



**HAL**  
open science

## Précipitation dans les alliages de structure -suivre les atomes pour construire des avions

Frédéric de Geuser, Laurent Couturier, Alexis Deschamps

► **To cite this version:**

Frédéric de Geuser, Laurent Couturier, Alexis Deschamps. Précipitation dans les alliages de structure -suivre les atomes pour construire des avions. *L'Actualité Chimique*, 2017, 424, pp.31-34. hal-01824668

**HAL Id: hal-01824668**

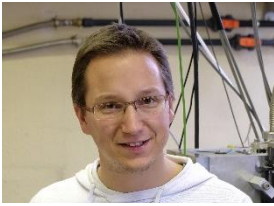
**<https://hal.science/hal-01824668v1>**

Submitted on 27 Jun 2018

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# Précipitation dans les alliages de structure - suivre les atomes pour construire des avions



De Geuser

Chargé de recherche CNRS  
SIMaP, 1130 rue de la Piscine BP 75  
38402 Saint-Martin-d'Hères Cedex  
[frederic.de-geuser@simap.grenoble-inp.fr](mailto:frederic.de-geuser@simap.grenoble-inp.fr)

Laurent Couturier

Maître de conférences Polytech Nantes  
IMN  
Rue Christian Pauc - BP50609  
44306 Nantes Cedex 3  
[laurent.couturier@univ-nantes.fr](mailto:laurent.couturier@univ-nantes.fr)

Alexis Deschamps

Professeur Grenoble-INP  
SIMaP, 1130 rue de la Piscine BP 75  
38402 Saint-Martin-d'Hères Cedex  
[alexis.deschamps@simap.grenoble-inp.fr](mailto:alexis.deschamps@simap.grenoble-inp.fr)

## **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'avion, on montre 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 maîtrise de chacune de ces techniques constitue une spécialisation en soi, pourtant, c'est bien par la combinaison de ces techniques qu'on arrive à mieux comprendre les phénomènes mis en jeu à cette échelle.

## **Mots-clés**

Métallurgie, précipitation, caractérisation

## **Summary: Precipitation in structural alloys – follow 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.

## **Key-words**

Metallurgy, precipitation, characterisation

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 vécu. 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 connaît 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 mêmes 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 connaître sa composition pour connaître les propriétés d'un matériau. Même si ceci est assez général, on se limitera 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, on disperse des obstacles sur leur chemin. Pour que ces obstacles soient le plus rapprochés possible, 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 ». A 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 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] (cf. 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 nm, pas de la dizaine ni de la centaine de nm). Elle permet une représentation tridimensionnelle d'un petit volume et des atomes qu'il contient, et donc de connaître 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] (cf encadré 2). Cette technique est particulièrement adaptée à l'étude de la précipitation puisqu'elle permet d'interpréter le signal en terme de taille et de fraction volumique de précipités [4].

Il est important de comprendre que les techniques de caractérisations 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 elle se complète 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 coûteuse (en matière, temps et argent).

## Suivre les atomes pour construire un avion ?

On prend 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 atomiques 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 éléments (Cu, Ni, Mn, Si, ...) à des teneurs maximales de 5%, et par ailleurs il contient 15% de Cr (pour la résistance à la corrosion). Sa haute tenue mécanique (1200MPa) provient de la dispersion de précipités grossièrement sphériques d'environ 10nm 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 réalisé des vieillissements en laboratoire de plusieurs milliers d'heures à diverses températures.

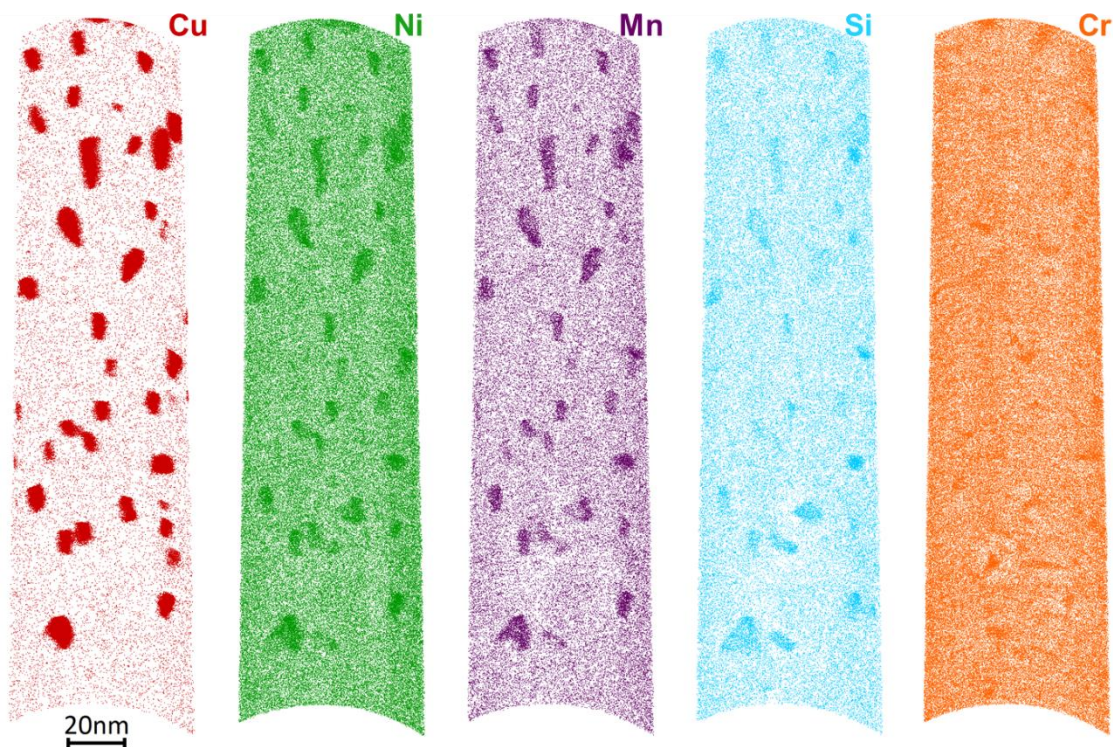


Figure 1 : Acier inoxydable martensitique 15-5-PH après vieillissement 2000h à 350°C. On montre 5 fois la même tranche d'un volume obtenu en sonde atomique tomographique où l'on représente

*uniquement les atomes d'une seule espèce [5]. Par souci de clarté, on ne montre pas ici les atomes de Fe (le solvant, ultra-majoritaire). 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.*

La figure 1 montre un résultat de sonde atomique tomographique obtenue sur un échantillon vieilli à 2000h 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 on a représenté 5 fois le même volume, 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 Cr, quant à lui, ne semble pas corrélé aux précipités de cuivre. Toutefois, sur cette échantillon vieilli 2000h à 350°C, il ne semble pas réparti de manière parfaitement homogène. Ceci est lié aux vieillissement. Un zoom sur les atomes de Cr montrerait qu'il y a des fluctuations de compositions. Elles sont liées à la décomposition spinodale du Cr pendant le vieillissement. C'est cette décomposition qui est responsable du durcissement et de la perte de ténacité.

Etant 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. Celle-ci donne une intensité en fonction d'un vecteur de diffusion (cf. Fig. 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). Elle nous permet de décrire le signal comme la somme de deux contributions, les précipités de Cu, et la spinodale au Cr, dont on connaît par ailleurs les compositions.

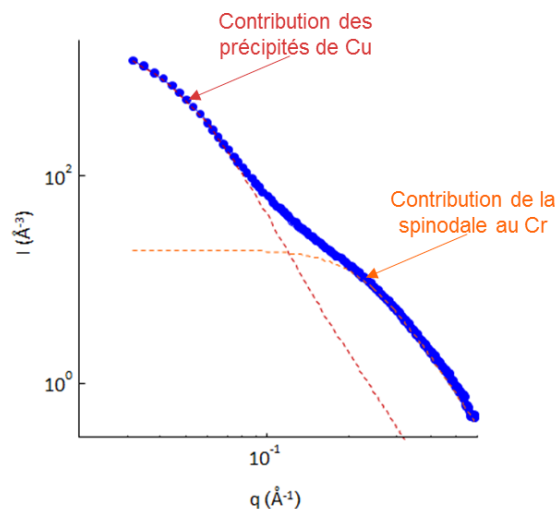


Figure 2 : Exemple de modélisation de la diffusion centrale. Signal obtenu en diffusion central sur l'acier inox 15-5-PH après 1500h à 350°C. Intensité en unités absolues en fonction de  $q$ , le vecteur de diffusion (log-log). Le signal est modélisé par la somme de la contribution des précipités de cuivre et de la spinodale au chrome.

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. Les résultats bruts sont montrés sur la figure 3. En comparant avec la figure 2, on voit bien la contribution de la spinodale au Cr 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 diffusions plus petits (i.e. pour des  $q$  plus petits). Ceci correspond à une augmentation de taille.

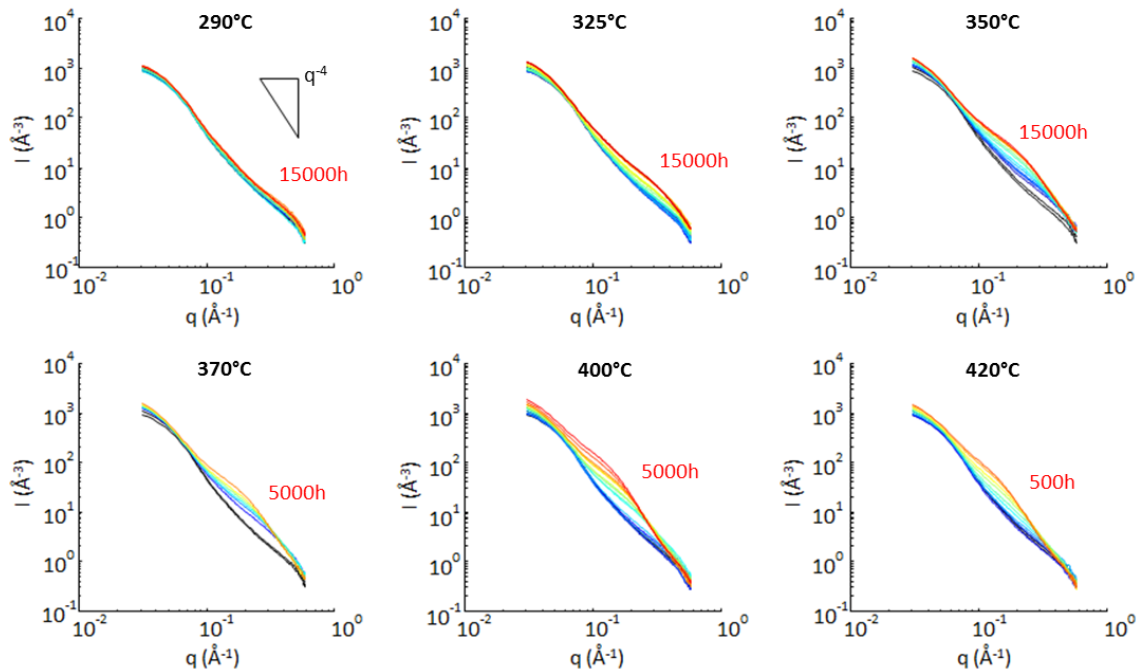


Figure 3 : évolution du signal de diffusion centrale au cours du vieillissement à différentes températures. La contribution de la spinodale au Cr augmente avec le vieillissement.

Ces observations, en combinaison avec les informations apportées par la sonde atomique tomographiques, 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, on n'a pu 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. On a 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.

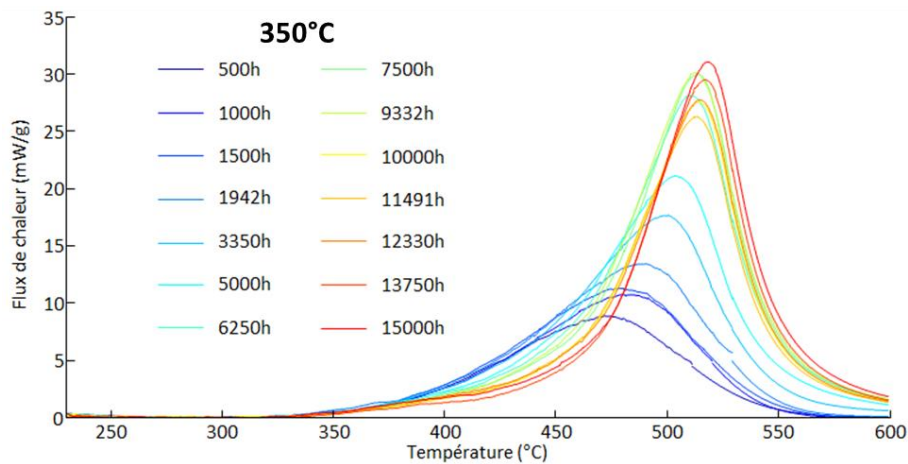


Figure 4 : évolution du signal de diffusion central au cours du vieillissement à différentes températures. La contribution de la spinodale au Cr augmente avec le vieillissement.

La figure 4 montre une série de courbes obtenues sur des échantillons vieillis différents temps à 350°C. On 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, on a 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 seule la combinaison de plusieurs méthodes de pointes permet 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'information.

## Références

- [1] B. Gault, M. P. Moody, J. M. Cairney, et S. P. Ringer, *Atom probe microscopy*, vol. 160. Springer Science & Business Media, 2012.
- [2] A. Guinier, *Théorie et technique de la radiocristallographie*. Dunod, 1956.
- [3] G. Kostorz, « Small-angle scattering studies of phase separation and defects in inorganic materials », *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 24, n° 5, p. 444-456, oct. 1991.
- [4] F. De Geuser et A. Deschamps, « Precipitate characterisation in metallic systems by small-angle X-ray or neutron scattering », *Comptes Rendus Phys.*, vol. 13, n° 3, p. 246-256, avr. 2012.
- [5] L. Couturier, *Caractérisation des évolutions microstructurales de l'acier inoxydable martensitique à durcissement structural 15-5PH au cours du vieillissement thermique*. PhD UGA Grenoble, 2014.
- [6] L. Couturier, F. De Geuser, M. Descoins, et A. Deschamps, « Evolution of the microstructure of a 15-5PH martensitic stainless steel during precipitation hardening heat treatment », *Mater. Des.*, vol. 107, p. 416-425, oct. 2016.
- [7] L. Couturier, F. De Geuser, et A. Deschamps, « Direct comparison of Fe-Cr unmixing characterization by atom probe tomography and small angle scattering », *Mater. Charact.*, vol. 121, p. 61-67, nov. 2016.
- [8] J. S. Pedersen, « Analysis of small-angle scattering data from colloids and polymer solutions: modeling and least-squares fitting », *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 70, p. 171-210, juill. 1997.
- [9] G. Höhne, W. Hemminger, et H.-J. Flammersheim, *Differential scanning calorimetry*. Springer, 2003.
- [10] E. W. Müller, J. A. Panitz, et S. B. McLane, « The Atom-Probe Field Ion Microscope », *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 39, n° 1, p. 83-86, janv. 1968.
- [11] D. Blavette, A. Bostel, J. M. Sarrau, B. Deconihout, et A. Menand, « An atom probe for three-dimensional tomography », *Nature*, vol. 363, p. 432-435, 1993.
- [12] A. Guinier et G. Fournet, *Small-angle scattering of X-rays*. New York: John Wiley & Sons, 1955.
- [13] O. Glatter et O. Kratky, Éd., *Small-Angle X-ray Scattering*. London: Academic Press, 1982.

## Encadré 1

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 (<100nm) 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 on peut déduire, par projection, leur position dans l'échantillon de la position de l'impact.

Plutôt qu'un champ continu, on utilise des impulsions 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, on obtient un petit volume (typiquement 100nm x 100nm x 1000nm) dans lequel on a identifié chaque atome (moyennant un rendement de détection de l'ordre de 50% selon l'instrument).

## **Encadré 2**

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 et on enregistre le rayonnement diffusé à très petits angles autour du faisceau transmis [3], [12], [13]. Les angles étant plus faibles que les angles de diffraction de Bragg, on peut décrire le matériau 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, machine de tractions, ...). La diffusion centrale sur des métaux nécessite souvent des 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 1940-1950 sur des problématiques métallurgiques [12], elle est désormais majoritairement utilisée par les biologistes et les polyméristes.