



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIEE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : C22C 38/38, 38/00		A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 98/55662 (43) Date de publication internationale: 10 décembre 1998 (10.12.98)
<p>(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR98/01130</p> <p>(22) Date de dépôt international: 4 juin 1998 (04.06.98)</p> <p>(30) Données relatives à la priorité: 97/06863 4 juin 1997 (04.06.97) FR</p> <p>(71) Déposant (<i>pour tous les Etats désignés sauf US</i>): SOCIETE INDUSTRIELLE DE METALLURGIE AVANCEE – SIMA [FR/FR]; 41, rue de Villiers, F-92200 Neuilly sur Seine (FR).</p> <p>(72) Inventeurs; et</p> <p>(75) Inventeurs/Déposants (<i>US seulement</i>): MONTAGNON, Jacques [FR/FR]; 29, rue Blatin, F-63000 Clermont Ferrand (FR). MORAUX, Jean-Yves [FR/FR]; 14, rue Tournemire, F-75017 Paris (FR).</p> <p>(74) Mandataires: BUSNEL, Jean-Benoît etc.; Cabinet Beau de Loménie, 158, rue de l'Université, F-75340 Paris Cedex 07 (FR).</p>		<p>(81) Etats désignés: JP, US, brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i> <i>Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues.</i></p>	
<p>(54) Title: NICKEL-FREE STAINLESS STEEL FOR BIOMEDICAL APPLICATIONS</p> <p>(54) Titre: ACIER INOXYDABLE SANS NICKEL POUR APPLICATIONS BIOMEDICALES</p> <p>(57) Abstract</p> <p>The invention concerns a non-magnetic stainless steel with high mechanical properties, corrosion-resistant in physiological media, and capable of being produced at atmospheric pressure, characterised in that its composition in % by weight is as follows: Mn from 15 to 24 %, Cr from 15 to 20 %, Mo from 2.5 to 4 %, N from 0.6 to 0.85 %, V from 0.1 to 0.5 %, C≤0.06 %, Ni≤0.25 %, Si≤0.25 %, Ti≤0.020 %, Al≤0.020 %, S≤0.0020 %, B≤0.020 %, Nb+Ta≤0.5 %, Co≤0.5 %, Cu≤0.5 %, and from 0 to 0.5 % in each of the elements Cu, Co and the sum Nb+Ta, the remainder consisting of iron and impurities such that its composition satisfies the following conditions: (I): (% Cr) + 2.5 (% Mo)≤27; (II): (% Cr) + 3.3 (% Mo)≥26; and (III): LOG (% N) + 0.0605 (% N) = 1.3 + [125 (% V) + 80 (% Nb) + 52 (% Cr) + 19 (% Mn)] x 10⁻³ - [4.3 (% Cr)² + 0.35 (% Mn)²] x 10⁻⁴ + 0.17 (% Cr)³ x 10⁻⁵.</p> <p>(57) Abrégé</p> <p>L'invention concerne un acier inoxydable amagnétique à hautes caractéristiques mécaniques, résistant à la corrosion dans les milieux physiologiques, et susceptible d'être élaboré à pression atmosphérique, caractérisé en ce que sa composition en % en poids est la suivante: Mn de 15 à 24 %, Cr de 15 à 20 %, Mo de 2,5 à 4 %, N de 0,6 à 0,85 %, V de 0,1 à 0,5 %, C≤0,06 %, Ni≤0,25 %, Si≤0,25 %, Ti≤0,020 %, Al≤0,020 %, S≤0,0020 %, B≤0,020 %, Nb+Ta≤0,5 %, Co≤0,5 %, Cu≤0,5 %, et de 0 à 0,5 % en chacun des éléments Cu, Co et de la somme Nb+Ta, le reste étant constitué de fer et d'impuretés et en ce que sa composition satisfait les conditions suivantes: (I): (% Cr) + 2,5 (% Mo)≤27; (II): (% Cr) + 3,3 (% Mo)≥ 26 et (III): LOG (% N) + 0,0605 (% N) = -1,3 + [125 (% V) + 80 (% Nb) + 52 (% Cr) + 19 (% Mn)] x 10⁻³ - [4,3 (% Cr)² + 0,35 (% Mn)²] x 10⁻⁴ + 0,17 (% Cr)³ x 10⁻⁵.</p>			

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yugoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		

**ACIER INOXYDABLE SANS NICKEL POUR APPLICATIONS
BIOMEDICALES**

L'invention concerne une classe d'acières inoxydables austénitiques sans nickel, résistant à la corrosion dans les milieux physiologiques, capable de satisfaire toutes les valeurs minimales des caractéristiques et propriétés spécifiées dans la norme ISO 5832-1 "Aciers à forger inoxydables pour implants chirurgicaux", et pouvant être élaborée dans les fours conventionnels sans dispositif particulier de mise en pression du four.

La très faible teneur résiduelle en nickel de cette classe d'acier permet de se prémunir de réactions allergiques à cet élément pour des applications internes et/ou externes au corps humain.

Dans le domaine des biomatériaux, la législation de nombreux pays s'oriente actuellement vers la limitation, voire l'élimination du nickel des alliages en contact avec la peau ou utilisés pour la fabrication de matériel prothétique temporaire (reconstruction osseuse) ou permanent (prothèse). En effet, il est prouvé depuis plusieurs années que les relargages d'ions nickel de certains biomatériaux dans le corps humain peuvent conduire à des irritations locales et même dans certains cas, à des infections. Lors de tests intracutanés, il a été mis en évidence que 15% de la population serait susceptible de réactions allergiques au nickel.

Parmi les matériaux concernés, les aciers inoxydables austénitiques alliés au nickel sont particulièrement concernés eu égard à leur large utilisation pour la réalisation de pièces implantées ou en simple contact avec le corps humain, telles que :

- 25 – les implants osseux temporaires ou permanents,
 – les fixateurs externes de réduction des fractures,
 – les montres et bracelets de montres.

L'emploi de ces aciers alliés au nickel s'est jusqu'à présent imposé en raison de l'excellent compromis entre leurs diverses 30 caractéristiques, telles que résistance mécanique intrinsèque, tenue à diverses formes de corrosion et résistance mécanique de leur surface, par exemple en condition de frottement.

Le domaine des implants, qui est actuellement le plus critique vis-à-vis des risques allergiques, a servi de base à l'étude de l'acier 35 objet de la présente invention.

En effet, dans ce domaine, le recours à d'autres alliages que les aciers se heurte à des insuffisances techniques ou à des problèmes économiques liés au coût de ces matériaux ou à leur mise en oeuvre.

Selon les recommandations du système ISO, des aciers austénitiques peuvent être utilisés actuellement pour la réalisation d'implants à destination humaine; ces aciers sont définis par les normes ISO 5832/1 et 5832/9. Leur teneur en nickel doit être comprise entre 9 et 15 % et leur utilisation est donc susceptible de conduire à des relargages de nickel, même en l'absence de développement d'un quelconque mécanisme de corrosion.

Le film passif qui les recouvre et qui leur confère leurs propriétés de tenue à la corrosion peut relarguer des ions nickel sous l'effet d'arrachements mécaniques en conditions de frottement ou sous l'effet des équilibres électrochimiques avec le milieu environnant, qui impliquent les lentes dissolution et reconstruction simultanées de ce film superficiel.

D'autre part, les aciers inoxydables austénitiques au nickel sont reconnus pour leur sensibilité aux mécanismes de corrosion sous contrainte ou de fatigue-corrosion lorsqu'ils sont soumis à des contraintes qui dépassent un certain "seuil" en relation avec la mise en plasticité de micro-domaines en contact avec le milieu corrosif : le nickel joue un rôle dans le développement de ces mécanismes de corrosion qui sont particulièrement néfastes puisqu'ils peuvent conduire à la rupture de la pièce.

Les aciers ferritiques, sans nickel et plus résistants à la corrosion sous contrainte, ne peuvent pas être utilisés en tant qu'implants humains du fait de leurs propriétés ferro-magnétiques.

Le chrome, qui confère l'inoxidabilité aux aciers au-delà d'une teneur minimale de 13% environ, et le molybdène qui complète et stabilise fortement l'inoxidabilité des aciers au chrome, doivent, selon la norme ISO 5832-1 être additionnés à des teneurs capables de répondre à la relation suivante, de façon à satisfaire la tenue à la corrosion en milieux physiologiques :

(% Cr) + 3,3 (% Mo) \geq 26, exprimée en concentration pondérale des éléments d'alliage.

Outre le chrome et le molybdène, les aciers inoxydables austénitiques au manganèse contiennent des proportions variables en manganèse et azote qui modifient leur degré d'inoxidabilité : le manganèse, moins noble que le nickel dans l'échelle des potentiels d'oxydo-réduction, affecte sensiblement la tenue à la corrosion des aciers inoxydables, tandis que l'azote est réputé l'améliorer.

Des études récentes tendent à montrer que l'on peut relier, en première approximation, la tenue à la corrosion en milieux chlorurés des aciers inoxydables au manganèse à leur composition en principaux éléments d'alliages selon la relation suivante :

$(\%Cr) + 3,3 (\%Mo) + 30 (\%N) - (\%Mn)$ dont la valeur est caractéristique de la tenue à la corrosion desdits aciers.

Ainsi, plus sa valeur est élevée, meilleure est la tenue à la corrosion de l'acier.

De préférence, la proportion en éléments d'alliage doit être telle que :

$$(\%Cr) + 3,3 (\%Mo) + 30 (\%N) - (\%Mn) \geq 26$$

de façon à obtenir une résistance à la corrosion dans les milieux de l'application envisagée au moins équivalente à celle de la nuance D décrite dans la norme ISO 5832-1.

Les aciers inoxydables austénitiques au manganèse peuvent contenir du carbone dans le but de stabiliser la structure austénitique. Toutefois, l'addition de carbone conduit à une dégradation très importante de la tenue à la corrosion, dès les valeurs aussi basses que 0,1% en poids. En effet, le carbone forme des carbures avec les éléments chrome et molybdène en particulier, ce qui a pour conséquence d'appauvrir la matrice austénitique située autour des carbures en ces éléments Cr et Mo qui confèrent néanmoins l'inoxidabilité. Il pourra alors se développer des formes de corrosion localisées autour des carbures, telle que la corrosion intergranulaire. En outre, le carbone est nocif à la tenue à la corrosion sous contrainte.

Dans le cas précis d'application en milieux physiologiques, la teneur en carbone d'un acier inoxydable doit rester inférieure à 0,1 % en poids, préférentiellement inférieure à 0,06%.

Compte tenu des problèmes techniques précédents liés aux aciers connus, il existe donc actuellement une forte demande que se

propose de satisfaire l'invention, pour des aciers inoxydables austénitiques amagnétiques à très basse teneur en nickel et ayant les propriétés suivantes :

- absence de ferro-magnétisme,
- 5 – niveau de résistance mécanique égal ou supérieur à ceux des aciers existants dans les normes ISO 5832/1 et 5832/9, sans fragilité,
- tenue à la corrosion en milieux physiologiques sensiblement égale ou supérieure à celle de l'acier défini par l'ISO 5832/1,
- 10 – bonne aptitude au polissage,
- bonne tenue en fatigue,
- meilleure résistance aux formes de corrosion sous contrainte en milieux physiologiques jusqu'à des contraintes proches de leur limite élastique conventionnelle à 0,2%,
- très faibles teneurs en inclusions et éléments résiduels 15 indésirables,
- coûts de fabrication équivalents ou plus faibles que ceux des aciers austénitiques traditionnels en particulier par la recherche d'une composition d'alliage spécifique susceptible d'être élaborée par des moyens conventionnels sans étape de refusion sous haute pression d'azote,
- 20 – grandes facilités de durcissement par écrouissage mécanique.

Ce but est atteint, selon l'invention au moyen d'un acier dont la composition en pourcentages pondéraux est la suivante :

- 25 – de 15 à 20 % de Cr
- de 2,5 à 4% de Mo
- de 15 à 24 % de Mn
- de 0,6 à 0,85 % de N
- de 0,1 à 0,5 % de V
- 30 – de 0 à 0,25% de Ni
- de 0 à 0,06% de C
- de 0 à 0,25% de Si
- de 0 à 0,02 de B
- de 0 à 0,5% de Nb + Ta
- 35 – de 0 à 0,5 % de Co
- de 0 à 0,5% de Cu

- de 0 à 0,002% de S
- de 0 à 0,02 % de Ti
- de 0 à 0,02% de Al.

le reste étant constitué de fer et d'impuretés, avec les conditions suivantes :

$$\begin{aligned} & (\%Cr) + 3,3 (\%Mo) \geq \text{à } 26 \quad (\text{I}) \\ & (\%Cr) + 2,5 (\%Mo) \leq \text{à } 27 \quad (\text{II}), \text{ et} \\ & \text{LOG } (\%N) + 0,0605 (\%N) = -1,3 + [125 (\%V) + 80 (\%Nb) + 52 \\ & (\%Cr) + 19 (\%Mn)] \times 10^{-3} - [4,3 (\%Cr)^2 + 0,35 (\%Mn)^2] \times 10^{-4} + \\ & 10 \quad 0,17 (\%Cr)^3 \times 10^{-5} \quad (\text{III}). \end{aligned}$$

Selon une composition préférentielle,

$$(\%Cr) + 3,3 (\%Mo) + 30 (\%N) - (\%Mn) \text{ est supérieure ou égale à } 26 \quad (\text{IV}).$$

Selon une caractéristique avantageuse, la limite élastique conventionnelle à l'essai de traction Rp 0,2 est supérieure ou égale à 450 N/mm² après mise en solution à une température supérieure ou égale à 1000°C et hypertrempe.

Selon une autre caractéristique, la limite élastique conventionnelle à l'essai de traction Rp 0,2 est supérieure ou égale à 1000 N/mm² et l'allongement à la rupture A5d est supérieur à 25% après écrouissage à température ambiante du métal traité par mise en solution à une température supérieure ou égale à 1000°C et hypertrempe.

Un autre objet de l'invention est une utilisation de l'acier précédent pour la réalisation de pièces destinées à être en contact avec le corps humain et notamment les tissus en application interne ou externe.

L'acier de la présente invention est constitué d'une structure purement austénitique après un traitement de mise en solution au-delà de 1000°C, alors même que sa composition ne comporte pas d'addition d'éléments carbone et nickel habituellement utilisés en proportion variable pour stabiliser l'austénite des aciers riches en chrome et molybdène. Les valeurs maximales des teneurs en carbone et nickel de l'acier de la présente invention sont donc respectivement de 0,06% et 0,25%, ceci dans les buts précis de produire un acier résistant aux phénomènes de corrosion intergranulaire et de corrosion sous tension et d'éliminer les relargages d'ions nickel à partir du film passif qui le

recouvre, lorsqu'il est utilisé comme bio-matériau, en contact avec des tissus humains.

Une particularité de l'acier de l'invention est que sa structure austénite est exclusivement stabilisée par les éléments gammagènes azote, manganèse et, éventuellement, le bore, en l'absence de nickel et de carbone qui sont alors considérés comme des impuretés résiduelles. Les éléments gammagènes favorisent et/ou stabilisent la phase cristallographique cubique face centrée de l'austénite gamma. Les impuretés sont inévitables avec les moyens d'élaboration utilisés tels que le four à arc, le réacteur AOD (convertisseur Argon, Oxygène, décarburation) ou les procédés standards de refusion sous laitier, sans dispositif particulier de mise en pression d'azote du four d'élaboration.

En particulier, les éléments cobalt et cuivre, qui sont aussi des stabilisateurs de l'austénite et que l'on retrouve comme impuretés en quantité variable dans les matières premières nécessaires à l'élaboration des aciers inoxydables, seront strictement limités à une teneur maximale de 0,5% chacun, pour les raisons suivantes :

– le cobalt est un élément métallique qui a été cité parmi ceux présentant une nocivité pour le corps humain,

– le cuivre est un élément auquel on reconnaît plusieurs avantages lorsqu'il est ajouté dans les aciers inoxydables, comme une amélioration à l'aptitude à l'usinage et de la tenue à la corrosion. Toutefois, l'art antérieur ne prévoyait pas que des additions de cuivre pouvaient dégrader irrémédiablement la forgeabilité des aciers inoxydables à forte teneur en manganèse tels que ceux de la présente invention, lorsqu'ils sont moulés en lingotières, à la suite de la formation par ségrégation dans les lingots d'un composé à base de manganèse et de cuivre et à très bas point de fusion.

Enfin, le cuivre et le cobalt limitent fortement la solubilité en azote dans l'acier liquide lors d'une élaboration avec les moyens conventionnels, sans dispositif de mise en pression du four d'élaboration ; or, l'azote est indispensable pour atteindre les propriétés requises.

Pour les raisons indiquées ci-dessus, l'acier de l'invention a des teneurs en cobalt et en cuivre strictement contrôlées à moins de 0,5% chacune.

Une autre particularité importante de l'acier de l'invention est que les teneurs en éléments chrome et molybdène doivent être telles que $(Cr\%) + 2,5 (Mo\%) \leq 27$. En effet, en utilisant des moyens classiques d'élaboration, sans dispositif de mise sous pression du four et en imposant une pression partielle saturante en azote dans le métal liquide, l'acier de la présente invention est purement austénitique lorsque sa composition satisfait au moins la condition ci-dessus.

Les rôles spécifiques de chacun des éléments d'addition majeurs de l'acier de l'invention peuvent être précisés de la façon suivante :

– le chrome est l'élément prépondérant pour la construction du film passif qui protège le métal de la corrosion. Malgré sa tendance alphagène intrinsèque, son rôle est aussi prépondérant dans l'obtention d'un acier austénitique puisqu'il favorise très fortement la solubilité de l'azote, en particulier dans l'acier liquide.

Les éléments alphagènes favorisent et/ou stabilisent la phase cristallographique cubique centrée de la ferrite alpha stable à basse température et de la ferrite delta stable à haute température.

Etant donné le rôle sigmagène du chrome, sa teneur est préférablement limitée à 20%. Les éléments sigmagènes sont ceux qui favorisent et/ou stabilisent la phase sigma qui est un composé intermétallique ordonné du système Fe-Cr-Mo ayant une très grande dureté.

Le molybdène participe fortement à la résistance aux corrossions localisées en milieux chlorurés réducteurs ; à ce titre, son addition à des teneurs les plus élevées possibles est indispensable pour les applications biomédicales. Toutefois, cet élément est à la fois très alphagène et sigmagène et relève aussi la température de mise en solution de la phase sigma. Contrairement au chrome, il favorise peu la solubilité de l'azote et, enfin, il a une tendance marquée à ségrégger dans le lingot. Pour ces raisons, la teneur maximale en molybdène est limitée à 4%.

Le manganèse est l'un des éléments qui stabilise directement l'austénite. De plus, il accroît la solubilité de l'azote dans l'acier liquide, mais dans une moindre proportion que le chrome. Enfin, associé à l'azote, il favorise nettement le durcissement de l'austénite lors d'opération d'écrouissage à froid. Toutefois, sa teneur maximale est fixée à 24% du fait de sa tendance à fragiliser l'acier aux températures

de forgeage par formation de phases intermétalliques, et pour son influence défavorable à haute concentration sur la tenue à la corrosion des aciers inoxydables.

5 L'azote est le principal élément stabilisateur de l'austénite ; à ce titre, sa teneur doit être d'au moins 0,6%. Cet élément permet aussi d'accroître la tenue à la corrosion et la résistance mécanique de l'acier. Des additions excessives d'azote sont à proscrire de façon à éviter la formation de "soufflures" à la solidification des lingots ainsi que la précipitation de nitrures aux températures de mise en solution.

10 D'autre part, la teneur en azote est limitée à la valeur maximale de 0,85% car des teneurs supérieures induisent une fragilisation de l'austénite, en particulier lorsqu'un durcissement par écrouissage est réalisé car la température de la transition ductile/fragile croît en proportion de la teneur en azote et devient proche du domaine des 15 températures d'utilisation.

20 La teneur maximale en azote est naturellement donnée par sa solubilité dans l'acier liquide, à température et pression données. L'acier de l'invention comporte des additions d'azote dans des proportions qui permettent d'une part son élaboration à la pression atmosphérique avec des moyens conventionnels (four à arc, AOD, four de refusion sous laitier) et, d'autre part, la stabilisation effective de l'austénite,

Ces propriétés spécifiques sont obtenues lorsque la teneur en azote (N) dans l'acier de l'invention satisfait la relation :

$$\text{LOG } (\%N) + 0,0605 (\%N) = -1,3 + [125 (\%V) + 80 (\%Nb) + 52 (\%Cr) + 19 (\%Mn)] \times 10^{-3} - [4,3 (\%Cr)^2 + 0,35 (\%Mn)^2] \times 10^{-4} + 0,17 (\%Cr)^3 \times 10^{-5}.$$

30 L'addition de vanadium est une particularité de l'acier de l'invention. Cet élément accroît la solubilité de l'azote dans l'acier liquide lors de son élaboration, ce qui permet d'ajuster la teneur en azote de l'acier à des valeurs élevées, dans les limites indiquées. Toutefois, des teneurs croissantes en vanadium provoquent l'extension du domaine de stabilité du nitrule de vanadium et, en particulier, relèvent sa température de solvus. De façon à conserver un acier purement austénitique après traitement préconisé de mise en solution et hypertempé, la teneur maximale en vanadium est limitée à 0,5%.

Le bore stabilise fortement l'austénite. En revanche, sa solubilité limitée dans l'acier de l'invention ne permet pas d'envisager des additions conséquentes. Sa teneur est donc limitée à 200ppm,

Parce qu'ils sont susceptibles de modifier les équilibres de phase, mais aussi parce qu'ils créent des composés durs qui ne permettent pas d'obtenir un parfait état de surface par polissage de l'acier, les éléments carburigènes niobium et tantale doivent être limités au strict minimum nécessaire aux caractéristiques qu'apportent ces éléments, telle la stabilisation du carbone de l'acier.

Parmi les éléments qui sont des impuretés résiduelles dans l'acier, certains doivent être strictement contrôlés et limités à des teneurs très basses car ils dégradent les propriétés recherchées.

La teneur en soufre sera limitée à 20 ppm dans les buts précis d'éviter la fragilité intergranulaire que provoque cet élément à toute température, et en particulier aux températures de forgeage, mais aussi pour diminuer au mieux la teneur en inclusions non métalliques que forme cet élément, en particulier avec le manganèse.

Le silicium favorable pour certains aspects tels que la désoxydation du métal liquide, sera contrôlé à une teneur inférieure ou égale à 0,25% car cet élément est un puissant formateur de la phase sigma fragilisante et nuisible à la tenue à la corrosion en général. C'est aussi un élément qui favorise les ségrégations dans les lingots, ce qui est un phénomène défavorable.

Les éléments titane et aluminium doivent être strictement contrôlés de façon à éviter, ou limiter, la formation de leurs nitrures très peu solubles, qui fixent inutilement une fraction d'azote sous forme de composés durs et fragilisants. Leur teneur est limitée à 0,02% maximum.

L'acier selon l'invention possède les propriétés requises à la suite d'un traitement thermique de mise en solution et d'hypertrempe depuis une température supérieure à 1000°C pour des dimensions au moins égales à celles des produits fabriqués pour les applications envisagées.

Sa structure est purement austénitique et non ferro-magnétique,

Après traitement, selon les modalités définies ci-dessus, ses caractéristiques minimales sont les suivantes :

résistance maximale de la traction : $R_m \geq 800 \text{ N/mm}^2$,
 limite élastique conventionnelle à 0,2 % : $R_{p0,2} \geq 450 \text{ N/mm}^2$,
 allongement à la rupture (la base de mesure étant de 5 fois le diamètre
 de l'éprouvette : $A5d \geq 40\%$.

5 En outre, sa ténacité est excellente.

Après écrouissage à froid de barres, la limite élastique à l'essai $R_{p0,2}$ peut atteindre 1100 N/mm^2 tandis que l'allongement à la rupture reste supérieur à 25%, ce qui excède les caractéristiques des aciers définis dans la norme ISO 5832-1.

10 Pour une limite élastique de l'acier écroui de 1300 N/mm^2 , l'allongement à rupture reste supérieur ou égal à 10%.

15 Sa tenue à la corrosion a été appréciée à l'aide d'un test électrochimique spécifique des conditions extrêmes rencontrées en cas de corrosion localisée par crevasse en milieux chlorurés ; le milieu d'essai est constitué d'une solution aqueuse à 2 moles de chlorure de sodium et est acidifiée à pH 1,2 par ajout d'acide chlorhydrique.

20 Le tableau ci-après donne les résultats de ce test sur deux coulées A et B d'acières de l'invention, comparativement à une coulée C répondant au critère $(\% \text{ Cr}) + 3,3 (\% \text{ Mo}) \geq 26$ et qui reprend la composition de l'invention à l'exception du fait que

25 $(\% \text{ Cr}) + 3,3 (\% \text{ Mo}) + 30 (\% \text{ N}) - (\% \text{ Mn})$ est inférieur à 26, et comparativement à, d'une part, une coulée D d'acier austénitique au manganèse de l'art antérieur qui ne satisfait pas les deux conditions ci-dessus, et d'autre part, une coulée E d'un acier tel que décrit dans la norme ISO 5832-1, et dont la tenue à la corrosion sert de référence.

30 La densité des courants de dissolution mesurée au maximum du pic d'activité donne une notion de la vitesse de corrosion du métal dans le milieu considéré, c'est-à-dire que plus la densité de courant est élevée et plus le métal se corrode rapidement. La valeur du potentiel de rupture traduit quant à elle la stabilité de la passivité du métal ; plus ce potentiel est élevé et plus le métal résistera à l'amorçage d'un mécanisme de corrosion localisée. Les résultats des essais donnés dans le tableau suivant montrent :

35 a) la meilleure résistance à l'initiation des mécanismes de corrosion localisée des coulées A et B de l'acier de l'invention, toutes deux ayant un potentiel de rupture supérieur à celui de l'acier E selon

ISO 5832-1, et qui conserve des valeurs élevées même dans des conditions de forte acidification du milieu ;

b) une tenue à la corrosion active en milieu réducteur acide sensiblement équivalente de la coulée B de l'invention et de la coulée E (ISO 5832-1) ;

c) une activité légèrement plus élevée de la coulée A de l'invention comparativement à la coulée B : cet effet est attribuable à la moindre teneur en molybdène de la coulée A, teneur qui est très proche de la valeur minimale spécifiée pour l'acier de l'invention ;

d) une bonne adéquation de la relation

$(\% \text{ Cr}) + 3,3 (\% \text{ Mo}) + 30 (\% \text{ N}) - (\% \text{ Mn})$ avec la tenue à la corrosion des aciers inoxydables alliés au manganèse ; un classement de la tenue à la corrosion des aciers dans les solutions chlorurées telles que le milieu physiologique est plus précis avec la relation ci-dessus que lorsqu'on utilise la relation classique $(\% \text{ Cr}) + 3,3 (\% \text{ Mo})$ car la première fait apparaître le rôle très bénéfique de l'azote et le rôle néfaste du manganèse ;

e) les coulées C et D qui ne satisfont pas l'ensemble des prescriptions caractéristiques de la composition de l'invention, présentent des critères de tenue à la corrosion inférieurs à la coulée de référence E ; dans le cas de la coulée D, ce résultat est justifié par sa très faible teneur en molybdène tandis que dans le cas de la coulée C, la forte addition de molybdène n'est pas suffisante pour compenser la perte de résistance à la corrosion induite par les faibles teneurs en chrome et en azote et sa forte teneur en manganèse.

Il est admis que les courants d'échange métal/solution en l'absence de corrosion déclarée sont de l'ordre d'une dizaine de $\mu\text{A.cm}^{-2}$ pour les aciers inoxydables. Ceci signifie que les trois coulées A, B et E sont, dans la solution d'essai fortement chlorurée et acidifiée à pH 1,2, pratiquement dans un état passif et que cet état passif serait assuré par un pH peu supérieur.

Toutefois, une telle acidité ne peut pas être rencontrée à l'état naturel dans le corps humain. Ce n'est qu'après le développement d'une corrosion localisée (type crevasse) que le milieu environnant est peu à peu acidifié par sa réaction avec les produits de corrosion.

Or, il est aussi admis que le rôle bénéfique essentiel de l'azote dans les aciers inoxydables vis-à-vis de leur comportement en corrosion localisée est justement de neutraliser significativement cet effet par une réaction chimique.

5 En effet, l'azote libéré par le phénomène de corrosion entraîne la formation d'ions alcalins qui neutralise l'acidification locale.

On en déduit que, outre une bonne résistance dûment constatée à l'initiation de formes de corrosion localisée, les aciers de l'invention présentent vis-à-vis de la tenue à d'autres formes de corrosion, des comportements particulièrement favorables.

10

Composition % pondéral	Coulée A	Coulée B	Coulée C	Coulée D	Coulée E (ISO 5832-1)
C	0,037	0,052	0,045	0,035	0,012
Si	0,179	0,18	0,215	0,041	0,31
Mn	21,17	21,1	23,65	18,70	1,80
Ni	0,22	0,21	0,25	0,24	14,64
Cr	17,83	17,56	14,85	18,52	17,29
Mo	2,69	3	4,03	0,390	2,74
N	0,70	0,694	0,623	0,61	0,08
V	0,11	0,1	0,1	0,05	-
B	-	-	-	-	-
Nb + Ta	< 0,020	< 0,020	< 0,010	< 0,010	-
Co	0,33	0,031	< 0,010	0,01	0,06
Cu	0,36	0,34	0,017	0,028	0,05
S	0,0013	0,0014	0,0019	0,0004	< 0,002
Ti	< 0,010	< 0,010	< 0,010	< 0,010	-
Al	0,016	0,009	0,018	0,0031	-
Cr + 2,5 Mo	24,55	25,05	24,92	19,5	24,14
Cr + 3,3 Mo	26,7	27,5	28,1	19,8	26,3
Cr + 3,3 Mo + 30 N - Mn	26,5	27,2	23,2	19,4	26,9
i activité (1) ($\mu\text{A.cm}^{-2}$)	45	20	460	10 000	15
E rupture (2)	> 500 m V/ECS	< 500 m V/ECS	100 à 350 m V/ECS	< -100 m V/ECS	< 300 m V/ECS

- (1) Densité des courants de dissolution mesurée au niveau maximum du pic d'activité lors de tests électrochimiques potentiocinétiques dans un milieu aqueux et chloruré (Na Cl - 2M) et acidifié à pH 1,2 par ajout d'acide chlorhydrique.
- (2) Valeur de potentiel en balayage potentiocinétique anodique dans le milieu ci-dessus (1) à partir de laquelle les courants de dissolution croissent brutalement en relation avec l'amorçage de piqûres de corrosion.
Le potentiel est mesuré par rapport à une Electrode de référence à Calomel Saturée (ECS).

REVENDEICATIONS

1. Acier inoxydable amagnétique à hautes caractéristiques mécaniques, résistant à la corrosion dans les milieux physiologiques, et
 5 susceptible d'être élaboré à pression atmosphérique
 caractérisé en ce que sa composition en % en poids est la suivante :

	Mn	de 15	à 24	%	Ti	≤	0,020	%
10	Cr	de 15	à 20	%	Al	≤	0,020	%
	Mo	de 2,5	à 4	%	S	≤	0,0020	%
	N	de 0,6	à 0,85%		B	≤	0,020	%
	V	de 0,1	à 0,5	%	Nb + ta	≤	0,5	%
	C	≤ 0,06		%	Co	≤	0,5	%
15	Ni	≤ 0,25		%	Cu	≤	0,5	%
	Si	≤ 0,25		%				

et de 0 à 0,5 % en chacun des éléments Cu, Co et de la somme Nb + Ta, le reste étant constitué de fer et d' impuretés et en ce que sa composition 20 satisfait les conditions suivantes :

$$(\% \text{ Cr}) + 2,5 (\% \text{ Mo}) \leq 27 \quad (\text{I})$$

$$(\% \text{ Cr}) + 3,3 (\% \text{ Mo}) \geq 26 \quad (\text{II}), \text{ et}$$

$$\text{LOG } (\% \text{ N}) + 0,0605 (\% \text{ N}) = -1,3 + [125 (\% \text{ V}) + 80 (\% \text{ Nb}) + 52 (\% \text{ Cr}) + 19 (\% \text{ Mn})] \times 10^{-3} - [4,3 (\% \text{ Cr})^2 + 0,35 (\% \text{ Mn})^2] \times 10^{-4} + 25 0,17 (\% \text{ Cr})^3 \times 10^{-5} \quad (\text{III}).$$

2. Acier suivant la revendication 1, caractérisé en ce que ladite composition satisfait la relation

$$(\% \text{ Cr}) + 3,3 (\% \text{ Mo}) + 30 (\% \text{ N}) - (\% \text{ Mn}) \geq 26 \quad (\text{IV})$$

30

3. Acier selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que la limite élastique conventionnelle à l'essai de traction Rp 0,2 est supérieure ou égale à 450 N/mm² après mise en solution à une température supérieure ou égale à 1000°C et hypertrempe.

35

4. Acier selon l'une des revendications précédente, caractérisé en ce que la limite élastique conventionnelle à l'essai de traction Rp 0,2

est supérieure ou égale à 1000 N/mm² et en ce que l'allongement à la rupture A5d est supérieur à 25% après écrouissage à température ambiante du métal traité par mise en solution à une température supérieure ou égale à 1000°C et hypertrempe.

- 5 5. Utilisation de l'acier selon l'une des revendications précédentes pour la réalisation de pièces destinées à être en contact avec le corps humain en application interne ou externe.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

II. International Application No

PCT/FR 98/01130

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C22C38/38 C22C38/00

According to International Patent Classification(IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C22C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CH 684 979 A (BÖHLER YBBSTALWERKE GMBH) 28 February 1995 see the whole document ----	1,5
Y	DE 92 15 141 U (DR.M.BORCHMANN) 7 January 1993 see the whole document ----	1,5
A	GB 506 905 A (FRIED.KRUPP AKTIENGESELLSCHAFT) 6 June 1939 see the whole document ----	1,2
A	FR 2 071 667 A (NISSHIN STEEL CO.) 17 September 1971 see claims 1-4 ----	1,2
		-/-

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

29 September 1998

06/10/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Lippens, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 98/01130

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 422 360 A (VEREINIGTE SCHMIEDEWERKE GMBH) 17 April 1991 see claims 1-3 -----	1, 2
A	WO 91 16469 A (CARPENTER TECHNOLOGY CORPORATION) 31 October 1991 see claims 1-9 -----	1, 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int'l. Application No

PCT/FR 98/01130

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
CH 684979	A	28-02-1995		AT 397968 B EP 0640695 A AT 139392 A DE 59302936 D		25-08-1994 01-03-1995 15-12-1993 18-07-1996
DE 9215141	U	07-01-1993		NONE		
GB 506905	A			NONE		
FR 2071667	A	17-09-1971		AT 333818 B AT 530770 A BE 754614 A CH 515334 A GB 1323919 A ZA 7005986 A		10-12-1976 15-04-1976 18-01-1971 15-11-1971 18-07-1973 28-04-1971
EP 422360	A	17-04-1991		DE 4023462 C		04-07-1991
WO 9116469	A	31-10-1991		US 5094812 A AT 901191 A CA 2079914 A GB 2257713 A,B US 5308577 A		10-03-1992 15-09-1998 13-10-1991 20-01-1993 03-05-1994

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/FR 98/01130

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 6 C22C38/38 C22C38/00

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 6 C22C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	CH 684 979 A (BÖHLER YBBSTALWERKE GMBH) 28 février 1995 voir le document en entier ---	1,5
Y	DE 92 15 141 U (DR.M.BORCHMANN) 7 janvier 1993 voir le document en entier ---	1,5
A	GB 506 905 A (FRIED.KRUPP AKTIENGESELLSCHAFT) 6 juin 1939 voir le document en entier ---	1,2
A	FR 2 071 667 A (NISSHIN STEEL CO.) 17 septembre 1971 voir revendications 1-4 ---	1,2
		-/-

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

° Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

29 septembre 1998

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

06/10/1998

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Lippens, M

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/FR 98/01130

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 0 422 360 A (VEREINIGTE SCHMIEDEWERKE GMBH) 17 avril 1991 voir revendications 1-3 ----	1, 2
A	WO 91 16469 A (CARPENTER TECHNOLOGY CORPORATION) 31 octobre 1991 voir revendications 1-9 -----	1, 2

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Land Internationale No

PCT/FR 98/01130

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
CH 684979 A	28-02-1995	AT 397968 B EP 0640695 A AT 139392 A DE 59302936 D	25-08-1994 01-03-1995 15-12-1993 18-07-1996
DE 9215141 U	07-01-1993	AUCUN	
GB 506905 A		AUCUN	
FR 2071667 A	17-09-1971	AT 333818 B AT 530770 A BE 754614 A CH 515334 A GB 1323919 A ZA 7005986 A	10-12-1976 15-04-1976 18-01-1971 15-11-1971 18-07-1973 28-04-1971
EP 422360 A	17-04-1991	DE 4023462 C	04-07-1991
WO 9116469 A	31-10-1991	US 5094812 A AT 901191 A CA 2079914 A GB 2257713 A,B US 5308577 A	10-03-1992 15-09-1998 13-10-1991 20-01-1993 03-05-1994