

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①1 N° de publication : **2 852 263**  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **04 02620**

⑤1 Int Cl<sup>7</sup> : B 22 F 9/04, B 02 C 19/18, C 22 C 32/00

⑫

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 12.03.04.

③0 Priorité : 12.03.03 US 10388059.

④3 Date de mise à la disposition du public de la demande : 17.09.04 Bulletin 04/38.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : *Ce dernier n'a pas été établi à la date de publication de la demande.*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : THE BOEING COMPANY — US.

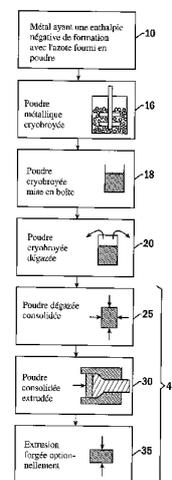
⑦2 Inventeur(s) : VAN DAAM THOMAS J et BAMPTON CLIFFORD C.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : BREESE MAJEROWICZ SIMONNOT.

⑤4 METHODE POUR LA PREPARATION D'ALLIAGES METALLIQUES NANOSTRUCTURES AYANT UN CONTENU NITRIDE AUGMENTE.

⑤7 Procédé pour la production de poudre en alliage métallique nanophasé à forte résistance par cryobroyage de la poudre métallique dans des conditions qui provoquent la formation de nitrures intrinsèques, et pour la production d'articles métalliques à forte résistance en soumettant la poudre cryobroyée nitrurée à un traitement thermo-mécanique. Les nitrures intrinsèques présents dans l'alliage réduisent considérablement la croissance de grain pendant le traitement thermo-mécanique, engendrant des produits métalliques formés à forte résistance et à ductilité améliorée.



FR 2 852 263 - A1



PROCEDE POUR LA PREPARATION D'ALLIAGES METALLIQUES  
NANOSTRUCTURES PRESENTANT UNE TENEUR ACCRUE EN NITRURES

La présente invention concerne la production d'alliages métalliques cryobroyés à forte résistance. De plus, l'invention concerne un procédé consistant à manipuler l'introduction d'azote dans un alliage pendant  
5 le cryobroyage.

Les alliages nanostructurés, ceux ayant une taille de grain inférieure à  $10^{-7}$  mètre, révèlent souvent une dureté, une résistance, une ductilité et une diffusivité  
10 améliorées, et des caractéristiques magnétiques atténuées par rapport aux alliages traditionnels renforcés par dispersion et précipitation de chaleur.

Comme avec les alliages traditionnels, les alliages nanostructurés subissent les processus de restauration, de recristallisation et de croissance de grain sous  
15 l'effet de la chaleur. La restauration correspond à la réduction d'une partie de l'énergie interne emmagasinée par un matériau après qu'il a été déformé plastiquement par mouvement de dislocation. La recristallisation  
20 correspond à la formation de nouveaux grains équiaxes, sans contrainte, à partir des grains précédents durcis sous la contrainte, guidés par l'énergie interne emmagasinée par les grains sous contrainte. La croissance de grain diminue l'énergie globale emmagasinée par  
25 l'alliage en réduisant le nombre de joints de grain de haute énergie.

Les alliages nanostructurés sont plus souvent préparés par broyage à billes à haute énergie. Pendant le broyage à billes à température ambiante, les températures

élevées localisées rencontrées lors de la collision des billes provoquent la restauration dans l'alliage, ce qui déjoue l'effet de déformation ultérieure. Pour empêcher une telle restauration, les alliages nanostructurés sont  
5 traités sous conditions cryogéniques, à savoir par cryobroyage, telles que dans un bain d'azote liquide qui en fait travaille les particules à froid. Le travail à froid provoque de nombreuses dislocations, qui forment des sous-grains, et finalement des joints de grain à  
10 angle élevé avec des tailles de grain de l'ordre du nanomètre.

Pendant le cryobroyage, la taille de grain du métal ne diminue pas indéfiniment. Finalement, la taille du grain du métal atteint un état d'équilibre suite auquel  
15 aucun travail à froid ne peut diminuer la taille de grain du métal en dessous de la taille de grain obtenu à l'état d'équilibre. Des diamètres de grain à l'état d'équilibre aussi petits qu'environ  $2,5 \times 10^{-8}$  mètre ont été observés au moyen d'un microscope électronique et mesurés par  
20 diffraction des rayons X à ce stade du traitement. Après le cryobroyage, les poudres métalliques deviennent des alliages nanostructurés qui présentent une forte ductilité et une faible température de recristallisation.

Pour réaliser un article métallique utile à partir  
25 de la poudre cryobroyée, la poudre est consolidée et traitée thermo-mécaniquement en une forme solide et aux dimensions souhaitées. Un traitement thermo-mécanique exemplaire consiste en la compaction isostatique à chaud, et d'autres techniques thermo-mécaniques sont connues  
30 dans le métier du travail du métal.

Pendant la compaction isostatique à chaud, et pendant l'extrusion et/ou le forgeage ultérieurs du

métal, chacun des états de restauration, de recristallisation et de croissance de grain se produit à l'intérieur de l'article métallique. Ces changements ont été, jusqu'ici, considérés comme une conséquence  
5 inévitable du traitement thermo-mécanique qui peut avoir un effet négatif sur les qualités de l'article résultant.

On souhaite proposer un procédé de production d'un alliage métallique à forte résistance ayant des qualités  
10 améliorées par rapport à ces alliages métalliques créés à partir de poudres métalliques cryobroyées traditionnelles. On souhaite en outre proposer un procédé de production d'un alliage métallique présentant des qualités améliorées par rapport à ces alliages  
15 métalliques créés à partir de traitements thermo-mécaniques traditionnels pour traiter des alliages cryobroyés traditionnels.

L'invention propose un procédé de production d'une  
20 poudre d'alliage métallique par cryobroyage d'une poudre métallique dans des conditions qui provoquent la formation de nitrures intrinsèques. En outre, l'invention propose un procédé de production d'articles métalliques à forte résistance en soumettant la poudre cryobroyée  
25 inventée à un traitement thermo-mécanique. On a découvert que les nitrures intrinsèques présents dans l'alliage réduisent considérablement la croissance de grain lors du traitement thermo-mécanique. Les alliages produits par le procédé inventé montre une résistance élevée et une  
30 ductilité améliorée, supérieure aux alliages nanophasés produits par les procédés antérieurs de cryobroyage et par traitement thermique.

Les inventeurs ont reconnu que certains métaux forment favorablement des nitrures stables pendant le cryobroyage avec de l'azote liquide, et qu'en contrôlant les différents paramètres du cryobroyage, on peut  
5 contrôler le niveau de formation de nitrures. Les inventeurs ont également reconnu que la formation de nitrures stables pendant le cryobroyage a pour effet de réduire la croissance ultérieure de grain pendant le traitement thermique ou le traitement thermo-mécanique de  
10 l'alliage cryobroyé. Cette réduction de la croissance de grain améliore les caractéristiques générales de l'alliage résultant comparé aux alliages identiques cryobroyés et traités selon les techniques conventionnelles.

15 Les nitrures formés pendant le cryobroyage sont appelés « nitrures intrinsèques ». Ces nitrures intrinsèques sont formés à partir d'une combinaison de l'azote issu du bain d'azote liquide et d'au moins un élément de l'alliage cryobroyé. Les nitrures intrinsèques  
20 de l'invention sont distincts des particules de nitrure métallique ajoutées extrinsèquement qui peuvent être prémélangées aux métaux comme des dispersoïdes, tels que les nitrures réfractaires, les oxynitrures ou les nitrures de bore. Contrairement aux procédés précédents  
25 consistant à introduire des nitrures comme matériaux réfractaires (voir par exemple les brevets américains N°4 619 699 et N°4 818 481), le procédé inventé contrôle la formation de nitrures dans l'alliage, et ne se préoccupe pas de la simple addition des nitrures formés  
30 précédemment.

Il a été montré précédemment que les alliages cryobroyés peuvent atteindre une taille de grain

d'équilibre après une certaine durée de cryobroyage. Cependant, la formation de nitrures conformément à l'invention ne s'arrête pas nécessairement lorsque la taille de grain d'équilibre de l'alliage cryobroyé est atteinte. Il a été montré que la formation de nitrures peut être régulièrement augmentée dans bon nombre de métaux en cryobroyant de façon continue ces métaux et les alliages de ces métaux, même après que les grains nanostructurés aient atteint une taille de grain d'équilibre. Par exemple, pour les alliages d'aluminium, le moment où l'on atteint une structure de grain d'équilibre tend à correspondre au moment où on a ajouté près de 0,3% en poids à 0,6% en poids d'azote à l'alliage par nitruration. Cependant, des nitrures supplémentaires peuvent être formés par cryobroyage au-delà de la structure de grain d'équilibre. La quantité d'azote ajoutée est limitée uniquement par la considération pratique que la ductilité est diminuée avec une teneur élevée en azote. Par exemple, des alliages principalement d'aluminium tendent à devenir fragiles avec des teneurs en azote supérieures ou égales à 1,0% en poids.

Dans des conditions extrêmes de cryobroyage, les nitrures intrinsèques vont se former avec la plupart des composants métalliques. Cependant, au sens de la présente invention, les nitrures stables se forment avec des métaux et des alliages présentant des enthalpies négatives de formation avec l'azote. Ces métaux, comprenant - mais ne s'y limitant certainement pas - l'aluminium, le lithium, le magnésium, le fer, le molybdène, le chrome, le vanadium, le niobium, le tantale, le titane, le zircon et l'hafnium, tendent à former des composés stables avec l'azote si tant est que

l'azote est introduit dans le métal pendant le cryobroyage.

Il est important que les nitrures formés pendant le cryobroyage soient particulièrement stables sinon les nitrures tendent à se décomposer pendant le traitement thermo-mécanique des alliages, réduisant ainsi tout effet inhibiteur sur la croissance de grains. En général, ces métaux qui présentent une enthalpie importante de formation avec l'azote forment des nitrures qui résistent à la décomposition pendant le traitement thermo-mécanique. L'introduction de ces nitrures intrinsèques stables produit un matériau qui inhibe très favorablement la croissance de grains.

Bien qu'il ne soit pas souhaitable de s'attacher à la théorie, on pense que les nitrures intrinsèques diminuent la croissance de grain et augmente la résistance du métal résultant en raison de la formation de petites particules de nitrures d'environ 5 nanomètres à l'intérieur des grains ou des joints de grains, plutôt que d'une partie du réseau de particules d'aluminium ou que de larges particules précipitées précédemment connues dans l'art. On pense que la résistance extraordinaire et la capacité de l'alliage à maintenir cette forte résistance à des températures extrêmement basses est due à une structure et à une taille de grain unique, et à l'interaction de composants de l'alliage provoquée par le processus de cryobroyage. Les caractéristiques physiques améliorées de l'alliage se révèlent lorsque la poudre d'alliage est comprimée et extrudée en un composant métallique solide.

Les alliages produits avec le procédé inventé montre des améliorations considérables dans plusieurs régions

par rapport aux alliages cryobroyés dans le passé. Premièrement, la quantité accrue d'azote introduit dans ce procédé tend à fixer les grains et à empêcher la croissance de grains lorsque la température de l'alliage augmente. Ceci permet de travailler l'alliage à des températures plus élevées. Deuxièmement, les nitrures tendent à augmenter le renforcement dans l'alliage en stoppant les dislocations à l'intérieur des grains. Troisièmement, les nitrures entravent le mouvement des joints de grain. Enfin, les nitrures formés pendant le cryobroyage tendent à réduire la croissance de grains pendant les étapes ultérieures d'extrusion, de forgeage et de laminage du métal produit de cette façon.

Le cryobroyage des alliages conformément à l'invention fournit une poudre métallique présentant une structure de grain très stable. La taille moyenne du grain dans l'alliage est inférieure à  $0,5\mu\text{m}$  et on peut produire des alliages d'une taille moyenne de grain inférieure à  $0,1\mu\text{m}$ . Les grains stables, de petite taille, de l'alliage permettent, au moyen de traitements thermo-mécaniques, la formation de composants qui présentent de manière significative une résistance améliorée par rapport aux alliages identiques produits au moyen d'autres procédés.

Le contrôle de la formation de nitrures intrinsèques pendant le cryobroyage, et l'utilisation de ces nitrures intrinsèques pour contrôler la croissance de grains pendant le traitement thermo-mécanique du métal, était jusqu'ici inconnu.

30

Ainsi, la présente invention se rapporte à un procédé d'amélioration de poudres métalliques, et elle

est remarquable, dans son acception la plus large, en ce que ledit procédé comprend les étapes consistant à :

- fournir une poudre d'alliage métallique dans laquelle l'alliage possède au moins un composant métallique présentant une enthalpie négative de formation avec l'azote, et

5 - former des nitrures intrinsèques dans l'alliage.

De préférence, les nitrures intrinsèques sont formés par cryobroyage de l'alliage métallique dans un milieu d'azote liquide.

Avantageusement, l'étape de cryobroyage comprend les 10 étapes consistant à :

- fournir de la poudre métallique à un broyeur par frottement à billes;

- maintenir la fourniture de poudre métallique dans une atmosphère essentiellement sans oxygène ;

15 - fournir de l'azote liquide au broyeur ;

- activer le broyeur de sorte que la poudre métallique est impactée de façon répétée entre les billes métalliques dans le broyeur ;

- désactiver le broyeur ; et,

20 - retirer la poudre métallique cryobroyée du broyeur.

Avantageusement, l'étape de cryobroyage se poursuit pendant plus de 8 heures.

Avantageusement, les grains de la poudre ont une 25 taille de grain inférieure à 0,5  $\mu\text{m}$ .

Dans un mode de réalisation avantageux de l'invention, ledit procédé comporte en outre une étape consistant à traiter thermo-mécaniquement la poudre cryobroyée.

Avantageusement, l'étape de traitement thermomécanique de la poudre comprend les étapes consistant à :

- retirer les composants gazeux de la poudre cryobroyée ;
- 5       - consolider la poudre cryobroyée en une billette métallique ; et
- extruder la billette métallique.

Avantageusement, le métal traité thermomécaniquement a une taille de grain inférieure à 400 nm, et de préférence inférieure à 200 nm.

Avantageusement, la consolidation de la poudre cryobroyée comprend la compression de la poudre à l'intérieur d'une presse isostatique à chaud.

Avantageusement, ledit au moins métal ayant une enthalpie négative de formation avec l'azote présente un pourcentage en poids majoritaire de l'alliage.

Avantageusement, ledit au moins métal ayant une enthalpie négative de formation avec l'azote est choisi parmi le groupe comprenant l'aluminium, le fer, le molybdène, le chrome, le vanadium, le niobium, le tantale, le titane, le zircon, le hafnium, et des combinaisons entre eux. De préférence, ledit au moins métal est l'aluminium, l'étape consistant à former des nitrures intrinsèques comprend l'étape consistant à former des nitrures d'aluminium.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, ledit procédé comprend en outre une étape consistant à pré-allier la poudre fournie avant le cryobroyage.

30

La présente invention se rapporte également à un alliage métallique produit conformément au procédé

d'amélioration de poudres métalliques tel que défini ci-dessus.

La présente invention se rapporte également à un  
5 procédé de contrôle de la croissance de grain pendant le  
traitement thermo-mécanique d'alliages cryobroyés,  
comprenant les étapes consistant à former des nitrures  
intrinsèques à l'intérieur de l'alliage cryobroyé avant  
de soumettre l'alliage à un traitement thermo-mécanique.

10

Ayant ainsi décrit l'invention dans des termes  
généraux, on va maintenant faire référence aux dessins  
ci-joints, qui ne sont pas nécessairement reproduits à  
l'échelle, et sur lesquels :

15 la figure 1 représente un diagramme de flux  
schématisé du procédé conformément à un mode de  
réalisation de l'invention ;

la figure 2 représente une vue latérale en coupe  
d'un broyeur par frottement à billes à utiliser dans un  
20 mode de réalisation de l'invention ;

la figure 3 représente une vue latérale en coupe  
d'un appareil d'extrusion modèle conformément à un mode  
de réalisation de l'invention ; et

25 la figure 4 représente un graphique indiquant  
l'augmentation de la résistance à la traction en fonction  
de la teneur en azote d'un alliage d'aluminium produit  
conformément à un mode de réalisation de l'invention.

30 La présente invention va maintenant être décrite  
plus complètement ci-après avec référence aux dessins ci-  
joints, dans lesquels sont montrés les modes de  
réalisation préférés de l'invention. Cette invention

peut, cependant, être présentée sous plusieurs formes et ne devrait pas être interprétée comme limitée aux modes de réalisation mis en avant ici ; ces modes de réalisation sont plutôt proposés de sorte que cette  
5 présentation soit approfondie et complète, et transmette complètement la portée de cette invention à l'homme du métier. Tout au long de la présentation, chaque numéro correspond à un élément.

Tel qu'utilisé ici, le terme « alliage » est employé  
10 pour décrire collectivement des métaux purs ou des alliages ayant au moins un élément métallique qui présente une enthalpie négative de formation avec l'azote dans des conditions de cryobroyage. Certains alliages modèles qui présentent de larges enthalpies négatives de  
15 formation avec l'azote, à savoir qui forment des nitrures stables, comprennent - mais ne s'y limitent pas - de l'aluminium, du lithium, du magnésium, du fer, du molybdène, du chrome, du vanadium,, du niobium, du tantale, du titane, du zircon et de l'hafnium.

20 Le tableau 1 présente une liste de plusieurs métaux capables de former des nitrures. Les métaux ou alliages listés avec des chiffres négatifs forment des nitrures stables. Ce sont les nitrures stables qui permettent une défense bénéfique contre la croissance de grain  
25 conformément à l'invention. Plus l'enthalpie de formation est négative, plus les nitrures formés sont stables.

Tableau 1 : Enthalpies de formation avec l'azote

Composé	$\Delta H_{298}$ 25°C
AlN	-318,6

BN	-254,1
Ba <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	-341,1
Be <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	-589,9
Ca <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	-439,6
Cd <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	161,6
CeN	-326,6
Co <sub>3</sub> N	8,4
CrN	-123,1
Cr <sub>2</sub> N	-114,7
Cu <sub>3</sub> N	74,5
Fe <sub>4</sub> N	-10,9
GaN	-109,7
Ge <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	-65,3
HN	-369,3
NH <sub>3</sub>	-46,1
InH	-138,1
LaN	-299,4
Li <sub>3</sub> N	-196,8
Mg <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	-461,8
Mn <sub>4</sub> N	-126,9
Mn <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	-201,8
Mo <sub>2</sub> N	-69,5
NbN	-234
Nb <sub>2</sub> N	-248,6
Ni <sub>3</sub> N	0,8
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	-745,1
Sr <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	-391,0
Ta <sub>2</sub> N	-270,9
TaN	-252,4
Th <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	-1298,0
TiN	-336,6

UN	-294,7
U <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	-708,5
VN	-217,3
V <sub>2</sub> N	-264,5
Zn <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	-22,2
ZrN	-365,5

L'alliage peut contenir n'importe quelle quantité de dispersoïdes réfractaires ajoutés à l'alliage avant le cryobroyage, tels que des oxydes, des nitrures, des borures, des carbures, des oxynitrures et des oxycarbures. Et, comme avec n'importe quel alliage, l'alliage inventé peut contenir des concentrations faibles d'une variété de contaminants ou d'impuretés, généralement en dessous de 1% en poids.

Tel qu'employé ici, le terme « cryobroyage » décrit le broyage pur de constituants métalliques à des températures extrêmement basses dans un environnement d'azote liquide. Le cryobroyage s'effectue à l'intérieur d'un broyeur à haute énergie tel qu'un broyeur par frottement à billes avec des billes en céramique ou métalliques. Pendant le broyage, la température de broyage est réduite, du fait de l'emploi d'azote liquide, à une température entre -240°C et -150°C. Dans un broyeur par frottement à bille, l'énergie est fournie sous la forme d'un déplacement des billes à l'intérieur du broyeur, ce qui affecte une partie de la poudre d'alliage métallique à l'intérieur du broyeur, provoquant des pulvérisations répétées et le soudage du métal.

Les poudres d'alliages métalliques à forte résistance, les pièces extrudées et les pièces forgées de cette invention se présentent au départ comme un métal

pré-allié ou comme une combinaison de métaux qui n'ont pas été précédemment alliés. L'alliage de départ est fourni sous forme de petites particules ou de poudres. Lorsqu'ils ont été intimement combinés, mélangés et  
5 broyés, les composants de l'alliage forment une solution solide qui peut contenir une certaine quantité de précipité métallique.

Si la poudre métallique de départ est fournie pré-alliée, elle peut alors passer directement dans le  
10 processus de cryobroyage. Les poudres métalliques qui n'ont pas été auparavant alliées peuvent également continuer à l'étape du cryobroyage, puisque le cryobroyage va intimement mélanger le constituant d'aluminium aux autres constituants métalliques et ainsi  
15 allier les métaux. De la même manière, les matériaux réfractaires peuvent être dispersés dans l'alliage avant le cryobroyage, ou le cryobroyage peut être utilisé pour répartir les dispersoïdes à travers l'alliage.

Faisant maintenant référence à la figure 1, une fois  
20 que les constituants de l'alliage sont choisis 10, la poudre métallique combinée ou pré-alliée est cryobroyée 16. On préfère que le cryobroyage 16 des très petites particules de poudre métallique s'effectue à l'intérieur du broyeur à billes.

25 Comme le montre la figure 2, le broyeur à billes est généralement une cuve cylindrique 15a remplie d'un grand nombre de billes sphériques métalliques ou en céramique 15b, de préférence en acier inoxydable. Un rotor simple à axe fixe 15c est disposé à l'intérieur de la cuve du  
30 broyeur, et plusieurs bras disposés radialement 15d s'étendent depuis le rotor. Lorsque le rotor 15c fonctionne, les bras 15d provoquent un mouvement rotatif

des billes sphériques 15b dans le broyeur. Lorsque le broyeur contient de la poudre métallique et que le broyeur est activé, des parties de la poudre métallique s'agglomèrent entre les billes de métal 15b alors que  
5 celles-ci se déplacent autour du broyeur. La force des billes métalliques 15b affecte de manière répétée les particules de métal et provoque ensemble continuellement la mise en poudre et le soudage des particules métalliques. Ce broyage de la poudre métallique travaille  
10 en fait le métal à froid.

Le travail à froid transmet un niveau élevé de contrainte plastique à l'intérieur des particules de poudre. Pendant le travail à froid, la déformation répétée provoque l'établissement d'une sous-structure de  
15 dislocation à l'intérieur des particules. Après déformation répétée, les dislocations se développent pour former des réseaux cellulaires qui deviennent des joints de grain à angle élevé séparant les très petits grains du métal. Des diamètres de grain aussi petits qu'environ 2,5  
20 x  $10^{-8}$  mètres ont été observés par microscope électronique et mesurés par diffraction des rayons X à ce stade du processus. Les structures ayant des dimensions inférieures à  $10^{-7}$  mètres sont communément référencées comme des « nanostructurés » ou des « nanophases ».

25 Le travail à froid en présence d'azote liquide provoque également la formation de nitrures stables lorsque l'alliage contient des métaux qui sont à même de former des nitrures. Les nitrures formés pendant le travail à froid ont la forme de plans ou de feuilles qui  
30 ont généralement une épaisseur de 2 à 3 atomes. Les nitrures se forment sur les surfaces propres exposées des particules de poudre alors que les particules sont

fracturées pendant le cryobroyage. La formation des nitrures continue avec la poursuite du cryobroyage.

De l'acide stéarique peut être ajoutée comme un des composants à broyer avec la poudre métallique. Elle favorise la fracture et la re-soudure des particules de métal pendant le broyage, conduisant à un broyage plus rapide, et à une fraction plus importante de la poudre broyée produite pendant un cycle donné du processus.

Faisant à nouveau référence à la figure 1, pendant le broyage 16, la poudre métallique est réduite et maintenue à basse température en entourant le métal avec l'azote liquide. Entourer la poudre métallique d'azote liquide limite également l'exposition de la poudre métallique à l'oxygène ou à l'humidité de sorte que la poudre métallique est maintenue dans un environnement essentiellement exempt d'oxygène. En service, l'azote liquide est placé à l'intérieur du broyeur et peut bouillir jusqu'à ce que les particules métalliques et les billes du broyeur refroidissent et soient submergées par l'azote liquide.

Les paramètres de service du cryobroyage 16 vont dépendre du traitement nécessaire pour atteindre des résultats optimum pour l'alliage particulier à cryobroyer. Plusieurs facteurs, qui ont un effet sur la vitesse et l'étendue à laquelle les nitrures se forment dans l'alliage, comprennent la durée de broyage, le rapport poudre/billes, la finesse des particules de poudre de départ, l'étendue pour laquelle la poudre métallique a été pré-alliée avant le cryobroyage, et la vitesse de broyage.

La durée de cryobroyage d'un métal est un des paramètres les plus pratiques à manipuler afin de

contrôler le degré de formation de nitrures intrinsèques dans l'alliage cryobroyé. En général, la quantité de nitrures ajoutés à l'alliage correspond à la durée totale de cryobroyage, les durées plus longues de cryobroyage entraînant une formation de nitrures plus importante.

Dans le passé, on a supposé que les alliages métalliques traités thermo-mécaniquement à plus forte résistance étaient obtenus à partir de poudres métalliques cryobroyées qui étaient broyées pendant une durée suffisante pour obtenir une taille de grain de nanostructure d'équilibre à l'intérieur du métal. Les inventeurs ont montré que la résistance résultante de l'alliage traité thermo-mécaniquement dépend plus de la teneur en nitrures intrinsèques que de la taille de grain d'équilibre du métal cryobroyé. Ainsi, pour fournir un alliage de résistance accrue, le métal est cryobroyé dans des conditions telles qu'un niveau optimum de nitrures intrinsèques se forme à l'intérieur du métal par cryobroyage, lequel niveau optimum de nitrure est celui qui engendre un métal présentant une taille de grain souhaitée après avoir été traité thermo-mécaniquement. La teneur optimum en nitrures peut être obtenue avant ou ultérieurement à la durée de cryobroyage qui correspond à la structure de grain d'équilibre, et qui ne correspond pas nécessairement à la durée requise pour obtenir la structure de grain d'équilibre.

A titre d'exemple, les alliages d'aluminium ont jusqu'ici été cryobroyés jusqu'à l'obtention de leur structure de grain d'équilibre. N'importe quel traitement ultérieur a été considéré comme peu économique et inefficace. Pour les alliages d'aluminium typiques, on a observé que la quantité de nitrures intrinsèques formée

dans l'alliage correspondant à la formation des structures de grain d'équilibre est environ de 0,3% en poids à 0,6% en poids d'azote. Il est à noter que les teneurs en nitrures des alliages sont indiquées en termes de % en poids d'azote. Il est difficile de mesurer directement la teneur en nitrures d'un alliage, et l'on a trouvé que la teneur en azote correspond directement à la teneur en nitrures d'un alliage formant des nitrures. Ainsi, le pourcentage en poids d'azote est utilisé comme la mesure de la teneur en nitrures tout au long de cette présentation.

En continuant de cryobroyer le métal après obtention de la structure de grain d'équilibre, des nitrures supplémentaires peuvent se former au-delà de 0,6% en poids d'azote. Pour la production d'un alliage d'aluminium à forte résistance, on préfère continuer le cryobroyage jusqu'à ce que les nitrures intrinsèques formés dans l'alliage atteignent entre 0,45 et 0,8% en poids d'azote, et de préférence environ 0,5% en poids d'azote. Bien sûr la quantité de nitrures qui engendre le métal traité thermo-mécaniquement le plus avantageux dépend de l'alliage d'aluminium particulier à cryobroyer et des caractéristiques requises pour l'alliage résultant.

A titre d'exemple, dans les conditions du cryobroyage connu dans l'art, l'aluminium peut être cryobroyé dans des conditions qui atteignent une structure de grain d'équilibre en près de 8 heures. Mais, le cryobroyage de l'aluminium de l'ordre de 16 heures dans les mêmes conditions produit un alliage ayant approximativement 1,3% en poids de nitrures formés intrinsèquement ajoutés pendant le processus de

cryobroyage. La capacité à contrôler l'addition de ces nitrures permet la production d'aluminium traité thermo-mécaniquement ayant des tailles de grain et des structures qui étaient auparavant inatteignables.

5           Après le cryobroyage 16 mais avant le traitement thermo-mécanique 40, l'alliage métallique consiste en une solution solide homogène ayant une quantité accrue de nitrures intrinsèques ajoutés depuis le processus de cryobroyage 16, présentant de manière facultative des  
10 composants réfractaires ajoutés et présentant de manière facultative des quantités minimales de précipités métalliques dispersés dans l'alliage. La structure de grain dans l'alliage est très stable et la taille de grain est inférieure à  $0,5\mu\text{m}$ . En fonction de l'alliage et  
15 de l'importance du broyage, la taille de grain moyenne est inférieure à  $0,3\mu\text{m}$  et peut être en dessous de  $0,1\mu\text{m}$ .

Après avoir produit la poudre d'alliage métallique, de composition, de structure de grain et de composition en azote justes, elle est de préférence transformée en  
20 une configuration qui peut avoir la forme d'un objet utile.

Conformément à un mode de réalisation de l'invention, la poudre métallique cryobroyée est mise en boîte 18, dégazée 20, et enfin consolidée 25, au moyen  
25 d'une presse isostatique à chaud. Après l'étape de consolidation 25, le métal est une masse solide qui peut être travaillée et mise en forme. Le métal consolidé est extrudé 30 en un composant métallique utilisable, et forgé 35 si nécessaire. La mise en boîte, le dégazage, la  
30 compaction, l'extrusion et le forgeage de ces alliages à particules sont connus dans l'art et des procédés connus

peuvent être utilisés avec les particules améliorées de l'invention.

Des composants formés à partir de l'alliage métallique peuvent être forgés 35 si l'extrusion n'est pas capable de produire une partie de la forme ou de la  
5 taille convenable. On souhaite également forger ces composants qui nécessitent une ductilité supplémentaire dans une direction autre que la direction de l'extrusion. La combinaison de la consolidation 25, de l'extrusion 30,  
10 avec n'importe quelle étape de travail ou de chauffage supplémentaire est désignée généralement comme traitement thermo-mécanique 40.

Pour la première fois, les paramètres de cryobroyage peuvent être utilisés pour manipuler la teneur en  
15 nitrures de l'alliage cryobroyé de telle sorte que l'alliage cryobroyé, à son tour, engendre un alliage à résistance extrêmement forte et de petite taille de grain après avoir soumis l'alliage cryobroyé à des traitements thermo-mécaniques.

20

### Exemples

Exemple 1 : Production et essai pour un alliage d'aluminium/magnésium avec 0,3% en poids d'azote.

Des poudres d'alliage d'aluminium de composition de  
25 6,7% en poids de Mg et de Al (équilibre) ont été cryobroyées, mises en boîte, dégazées, consolidées et extrudées en une barre de 7,62 cm (3") de diamètre. Le cryobroyage s'est effectué de la façon suivante. Le broyeur a été rempli avec 640 kilogrammes de billes en  
30 acier de 6,35 mm (0,25 pouces) de diamètre. L'azote liquide a été coulé dans le broyeur. L'écoulement a été maintenu pendant au moins environ 1 heure pour refroidir

les billes et le broyeur jusqu'à ce que la vitesse d'ébullition soit suffisamment basse pour permettre aux billes d'être complètement submergées dans l'azote liquide. Une trémie de transfert a été chargée avec  
5 17 445 grammes de poudre d'aluminium, 2 555 grammes de poudre à 50% en poids d'aluminium et 50% en poids de magnésium, et 40 grammes d'acide stéarique. Le chargement de la trémie s'est effectué dans une boîte à gants pendant la purge de l'azote sec. Ces composants ont été  
10 transférés depuis la trémie dans le broyeur par écoulement depuis la trémie dans un tube inséré à travers le couvercle de la cuve du broyeur. Les bras du broyeur étaient alors en rotation par impulsions brèves pour faire descendre graduellement cette charge métallique de  
15 poudre dans l'azote liquide et les billes d'acier.

Ensuite, la vitesse de rotation du broyeur a été augmentée à 100 RPM et maintenue à 100 RPM pendant une durée suffisante pour augmenter la teneur en azote de la poudre jusqu'à 0,3% en poids tel que mesuré avec un  
20 analyseur d'azote Leco™, connu dans l'industrie. Le niveau d'azote liquide a été maintenu au-dessus des billes tout au long de la période de cryobroyage. A la fin de la période de cryobroyage, la poudre métallique broyée avec l'azote liquide s'est écoulee au travers  
25 d'une vanne dans le fond du broyeur dans des bacs en acier. Ces bacs ont été chargés dans une boîte à gants, où l'azote liquide a pu bouillir, ce qui a exigé approximativement 6 à 10 heures. Une purge de l'azote sec a été maintenue pendant et après l'ébullition pour  
30 empêcher l'exposition de la poudre à l'air ou à l'humidité. La poudre sèche a été pesée et emballée dans des conteneurs de stockage.

La poudre sèche a été chargée dans une boîte d'environ 27,94 cm (11 pouces) de diamètre par 17,78 cm (7 pouces) de long. Un couvercle de boîte a été soudé sur le dessus pour fermer et sceller la boîte. La boîte a été évacuée par une pompe à vide connectée à une vanne soudée à un orifice dans le couvercle. La boîte a été chauffée à environ 316°C (600F) pendant qu'elle était connectée à la pompe à vide, pour faciliter le dégazage de la boîte. La boîte a été maintenue à 316°C (600F) jusqu'à ce que le vide, mesurée dans la vanne de connexion, ait atteint un niveau indiquant que le dégazage était proche de l'achèvement. La boîte a pu refroidir, puis la vanne d'évacuation a été plissée et soudée pour sceller la boîte.

Ensuite, la boîte et la poudre ont subi une compaction isostatique à chaud à 316°C (600F) et  $103,42 \cdot 10^6$  Pa (15 ksi) pendant 4 heures, consolidant la poudre d'environ 65% à environ 100%. La boîte a été retirée de la billette de poudre compactée pour aller à l'usinage. La billette a ensuite été usinée en une forme cylindrique, en préparation pour l'extrusion. La billette a été extrudée à travers des matrices coniques, depuis un diamètre d'environ 22,86 cm (9 pouces) vers un diamètre d'environ 7,62 cm (3 pouces), à une température d'environ 204°C (400F), à une vitesse de piston de 0,508 mm par seconde (0,02 pouces par seconde).

La taille moyenne de grain de la forme extrudée résultante a été définie à 400 nm par microscope à balayage électronique d'émission de champ.

Exemple 2 : Production et essai pour un alliage d'aluminium et de magnésium avec 0,45% en poids d'azote

Des poudres d'alliage d'aluminium de composition de 6,7% en poids de Mg et de Al (équilibre) ont été cryobroyées, mises en boîte, dégazées, consolidées et extrudées en une barre de 7,62 cm (3") de diamètre telle que décrite dans l'exemple 1 ci-dessus, sauf que les poudres ont été cryobroyées à une vitesse de broyeur de 100 RPM pendant une durée suffisante pour augmenter la teneur en nitrures de la poudre jusqu'à 0,45% en poids.

La taille moyenne de grain de l'extrusion qui en résulte a été définie à 200 nm par microscope à balayage électronique d'émission de champ.

La comparaison de ces extrusions d'alliages dans les exemples 1 et 2 indique que la teneur accrue en nitrures introduite par cryobroyage d'un alliage métallique correspond à une croissance de grain réduite lors du traitement thermo-mécanique. L'alliage avec 0,3% en poids d'azote sous forme de nitrures formés intrinsèquement a engendré, après le traitement thermo-mécanique (compaction isostatique à chaud), un alliage d'une taille de grain de 400 nm. L'alliage avec 0,45% en poids d'azote sous forme de nitrures intrinsèquement formés a engendré, après traitement thermo-mécanique, un alliage d'une taille de grain de 200 nm. Ainsi, le contrôle de la teneur en nitrures a eu un effet considérable sur la taille de grain des métaux traités thermo-mécaniquement.

### Exemple 3 : Mesure du rapport entre la charge de rupture et la teneur en azote.

Des échantillons de métal ont été préparés généralement en conformité avec le procédé ébauché/indiqué dans l'exemple 1, entraînant les compositions spécifiées dans le tableau 2. Les données et

graphiques ont été générés à partir des relevés prises à température ambiante, environ 20°C. Les mesures à température ambiante ont eu tendance à donner une présentation plus précise de la ductilité, et donc ont été utilisées à la place des analyses à températures cryogéniques.

10 Tableau 2 : Comparaison entre des échantillons d'alliages d'aluminium avec différentes teneurs en azote en fonction de la charge de rupture et de l'allongement.

Echantil lons ID	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	C	H <sub>2</sub>	Charge de rupture rt	Allongement rt
0	0,56	0,56	1691	54	102	1,5
1	0,38	0,54	1420	49	93,6	4,7
2	0,41	0,43	1221	41	90,6	4,9
3	0,51	0,65	1532	69	104	1
4	0,45	0,82	1749	69,5	101,2	1,3
5	0,35	0,75	1565	43	99,4	1,8
6	0,41	0,72	1590	52,5	99,3	1,7
7	0,24	0,46	1560	40,2	92,3	5,4
8	0,25	0,52	1443	32,8	91,5	6,4
9	0,24	0,56	1620	50,4	92,3	5
10	0,24	0,59	1670	40,9	96,2	5,7
11	0,25	0,58	1683	43,3	94,4	5,7
12	0,23	0,39	1687	40,4	88,4	5,7
13	0,18	0,29	1970	26,1	87	4,5
14	0,23	0,31	1828	27,8	89,5	4,3
15	0,23	0,32	2101	31,7	86	6,3
16	0,25	0,51	1687	37,9	96,5	4,2
17	0,21	0,37	1527	34,9	96,5	5,6
18	0,24	0,38	1503	43,1	89,2	3,4

19	0,21	0,32	1750	41,8	87,7	5,9
20	0,21	0,34	1653	36,4	78,3	14,19

Faisant référence à la figure 4, la charge de rupture en fonction de la teneur en azote pour des échantillons de 0 à 20 est indiquée dans le tableau 2 ci-dessus. Les résultats indiqués montrent que la charge de rupture des alliages est linéairement proportionnelle à la teneur en azote de l'alliage. Ainsi, on a montré que la teneur accrue en azote augmente la résistance dans l'alliage en stoppant les dislocations à l'intérieur des grains et en refrénant la croissance de grains.

Beaucoup de modifications et d'autres modes de réalisation viendront à l'esprit de l'homme de métier concerné par cette invention bénéficiant des enseignements présentés dans les descriptions précédentes et les dessins associés. Ainsi, Il faut comprendre que l'invention n'est pas limitée aux modes de réalisation présentés et que des modifications et d'autres modes de réalisation sont destinés à être inclus dans le champ des revendications en annexe. Bien que des termes spécifiques soient employés ici, ils sont seulement utilisés dans un sens générique et descriptif et non pas dans un but de limitation.

REVENDEICATIONS

1. Procédé d'amélioration de poudres métalliques comprenant les étapes consistant à :
  - fournir une poudre d'alliage métallique dans laquelle l'alliage possède au moins un composant métallique présentant une enthalpie négative de formation avec l'azote, et
  - former des nitrures intrinsèques dans l'alliage.
  
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les nitrures intrinsèques sont formés par cryobroyage de l'alliage métallique dans un milieu d'azote liquide.
  
3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que l'étape de cryobroyage comprend les étapes consistant à :
  - fournir de la poudre métallique à un broyeur par frottement à billes;
  - maintenir la fourniture de poudre métallique dans une atmosphère essentiellement sans oxygène ;
  - fournir de l'azote liquide au broyeur ;
  - activer le broyeur de sorte que la poudre métallique est impactée de façon répétée entre les billes métalliques dans le broyeur ;
  - désactiver le broyeur ; et,
  - retirer la poudre métallique cryobroyée de le broyeur.
  
4. Procédé selon la revendication 2 ou la revendication 3, caractérisé en ce que l'étape de cryobroyage se poursuit pendant plus de 8 heures.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que les grains de la poudre ont une taille de grain inférieure à 0,5  $\mu\text{m}$ .
- 5
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 à 5, caractérisé en ce qu'il comporte en outre une étape consistant à traiter thermo-mécaniquement la poudre cryobroyée.
- 10
7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que l'étape de traitement thermo-mécanique de la poudre comprend les étapes consistant à :
- retirer les composants gazeux de la poudre cryobroyée ;
  - 15 - consolider la poudre cryobroyée en une billette métallique ; et
  - extruder la billette métallique.
- 20
8. Procédé selon la revendication 6 ou la revendication 7, caractérisé en ce que le métal traité thermo-mécaniquement a une taille de grain inférieure à 400 nm, et de préférence inférieure à 200 nm.
- 25
9. Procédé selon la revendication 7 ou la revendication 8, caractérisé en ce que la consolidation de la poudre cryobroyée comprend la compression de la poudre à l'intérieur d'une presse isostatique à chaud.
- 30
10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 à 9, caractérisé en ce que ledit au moins métal ayant une

enthalpie négative de formation avec l'azote présente un pourcentage en poids majoritaire de l'alliage.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 à 5 10, caractérisé en ce que ledit au moins métal ayant une enthalpie négative de formation avec l'azote est choisi parmi le groupe comprenant l'aluminium, le fer, le molybdène, le chrome, le vanadium, le niobium, le tantale, le titane, le zircon, le hafnium, et des 10 combinaisons entre eux.

12. Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que ledit au moins métal ayant une enthalpie négative de formation avec l'azote est l'aluminium et dans lequel 15 l'étape consistant à former des nitrures intrinsèques comprend l'étape consistant à former des nitrures d'aluminium.

13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 à 20 12, caractérisé en ce qu'il comprend en outre une étape consistant à pré-allier la poudre fournie avant le cryobroyage.

14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 25 13, caractérisé en ce que la poudre contient des dispersoïdes réfractaires qui y sont dispersés.

15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 30 13, caractérisé en ce que la poudre métallique est exempte de dispersoïdes réfractaires.

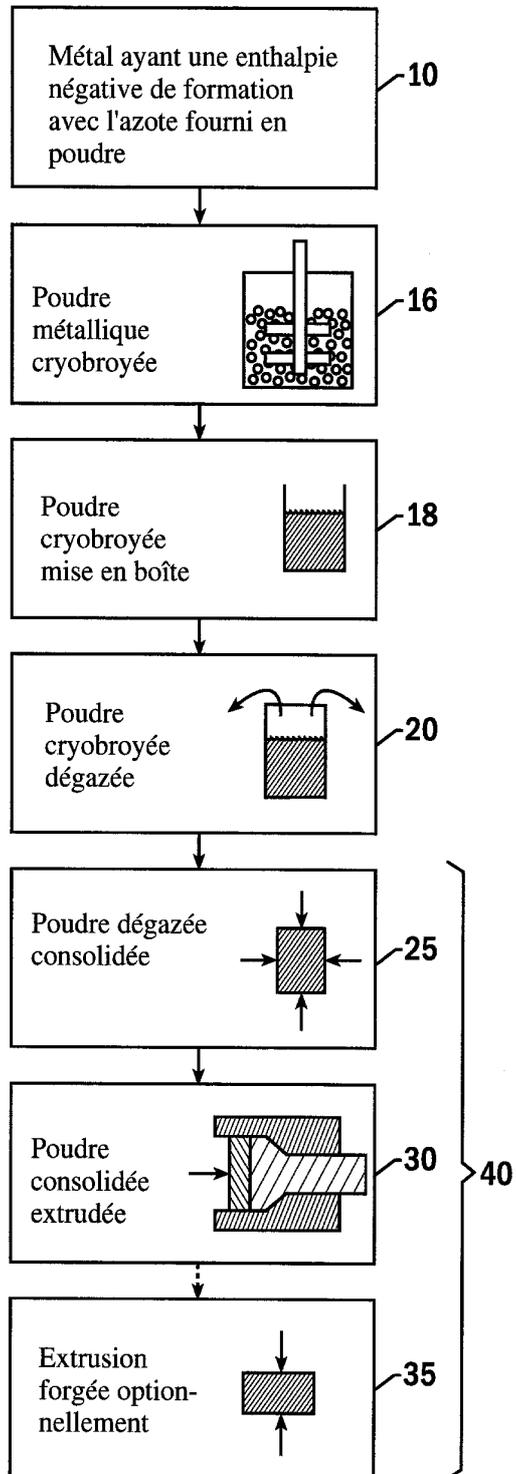
16. Alliage métallique produit conformément au procédé d'amélioration de poudres métalliques selon l'une quelconque des revendications 1 à 15.

5 17. Alliage selon la revendication 16, caractérisé en ce que le métal a une taille moyenne de grain inférieure à 0,5  $\mu\text{m}$ .

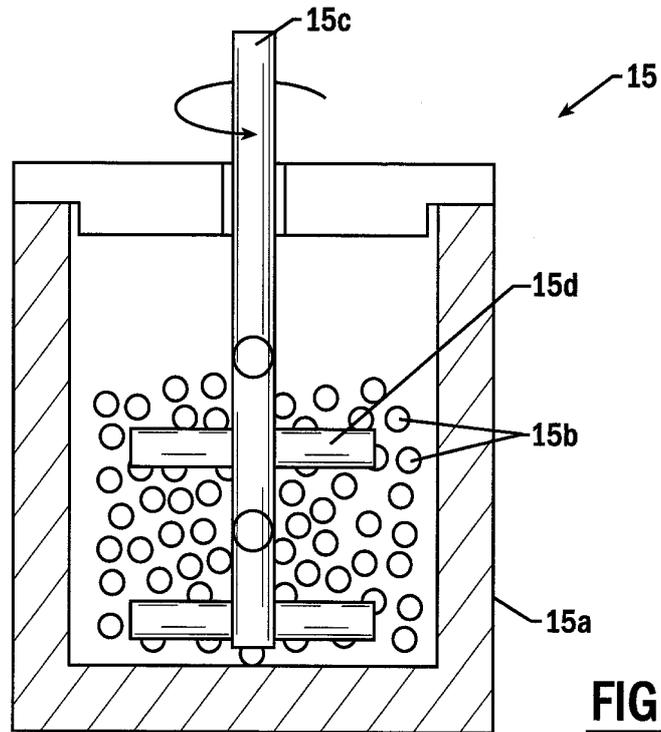
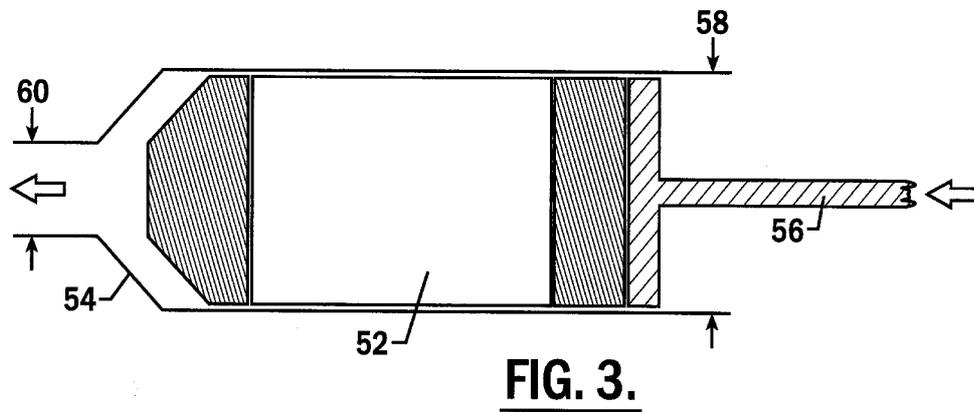
10 18. Procédé de contrôle de la croissance de grain pendant le traitement thermo-mécanique d'alliages cryobroyés, comprenant les étapes consistant à former des nitrures intrinsèques à l'intérieur de l'alliage cryobroyé avant de soumettre l'alliage à un traitement thermo-mécanique.

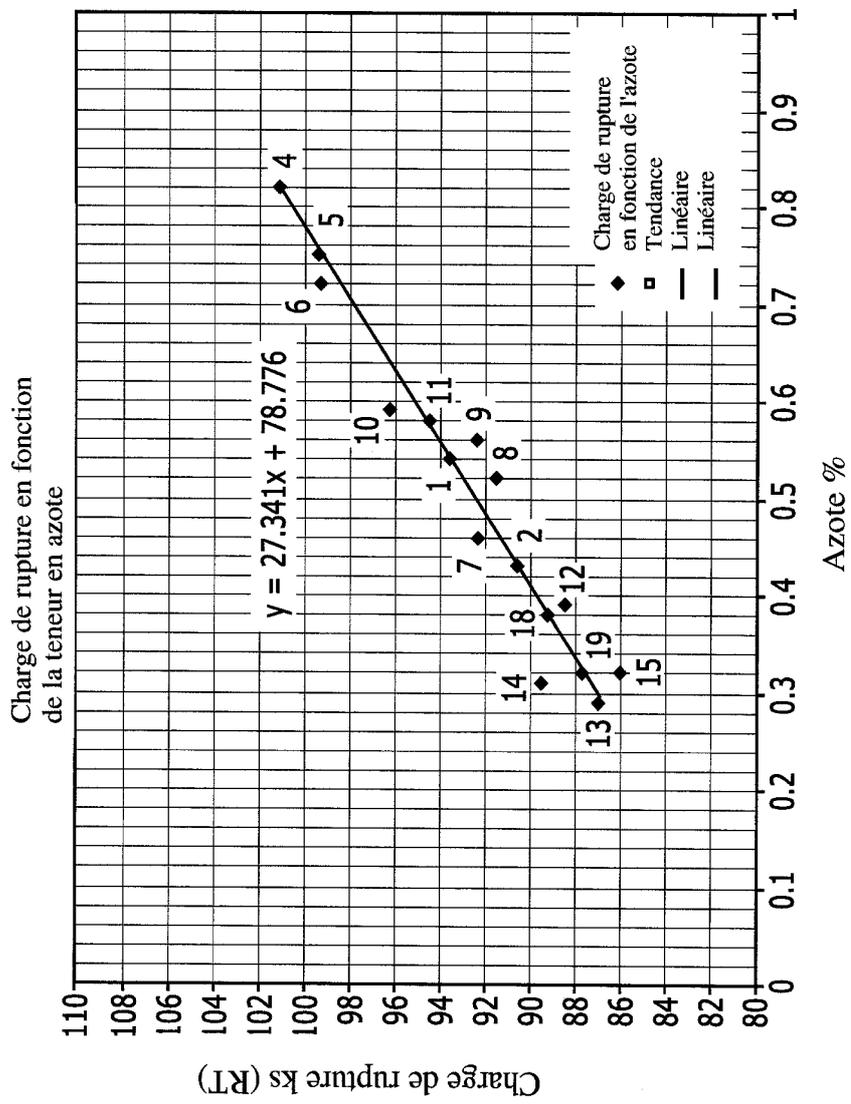
15 19. Procédé selon la revendication 18, caractérisé en ce que l'étape consistant à former des nitrures intrinsèques comprend l'étape consistant à former environ 0,45% en poids d'azote à environ 0,8% en poids d'azote de nitrures intrinsèques pendant le cryobroyage dans de l'azote  
20 liquide, et de préférence à former environ 0,5% en poids d'azote de nitrures intrinsèques.

1/3

**FIG. 1.**

2/3

**FIG. 2.****FIG. 3.**



**FIG. 4.**