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

(11) EP 0 864 664 A1

(12) DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:
16.09.1998 Bulletin 1998/38

(51) Int Cl.[6]: **C22F 1/10**
// C22K1:00

(21) Numéro de dépôt: **98420004.8**

(22) Date de dépôt: **14.01.1998**

(84) Etats contractants désignés:
AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE
Etats d'extension désignés:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorité: **16.01.1997 FR 9700598**

(71) Demandeur: **Memometal Industries**
73220 Aiton (FR)

(72) Inventeur: **Prandi, Bernard**
74210 Seythenex (FR)

(74) Mandataire: **Myon, Gérard Jean-Pierre et al**
Cabinet Lavoix Lyon
62, rue de Bonnel
69448 Lyon Cedex 03 (FR)

(54) Procédé de fabrication d'une pièce superélastique en alliage de nickel et de titane

(57) Procédé de fabrication d'une pièce superélastique en alliage de nickel et de titane, caractérisé en ce qu'il consiste à réaliser un lingot (1, 2, 3) à partir d'un mélange de nickel et de titane comprenant 55,6% ± 0,4% en poids de nickel et à procéder à un traitement thermique (12) de génération de plaquettes de martensite en soumettant ledit lingot à une température comprise entre 480 et 520°C pendant une durée comprise entre 5 et 45 minutes.

Le procédé permet d'obtenir un matériau réellement superélastique à température ambiante.

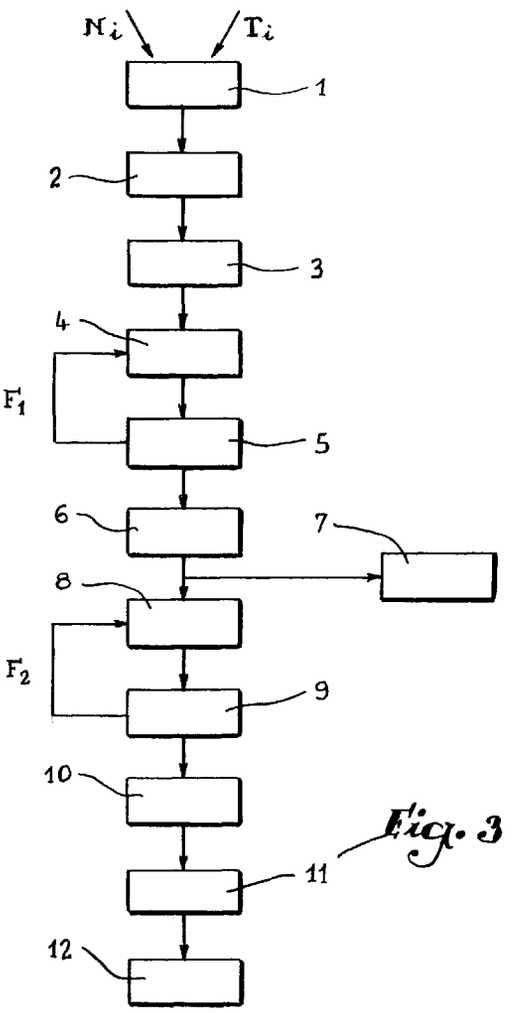


Fig. 3

EP 0 864 664 A1

Description

L'invention a trait à un procédé de fabrication d'une pièce superélastique en alliage de nickel et de titane.

Il est connu de baptiser "matériaux superélastiques " des alliages de nickel et de titane ayant subi un traitement thermique et/ou un écrouissage. Sur un alliage martensitique à température ambiante, un écrouissage peut conduire à la formation de ce que l'on dénomme "martensite écrouie" qui confère une élasticité de l'ordre de 4%. Ceci ne permet pas de qualifier l'alliage obtenu de "superélastique".

Le procédé de l'invention vise au contraire à réaliser une pièce réellement superélastique grâce à un choix raisonné de la composition de l'alliage de titane et de nickel et à un traitement thermique de génération de plaquettes de martensite dans cet alliage.

Ce but est atteint grâce au procédé de l'invention qui est caractérisé en ce qu'il consiste à réaliser un lingot à partir d'un mélange de nickel et de titane comprenant 55,6% ± 0,4% en poids de nickel et à procéder à un traitement thermique de génération de plaquettes de martensite en soumettant ladite pièce à une température comprise entre 480 et 520°C pendant une durée comprise entre 1 et 60 minutes.

Grâce au procédé de l'invention, le lingot réalisé a une température de transition de fin d'apparition d'austénite A_f inférieure à 20°C sous contrainte, de sorte que le matériau est réellement superélastique dans les conditions de température normales. Le traitement thermique de génération de plaquettes de martensite facilite les mouvements de ces plaquettes à l'intérieur du matériau, ce qui correspond au caractère superélastique.

Selon un premier aspect avantageux de l'invention, le procédé comprend également une étape de recuit flash, ce recuit flash étant effectué à une température comprise entre 600° et 800°C pendant une durée comprise entre 10 et 30 secondes, cette durée étant fonction des dimensions transversales de la pièce. Ce recuit flash permet de recuire partiellement la surface de la pièce, ce qui augmente sa ductilité sans nuire à son élasticité.

Selon un autre aspect avantageux de l'invention, le procédé comprend une étape de recuit de cristallisation antérieure au traitement thermique de génération de plaquettes de martensite, ce recuit de cristallisation étant effectué à une température comprise entre 700 et 800°C, de préférence entre 720 et 780°C pendant une durée supérieure à deux minutes. La gamme de températures choisie pour le recuit de cristallisation permet d'atteindre une vraie cristallisation sans précipitation des phases de l'alliage riche en nickel et sans fragilisation de l'alliage par grossissement des grains.

Selon un autre aspect avantageux de l'invention, le procédé comprend une étape d'écrouissage antérieure au traitement thermique de génération de plaquettes de martensite, cet écrouissage étant compris entre 15 et 28%, de préférence entre 20 et 27%. L'écrouissage a pour but de casser la structure de recuit et de créer des dislocations servant de sites de germination à la martensite de déformation.

Selon le cas, on peut prévoir que cet écrouissage est effectué à froid ou à tiède, c'est-à-dire à une température inférieure à 500°C.

Selon un autre aspect avantageux de l'invention l'écrouissage peut être réalisé avec un recuit intermédiaire, à une température comprise entre 400 et 550°C.

L'invention sera mieux comprise et d'autres avantages de celle-ci apparaîtront plus clairement à la lumière de la description qui va suivre d'un procédé de fabrication d'un fil de monture de lunettes conforme à son principe, donnée uniquement à titre d'exemple et faite en référence aux dessins annexés dans lesquels :

- la figure 1 est une représentation schématique de la déformation obtenue en fonction de la température selon les phases présentes dans un alliage métallique ;
- la figure 2 est une représentation schématique de la valeur de la température de transition de fin d'apparition d'austénite en fonction du pourcentage de nickel dans un alliage de nickel et de titane et
- la figure 3 est un schéma blocs du procédé de l'invention.

Pour la fabrication d'une pièce superélastique telle qu'un fil formant monture de lunettes, le choix de la composition de l'alliage est effectué en fonction d'une des quatre températures caractéristiques de la transition entre l'état martensitique et l'état austénitique. Ces températures caractéristiques sont les suivantes :

- A_s est la température de début d'apparition d'austénite à partir de l'état martensitique ;
- A_f est la température de fin d'apparition d'austénite à partir de l'état martensitique ;
- M_s est la température de début d'apparition de martensite à partir de l'état austénitique et
- M_f est la température de fin d'apparition de martensite à partir de l'état austénitique.

Un alliage est réellement superélastique lorsque la martensite de déformation créée sous une contrainte Σ n'est pas stable. Pour obtenir un matériau superélastique dans une gamme de températures correspondant à une utilisation commune, par exemple au-dessus de -20°C, il convient que l'alliage ne soit pas à l'état martensitique dans cette plage de températures. En d'autres termes, on recherche un alliage dont la température M_s est inférieure à -20°C.

En pratique, on a démontré que l'écart de température séparant M_s et A_f est de l'ordre de 40°C pour les alliages de titane et de nickel, de sorte que, pour respecter la condition précédemment énoncée, il convient d'avoir un alliage dont la température A_f sous contrainte est inférieure à 20°C. D'autre part, l'effet d'une contrain-

te sur un alliage de titane et de nickel influe sur les températures identifiées précédemment, au point que celle-ci peuvent être décalées vers le haut de 30°C environ. C'est pourquoi, lorsque l'on souhaite une température A_f inférieure à 20°C sous contrainte, il est nécessaire de prévoir une composition d'alliage telle que A_f soit inférieure à -10°C en l'absence de contrainte.

Il a été déterminé de façon expérimentale que la condition A_f inférieure à -10°C correspond à un alliage de titane et de nickel riche en nickel, c'est-à-dire comprenant du nickel dans une proportion de 55,6% ± 0,4% en poids avec, éventuellement, des éléments d'addition classiques tels que du fer, du cuivre ou du vanadium, ces éléments venant en substitution du nickel selon des règles connues de l'homme du métier. Des résultats particulièrement intéressants ont été obtenus dans le cas où le pourcentage de nickel est compris entre 55,8 et 56% en poids.

D'autre part, des essais sur un alliage dont la température A_f est égale à 20°C ont montré que l'alliage est bien élastique à 20°C, mais de façon limite. En effet, à 15°C, l'alliage présente une composante "molle", signe que la martensite est stable, alors qu'à 25°C, l'alliage est parfaitement élastique. Ceci démontre que la limite fixée grâce à A_f correspond à une réalité physique relative à l'utilisation du matériau.

Le procédé de l'invention débute ainsi par une étape 1 de mélange de nickel et de titane dans les proportions choisies.

L'étape 1 est suivie d'une fusion 2, à une température de l'ordre de 1300 à 1500°C, conduisant à une première transformation du lingot à chaud, soit à une température comprise entre 900 et 1000°C, représentée par l'étape 3. Plusieurs étapes d'écrouissage 4 et plusieurs étapes de recuit 5 successifs du lingot peuvent être prévues, ce qui est représenté par la flèche de bouclage F_1 à la figure 3.

Le traitement thermique de génération de plaquettes de martensite compris dans le procédé de l'invention, qui est représenté par l'étape 12 à la figure 3, ne doit pas influer de façon négative sur la température de transition A_f c'est-à-dire augmenter cette température. Or, dans les traitements thermiques effectués à une température inférieure à environ 450°C, le traitement thermique peut avoir pour effet la précipitation de $TiNi_3$, de Ti_2Ni_3 ou de Ti_2Ni_4. Compte tenu du nombre relatif d'atomes de nickel et d'atomes de titane dans chaque molécule de $TiNi_3$, de Ti_2Ni_3 ou de Ti_2Ni_4, cette précipitation correspond à une diminution de la valeur relative de nickel dans l'alliage, de sorte que la température de transition est déplacée selon la flèche F à la figure 2 et qu'elle augmente dans le sens non désiré. Il importe donc d'éviter le plus possible la formation de $TiNi_3$ ou d'autres composés similaires lors du traitement thermique. On a pu déterminer expérimentalement qu'il ne se forme pas ou peu de $TiNi_3$ lorsque le traitement thermique est effectué à une température supérieure à 480°C.

Par ailleurs, un traitement au-delà de 550°C commence à recuire la structure de l'alliage et conduit à des possibilités de plasticité. L'expérience a démontré que ce phénomène se produit dès 530°C. Compte tenu de ce qui précède, on limite donc la température du traitement thermique à 520°C. Ainsi, le traitement thermique de génération de plaquettes de martensite ne perturbe pas la composition et la structure de l'alliage de la pièce en cours de traitement.

Selon un premier aspect avantageux de l'invention, le procédé comprend également une étape 11 de recuit flash antérieure au traitement thermique de génération de plaquettes de martensite. Cette étape 11 pourrait également être postérieure au traitement 12. Ce recuit flash est effectué à une température comprise entre 600 et 800°C pendant une durée comprise entre 10 et 30 secondes. Cette durée est fonction des dimensions transversales du fil, c'est-à-dire de son diamètre. Le traitement flash a pour but d'améliorer la ductibilité, c'est-à-dire la résistance à la fatigue de la pièce, sans nuire à l'effet superélastique. Ceci est atteint si une fraction correspondant à environ 10% de la masse de la pièce est recuite à proximité de la surface de celle-ci. En pratique, et pour être cohérent avec d'autres étapes du procédé de l'invention, on peut réaliser ce recuit flash à une température comprise entre 720° et 780°C.

Avantageusement, une étape 6 de traitement de recuit de cristallisation est aussi prévue avant le traitement thermique de génération des plaquettes de martensite. Ce recuit de cristallisation doit apporter une vraie recristallisation de toute la pièce, c'est-à-dire que les grains allongés au cours du laminage doivent pouvoir être cassés pour former des grains plus petits.

Ce recuit de cristallisation doit être suffisamment long pour amener l'ensemble de la pièce à la température souhaitée. Pour un fil de faible diamètre, ceci est réalisé après deux minutes environ. Pour une pièce volumineuse ou une bobine complète de fil, le recuit de cristallisation peut prendre plus d'une heure.

Comme précédemment, il est nécessaire d'éviter de précipiter des phases riches en nickel, du type $TiNi_3$, ce qui aurait pour conséquence d'appauvrir l'alliage en nickel et conduirait à une augmentation de la valeur de la température de transition A_f selon la flèche F à la figure 2. En pratique, il s'est avéré que l'on peut éviter la précipitation de $TiNi_3$ lorsque la température du recuit de recristallisation 6 est maintenue supérieure à 700°C. En effet, des essais ont été effectués à environ 680°C et il a été démontré que la température A_f est décalée d'environ 10°C, ce qui n'est pas acceptable. Pour plus de sécurité, on peut choisir de réaliser le recuit à une température supérieure à 720°C.

Il est à noter que la limite à 700°C envisagée ci-dessus n'est pas significative pour le recuit flash dans la mesure où sa très courte durée ne permet pas une précipitation effective de $TiNi_3$ ou d'autres composés de titane et de nickel. C'est pourquoi le recuit flash peut avoir lieu à une température supérieure à 600°C seulement.

Par ailleurs, au-delà de 850°C environ, le traitement de recuit a tendance à fragiliser l'alliage par grossissement des grains, voire même par brûlure lorsque la température de recuit atteint 900°C. C'est pourquoi, par sécurité, on limite la température de recuit à environ 800°C.

Des résultats particulièrement satisfaisants ont été obtenus lorsque la température de recuit est maintenue entre 720 et 780°C.

On peut en particulier prévoir qu'à l'issue du traitement de recuit, un échantillon est prélevé dans une étape 7 pour vérifier que la température A_f demeure inférieure à -10°C.

Selon une variante avantageuse de l'invention, une étape 8 d'écrouissage est également prévue dans le procédé afin de casser la structure de recuit et de créer des dislocations servant de site de germination à la martensite de déformation. Les essais pratiques ont démontré que lorsque cet écrouissage est limité à 15%, de l'austénite "recuite" demeure à l'intérieur du matériau et que l'effet superélastique n'est pas optimal. On parle dans ce cas de composante "molle" du matériau.

Par ailleurs, on a pu démontrer qu'un écrouissage supérieur à 30% n'apporte pas de meilleur résultat par rapport à un écrouissage à 28%. En outre, un écrouissage trop important influe de façon négative sur la dureté et la tenue en fatigue du matériau, de sorte qu'en pratique, on limite l'écrouissage à des valeurs comprises entre 15 et 28% et, pour plus de sécurité, on travaille généralement entre 20 et 27% d'écrouissage.

Cet écrouissage peut être réalisé en une ou plusieurs étapes, ce qui est représenté par la flèche de bouclage F_2 à la figure 3, à froid ou à tiède, c'est-à-dire à une température inférieure à 500°C.

Eventuellement, une étape 9 de recuit intermédiaire peut être prévue à une température comprise entre 400 et 550°C afin de ne pas générer une nouvelle recristallisation de l'alliage. Ce recuit intermédiaire permet, en particulier, une mise en forme plus aisée de la pièce tout en améliorant l'allongement élastique pouvant être obtenu.

Avant le traitement thermique 11, le fil est calibré dans une étape de mise en forme 10.

Une pièce superélastique obtenue grâce au procédé de l'invention trouve de nombreuses applications. En particulier, le procédé peut être utilisé pour la fabrication de fils dont le diamètre est compris en 0,5 et 5 mm et qui peuvent servir de monture de lunettes, mais aussi d'armature de soutien-gorge, d'antenne de téléphone portable, d'aiguille, de pièce prothétique ou pour le matériel ancillaire destiné à la pose de prothèses dans le domaine médical. La section de ces fils peut être ronde, carrée, rectangulaire ou autre, au choix de l'utilisateur.

Revendications

1. Procédé de fabrication d'une pièce superélastique en alliage de nickel et de titane, caractérisé en ce qu'il consiste à réaliser un lingot (1, 2, 3) à partir d'un mélange de nickel et de titane comprenant 55,6% ± 0,4% en poids de nickel et à procéder à un traitement thermique (12) de génération de plaquettes de martensite en soumettant ladite pièce à une température comprise entre 480 et 520°C pendant une durée comprise entre 5 et 60 minutes.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comprend une étape (11) de recuit flash, ledit recuit flash étant effectué à une température comprise entre 600 et 800°C, pendant une durée comprise entre 10 et 30 secondes, ladite durée étant fonction des dimensions transversales de ladite pièce.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'il comprend une étape (6) de recuit de cristallisation antérieure audit traitement thermique (12) de génération de plaquettes de martensite, ledit recuit de cristallisation étant effectué à une température comprise entre 700 et 800°C, de préférence entre 720 et 780°C, pendant une durée supérieure à deux minutes.

4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'il comprend une étape (8) d'écrouissage antérieure audit traitement thermique (12) de génération de plaquettes de martensite, ledit écrouissage étant compris entre 15 et 28%, de préférence entre 20 et 27%.

5. Procédé selon la revendication 3 et 4, caractérisé en ce que ladite étape (8) d'écrouissage est postérieure à ladite étape (6) de recuit de cristallisation.

6. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que ledit écrouissage (8) est effectué à froid.

7. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que ledit écrouissage (8) est réalisé à tiède, c'est-à-dire à une température inférieure à 500°C.

8. Procédé selon la revendication 6 ou 7, caractérisé en ce que ledit écrouissage (8) est réalisé avec un recuit intermédiaire (9) à une température comprise entre 400 et 550°C.

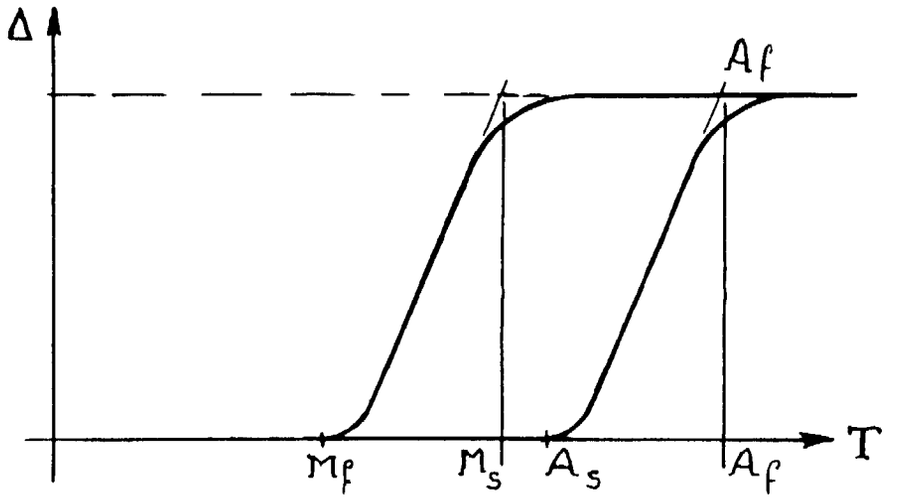


Fig. 1

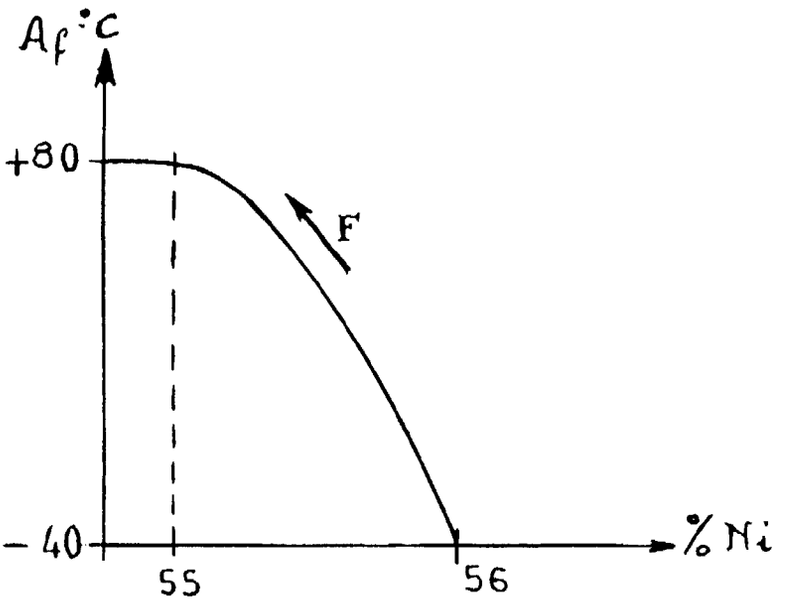


Fig. 2

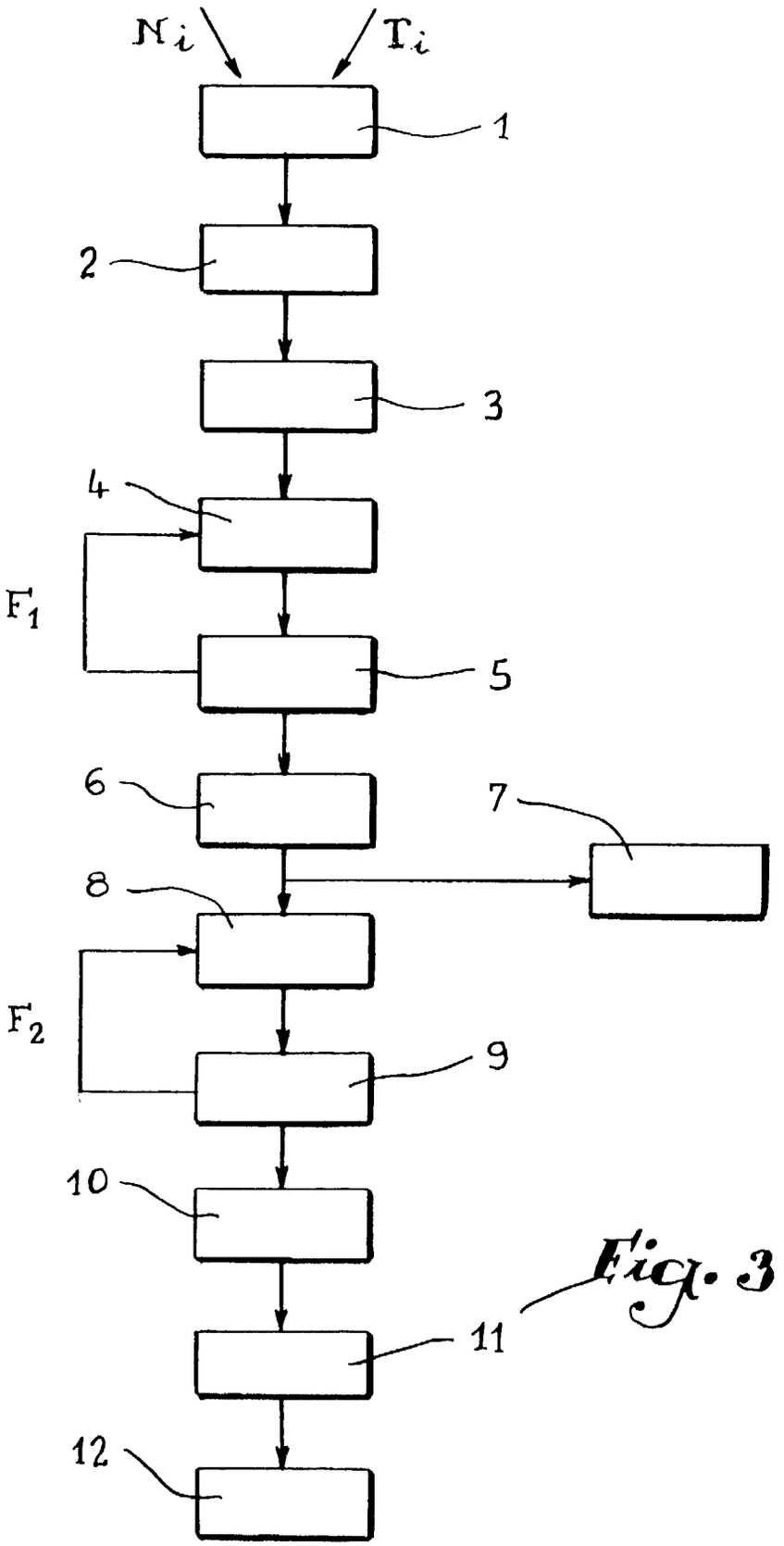


Fig. 3

Office européen des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande
EP 98 42 0004

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.6)
A	WO 95 27092 A (BESSELINK PETRUS A ;SACHDEVA ROHIT C L (US)) 12 octobre 1995 * revendications 1,3 *	1	C22F1/10 //C22K1:00
A	EP 0 143 580 A (RAYCHEM CORP) 5 juin 1985 * revendication 1 *	1,2	
A	EP 0 353 816 A (MATSUSHITA ELECTRIC WORKS LTD) 7 février 1990 * revendication 1 *	1	
A	EP 0 161 066 A (RAYCHEM CORP) 13 novembre 1985 * revendications 1-3 *	1	
A	US 4 894 100 A (YAMAUCHI KIYOSHI ET AL) 16 janvier 1990 * revendication 5 *	1	
A	EP 0 167 221 A (UNIV KYOTO) 8 janvier 1986 * revendication 3 *	1	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)
A	GB 2 117 001 A (TOHOKU METAL IND LTD) 5 octobre 1983		C22F

Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications

Lieu de la recherche	Date d'achèvement de la recherche	Examinateur
LA HAYE	16 avril 1998	GREGG, N

CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES

X : particulièrement pertinent à lui seul
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie
A : arrière-plan technologique
O : divulgation non-écrite
P : document intercalaire

T : théorie ou principe à la base de l'invention
E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date
D : cité dans la demande
L : cité pour d'autres raisons

& : membre de la même famille, document correspondant

EPO FORM 1503 03.82 (P04C02)