Suivre les atomes pour construire des avions

Précipitation dans les alliages de structure

Frédéric De Geuser, Laurent Couturier et Alexis Deschamps

Résumé La précipitation dans les alliages de structure est un des moyens de contrôler la résistance mécanique des matériaux de structure. En prenant l'exemple d'un acier inoxydable utilisé dans la fabrication d'avions, il est montré que la conception à l'échelle « macro » passe souvent par des études poussées à l'échelle « nano » qui nécessitent l'utilisation d'instruments de pointe. La maitrise de chacune de ces techniques constitue une spécialisation en soi ; pourtant, c'est bien par la combinaison de ces techniques que les phénomènes mis en jeu à cette échelle sont mieux compris.

Mots-clés **Métallurgie, précipitation, caractérisation, avions.**

Abstract **Precipitation in structural alloys: following atoms to build aircrafts**
Precipitation in structural alloys is one way of controlling the mechanical strength of structural materials. Taking the example of a stainless steel used in aircraft manufacturing, it is shown that "macro"-scale design often involves extensive "nano"-scale studies that require the use of advanced instruments. The mastery of each of these techniques constitutes a specialization in itself, yet it is through the combination of these techniques that one can gain a better understanding of the phenomena at play on this scale.

Keywords **Metallurgy, precipitation, characterisation, aircraft.**

Voici une petite anecdote qui résonnera je l'espère aux oreilles du lectorat de *L'Actualité Chimique*, et que tout chercheur en métallurgie ou plus généralement en matériaux a sûrement déjà vécue. Cela m'est moi-même arrivé plusieurs fois. Un proche, par ailleurs également chercheur dans le domaine des sciences sociales, m'a dit dernièrement : « *J'ai du mal à comprendre ce que tu fais vraiment dans ton métier. Finalement, le nombre d'éléments du tableau périodique est limité et depuis des centaines d'années que l'on connait les métaux, j'imagine qu'on a essayé toutes les combinaisons…* »

Ce qui est intéressant, c'est que cette remarque va un petit peu plus loin que l'habituelle ritournelle qui consiste à dire que tout est déjà connu en métallurgie depuis l'âge du fer. Il y a plusieurs registres de réponses à ce genre de remarques. On peut par exemple faire remarquer que, même si toutes les propriétés d'un matériau étaient déterminées uniquement par sa composition, les possibilités sont tout de même infinies à cause de la continuité de l'espace des concentrations.

Mais il est sans aucun doute plus intéressant de faire remarquer que, non, il ne suffit pas de connaitre sa composition pour connaitre les propriétés d'un matériau. Même si ceci est assez général, nous nous limiterons ici aux alliages métalliques. Les propriétés d'un alliage, notamment ses propriétés mécaniques, sont définies par l'arrangement à toutes les échelles de ses atomes. De la forme de l'échantillon à l'arrangement atomique, tout influe sur les propriétés ; or de la forme à l'arrangement atomique, on peut tout modifier par un certain nombre de traitements thermomécaniques. Mon sujet d'études est donc moins la relation composition-propriétés que la relation microstructure-propriétés, ainsi que la genèse des microstructures.

Microstructure ou nanostructure ?

Il est particulièrement intéressant de noter qu'une part importante de l'ingénierie des matériaux de structure se joue à une échelle nanométrique, justifiant le terme de nanostructure. C'est notamment le cas des alliages dits « à durcissement structural » dont la résistance mécanique provient de la précipitation (à l'état solide) d'une phase riche en solutés à partir d'une solution solide obtenue lors de la trempe du matériau. Les grands principes du durcissement structural sont connus. Le matériau est d'autant plus dur que les défauts cristallins (dislocations) ont du mal à se déplacer. Pour cela, des obstacles sont dispersés sur leur chemin. Pour que ces obstacles soient le plus rapprochés possibles, on a intérêt à faire précipiter un grand nombre de petits objets plutôt qu'un petit nombre de gros objets : voici les grands principes de conception d'alliage à durcissement structural.

De très grands instruments pour de très petits objets

La taille optimale des précipités se trouve être toujours de l'ordre du nanomètre dans les alliages métalliques ; ceci pose la difficulté de leur caractérisation. Bien sûr, il est possible de les étudier indirectement. Mais si l'effet de ces précipités est « macro », leur taille est « nano ». À cette échelle, il y a trois méthodes d'observations directes : la microscopie électronique en transmission, la sonde atomique tomographique et les techniques de diffraction au sens large (qui observent directement les objets mais dans l'espace réciproque).

Chacune a ses défauts et ses qualités, ses avantages et ses inconvénients. Les deux premières sont excessivement

Encadré 1

La sonde atomique tomographique

La sonde atomique tomographique (ou « atom probe tomography », APT) est basée sur le principe de l'effet de champ [1, 10-11]. Si l'on prépare un échantillon sous la forme d'une pointe très fine (< 100 nm) et qu'on lui applique une différence de potentiel, le champ électrique devient très intense (effet paratonnerre), suffisamment pour arracher les atomes de la surface sous forme d'ions : on parle d'évaporation par effet de champ (plus précisément une ionisation suivie d'une désorption). Ces ions sont accélérés jusqu'à un détecteur 2D et il est possible de déduire, par projection, leur position dans l'échantillon de la position de l'impact. Plutôt qu'un champ continu, des impulsions sont utilisées en plus du potentiel DC, ce qui donne un top départ pour les ions et permet de mesurer leur temps de vol, par lequel on remonte à leur nature par spectrométrie de masse à temps de vol. Sur les matériaux peu conducteurs, des impulsions laser remplacent avantageusement les impulsions électriques.
Après reconstruction tomographique, un petit volume (typiquement 100 nm x 100 nm x 1 000 nm) est obtenu dans lequel on a identifié chaque atome (moyennant un rendement de détection de l'ordre de 50 % selon l'instrument).

locales, ce qui peut poser souci dans des alliages réels dont l'homogénéité à fine échelle est loin d'être garantie. Cependant, l'observation dans l'espace direct est souvent indispensable à l'interprétation d'un signal dans l'espace réciproque. La microscopie électronique en transmission est l'outil de choix dans l'étude de la précipitation dans les alliages, et son usage est extrêmement répandu.

Moins répandue, la sonde atomique tomographique [1] (voir *encadré 1*) n'en est pas moins extrêmement précieuse car elle est la seule technique analytique à l'échelle nanométrique (j'entends par là l'échelle du nanomètre, pas de la dizaine ni de la centaine de nanomètre). Elle permet une représentation tridimensionnelle d'un petit volume et des atomes qu'il contient, et donc de connaitre la composition des phases (matrice et précipités) alors même que la taille et la distance entre précipités fait quelques nanomètres.

Plus connues, les méthodes de diffraction consistent à irradier l'échantillon avec un rayonnement de longueur d'onde adéquate (c'est-à-dire de l'ordre de l'ångström dans notre cas) et de déduire du rayonnement diffracté la nature des objets présents [2]. La diffraction de Bragg, à grands angles, est très connue et concerne l'arrangement cristallin de la matière. On parlera ici de la diffusion centrale, c'est-à-dire le rayonnement diffusé à très petits angles autour du faisceau transmis [3] (voir *encadré 2*). Cette technique est particulièrement adaptée à l'étude de la précipitation puisqu'elle permet d'interpréter le signal en termes de taille et de fraction volumique de précipités [4].

Il est important de comprendre que les techniques de caractérisation à l'échelle atomique ont toutes en commun de demander une expertise très poussée pour la conception des expériences, leur réalisation, leur interprétation… En soi, chacune constitue une spécialité dont les chercheurs concernés peuvent légitimement s'enorgueillir et à laquelle ils consacrent une bonne partie de leur activité (développements instrumentaux, méthodologiques…) en parallèle de leur sujet d'étude. Cette expertise nécessaire constitue un frein à la combinaison (et à la confrontation) des différentes méthodes de caractérisation alors qu'il s'agit souvent du seul moyen de répondre aux exigences du sujet. La spécialisation dans de multiples instruments de pointe est une gageure ; elle est souvent la clé !

Prenons un exemple d'étude qui combine l'utilisation de ces techniques de caractérisation et qui met en évidence comment elles se complètent et comment leur confrontation permet d'enrichir les informations données par l'une et l'autre. On montrera également qu'une fois la microstructure bien décrite, elles s'adjoignent avantageusement d'une technique indirecte moins couteuse (en matière, temps et argent).

Suivre les atomes pour construire un avion ?

Nous prenons ici l'exemple d'un travail de thèse réalisé dans le cadre d'un projet ANR « Matériaux et Procédés » impliquant plusieurs partenaires académiques (à Toulouse, Grenoble et Tarbes) et industriels (Airbus Group). L'objectif général est de comprendre le vieillissement en usage de l'acier inoxydable utilisé sur certains appareils pour les mâts réacteurs, une pièce qui peut être soumise à des cycles de températures variés allant de grands froids ambiants jusqu'à des températures de quelques centaines de degrés quand le réacteur est en fonctionnement. La durée d'exposition se compte alors en dizaines, voire centaines de milliers d'heures. Progressivement, la tolérance de ces pièces à l'endommagement diminue concomitamment à l'augmentation de leur résistance mécanique. L'objectif de la thèse était de mieux comprendre l'évolution de la microstructure à l'échelle des atomes afin de contribuer à un modèle prédictif du vieillissement de ces matériaux [5-7].

Le matériau de l'étude est un acier inoxydable martensitique à durcissement structural, le 15-5-PH. Alliage à base Fe, il contient divers élément (Cu, Ni, Mn, Si…) à des teneurs maximales de 5 %, ainsi que 15 % de Cr (pour la résistance à la corrosion). Sa haute tenue mécanique (1 200 MPa) provient de la dispersion de précipités grossièrement sphériques d'environ 10 nm contenant majoritairement du cuivre, mais également une fraction des autres éléments, mais pas de chrome. Celui-ci est donc, en principe, réparti de manière homogène dans la solution solide. Pour l'étude, nous avons

Encadré 2

La diffusion centrale

La diffusion centrale (« small-angle scattering », SAS) des rayons X (SAXS) ou des neutrons (SANS) est une technique de diffraction pour laquelle on fait traverser l'échantillon par un rayonnement de longueur d'onde de quelques ångströms. Le rayonnement diffusé à très petits angles autour du faisceau transmis est enregistré [3, 12-13]. Les angles étant plus faibles que les angles de diffraction de Bragg, le matériau peut être décrit par une densité continue (d'objets diffusants, électrons pour les rayons X, noyaux pour les neutrons) dont cette technique est sensible aux inhomogénéités. Toute variation locale de concentration (par exemple des précipités) donnera lieu à un signal.
Non destructive, cette technique est très bien adaptée aux études *in situ* grâce aux environnements d'échantillons adéquats (fours, machines de tractions…). La diffusion centrale sur des métaux nécessite souvent de grands instruments (réacteur de neutrons, synchrotron) mais peut se faire également sur des instruments de laboratoire avec des générateurs de rayons X. Il s'agit d'un instrument relativement bon marché (si on le compare à la microscopie électronique en transmission ou la sonde atomique tomographique).
Si le développement de la diffusion centrale date d'André Guinier dans les années 1940-50 sur des problématiques métallurgiques [12], cette technique est désormais majoritairement utilisée par les biologistes et les polymeristes.

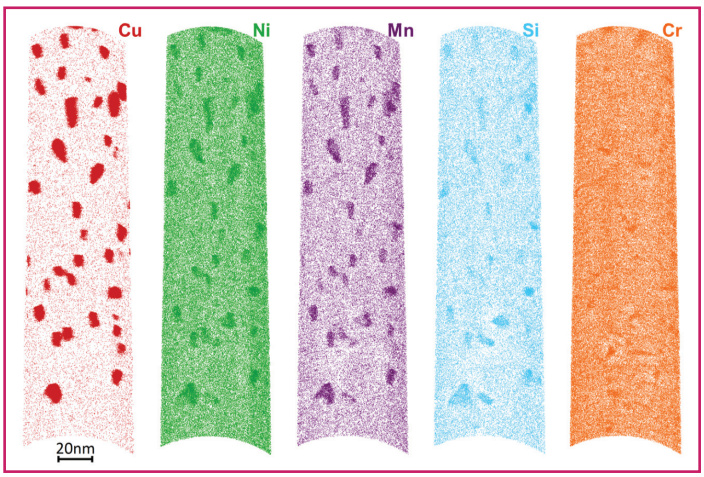

Figure 1 - **Acier inoxydable martensitique 15-5-PH après vieillissement** (2 000 h à 350 °C). La même tranche d'un volume obtenu en sonde atomique tomographique où l'on représente uniquement les atomes d'une seule espèce est montrée cinq fois [5]. Par souci de clarté, les atomes de Fe (le solvant, ultra-majoritaire) ne sont pas montrés ici. On distingue très bien les précipités durcissants riches en Cu en particulier (mais aussi en Ni, Mn et Si). La distribution du Cr, homogène au départ, va évoluer au cours du vieillissement.

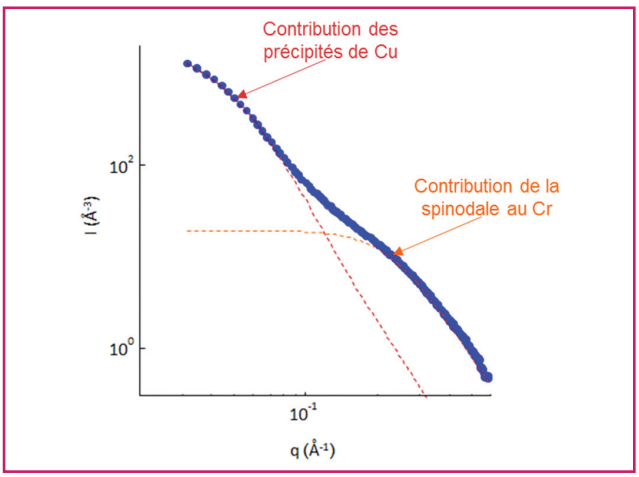

Figure 2 - **Exemple de modélisation de la diffusion centrale**. Signal obtenu en diffusion centrale sur l'acier inox 15-5-PH après 1 500 h à 350 °C. Intensité en unités absolues en fonction de q, le vecteur de diffusion (log-log). Le signal est modélisé par la somme de la contribution des précités de cuivre et de la spinodale au chrome.

réalisé des vieillissements en laboratoire de plusieurs milliers d'heures à diverses températures.

La *figure 1* montre un résultat de sonde atomique tomographique obtenu sur un échantillon vieilli à 2 000 h à 350 °C (expérience réalisée dans le cadre du réseau METSA, FR CNRS 3507, sur la plateforme de l'IM2MP à Marseille). Sur cette figure, le même volume a été représenté cinq fois, en n'affichant que les atomes d'une espèce chimique (chaque petit point de couleur est un atome). Le cuivre en particulier montre bien la répartition entre les précipités (zones très riches en Cu) et la matrice (qui contient beaucoup moins de Cu). Le chrome, quant à lui, ne semble pas corrélé aux précipités de cuivre. Toutefois, sur cet échantillon, il ne semble pas réparti de manière parfaitement homogène : ceci est lié au vieillissement. Un zoom sur les atomes de chrome montrerait qu'il y a des fluctuations de compositions. Elles sont liées à la décomposition spinodale du chrome pendant le vieillissement. C'est cette décomposition qui est responsable du durcissement et de la perte de ténacité.

Étant donné le temps nécessaire à la réalisation d'une expérience de sonde atomique tomographique (préparation des échantillons, expérience, analyse des données), il n'est pas raisonnable d'envisager une étude cinétique complète avec cet instrument. La situation est différente pour la diffusion centrale, qui donne une intensité en fonction d'un vecteur de diffusion (*figure 2*). C'est un signal global, que l'on peut interpréter (de manière un peu caricaturale) comme étant la transformée de Fourier de la concentration. Il convient d'avoir un modèle d'interprétation ; celui-ci provient de notre connaissance préalable (microscopie électronique, mais surtout dans ce cas sonde atomique tomographique). Il nous permet de décrire le signal comme la somme de deux contributions : les précipités de cuivre, et la spinodale au chrome, dont on connait par ailleurs les compositions.

Nous avons réalisé des mesures de diffusion centrale des rayons X (sur la ligne synchrotron BM02-D2AM à l'ESRF à Grenoble) sur chaque échantillon à diverses étapes de vieillissement à plusieurs températures – voir les résultats bruts montrés sur la *figure 3*. En comparant avec la *figure 2*, on voit bien la contribution de la spinodale au chrome

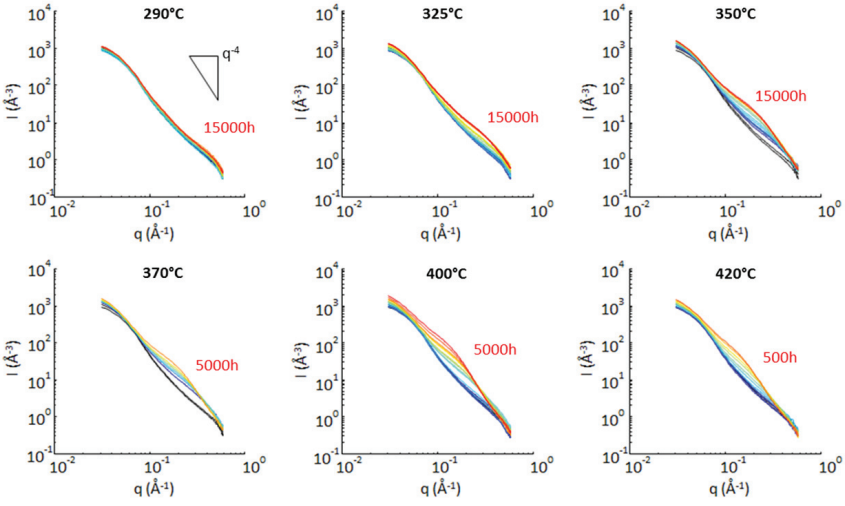

Figure 3 - Évolution du signal de diffusion centrale au cours du vieillissement à différentes températures. La contribution de la spinodale au chrome augmente avec le vieillissement.

augmenter au cours du temps. La position de cette contribution est par ailleurs décalée avec le temps et/ou la température vers des angles de diffusion plus petits (i.e. pour des q plus petits). Ceci correspond à une augmentation de taille.

Ces observations, en combinaison avec les informations apportées par la sonde atomique tomographique, peuvent être ajustées sur le modèle d'interprétation [8]. Ce modèle consiste à décrire de manière paramétrique la contribution au signal de diffusion centrale d'une population de précipités sphériques (composition, fraction volumique, taille moyenne, largeur de la distribution) et la contribution de la spinodale (amplitude, longueur d'onde, longueur de corrélation). Ceci nous permet d'extraire la taille et l'amplitude des fluctuations de composition liées à la spinodale en chrome. Puisque l'on a mesuré ce vieillissement au cours du temps à différentes températures, il a été possible d'extraire une énergie d'activation effective. Or un résultat marquant de cette étude a été que l'énergie d'activation qui régit la variation de taille et celle qui régit la variation d'amplitude n'étaient pas les mêmes.

Les mesures de dureté effectuées sur les mêmes échantillons ont permis de corréler l'évolution des propriétés mécaniques avec l'amplitude de la spinodale, indépendamment de sa taille. Autrement dit, l'augmentation de la résistance mécanique de l'alliage est provoquée par l'accroissement de l'amplitude de la spinodale, mais ne dépend pas directement de sa taille caractéristique. Ce résultat est un guide précieux pour la modélisation de l'influence de la décomposition spinodale sur les propriétés mécaniques d'un alliage.

Comment faire sans grands instruments ?

Dès lors que le vieillissement a été mieux compris et modélisé, et que l'on est capable de corréler les fluctuations de compositions avec les propriétés mécaniques, il convient de se repositionner dans une démarche d'ingénierie et de se mettre à la place des industriels du projet. Des expériences de ce niveau nécessitent des experts chevronnés pour leur mise en place et leur interprétation, et ne sont pas aisément accessibles aux industriels. De plus, elles nécessitent une préparation d'échantillons complexe qui ne se prête pas nécessairement à des pièces réelles. Nous avons donc également utilisé une méthode plus indirecte : la calorimétrie différentielle à balayage [9]. Cette technique mesure le flux de chaleur entre un échantillon et une référence lors d'une rampe en température. Très compacte et relativement rapide, il s'agit d'une expérience « de table » qui opère sur un échantillon à préparation aisée.

La *figure 4* montre une série de courbes obtenues sur des échantillons vieillis différents temps à 350 °C. On y voit l'apparition progressive d'un pic, dont on a pu corréler précisément l'aire à l'amplitude de la spinodale, et la position à sa taille. Autrement dit, grâce à l'étude complète, nous avons pu montrer qu'une expérience simple de calorimétrie différentielle peut suffire à caractériser entièrement la décomposition de la solution solide de chrome au cours du vieillissement, ce qui permet de positionner l'échantillon dans son cycle de vieillissement.

Conclusions

L'objectif de ce bref article était de montrer au lectorat de *L'Actualité Chimique* que les propriétés mécaniques des matériaux de structures se jouent notamment à une échelle si fine que peu de techniques permettent de l'étudier et que

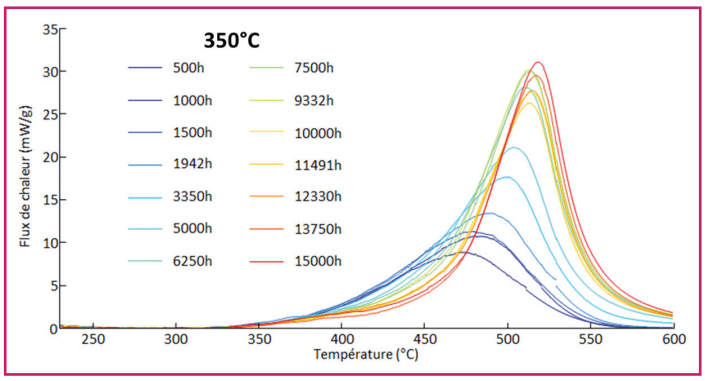

Figure 4 - Évolution du signal de diffusion centrale au cours du vieillissement à différentes températures. La contribution de la spinodale au chrome augmente avec le vieillissement.

seule la combinaison de plusieurs méthodes de pointe donne accès à une caractérisation complète des cas réels. En cela, une connaissance des instruments et un développement méthodologique constant sont une part importante de l'activité des chercheurs du domaine.

L'exemple développé aura, je l'espère, permis de mettre en évidence les liens entre les différentes techniques de caractérisation et en quoi leur combinaison permet non seulement de combler leurs inconvénients respectifs, mais aussi d'aller pousser un peu plus loin les limites de chaque instrument afin d'en extraire le maximum d'informations.

Références

[1] Gault B., Moody M.P., Cairney J.M., Ringer S.P., *Atom Probe Microscopy*, Springer Series in Materials Science, vol. 160, Springer, **2012**.
[2] Guinier A., *Théorie et Technique de la Radiocristallographie*, Dunod, **1956**.
[3] Kostorz G., Small-angle scattering studies of phase separation and defects in inorganic materials, *J. Appl. Crystallogr.*, **1991**, *24*, p. 444.
[4] De Geuser F., Deschamps A., Precipitate characterisation in metallic systems by small-angle X-ray or neutron scattering, *C. R. Phys.*, **2012**, *13*, p. 246.
[5] Couturier L., *Caractérisation des évolutions microstructurales de l'acier inoxydable martensitique à durcissement structural 15-5PH au cours du vieillissement thermique*, PhD UGA Grenoble, **2014**.
[6] Couturier L., De Geuser F., Descoins M., Deschamps A., Evolution of the microstructure of a 15-5PH martensitic stainless steel during precipitation hardening heat treatment, *Mater. Des.*, **2016**, *107*, p. 416.
[7] Couturier L., De Geuser F., Deschamps A., Direct comparison of Fe-Cr unmixing characterization by atom probe tomography and small angle scattering, *Mater. Charact.*, **2016**, *121*, p. 61.
[8] Pedersen J.S., Analysis of small-angle scattering data from colloids and polymer solutions: modeling and least-squares fitting, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **1997**, *70*, p. 171.
[9] Höhne G., Hemminger W., Flammersheim H.-J., *Differential Scanning Calorimetry*, Springer, **2003**.
[10] Müller E.W., Panitz J.A., McLane S.B., The atom-probe field ion microscope, *Rev. Sci. Instrum.*, **1968**, *39*, p. 83.
[11] Blavette D., Bostel A., Sarrau J.M., Deconihout B., Menand A., An atom probe for three-dimensional tomography, *Nature*, **1993**, *363*, p. 432.
[12] Guinier A., Fournet G., *Small-Angle Scattering of X-Rays*, John Wiley & Sons, **1955**.
[13] *Small-Angle X-Ray Scattering*, O. Glatter, O. Kratky (eds), Academic Press, **1982**.

F. De Geuser

Frédéric De Geuser est chargé de recherche CNRS au SIMaP (Science et Ingénierie des Matériaux et des Procédés)*.
Il a reçu la Médaille de bronze du CNRS en 2016.
Laurent Couturier est maître de conférences à Polytech Nantes**.
Alexis Deschamps est professeur à Grenoble-INP*.

* SIMaP, 1130 rue de la Piscine, BP 75, F-38402 Saint-Martin-d'Hères Cedex.
Courriels : frederic.de-geuser@simap.grenoble-inp.fr ; alexis.deschamps@simap.grenoble-inp.fr
** IMN, rue Christian Pauc, BP 50609, F-44306 Nantes Cedex 3.
Courriel : laurent.couturier@univ-nantes.fr