(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Numéro de publication: **0 297 004 A2**

(12) DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21) Numéro de dépôt: **88420216.9**

(51) Int. Cl.[4]: **C 22 F 1/00**

(22) Date de dépôt: **22.06.88**

(30) Priorité: **24.06.87 FR 8709272**

(43) Date de publication de la demande:
28.12.88 Bulletin 88/52

(84) Etats contractants désignés:
BE CH DE FR GB IT LI NL

(71) Demandeur: **CEZUS Compagnie Européenne du Zirconium**
Tour Manhattan - La Défense 2 6, Place de l'Iris
F-92400 Courbevoie (FR)

(72) Inventeur: **Prandi, Bernard**
938 Le Perthuiset
F-74120 Faverges (FR)

Dubertret, Alain
30, rue Edouard Laferrière
F-92130 Sèvres (FR)

(74) Mandataire: **Vanlaer, Marcel et al**
PECHINEY 28, rue de Bonnel
F-69433 Lyon Cédex 3 (FR)

(54) Procédé d'amélioration de la ductilité d'un produit en alliage à transformation martensitique et son utilisation.

(57)

Ce procédé comprend un ou plusieurs cycles successifs de traitements thermiques du produit, qui comportent chacun un traitement froid et un traitement chaud répondant aux conditions suivantes :

a) le premier cycle comporte un traitement froid du produit à température inférieure à la fois à -50°C et à (M_s-50°C), M_s étant la température de début de transformation martensitique du produit, et un traitement chaud du produit à température au moins égale à 700°C;

b) le ou les éventuels cycles suivants comportent chacun un traitement froid à température inférieure à la fois à -50°C et à (M_s-30°C), et un traitement chaud à au moins 600°C;

c) tous les traitements chauds sauf éventuellement celui constituant le dernier traitement thermique sont à température(s) n'entraînant pas la recristallisation du produit pour la durée de traitement choisie;

d) les traitements froids et chauds des cycles successifs sont alternés.

La procédé est utilisé en particulier pour la transformation de demiproduits en alliages à mémoire de forme des types Ti-Ni, Cu-Al-Ni, Cu-Zn-Al, Cu-Zn-Mn, Fe-Mn-Si, Fe-Cr-Mn, Fe-Cr-Si.

EP 0 297 004 A2

Description

PROCEDE D'AMELIORATION DE LA DUCTILITE D'UN PRODUIT EN ALLIAGE A TRANSFORMATION MARTENSITIQUE ET SON UTILISATION

La présente invention concerne un procédé d'amélioration de la ductilité d'un produit en alliage métallique à transformation martensitique au moyen d'une succession de traitements thermiques, ainsi que l'utilisation de ce procédé pour faciliter la transformation de demi-produits en alliage à mémoire de forme.

Beaucoup d'alliages à transformation martensitique présentent une déformabilité à froid médiocre, ce qui est particulièrement gênant lorsqu'ils doivent être livrés en demi-produits d'épaisseur ou de diamètre faible, par exemple compris(e) entre 0,5 et 3 mm. Cette ductilité insuffisante vis à vis de déformations telles que le laminage, le tréfilage, l'étirage ou le martelage affecte particulièrement la transformation en demi-produits de certains alliages à mémoire de forme. Ainsi, les alliages des types Ti-Ni 50/50 at % et Cu-A1 14 at % - Ni 4 at % ont typiquement des taux de déformation entre recuits de 10 % ou moins, ce qui rend leur transformation à froid exagérément longue et coûteuse.

Le demanderesse s'est donnée pour tâche de trouver un moyen pour surmonter cet inconvénient, c'est-à-dire pour améliorer notablement la ductilité de tels alliages vis à vis des transformations à froid, aucune solution à ce problème n'étant à sa connaissance connue.

EXPOSE DE L'INVENTION

L'invention a pour objet un procédé d'amélioration de la ductilité d'un produit en alliage à transformation martensitique comprenant un ou plusieurs cycles successifs de traitements thermiques du produit. Selon l'invention, ce ou ces cycles de traitements thermiques comportent chacun un traitement thermique froid et un traitement thermique chaud répondant aux conditions suivantes :

a) Le premier cycle comporte un traitement du produit à température inférieure à la fois à -50°C et à (M_s-50°C), M_s étant la température de début de transformation martensitique du produit, et un traitement du produit à température au moins égale à 700°C et n'entraînant pas de recristallisation du produit.

b) Le ou les éventuels cycles suivants comportent chacun un traitement du produit à température inférieure à la fois à -50°C et à (M_s-30°C), et un traitement du produit à température au moins égale à 600°C.

c) Tous les traitements chauds, sauf éventuellement le dernier s'il constitue le dernier traitement thermique, sont à température n'entraînant pas la recristallisation du produit pour la durée choisie pour chacun de ces traitements.

d) Les traitements froids et chauds des cycles successifs sont alternés.

Après chaque traitement thermique chaud ou froid, on fait habituellement revenir pour des raisons pratiques à la température ambiante le produit traité. Chaque traitement chaud a un effet d'homogénéisation et de relâchement des contraintes internes, relâchement incomplet puisqu'il n'y a pas recristallisation, les contraintes résiduelles ayant alors un effet favorable pour le traitement froid qui lui succède. Chaque traitement froid entraîne une cristallisation de martensite fine, et la succession des traitements entraîne une homogénéisation avec adoucissement de la matrice et, en phase martensitique, une cristallisation de plus en plus fine et tendant vers l'isotropie.

Le procédé de l'invention permet d'obtenir, en un ou plusieurs cycles selon l'alliage considéré, une ductilité exceptionnelle se traduisant par exemple par une multiplication par 3 de l'allongement de rupture de l'essai de traction. Lorsqu'on emploie plusieurs cycles de traitements thermiques du produit, l'amélioration de ductilité du produit à transformation martensitique traité est progressive, l'effet d'amélioration de chacun des cycles successifs allant en décroissant, de sorte qu'on peut en pratique se limiter à au plus 5 cycles et typiquement à 3 cycles, 80 à 95 % de l'amélioration possible de ductilité étant alors obtenue.

Les modifications surprenantes, en particulier l'amélioration de ductilité, causées dans le produit par le ou les cycles de traitements thermiques selon l'invention, peuvent être en partie comprises au moyen d'une hypothèse explicative. Dans l'état initial du produit traité, il existerait à l'échelle microscopique et submicroscopique une dispersion importante des domaines de températures de transition austenite/martensite locaux autour des températures de transition moyennes telles que "M_s". La position de la température du traitement froid de l'invention par rapport à "M_s" permet alors d'obtenir la transformation martensitique dans la totalité ou la presque totalité des micro-zones du produit, tandis que le niveau de cette température de traitement plus faible que -50°C conduit, en combinaison avec les contraintes résiduelles du produit, à une cristallisation fine de martensite favorisant les effets d'homogénéisation ultérieurs. Cet effet d'un traitement froid se produit plus sûrement pour la totalité des micro-zones du produit lorsque sa température est encore plus faible par rapport à M_s et en pratique inférieure alors à (M_s-100°C). On a remarqué que, sans doute à cause du resserrement des intervalles de températures de transition locaux autour de M_s dû aux premiers traitements, on pouvait sans inconvénient remonter un peu les températures de traitement froid des cycles suivant éventuellement le premier cycle par rapport à la température "M_s", ce qui est intéressant pour une fabrication industrielle. Pour les cycles suivant le premier, on peut ainsi avoir une température maximale de (M_s30°C) au lieu de (M_s-50°C) dans le cas général, et de (M_s-80°C) au lieu de (M_s-100°C) dans le cas des réglages préférentiels du traitement froid, cette ou ces températures de froid restant par ailleurs inférieures

à -50°C. Dans le cas du ou des traitements chauds, le niveau de la température est important en lui-même pour produire un effet d'homogénéisation et un relâchement des contraintes, cette température étant alors largement au-dessus des températures de transition des microzones du produit, les températures "M_s" des alliages à transformation martensitique étant typiquement comprises entre -200°C et +250°C.

La température minimale du ou des traitements chauds peut être rapprochée de "M_s" comme la température du ou des traitements froids lors des éventuels cycles suivants, cette température de traitement chaud restant alors au moins égale à 600°C.

Par ailleurs, de façon à conserver l'état homogénéisé ou partiellement homogénéisé produit par le traitement chaud ou par chacun des traitements chauds, il est préférable de refroidir le produit par trempe, typiquement une trempe à l'eau, après ce ou ces traitements chauds.

Lorsque le produit à traiter est à l'état corroyé à chaud, il est préférable de commencer le premier cycle de traitements selon l'invention, qui peut être le seul cycle de traitements, par son traitement froid.

Au contraire, lorsque le produit à traiter est dans un état corroyé à froid, il vaut mieux commencer le premier cycle de traitements par son traitement chaud, de façon à avoir des contraintes internes ajustées à un niveau faible avant le traitement froid.

On a trouvé que les traitements thermiques de l'invention pouvaient être brefs, ce qui est un grand avantage pour la fabrication industrielle : typiquement de quelques secondes à 5 min pour les traitements froids, de 30 s à 20 min pour les traitements chauds, les produits traités étant le plus souvent de diamètre ou épaisseur compris(e) entre 0,2 et 20 mm. Des agents de refroidissement habituels pour les traitements froids sont l'azote liquide (-196°C) et la neige carbonique (-70°C), le premier permettant de traiter dans de bonnes conditions selon l'invention tous les alliages de température "M_s" au moins égale à -145°C.

Les traitements froids peuvent être faits par trempage dans l'agent refroidissant ou par passage au travers de cet agent, ou aspersion de cet agent.

Le procédé de l'invention est particulièrement intéressant pour la transformation à froid des types d'alliages à mémoire de forme suivants:

A- les alliages Ti-Ni sans autre addition à 48-52 at % de chaque métal, et les alliages Ti-Ni dopés par exemple au Fe,Zr,Cu,Al ou Co, l'un au moins de ces éléments remplaçant une partie du titane ou du nickel.

Leurs températures "M_s" extrêmes vont de -200 à +120°C, leurs valeurs les plus courantes sont comprises entre -150 et +100°C.

Les températures de traitement chaud sont alors comprises entre 700 et 900°C, les températures de recristallisation pour les durées de traitement utilisées étant elles-mêmes habituellement supérieures à 920°C.

Ces températures de traitement sont typiquement comprises entre 750°C et 850°C, les durées des traitements ou temps de maintien à température du ou des produits étant alors typiquement de 1 à 5 min pour les produits minces de diamètre ou épaisseur au plus égal(e) à 2 mm, et de 5 à 15 min pour les produits plus épais de diamètre ou épaisseur compris(e) entre 2 et 15 mm.

Les traitements froids utilisent typiquement de l'azote liquide ou de la neige carbonique.

B- Les alliages à base cuivre (% en masse) :

. Cu-Zn-Al, typiquement à 26 à 29 % de Zn et 3 à 8 % de Al

. Cu-Al-Ni, typiquement à 13 à 15 % d'Al et 2 à 6 % de Ni

. Cu-Zn-Mn.

Les températures "M_s" sont typiquement comprises entre -140°C et +200°C. On utilise un cycle de traitements thermiques selon l'invention, ou 2 à 5 cycles successifs. Le traitement chaud du premier cycle est de 1 à 15 min à température choisie entre 700 et 900°C, cette durée et cette température permettant d'éviter la recristallisation du produit. Les traitements chauds des cycles suivants d'une procédure à plusieurs cycles selon l'invention peuvent être au même niveau de température ou à température plus faible au moins égale à 600°C, comme indiqué dans l'exposé général de l'invention.

Les traitements froids peuvent être très brefs, spécialement lorsqu'il s'agit de fils fins ou de produits minces et qu'ils sont faits au passage (par exemple par immersion locale ou aspersion d'azote liquide).

Des essais de laboratoire sur des échantillons de tôle Cu-Zn-Al d'épaisseur 0,5 mm ont montré qualitativement que les cycles de traitements thermiques de l'invention pouvaient conduire à une simplification du processus d'éducation décrit dans la demande de brevet EP-A-0161952 et appliqué à des objets découpés dans ces échantillons, sans doute à cause de l'homogénéisation fine résultant des traitements selon l'invention. Cette amélioration de l'aptitude à l'éducation intéresse les divers alliages à mémoire de forme.

C- Les alliages à base fer, par exemple des types Fe-Mn-Si, Fe-Cr-Mn et Fe-Cr-Si.

Outre une amélioration surprenante de la ductilité des produits en alliage à transformation martensitique facilitant considérablement leur transformation à froid ou à tiède, le procédé de l'invention apporte ainsi les avantages suivants :

- stabilisation des états austénitique et/ou martensitique, résultant de la modification avec resserrement des points et intervalles de transformation austénite/martensite locaux du produit;
- amélioration de l'aptitude à l'éducation des demi-produits en alliage à mémoire de forme.
- aucun traitement mécanique n'est associé aux traitements thermiques successifs du procédé de l'invention, ce qui facilite l'exécution de ce procédé.

ESSAIS

Les essais qui suivent permettront d'illustrer l'application du procédé de l'invention et ses effets.

Première série d'essais

On a utilisé des barres Ø 18 mm brutes de filage à chaud en Cu-Al-Ni de 3 compositions (en % atomique) :

(C1) . Cu - Al 15 % - Ni 4 % avec M_s = -150° C

(C2) . Cu - Al 14 % - Ni 4 % avec M_s voisin de 0° C

(C3) . Cu - Al 13 % - Ni 4 % avec M_s = +180° C.

Des rondelles d'épaisseur 3 mm découpées dans les barres des trois compositions ont été colaminées chacune à 900° C environ entre deux rondelles d'acier inoxydable du type AISI 304. L'appréciation de la ductilité est faite par la suite par simple essai de pliage.

Les rondelles laminées, séparées de leurs couvertures d'acier inoxydable, ont été ensuite plongées 3 à 4 min dans l'azote liquide, puis après retour à l'ambiante traitées 1 min à température comprise entre 800 et 900° C et trempées à l'eau, l'ensemble de ces traitements froid et chaud constituant le premier cycle du procédé selon l'invention.

On a constaté alors un accroissement de la ductilité peu perceptible pour (C1), et très net pour (C2) et (C3). On a continué sur une partie des échantillons de chaque nuance les cycles de traitements thermiques en allant jusqu'à un total de 15 cycles.

Après le 3° cycle, (C2) et (C3) ont une très bonne ductilité, avec, comme on a pu le constater à l'ambiante pour (C3), une martensite fine distribuée de façon isotrope. La ductilité de (C1) est médiocre. Au bout de 15 cycles, (C2) et (C3) montrent en plus d'une très bonne ductilité une mémoire de forme. En ce qui concerne la ductilité, on a estimé que 90 à 95 % de l'amélioration de ductilité était acquise au bout de 3 cycles.

Deuxième série d'essais

On est parti d'un lingot de Ti-Ni 50/50 at % obtenu par fusion à l'arc sous vide. Ce lingot a été transformé en barres forgées puis traitées 30 min à 700° C, dans lesquelles on a usiné des éprouvettes 0 5 mm dont l'état (To) est l'état de référence, avec un allongement de rupture à l'essai de traction de 16,9 %.

Sur les éprouvettes d'état (To), on a fait une déformation par allongement sur le banc de traction suivie de traitements thermiques et d'un essai de traction, selon quatre séquences différentes à partir de l'état (To):

(T1) . déformation avec allongement de 9,9 %
. traitement 10 min dans l'azote liquide
. essai de traction : A % = 2,4.

(T2) . déformation avec allongement de 9,7 %
. traitement 10 min à 500° C + trempe à l'eau
. essai de traction : A % = 11,6.

(T3) . déformation avec allongement de 9,8 %
. traitement 10 min à 800° C + trempe à l'eau
. traitement 10 min dans l'azote liquide, retour à l'ambiante
. essai de traction : A % = 49.

(T4) . déformation avec allongement de 10%, provoquant la rupture de la barre
. par traitement à 800° C non suivi d'un traitement froid selon l'invention, on aurait obtenu un A % légèrement amélioré, soit environ 15 à 20 %.

La séquence (T3) montre dans ce cas l'effet surprenant sur A % d'un seul cycle de traitements thermiques selon l'invention.

Il est à remarquer que la température de début de recristallisation pour un traitement chaud de 10 min est, pour le présent alliage, de 910 à 920° C et que des risques de brûlure n'apparaissent qu'au-dessus de 950° C.

L'augmentation considérable de l'allongement de traction correspond ici à une possibilité de déformation avec allongement de 35 % environ, avant le traitement thermique de recuit ou d'adoucissement suivant, au lieu de moins de 10 % précédemment.

L'utilisation d'un cycle de traitements thermiques selon l'invention au lieu du ou des recuits intermédiaires classiques permet de continuer la transformation avec des déformations importantes entre traitements intermédiaires.

Revendications

1. Procédé d'amélioration de la ductilité d'un produit en alliage à transformation martensitique, comprenant un ou plusieurs cycles successifs de traitements thermiques du produit, caractérisé en ce que ces cycles comportent chacun un traitement thermique répondant aux conditions suivantes:

a) le premier cycle comporte un traitement froid du produit à température inférieure à la fois à -50° C et à (M_s-50° C), M_s étant la température de début de transformation martensitique du produit, et un traitement chaud du produit à température au moins égale à 700° C.

b) le ou les éventuels cycles suivants comportent chacun un traitement froid du produit à température inférieure à la fois à -50° C et à (M_s-30° C), et un traitement chaud du produit à température au moins égale à 600° C.

c) Tous les traitements chauds sauf éventuellement celui constituant le dernier traitement thermique sont à température(s) n'entraînant pas la recristallisation du produit pour la durée choisie pour chacun de ces traitements.

d) Les traitements froids et chauds des cycles successifs sont alternés.

2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel la température du traitement froid du premier cycle est inférieure à la fois à -50° C et à (M_s-100° C) et dans lequel les températures de traitement froid des éventuels cycles suivants sont inférieures à la fois à -50° C et à (M_s-80° C).

3. Procédé selon l'une quelconque des

revendications 1 ou 2, dans lequel on refroidit le produit par trempe à l'eau après le ou les traitements chauds.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, dans lequel on utilise comme agent de refroidissement du ou des traitements froids de l'azote liquide ou de la neige carbonique.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel, lorsque le produit à traiter est dans l'état corroyé à chaud, on commence le premier cycle par son traitement froid.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendication 1 à 4, dans lequel, lorsque le produit à traiter est dans un état corroyé à froid, on commence le premier cycle par son traitement chaud.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans lequel les cycles de traitements thermiques sont au nombre de 1 à 5.

8. Utilisation du procédé de l'une quelconque des revendications 1 à 7 pour la transformation de demi-produits en alliage à mémoire de forme à base de Ti-Ni et en particulier en Ti-Ni avec 48 à 52 at % de Ni, la ou les températures de traitement chaud étant comprises entre 700 et 900° C.

9. Utilisation selon la revendication 8, dans lequel le produit à traiter a une épaisseur ou un diamètre ne dépassant pas 2 mm, la température et la durée du ou de chaque traitement chaud étant comprises respectivement entre 750 et 850° C et entre 1 et 5 min.

10. Utilisation selon la revendication 8, dans lequel le produit à traiter a une épaisseur ou un diamètre compris entre 2 et 5 mm, la température et la durée du ou de chaque traitement chaud étant comprises entre 750 et 850° C et entre 5 et 15 min.

11. Utilisation du procédé de l'une quelconque des revendications 1 à 7 pour la transformation de demi-produits en alliage à mémoire de forme de l'un des types Cu-Al-Ni, Cu-Zn-Al ou Cu-Zn-Mn.

12. Utilisation du procédé de l'une quelconque des revendications 1 à 7 pour la transformation de demi-produits en alliage à mémoire de forme de l'un des types Fe-Mn-Si, Fe-Cr-Mn ou Fe-Cr-Si.