

(19)



(11)

EP 2 655 684 B1

(12)

FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

(45) Date de publication et mention
de la délivrance du brevet:
02.03.2016 Bulletin 2016/09

(51) Int Cl.:
C23C 8/24 (2006.01) **C23C 8/26** (2006.01)
C23C 8/36 (2006.01) **C23C 8/38** (2006.01)
C22C 29/16 (2006.01)

(21) Numéro de dépôt: **11815535.7**

(86) Numéro de dépôt international:
PCT/FR2011/053175

(22) Date de dépôt: **22.12.2011**

(87) Numéro de publication internationale:
WO 2012/085489 (28.06.2012 Gazette 2012/26)

(54) PROCEDE DE FABRICATION D'UN ALLIAGE RENFORCE PAR NITRURATION PLASMA

HERSTELLUNGSVERFAHREN EINER DURCH PLASMA-NITRIERUNG
AUSSCHIEDUNGSGEHÄRTETEN LEGIERUNG

METHOD FOR REINFORCING AN ALLOY BY PLASMA-NITRIDING

(84) Etats contractants désignés:
**AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB
GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO
PL PT RO RS SE SI SK SM TR**

(30) Priorité: **24.12.2010 FR 1061243**

(43) Date de publication de la demande:
30.10.2013 Bulletin 2013/44

(73) Titulaire: **Commissariat à l'Énergie Atomique
et aux Énergies Alternatives
75015 Paris (FR)**

(72) Inventeurs:
• **DE CARLAN, Yann
F-77210 Avon (FR)**
• **RATTI, Mathieu
F-92270 Bois-Colombes (FR)**

(74) Mandataire: **Denneweyer & Associates S.A.
Poccistrasse 11
80336 München (DE)**

(56) Documents cités:
WO-A2-2004/013367 US-A1- 2007 295 427

EP 2 655 684 B1

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la publication de la mention de la délivrance du brevet européen au Bulletin européen des brevets, toute personne peut faire opposition à ce brevet auprès de l'Office européen des brevets, conformément au règlement d'exécution. L'opposition n'est réputée formée qu'après le paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

Description

DOMAINE TECHNIQUE

[0001] La présente invention concerne un procédé de fabrication d'un alliage renforcé. Elle concerne plus particulièrement un procédé de fabrication d'un alliage renforcé par des nanoparticules de nitrure métallique.

ARRIERE-PLAN TECHNIQUE

[0002] Les alliages renforcés par des particules de nitrure (dits alliages « NDS » pour « Nitride Dispersion Strengthened ») présentent des propriétés mécaniques améliorées par rapport aux alliages maître, notamment une meilleure résistance mécanique en traction, en fluage, en compression ou en fatigue.

[0003] Ces propriétés peuvent encore être améliorées en diminuant la taille des particules dispersées.

[0004] De nombreuses études visent ainsi à mettre au point un procédé de fabrication d'un alliage NDS avec des particules de taille réduite.

[0005] Parmi ces procédés, la nitruration gazeuse est couramment employée. Le document « Johansson et al., Nitrogen alloyed stainless steels produced by nitridation of powder, Metal Powder Report, 1991, 46 (5), p. 65-68 » décrit un procédé dans lequel une poudre d'acier austénitique contenant du titane est chauffée autour de 1000°C sous une atmosphère de diazote (N_2) pur afin de former des précipités d'un nitrure intermédiaire, le nitrure de chrome Cr_2N . Sous l'action d'un traitement thermique complémentaire à 1200°C, ces précipités sont ensuite dissous pour aboutir à un alliage renforcé par des dispersions de nitrure de titane.

[0006] Le traitement thermique complémentaire de ce procédé de nitruration a néanmoins pour inconvénient de produire des dispersions d'une taille moyenne pouvant atteindre 300 nm. Cette taille importante des dispersions a tendance à dégrader les propriétés mécaniques de l'alliage renforcé.

[0007] Un autre type de procédé utilisé pour fabriquer un alliage NDS fait intervenir la métallurgie des poudres. Dans le document US 4,708,742, une poudre d'un composé donneur d'azote (tel que Cr_2N) est cobroyée avec une poudre destinée à former la matrice métallique d'un alliage renforcé. Le mélange de poudres obtenu est soumis à un traitement thermique afin de décomposer le donneur d'azote pour que le diazote ainsi disponible forme un nitrure avec un des éléments de la matrice métallique. Après consolidation du mélange de poudres, on obtient un alliage renforcé par des dispersions de nitrure.

[0008] Le traitement thermique destiné à produire du diazote par décomposition du donneur d'azote fait que ce procédé de métallurgie des poudres peut s'apparenter à un procédé de nitruration.

[0009] La nécessité de disposer d'un nitrure intermédiaire tel que Cr_2N avant de former le nitrure métallique final, a donc là encore un effet défavorable sur la taille

des nanoparticules dispersées qui est tout au mieux de l'ordre du micromètre.

[0010] Les procédés de l'état de la technique précités ont donc notamment pour inconvénient qu'ils ne permettent pas de fabriquer un alliage renforcé dans lequel les nanoparticules ont pour l'essentiel une taille moyenne réduite, typiquement inférieure à 50nm.

[0011] De plus, la nécessité de passer par un nitrure intermédiaire fait que ces procédés sont sujets à des réactions parasites qui rendent difficile le contrôle de la composition et de la quantité des particules qui sont présentes dans l'alliage renforcé obtenu.

[0012] US 2007/295427 divulgue un acier austénitique traité et le procédé de traitement associé comprend un acier austénitique et un élément chimique non métallique incorporé dans une surface de l'acier. La surface a une structure bicouche avec une couche de composé au-dessus et une couche de diffusion sous-jacente, qui protège la surface contre la fragilisation par l'hydrogène.

EXPOSE DE L'INVENTION

[0013] Un des buts de l'invention est donc de réaliser un procédé de fabrication d'un alliage « NDS » comprenant des nanoparticules dont au moins 80% présentent une taille moyenne inférieure à 50 nm, un tel procédé pouvant permettre un meilleur contrôle de la composition et de la quantité de ces nanoparticules au sein de l'alliage.

[0014] La présente invention concerne ainsi un procédé de fabrication d'un alliage renforcé comportant une matrice métallique dans le volume de laquelle sont dispersées des nanoparticules, dont au moins 80% présentent une taille moyenne de 1 nm à 50 nm, les nanoparticules comprenant au moins un nitrure choisi parmi les nitrures d'au moins un élément métallique M appartenant au groupe consistant en Ti, Zr, Hf, et Ta.

[0015] Ce procédé comprend les étapes successives suivantes :

- a) on réalise à une température de 200°C à 700°C une nitruration par plasma d'un alliage de base afin d'y insérer de l'azote interstitiel, l'alliage de base incorporant 0,1% à 1% en poids de l'élément métallique M et étant choisi parmi un alliage austénitique, ferritique, ferritique-martensitique ou à base nickel ;
- b) on diffuse à une température de 350°C à 650°C l'azote interstitiel au sein de l'alliage de base ; et
- c) on précipite le nitrure à une température de 600°C à 900°C pendant une durée de 10 minutes à 10 heures, afin de former les nanoparticules dispersées dans l'alliage renforcé.

[0016] Avantagusement, le procédé de l'invention ne comporte pas la mise en oeuvre d'un nitrure intermédiaire destiné à former le nitrure métallique constituant tout ou partie des nanoparticules dispersées.

[0017] Ceci est rendu possible grâce au procédé de

fabrication de l'invention qui comprend des étapes séparées.

[0018] Ainsi, lors de l'étape de nitruration par plasma suivie de l'étape de diffusion, l'azote destiné à former le nitrure est introduit dans l'alliage de base sous forme interstitielle, à savoir en, tant qu'azote en solution solide dans l'alliage de base, et non sous forme moléculaire N_2 .

[0019] De par son affinité chimique préférentielle avec l'élément métallique M, l'azote interstitiel se combine alors directement avec tout ou partie de cet élément, sous l'influence de la température de diffusion et/ou de précipitation (généralement sous l'influence d'une température comprise entre 500 °C et 650 °C), afin de former le nitrure. Le cas échéant, notamment pour une température dans une plage commune comprise entre 600 °C et 650 °C, l'étape de diffusion et de précipitation peuvent donc se recouvrir en tout ou partie.

[0020] Au cours de l'étape c), on précipite le nitrure par un phénomène de germination-croissance afin de former les nanoparticules dispersées dans l'alliage renforcé.

[0021] Dans le cadre de l'invention, le passage par un nitrure intermédiaire n'est donc pas nécessaire, contrairement aux procédés de l'état de la technique qui nécessitent un traitement thermique complémentaire généralement pratiqué à une température d'environ 1200 °C afin de dissocier un nitrure tel que Cr_2N .

[0022] Un autre avantage du procédé de fabrication de l'invention est que la température appliquée lors de ses différentes étapes peut être choisie avec une grande liberté.

[0023] Ainsi, l'étape a) de nitruration plasma est réalisée à une température de 200 °C à 700 °C, préférentiellement 200 °C à 600 °C, encore plus préférentiellement de 350 °C à 450 °C.

[0024] L'étape b) de diffusion de l'azote interstitiel est quant à elle réalisée à une température de 350 °C à 650 °C, préférentiellement de 350 °C à 500 °C. Sa durée est généralement de 5 heures à 500 heures, préférentiellement de 10 heures à 200 heures. Elle est généralement inversement proportionnelle à la température de l'étape de diffusion de l'azote interstitiel.

[0025] Une fois l'azote diffusé sous forme interstitielle dans l'alliage de base, la température de précipitation peut avantageusement être choisie pour contrôler la taille du nitrure de l'élément métallique M au détriment de la précipitation d'un élément métallique M' tel que Cr dont la dissolution du nitrure associé Cr_2N ne peut s'opérer qu'à une température voisine de 1100 °C.

[0026] Après combinaison directe de l'azote interstitiel avec tout ou partie de l'élément métallique M afin de former le nitrure, l'étape c) de précipitation du nitrure est réalisée à une température qui est de 600 °C à 900 °C, préférentiellement de 600 °C à 800 °C, encore plus préférentiellement de 600 °C à 700 °C. Sa durée est de 10 minutes à 10 heures, préférentiellement de 30 minutes à 2 heures. Elle est généralement inversement proportionnelle à la température de l'étape de précipitation du nitrure.

[0027] Un tel choix de température n'est pas accessible aux procédés de l'état de la technique car la réactivité du milieu de nitruration leur impose une température de mise en oeuvre qui est plus élevée et/ou de choix plus restreint.

[0028] L'absence de nitrure intermédiaire et/ou la liberté de choix dans la température de mise en oeuvre du procédé de l'invention font que ce procédé permet d'obtenir un alliage renforcé dont la matrice comprend des nanoparticules dispersées de taille moyenne plus réduite que celles obtenues par les procédés de l'état de la technique précités.

EXPOSE DETAILLE DE L'INVENTION

[0029] Dans la présente description, le verbe « comprendre », « comporter », « incorporer », « inclure » et ses formes conjuguées sont des termes ouverts et n'excluent donc pas la présence d'élément(s) et/ou étape(s) additionnels s'ajoutant aux élément(s) et/ou étape(s) initiaux énoncés après ces termes. Toutefois, ces termes ouverts visent en outre un mode de réalisation particulier dans lequel seul(s) le(s) élément(s) et/ou étape(s) initiaux, à l'exclusion de tout autre, sont visés ; auquel cas le terme ouvert vise en outre le terme fermé « consister en », « constituer de » et ses formes conjuguées.

[0030] L'usage de l'article indéfini « un » ou « une » pour un élément ou une étape n'exclut pas, sauf mention contraire, la présence d'une pluralité d'éléments ou étapes.

[0031] Sauf indication contraire, la composition chimique de l'alliage de base, de l'alliage renforcé ou de la matrice métallique et des nanoparticules qu'il contient est exprimée dans la présente description en pourcentage en poids par rapport au poids de l'alliage considéré.

[0032] L'étape a) du procédé de fabrication de l'invention consiste en une nitruration par plasma telle qu'elle est connue de l'homme du métier, décrite par exemple dans le document « Techniques de l'ingénieur, référence M 1227, "Nitruration, nitrocarburation et dérivés", chapitre 4 ».

[0033] Elle comprend principalement la formation d'un plasma en imposant une différence de potentiel entre une anode et une cathode dans un milieu gazeux comprenant de l'azote, de telle sorte que des espèces réactives sont produites. Les espèces réactives peuvent comprendre des espèces neutres (N atomique), voire ionisées ou excitées (telles que par exemple N^+ ou N_2 vibrationnellement excité), la nitruration étant alors dite ionique dans ce dernier cas. A l'aide de traitements thermiques appropriés, ces espèces diffusent sous forme interstitielle dans l'alliage de base pour former ensuite un nitrure avec les atomes constitutifs de cet alliage.

[0034] Selon l'invention, la nitruration par plasma est réalisée sur un alliage de base incorporant 0,1% à 1% en poids d'au moins un élément métallique M choisi parmi Ti, Zr, Hf, ou Ta, de préférence 0,5% à 1% en poids de

cet élément.

[0035] Préférentiellement, l'élément métallique M est le titane.

[0036] L'alliage de base peut se présenter sous forme de poudre ou de pièce.

[0037] Il est choisi parmi un alliage austénitique, ferritique, ferritique-martensitique ou à base nickel.

[0038] La nitruration par plasma peut être réalisée à l'aide d'un milieu gazeux comprenant de l'azote (sous forme d'azote moléculaire (N_2) et/ou en tant que composé azoté gazeux tel que par exemple NH_3 et/ou N_2H_2). L'azote est dilué dans un gaz inerte chimiquement (vis-à-vis des autres constituants du milieu gazeux), tel que par exemple H_2 .

[0039] Le milieu gazeux peut en outre comprendre une espèce carbonée, telle que par exemple CH_4 .

[0040] Le milieu gazeux peut par exemple comprendre 20% à 30% en volume de N_2 et/ou de composé azoté gazeux, éventuellement additionné de 5% à 20% en volume de l'espèce carbonée (par exemple CH_4), le reste étant constitué par le gaz inerte chimiquement (par exemple H_2).

[0041] La pression du milieu gazeux est généralement inférieure à la pression atmosphérique, par exemple de 1 mbar à 100 mbar, préférentiellement de 1 mbar à 10 mbar, encore plus préférentiellement de 1,5 mbar à 5 mbar.

[0042] La nitruration plasma est généralement réalisée pendant une durée de 5 heures à 300 heures, préférentiellement de 10 heures à 200 heures, encore plus préférentiellement de 24 heures à 100 heures.

[0043] De préférence, après l'étape de diffusion de l'azote, l'alliage de base comprend 1000 ppm à 2000 ppm en poids d'azote sous forme interstitielle, ce qui permet la formation préférentielle d'un nitrure de l'élément métallique M au détriment d'autres nitrures tels que Cr_2N .

[0044] A l'issue du procédé de fabrication de l'invention, l'alliage renforcé obtenu comprend une matrice métallique dans laquelle sont dispersées des nanoparticules composées en tout ou partie d'au moins un nitrure métallique.

[0045] La matrice métallique de l'alliage renforcé a la composition chimique de l'alliage de base.

[0046] Le procédé de fabrication de l'invention permet également de préserver la structure de l'alliage de base (structure austénitique, ferritique ou ferritique-martensitique) dans l'alliage renforcé.

[0047] Les nanoparticules sont dispersées dans tout ou partie du volume de l'alliage renforcé. Elles représentent le plus souvent 0,5% à 2% (typiquement 1%) du volume de l'alliage renforcé.

[0048] Lorsque l'alliage de base se présente sous forme de pièce, les nanoparticules sont dispersées dans l'alliage renforcé sur une profondeur pouvant être comprise entre 30 μm et 1 mm, préférentiellement entre 50 μm et 500 μm , encore plus préférentiellement entre 50 μm et 100 μm .

[0049] Au moins 80% des nanoparticules présentent

une taille moyenne de 1 nm à 50 nm, préférentiellement au moins 90% une taille moyenne de 1 nm à 10 nm, encore plus préférentiellement au moins 95% une taille moyenne de 0,5 nm à 5 nm.

[0050] Afin d'obtenir une telle réduction de taille, la taille moyenne des nanoparticules peut être modulée en faisant varier des paramètres tels que la température de nitruration plasma, la température de diffusion, et/ou la pression du milieu gazeux.

[0051] Elle peut également être réduite en diminuant la température et/ou la durée de l'étape c) de précipitation, qui sont par exemple de 850°C pendant 1 heure.

[0052] Au sens de l'invention, on entend par « taille moyenne » la valeur moyenne du diamètre des nanoparticules lorsqu'elles sont substantiellement sphériques, ou la valeur moyenne de leurs dimensions principales lorsqu'elles ne sont pas substantiellement sphériques.

[0053] La quantité de nanoparticules (au moins 80%) présentant une taille moyenne déterminée peut être aisément dénombrée à l'aide d'une technique connue de l'homme du métier telle que la Microscopie Electronique en Transmission (MET).

[0054] Les nanoparticules ont généralement une composition telle qu'elles comprennent en pourcentage atomique de 30% à 70% d'azote, combiné sous forme de nitrure avec au moins un élément métallique M. Cette quantité est conditionnée par la quantité d'azote interstitiel introduite dans l'alliage de base, sachant que généralement la totalité de l'azote interstitiel se combine avec l'élément métallique M.

[0055] Lorsque l'élément carbone est en outre présent dans le milieu gazeux sous forme d'espèce carbonée, tout ou partie de cet élément peut se combiner directement avec l'élément métallique M et éventuellement l'azote au cours de la nitruration par plasma. On obtient alors des nanoparticules dans lesquelles le nitrure se présente en tout ou partie sous forme de carbonitrure de l'élément métallique M.

[0056] Comme cela est connu de l'homme du métier dans le domaine de la métallurgie, le nitrure ou le carbonitrure de l'élément métallique M formé ne présente pas forcément une stoechiométrie définie. Ces espèces sont le plus souvent représentées par la formule $M(N)$ ou $M(C,N)$, ou à titre alternatif la formule $M_xC_yN_z$ dans lequel les indices « x », « y » et « z » indiquent respectivement la proportion atomique relative des éléments M, C et N au sein du nitrure ou carbonitrure formé.

[0057] Le nitrure d'un élément métallique M peut toutefois comprendre un ou plusieurs nitrures de stoechiométrie définie qui peuvent le cas échéant coexister au sein des nanoparticules. Par exemple, le nitrure de titane peut être présent dans une nanoparticule sous la forme TiN et/ou Ti_3N_4 .

[0058] De préférence, le nitrure présent dans les nanoparticules appartient ainsi au groupe constitué de TiN , Ti_3N_4 , ZrN , HfN et TaN .

[0059] Bien entendu, les nanoparticules peuvent également comprendre d'autres espèces qui étaient initiale-

ment présentes dans les poudres ou qui se sont formées au cours du procédé de fabrication de l'invention.

[0060] L'alliage renforcé peut en outre comprendre en poids au moins un des éléments suivants (parfois en tant qu'impureté inévitable de fabrication) :

- de 10 à 120ppm de silicium ;
- de 10 à 100ppm de soufre ;
- moins de 20ppm de chlore ;
- de 2 à 10ppm de phosphore ;
- de 0,1 à 10ppm de bore ;
- de 0,1 à 10ppm de calcium ;
- moins de 0,1ppm de chacun des éléments suivants : lithium, fluor, métaux lourds, Sn, As, Sb.

[0061] Le procédé de fabrication de l'invention peut comprendre une étape de consolidation par filage à chaud réalisée au cours (éventuellement à la place) ou après l'étape c) de précipitation du nitrure, de préférence à une température inférieure ou égale à 850°C, préférentiellement à une température de 600°C à 850°C. Cette étape de filage à chaud est de préférence mise en oeuvre lorsque l'alliage de base se présente sous forme de poudre.

[0062] D'autres objets, caractéristiques et avantages de l'invention vont maintenant être précisés dans la description qui suit d'un mode de réalisation particulier de l'invention, donné à titre illustratif et non limitatif, en référence à la Figure 1 annexée.

BREVE DESCRIPTION DES FIGURES

[0063] La Figure 1 représente un cliché MET d'un alliage renforcé obtenu par le procédé de fabrication de l'invention.

EXPOSE D'UN MODE DE REALISATION PARTICULIER

[0064] Une poudre ferritique composée d'un alliage de base Fe-18Cr-1W-0,8Ti est nitrurée à l'aide du procédé de fabrication de l'invention.

[0065] Cette poudre a une granulométrie telle que la taille moyenne de ses grains est de 100 µm.

[0066] Les conditions de mise en oeuvre du procédé sont les suivantes :

- brassage de la poudre ;
- milieu gazeux constitué en volume de 71% H₂, 23% N₂ et 6% CH₄ ;
- pression du milieu gazeux de 2,5 mbar ;
- cycle de 15 heures de nitruration plasma réalisé à 380°C, suivi par un traitement thermique de diffusion réalisé à une température de 400°C pendant 200 heures.

[0067] Une analyse par MET de la poudre obtenue montre l'absence de précipitation de nitrure.

[0068] Une consolidation est ensuite réalisée à l'aide d'un filage à chaud à 850°C pendant 1 heure, au cours duquel le nitrure de titane précipite.

[0069] Un échantillon prélevé au coeur de l'alliage renforcé obtenu est examiné par MET. Le cliché obtenu représenté sur la Figure 1 montre la présence de nombreuses particules comprenant du nitrure de titane d'une taille moyenne comprise entre 2 nm et 8 nm.

Revendications

1. Procédé de fabrication d'un alliage renforcé comportant une matrice métallique dans le volume de laquelle sont dispersées des nanoparticules, dont au moins 80% présentent une taille moyenne de 1 nm à 50 nm, lesdites nanoparticules comprenant au moins un nitrure choisi parmi les nitrures d'au moins un élément métallique M appartenant au groupe consistant en Ti, Zr, Hf, et Ta, le procédé comprenant les étapes successives suivantes :

- a) on réalise à une température de 200°C à 700°C une nitruration par plasma d'un alliage de base afin d'y insérer de l'azote interstitiel, ledit alliage de base incorporant 0,1% à 1% en poids de l'élément métallique M et étant choisi parmi un alliage austénitique, ferritique, ferritique-martensitique ou un alliage à base nickel;
- b) on diffuse à une température de 350°C à 650°C l'azote interstitiel au sein dudit alliage de base ; et
- c) on précipite le nitrure à une température de 600°C à 900°C pendant une durée de 10 minutes à 10 heures, afin de former lesdites nanoparticules dispersées dans l'alliage renforcé.

2. Procédé de fabrication selon la revendication 1, dans lequel on réalise la nitruration par plasma selon l'étape (a) à une température de 200°C à 600°C.

3. Procédé de fabrication selon la revendication 1 ou 2, dans lequel on diffuse l'azote interstitiel selon l'étape (b) à une température de 350°C à 500°C.

4. Procédé de fabrication selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel on précipite le nitrure selon l'étape (c) à une température de 600°C à 800°C.

5. Procédé de fabrication selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel :

- on réalise la nitruration par plasma selon l'étape (a) à une température de 200°C à 600°C
- on diffuse l'azote interstitiel selon l'étape (b) à une température de 350°C à 500°C ; et

- on précipite le nitrure selon l'étape (c) à une température de 600°C à 800°C.
6. Procédé de fabrication selon l'une quelconque des revendications 2 à 5, dans lequel on réalise la nitruration par plasma selon l'étape (a) à une température de 350°C à 450°C. 5
 7. Procédé de fabrication selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel on diffuse l'azote interstitiel selon l'étape (b) pendant une durée de 5 heures à 500 heures. 10
 8. Procédé de fabrication selon l'une quelconque des revendications 4 à 7, dans lequel on précipite le nitrure selon l'étape (c) à une température de 600°C à 700°C. 15
 9. Procédé de fabrication selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel ledit alliage de base incorpore 0,5% à 1% en poids de l'élément métallique M. 20
 10. Procédé de fabrication selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'élément métallique M est le titane. 25
 11. Procédé de fabrication selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la nitruration par plasma est réalisée à l'aide d'un milieu gazeux comprenant de l'azote sous forme d'azote moléculaire (N₂) et/ou en tant que composé azoté gazeux. 30
 12. Procédé de fabrication selon la revendication 11, dans lequel le composé azoté gazeux est NH₃ et/ou N₂H₂. 35
 13. Procédé de fabrication selon la revendication 11 ou 12, dans lequel le milieu gazeux comprend 20% à 30% en volume de N₂ et/ou de composé azoté gazeux, le reste étant constitué par le gaz inerte chimiquement. 40
 14. Procédé de fabrication selon l'une quelconque des revendications 11 à 13, dans lequel le milieu gazeux comprend en outre une espèce carbonée. 45
 15. Procédé de fabrication selon la revendication 14, dans lequel l'espèce carbonée est CH₄. 50
 16. Procédé de fabrication selon la revendication 14 ou 15, dans lequel le milieu gazeux comprend 20% à 30% en volume de N₂ et/ou de composé azoté gazeux, additionné de 5% à 20% en volume de l'espèce carbonée, le reste étant constitué par le gaz inerte chimiquement. 55

17. Procédé de fabrication selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le nitrure appartient au groupe constitué de TiN, Ti₃N₄, ZrN, HfN et TaN.
18. Procédé de fabrication selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le nitrure se présente en tout ou partie en tant que carbonitrure de l'élément métallique M.
19. Procédé de fabrication selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel au moins 90% desdites nanoparticules présentent une taille moyenne de 1 nm à 10 nm.
20. Procédé de fabrication selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'alliage renforcé comprend en outre en poids au moins un des éléments suivants :
 - de 10 à 120ppm de silicium ;
 - de 10 à 100ppm de soufre ;
 - moins de 20ppm de chlore ;
 - de 2 à 10ppm de phosphore,
 - de 0,1 à 10ppm de bore ;
 - de 0,1 à 10ppm de calcium ;
 - moins de 0,1ppm de chacun des éléments suivants : lithium, fluor, métaux lourds, Sn, As, Sb.
21. Procédé de fabrication selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant une étape de consolidation par filage à chaud réalisée au cours ou après l'étape c) de précipitation du nitrure.
22. Procédé de fabrication selon la revendication 21, dans lequel l'étape de filage à chaud est réalisée à une température inférieure ou égale à 850°C.
23. Procédé de fabrication selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel les nanoparticules représentent 0,5% à 2% du volume de l'alliage renforcé.

Patentansprüche

1. Herstellungsverfahren einer verstärkten Legierung, umfassend eine metallische Matrix, in deren Volumen Nanopartikel dispergiert sind, von denen mindestens 80 % eine mittlere Größe von 1 nm bis 50 nm aufweisen, wobei die Nanopartikel mindestens ein Nitrid umfassen, das aus den Nitriden mindestens eines metallischen Elements M ausgewählt ist, das zu der Gruppe gehört, die aus Ti, Zr, Hf und Ta besteht, wobei das Verfahren die folgenden aufeinanderfolgenden Schritte umfasst:

- a) Durchführen, bei einer Temperatur von 200 °C bis 700 °C, einer Plasmanitrierung einer Basislegierung, um dort Interstitiellen Stickstoff einzulassen, wobei die Basislegierung 0,1 bis 1 Gew.-% des metallischen Elements M inkorporiert und aus einer austenitischen, ferritischen, ferritisch-martensitischen Legierung oder aus einer Legierung auf der Basis von Nickel ausgewählt ist,
- b) Diffundieren, bei einer Temperatur von 350 °C bis 650 °C, des interstitiellen Stickstoffs innerhalb der Basislegierung, und
- c) Ausfällen des Nitrids bei einer Temperatur von 600 °C bis 900 °C während einer Dauer von 10 Minuten bis 10 Stunden, um die in der verstärkten Legierung dispergierten Nanopartikel zu bilden.
2. Herstellungsverfahren nach Anspruch 1, wobei die Plasmanitrierung gemäß Schritt (a) bei einer Temperatur von 200 °C bis 600 °C durchgeführt wird.
 3. Herstellungsverfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei der interstitielle Stickstoff gemäß Schritt (b) bei einer Temperatur von 350 °C bis 500 °C diffundiert wird.
 4. Herstellungsverfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei das Nitrid gemäß Schritt (c) bei einer Temperatur von 600 °C bis 800 °C ausgefällt wird.
 5. Herstellungsverfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei:
 - die Plasmanitrierung gemäß Schritt (a) bei einer Temperatur von 200 °C bis 600 °C durchgeführt wird,
 - der interstitielle Stickstoff gemäß Schritt (b) bei einer Temperatur von 350 °C bis 500 °C diffundiert wird, und
 - das Nitrid gemäß Schritt (c) bei einer Temperatur von 600 °C bis 800 °C ausgefällt wird.
 6. Herstellungsverfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 5, wobei die Plasmanitrierung gemäß Schritt (a) bei einer Temperatur von 350 °C bis 450 °C durchgeführt wird.
 7. Herstellungsverfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei der interstitielle Stickstoff gemäß Schritt (b) während einer Dauer von 5 Stunden bis 500 Stunden diffundiert wird.
 8. Herstellungsverfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 7, wobei das Nitrid gemäß Schritt (c) bei einer Temperatur von 600 °C bis 700 °C ausgefällt wird.
 9. Herstellungsverfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei die Basislegierung 0,5 bis 1 Gew.-% des metallischen Elements M inkorporiert.
 10. Herstellungsverfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei das metallische Element M das Titan ist.
 11. Herstellungsverfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei die Plasmanitrierung mit Hilfe eines gasförmigen Mediums durchgeführt wird, das Stickstoff in Form von molekularem Stickstoff (N₂) und/oder als gasförmige Stickstoffverbindung umfasst.
 12. Herstellungsverfahren nach Anspruch 11, wobei die gasförmige Stickstoffverbindung NH₃ und/oder N₂H₂ ist.
 13. Herstellungsverfahren nach Anspruch 11 oder 12, wobei das gasförmige Medium 20 bis 30 Vol.-% N₂ und/oder gasförmige Stickstoffverbindung umfasst, wobei der Rest von dem chemisch inerten Gas gebildet ist.
 14. Herstellungsverfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 13, wobei das gasförmige Medium ferner eine kohlenstoffhaltige Spezies umfasst.
 15. Herstellungsverfahren nach Anspruch 14, wobei die kohlenstoffhaltige Spezies CH₄ ist.
 16. Herstellungsverfahren nach Anspruch 14 oder 15, wobei das gasförmige Medium 20 bis 30 Vol.-% N₂ und/oder gasförmige Stickstoffverbindung umfasst, zuzüglich 5 bis 20 Vol.-% kohlenstoffhaltige Spezies, wobei der Rest von dem chemisch inerten Gas gebildet ist.
 17. Herstellungsverfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei das Nitrid zu der Gruppe gehört, die von TiN, Ti₃N₄, ZrN, HfN und TaN gebildet ist.
 18. Herstellungsverfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei das Nitrid ganz oder teilweise Carbonitrid des metallischen Elements M ist.
 19. Herstellungsverfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei mindestens 90 % der Nanopartikel eine mittlere Größe von 1 nm bis 10 nm aufweisen.
 20. Herstellungsverfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei die verstärkte Legierung gewichtsmäßig ferner mindestens eines der folgenden Elemente umfasst:

- 10 bis 120 ppm Silizium,
- 10 bis 100 ppm Schwefel,
- weniger als 20 ppm Chlor,
- 2 bis 10 ppm Phosphor,
- 0,1 bis 10 ppm Bor,
- 0,1 bis 10 ppm Kalzium,
- weniger als 0,1 ppm jedes der folgenden Elemente: Lithium, Fluor, Schwermetalle, Sn, As, Sb.

21. Herstellungsverfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, umfassend einen Konsolidierungsschritt durch Warmziehen, der während oder nach dem Schritt c) des Nitridausfällens durchgeführt wird.
22. Herstellungsverfahren nach Anspruch 21, wobei der Schritt des Warmziehens bei einer Temperatur von unter oder gleich 850 °C durchgeführt wird.
23. Herstellungsverfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei die Nanopartikel 0,5 bis 2 Vol.-% der verstärkten Legierung aufweisen.

Claims

1. Manufacturing method of a strengthened alloy comprising a metal matrix in the volume of which nanoparticles are dispersed, of which at least 80% have an average size of 1 nm to 50 nm, said nanoparticles comprising at least one nitride chosen from the nitrides of at least one metal element M belonging to the group consisting of Ti, Zr, Hf and Ta, the method comprising the following successive steps:
- a) performing plasma nitriding of a base alloy at a temperature of 200°C to 700°C in order to insert interstitial nitrogen therein, said base alloy incorporating 0.1 % to 1% by weight of the metal element M and being chosen from an austenitic, ferritic, ferritic-martensitic or nickel-based alloy;
- b) diffusing the interstitial nitrogen in said base alloy at a temperature of 350°C to 650°C; and
- c) precipitating the nitride at a temperature of 600°C to 900°C for a period of 10 minutes to 10 hours, in order to form said nanoparticles dispersed in the strengthened alloy.
2. Manufacturing method according to claim 1, wherein plasma nitriding is performed according to step (a) at a temperature of 200°C to 600°C.
3. Manufacturing method according to claim 1 or 2, wherein the interstitial nitrogen is diffused according to step (b) at a temperature of 350°C to 500°C.

4. Manufacturing method according to any one of the preceding claims, wherein the nitride is precipitated according to step (c) at a temperature of 600°C to 800°C.

5. Manufacturing method according to any one of the preceding claims, wherein:

- plasma nitriding is performed according to step (a) at a temperature of 200°C to 600°C;
- the interstitial nitrogen is diffused according to step (b) at a temperature of 350°C to 500°C; and
- the nitride is precipitated according to step (c) at a temperature of 600°C to 800°C.

6. Manufacturing method according to any one of claims 2 to 5, wherein plasma nitriding is performed according to step (a) at a temperature of 350°C to 450°C.

7. Manufacturing method according to any one of the preceding claims, wherein the interstitial nitrogen is diffused according to step (b) for a duration from 5 hours to 500 hours.

8. Manufacturing method according to any one of claims 4 to 7, wherein the nitride is precipitated according to step (c) at a temperature of 600°C to 700°C.

9. Manufacturing method according to any one of the preceding claims, wherein said base alloy incorporates 0.5% to 1% by weight of the metal element M.

10. Manufacturing method according to any one of the preceding claims, wherein the metal element M is titanium.

11. Manufacturing method according to any one of the preceding claims, wherein the plasma nitriding is performed by means of a gaseous medium comprising nitrogen in the form of molecular nitrogen (N₂) and/or as a gaseous nitrogenous compound.

12. Manufacturing method according to claim 11, wherein the gaseous nitrogenous compound is NH₃ and/or N₂H₂.

13. Manufacturing method according to claim 11 or 12, wherein the gaseous medium comprises 20% to 30% by volume of N₂ and/or of the gaseous nitrogenous compound, the remainder consisting of the chemically inert gas.

14. Manufacturing method according to any one of the claims 11 to 13, wherein the gaseous medium also comprises a carbonaceous species.

15. Manufacturing method according to claim 14, wherein the carbonaceous species is CH₄.
16. Manufacturing method according to claim 14 or 15, wherein the gaseous medium comprises 20% to 30% by volume of N₂ and/or of the gaseous nitrogenous compound, with the carbonaceous species added to the extent of 5% to 20% by volume, the remainder consisting of the chemically inert gas.
17. Manufacturing method according to any one of the preceding claims, wherein the nitride belongs to the group consisting of TiN, Ti₃N₄, ZrN, HfN and TaN.
18. Manufacturing method according to any one of the preceding claims, wherein the nitride is wholly or partly in the form of carbonitride of the metal element M.
19. Manufacturing method according to any one of the preceding claims, wherein at least 90% of said nanoparticles have an average size of 1 nm to 10 nm.
20. Manufacturing method according to any one of the preceding claims, wherein the strengthened alloy also comprises by weight at least one of the following elements:
- from 10 to 120 ppm of silicon;
 - from 10 to 100 ppm of sulfur;
 - less than 20 ppm of chlorine;
 - from 2 to 10 ppm of phosphorus;
 - from 0.1 to 10 ppm of boron;
 - from 0.1 to 10 ppm of calcium;
 - less than 0.1 ppm of each of the following elements: lithium, fluorine, heavy metals, Sn, As, Sb.
21. Manufacturing method according to any one of the preceding claims, comprising a step of consolidation by hot extrusion performed during or after the step c) precipitating the nitride.
22. Manufacturing method according to claim 21, wherein the hot extrusion step is performed at a temperature of less than or equal to 850°C.
23. Manufacturing method according to any one of the preceding claims, wherein the nanoparticles represent 0.5% to 2% of the volume of the strengthened alloy.

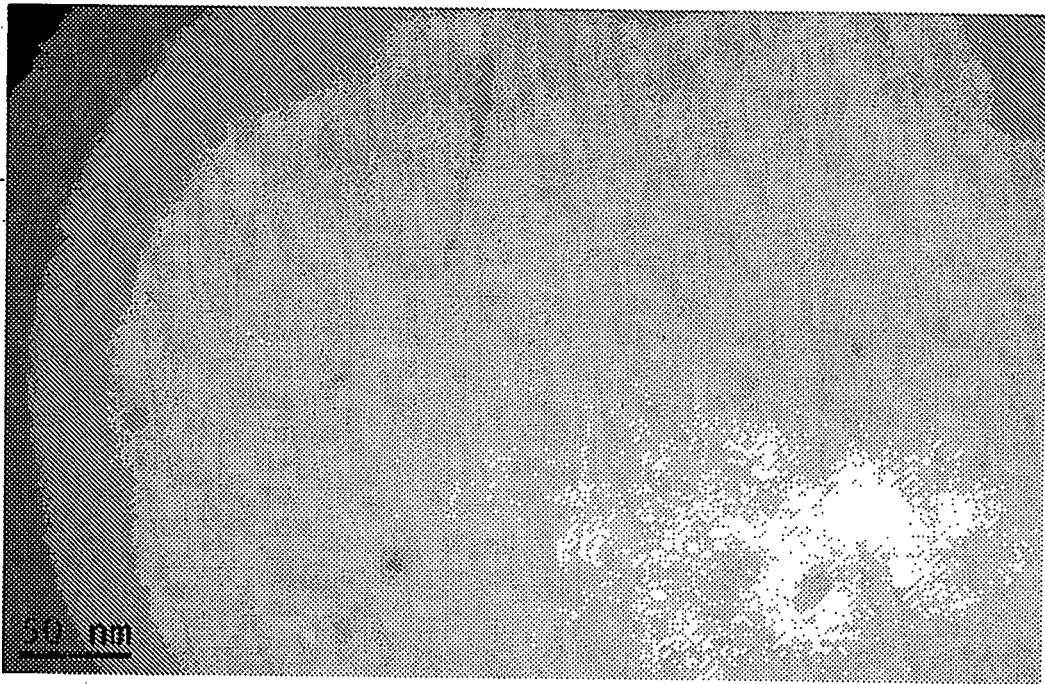


FIG. 1

RÉFÉRENCES CITÉES DANS LA DESCRIPTION

Cette liste de références citées par le demandeur vise uniquement à aider le lecteur et ne fait pas partie du document de brevet européen. Même si le plus grand soin a été accordé à sa conception, des erreurs ou des omissions ne peuvent être exclues et l'OEB décline toute responsabilité à cet égard.

Documents brevets cités dans la description

- US 4708742 A [0007]
- US 2007295427 A [0012]

Littérature non-brevet citée dans la description

- **JOHANSSON et al.** Nitrogen alloyed stainless steels produced by nitridation of powder. *Metal Powder Report*, 1991, vol. 46 (5), 65-68 [0005]