

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
17 juillet 2014 (17.07.2014)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2014/108470 A1

- (51) Classification internationale des brevets :
C22C 32/00 (2006.01) C22C 1/05 (2006.01)
- (21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2014/050322
- (22) Date de dépôt international :
9 janvier 2014 (09.01.2014)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :
13 50249 11 janvier 2013 (11.01.2013) FR
- (71) Déposant : COMMISSARIAT À L'ÉNERGIE ATOMIQUE ET AUX ÉNERGIES ALTERNATIVES [FR/FR]; 25 Rue Leblanc, Bâtiment "Le Ponant D", F-75015 Paris (FR).
- (72) Inventeurs : CHAFFRON, Laurent; 14 rue de la Garenne, F-91360 Villemoisson sur Orge (FR). NUNES, Daniel; 28 rue du Colombier, F-91400 Saclay (FR).
- (74) Mandataire : AHNER, Philippe; BREVALEX, 95, rue d'Amsterdam, F-75378 PARIS CEDEX 8 (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

(54) Title : METHOD FOR PRODUCING AN AL/TiC NANOCOMPOSITE MATERIAL

(54) Titre : PROCÉDÉ D'ÉLABORATION D'UN MATÉRIAU NANOCOMPOSITE Al/TiC

(57) Abstract : The invention concerns a method for preparing an Al/TiC nanocomposite material comprising an aluminium matrix in which particles comprising TiC are dispersed and having a nanometric size. It comprises: a) preparing a first mixture of powders by bringing into contact a graphite powder and a titanium aluminide powder of formula Al_3Ti , the two powders having particles that are micrometric in size or larger; b) preparing a second mixture of powders by mechanosynthesis of the first mixture of powders, the second mixture of powders being completely or partially formed from particles comprising both titanium aluminide and graphite; c) compressing the second mixture of powders to obtain one or more tablets; d) reactive sintering of the tablet or tablets, whereby the Al/TiC nanocomposite material is obtained.

(57) Abrégé : L'invention a trait à un procédé de préparation d'un matériau nanocomposite Al/TiC comprenant une matrice en aluminium dans laquelle sont dispersées des particules comprenant du TiC et ayant une taille nanométrique. Il comprend : a) la préparation d'un premier mélange de poudres par mise en contact d'une poudre de graphite et d'une poudre d'aluminure de titane de formule Al_3Ti , les deux poudres ayant des particules de taille micrométrique ou supérieure; b) la préparation d'un deuxième mélange de poudres par mécano-synthèse du premier mélange de poudres, le deuxième mélange de poudres étant formé en tout ou partie de particules comprenant à la fois de l'aluminure de titane et du graphite; c) la compression du deuxième mélange de poudres pour obtenir un ou des comprimés; d) le frittage réactif du ou des comprimés, moyennant quoi on obtient le matériau nanocomposite Al/TiC.

WO 2014/108470 A1

PROCEDE D'ELABORATION D'UN MATERIAU NANOCOMPOSITE Al/TiC**DESCRIPTION****DOMAINE TECHNIQUE**

5 La présente invention a trait à un procédé d'élaboration d'un matériau nanocomposite Al/TiC, à savoir un matériau comprenant une matrice en aluminium dans laquelle sont dispersés des renforts de TiC de tailles nanométriques.

 Ce procédé peut notamment trouver application dans les domaines de l'aéronautique et de l'automobile.

10 ÉTAT DE LA TECHNIQUE ANTÉRIEURE

 Dans le domaine de l'automobile et de l'aéronautique, les industriels cherchent à obtenir des matériaux légers et résistants. Or, la plupart des matériaux industrialisables légers sont très peu résistants.

 C'est la raison pour laquelle les matériaux à matrice métallique (CMM),
15 qui comprennent une matrice métallique (métal ou alliage métallique) dans laquelle sont incorporés des renforts (particules, fibres ou autres) métalliques ou céramiques, sont particulièrement appréciés. En effet, l'intérêt des CMM par rapport aux alliages légers (à base d'aluminium, de magnésium ou de titane) est qu'ils présentent des rapports E/ρ (module élastique/masse volumique) et σ/ρ (limite d'élasticité/masse volumique) très
20 élevés.

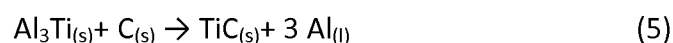
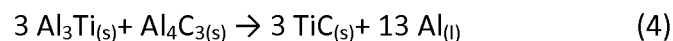
 Parmi les matériaux CMM ayant une matrice en alliage léger, les composites Al/TiC, qui sont des alliages d'aluminium renforcés par des particules de carbure de titane, sont des matériaux particulièrement intéressants, car ils combinent la ductilité, la conductivité électrique et thermique de la matrice d'aluminium, avec la
25 résistance mécanique, la rigidité et la dureté du carbure de titane. Cette combinaison de propriétés rend les composites Al/TiC particulièrement attractifs pour une utilisation dans l'automobile ou l'aéronautique, car outre leurs propriétés mécaniques, ils permettent également une économie de poids intéressante.

Les composites Al/TiC suscitent également beaucoup d'intérêt du fait de la bonne stabilité thermochimique du carbure de titane, qui rend possible une fabrication in situ de ces composites par des méthodes de solidification depuis l'état liquide à partir des trois éléments constitutifs Al, Ti, C. Cependant, la réalisation des composites Al/TiC n'est pas aussi simple.

En effet, les matériaux CMM qui sont obtenus par solidification (brassage, infiltration...) ou par soudage diffusion présentent des contraintes d'élaboration (problèmes de mouillabilité des renforts par le métal en fusion, difficultés d'obtention d'une distribution homogène des renforts, apparition de réactions parasites à l'interface renfort/métal en fusion), ce qui a pour effet de détériorer les propriétés mécaniques des matériaux CMM ainsi réalisés.

Dans le cas d'un composite Al/TiC, de nombreuses réactions interviennent et jusqu'à trois composés différents (Al_3Ti , Al_4C_3 et TiC) peuvent coexister durant la fabrication in situ du composite. Or, les occurrences et les amplitudes de ces réactions dépendent non seulement de la nature des constituants de départ et de la température à laquelle est réalisée la réaction, mais aussi de la teneur en carbone du carbure de titane formé. La fabrication d'un tel composite est donc délicate.

A titre d'exemple, Nukami et Flemings décrivent dans le document [1] la synthèse in situ de composites à matrice aluminium renforcée par des particules de TiC par solidification. Plus particulièrement, le composite est obtenu en procédant à l'infiltration d'une préforme Al-Ti-C, obtenue en compactant des poudres de Al, Ti, C, par de l'aluminium en fusion. Nukami et Flemings ont ainsi constaté l'apparition de plusieurs réactions durant la synthèse du composite, à savoir :



Le composite Al/TiC peut donc être élaboré de différentes façons selon différents chemins réactionnels, ce qui a pour conséquence qu'il est difficile de contrôler la composition chimique et la microstructure du composite ainsi obtenu.

Une autre manière de procéder pour obtenir un composite Al/TiC consiste à broyer les trois éléments constitutifs de base, Al, Ti, C. Le principal avantage de cette solution est qu'elle permet de maîtriser la composition du composite, mais l'inconvénient majeur est qu'en partant de composés plus ou moins ductiles, on risque, outre le collage des poudres, d'engendrer des inhomogénéités de composition au sein du composite obtenu.

Enfin, on peut envisager de synthétiser un composite Al/TiC en dispersant des particules de TiC de taille micrométrique dans l'aluminium, par exemple en co-broyant par cryobroyage de l'aluminium avec des particules de TiC de taille micrométrique. Or, si les propriétés mécaniques (résistance à rupture, module d'Young, tenue en fatigue) du composite Al/TiC ainsi obtenu sont effectivement améliorées, cela se fait au détriment de la facilité d'usinage des matériaux, voire de leur qualité de surface, à cause de la taille des particules de renforts utilisées qui provoquent une usure accélérée des outils de coupe et des arrachements de matière.

Pour remédier à ce problème de la rugosité de surface, il a été proposé de diminuer la taille des renforts et d'utiliser des particules de taille submicrométrique (c'est-à-dire inférieure à 1 μm et supérieure à 100 nm), voire nanométrique. On a cependant constaté que, pour les composites résultant de l'incorporation de particules de taille nanométrique (ces composites étant appelés NCMM, le N signifiant « nano », ou nanocomposites), les propriétés mécaniques attendues ne sont pas atteintes en ce qui concerne l'allongement à rupture. En effet, on obtient, dans le cas d'un Al/SiC par exemple, des valeurs d'allongement à rupture autour de 0,3%, alors que la valeur basse d'allongement à rupture minimale requise pour l'utilisation d'un matériau CMM est de 3%. La cause de ces mauvais résultats est vraisemblablement liée à l'introduction d'impuretés dans le composite, du fait de l'utilisation de poudres nanométriques qui sont, par nature, extrêmement réactives. Or, ces impuretés peuvent donner naissance à des

phases secondaires, qui sont localisées aux joints de grains et qui conduisent à un affaiblissement du comportement mécanique du composite.

Au regard des inconvénients susmentionnés, les inventeurs se sont fixé pour objectif de mettre en place un procédé de fabrication d'un matériau NCMM Al/TiC à très fine dispersion de carbure de titane, qui permette non seulement de renforcer la matrice d'aluminium, mais également de garantir une très faible rugosité de surface.

EXPOSÉ DE L'INVENTION

Pour ce faire, les inventeurs ont mis en place un procédé de préparation d'un matériau nanocomposite Al/TiC comprenant une matrice en aluminium dans laquelle sont dispersées des particules comprenant du TiC et ayant une taille nanométrique, ledit procédé comprenant les étapes suivantes :

a) la préparation d'un premier mélange de poudres par mise en contact d'une poudre de graphite et d'une poudre d'aluminure de titane de formule Al_3Ti , les deux poudres ayant des particules de taille micrométrique ou supérieure ;

b) la préparation d'un deuxième mélange de poudres par mécanosynthèse du premier mélange de poudres, le deuxième mélange de poudres étant formé en tout ou partie de particules comprenant à la fois de l'aluminure de titane et du graphite ;

c) la compression du deuxième mélange de poudres pour obtenir un ou des comprimés ;

d) le frittage réactif du ou des comprimés, moyennant quoi on obtient le matériau nanocomposite Al/TiC.

Dans le cadre de la présente invention, on entend par « nanocomposite » un composite présentant au moins deux phases et au moins l'une de ces phases a au moins l'une de ses dimensions qui est nanométrique. Dans le cas présent, ce sont les renforts (les particules de TiC) qui ont une taille nanométrique.

Dans ce qui précède et ce qui suit, le terme « taille », appliqué à des particules ou à des cristallites, désigne la plus grande dimension de ces grains ou de ces cristallites. Le terme « nanométrique » signifie supérieur ou égal à 1 nm et inférieur ou

égal à 100 nanomètres. Le terme « micrométrique » signifie supérieur ou égal à 1 micromètre et inférieur à 1000 micromètres.

On rappelle par ailleurs que le terme « particules » désigne des éléments dont le rapport de la plus grande dimension sur la plus petite dimension est inférieur ou égal à 2. Les particules peuvent donc être sphériques ou quasi-sphériques, cubiques ou quasi-cubiques, rhomboédrique ou quasi-rhomboédrique...

Le procédé objet de l'invention repose sur la combinaison de deux techniques complémentaires qui ne nécessitent aucune matière première de taille nanométrique pour la réalisation d'un matériau nanocomposite comprenant une matrice d'aluminium renforcée par des particules de carbure de titane (TiC) de taille nanométrique.

La première technique est une mécano-synthèse (également connue sous le terme de broyage mécanique à haute énergie ou « mechanical alloying » en anglais) dont le rôle est double : il s'agit, d'une part, d'homogénéiser à l'échelle la plus fine possible les précurseurs, Al_3Ti et C, en vue de favoriser la formation complète du composite Al/TiC par un traitement thermique ultérieur (frittage réactif) et, d'autre part, de minimiser la quantité de TiC formée au cours du broyage, la présence de grains de TiC, très durs et très abrasifs, entraînant une contamination inéluctable de la poudre par des éléments provenant du dispositif de broyage (par exemple, arrachement de particules d'acier de l'enceinte de broyage).

Pour rappel, la technique de la mécano-synthèse consiste en un broyage, dans un dispositif du type broyeur ou attriteur, de poudres de taille micrométrique ou supérieure d'un composé A (ici, le graphite) et d'un composé B (l'aluminure de titane Al_3Ti) pendant un temps suffisant (souvent de plusieurs heures) pour essayer d'obtenir une poudre intimement mélangée présentant une phase A et une phase B. En fait, au cours du broyage, il y a une alternance de déformations plastiques, de fractures et de collages, qui font que les poudres initiales A et B peuvent conserver leur composition initiale, voire constituer un composé C à l'issue du broyage (on parle alors de mécanosynthèse réactive).

A l'issue de l'étape b), on obtient donc un deuxième mélange de poudres dont tout ou partie des particules sont formées d'une phase de graphite et d'une phase d'aluminure de graphite Al_3Ti (il y a coexistence de ces deux phases au sein d'une même particule). De préférence, au sein des particules, ces deux phases sont intimement
5 mélangées et la répartition de ces deux phases est homogène à l'échelle la plus fine possible.

La seconde technique est un frittage réactif qui a pour but, d'une part, de former le matériau composite souhaité et, d'autre part, de densifier au maximum le matériau obtenu.

10 En ce qui concerne l'étape b) de préparation du deuxième mélange, la mécano-synthèse peut être réalisée selon des conditions particulières.

La mécano-synthèse peut être réalisée pendant une durée comprise entre 24 et 48 heures et cette durée est de préférence égale à 36 heures.

La mécano-synthèse peut être réalisée dans une enceinte d'un dispositif
15 de broyage, ladite enceinte n'étant pas refroidie au cours de la mécano-synthèse. En fait, au cours du broyage, les chocs répétés entre les particules entre elles ou contre la paroi de l'enceinte produisent de la chaleur. Si l'enceinte n'est pas refroidie, la mécano-synthèse est donc réalisée à une température supérieure à la température ambiante et peut par exemple atteindre une température de 80°C.

20 La mécano-synthèse peut être réalisée dans une enceinte d'un dispositif de broyage, cette enceinte étant munie d'un rotor qui, au cours de la mécano-synthèse, effectue des cycles de broyage et désagglomération successifs, le rotor tournant, à chaque cycle, à une première vitesse durant une première durée au cours de la phase de broyage dudit cycle et à une deuxième vitesse durant une deuxième durée au cours de la
25 phase de désagglomération dudit cycle, la première vitesse étant d'au moins de 200 tr/min plus rapide que la deuxième vitesse et la première durée étant au moins deux fois plus longue que la deuxième durée. La première vitesse peut être comprise entre 1 400 et 800 tr/min et la deuxième vitesse comprise entre 1 000 et 400 tr/min. La première durée peut être comprise entre 1 et 5 minutes et la deuxième durée comprise entre 20
30 secondes et 3 minutes.

La mécano-synthèse peut être réalisée dans une enceinte d'un dispositif de broyage, ladite enceinte étant remplie entre 15 et 30% de son volume, de préférence à 25%.

5 Selon une variante possible de l'invention, lorsque l'enceinte du dispositif de broyage comporte des billes de broyage, le rapport du volume du premier mélange de poudres sur le volume des billes de broyage est de préférence compris entre 5 et 12%.

De préférence, le deuxième mélange de poudres comprend au plus 35% en poids de TiC.

10 En ce qui concerne l'étape c) de compression du deuxième mélange, il peut par exemple s'agir d'un pastillage pour obtenir une ou plusieurs pastilles. Quoiqu'il en soit, la compression du deuxième mélange peut comprendre le placement du deuxième mélange dans un moule de forme adaptée pour former un ou plusieurs comprimés et l'application d'un pressage uniaxial ou d'un pressage isostatique à froid au contenu dudit moule.

En ce qui concerne l'étape d) de frittage, il peut être réalisé à une température comprise entre 900°C et 1 400°C.

20 Il peut être réalisé pendant une durée comprise entre 1 et 15 minutes. Il est bien entendu que la durée du frittage s'entend comme la durée à compter du moment où la température de frittage est atteinte.

La température de frittage peut être atteinte en chauffant le ou les comprimés à une vitesse comprise entre 100°C/min et 400°C/min. Cette vitesse de chauffe est de préférence d'au moins 300°C/min. Une vitesse de chauffe rapide permet de limiter le grossissement des grains (cristallites), tout en conservant la densification du matériau. On précise que la vitesse de refroidissement est de préférence identique ou sensiblement identique (à plus ou moins 5%) à la vitesse de chauffe.

De préférence, le frittage est réalisé à une température de 1 000°C et pendant une durée comprise entre 1 et 5 minutes, la température de frittage étant atteinte en chauffant le ou les comprimées à une vitesse de 300°C/min.

De préférence, le procédé selon l'invention comprend en outre, après l'étape b) et avant l'étape c), une étape de tamisage du deuxième mélange de poudres, pour sélectionner les particules ayant une taille comprise entre 50 et 200 micromètres.

Les matériaux obtenus selon le procédé objet de l'invention présentent
5 de nombreux avantages.

Le procédé selon l'invention permet d'obtenir des nanocomposites ayant un allongement à rupture proche de 7%, bien meilleur que celui obtenu par les nanocomposites de l'art antérieur obtenu en introduisant une phase dispersée de carbure de taille micrométrique dans de l'aluminium, qui peinent à atteindre la valeur
10 basse d'allongement à rupture requise pour l'utilisation des CMM, qui est de 3%.

D'autre part, le procédé selon l'invention présente l'avantage de ne pas utiliser de poudres nanométriques lors de la fabrication du NCMM, ce qui est un atout majeur vis-à-vis des contraintes drastiques d'utilisation de matériaux nanométriques dans l'industrie (dissémination, pyrophoricité...). Dans le procédé proposé, les produits de
15 départ sont de taille micrométrique ou supérieure (de préférence de taille micrométrique, mais supérieure à 100 μm). La nanostructuration se produit in situ pendant le traitement thermique final, ce qui élimine tout risque lié à l'utilisation de particules nanométriques.

Le procédé selon l'invention permet d'obtenir un matériau composite
20 dense, à faible rugosité de surface, qui allie légèreté et bonnes propriétés thermomécaniques et qui présente des facilités de mise en forme (usinage en particulier) améliorées. Un tel matériau peut être utilisé dans l'aéronautique et dans l'automobile, par exemple pour la réalisation de pistons de moteurs à combustion.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront à la
25 lecture du complément de description qui suit et qui se rapporte à un mode de réalisation particulier d'un matériau nanocomposite Al/TiC selon le procédé objet de l'invention.

Bien entendu, ce complément de description n'est donné qu'à titre d'illustration de l'invention et n'en constitue en aucun cas une limitation.

BRÈVE DESCRIPTION DES DESSINS

La figure 1 représente un diagramme des phases du système titane-aluminium, trouvé dans le document [2].

Les figures 2a et 2b représentent les diagrammes de diffraction des rayons X des poudres d'Al₃Ti et de C broyées à 80°C sous argon pendant des durées de
5 broyage de 24 heures (figure 2a) et de 48 heures (figure 2b).

La figure 3 représente les diagrammes de diffraction des rayons X réalisés sur des pastilles de poudre broyée 36 heures, ayant subi un frittage à une température de 900°C, de 950°C et de 1000°C.

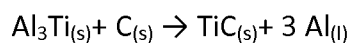
La figure 4 représente les diagrammes de diffraction des rayons X réalisés sur des pastilles de poudre broyée 36 heures, ayant subi un frittage à une température de 1000°C pendant 15 minutes sous argon avec une vitesse de chauffage (c'est-à-dire une vitesse de montée en température) de 10°C/min, de 100°C/min et de 300°C/min.
10

Les figures 5a, 5b et 5c sont des images obtenues à l'aide d'un détecteur d'électrons rétrodiffusé (BSE) des matériaux frittés obtenus après un recuit à 1000°C à 300°C/min pendant 1 minute (figure 5a), pendant 5 minutes (figure 5b) et pendant 15 minutes (figure 5c).
15

EXPOSÉ DÉTAILLÉ DE MODES DE RÉALISATION PARTICULIERS

Afin d'illustrer le procédé objet de l'invention, nous allons décrire en détails les étapes à suivre pour la réalisation d'un matériau nanocomposite Al/TiC.
20

Selon l'invention, le matériau nanocomposite est obtenu selon la réaction suivante :



Cette réaction correspond à la réaction (5) telle que mentionnée par Nukami et Flemings dans le document [1]. La réaction (4) telle que mentionnée dans ce document permet elle aussi, en théorie, de parvenir à un composite Al/TiC.
25

Les calculs thermodynamiques montrent que la réaction (4) se fait facilement dès 777°C (1050K), alors que la réaction (5) est possible quelle que soit la température.

Il ressort donc que le composite Al/TiC peut être élaboré de différentes
5 façons selon différents chemins réactionnels. Il ressort également que la réaction (5) pourrait tout à fait être réalisable par broyage à haute énergie.

Cependant, bien que le broyage puisse conduire à la formation quasi
complète d'un composite Al/TiC selon la réaction (5), le broyage est utilisé, dans le cadre
de la présente invention, pour mélanger à l'échelle la plus fine possible les différents
10 constituants et minimiser la contamination par les outils de broyage. La réaction (5) ne débute vraiment qu'au cours du traitement thermique de frittage réactif et conduit à la formation du composite Al/TiC. Comme les phases Al_3Ti et C ont été dispersées de manière homogène au cours du broyage, le frittage réactif permet d'obtenir un nanocomposite Al/TiC présentant des renforts de TiC de tailles nanométriques.

Pour réaliser le broyage sous haute énergie dans le cadre de la présente
15 invention, nous utilisons un broyeur à haute énergie de type attriteur. Il s'agit en l'occurrence du Simoloyer[®] CM01, fourni par le constructeur Zoz GmbH. Ce broyeur possède un axe de rotation horizontal, une chambre de broyage d'une contenance de 0,5 L permettant de produire entre 15 et 50 g de poudre avec 1000 à 2000 g de billes (billes
20 100C6). Dans ce broyeur, il est possible de varier les vitesses et les durées de rotation afin de limiter l'agglomération des poudres au cours du broyage. Enfin, différents équipements permettent d'effectuer le broyage sous atmosphère contrôlée (vide primaire ou gaz).

Conditions de broyage

Afin de déterminer les meilleures conditions de broyage permettant
d'engendrer le mélange le plus intime possible d' Al_3Ti et de C et de minimiser la pollution
par les outils de broyage, un plan d'expérience factoriel a été mis en place en faisant
25 intervenir cinq paramètres du broyeur.

Deux des cinq paramètres font intervenir la quantité de poudre introduite dans le broyeur. Il s'agit du taux de remplissage de la chambre de broyage (enceinte) et du rapport entre les volumes de poudre et de billes introduites.

Deux autres paramètres sont liés au cycle de broyage : les durées des paliers aux deux vitesses différentes auxquelles tourne le rotor lors du broyage, une première vitesse pendant la phase de broyage et une deuxième vitesse, inférieure à la première vitesse, pendant la phase de désagglomération. Ces vitesses sont choisies arbitrairement égales à 1200 et 800 tr.min⁻¹.

Enfin, le dernier paramètre variant au cours des différents essais est la température de broyage.

Le plan d'expérience factoriel consiste à réaliser toutes les combinaisons possibles entre les différents facteurs considérés.

Dans le cas présent, nous avons cinq facteurs à deux niveaux, puisque chaque paramètre peut prendre deux valeurs ; il faut donc réaliser 2⁵, soit 32 essais.

Le plan d'expérience permet ainsi de mesurer les effets de tous les facteurs ainsi que la prise en compte des interactions entre ces facteurs.

A partir de ce plan factoriel à cinq facteurs à deux niveaux, un plan fractionnaire a été déterminé en ne gardant que les essais pour lesquels l'interaction d'ordre cinq, c'est à dire entre les 5 paramètres, est au niveau un. Ce plan réduit le nombre d'essais à 16.

Les valeurs des niveaux de chacun des facteurs ont été définies comme suit :

✓ Le taux de remplissage de l'enceinte

Les deux valeurs que nous avons choisi de tester sont 15 et 25%. La valeur la plus basse correspond au taux de remplissage recommandé par le constructeur du broyeur lors de broyages effectués dans un broyeur similaire muni d'une enceinte de 2 litres.

✓ Le rapport des volumes de poudre et de billes : V_p/V_B

Les deux valeurs que nous avons choisi de tester correspondent à un volume de poudre utilisé de 5 et 12 % du volume de billes utilisé.

Tout comme pour le taux de remplissage, la valeur recommandée par le constructeur (5%) sert de référence.

✓ Les durées des vitesses de rotation (paliers)

5 Le broyage est réalisé selon n cycles, chaque cycle comprenant une phase de broyage, réalisée à une première vitesse, et une phase de désagglomération, réalisée à une autre vitesse, moins rapide que la première vitesse.

10 Les durées de chaque phase des n cycles ont été définies arbitrairement égales à deux ou quatre minutes pour la vitesse haute et trente secondes ou deux minutes pour la vitesse basse, qui est censée servir principalement à « casser » le cycle de broyage (fracturation, soudage) et ainsi favoriser la désagglomération des particules.

✓ La température de broyage

15 La température de broyage n'est pas, à proprement parler, le paramètre considéré puisque le broyeur n'est pas équipé d'un quelconque système de régulation. Cependant, il est muni d'un système de refroidissement de l'enceinte par circulation d'eau entre les deux parois de l'enceinte. Grâce à la circulation d'eau, la température s'équilibre à environ 25°C. La mise en place d'un ruban chauffant piloté par un dispositif de régulation de la température, par exemple un dispositif du type Eurotherm, permet de chauffer l'enceinte jusqu'à 80°C. On choisit donc de tester le broyage à 25°C et à 80°C.

20 Les résultats obtenus mettent en évidence le rôle prépondérant du rapport V_P/V_B et du taux de remplissage. Ainsi, à la lumière des résultats obtenus, il semble qu'il soit préférable d'utiliser un rapport V_P/V_B élevé (12% plutôt que 5%) pour éviter une forte contamination et d'utiliser un taux de remplissage élevé (25% plutôt que 15%) pour favoriser l'avancement de la réaction.

25 Ces deux facteurs fixés, il semble préférable, pour limiter la contamination, de ne pas refroidir l'enceinte (80°C plutôt que 25°C) et d'utiliser un cycle de broyage constitué de paliers courts (la première vitesse à 800 tr.min⁻¹ ayant un palier de 2 min et la deuxième vitesse 1200 tr.min⁻¹ ayant un palier de 30s. En fait, les paliers servent à l'amélioration du rendement de la réaction et, dans une moindre mesure, à favoriser l'avancement de la réaction.

L'interprétation des résultats des seize broyages réalisés a permis de définir, parmi les valeurs choisies, quelles sont les valeurs qui permettent d'obtenir les conditions optimales de broyage pour favoriser le mélange et limiter la contamination. Il est toutefois fort probable que de meilleures conditions de broyages pourraient être définies en utilisant d'autres valeurs de niveau que celles utilisées pour le plan d'expérience.

En utilisant ces conditions optimales de broyage, on obtient à l'issue du broyage une poudre constituée d'environ 2,7 atomes d'aluminium pour un atome de titane, ce qui correspond à la moyenne obtenue pour les seize broyages.

- Préparation du mélange

Le carbone existe sous trois formes allotropiques : le graphite, le fullerène et le carbone diamant. Dans le cadre de la présente invention, nous utilisons le graphite comme source de carbone pour la synthèse du TiC. Nous exploitons ainsi la propriété de lubrifiant solide du graphite, due à sa structure en feuillets, pour limiter le collage de la poudre métallique aux parois de l'enceinte lors du broyage.

Afin d'éviter une contamination en oxygène, il est préférable de faire subir à la poudre de graphite un traitement thermique de dégazage à haute température avant de l'introduire dans l'enceinte de broyage.

En ce qui concerne Al_3Ti , le choix de cet intermétallique est justifié par son caractère fragile, qui lui permet d'être plus facilement mélangé avec le graphite au cours du broyage et de minimiser la contamination. Le choix d' Al_3Ti est par ailleurs justifié par le fait que cet intermétallique est, comme on peut le constater sur le diagramme d'équilibre Al-Ti (figure 1), le composé intermétallique le plus riche en aluminium.

Le composé Al_3Ti peut cristalliser sous trois phases cristallographiques : D0_{22} , D0_{23} et L1_2 .

Des calculs de structure électronique prédisent une plus grande stabilité à la phase D0_{23} , suivie de la phase D0_{22} et de la phase L1_2 . Néanmoins, cette stabilité dépend très fortement de l'environnement atomique, des effets de relaxation et du mode

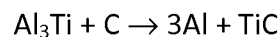
de germination. De fait, expérimentalement, c'est principalement la phase $D0_{22}$ que l'on trouve le plus fréquemment. C'est ainsi que, pour former la poudre d' Al_3Ti qui est utilisée comme poudre de départ dans le procédé selon l'invention, on utilise des lingots d' Al_3Ti qui ne contiennent que (ou en très grande majorité) la phase $D0_{22}$.

5

Dans notre exemple de réalisation, nous utilisons une poudre de graphite de taille micrométrique (taille de 100 μm) fournie par Mersen (anciennement Carbone Lorraine) qui est préalablement dégazée sous vide secondaire à 1000°C pendant 12h et une poudre d' Al_3Ti obtenue en concassant des lingots d' Al_3Ti $D0_{22}$ de façon à

10

obtenir des pépites de tailles inférieures à 800 μm .
Ces deux poudres sont ensuite pesées en proportions stœchiométriques pour obtenir un mélange conduisant à la réaction suivante après frittage :



15

- Broyage

Comme nous l'avons vu précédemment, il est préférable d'utiliser un rapport V_p/V_B égal à 12%, plutôt qu'un rapport égal à 5%, et un taux de remplissage de 25% plutôt que 15%.

20

L'enceinte du broyeur que nous utilisons présentant un volume de 0,5L, la masse de poudres introduites dans la chambre de broyage est donc de 63g, tandis que la masse de billes est de 1261,7g.

La température de l'enceinte est maintenue à 80°C pendant toute la durée du broyage.

25

Les autres paramètres de broyage sont les suivants. Le rotor du broyeur effectue n cycles de chacun :

- 900 tours/min pendant 2 min 30 s (phase de broyage) ;
- 600 tours/min pendant 30 s (phase de désagglomération).

30

La mécanosynthèse ou broyage à haute énergie doit être réalisée pendant un temps suffisant pour obtenir une poudre intimement mélangée présentant une phase Al_3Ti et une phase C. Le temps nécessaire au broyage est de plusieurs heures.

Dans cet exemple de réalisation, nous avons effectué deux broyages sous argon dans les conditions de broyage spécifiées ci-dessus pendant deux durées de broyage différentes : un premier broyage pendant 24 heures et un deuxième broyage pendant 48 heures.

5 A l'issue du temps de broyage, la composition de ces deux poudres a été analysée par la technique de la diffraction des rayons X (technique de diffractométrie des rayons X ou DRX, cette technique nous permettant de déterminer la nature des phases cristallisées).

10 En étudiant le diagramme DRX obtenu avec cette poudre broyée (figure 2a), cette durée de broyage semble, à première vue, répondre à nos attentes. En effet, on constate, d'une part, que la réaction de synthèse du TiC est peu avancée et, d'autre part, que la contamination en fer reste faible : en procédant à une analyse à la microsonde de la poudre broyée, on apprend que la teneur en fer de la poudre est de 0,07 %. En outre, le rendement du broyage est bon : 75 %. Cependant, les différents frittages réalisés par la
15 suite montrent que le matériau obtenu est peu homogène.

 Quant au broyage de 48 heures (figure 2b), il est assez réactif : la quantité importante de TiC formée au cours du broyage favorise la contamination en fer du matériau final : 0,36 % (microsonde). De plus, une fraction importante de la poudre (30 %) est restée collée sur les parois de l'enceinte de broyage. Après frittage, les
20 résultats d'analyse de composition obtenus à la microsonde montrent que le matériau fritté obtenu à partir de la poudre broyée pendant 48 heures présente une bien meilleure homogénéité que le matériau fritté obtenu avec la poudre broyée pendant 24 heures.

 Il est à noter que dans les figures 2a et 2b, les pics de diffraction attribués au TiC sont fortement décalés par rapport aux valeurs théoriques de $\text{TiC}_{0,98}$. Ce
25 décalage semble être la signature d'un oxycarbure de titane $\text{Ti}(\text{CO})$ dont la structure cristalline est identique à celle du TiC. Sa stabilité n'est pas grande, ce qui explique pourquoi il disparaît au cours du traitement de frittage ultérieur.

 Au vu des résultats obtenus, on choisit de réaliser un broyage pendant 36 heures, qui semble être le meilleur compromis pour obtenir une poudre peu

contaminée par les matériaux du broyeur (notamment le fer) et un matériau fritté homogène.

- Tamisage

5 La poudre broyée pendant 36 heures est de préférence tamisée afin de sélectionner la poudre ayant une granulométrie entre 50 et 200 μm .

- Compactage

10 La poudre broyée pendant 36 heures, éventuellement tamisée, est ensuite compactée sous forme de pastilles. On peut par exemple procéder à un compactage uniaxial simple effet (2 GPa) ou à une compression isostatique à froid (CIF) de la poudre broyée, qui est préalablement dégazée. Ce dégazage permet d'éviter la formation de porosités lors du compactage.

15 On obtient ainsi des pastilles de 8 mm de diamètre ayant une densité relative d'environ 80%.

- Frittage réactif

- Détermination de la température de frittage

20 La température de frittage doit permettre à la fois la formation complète du carbure de titane et la densification d'Al/TiC.

25 Dans la littérature, cette température de frittage est comprise entre les 2/3 et les 3/4 de la température de fusion du composé majoritaire dans un mélange. Dans le cas présent, cette température de fusion est de 1370°C environ. Trois températures de frittage ont donc été testées à l'aide d'un dilatomètre sur les pastilles de la poudre broyée 36 heures : 900°C, 950°C et 1000°C.

 Pour ces tests, la vitesse de chauffage est de 100°C/min et l'échantillon est maintenu 15 minutes en palier, puis refroidi à 100°C/min. On utilise ensuite la diffractométrie par rayons X (DRX) afin d'analyser les phases présentes dans le matériau fritté (figure 3).

A 900°C, on constate que la réaction n'est pas complète : la phase DO_{22} est majoritaire et les raies de TiC se dessinent.

A 950°C, c'est l'aluminium qui est majoritaire et la phase oxy-carbure (Ti-O-C) a quasiment disparu au profit du carbure de titane.

5 Enfin, à 1000°C, la réaction semble totale. On relève la trace de la phase DO_{22} .

Parmi ces trois températures de frittage, la température à 1000°C semble préférable.

10 Détermination de la vitesse de montée en température

Le comportement de la poudre broyée et compactée sera différent selon la vitesse de chauffage utilisée et révèle différents phénomènes qui ne sont pas sans conséquence sur la microstructure finale du matériau fritté.

15 Outre la formation du carbure TiC autour de 900°C, le grossissement important des grains de la phase DO_{23} vers 400°C est également un événement majeur qu'il faut prendre en compte puisqu'il se traduit par une perte de la nanostructure de la poudre et implique une réactivité ultérieure limitée de l'aluminure avec le graphite.

20 Par ailleurs, il est établi qu'autour de 800°C le carbure de titane présent se décompose au contact de l'aluminium liquide pour former du carbure d'aluminium (Al_4C_3) et la phase DO_{22} (document [3]).

Ces deux événements, s'ils prennent de l'ampleur, risquent donc d'empêcher la réaction totale entre Al_3Ti et C.

25 Nous avons donc testé trois cycles de frittage de 15 minutes à 1000°C avec trois vitesses de chauffage distinctes, à savoir 10°C/min, 100°C/min et 300°C/min, et nous avons observé leurs effets sur l'avancement de la réaction, la taille des particules de TiC et la répartition des phases.

✓ Taille des particules

30 L'estimation de la taille des particules d'aluminium et de carbure de titane à partir des diagrammes de rayons X (formule de Scherrer) permet de rendre compte de l'effet de la vitesse de chauffage sur la taille des particules.

Les résultats sont présentés dans le Tableau ci-dessous, qui présente la taille des cristallites d'Al et de TiC en fonction de la vitesse de montée en température.

En analysant ces résultats, il ressort que, parmi les vitesses de chauffage testées, plus la vitesse de chauffage est élevée, plus la taille des cristallites est petite. Ces résultats sont en accord avec la théorie de la germination.

Taille des cristallites	10°C/min	100°C/min	300°C/min
Al	36 nm	34 nm	25 nm
TiC	25 nm	22 nm	13 nm

✓ Avancement de la réaction

Les diagrammes de rayons X des échantillons chauffés à 10°C/min, à 100°C/min et à 300°C/min sont présentés dans la figure 4.

On constate que l'échantillon chauffé à 10°C/min renferme clairement une fraction importante de phase D_{022} et une quantité significative de carbure d'aluminium.

Pour des vitesses de chauffage supérieures, les résultats sont moins clairs : on n'observe pas de phases secondaires pour une vitesse de chauffage de 100°C/min, alors qu'une faible fraction de D_{022} est présente dans l'échantillon chauffé à 300°C/min.

Au vu des résultats, on préfère utiliser une vitesse de chauffage de 300°C/min, qui favorise la microstructure la plus fine.

Détermination de la durée de palier

Si un échantillon de poudre broyée et compactée est maintenu à une température supérieure à la température de fusion de l'aluminium, il peut être le siège de réactions indésirables conduisant à la formation de phases secondaires, la nature de ces phases dépendant de la stœchiométrie du carbure de titane. Néanmoins, si les conditions

thermodynamiques sont réunies pour permettre ces réactions, leur degré d'avancement est contrôlé par la cinétique. Nous allons donc essayer de déterminer la durée optimale de palier à 1000°C nécessaire pour former un nanocomposite Al/TiC et limiter la formation de ces phases secondaires.

5 Trois durées de palier ont été étudiées : 1min, 5min et 15min, la vitesse de chauffage étant de 300°C/min et la température du palier étant fixée à 1000°C.

Les figures 5a à 5c montrent l'évolution de la microstructure au cours du temps de recuit.

10 Il s'avère que c'est pour 1 minute de palier que la microstructure est la plus homogène. En effet, pour un recuit très court, les zones Al/TiC riches en TiC sont plus nombreuses et l'ensemble est beaucoup plus homogène que pour des durées de palier plus longues.

Conclusion sur les conditions optimales pour le frittage

15 Le traitement thermique « idéal » parmi les valeurs testées serait donc un recuit avec une vitesse de montée en température de 300°C/min, à 1000°C, pendant 1 minute.

20 Par cette méthode, on obtient un matériau comprenant des particules nanométriques de carbure de titane enrobées dans une matrice d'aluminium. La microstructure type est constituée majoritairement de domaines de tailles micrométriques d'aluminium riches en particules nanométriques de TiC, coexistant avec des domaines appauvris en TiC ; tous ces domaines étant séparés par des filets d'aluminium pur. On obtient donc bien un matériau nanocomposite Al/TiC, homogène et très peu contaminé en fer.

25 La densité du matériau fritté est de 3,07, ce qui correspond à environ 91 % de la densité théorique.

REFERENCES CITEES

[1] Nukami et Flemings

« *In Situ* Synthesis of TiC Particulate-Reinforced Aluminium Matrix Composites », Metallurgical and Materials Transactions A, Volume 26A, pages 1877-1884, July (1995).

5 **[2] Murray**

« *Metallurgical and Materials Transactions* », **19** (1988), page 243.

[3] Viala et al.

« *Diffusion Paths and Reaction Mechanisms in the High-Temperature Chemical Interaction Between Carbon and Titanium Aluminides* », Mater. Sci. Eng. A, **203** (1995), pages 222-

10 237.

REVENDICATIONS

1. Procédé de préparation d'un matériau nanocomposite Al/TiC comprenant une matrice en aluminium dans laquelle sont dispersées des particules
5 comprenant du TiC et ayant une taille nanométrique, ledit procédé comprenant les étapes suivantes :

a) la préparation d'un premier mélange de poudres par mise en contact d'une poudre de graphite et d'une poudre d'aluminure de titane de formule Al_3Ti , les deux poudres ayant des particules de taille micrométrique ou supérieure ;

10 b) la préparation d'un deuxième mélange de poudres par mécano-synthèse du premier mélange de poudres, le deuxième mélange de poudres étant formé en tout ou partie de particules comprenant à la fois de l'aluminure de titane et du graphite ;

15 c) la compression du deuxième mélange de poudres pour obtenir un ou des comprimés ;

d) le frittage réactif du ou des comprimés, moyennant quoi on obtient le matériau nanocomposite Al/TiC.

2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel la mécano-synthèse est
20 réalisée pendant une durée comprise entre 24 et 48 heures, de préférence égale à 36 heures.

3. Procédé selon la revendication 1 ou la revendication 2, dans lequel la mécano-synthèse est réalisée dans une enceinte d'un dispositif de broyage, ladite
25 enceinte n'étant pas refroidie au cours de la mécano-synthèse.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel la mécano-synthèse est réalisée dans une enceinte d'un dispositif de broyage, cette
30 enceinte étant munie d'un rotor qui, au cours de la mécano-synthèse, effectue des cycles de broyage et désagglomération successifs, le rotor tournant, à chaque cycle, à une

première vitesse durant une première durée au cours de la phase de broyage dudit cycle et à une deuxième vitesse durant une deuxième vitesse au cours de la phase de désagglomération dudit cycle, la première vitesse étant d'au moins de 200 tr/min plus rapide que la deuxième vitesse et la première durée étant au moins deux fois plus longue que la deuxième durée.

5. Procédé selon la revendication 4, dans lequel la première vitesse est comprise entre 1 400 et 800 tr/min et la deuxième vitesse est comprise entre 1 000 et 400 tr/min.

6. Procédé selon la revendication 4 ou la revendication 5, dans lequel la première durée est comprise entre 1 et 5 minutes et la deuxième durée est comprise entre 20 secondes et 3 minutes.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel la mécano-synthèse est réalisée dans une enceinte d'un dispositif de broyage, ladite enceinte étant remplie entre 15 et 30% de son volume.

8. Procédé selon la revendication 7, dans lequel l'enceinte comporte des billes de broyage et le rapport du volume du premier mélange de poudres sur le volume des billes de broyage est compris entre 5 et 12%.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le deuxième mélange de poudres comprend au plus 35% en poids de TiC.

10. Procédé selon la revendication 1, dans lequel le frittage est réalisé à une température comprise entre 900°C et 1 400°C.

11. Procédé selon la revendication 10, dans lequel le frittage est réalisé pendant une durée comprise entre 1 et 15 minutes.

12. Procédé selon la revendication 10 ou la revendication 11, dans lequel la température de frittage est atteinte en chauffant le ou les comprimés à une vitesse comprise entre 100°C/min et 400°C/min.

5 **13.** Procédé selon la revendication 1, dans lequel le frittage est réalisé à une température de 1 000°C et pendant une durée comprise entre 1 et 5 minutes, la température de frittage étant atteinte en chauffant le ou les comprimées à une vitesse de 300°C/min.

10 **14.** Procédé selon la revendication 1, comprenant en outre, après l'étape b) et avant l'étape c), une étape de tamisage du deuxième mélange de poudres, pour sélectionner les particules ayant une taille comprise entre 50 et 200 micromètres.

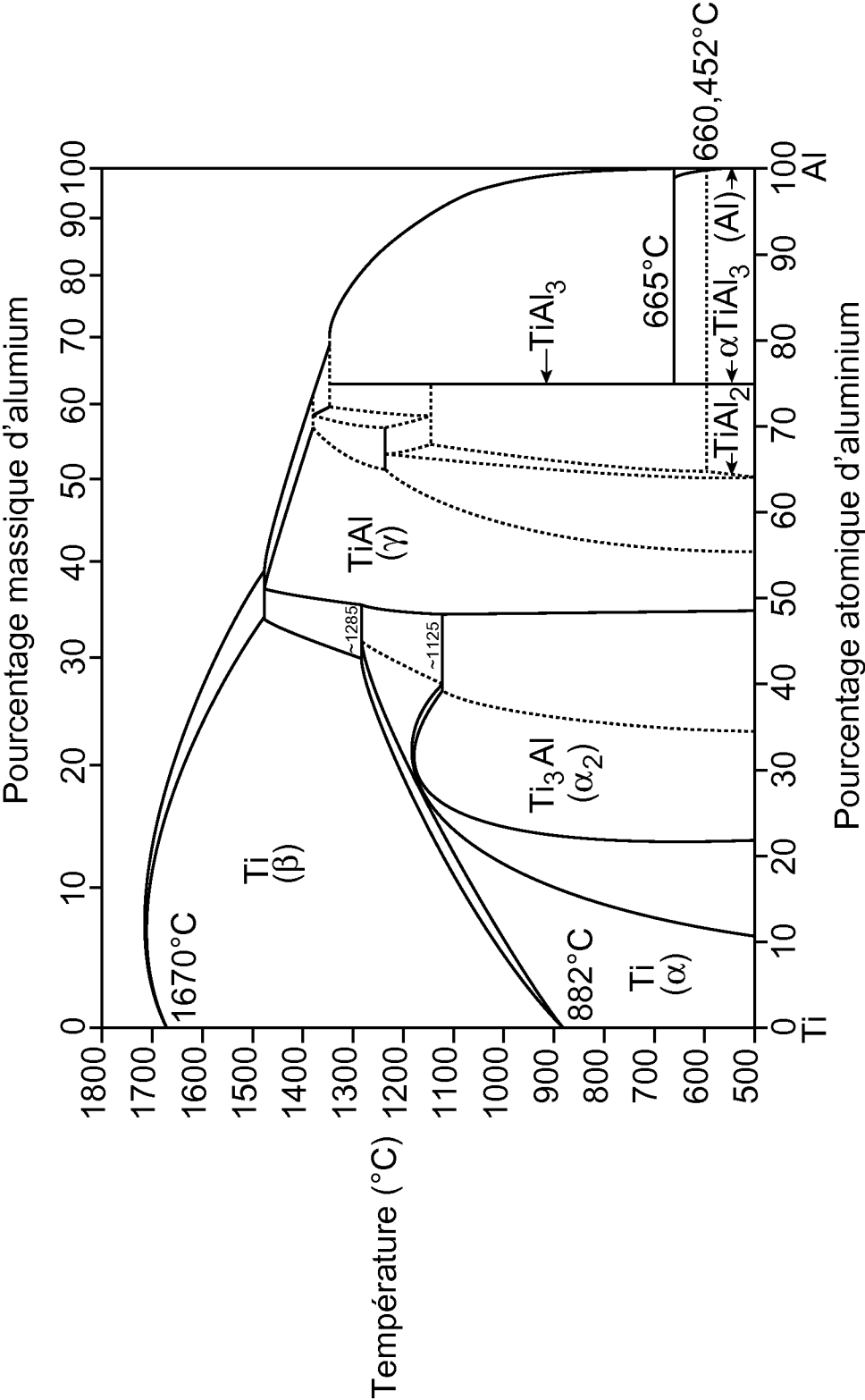


FIG. 1

2 / 4

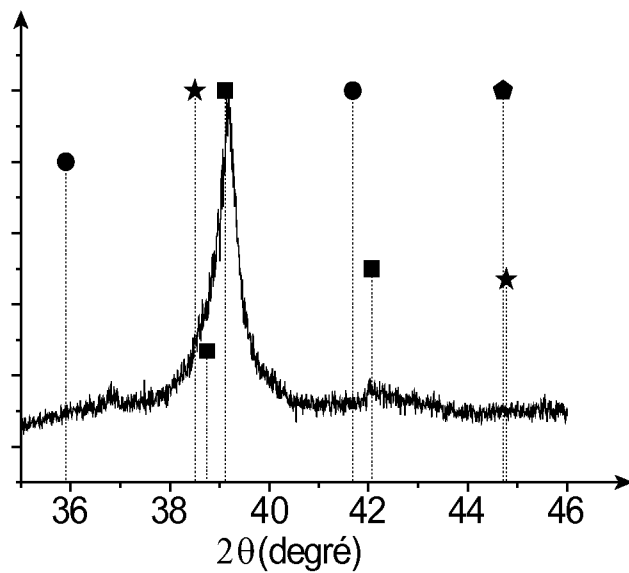
Nombre de coups
(unité arbitraire)

FIG. 2a

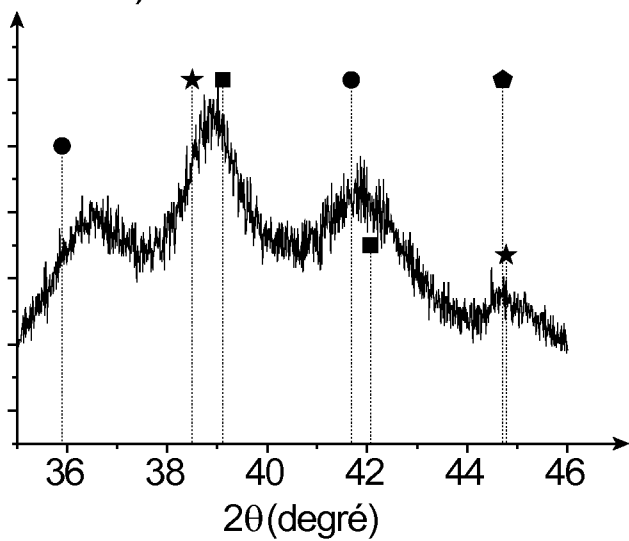
Nombre de coups
(unité arbitraire)

FIG. 2b

3 / 4

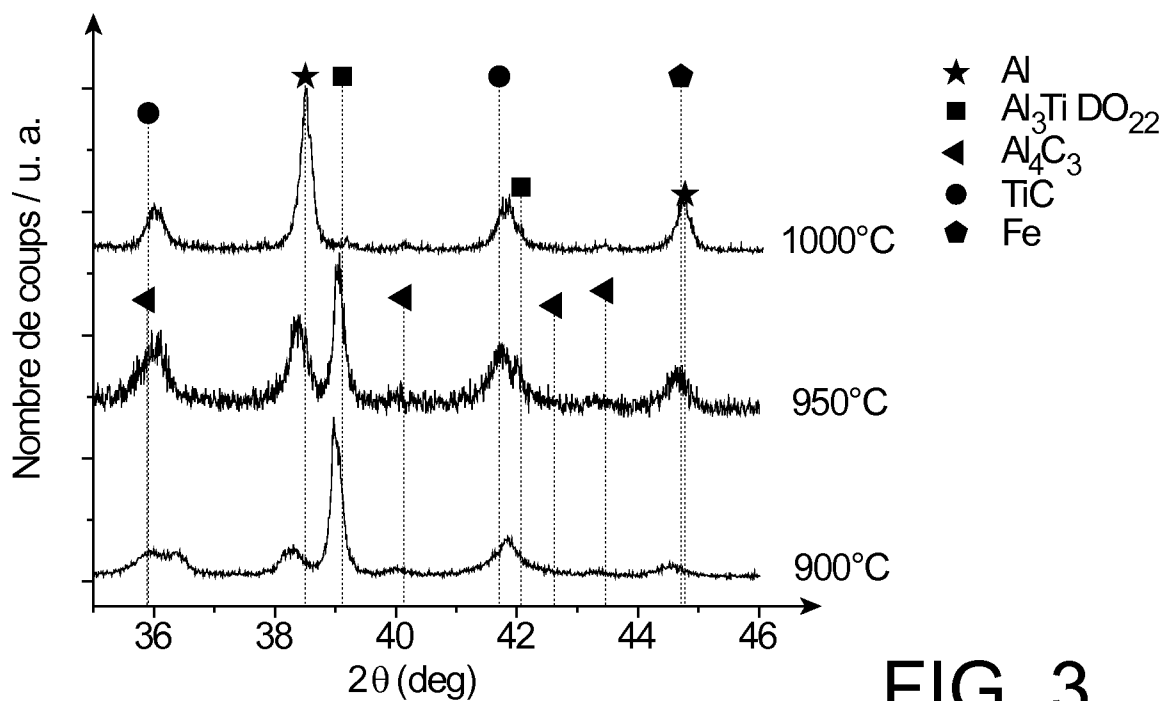


FIG. 3

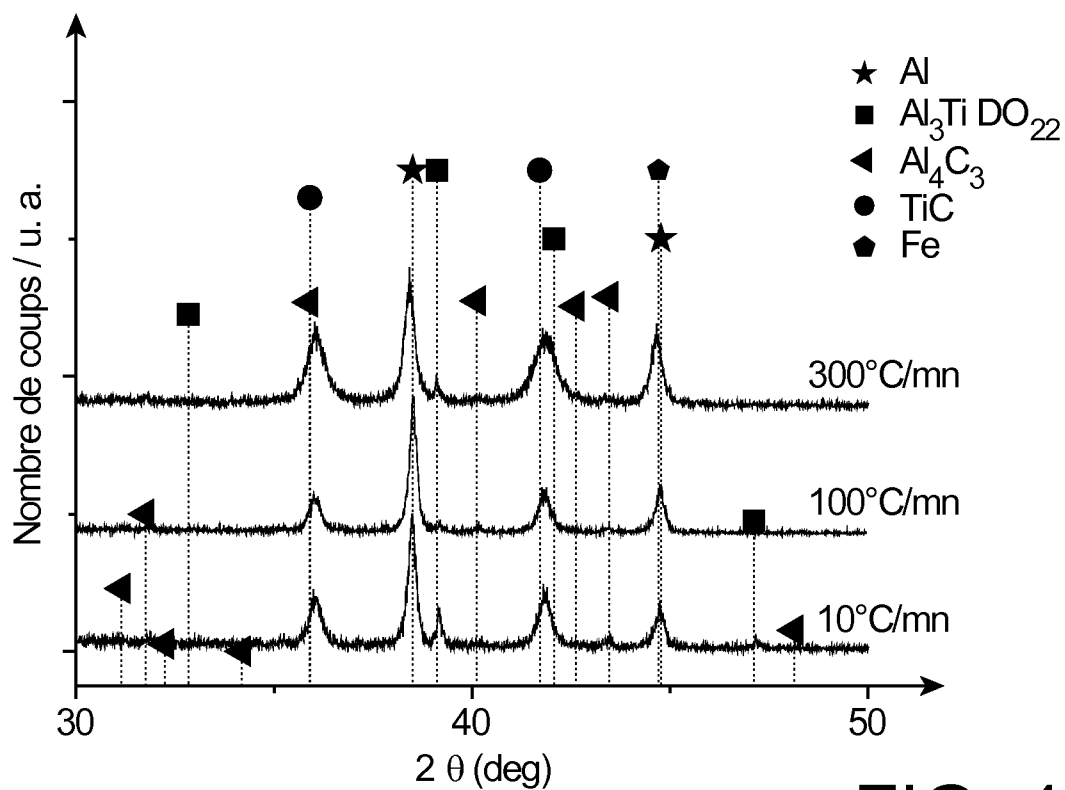


FIG. 4

4 / 4

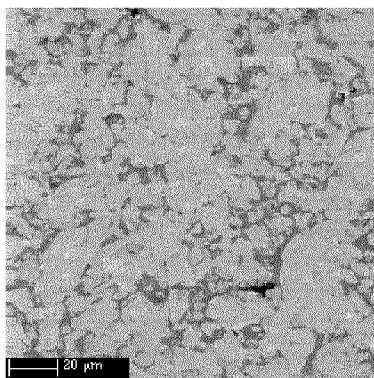


FIG. 5a

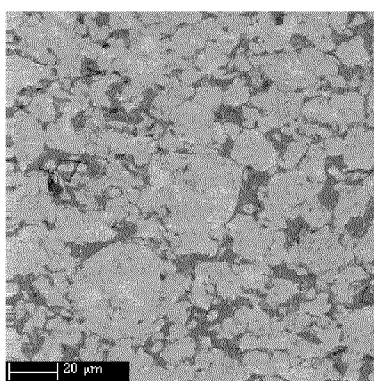


FIG. 5b

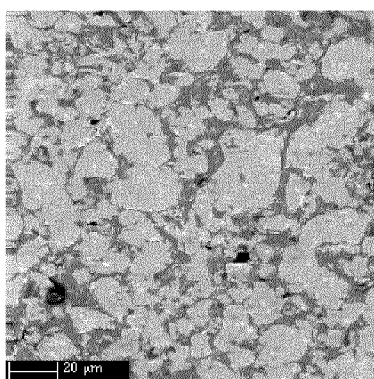


FIG. 5c

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2014/050322

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. C22C32/00 C22C1/05
 ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 C22C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	YUCEL BIROL: "Response to thermal exposure of the mechanically alloyed Al-Ti/C powders", JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE, KLUWER ACADEMIC PUBLISHERS, BO, vol. 42, no. 13, 26 April 2007 (2007-04-26), pages 5123-5128, XP019503085, ISSN: 1573-4803, DOI: 10.1007/S10853-006-1263-5 page 5124 page 5127 figure 6 ----- -/-	1-14



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 April 2014

Date of mailing of the international search report

17/04/2014

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Forestier, Gilles

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2014/050322

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	B. Dikici ET AL: "Synthesis of in situ TiC nanoparticles in liquid aluminum: the effect of sintering temperature", journal of composite materials, 6 January 2011 (2011-01-06), pages 895-900, XP055080196, Retrieved from the Internet: URL:http://jcm.sagepub.com/content/45/8/895.abstract [retrieved on 2013-09-19] page 895 page 898 - page 900 -----	1-14
Y	J.C. Viala ET AL: "Diffusion paths and reaction mechanisms in the high-temperature chemical interaction between carbon and titanium aluminides", Materials Science and Engineering A, 15 November 1995 (1995-11-15), pages 222-237, XP055080197, Retrieved from the Internet: URL:http://ac.els-cdn.com/0921509395098828/1-s2.0-0921509395098828-main.pdf?_tid=b4b10d2c-215a-11e3-9bd7-00000aab0f26&acdnt=1379616101_a3ec43e2b6e0aa9a2673445f2fa526f9 [retrieved on 2013-09-19] page 224 - page 226 -----	1-14
A	C. SURYANARAYANA ET AL: "Mechanically alloyed nanocomposites", PROGRESS IN MATERIALS SCIENCE, vol. 58, no. 4, 13 October 2012 (2012-10-13), pages 383-502, XP055079434, ISSN: 0079-6425, DOI: 10.1016/j.pmatsci.2012.10.001 pages 386-394 paragraphe 4.15; page 412 -----	1-14

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2014/050322

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. C22C32/00 C22C1/05
ADD.

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
C22C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	YUCEL BIROL: "Response to thermal exposure of the mechanically alloyed Al-Ti/C powders", JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE, KLUWER ACADEMIC PUBLISHERS, BO, vol. 42, no. 13, 26 avril 2007 (2007-04-26), pages 5123-5128, XP019503085, ISSN: 1573-4803, DOI: 10.1007/S10853-006-1263-5 page 5124 page 5127 figure 6 ----- -/-	1-14



Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

10 avril 2014

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

17/04/2014

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Forestier, Gilles

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	B. Dikici ET AL: "Synthesis of in situ TiC nanoparticles in liquid aluminum: the effect of sintering temperature", journal of composite materials, 6 janvier 2011 (2011-01-06), pages 895-900, XP055080196, Extrait de l'Internet: URL:http://jcm.sagepub.com/content/45/8/895.abstract [extrait le 2013-09-19] page 895 page 898 - page 900 -----	1-14
Y	J.C. Viala ET AL: "Diffusion paths and reaction mechanisms in the high-temperature chemical interaction between carbon and titanium aluminides", Materials Science and Engineering A, 15 novembre 1995 (1995-11-15), pages 222-237, XP055080197, Extrait de l'Internet: URL:http://ac.els-cdn.com/0921509395098828/1-s2.0-0921509395098828-main.pdf?_tid=b4b10d2c-215a-11e3-9bd7-00000aab0f26&acdnt=1379616101_a3ec43e2b6e0aa9a2673445f2fa526f9 [extrait le 2013-09-19] page 224 - page 226 -----	1-14
A	C. SURYANARAYANA ET AL: "Mechanically alloyed nanocomposites", PROGRESS IN MATERIALS SCIENCE, vol. 58, no. 4, 13 octobre 2012 (2012-10-13), pages 383-502, XP055079434, ISSN: 0079-6425, DOI: 10.1016/j.pmatsci.2012.10.001 pages 386-394 paragraphe 4.15; page 412 -----	1-14