



CONFÉDÉRATION SUISSE
OFFICE FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

① CH 675255 A5

⑤ Int. Cl.⁵: C 22 C 14/00

Brevet d'invention délivré pour la Suisse et le Liechtenstein
Traité sur les brevets, du 22 décembre 1978, entre la Suisse et le Liechtenstein

⑫ **FASCICULE DU BREVET** A5

⑳ Numéro de la demande: 1493/88

⑦ Titulaire(s):
Nippon Kokan Kabushiki Kaisha,
Chiyoda-ku/Tokyo (JP)

㉑ Date de dépôt: 21.04.1988

③ Priorité(s): 22.04.1987 JP 62-97575

⑦ Inventeur(s):
Ishikawa, Misao, Chiyoda-ku/Tokyo (JP)
Kohsaka, Yohji, Chiyoda-ku/Tokyo (JP)
Ouchi, Chiaki, Chiyoda-ku/Tokyo (JP)
Masamura, Katsumi, Chiyoda-ku/Tokyo (JP)

㉒ Brevet délivré le: 14.09.1990

④ Fascicule du brevet
publié le: 14.09.1990

⑦ Mandataire:
Kirker & Cie SA, Genève

⑤ **Alliage de titane à haute résistance mécanique et à haute résistance à la corrosion ayant d'excellentes propriétés de résistance à la corrosion-usure.**

⑤ Un alliage de titane à haute résistance mécanique et à haute résistance à la corrosion ayant d'excellentes propriétés de résistance à la corrosion-usure peut être préparé en ajoutant des quantités spécifiques d'Al et de Mo en tant qu'éléments d'alliage; lorsqu'on on ajoute en plus une quantité spécifique de Zr, on améliore les propriétés de résistance mécanique et de résistance à la corrosion-usure.

Description

La présente invention concerne un alliage de titane à haute résistance mécanique et à haute résistance à la corrosion ayant d'excellentes propriétés de résistance à la corrosion-usure. Al et Mo sont ajoutés en quantités spécifiques en tant qu'éléments d'alliage pour conférer d'excellentes qualités de résistance mécanique, de résistance à la corrosion-usure et d'ouvrabilité à chaud.

Si on ajoute en outre une quantité spécifique de Zr, on améliore encore les propriétés de résistance mécanique et de résistance à la corrosion-usure.

Le titane et les alliages de titane ont d'excellentes propriétés de résistance à la corrosion par des solutions de chlorure de sodium et sont largement utilisés dans les éléments de construction destinés à des environnements marins, des usines chimiques, etc. Toutefois, une corrosion en criques se manifeste facilement dans des solutions de chlorure de sodium à haute température, et ce fait limite l'utilité des matériaux de titane. Des alliages Ti-0,2%Pd et Ti-0,8%Ni-0,3%Mo ont été mis au point pour remédier à ce problème (demande de brevet japonais déchaussée No 130614/75) et sont maintenant utilisés. Toutefois, ces alliages au titane ont une résistance mécanique moindre que Ti-6Al-4V, qui est l'alliage de titane le plus largement utilisé dans les applications où l'on demande une grande résistance mécanique. L'utilisation des alliages de titane se trouve donc limitée dans les applications nécessitant une haute résistance mécanique.

Récemment, des études ont été faites sur un alliage de titane ayant une grande résistance mécanique destiné à des applications marines, géothermiques, médicales, etc.; toutefois, sa résistance à la corrosion n'est parfois pas excellente, et des cas de corrosion ont été décrits. Dans le domaine médical, l'alliage de titane est meilleur sur le plan de la résistance à la corrosion et à la corrosion sous contrainte dans des milieux contenant des chlorures que les aciers inoxydables et les alliages Co-Cr-Mo; il a comme autre avantage de ne pas contenir des éléments nocifs à l'organisme humain comme le Ni, Co et Cr. A présent, le Ti-6Al-4V (ELI) est disponible commercialement. Toutefois, ce type d'alliage au titane n'est pas satisfaisant sur le plan de la résistance à la corrosion et à la corrosion-usure. On a également mis en avant sa toxicité pour l'organisme humain. La résistance à la corrosion-usure se réfère au comportement du matériau lorsqu'il est utilisé pour des prothèses de la hanche chez l'homme, c'est-à-dire dans des conditions corrosives. Cette caractéristique est importante pour ce type d'application, car les poudres d'usure sont nocives pour les tissus du corps humain. L'alliage de titane en question est inférieur sur le plan de la résistance à la corrosion-usure à l'acier inoxydable (SUS 316L) et à l'alliage Co-Cr-Mo déjà utilisés dans les prothèses de la hanche.

Le brevet US No 4 040 129 propose une gamme étendue des éléments qui doivent être présents, mais il a été trouvé, dans certains cas, que les recherches n'avaient pas été menées d'une manière suffisamment détaillée en ce qui concerne l'ouvrabilité à chaud, ainsi que les propriétés de résistance à la corrosion-usure dans les conditions corrosives du corps humain.

D'après ce qui précède, la résistance à la corrosion d'un alliage de titane conventionnel peut être améliorée avec un alliage Ti-0,2Pd et Ti-0,8Ni-0,3Mo, mais il reste le problème de la résistance mécanique. D'autre part, la résistance à la corrosion et la résistance à la corrosion-usure sont inférieures avec l'alliage à haute résistance mécanique Ti-6Al-4V (ELI).

La présente invention a été réalisée pour résoudre ces problèmes, et un objet de l'invention est de fournir un alliage de titane à haute résistance mécanique et à haute résistance à la corrosion dont la résistance mécanique soit équivalente à celle de l'alliage Ti-6Al-4V (ELI) et qui ait une résistance à la corrosion-usure satisfaisante, ainsi qu'une bonne compatibilité avec l'organisme humain.

Pour réaliser cet objectif, l'invention prévoit une proportion en Al de 3,0 à 6,0% en poids; en Mo supérieure à 1,5% en poids, mais inférieure à 3,0% en poids, le reste étant du titane et d'inévitables impuretés.

L'alliage de cette invention pourrait en outre contenir de 2,0 à 6,0% en poids de Zr, ce qui aurait pour effet d'améliorer encore les propriétés de résistance mécanique et les propriétés de résistance à la corrosion-usure.

Fig. 1 montre l'effet de la teneur en Mo sur l'ouvrabilité à chaud (réduction de superficie).

Les inventeurs ont mis au point l'alliage de titane satisfaisant aux caractéristiques sus-mentionnées comme suit.

Pour donner à l'alliage de titane une haute résistance mécanique combinée avec une bonne ductilité, on lui confère une microstructure $\alpha + \beta$. Pour y parvenir, on ajoute Al et Mo : Al assure la stabilisation de la phase α et Mo assure la stabilisation de la phase β . La structure $\alpha + \beta$ est stable à la température ambiante. Al et Mo contribuent grandement à augmenter la résistance mécanique, mais Al lorsqu'il est présent à plus de 8% en poids produit une phase cassante dénommée α_2 , qui aboutit à une détérioration des propriétés mécaniques. Mo est efficace pour améliorer la résistance à la corrosion et la résistance à la corrosion en criques. Zr pourrait augmenter la précipitation de α_2 et augmenter la résistance mécanique sans provoquer de diminution de la ductilité et de la résistance à la corrosion.

La présente invention élimine les composantes d'alliage telles que Ni, Co, Cr, V qui sont considérées comme nocives pour l'organisme humain et fait intervenir des alliages Ti-Al-Mo et Ti-Al-Mo-Zr qui, selon des tests de réaction de tissus, seraient compatibles avec l'organisme humain. On prend ainsi en compte le fait que le matériau est destiné à fabriquer des articles entrant en contact avec des tissus hu-

mais tels que des prothèses de la hanche. En outre, l'addition de Mo et de Zr a pour effet d'améliorer les propriétés de résistance à la corrosion-usure.

Les raisons des limites des compositions sont données ci-dessous.

Al est un élément stabilisateur de phase α et il permet d'avoir une phase $\alpha + \beta$ à une température de chauffage d'environ 920°C et contribue à augmenter la résistance mécanique sans diminuer la résistance à la corrosion. Une teneur inférieure à 3,0% en poids est insuffisante pour obtenir la résistance mécanique souhaitée, tandis qu'une teneur supérieure à 6,0% en poids provoque une précipitation de la phase α_2 et une détérioration des propriétés mécaniques à la traction. Par conséquent, Al doit donc se situer entre 3,0 et 6,0% en poids.

Mo est l'élément stabilisateur de phase β et il élargit la gamme de la phase $\alpha + \beta$ à une température de chauffage d'environ 920°C. Mo procure une structure uniaxe α ayant une bonne résistance mécanique et une bonne ductilité. Mo est soluble dans le titane et contribue à améliorer sa résistance mécanique. En outre, il améliore efficacement la résistance à la corrosion et la résistance à la corrosion en criques. La résistance à la corrosion-usure est également améliorée par l'addition de Mo. Une teneur inférieure à 1,5% en poids est insuffisante pour atteindre la résistance mécanique et la résistance à la corrosion-usure souhaitées.

Une teneur en Mo supérieure à 3,0% en poids diminue l'ouvrabilité à chaud. En effet, lorsqu'on utilise l'addition d'Al et de Mo pour conférer au titane une structure $\alpha + \beta$, une teneur en Mo supérieure à 3,0% en poids n'assure plus les qualités d'ouvrabilité à chaud requises et il devient difficile d'obtenir une structure uniaxe ayant des propriétés de résistance mécanique et de ductilité équilibrées.

Pour les raisons indiquées, la teneur en Mo doit être supérieure à 1,5% en poids et inférieure à 3,0 % en poids.

Zr est un élément stabilisateur de phase β . Il n'a pas un effet aussi prononcé sur le renforcement de la résistance mécanique que Mo, mais il augmente cette résistance sans diminuer la ductilité et sans avoir d'effet négatif sur la résistance à la corrosion. En outre, les propriétés de résistance à la corrosion-usure sont améliorées. Une teneur inférieure à 2,0% en poids est insuffisante pour obtenir la résistance mécanique souhaitée et pour améliorer la résistance à la corrosion-usure. Une teneur supérieure à 6,0% en poids n'apporte plus l'effet recherché. Dans ces conditions, la teneur en Zr doit être comprise entre 2,0 et 6,0% en poids.

Exemple

Des lingots d'alliages de titane ayant les compositions données dans le Tableau 1 ont été préparés au moyen de creusets disposés dans un four à arc, et ces lingots ont été forgés et laminés à chaud pour avoir des plaques de 10 mm d'épaisseur. Ensuite, les plaques ont été soumises à une recuisson de recristallisation à une température dans la gamme d'existence de la structure $\alpha + \beta$ et on a procédé à des essais de traction, des essais de corrosion-usure, des essais pour déterminer les caractéristiques de polarisation, des essais de corrosion en criques et des essais de traction à haute vitesse et à haute température.

Les mesures de polarisation ont été effectuées à 25°C dans du HCl 1N. On a mesuré la densité du courant de passivation. Les résultats sont donnés dans le Tableau 1.

Les essais de corrosion-usure ont été effectués avec une machine d'essai du type tige sur disque en présence d'une solution à 0,9% de NaCl maintenue à 36,5°C.

Les tiges étaient usinées à partir de chacune des plaques d'alliage et la partie soumise à l'usure était sphérique. Le disque était fait en polyéthylène haute densité (HDP). Pour mesurer le degré d'usure, on a mesuré le changement de poids et ensuite on a calculé le volume d'usure par unité de charge et par unité de distance, ce qui fournit un poids d'abrasion spécifique.

Les résultats sont donnés dans le Tableau 1.

Les tests de corrosion en criques ont été faits en tenant les plaques en alliage de titane sur deux côtés au moyen de plaques de teflon et en serrant à l'aide d'écrous et de boulons en titane. L'ensemble était plongé dans une solution à 10% de NaCl + HCl (pH = 3) à 37°C pendant 500 heures pour observer la corrosion en criques.

Les essais de traction à haute vitesse et à haute température ont été effectués avec des éprouvettes de 6,0 mm 0 x 16 mm chauffées au préalable à 850°C dans un appareil de chauffage à induction à haute fréquence. Les essais de traction ont été faits à la vitesse de 10 s⁻¹ et l'ouvrabilité à chaud était évaluée par la réduction de superficie. Les résultats sont donnés dans le Tableau 1.

Tableau 1

No. all.	Composition de l'alliage	Propriétés mécaniques			Poids spéc. abr. (mm ² /kg)	Dens. cour. pass. (μA/cm ²)	Ouvrab. à chaud (red. super.)	Remarques	
		L.E. (kgf/mm ²)	R.R. (kgf/mm ²)	El. (%)					
5	1	Ti-3,0Al-2,0	54,4	67,1	22,8	9,3×10 ⁻¹¹	4,5	91	Essais invention
	2	Ti-5,0Al-1,5Mo	63,0	74,2	20,2	7,2×10 ⁻¹¹	4,5	85	
10	3	Ti-5,0Al-2,5Mo	65,5	76,5	20,5	6,5×10 ⁻¹¹	3,8	83	
	4	Ti-6,0Al-2,0Mo	68,4	77,0	20,0	9,2×10 ⁻¹¹	3,8	80	
	5	Ti-3,0Al-2,0Mo-2,0Zr	54,0	66,9	24,8	7,3×10 ⁻¹¹	4,9	85	
	6	Ti-3,0Al-2,0Mo-6,0Zr	69,5	78,9	18,5	6,5×10 ⁻¹¹	4,0	65	
15	7	Ti-5,0Al-2,5Mo-4,0Zr	81,5	91,0	20,2	5,1×10 ⁻¹¹	4,4	75	
	8	Ti-6,0Al-2,0Mo-2,0Zr	71,9	80,7	19,8	8,5×10 ⁻¹¹	4,7	68	
	9	Ti-1,0Al-2,0Mo	40,3	53,4	27,3	2,1×10 ⁻¹⁰	5,3	92	Essais référence
20	10	Ti-1,0Al-2,0Mo	50,8	62,2	24,0	2,0×10 ⁻¹⁰	5,7	90	
	11	Ti-3,0Al-4,0Mo	59,2	68,2	14,0	1,7×10 ⁻¹⁰	3,8	63	
	12	Ti-5,0Al-1,0Mo	61,5	72,1	21,0	2,8×10 ⁻¹⁰	5,5	87	
	13	Ti-5,0Al-7,0Mo	88,2	93,5	7,9	1,9×10 ⁻¹⁰	6,4	25	
25	14	Ti-8,0Al-2,0Mo	75,9	85,8	4,5	1,5×10 ⁻¹⁰	6,1	32	
	15	Ti-3,0Al-2,0Mo-1,0Zr	52,8	64,9	24,0	1,8×10 ⁻¹⁰	4,7	80	
	16	Ti-3,0Al-2,0Mo-8,0Zr	73,5	83,8	8,8	2,3×10 ⁻¹⁰	6,3	42	
	17	Ti-5,0Al-1,0Mo-1,0Zr	63,1	71,8	21,3	3,0×10 ⁻¹⁰	5,6	78	Essais référence
30	18	Ti-5,0Al-1,0Mo-7,0Zr	83,5	92,3	12,0	1,5×10 ⁻¹⁰	6,3	50	
	19	Ti-3,0Al-5,0Mo	59,3	72,2	22,0	8,2×10 ⁻¹¹	4,0	46	
	20	Ti-5,0Al-4,0Mo	79,8	88,3	20,2	7,5×10 ⁻¹¹	4,0	53	
	21	Ti-3,0Al-5,0Mo-6,0Zr	77,6	85,6	19,6	9,5×10 ⁻¹¹	4,1	32	
35	22	Ti-6,0Al-4,0Mo-4,0Zr	86,1	97,8	14,0	9,5×10 ⁻¹¹	4,5	26	
	23	Ti-6,0Al-0,5Mo-3,0Zr	69,8	79,8	21,0	2,0×10 ⁻¹⁰	6,5	80	
	24	Ti-5,0Al-4,0Mo-7,0Zr	80,2	89,8	18,0	1,8×10 ⁻¹⁰	5,6	48	
40	25	Ti-6,0Al-4,0(ELI)	76,3	88,3	18,1	2,6×10 ⁻¹⁰	6,0	65	
	26	SUS 316L	27,0	55,8	63,4	6,3	(*)	62	

(*) La passivation est détruite et une corrosion aux piqûres apparaît

45 On voit sur le Tableau 1 que les exemples de l'invention ont une résistance à la rupture par traction supérieure à 65 kgf/mm² et un bon équilibre entre la résistance mécanique et la ductilité, puisque El. est supérieure à 15%.

50 Pour ce qui est des propriétés de résistance à la corrosion-usure, on voit qu'avec les exemples de l'invention le poids d'abrasion spécifique ne dépasse pas 1×10⁻¹⁰ (mm²/kg) et qu'il est inférieur à celui des exemples de référence. En particulier, il est inférieur à celui de Ti-6Al-4V (ELI). On voit bien les effets de la présente invention.

55 Pour ce qui est de la résistance à la corrosion, on voit que la densité du courant de passivation des exemples de l'invention est inférieure à celle des exemples de référence. En particulier, on voit que les exemples de l'invention donnent des résultats excellents par rapport à l'alliage Ti-6Al-4V (ELI).

Aucun des alliages selon l'invention n'avait subi de corrosion en criques, et il en a été de même avec les alliages de référence.

60 Pour ce qui est de l'ouvrabilité à chaud des alliages de l'invention, et comme cela se voit sur la Fig. 1, lorsque l'on maintient la teneur en Al pratiquement constante et que la teneur en Mo augmente, la réduction de superficie diminue dans les tests de traction à haute vitesse et à haute température, tout en restant cependant supérieure à celle de l'alliage Ti-6Al-4V. Lorsque la teneur en Mo est inférieure à 1,5% en poids, la réduction de superficie est supérieure à 70%, mais les propriétés de résistance à la corrosion-usure et à la corrosion diminuent (voir Tableau 1).

65 Comme on vient de le voir, l'alliage de l'invention est équivalent sur le plan des propriétés mécaniques à l'alliage Ti-6Al-4V, alors que la résistance à la corrosion-usure et l'ouvrabilité à chaud sont supérieures

CH 675 255 A5

res. Il est possible de l'utiliser comme alliage de titane à haute résistance mécanique et à haute résistance à la corrosion pour des applications telles que les prothèses de la hanche chez l'homme ou pour des applications industrielles, comme par exemple en milieu marin.

5 Revendications

1. Alliage de titane à haute résistance mécanique et à haute résistance à la corrosion ayant d'excellentes propriétés de résistance à la corrosion-usure composé de Al: 3,0 à 6,0% en poids, Mo: plus de 1,5% en poids, mais moins de 3,0% en poids, le reste étant constitué par le Ti et d'inévitables impuretés.

10 2. Alliage selon la revendication 1, caractérisé par le fait qu'il contient en plus 2,0 à 6,0% en poids de Zr.

15

20

25

30

35

40

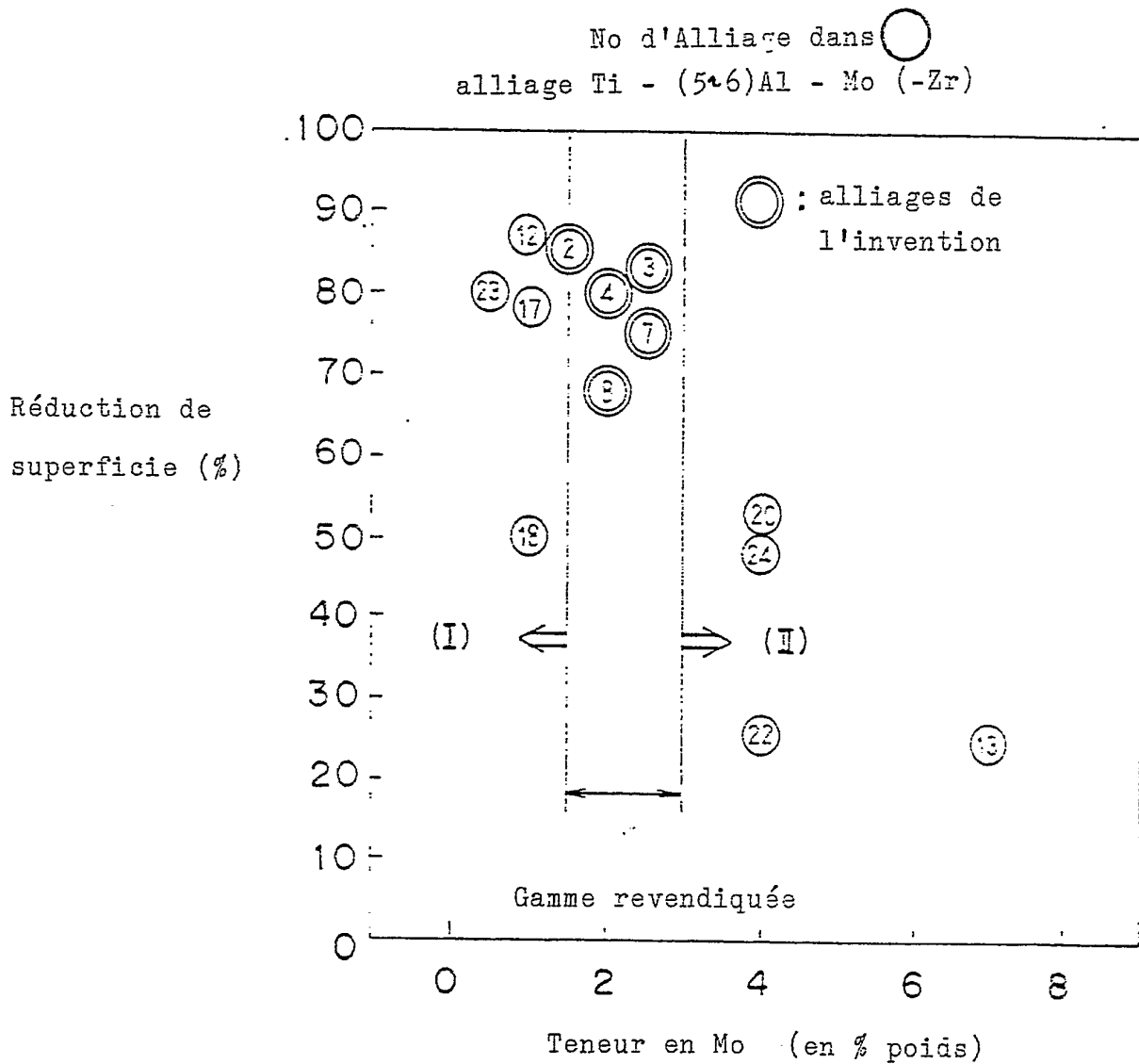
45

50

55

60

65



- (I) Résistance à la corrosion lors du port Diminution
- Résistance à la corrosion
- (II) Ouvrabilité à chaud Diminution