



DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:
21.08.2019 Bulletin 2019/34

(21) Numéro de dépôt: **19166357.4**

(22) Date de dépôt: **23.03.2011**

(51) Int Cl.:
C21D 9/52 (2006.01) **C22C 38/04** (2006.01)
C22C 38/02 (2006.01) **C21D 1/20** (2006.01)
C21D 9/58 (2006.01) **C21D 9/64** (2006.01)
C21D 8/06 (2006.01) **C21D 6/00** (2006.01)
C22C 38/00 (2006.01) **C22C 38/06** (2006.01)
C22C 38/08 (2006.01) **C22C 38/12** (2006.01)
C22C 38/16 (2006.01) **C22C 38/20** (2006.01)
C22C 38/22 (2006.01) **C22C 38/24** (2006.01)
C22C 38/32 (2006.01) **C22C 38/40** (2006.01)
C22C 38/42 (2006.01) **C22C 38/44** (2006.01)
C22C 38/46 (2006.01)

(84) Etats contractants désignés:
**AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB
GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO
PL PT RO RS SE SI SK SM TR**
Etats d'extension désignés:
BA ME

(30) Priorité: **31.05.2010 FR 1002286**

(62) Numéro(s) de document de la (des) demande(s)
initiale(s) en application de l'article 76 CBE:
11719592.5 / 2 576 849

(71) Demandeur: **Arcelormittal Wire France
01000 Bourg en Bresse (FR)**

(72) Inventeurs:
• **FOISSEY, Sylvain
01800 MEXIMIEUX (FR)**
• **BERTOOUT, Christophe
01440 VIRIAT (FR)**
• **PERROUD, Xavier
01800 MOLLON (FR)**

(74) Mandataire: **Lavoix
2, place d'Estienne d'Orves
75441 Paris Cedex 09 (FR)**

Remarques:

Cette demande a été déposée le 29-03-2019 comme
demande divisionnaire de la demande mentionnée
sous le code INID 62.

(54) **FIL DE FORME EN ACIER A HAUTES CARACTERISTIQUES MECANQUES RESISTANT A LA
FRAGILISATION PAR L'HYDROGENE**

(57) Fil de forme en acier au carbone faiblement allié
à hautes caractéristiques mécaniques et résistant à la
fragilisation à l'hydrogène, destiné à être utilisé comme
constituant de conduites flexibles pour le secteur de l'ex-
ploitation pétrolière off shore. Le fil présente la compo-
sition chimique suivante, exprimée en pourcentages
pondéraux de la masse totale, $0,75 < C \% < 0,95$ et $0,30$
 $< Mn \% < 0,85$ avec $Cr \leq 0,4\%$; $V \leq 0,16\%$; $Si \leq 1,40 \%$

et de préférence $\geq 0,15\%$, et éventuellement pas plus de
 $0,06\%$ d'Al, pas plus de $0,1\%$ de Ni, et pas plus de $0,1\%$
de Cu, le reste étant du fer et les inévitables impuretés
venant de l'élaboration du métal à l'état liquide; le fil de
forme a une structure perlitique avec des traces possi-
bles de ferrite, sans bainite ni martensite ; le fil de forme
a une résistance à la rupture d'au moins 1300 MPa.

Description

[0001] La présente invention concerne le domaine de la métallurgie dédiée à l'exploitation pétrolière maritime. Elle a trait plus particulièrement aux fils d'acier utilisables en tant qu'éléments de renfort ou de structure de composants ou d'ouvrages immergés en eau profondes, comme les conduites off shore flexibles.

[0002] On sait qu'une exigence première concernant les fils de ce type est, en parallèle avec des caractéristiques mécaniques élevées, une bonne résistance à la fragilisation par l'hydrogène en milieu acide sulfuré, en particulier sous forme de H_2S présent dans les fluides et hydrocarbures transportés.

[0003] On rappelle que cette résistance fait l'objet de normes NACE et API, en particulier:

- la norme NACE TM 0284 pour la tenue à la fissuration par l'hydrogène ou "HIC" (Hydrogen Induced Cracking) en eau de mer saturée en H_2S acide;
- la norme NACE TM 0177 pour la tenue à la fissuration sous contraintes par H_2S , ou "SSCC" (Sulfide Stress Corrosion Cracking) en milieu acide. Les fils de forme, dans l'utilisation considérée ici, doivent impérativement y répondre de nos jours face à des conditions d'exploitation de plus en plus difficile (forte profondeur);
- et la norme API 17J (Spécifications for unbonded flexible pipes) pour l'évaluation des tenues HIC et SSCC sur la base d'un test sous contrainte dans un milieu acide.

[0004] Ces fils de forme peuvent avoir une section droite ronde, obtenue par simple tréfilage à partir d'un fil machine de plus gros diamètre. Ils peuvent aussi, après tréfilage, laminage, ou tréfilage suivi d'un laminage, avoir une section en méplat, ou profilée en U, en Z, en T, etc. de manière à pouvoir s'emboîter en rives les uns dans les autres ou être agrafés pour former des nappes d'armature articulées.

[0005] Aujourd'hui, l'offre dans le domaine des fils d'acier à qualité NACE pour utilisation en off shore se situe principalement dans des nuances d'acier faiblement alliées offrant au final, entre autres après trempe et revenu, autour de 900 MPa de résistance à la rupture (R_m).

[0006] Pour fabriquer ces fils de forme, on utilise habituellement, de manière connue, des aciers au carbone-manganèse à 0,15-0,80 % de C (en poids), à structure initiale perlito-ferritique. Classiquement, après mise en forme du fil machine laminé rond initial, on lui applique un traitement thermique de détente approprié pour obtenir la dureté requise. C'est par ce niveau de dureté que l'on respecte les critères nominaux d'usage, par exemple la norme ISO 15156 stipulant que ces nuances d'acier au Mn ont une tenue sous contraintes en milieu H_2S apte à l'usage "fil de forme" retenu ici, si la dureté du fil est inférieure ou égale à 22 HRC.

[0007] Cependant, les fils de forme obtenus par les procédés traditionnels ont la réputation d'être difficilement aptes à supporter des conditions d'acidité relativement sévères rencontrées en eaux profondes, celles prévues par la norme NACE TM 0177 avec solution A (pH 2.7 à 4) en l'occurrence, dues à une forte présence d' H_2S dans l'hydrocarbure transporté, et ce d'autant plus si les niveaux de dureté visés sont supérieurs à 28 HRC (plus de 900 MPa).

[0008] C'est d'ailleurs sans doute la raison pour laquelle le document PCT/FR91/00328 publié en 1991 décrit un procédé thermomécanique de production d'un fil de forme de structure perlito-ferritique qui titre entre 0,25 et 0,8 % de carbone et répond aux normes NACE TM 0177 et TM 0284 avec solution B (pH 4.8 à 5.4), mais au prix d'un revenu final de relaxation des contraintes mécaniques imprimées par l'écrouissage du métal qui rabaisse la résistance mécanique à la rupture (R_m) à 850 MPa environ.

[0009] Le document FR-B-2731371 publié en 1996 a trait lui aussi à la réalisation de fils de forme, en acier au carbone, pour le renforcement de conduites flexibles off-shore dont la tenue en milieu acide avec H_2S est recherchée à un niveau élevé à partir des connaissances générales sur l'influence des microstructures de l'acier sur sa résistance à la fragilisation par l'hydrogène. Le fil de forme proposé dans ce document, qui contient de 0,05 à 0,8 % de C et de 0,4 à 1,5 % de Mn, a subi, après mise en forme (tréfilage ou tréfilage-laminage), une trempe suivie d'un revenu au final. La structure métallique obtenue est essentiellement une martensite-bainitique revenue. On obtiendrait ainsi des fils de forme prêts à l'emploi présentant des caractéristiques mécaniques élevées, i.e. une R_m à près de 1050 MPa (donc dans un acier trempé-revenu pour atteindre des niveaux de dureté aussi élevés que 35 HRC, mais industriellement constatée en fait plutôt autour de 820 MPa) et pouvant par conséquent se situer nettement au delà de celles préconisées par la norme ISO 15156, et résistant à des milieux très acides (pH voisin de 3). Il y est précisé, qu'en l'absence de revenu final, on peut obtenir un fil d'une dureté supérieure présentant des caractéristiques mécaniques encore plus élevées, mais dès lors avec une nettement moindre résistance chimique aux milieux acides.

[0010] En fait, il se trouve que les caractéristiques de niveau très élevé que présentent de tels fils doivent être satisfaites uniquement dans un nombre limité de cas d'utilisation.

[0011] En accord avec la qualité NACE, une tenue conforme à la norme API 17J prémentionnée, avec une pression partielle en H_2S pouvant atteindre 0.1 bar et avec un pH de 3,5 à 5, serait en effet suffisante pour couvrir l'essentiel des besoins effectifs, alors que les fils de forme fabriqués par le procédé selon le document évoqué ci avant ont une tenue disons surqualifiée, car répondant aux exigences élevées des normes TM 0177 et TM 0284 établies avec la solution A

ayant un pH de 3 environ.

[0012] Par ailleurs, il s'avère que les fils de forme habituels du marché, de structure perlito-ferritique sans traitement thermique final sont la plupart du temps inaptes à satisfaire des exigences NACE, même modérées.

[0013] De surcroît, les conduites off shore flexibles étant amenées à devoir servir à des profondeurs d'immersion de plus en plus grandes, une demande s'exprime de fait désormais en faveur d'une résistance encore accrue de quelques centaines de MPa, pour atteindre disons des résistances de l'ordre de 1300 MPa voire davantage, sans dégrader pour autant la qualité NACE, alors que, il faut le rappeler, fragilisation de l'acier par l'hydrogène et caractéristiques mécaniques sont des propriétés opposées: vouloir favoriser l'une, c'est le faire au détriment de l'autre, et vice versa.

[0014] En outre, la contrainte du marché est de plus en plus forte sur les prix, ce qui obère corrélativement l'appel habituel aux éléments d'alliage nobles, comme le chrome, le niobium, etc.... ou à des étapes de traitement longues ou multiples et donc coûteuses, surtout si elles doivent être conduites à chaud.

[0015] A cet égard, on notera en particulier l'enseignement du JP 59001631 A de 1984 (DATA BASE WPI Week 198407 Thomsom Scientific, London, GB; AN 1984-039733) qui préconise un traitement final de restauration du fil de longue durée, sous forme d'un recuit qui dure plusieurs heures.

[0016] De même, le procédé décrit dans EP 1 063 313 A1 impose des taux d'écrouissage du fil très élevés, de près de 85 %, pour parvenir par tréfilage au diamètre final voulu.

[0017] On notera encore l'existence de l'EP 1 273 670 sur la fabrication de boulons en acier, mais dont l'enseignement souligne l'avantage que l'on peut attendre sur la tenue à la corrosion sous tension de boulons perlitiques.

[0018] L'invention se propose ici de parvenir à un équilibre optimal entre une nécessaire bonne tenue à la fragilisation humide par l'hydrogène dans les conditions d'usage du fil de forme, et une résistance mécanique accrue de celui-ci, et ce dans le cadre d'une production industrielle qui permettra de proposer le fil sur le marché dans des conditions économiques attractives.

[0019] A cet effet, l'invention a pour objet un fil de forme selon la revendication 1.

[0020] Le fil de forme peut également comprendre les caractéristiques des revendications 2 à 12, prises isolément ou en combinaison.

[0021] Est également décrit un fil de forme en acier au carbone faiblement allié à hautes caractéristiques mécaniques et résistant à la fragilisation à l'hydrogène, fil de forme destiné à être utilisé dans le secteur de l'exploitation pétrolière off shore, caractérisé en ce qu'il présente la composition chimique suivante, exprimée en pourcentages pondéraux de la masse totale,

$$0,75 < C \% < 0,95$$

et

$$0,30 < Mn \% < 0,85$$

avec $Cr \leq 0,4\%$; $V \leq 0,16\%$; $Si \leq 1,40\%$ et de préférence $\geq 0,15\%$;

et éventuellement pas plus de 0,06% d'Al, pas plus de 0,1% de Ni, et pas plus de 0,1% de Cu, le reste étant du fer et les inévitables impuretés venant de l'élaboration du métal à l'état liquide,

et en ce que, à partir d'un fil machine, laminé à chaud dans son domaine austénitique au dessus de 900°C puis refroidi à la température ambiante, et présentant alors un diamètre de 5 à 30 mm environ, le fil de forme est obtenu en soumettant ledit fil machine de départ d'abord à un traitement thermomécanique selon deux étapes successives et ordonnées, à savoir une trempe isotherme (classiquement un patentage au plomb) qui lui confère une microstructure perlitique homogène, suivie par une opération de transformation mécanique à froid (tréfilage, ou tréfilage + laminage) menée avec un taux d'écrouissage global compris entre 50 et 80% maximum environ (et, si possible, de préférence autour de 60%) pour donner au fil sa forme définitive, et en ce que le fil de forme ainsi obtenu est alors soumis à un traitement thermique de restauration de courte durée (de moins d'une minute de préférence) mené en dessous de la température Ac1 de l'acier qui le constitue (de préférence entre 410 et 710°C), lui conférant les caractéristiques mécaniques désirées.

[0022] L'invention, qui vient d'être définie ci avant, se fonde sur le triptique: "nuance d'acier -traitement -application" et peut être vue comme une optimisation des connaissances acquises par le demandeur dans le domaine de la métallurgie des fils d'acier destinés à être utilisés en mer profonde.

[0023] Plus explicitement, ce triptique se détaille comme suit:

- une nuance d'acier simplifiée, à savoir un acier au carbone (au moins 0,75%) et au manganèse, qui s'inscrit donc en opposition avec les teneurs en carbone bien plus basses couramment retenues, et sans ajout d'éléments trempant,

mais de préférence alliée avec des éléments dispersoïdes, comme le vanadium et le chrome, pour obtenir une distribution homogène de fins carbures dans toute la matrice métallique;

- cette nuance est produite à partir d'un fil machine laminé à chaud puis refroidi à l'ambiante (donc de structure ferrito-perlitique ordinaire venue de l'austénite du laminage à chaud), mais dont le diamètre (entre 5 et 30 mm environ) est réduit par rapport à la pratique habituelle. Cette disposition autorisera sa transformation en fil de forme final prêt à l'emploi par des opérations de mise en forme mécanique douce, c'est à dire sans un écrouissage trop marqué à coeur qui pourrait créer des zones d'hétérogénéité, étant précisé que c'est, bien entendu, à l'opérateur chargé du procédé de fabrication d'ajuster les paramètres de fonctionnement (réglages des paramètres opérationnels, choix des filières et des cannelures des cylindres de laminage) pour limiter les écrouissages locaux à coeur du fil.

[0024] La microstructure à créer par la trempe isotherme est la perlite. Etant aisée à obtenir industriellement, la perlite assurera une structure métallurgique la plus homogène possible dans toute la masse du fil obtenu et sera apte à subir les déformations appliquées par tréfilage et/ou laminage

- ce fil est un fil de forme, plat, méplat ou profilé, destiné à l'exploitation pétrolière "off shore" pour constituer du fil d'armage, de frette ou de voûte entrant dans la structure des pipe-lines et autres conduites flexibles. Comme on le sait, les fils de forme en acier évoluent dans les pipe-lines entre deux couches de polymères extrudés, dans une zone appelée "annulaire". Les conditions physicochimiques prévalentes dans cette zone, lors de l'utilisation du flexible, sont aujourd'hui mieux connues. Elles dépendent de la nature de l'effluent dans le flexible (hydrocarbures liquides ou gazeux) et de la structure des différentes couches du flexible. En particulier, le pH est plus élevé qu'on ne le pensait dans les années 1990/2000 (plutôt en moyenne autour de 5,5 que de 4).

[0025] L'invention trouve ainsi sa cause première dans la découverte de ces nouvelles conditions moins drastiques à satisfaire dans la zone de l'annulaire, qui autorisent l'utilisation de fils de forme à plus haute résistance mécanique.

[0026] Autrement dit, la qualité NACE d'aujourd'hui peut s'exprimer tout à fait valablement au travers de résultats d'essais moins sévères que ceux prévus par la norme API (le demandeur a donc dû adapter les conditions de tests par rapport à la norme API, notamment le pH, pour s'adapter à la demande). Par exemple, la qualité NACE pourra être reconnue à un fil d'acier ayant résisté sans casse ni fissuration interne pendant un mois sous une contrainte continue de 90% du Re dans une solution aqueuse ayant un pH entre 5 et 6,5 et soumise au barbotage d'un gaz contenant du CO₂ et quelques millibars de H₂S.

[0027] L'invention sera bien comprise et d'autres aspects et avantages apparaîtront plus clairement au vu de la description qui suit, donnée à titre d'exemple.

[0028] Le tableau I, donné en dernière page de cette description, présente sept exemples de compositions chimiques de nuances conformes à l'invention, que l'on repère dans la première colonne par une nomenclature interne au déposant.

[0029] On va considérer maintenant dans le détail un exemple de composition pris dans la nuance d'acier référencée C88 (avant-dernière ligne du tableau I), dont les composants présents répondent aux teneurs pondérales précises suivantes: C: 0,861%, Mn: 0,644%, P: 0,012%, S: 0,003%, Si: 0,303%, Al: 0,47%, Ni: 0,015%, Cr: 0,032%, Cu: 0,006%, Mo: 0,003%, et V: 0,065%.

[0030] A partir d'un fil machine rond de 12 mm de diamètre, de cette composition, on réalise un fil final prêt à l'emploi de forme méplate de 9 mm x 4 mm selon les opérations successives suivantes.

[0031] On indique au préalable que, en accord avec l'invention, on ne dépassera pas 30 mm de diamètre pour le fil machine de départ pris à froid, ce afin de ne pas être amené à corroyer le coeur du fil de façon marquée lors du tréfilage ultérieur mené avec un taux de corroyage global ne dépassant pas 80% pour atteindre le diamètre final voulu du fil de forme prêt à l'emploi.

[0032] Le fil machine est un fil d'acier laminé à chaud, i.e. dans son domaine austénitique (classiquement au dessus de 900°C) que l'on refroidit ensuite rapidement dans la chaude de laminage avant de l'enrouler en bobine pour finir de se refroidir jusqu'à la température ambiante sur une aire de stockage en attente de livraison à la clientèle.

[0033] Une fois livré au transformateur, ce fil machine de départ, que l'on déroule de sa bobine, subit d'abord, depuis la température ambiante, une trempe isotherme. Classiquement, il s'agira d'un patentage à température constante autour de 520-600°C par passage dans un bain de plomb fondu, avant refroidissement. Ce patentage confère au fil d'acier une microstructure perlitique, avec des traces possibles de ferrite, mais sans bainite, ni martensite, et qu'il conservera jusqu'à la fin.

[0034] Le fil est ensuite tréfilé (rond ou déjà méplat) de manière "douce", c'est à dire, comme déjà évoqué ci dessus, de façon à limiter au maximum le niveau de contraintes à coeur que lui conférera le corroyage du métal. La raison à cela est qu'il convient de limiter l'endommagement de la microstructure à coeur, endommagement qui créerait des sites favorables à une accumulation préférentielle de l'hydrogène. Le fil pourra subir alors un laminage à froid de mise aux cotes finales, étant précisé que le taux d'écrouissage global (tréfilage+laminage) se situera entre 50 et 80% maxi, et, si possible de préférence autour de 60%.

EP 3 527 677 A1

[0035] Le fil intermédiaire ainsi obtenu présente une Rm de 1900 MPa environ.

[0036] Il reste à l'adoucir pour faciliter sa mise en forme ultérieure et lui conférer ses propriétés de résistance à la fragilisation par l'hydrogène, quelque peu altérées par l'écrouissage. A cet effet, un simple traitement thermique final de restauration rapide, donc à une température en dessous de sa valeur d'Ac1 (i.e. entre 410 et 710 °C pour l'ensemble de la gamme de nuances d'acier utilisées) et en moins d'une minute, lui confèrera Rm final souhaité, dont la valeur exacte dépendra bien entendu des conditions opératoires de ce traitement de restauration.

[0037] A cet égard, le tableau II ci après donne les caractéristiques mécaniques finales obtenues pour un fil de forme ayant subi un traitement thermique rapide de restauration sous les conditions opératoires suivantes, repérées par les lignes A à E : séjour d'une durée de 5 secondes, à une température inférieure à la température Ac1 de la nuance d'acier considérée et donnée dans la deuxième colonne du tableau, avant refroidissement brutal à l'eau.

[0038] Les autres colonnes indiquent respectivement la limite à la rupture moyenne Rm, la limite élastique moyenne Re, le taux moyen d'allongement à rupture A% du fil traité résultant des opérations thermomécaniques appliquées, et le ratio Re/Rm.

[0039] On notera, comme on pouvait s'y attendre que le Rm, comme le Re, décroissent régulièrement lorsque la température de restauration augmente (lignes allant de A à E). Le ratio Re/Rm reste constant et le taux d'allongement A% croît dans le même sens.

Tab. II

	Temp. de restauration (°C)	Rm moy. (MPa)	Re moy. (MPa)	A% moy.	Re/Rm
A	410	1920	1730	9,6	0,90
B	500	1760	1530	9,7	0,86
C	600	1550	1360	11,0	0,87
D	635	1480	1280	12,0	0,86
E	675	1380	1190	11,6	0,86

[0040] Les tests NACE, selon le type HIC (Hydrogen Induced Cracking) et SSC (Sulfide Stress Cracking), ont été menés sur chacun des fils obtenus après ces traitements de restauration différents. Les données et résultats sont consignés dans le tableau III ci après.

[0041] On voit que tous les échantillons analysés répondent positivement aux tests: après contrôle aux ultra-sons, on n'observe pas de fissurations internes de type blisters, qui traduiraient une fragilisation par corrosion à l'hydrogène.

Tab. III

	Rm (en MPa)	Type test NACE	Durée (en jours)	H ₂ S %	pH	Contrainte appliquée en SSC	Résultats aux US
A	1920	HIC + SSC	30	0,1	5,8	90% Re	RAS
B	1760	HIC + SSC	30	0,1	5,8	90% Re	RAS
C	1550	HIC + SSC	30	0,22	5,6	90% Re	RAS
D	1480	HIC + SSC	30	0,22	5,6	90% Re	RAS
E	1380	HIC + SSC	30	0,22	5,6	90% Re	RAS

[0042] Il va de soi que l'invention ne saurait se limiter aux exemples décrits, mais qu'elle s'étend à de multiples variantes et équivalents dans la mesure où est respectée sa définition qu'en donnent les revendications jointes.

Tab. I

Code nuance	C%		Mn%		P%		S%		Si%		Al%		Ni%		Cr%		Cu%		Mo%		V%		B%		N2%	
	mini	maxi	mini	maxi	mini	maxi	mini	maxi	mini	maxi	mini	maxi	mini	maxi	mini	maxi	mini	maxi	mini	maxi	mini	maxi	mini	maxi	mini	maxi
C 78 D2	0,75	0,80	0,50	0,70		0,02		0,02	0,15	0,30	0,02	0,06		0,08		0,10		0,08		0,02						0,007
C 82D2	0,80	0,85	0,50	0,70		0,02		0,02	0,15	0,30	0,02	0,06		0,08		0,10		0,10		0,02						0,007
C82	0,77	0,85	0,65	0,85											0,02	0,10					0,03	0,16				0,007
C 86 C2 B	0,83	0,88	0,50	0,70		0,02		0,02	0,15	0,30		0,005		0,10		0,10		0,12		0,025			0,002	0,007		0,007
C 86C2	0,82	0,88	0,65	0,85		0,02		0,02	0,15	0,30	0,02	0,06		0,10		0,10		0,10		0,02						0,007
C88	0,80	0,90	0,50	0,70		0,02		0,02	0,20	0,35	0,02	0,06		0,10		0,10		0,10		0,01	0,05	0,10				0,008
C92	0,88	0,95	0,30	0,60		0,015		0,015	1,00	1,40		0,005		0,10	0,10	0,30		0,10								0,007

Revendications

1. Fil de forme en acier au carbone faiblement allié à hautes caractéristiques mécaniques et résistant à la fragilisation à l'hydrogène, fil de forme destiné à être utilisé comme constituant de conduites flexibles pour le secteur de l'exploitation pétrolière off shore, **caractérisé en ce qu'il** présente la composition chimique suivante, exprimée en pourcentages pondéraux de la masse totale,
 $0,75 < C \% < 0,95$ et
 $0,30 < Mn \% < 0,85$
avec $Cr \leq 0,4\%$; $V \leq 0,16\%$; $Si \leq 1,40 \%$ et de préférence $\geq 0,15\%$,
et éventuellement pas plus de $0,06\%$ d'Al, pas plus de $0,1\%$ de Ni, et pas plus de $0,1\%$ de Cu, le reste étant du fer et les inévitables impuretés venant de l'élaboration du métal à l'état liquide;
en ce que le fil de forme a une structure perlitique avec des traces possibles de ferrite, sans bainite ni martensite ;
et **en ce que** le fil de forme a une résistance à la rupture (Rm) d'au moins 1300 MPa.
2. Fil de forme selon la revendication 1, dans lequel le fil de forme est obtenu à partir d'un fil machine laminé à chaud dans son domaine austénitique au dessus de $900^{\circ}C$ puis refroidi à la température ambiante et présentant alors un diamètre de 5 à 30 mm, en soumettant ledit fil machine d'abord à un traitement thermomécanique mené selon deux étapes successives et ordonnées, à savoir une trempe isotherme qui lui confère une microstructure perlitique homogène, suivie par une opération de transformation mécanique à froid menée avec un taux d'écrouissage global compris entre 50 et 80% maximum pour donner au fil sa forme définitive, et en ce que le fil de forme ainsi obtenu est alors soumis à un traitement thermique de restauration de courte durée mené en dessous de la température Ac_1 de l'acier qui le constitue, lui conférant ladite résistance à la rupture d'au moins 1300 MPa.
3. Fil de forme selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, dans lequel le fil de forme est apte à résister sans casse ni fissuration interne pendant un mois sous contrainte continue de 90% de la limite d'élasticité (Re) dans une solution aqueuse ayant un pH entre 5 et 6,5 et soumise au barbotage d'un gaz contenant du CO_2 et quelques millibars de H_2S .
4. Fil de forme selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, dans lequel le fil de forme est apte à résister sans casse ni fissuration interne pendant un mois sous contrainte continue de 90% de la limite d'élasticité (Re) dans une solution aqueuse ayant un pH entre 5 et 6,5 et soumise au barbotage d'un gaz contenant du CO_2 et entre $0,1\%$ et $0,22\%$ de H_2S .
5. Fil de forme selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, le fil de forme a une résistance à la rupture (Rm) inférieure à 1900 MPa.
6. Fil de forme selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans lequel la composition chimique comprend entre $0,15\%$ et $0,30\%$ de Si.
7. Fil de forme selon la revendication 6, dans lequel la composition chimique comprend entre $0,75$ et $0,88\%$ de C et entre $0,50$ et $0,70\%$ de Mn.
8. Fil de forme selon la revendication 6, dans lequel ladite composition chimique comprend, en pourcentages pondéraux de la masse totale :
 $0,75 < C \% < 0,85$
 $0,50 < Mn \% < 0,70$
 $P \% \leq 0,02\%$
 $S \% \leq 0,02$
 $0,15 \leq Si \% \leq 0,30$
 $0,02 \leq Al \% \leq 0,06$
 $Ni \% \leq 0,08$
 $Cr \% \leq 0,10$
 $Cu \% \leq 0,10$
le reste étant du fer et les inévitables impuretés venant de l'élaboration du métal à l'état liquide.
9. Fil de forme selon la revendication 8, dans lequel :

EP 3 527 677 A1

$0,75 < C \% < 0,80$ et $Cu\% \leq 0,08$; ou
 $0,80 < C\% < 0,85$ et $Cu\% \leq 0,10$.

- 5 **10.** Fil de forme selon la revendication 6, dans lequel ladite composition chimique comprend, en pourcentages pondéraux de la masse totale :

10 $0,82 < C \% < 0,88$
 $0,65 < Mn \% < 0,85$
 $P\% \leq 0,02$
 $S\% \leq 0,02$
 $0,15 \leq Si\% \leq 0,30$
 $0,02 \leq Al\% \leq 0,06$
 $Ni\% \leq 0,10$
 $Cr\% \leq 0,10$
15 $Cu\% \leq 0,10$

le reste étant du fer et les inévitables impuretés venant de l'élaboration du métal à l'état liquide.

- 20 **11.** Fil de forme selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans lequel ladite composition chimique comprend, en pourcentages pondéraux de la masse totale :

25 $0,77 < C \% < 0,85$
 $0,65 < Mn \% < 0,85$
 $0,02 \leq Cr\% \leq 0,10$
 $Cu\% \leq 0,10$
 $0,03 \leq V\% \leq 0,16$,

le reste étant du fer et les inévitables impuretés venant de l'élaboration du métal à l'état liquide.

- 30 **12.** Fil de forme selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans lequel ladite composition chimique comprend, en pourcentages pondéraux de la masse totale :

35 $0,80 < C \% < 0,90$
 $0,50 < Mn \% < 0,70$
 $P\% \leq 0,02$
 $S\% \leq 0,02$
 $0,20 \leq Si\% \leq 0,35$
 $0,02 \leq Al\% \leq 0,06$
 $Ni\% \leq 0,10$
40 $Cr\% \leq 0,10$
 $Cu\% \leq 0,10$
 $0,05 \leq V\% \leq 0,10$

45 le reste étant du fer et les inévitables impuretés venant de l'élaboration du métal à l'état liquide.



RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 19 16 6357

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (IPC)
X	JP H11 256274 A (NIPPON STEEL CORP) 21 septembre 1999 (1999-09-21) * abrégé * * tableaux 1-3 * -----	1-7,11	INV. C21D9/52 C22C38/04 C22C38/02 C21D1/20 C21D9/58 C21D9/64 C21D8/06 C21D6/00 C22C38/00 C22C38/06 C22C38/08 C22C38/12 C22C38/16 C22C38/20 C22C38/22 C22C38/24 C22C38/32
X	EP 1 063 313 A1 (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES [JP]) 27 décembre 2000 (2000-12-27) * alinéa [0027] * * alinéa [0075] * * alinéa [0079]; figure 2 * * alinéa [0133] * * alinéa [0099] * -----	1-12	
X	JP 2001 271138 A (NIPPON STEEL CORP) 2 octobre 2001 (2001-10-02) * abrégé * * tableaux 1-2 * * alinéa [0015] * -----	1-7,11	
X	JP 2004 307929 A (NIPPON STEEL CORP) 4 novembre 2004 (2004-11-04) * abrégé * * page 11; tableau 1 * * page 13; tableau 3 * * alinéa [0026] * -----	1-12	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (IPC) C21D C22C
X	JP 2008 261027 A (NIPPON STEEL CORP) 30 octobre 2008 (2008-10-30) * abrégé * * page 8; tableau 1 * * page 10; tableau 3 * * alinéa [0033] * * revendications 1-3 * -----	1-12	
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche La Haye		Date d'achèvement de la recherche 10 juillet 2019	Examineur Ugarte, Eva
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

EPO FORM 1503 03.82 (P04C02)

5

10

15

20

25

30

35

40

45

?

50

55

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (IPC)
			C22C38/40 C22C38/42 C22C38/44 C22C38/46
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (IPC)
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche	Date d'achèvement de la recherche	Examineur	
La Haye	10 juillet 2019	Ugarte, Eva	
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.**

EP 19 16 6357

5 La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

10-07-2019

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
JP H11256274 A	21-09-1999	JP 3542489 B2 JP H11256274 A	14-07-2004 21-09-1999
EP 1063313 A1	27-12-2000	DE 69839353 T2 EP 1063313 A1 US 6527883 B1 US 2003168136 A1 WO 9911836 A1	04-06-2009 27-12-2000 04-03-2003 11-09-2003 11-03-1999
JP 2001271138 A	02-10-2001	AUCUN	
JP 2004307929 A	04-11-2004	JP 4009218 B2 JP 2004307929 A	14-11-2007 04-11-2004
JP 2008261027 A	30-10-2008	JP 5000367 B2 JP 2008261027 A	15-08-2012 30-10-2008

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82

RÉFÉRENCES CITÉES DANS LA DESCRIPTION

Cette liste de références citées par le demandeur vise uniquement à aider le lecteur et ne fait pas partie du document de brevet européen. Même si le plus grand soin a été accordé à sa conception, des erreurs ou des omissions ne peuvent être exclues et l'OEB décline toute responsabilité à cet égard.

Documents brevets cités dans la description

- FR 9100328 W [0008]
- FR 2731371 B [0009]
- JP 59001631 A [0015]
- EP 1063313 A1 [0016]
- EP 1273670 A [0017]

Littérature non-brevet citée dans la description

- DATA BASE. 1984-039733 [0015]