的特征是有良好的黄铜扩散速度 (> 0.9) 及极好的抗拉强度 ($> 2900\text{MPa}$)。对比钢丝 B4 的抗拉强度值明显小于钢丝 C4 和 D4 的抗拉强度值；与 B4 钢丝不同，钢丝 C4 和 D4 以 525°C 的回火温度开始处理，同时钢丝 B4 的黄铜扩散速度也不够 (< 0.85)，即，难以进行拉拔作业并导致钢丝在变形时经常断裂，因此与钢丝 C4 和 D4 的情况相比，难以得到钢丝。

上述实施例采用了钒钢，但本发明还适用于这样的场合：其中采用金属钼和铬中的至少一种，而且还适用这样的场合：其中采用了至少 2 种选自钒、钼和铬中的金属。

以常规方法生产本发明的钢丝原料，以便准备将其转变为用于加强轮胎外带的细的“待用”钢丝。

该生产的熔炼从具有本发明钢丝原料的指明成份的钢开始。首先在电炉或氧气转炉中炼这种钢，然后在钢包中用脱氧剂，如 Si 脱氧，这就不会产生三氧化二铝夹杂的风险。接着通过将碎块状的钒铁加于金属液中而将 V 引入钢包中。

若该合金化元素必须是 Cr 或 V，则这种状态一定有效。

一旦准备好的钢水，则将它连铸成钢坯或大型坯。然后将这些半成品常规地轧成直径 5.5mm 的钢丝原料，若铸成的是大锭则将其终轧成坯，或者铸成的是坯，则直接将其轧成钢丝原料。

最好是本发明的钢丝原料有下列的至少一种特征：

- 碳含量至少为 0.3% ，最多为 0.5% （重量），此含量最好为 0.4% 。
 - 该钢满足以下关系： $0.3\% \leq \text{Mn} \leq 0.6\%$ 、 $0.1\% \leq \text{Si} \leq 0.3\%$ 、 $\text{P} \leq 0.02\%$ 、 $\text{S} \leq 0.02$ （重量%）；
 - 该钢的合金元素，或合金元素的组合最多为 0.3% （重量）。
- 用本发明的钢丝原料制得的“待用”钢丝最好有以下特征：
- 抗拉强度至少为 2900Mpa ；
 - 直径至少为 0.15mm ，而最多为 0.40mm 。

使本发明的钢丝原料转变，以便得到上述的“待用”钢丝的工艺有至少一个下列的特征：

——所用的钢丝原料的钢中碳含量至少为 0.3% 而最多为 0.5% (重量), 该值, 比如, 约为 0.4%;

——所用的加工原料的钢满足以下关系: $0.3\% \leq \text{Mn} \leq 0.6\%$ 、 $0.1\% \leq \text{Si} \leq 0.3\%$ 、 $\text{P} \leq 0.02\%$ 、 $\text{S} \leq 0.02$ (重量%);

——所用的钢丝原料的钢中的合金元素或其组合最多为该钢重的 0.3%;

——淬火时的冷却速度小于 $150\text{ }^{\circ}\text{C} / \text{秒}$;

——回火温度至少为 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$, 而最高为 $650\text{ }^{\circ}\text{C}$;

——在将钢丝原料加热至该回火温度后, 将其冷至室温;

——回火处理后的变形程度 ε 至少为 3。

在上述实施例 中, 通过拉拔进行钢丝原料的变形, 但对于变形作业中的至少一步而言, 用其它的技术如轧制, 任选地与拉拔的组合也是可能的。

当然, 本发明不限于上述的实施方案。因此, 如本发明的钢丝原料可用于这样的“待用”钢丝, 其所用的钢覆有除黄铜之外的合金, 这种合金是用两种或两种以上的金属制得的, 比如 (Cu — Zn — Ni)、(Cu — Zn — Co)、或 (Cu — Zn — Sn), 三元合金, 而要点是, 所用的金属必须能通过扩散形成而无需过高的退火温度形成合金。