



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 0 877 824 B1**

(12) **FASCICULE DE BREVET EUROPEEN**

(45) Date de publication et mention
de la délivrance du brevet:
20.09.2000 Bulletin 2000/38

(51) Int Cl.7: **C21D 8/06**
// C22C38/12, C22C38/18

(21) Numéro de dépôt: **97900245.8**

(86) Numéro de dépôt international:
PCT/FR97/00028

(22) Date de dépôt: **08.01.1997**

(87) Numéro de publication internationale:
WO 97/26379 (24.07.1997 Gazette 1997/32)

(54) **FIL METALLIQUE PRET A L'EMPLOI ET PROCEDE POUR OBTENIR CE FIL**
GEBRAUCHTSFERTIGES METALLDRAHT UND VERFAHREN ZU DESSEN HERSTELLUNG
READY-TO-USE METAL WIRE AND METHOD FOR PRODUCING SAME

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

- **FRANCOIS, Marc**
F-57000 Metz (FR)
- **SERRE, Raoul**
F-63122 Ceyrat (FR)

(30) Priorité: **16.01.1996 FR 9600406**

(43) Date de publication de la demande:
18.11.1998 Bulletin 1998/47

(74) Mandataire: **Rivière, Joel**
Michelin & Cie
Service SGD/LG/PI-LAD
63040 Clermont-Ferrand Cedex 09 (FR)

(73) Titulaire: **COMPAGNIE GENERALE DES**
ETABLISSEMENTS MICHELIN-MICHELIN & CIE
F-63040 Clermont-Ferrand Cédex 01 (FR)

(56) Documents cités:
EP-A- 0 330 752 **WO-A-84/02354**
WO-A-92/14811 **GB-A- 2 088 257**
US-A- 5 261 974

(72) Inventeurs:
• **ARNAUD, Jean-Claude**
F-63820 Durtol (FR)
• **DEPRAETERE, Eric**
F-63260 Thuret (FR)

- **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 94, no. 012**
& **JP 06 336648 A (NIPPON STEEL CORP)**, 6
Décembre 1994,

EP 0 877 824 B1

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).

Description

[0001] L'invention concerne les fils métalliques prêts à l'emploi et les procédés pour obtenir ces fils. Ces fils prêts à l'emploi 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.

[0002] Le terme "fil prêt à l'emploi" utilisé dans la présente demande signifie, de façon connue dans l'art, que ce fil peut être utilisé, pour l'application prévue, sans le soumettre à un traitement thermique susceptible de modifier sa structure métallurgique et sans le soumettre à une déformation de sa matière métallique, par exemple un tréfilage, susceptible de modifier son diamètre.

[0003] La demande de brevet WO-A-92/14811 décrit un procédé pour obtenir un fil prêt à l'emploi comportant un substrat en acier dont la structure comporte plus de 90 % de martensite revenue écrouie, l'acier ayant une teneur en carbone au moins égale à 0,05 % et au plus égale à 0,6 %, ce substrat étant revêtu d'un alliage métallique autre que l'acier, par exemple du laiton. Le procédé pour obtenir ce fil comporte un traitement de trempe sur un fil écroui en chauffant le fil au-dessus du point de transformation AC3 pour lui donner une structure d'austénite homogène et en le refroidissant ensuite rapidement, à une vitesse au moins égale à 150° C/seconde, au dessous du point de fin de transformation martensitique. Après ce traitement de trempe on effectue sur le fil un dépôt d'au moins deux métaux, on chauffe le fil pour provoquer par diffusion la formation d'un alliage de ces métaux, généralement du laiton, on refroidit ensuite le fil et on l'écrouit.

[0004] Le document EP-A-330752 décrit un fil en acier (carbone de 0.01 à 0.5 %) pour être utilisé comme renforcement des pneumatiques et qui peut contenir Nb, V et/ou Ti pour l'obtention d'une structure spéciale ou pour régler le contenu de carbone et d'azote.

[0005] L'acier de départ contient (d'une façon facultative) du Cr et/ou Mo pour conférer une résistance à la corrosion améliorée. Le but de la méthode suivie par EP-A-330752 est dirigée purement à l'obtention d'une structure mélangée de ferrite et de martensite et/ou de bainite.

[0006] Le procédé décrit dans ce document comporte en particulier les avantages suivants :

- utilisation d'un fil machine de départ ayant une teneur en carbone inférieure à celle d'un acier perlitique.
- grande souplesse dans le choix des diamètres des fils machine et des fils prêts à l'emploi ainsi obtenus,
- tréfilage réalisé à partir du fil machine avec des vitesses élevées et avec des casses réduites,
- le traitement de diffusion est réalisé en même temps que le revenu du fil, ce qui limite les coûts de fabrication.

[0007] Cependant le procédé décrit dans ce document présente les inconvénients suivants :

a) La température de revenu nécessaire pour obtenir une bonne diffusion du revêtement ne correspond pas toujours de façon précise à celle nécessaire pour obtenir une résistance suffisante avant tréfilage.

b) Les propriétés mécaniques obtenues après le revenu varient rapidement avec la variation de température introduite par suite de la dispersion inévitable des systèmes de chauffage.

c) La trempabilité de l'acier est insuffisante, c'est-à-dire qu'il est nécessaire de refroidir à une vitesse élevée afin d'obtenir une structure totalement, ou pratiquement totalement, martensitique. Si la vitesse de refroidissement est trop faible, d'autres phases que la martensite peuvent apparaître, comme par exemple la bainite. Cette vitesse élevée de trempe est une contrainte importante de fabrication.

[0008] Il est connu de façon générale que, dans les procédés de réalisation de pièces en aciers martensitiques, l'addition d'un élément d'alliage comme le vanadium ou le chrome permet d'améliorer la trempabilité et la résistance par suite de la précipitation de carbonitrides et/ou carbures de vanadium ou de chrome lors du revenu. Cependant les durées habituelles de traitement sont de plusieurs dizaines de minutes, voire de quelques heures, afin de permettre la précipitation.

[0009] La demanderesse a constaté de façon totalement inattendue que la précipitation, sous forme de carbonitrides et/ou carbures, d'un élément d'alliage comme le vanadium, le molybdène ou le chrome pouvait se faire rapidement dans des fils de diamètre inférieur à 3 mm, cette précipitation lors du revenu permettant d'éviter les inconvénients précités a) et b) et la présence de ces éléments d'alliage lors de la trempe permettant d'éviter l'inconvénient c) précité en rendant possible une trempe plus douce.

[0010] En conséquence, l'invention concerne un fil comme énoncé en revendication 1.

[0011] De préférence le fil prêt à l'emploi comporte un revêtement en alliage métallique autre que l'acier disposé sur un substrat en acier microallié ayant les caractéristiques précitées.

[0012] Le procédé conforme à l'invention pour produire ce fil prêt à l'emploi est tel qu'énoncé en revendication 12.

[0013] De préférence, après l'étape c) définie dans la revendication 12, on effectue sur le fil un dépôt d'au moins deux métaux susceptibles de former par diffusion un alliage, l'acier microallié précité servant ainsi de substrat et, lors de l'étape d) selon revendication 12, le chauffage à la température de revenu sert également à provoquer la formation, par diffusion, d'un alliage de ces métaux, par exemple du laiton.

[0014] L'invention concerne également les assemblages comportant au moins un fil prêt à l'emploi conforme à l'invention. De tels assemblages sont par exemple des torons, des câbles à fils, notamment des câbles à couches de fils ou des câbles constitués de torons de fils.

[0015] L'invention concerne également les articles renforcés au moins en partie par des fils prêts à l'emploi ou par des assemblages conformes aux définitions précédentes, de tels articles étant par exemple des tuyaux, des courroies, des nappes, des enveloppes de pneumatiques.

[0016] Le terme "structure de martensite revenue" signifie que cette structure contient moins de 1 % de phase(s) non martensitiques(s). cette autre phase, ou ces autres phases, étant dues à des hétérogénéités inévitables de l'acier.

[0017] L'invention sera aisément comprise à l'aide des exemples de réalisation qui suivent.

I. Définitions et tests

1. Mesures dynamométriques

[0018] Les mesures de résistance à la rupture sont effectuées en traction selon la méthode décrite dans la norme française AFNOR NF A 03-151 de juin 1978.

2. Déformation

[0019] Par définition, la déformation ε est donnée par la formule :

$$\varepsilon = \text{Ln} (S_0/S_f)$$

Ln étant le logarithme népérien, S_0 étant la section initiale du fil avant cette déformation et S_f étant la section du fil après cette déformation.

3. Structure des aciers

[0020] La structure des aciers est déterminée visuellement avec un microscope optique avec un grossissement de 400. La préparation des échantillons par attaque chimique ainsi que l'examen des structures sont effectués conformément à la référence suivante : De Ferri Metallographica vol. n° II, A. Schrader, A. Rose, Edition Verlay Stahleisen GmbH. Düsseldorf.

4. Détermination du point M_F

[0021] Le point de fin de transformation martensitique M_F est déterminé conformément à la référence suivante : Ferrous Physical Metallurgy, A. Kumar Sinha, Edition Butterworths 1989.

On utilise dans ce but la relation

$$M_F = M_S - 215^\circ\text{C}$$

avec la relation

$$M_S = 539 - 423.C - 30,4.Mn - 17,7.Ni - 12,1.Cr - 7,5.Mo - 7,5.Si + 10.Co.$$

[0022] Dans laquelle C, Mn, Ni, Cr, Mo, Si et Co représentent les % en poids, c'est-à-dire les % pondéraux, des corps chimiques dont ils sont les symboles.

[0023] On admet que le vanadium peut être utilisé dans cette formule en ayant le même effet que le molybdène, alors que la référence précitée ne mentionne pas le vanadium.

5. Dureté Vickers

[0024] Cette dureté, ainsi que la méthode pour la déterminer, sont décrites dans la norme française AFNOR A 03-154.

5 **6. Taux de diffusion du laiton**

[0025] Ce taux est déterminé par diffraction des rayons X avec une anode au cobalt(30 kV, 30 mA).on évalue l'aire des pics des phases α et β (le cuivre pur étant déterminé en étant confondu avec la phase β), après déconvolution des deux pics.

10 Le taux de diffusion T_d est donné par la formule

$$T_d = \text{[aire du pic } \alpha\text{]}/\text{[aire du pic } \alpha\text{ + aire du pic } \beta\text{]}$$

15 Le pic α correspond environ à l'angle de 50° et le pic β correspond environ à l'angle 51°.

II- Exemples

[0026] On utilise quatre fils machine de diamètre 5,5 mm référencés A, B, C et D. La composition de l'acier de ces fils est donnée dans le tableau 1 qui suit.

Tableau 1

	C	Mn	Si	V	S	P
Fils A,B	0,427	0,619	0,222	0	< 0,003	< 0,003
Fil C	0,428	0,621	0,224	0,103	< 0,003	< 0,003
Fil D	0,419	0,611	0,222	0,156	< 0,003	< 0,003

30 [0027] L'acier de ces fils machine a une structure perlitique.

[0028] Les autres éléments de ces fils machine sont à l'état d'impuretés inévitables et dans des quantités négligeables.

[0029] Les valeurs de M_F et de AC3 pour ces fils machines sont données dans le tableau 2.

Tableau 2

	M_F	AC3
Fils A et B	123°C	769°C
Fil C	122°C	779°C
Fil D	125°C	786°C

[0030] Les valeurs de AC3 en °C sont données par la formule suivante de Andrews (JISI, juillet 1967, pages 721-727):

$$AC3=910-203 \sqrt{C} -15,2.Ni + 44,7.Si + 104.V + 31,5.Mo - 30.Mn + 13,1.W - 20.Cu + 700.P + 400.A1 + 120.As + 400.Ti$$

50 dans laquelle C, Ni, Si, V, Mo, Mn, W, Cu, P, Al, As et Ti représentent les % en poids des corps chimiques dont ils sont les symboles.

[0031] Les fils A et B sont donc identiques et non microalliés, les fils C et D étant microalliés et différents entre eux.

[0032] On tréfile ces fils machine jusqu'à un diamètre de 1,3 mm, le taux de déformation E étant ainsi égal à 2,88.

[0033] On effectue ensuite sur ces quatre fils un traitement de trempe de la façon suivante :

- 55
- chauffage à 1000°C maintenu pendant 5 secondes ;
 - refroidissement rapide jusqu'à la température ambiante (environ 20°C).

EP 0 877 824 B1

[0034] Les conditions du refroidissement de trempe sont les suivantes.

[0035] Fils A, C et D : vitesse de 130°C/seconde en utilisant comme gaz de trempe un mélange d'hydrogène et d'azote (75 % en volume d'hydrogène, 25 % en volume d'azote).

[0036] Fil B : vitesse de 180°C/seconde en utilisant de l'hydrogène pur.

[0037] On mesure la dureté Vickers sur chacun des fils obtenus référencés A1, B1, C1 et D1, les lettres A, B, C et D identifiant chacune le fil machine de départ précité.

[0038] Les valeurs obtenues sont indiquées dans le tableau 3.

Tableau 3

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

[0039] Le fil A1 est inutilisable par suite de sa dureté trop basse, ce qui est dû au fait que sa structure n'est pas constituée uniquement de martensite mais contient à la fois de la martensite et de la bainite.

Les fils B1, C1 et D1 sont constitués chacun pratiquement uniquement de martensite et leur dureté Vickers est satisfaisante.

[0040] Les fils C1 et D1, en acier microallié, sont obtenus avec une trempe facile à effectuer (vitesse relativement basse, avec un mélange gazeux peu coûteux et non dangereux), alors que le fil B1 est obtenu avec un procédé difficile et coûteux (vitesse de trempe élevée, en utilisant de l'hydrogène pur), ce procédé permettant d'obtenir une dureté suffisante mais qui est cependant inférieure à celle des fils microalliés C1 et D1.

[0041] On constate donc que le vanadium permet d'améliorer la trempabilité de l'acier, c'est-à-dire la formation d'une phase unique de martensite lors de la trempe.

[0042] On dépose ensuite de façon connue sur les trois fils B1, C1 et D1, par électrolyse, une couche de cuivre puis une couche de zinc. La quantité totale des deux métaux déposés est de 390 mg pour 100 g de chacun des fils, avec 64 % en poids de cuivre et 36 % en poids de zinc. On obtient ainsi les trois fils B2, C2 et D2.

[0043] On chauffe ensuite par effet Joule le fil témoin B2, pendant 5 secondes chaque fois, à trois températures de revenu T_r (525°C, 590°C, 670°C) puis on refroidit à la température ambiante (environ 20°C), afin d'évaluer l'effet de ce traitement thermique sur la résistance à la rupture R_m et sur le taux de diffusion T_d du laiton, formé par l'alliage du cuivre et du zinc, pour le fil ainsi obtenu B3, dans chaque cas.

[0044] Les résultats sont donnés dans le tableau 4.

Tableau 4

T_r	R_m (MPa)	T_d
525°C	1239	0,82
590°C	1120	0,92
670°C	964	0,95

[0045] On remarque que pour la température de 525°C le taux de diffusion T_d est insuffisant (inférieur à 0,85) mais que la résistance à la rupture est plus élevée que pour les autres températures. Une très bonne diffusion du laiton est obtenue pour le traitement à 670°C (diffusion supérieure à 0,85) mais la résistance à la rupture est notablement plus faible qu'à 525°C et n'est pas suffisante pour permettre d'obtenir par tréfilage ultérieur une résistance à la rupture élevée. La résistance à la rupture est un peu supérieure pour le traitement à 590°C que celle obtenue à 670°C, avec une diffusion légèrement inférieure du laiton, bien que satisfaisante, mais cette résistance est elle aussi insuffisante pour garantir une résistance élevée après tréfilage.

[0046] On constate d'autre part que le taux de diffusion augmente lorsque la résistance à la rupture diminue, ce qui est un inconvénient car, dans la pratique, le taux de diffusion doit être d'autant plus élevé que la résistance à la rupture est plus élevée, pour permettre une déformation ultérieure (par exemple par tréfilage) sans rupture du fil. On constate donc ici au contraire que l'aptitude à la déformation baisse lorsque la résistance à la rupture augmente, ce qui va à l'encontre du but recherché.

[0047] Les deux fils C2 et D2, contenant du vanadium, sont chauffés à 590°C pendant seulement 5 secondes pour effectuer un revenu puis refroidis à la température ambiante (environ 20°C). On détermine ensuite le taux de diffusion T_d du laiton et la résistance à la rupture R_m des fils ainsi obtenus C3 et D3. Les résultats sont donnés dans le tableau 5.

Tableau 5

	R _m (MPa)	T _d
Fil C3	1229	0,92
Fil D3	1261	0,92

[0048] On constate que, dans les deux cas, le taux de diffusion du laiton est supérieur à 0,9, c'est-à-dire que la diffusion est très bonne, et que la résistance à la rupture est également très bonne, très supérieure à celle obtenue pour le fil témoin B3 lorsque la diffusion du laiton est supérieure à 0,9. La présence du vanadium permet donc, de façon inattendue, d'avoir à la fois une bonne diffusion du laiton et une bonne résistance à la rupture grâce à la formation de fins précipités de carbonitride et/ou carbure de vanadium, qui était en solution après la période de trempe, et ceci malgré le temps très court de revenu.

[0049] Il est connu que le vanadium précipite dans les aciers pour des temps de revenu très longs, allant d'environ dix minutes à plusieurs heures, mais il est surprenant de constater une telle précipitation pour des temps si courts, inférieurs à la minute, par exemple inférieurs à 10 secondes.

[0050] On déforme ensuite par tréfilage les fils B3, C3 et D3 pour obtenir un diamètre final d'environ 0,18 mm, ce qui correspond à un taux de déformation ϵ de 4, et on obtient ainsi les fils B4, C4 et D4 prêts à l'emploi, sur lesquels on détermine la résistance à la rupture R_m. Les résultats sont donnés dans le tableau 6.

Tableau 6

	T _r	R _m (MPa)	T _d
B4	525°C	2960	0,82
B4	590°C	2820	0,92
B4	670°C	2530	0,95
C4	590°C	2945	0,92
D4	590°C	2983	0,92

[0051] Les valeurs de T_r sont celles indiquées précédemment pour le revenu et les valeurs de T_d sont celles indiquées précédemment et qui ont été déterminées après l'opération de laitonage, avant tréfilage, les valeurs de T_d n'étant pratiquement pas modifiées lors du tréfilage.

[0052] On constate que les fils C4 et D4 conformes à l'invention, et donc obtenus selon le procédé de l'invention, se caractérisent à la fois par un bon taux de diffusion du laiton (supérieur à 0,9) et par une excellente résistance à la rupture (supérieure à 2900 MPa). Les fils témoins B4 ont des valeurs de résistance à la rupture notablement inférieures à celle des fils C4 et D4 conformes à l'invention, sauf pour le fil B4 initialement traité à une température de revenu de 525°C, mais alors le taux de diffusion du laiton est insuffisant (inférieur à 0,85), c'est-à-dire que le tréfilage est délicat à effectuer et conduit à des ruptures fréquentes du fil lors de sa déformation, ce qui rend l'obtention du fil beaucoup plus difficile que dans le cas des fils C4 et D4 de l'invention.

[0053] Les exemples précédents conformes à l'invention utilisaient un acier au vanadium, mais l'invention s'applique aussi aux cas où on utilise au moins un des métaux molybdène et chrome et aux cas où on utilise au moins deux des métaux choisis dans le groupe constitué par le vanadium, le molybdène et le chrome.

[0054] Le fil machine utilisable pour l'invention est élaboré de la manière qui est habituelle pour un fil machine destiné à être transformé en fil fin prêt à l'emploi pour renforcer les enveloppes de pneumatiques. On part alors d'un bain d'acier en fusion ayant la composition indiquée pour le fil machine conforme à l'invention. Cet acier est élaboré d'abord au four électrique ou au convertisseur à l'oxygène puis désoxydé en poche à l'aide d'un oxydant, comme le silicium, qui ne risque pas de produire des inclusions d'alumine. Le vanadium est ensuite introduit en poche sous forme de morceaux en vrac de ferrovanadium par addition au bain métallique.

[0055] Le procédé est analogue si l'élément d'alliage doit être du chrome ou du molybdène.

[0056] Une fois prêt, le bain d'acier est coulé en continu sous forme de billettes ou de blooms. Ces demi-produits sont ensuite laminés de façon classique en fils machine ayant un diamètre de 5.5 mm, d'abord en billettes, s'il s'agit de blooms, ou directement en fil machine s'il s'agit de billettes.

[0057] De préférence, on a au moins une des caractéristiques suivantes pour le fil conforme à l'invention :

- la teneur en carbone de l'acier est au moins égale à 0,3 % et au plus égale à 0,5 % (% en poids), cette teneur étant par exemple environ 0,4 % ;

EP 0 877 824 B1

- l'acier vérifie les relations suivantes : $0,3 \% \leq Mn \leq 0,6 \%$; $0,1 \% \leq Si \leq 0,3 \%$; $P \leq 0,02\%$; $S \leq 0,02\%$ (% en poids) ;
- l'élément d'alliage ou l'ensemble des éléments d'alliage représente au plus 0,3 % en poids de l'acier ;
- la résistance à la rupture est au moins égale à 2900 MPa ;
- le diamètre est au moins égal à 0,15 mm et au plus égal à 0,40 mm.

5 **[0058]** De préférence, on a au moins une des caractéristiques suivantes pour le procédé conforme à l'invention :

- la teneur en carbone de l'acier du fil machine utilisé est au moins égale à 0,3 % et au plus égale à 0,5 % (% en poids), cette teneur étant par exemple environ 0,4 % ;
- 10 - l'acier du fil machine utilisé vérifie les relations suivantes :
 $0,3 \% \leq Mn \leq 0,6 \%$; $0,1 \% \leq Si \leq 0,3 \%$; $P \leq 0,02 \%$; $S \leq 0,02 \%$ (% en poids) ;
- l'élément d'alliage ou l'ensemble des éléments d'alliage de l'acier du fil machine utilisé représente au plus 0,3 % en poids de cet acier ;
- la vitesse de refroidissement lors de la trempe est inférieure à 150°C/seconde ;
- 15 - la température de revenu est au moins égale à 400°C et au plus égale à 650°C ;
- on refroidit le fil à la température ambiante après l'avoir porté à la température de revenu ;
- le taux de déformation ϵ après le traitement de revenu est au moins égal à 3.

20 **[0059]** De façon encore plus préférentielle, dans le fil prêt à l'emploi et dans le procédé conformes à l'intention, l'élément d'alliage est le vanadium seul, qui a l'avantage de donner de petits précipités, alors que le chrome donne de gros précipités et que le molybdène a tendance à provoquer une ségrégation. Si on utilise le chrome seul, sa teneur dans l'acier est avantageusement au moins égale à 0,2 %.

25 **[0060]** La déformation du fil dans les exemples précédents était réalisée par tréfilage. mais d'autres techniques sont possibles, par exemple un laminage, associé éventuellement à un tréfilage, pour au moins une des opérations de déformation.

30 **[0061]** Bien entendu, l'invention n'est pas limitée aux exemples de réalisation précédemment décrits, c'est ainsi par exemple que le revêtement du fil prêt à l'emploi conforme à l'invention est un alliage autre que le laiton, cet alliage étant obtenu 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 plus égale à la température de recuit.

Revendications

35 **1.** Fil d'acier microallié prêt à l'emploi présentant les caractéristiques suivantes:

- son diamètre est compris dans un domaine de 0,10 mm à 0,50 mm;
- sa résistance à la rupture en traction est au moins égale à 2800 MPa;
- 40 - l'acier microallié a une teneur en carbone de 0,2% à 0,6% et une teneur de 0,08% à 0,5% d'un élément d'alliage choisi dans le groupe formé par le vanadium (V), le molybdène (Mo), le chrome (Cr) ou un mélange de deux ou plus de ces éléments (% en poids d'acier);
- l'acier microallié a une structure de martensite revenue écrouie.

45 **2.** Fil selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comporte un revêtement en alliage métallique autre que l'acier disposé sur l'acier microallié servant de substrat.

3. Fil selon la revendication 2, caractérisé en ce que le revêtement est en laiton.

50 **4.** Fil selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la teneur en carbone de l'acier microallié est au moins égale à 0,3% et au plus égale à 0,5%.

5. Fil selon la revendication 4, caractérisé en ce que la teneur en carbone est égale à environ 0.4%.

55 **6.** Fil selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'acier vérifie les relations suivantes (% en poids):
 $0,3\% \leq Mn \leq 0,6\%$; $0,1\% \leq Si \leq 0,3\%$; $P \leq 0,02\%$; $S \leq 0,02\%$.

7. Fil selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que l'élément d'alliage (V, Mo, Cr) représente

au plus 0,3% en poids de l'acier microallié.

8. Fil selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que l'élément d'alliage est le vanadium seul.
- 5 9. Fil selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que l'élément d'alliage est le chrome seul, sa teneur dans l'acier étant d'au moins 0,2%.
- 10 10. Fil selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que sa résistance à la rupture en traction est au moins égale à 2900 MPa.
11. Fil selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que son diamètre est au moins égal à 0,15 mm et au plus égal à 0,40 mm.
- 15 12. Procédé pour produire un fil d'acier microallié prêt à l'emploi selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisé en ce qu'il comporte les étapes suivantes:
- a) on part d'un fil machine en acier microallié ayant une teneur en carbone de 0,2% à 0,6% et une teneur de 0,08% à 0,5% d'un élément d'alliage choisi dans le groupe formé par le vanadium (V), le molybdène (Mo), le chrome (Cr) ou un mélange de deux ou plus de ces éléments (% en poids d'acier);
- 20 b) on déforme ce fil machine de telle sorte que le diamètre du fil après cette déformation soit inférieur à 3 mm;
- c) on arrête la déformation et on effectue un traitement thermique de trempe sur le fil déformé, 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 au moins jusqu'au point de fin de transformation martensitique M_F , la vitesse de ce refroidissement étant au moins égale à 60°C/s, de façon à obtenir une structure de martensite;
- 25 d) on chauffe ensuite le fil à une température, dite température de revenu, au moins égale à 250°C et au plus égale à 700°C, de façon à provoquer la formation, pour l'acier, d'une précipitation d'au moins un carbonitride et/ou carbure de l'élément d'alliage et la formation d'une structure de martensite revenue;
- e) on refroidit ensuite le fil à une température inférieure à 250°C;
- 30 f) on déforme ensuite le fil, le taux de déformation ϵ étant au moins égal à 1, de manière à obtenir une structure de martensite revenue écrouie;
13. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que, après l'étape c), on effectue sur le fil un dépôt d'au moins deux métaux susceptibles de former par diffusion un alliage différent de l'acier sur l'acier du fil servant de substrat, le chauffage à la température de revenu, lors de l'étape d), servant également à provoquer la formation, par diffusion, d'un alliage de ces métaux.
- 35 14. Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce que l'on effectue un dépôt de cuivre et de zinc pour obtenir un alliage de laiton lors de l'étape d).
- 40 15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 12 à 14, caractérisé en ce que la teneur en carbone de l'acier du fil machine est au moins égale à 0,3% et au plus égale à 0,5%.
16. Procédé selon la revendication 15, caractérisé en ce que la teneur en carbone est égale à environ 0,4%.
- 45 17. Procédé selon l'une quelconque des revendications 12 à 16, caractérisé en ce que l'acier du fil machine vérifie les relations suivantes (% en poids) :
- $0,3\% \leq \text{Mn} \leq 0,6\%$; $0,1\% \leq \text{Si} \leq 0,3\%$; $\text{P} \leq 0,02\%$; $\text{S} \leq 0,02\%$.
- 50 18. Procédé selon l'une quelconque des revendications 12 à 17, caractérisé en ce que l'élément d'alliage (V, Mo, Cr) représente au plus 0,3% en poids d'acier microallié.
19. Procédé selon l'une quelconque des revendications 12 à 18, caractérisé en ce que l'élément d'alliage est le vanadium seul.
- 55 20. Procédé selon l'une quelconque des revendications 12 à 18, caractérisé en ce que l'élément d'alliage est le chrome seul, sa teneur dans l'acier étant d'au moins 0,2%.
21. Procédé selon l'une quelconque des revendications 12 à 20, caractérisé en ce que la vitesse de refroidissement

lors de la trempe de l'étape c) est inférieure à 150°C/seconde.

22. Procédé selon l'une quelconque des revendications 12 à 21, caractérisé en ce que la température de revenu de l'étape d) est au moins égale à 400°C et au plus égale à 650°C.

23. Procédé selon l'une quelconque des revendications 12 à 22, caractérisé en ce que l'on refroidit le fil à la température ambiante après l'avoir porté à la température de revenu.

24. Procédé selon l'une quelconque des revendications 12 à 23, caractérisé en ce que le taux de déformation ϵ après le traitement de revenu est au moins égal à 3.

25. Assemblage de renforcement comportant au moins un fil d'acier microallié selon l'une quelconque des revendications 1 à 11.

26. Utilisation d'un fil d'acier microallié selon l'une quelconque des revendications 1 à 11 ou d'un assemblage selon la revendication 25, pour le renforcement d'articles en matières plastiques et/ou en caoutchouc.

27. Article renforcé au moins en partie par un fil d'acier microallié conforme à l'une quelconque des revendications 1 à 11 ou par un assemblage selon la revendication 25.

28. Article selon la revendication 27, caractérisé en ce qu'il est un pneumatique.

Patentansprüche

1. Gebrauchsfertiger mikrolegierter Stahldraht, der die folgenden Eigenschaften aufweist:

- sein Durchmesser liegt im Bereich von 0,10 mm bis 0,50 mm;
- seine Zugfestigkeit beträgt mindestens 2800 MPa;
- der mikrolegierte Stahl weist einen Kohlenstoffgehalt von 0,2 bis 0,6 % und einen Mengenanteil eines Legierungselements, das unter Vanadium (V), Molybdän (Mo), Chrom (Cr) oder einem Gemisch von zwei oder mehreren dieser Elemente ausgewählt ist, im Bereich von 0,08 bis 0,5 % (Gew.-% des Stahls) auf;
- der mikrolegierte Stahl hat eine kaltverfestigte, angelassene Martensit-Struktur.

2. Draht nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß er einen Überzug aus einer von dem Stahl verschiedenen Metallegierung aufweist, der auf dem als Substrat dienenden mikrolegierten Stahl abgeschieden wurde.

3. Draht nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem Überzug um Messing handelt.

4. Draht nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Kohlenstoffgehalt des mikrolegierten Stahls mindestens 0,3 % und höchstens 0,5 % beträgt.

5. Draht nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Kohlenstoffgehalt etwa 0,4 % ist.

6. Draht nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Stahl die folgenden Beziehungen (Gew.-%) erfüllt:
 $0,3 \% \leq \text{Mn} \leq 0,6 \%$; $0,1 \% \leq \text{Si} \leq 0,3 \%$; $\text{P} \leq 0,02 \%$; $\text{S} \leq 0,02 \%$.

7. Draht nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Legierungselement höchstens 0,3 Gew.-% des mikrolegierten Stahls ausmacht.

8. Draht nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß als Legierungselement nur Vanadium verwendet wird.

9. Draht nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß als Legierungselement nur Chrom verwendet wird, wobei sein Mengenanteil im Stahl mindestens 0,2 % ist.

10. Draht nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Zugfestigkeit mindestens 2900 MPa

beträgt.

11. Draht nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß sein Durchmesser mindestens 0,15 mm und höchstens 0,40 mm beträgt.

12. Verfahren zur Herstellung eines gebrauchsfertigen Drahts aus mikrolegiertem Stahl nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß es die folgenden Schritte umfaßt:

a) es wird von einem Draht-Vormaterial aus mikrolegiertem Stahl ausgegangen, das einen Kohlenstoffgehalt von 0,2 bis 0,6 % und einen Mengenanteil eines Legierungselements, das unter Vanadium (V), Molybdän (Mo), Chrom (Cr) oder einem Gemisch von zwei oder mehreren dieser Elemente ausgewählt ist, im Bereich von 0,08 bis 0,5 % (Gew.-% des Stahls) aufweist;

b) das Draht-Vormaterial wird so verformt, daß der Durchmesser des Drahtes nach der Deformation unter 3 mm liegt;

c) die Deformation wird abgeschlossen und es wird eine Abschreckwärmebehandlung mit dem verformten Draht durchgeführt, wobei die Behandlung darin besteht, den Draht über den Umwandlungspunkt A_{c3} zu erwärmen, um ihm eine homogene Austenit-Struktur zu verleihen, und ihn dann mindestens bis zum Endpunkt der Martensitumwandlung M_f abzukühlen, wobei die Abkühlgeschwindigkeit mindestens 60 °C/s beträgt, um eine Martensitstruktur zu erhalten;

d) der Draht wird auf eine Temperatur von mindestens 250 °C und höchstens 700 °C, die auch als Anlaßtemperatur bezeichnet wird, erwärmt, um in dem Stahl die Bildung einer Ausscheidung von mindestens einem Carbonitrid und/oder Carbid des Legierungselements hervorzurufen und eine angelassene Martensitstruktur zu erzeugen;

e) der Draht wird anschließend auf eine Temperatur unter 250 °C abgekühlt; und

f) der Draht wird dann verformt, wobei der Deformationsgrad s mindestens 1 ist, so daß eine kaltverfestigte, angelassene Martensitstruktur erhalten wird.

13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß nach Schritt c) auf dem Draht mindestens zwei Metalle abgeschieden werden, die befähigt sind, durch Diffusion eine Legierung zu bilden, die von dem Stahl des als Substrat dienenden Drahts verschieden ist, wobei das Erwärmen auf die Anlaßtemperatur in Schritt d) auch dazu dient, über Diffusion die Bildung einer Legierung aus diesen Metallen hervorzurufen.

14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß Kupfer und Zink abgeschieden werden, um in Schritt d) eine Messinglegierung zu erhalten.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß der Kohlenstoffgehalt des Stahls des Draht-Vormaterials mindestens 0,3 % und höchstens 0,5 % beträgt.

16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß der Kohlenstoffgehalt etwa 0,4 % ist.

17. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß der Stahl des Draht-Vormaterials die folgenden Beziehungen (Gew.-%) erfüllt:
 $0,3 \% \leq Mn \leq 0,6 \%$; $0,1 \% \leq Si \leq 0,3 \%$; $P \leq 0,02 \%$; $S \leq 0,02 \%$.

18. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß das Legierungselement (V, Mo, Cr) höchstens 0,3 Gew.-% des mikrolegierten Stahls ausmacht.

19. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß als Legierungselement nur Vanadium verwendet wird.

20. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß als Legierungselement nur Chrom verwendet wird, wobei sein Mengenanteil im Stahl mindestens 0,2 % ist.

21. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß die Abkühlgeschwindigkeit bei der Härtung in Schritt c) unter 150 °C/Sekunde liegt.

22. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß die Anlaßtemperatur in Schritt d) mindestens 400 °C und höchstens 650 °C beträgt.

EP 0 877 824 B1

23. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 22, dadurch gekennzeichnet, daß der Draht auf Raumtemperatur abgekühlt wird, nachdem er auf Anlaßtemperatur gebracht wurde.
- 5 24. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 23, dadurch gekennzeichnet, daß der Deformationsgrad E nach der Anlaßbehandlung mindestens 3 ist.
25. Verband zur Verstärkung, die mindestens einen mikrolegierten Stahldraht nach einem der Ansprüche 1 bis 11 enthält.
- 10 26. Verwendung eines mikrolegierten Stahldrahts nach einem der Ansprüche 1 bis 11 oder einer Verband nach Anspruch 25 zur Verstärkung von Gegenständen aus Kunststoff und/oder Kautschuk.
27. Gegenstand, der zumindest teilweise mit einem mikrolegierten Stahldraht nach einem der Ansprüche 1 bis 11 oder einer Anordnung nach Anspruch 25 verstärkt ist.
- 15 28. Gegenstand nach Anspruch 27, dadurch gekennzeichnet, daß es sich um einen Reifen handelt.

Claims

- 20 1. A ready-to-use microalloyed steel wire having the following characteristics:
- its diameter lies within a range from 0.10 mm to 0.50 mm;
 - 25 - its tensile strength is at least 2800 MPa;
 - the microalloyed steel has a carbon content of 0.2% to 0.6%, and a content of 0.08% to 0.5% of an alloying element selected from the group comprising vanadium (V), molybdenum (Mo) and chromium (Cr), or a mixture of two or more of these elements (% by weight of the steel);
 - 30 - the microalloyed steel has a structure of work-hardened tempered martensite.
2. A wire according to claim 1, characterised in that it comprises a metallic alloy coating other than steel, deposited on the microalloyed steel that serves as a substrate.
- 35 3. A wire according to claim 2, characterised in that the coating is brass.
4. A wire according to any one of claims 1 to 3, characterised in that the carbon content of the microalloyed steel is at least 0.3% and at most 0.5%.
- 40 5. A wire according to claim 4, characterised in that the carbon content is approximately 0.4%.
6. A wire according to any one of claims 1 to 5, characterised in that the steel satisfies the following relationships (% by weight):
- 45 $0.3\% \leq \text{Mn} \leq 0.6\%$; $0.1\% \leq \text{Si} \leq 0.3\%$; $\text{P} \leq 0.02\%$; $\text{S} \leq 0.02\%$.
7. A wire according to any one of claims 1 to 6, characterised in that the alloying element (V, Mo, Cr) represents at most 0.3% by weight of the microalloyed steel.
- 50 8. A wire according to any one of claims 1 to 7, characterised in that the alloying element is vanadium alone.
9. A wire according to any one of claims 1 to 7, characterised in that the alloying element is chromium alone, its content in the steel being at least 0.2% by weight.
- 55 10. A wire according to any one of claims 1 to 9, characterised in that its tensile strength is at least 2900 MPa.
11. A wire according to any one of claims 1 to 10, characterised in that its diameter is at least 0.15 mm and at most 0.40 mm.

12. Method for producing a ready-to-use microalloyed steel wire according to any one of claims 1 to 11, characterised in that it comprises the following stages:
- 5 a) the starting point is a microalloyed steel machine wire having a carbon content of 0.2% to 0.6%, and a content of 0.08% to 0.5% of an alloying element selected from the group comprising vanadium (V), molybdenum (Mo) and chromium (Cr), or a mixture of two or more of these elements (% by weight of the steel);
- b) this machine wire is deformed such that the diameter of the wire after this deformation is less than 3 mm;
- 10 c) the deformation is stopped and a hardening heat treatment is carried out on the deformed wire, this treatment consisting of heating the wire above the AC3 transformation point to give it a homogeneous austenitic structure, then cooling it at least to the end point of martensitic transformation M_F , the rate of this cooling being at least 60°C/s so as to obtain a martensitic structure;
- 15 d) the wire is then heated to a temperature, known as the tempering temperature, of at least 250°C and at most 700°C, in order to cause the formation for the steel of a precipitation of at least one carbonitride and/or carbide of the alloying element and the formation of a structure of tempered martensite;
- 20 e) the wire is then cooled to a temperature under 250°C;
- f) the wire is then deformed, the deformation ratio ϵ being at least 1, so as to obtain a work-hardened tempered martensite structure.
- 25 13. A method according to claim 12, characterised in that, after step c), at least two metals are deposited on the wire, said metals being capable of forming by diffusion an alloy other than steel, on the steel of the wire serving as a substrate, the heating to the tempering temperature in step d) also serving to cause the formation by diffusion of an alloy of these metals.
- 30 14. A method according to claim 13, characterised in that copper and zinc are deposited to obtain a brass alloy in step d).
- 35 15. A method according to any one of claims 12 to 14, characterised in that the carbon content of the steel of the machine wire is at least 0.3% and at most 0.5%.
- 40 16. A method according to claim 15, characterised in that the carbon content is about 0.4%.
17. A method according to any one of claims 12 to 16, characterised in that the steel of the machine wire has the following relationships (% by weight):
 $0.3\% \leq \text{Mn} \leq 0.6\%$; $0.1\% \leq \text{Si} \leq 0.3\%$; $\text{P} \leq 0.02\%$; $\text{S} \leq 0.02\%$.
- 45 18. A method according to any one of claims 12 to 17, characterised in that the alloying element (V, Mo, Cr), represents at most 0.3% by weight of the microalloyed steel.
19. A method according to any one of claims 12 to 18, characterised in that the alloying element is vanadium alone.
- 50 20. A method according to any one of claims 12 to 18, characterised in that the alloying element is chromium alone, its content in the steel being at least 0.2%.
21. A method according to any one of claims 12 to 20, characterised in that the cooling rate at the time of the hardening of stage c) is less than 150°C/second.
22. A method according to any one of claims 12 to 21, characterised in that the tempering temperature of step d) is at least 400°C and at most 650°C.
- 55 23. A method according to any one of claims 12 to 22, characterised in that the wire is cooled to room temperature after it has been raised to the tempering temperature.
24. A method according to any one of claims 12 to 23, characterised in that the deformation ratio ϵ after the tempering

treatment is at least 3.

25. A reinforcement assembly comprising at least one microalloyed steel wire according to any one of claims 1 to 11.

5 26. The use of a microalloyed steel wire according to any one of claims 1 to 11 or of an assembly according to claim 25 for reinforcing articles of plastics materials and/or of rubber.

10 27. An article reinforced at least in part by a microalloyed steel wire according to any one of claims 1 to 11 or by an assembly according to claim 25.

15 28. An article according to claim 27, characterised in that it is a tyre.

20

25

30

35

40

45

50

55