

A1

**DEMANDE  
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

**N° 81 02900**

(54)

Acier résistant à la corrosion.

(51)

Classification internationale (Int. Cl. <sup>3</sup>). C 22 C 38/50; A 61 B 17/00; A 61 F 1/00.

(22)

Date de dépôt..... 13 février 1981.

(33) (32) (31)

Priorité revendiquée :

(41)

Date de la mise à la disposition du  
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 33 du 20-8-1982.

(71)

Déposant : INSTITUT FIZIKI TVERDOGO TELA AKADEMII NAUK SSSR et RIZHSKY  
NAUCHNO-ISSLEDOVATELSKY INSTITUT TRAVMATOLOGII I ORTOPEDII, résidant en  
URSS.

(72)

Invention de : Galina Georgievna Borodina, Vadim Georgievich Glebovsky, Jan Arvidovich  
Dzerve, Vera Nikolaevna Ivanova-Yakushko et Nina Fedorovna Kabanova.

(73)

Titulaire : *Idem* (71)

(74)

Mandataire : Cabinet Z. Weinstein,  
20, av. de Friedland, 75008 Paris.

La présente invention concerne le domaine de la métallurgie et a notamment pour objet un acier résistant à la corrosion.

5 Cet acier trouve des applications étendues dans les techniques médicales, notamment dans la chirurgie et la traumatologie, sous la forme d'instruments médicaux destinés à servir pendant un temps prolongé au contact du milieu agressif que constitue le corps humain.

10 Pour assurer un service prolongé dans les milieux biologiques corrosifs, les aciers résistants à la corrosion, destinés à la fabrication d'instruments médicaux et chirurgicaux, doivent avoir une bonne compatibilité biologique, une grande résistance à la corrosion et des propriétés mécaniques optimales.

15 On connaît un acier résistant à la corrosion, nuance 316 (American Society for Testing and Materials (ASTM), 1916 Race Street, Philadelphia, PA 19103), qui est employé pour la fabrication d'instruments médicaux, notamment de chirurgie et de traumatologie. Cet acier a la composition pondérale suivante :

20	carbone	0,03 à 0,08 %
	silicium	≤ 0,75 %,
	manganèse	≤ 2,0 %,
	chrome	17,0 à 20 %,
25	nickel	10,0 à 14,0 %,
	molybdène	2,0 à 4,0 %,
	phosphore	≤ 0,03 %,
	soufre	≤ 0,03 %,
	fer	le solde.

30

L'emploi de cet acier assure aux articles qui en sont fabriqués le niveau requis des caractéristiques d'utilisation pendant une durée allant jusqu'à 2 à 5 mois. Quand de tels articles sont utilisés pendant un temps plus long, 35 ils subissent une corrosion ponctuelle, ce qui a un effet très nuisible sur le processus de régénération des tissus humains endommagés entrant en contact avec ces articles.

En outre, une corrosion ponctuelle ou intercristalline même insignifiante abaisse fortement la résistance mécanique de l'article, et il s'ensuit des ruptures fréquentes des instruments médicaux utilisés en traumatologie. Il est à noter, en outre, que cet acier ne satisfait pas aux prescriptions relatives aux propriétés mécaniques de ce genre d'acier : sa charge de rupture est basse (jusqu'à 785-883 MPa ou 80-90 kg/mm<sup>2</sup>) pour une ductilité relativement élevée (allongement relatif jusqu'à 15-18 %).

On connaît encore un acier résistant à la corrosion, nuance BS-3531-1968 (British Standards Institution (BSI), 2 Park Street, London W 1), qui est employé à des fins analogues. Cet acier a la composition pondérale suivante :

	carbone	≤ 0,07 %,
15	silicium	≤ 1,0 %,
	manganèse	≤ 2,0 %,
	chrome	16,5 à 19,5 %,
	nickel	10,0 à 15,0 %,
	molybdène	2,25 à 4,0 %,
20	phosphore	≤ 0,04 %,
	soufre	≤ 0,03 %,
	fer	le solde.

De même que l'acier cité plus haut, cet acier a une résistance à la corrosion insuffisante et ne répond pas à toutes les prescriptions de propriétés mécaniques.

Les deux aciers se rapportent aux aciers de la classe austénétique, caractérisés par une structure austénitique monophasée stable. Cette stabilité est déterminée avant tout par le rapport des pourcentages de chrome, nickel, molybdène et carbone. Le maintien de ce rapport présente une difficulté notable. L'augmentation des pourcentages des deux derniers constituants a un effet immédiat sur la structure de l'acier : dans des conditions déterminées, il peut devenir biphasé (ferrite et austénite) avec toutes les conséquences défavorables à la résistance à la corrosion et aux propriétés mécaniques qui s'ensuivent. En outre, la concentration locale des éléments d'insertion ou interstitiels,

par exemple du carbone, peut dépasser de quelques dizaines de fois la limite supérieure admissible aux joints intergranulaires, par suite de phénomènes de ségrégation. Ceci peut provoquer l'apparition de ladite structure biphasé.

- 5 Un abaissement de la limite inférieure du pourcentage de carbone en vue de diminuer sa concentration locale aux joints intergranulaires n'a qu'un effet extrêmement faible et entraîne un fort abaissement des caractéristiques de résistance mécanique de l'acier. La seule voie réelle
- 10 permettant de supprimer les concentrations locales des éléments d'insertion ou interstitiels est l'affinement de la structure cristalline de l'acier coulé, provoquant une forte augmentation de la surface intergranulaire avec une répartition uniforme des éléments d'addition "nuisibles" sur
- 15 cette surface. Dans les conditions réelles de la production, ceci est obtenu soit par un traitement extrêmement compliqué de l'acier, soit par addition au métal en fusion d'agents modificateurs spéciaux, contribuant à l'homogénéisation de la composition chimique dans tout le volume du lingot grâce
- 20 à la création d'un grand nombre de centres de cristallisation.

- En outre, une influence notable est exercée sur la résistance à la corrosion de ces aciers par la présence d'impuretés telles que le soufre, le phosphore, l'azote et
- 25 l'hydrogène. L'accroissement du pourcentage de ces impuretés abaisse lui aussi la résistance à la corrosion de l'acier, étant donné qu'elles se concentrent aux joints des grains et qu'aucun traitement thermomécanique, même le plus compliqué, ne donne l'effet voulu. La présence, dans des zones
- 30 locales, d'impuretés nuisibles en concentrations dépassant notablement la limite supérieure, influe inévitablement sur la structure de l'acier élaboré et sur les caractéristiques d'utilisation finales des articles fabriqués avec cet acier. C'est la raison pour laquelle, bien souvent, les instruments
- 35 médicaux fabriqués en un tel métal et utilisés en traumatologie s'avèrent impropres à l'utilisation à cause de leurs caractéristiques mécaniques et anticorrosion insuffisantes.

On s'est donc proposé de créer un acier résistant à la corrosion, qui conserverait pendant un temps prolongé sa résistance à la corrosion dans des conditions de fonctionnement dans des milieux biologiques agressifs et serait  
 5 doué d'un ensemble de propriétés mécaniques optimales, obtenues par traitement thermomécanique.

Ce problème est résolu du fait que l'acier résistant à la corrosion, du type constitué de carbone, de silicium, de manganèse, de chrome, de nickel, de molybdène, de phosphore, de soufre et de fer, est caractérisé, d'après l'in-  
 10 vention, en ce qu'il contient aussi du titane, de l'oxygène, de l'azote, de l'hydrogène, du lanthane et de l'yttrium, sa composition pondérale étant la suivante :

	carbone	0,06 à 0,08 %,
15	silicium	0,1 à 0,3 %,
	manganèse	0,8 à 1,5 %,
	chrome	16,0 à 18,0 %,
	nickel	9,0 à 11,0 %,
	molybdène	2,0 à 3,0 %,
20	titane	0,5 à 0,8 %,
	phosphore	0,015 à 0,02%,
	soufre	0,001 à 0,003 %,
	oxygène	0,002 à 0,003 %,
	azote	0,002 à 0,004 %,
25	hydrogène	0,0005 à 0,001 %,
	lanthane	0,023 à 0,026 %,
	yttrium	0,022 à 0,025 %,
	fer	le solde.

Ces constituants et les pourcentages indiqués assurent  
 30 l'ensemble voulu de propriétés mécaniques et anticorrosion à l'acier.

Ainsi, les limites choisies pour le carbone, de 0,06 à 0,08 % en poids, résultent du fait qu'un pourcentage plus fort de carbone dans l'acier résistant à la corrosion peut  
 35 y provoquer l'apparition d'une structure biphasé et, en conséquence, entraîner un abaissement des principales caractéristiques d'utilisation du matériau. Un taux de

carbone inférieur à 0,06 % en poids n'assure plus le niveau requis des indices de résistance mécanique quand l'acier est utilisé pour la fabrication de pièces de divers profils.

- 5        Un taux de silicium inférieur à 0,1 % en poids ne permet pas de lier solidement le surplus d'oxygène se dégageant aux joints intergranulaires sous la forme d'oxydes de faible résistance mécanique, se décomposant facilement au cours du traitement thermique. L'accroissement du taux  
10 de silicium au-dessus de 0,3 % en poids a une influence nuisible sur la résilience de l'acier.

- Un taux de manganèse inférieur à 0,8 % en poids n'assure pas le niveau requis des propriétés mécaniques des articles finis. L'accroissement de ce taux au-dessus de 1,5 % en  
15 poids, non seulement augmente la tendance de l'acier à la rupture fragile, mais accroît aussi la tendance à la formation de sulfures de manganèse sous forme de grosses inclusions et contribue à l'augmentation de la tendance de l'acier à la corrosion ponctuelle et intercristalline.

- 20        Un taux de nickel non inférieur à 9,0 % en poids contribue à la formation d'une structure monophasé dans le matériau fini, en présence des pourcentages spécifiés de chrome. D'autre part, un tel taux de nickel assure l'obtention du niveau requis de propriétés mécaniques dans les  
25 produits finis de divers profils. L'accroissement du taux de nickel au-dessus de 11 % en poids confère à l'acier une tendance à la fragilité de revenu et, dans certains cas, altère sa soudabilité.

- Un taux de molybdène inférieur à 2,0 % en poids altère,  
30 d'autre part, la résistance à la corrosion de l'acier dans les milieux biologiques agressifs, et d'autre part, les propriétés mécaniques du matériau fini (après exécution de tout le cycle de traitement thermique). Un taux de molybdène supérieur à 3,0 % en poids crée un risque de formation  
35 d'une structure ferritique dans l'acier, suivie d'un développement de la corrosion intercristalline.

Dans les limites indiquées, de 16,0 à 18,0 % en poids,

le chrome assure l'obtention d'une structure austénitique et, en conséquence, l'obtention d'un ensemble de caractéristiques d'utilisation optimales. Hors de ces limites, le chrome réduit d'une manière marquée les possibilités d'obtention de la structure monophasé requise et des indices de résistance mécanique prescrits.

Un taux de titane inférieur à 0,5 % en poids provoque, dans certains cas, la formation d'une structure ferritique et le développement de la corrosion intercristalline. A des taux supérieurs à 0,8 % en poids, il peut se produire une transformation partielle de la ferrite en phase sigma et un abaissement des caractéristiques de résistance de l'acier.

Un taux de phosphore inférieur à 0,015 % en poids provoque une fragilisation notable des joints des grains. Un taux de phosphore supérieur à 0,02 % en poids provoque la précipitation, aux joints des grains, de phosphures qui compliquent le traitement thermomécanique.

Quand le taux de soufre n'est pas inférieur à 0,001 % en poids, il ne se forme pas, aux joints des grains, de sulfures de manganèse, ce qui prévient la corrosion ponctuelle. Un taux de soufre supérieur à 0,003 % en poids provoque une corrosion intercristalline et ponctuelle intense.

Un taux d'azote non inférieur à 0,002 % en poids provoque la formation dans l'acier de nitrures de titane contribuant à l'obtention d'une structure à grains fins. A un taux d'azote supérieur à 0,004 % en poids, l'acier commence à manifester une sensibilité accrue aux divers genres de vieillissement.

La limite inférieure du taux d'oxygène, égale à 0,002 % en poids, assure une désoxydation poussée de l'acier et une pureté satisfaisante aux joints des grains quant aux inclusions d'oxydes. L'augmentation du taux d'oxygène au-dessus de 0,003 % en poids abaisse la résistance à la corrosion du matériau.

Si le taux d'hydrogène se situe dans la plage de 0,0005 à 0,001 % en poids, l'acier présente une sensibilité moindre

au craquage dû à l'hydrogène, ce qui réduit à un minimum le nombre de micropores, qui sont par la suite l'une des causes de l'apparition de la corrosion ponctuelle. L'accroissement du taux d'hydrogène dans l'acier

5 provoque un abaissement marqué des indices, tant de résistance à la corrosion que de résistance mécanique.

L'acier conforme à l'invention contient aussi du lanthane à raison de 0,023 à 0,026 % en poids. La présence de lanthane dans de telles propositions s'oppose à la  
10 formation de sulfures pelliculaires, diminue l'anisotropie des propriétés mécaniques de l'acier, réduit sa tendance à la fragilisation lors du traitement thermique, grâce à la liaison des impuretés "nuisibles" (soufre, oxygène, phosphore, etc.) dans des composés chimiques par le lanthane.

15 L'acier contient également de l'yttrium à un taux pondéral de 0,022 à 0,025 %. La fonction de cet élément est analogue à celle décrite pour le lanthane.

L'acier résistant à la corrosion conforme à l'invention a des propriétés mécaniques et anticorrosion plus élevées  
20 que celles des aciers connus. Ainsi, la charge de rupture de l'acier déformé à froid est de 25 % supérieure à celle des aciers connus et s'élève à 981-1079 MPa ou 100-110 kg/mm<sup>2</sup>. La limite élastique de l'acier est en même temps augmentée de 35 %. La résistance à la corrosion de l'acier conforme  
25 à l'invention, après le cycle de traitement thermomécanique, est de 1,5 fois plus élevée que celle des aciers connus. Les instruments médicaux fabriqués avec cet acier et destinés à la chirurgie et à la traumatologie, conservent leur résistance à la corrosion pendant 3 à 5 ans. L'acier  
30 résistant à la corrosion faisant l'objet de l'invention a une compatibilité biologique suffisante.

Le procédé de fabrication de l'acier résistant à la corrosion conforme à l'invention présente l'avantage d'une technologie simple et est mis en oeuvre de préférence  
35 de la façon suivante.

L'acier est élaboré au four à bombardement électronique



ou à arc sous vide. En tant que charge on utilise des matériaux exempts de soufre, de phosphore et d'oxygène: fer, nickel, molybdène, titane, lanthane, yttrium et ferroalliages (ferrosilicium, ferromanganèse, ferrochrome).

- 5 Pour confectionner l'électrode destinée à la fusion, on a recours aux méthodes usuelles de la métallurgie des poudres : compression de poudres de métaux purs et frittage sous vide.

- En cas d'élaboration de l'acier au four à bombardement électronique sous vide, l'électrode et les ferroalliages compacts (constituants de la charge) sont placés dans le dispositif de chargement du four. Puis le laboratoire et le dispositif de chargement du four sont fermés hermétiquement et mis sous un vide de  $67.10^{-6}$  mbar ou  $5.10^{-5}$  torr. Ensuite le canon à électrons est branché et le faisceau d'électrons est focalisé sur le bout de l'électrode située au-dessus de la lingotière. L'électrode est fondue jusqu'à obtention d'un bain de 50 à 100 mm de profondeur dans la lingotière. Ensuite, à l'aide d'un dispositif d'extraction, on déplace le métal liquide vers le bas de façon qu'il vienne en partie se placer dans la zone plus froide et qu'il s'y solidifie. Le vide est maintenu dans le laboratoire au niveau initial, l'électrode est avancée en continu jusque sous le faisceau d'électrons, qui la fait fondre. Au fur et à mesure du remplissage de la lingotière par le métal liquide, la partie solidifiée du métal est extraite périodiquement. Le lingot ainsi obtenu est cylindrique.

- Pour une meilleure compréhension de l'invention, on décrit ci-après plusieurs exemples de mise en oeuvre concrets mais non limitatifs.

#### Exemple 1.

On élabore un acier résistant à la corrosion ayant la composition pondérale suivante :

	carbone	0,06 %,
35	manganèse	0,1 %,
	silicium	0,8 %,
	chrome	16,1 %,

	nickel	9,0 %,
	titane	0,5 %,
	molybdène	2,15 %,
	soufre	0,001 %,
5	phosphore	0,015 %,
	azote	0,002 %,
	oxygène	0,002 %,
	hydrogène	0,0005 %,
	lanthane	0,023 %,
10	yttrium	0,024 %,
	fer	le solde (voir le Tableau 1).

L'acier est élaboré dans un four à bombardement électronique sous vide d'une puissance de 250 kW. Les matériaux de départ utilisés sont des métaux en poudre exempts de soufre, de phosphore et d'oxygène : fer armco, nickel, molybdène, titane, lanthane et yttrium, qui sont au préalable comprimés à chaud et frittés sous vide. Les ferroalliages utilisés sont des produits standards : ferrochrome, ferrosilicium, ferromanganèse, exempts de soufre et de phosphore. L'électrode frittée et les ferroalliages sont placés dans le dispositif de chargement du four à bombardement électronique. Le dispositif de chargement et le laboratoire sont fermés hermétiquement et mis sous un vide de  $67.10^{-6}$  mbar ou  $5.10^{-5}$  torr. Puis le canon à électrons est branché, le faisceau d'électrons est focalisé sur le bout de l'électrode située au-dessus de la lingotière. L'électrode est fondue en partie pour obtenir un bain de métal liquide dans la lingotière. La lingotière employée pour élaborer un longot de 200 mm de longueur a un diamètre de 100 mm. L'extraction de la partie solidifiée du lingot s'effectue à l'aide d'un dispositif spécial et le niveau du bain est maintenu automatiquement dans la lingotière. Le lingot fini est extrait de la lingotière après son refroidissement dans le four pendant 2 heures.

35 Exemples 2 et 3 (les compositions des aciers sont données dans le Tableau 1)

Les aciers sont élaborés par le procédé décrit dans

## l'Exemple 1.

- Le Tableau 2 indique les propriétés mécaniques de l'acier conforme à l'invention (exemples 1 à 3) et de l'acier connu BS-3531-1968 (exemple 4) après filage rapide, trempe à une température de 1100 à 1150°C dans l'eau, déformation à 20°C avec réduction d'environ 30 % et vieillissement à 600°C pendant 100 heures. Ce même tableau indique les résultats des essais de corrosion (potentiel de formation de piqûres dans une solution à 0,8 % de NaCl à 20°C).
- Le Tableau 2 fait apparaître que l'acier conforme à l'invention, après traitement par déformation à 20°C, avec réduction totale d'environ 30 %, a déjà des indices de propriétés mécaniques bien plus élevés que ceux de l'acier connu après le même traitement. Ainsi, la charge de rupture de l'acier conforme à l'invention est de presque 30 % plus élevée que celle de l'acier connu. Sa limite élastique est de 50 % plus élevée ; la ductilité de l'acier conforme à l'invention est donc elle aussi bien plus élevée que celle de l'acier connu. Les propriétés mécaniques de l'acier conforme à l'invention ont, après vieillissement, des valeurs encore plus élevées. Le potentiel de formation de piqûres de corrosion, caractérisant la résistance à la corrosion du produit dans un milieu agressif déterminé, est lui aussi d'environ 30 % plus élevé pour l'acier conforme à l'invention que pour l'acier connu ; dans une solution à 0,8 % de chlorure de sodium, ce potentiel est de 1,48 V, alors que pour le produit connu il ne dépasse pas 1,0 V.

- Bien entendu, l'invention n'est nullement limitée au mode de réalisation décrit qui n'a été donné qu'à titre d'exemple. En particulier, elle comprend tous les moyens constituant des équivalents techniques des moyens décrits, ainsi que leurs combinaisons, si celles-ci sont exécutées suivant son esprit et mises en oeuvre dans le cadre de la protection comme revendiquée.

Tableau 1

N° d'exemple	Composition, % en poids						
	C	Mn	Si	Cr	Ni	Ti	Mo
1	0,06	0,1	0,8	16,1	9,0	0,5	2,15
2	0,07	0,026	1,1	16,9	9,8	0,47	2,5
3	0,08	0,3	1,5	18,0	11,0	0,8	2,85

  

S	P	N	O	H	La	Y	Fe
0,001	0,015	0,002	0,002	0,0005	0,023	0,024	71,3225
0,003	0,017	0,0035	0,0028	0,001	0,024	0,025	69,0577
0,007	0,020	0,004	0,003	0,001	0,026	0,022	65,3870

Tableau 2

Propriétés de l'acier conforme à l'invention  
et de l'acier connu

N° d'exemple	Régime de traite- ment thermomé- canique	Propriétés mécaniques		
		Charge de rupture, MPa	Limite élasti- MPa	Allon- gement, %
1	2	3	4	5
1	déformation à 20°C avec réduc- tion de 30 %	1148	1069	60
	idem + vieillis- sment à 600°C, 100 h	1177	1088	44
2	déformation à 20°C avec réduc- tion de 30 %	1167	1050	61
	idem + vieillis- sment à 600°C, 100 h	1196	1520	44
3	déformation à 20°C avec réduc- tion de 30 %	1158	1079	62
	idem + vieillis- sment à 600°C, 100 h	1177	1079	46
acier connu BS-3531 -1968	déformation à 20°C avec réduc- tion de 30 %	862	690	12

Tableau 2 (suite)

Propriétés mécaniques (suite)			Potentiel de formation de piqûres dans 0,8 % NaCl à 20°C, V
Striction, %	Dureté, H <sub>v</sub>	Résilience J/cm <sup>2</sup>	
6	7	8	9
8,6	324	73,5	1,48
11	347	65,7	1,30
8,9	315	77,5	1,49
11	350	67,6	1,33
8,0	327	73,5	1,48
12	346	62,7	1,31
			0,98

## R E V E N D I C A T I O N S

1. Acier résistant à la corrosion, du type constitué de carbone, de silicium, de manganèse, de chrome, de nickel, de molybdène, de phosphore, de soufre et de fer, caractérisé en ce qu'il contient en outre du titane, de l'oxygène, de l'azote, de l'hydrogène, du lanthane et de l'yttrium.

2. Acier suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'il a la composition suivante (% en poids) :

	carbone	0,06	à	0,08
	silicium	0,1	à	0,3
10	manganèse	0,8	à	1,5
	chrome	16,0	à	18,0
	nickel	9,0	à	11,0
	molybdène	2,0	à	3,0
	titane	0,5	à	0,8
15	phosphore	0,015	à	0,02
	soufre	0,001	à	0,003
	oxygène	0,002	à	0,003
	azote	0,002	à	0,004
	hydrogène	0,0005	à	0,001
20	lanthane	0,023	à	0,026
	yttrium	0,022	à	0,025
	fer	le solde.		