

# DEFINITION D'UN NOUVEL ALLIAGE METALLIQUE POUR LA REALISATION D'ETALONS DE MASSE SECONDAIRES

P.A. Meury<sup>1,2</sup>, R. Molins<sup>1</sup>, A. Gosset<sup>2</sup>

1, Centre des Matériaux Ecole des Mines de Paris, UMR-CNRS 7633, F-91003 Evry  
2, Laboratoire National de Métrologie et d'Essais, 1 rue Gaston Boissier F-75015 Paris

## Résumé

La dissémination de l'unité de masse aux multiples et sous multiples du kilogramme de 1 g à 10 kg s'effectue généralement à l'aide d'étalons en acier inoxydable. Si la stabilité de la masse du prototype international (IPK) n'est pas assurée, ce phénomène est encore plus accentué au niveau de ces étalons secondaires. Pour profiter de l'amélioration attendue de la conservation de l'unité de masse à travers les différentes expériences visant à redéfinir le kilogramme, il faut améliorer la stabilité de ces étalons. La caractérisation de nouveaux alliages métalliques pour réaliser des étalons devient donc nécessaire.

## Abstract

Materials used to realize mass standards from 1g to 10 kg are generally in stainless steel. If the stability of the international prototype (IPK) is not ensured, this phenomenon is widely higher for these secondary standards. In the frame of an improvement of stability of the unit of mass, through various experiments that will lead to a redefinition of the kilogram, the stability of secondary mass standards has also to be improved. Characterization of new metallic alloys is then necessary.

## Introduction

Au niveau industriel, l'utilisation de l'alliage de platine iridié constituant le prototype international n'est pas envisageable. Les étalons utilisés pour assurer la dissémination de l'unité de masse aux multiples et sous multiples du kilogramme sont principalement en acier inoxydable. Ces alliages, bien que largement étudiés en métrologie des masses, ne présentent toutefois pas les caractéristiques optimales en terme de stabilité de la masse. Un alliage à base de cobalt (l'Alacrite XSH), également utilisé comme étalon de transfert, est aussi envisagé pour devenir matériau de référence.

Pour profiter de l'amélioration attendue de la conservation de l'unité de masse et assurer son transfert, il faut donc améliorer la stabilité des étalons de référence. La définition d'un nouvel alliage métallique pour la fabrication d'étalons de masse devient donc indispensable. De plus, la métrologie des masses s'est essentiellement limitée aux études de surfaces, sans établir de relation entre la structure en volume des matériaux (homogénéité chimique et structurale, propreté métallurgique) et leur comportement pondéral. Il apparaît donc nécessaire de s'intéresser en premier lieu à l'homogénéité en volume des matériaux utilisés pour la réalisation d'étalons de masse, afin de pouvoir proposer de nouvelles nuances.

Cet article recense, tout d'abord, les caractéristiques requises par un matériau pour convenir en temps qu'étalon de masse. Ensuite, la description et la caractérisation des alliages actuellement utilisés, tout en montrant les limitations de ces matériaux, permettront d'établir une base de référence. A la suite de cette partie, nous proposerons de nouvelles nuances d'alliages métalliques susceptibles de convenir à la réalisation d'étalons de masse. Enfin, nous présenterons brièvement les études qui seront menées afin d'évaluer la stabilité des différents matériaux.

## Etat des matériaux actuels

Tout d'abord, il est nécessaire d'établir le bilan des caractéristiques requises pour un matériau pour la réalisation d'un étalon de référence :

- ✓ Elaboration propre et contrôlée,
- ✓ Absence de fer dans la composition de l'alliage
- ✓ Susceptibilité magnétique la plus faible possible,
- ✓ Dureté la plus élevée possible,
- ✓ Masse volumique proche de  $8000 \text{ kg.m}^{-3}$

## Aciers inoxydables

Les aciers inoxydables sont des alliages qui se caractérisent par une faible teneur en carbone et une concentration élevée en chrome. L'ajout de chrome leur confère leurs propriétés de durabilité et de résistance à la corrosion. De plus, ils possèdent une structure austénitique à température ambiante, ce qui confère à ces alliages une faible susceptibilité magnétique [1].

Les deux matériaux présentés dans cette étude proviennent de deux fabricants de masse du plus haut niveau métrologique. Il s'agit du X18M25W et du HE210. Ils ont été développés pour la métrologie des masses en choisissant des alliages à travers toute la gamme des aciers inoxydables austénitiques : variations des teneurs en nickel et en chrome, ajustage de la masse volumique à  $8000 \text{ kg.m}^{-3}$  par ajout de tungstène dans la composition.... Les compositions de ces deux alliages sont données dans le *Tableau 1*.

Ces deux aciers inoxydables ont des compositions et des modes d'élaboration différents. Néanmoins, ils présentent des microstructures similaires, quoique relativement hétérogènes. Les grains présentent en effet des tailles relativement dispersées (entre 30 et  $150 \mu\text{m}$ ) et sont fortement maclés, comme le montre la figure *Fig.1*. Les conditions d'élaboration relativement propres font qu'il n'apparaît que peu de ségrégations et d'inclusions. Seuls

quelques oxydes, résultant de ces élaborations, sont répartis dans le matériau.

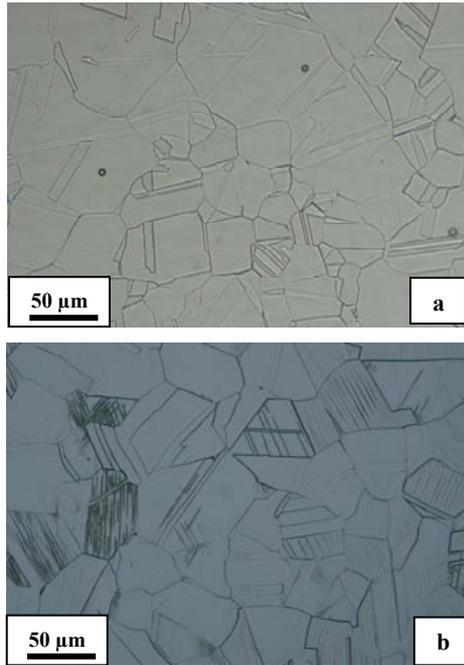


Fig. 1 Microstructure des aciers inoxydables. a. X18M25W; b. HE210

Cependant, ces deux alliages ne présentent pas les caractéristiques optimales pour la réalisation d'étalons de masse. De la présence de fer s'ensuit une susceptibilité magnétique volumique 10 fois supérieure à celle du platine iridié ( $\sim 3.10^{-3}$  contre  $2,4.10^{-4}$ ). Cette susceptibilité magnétique augmente les interactions avec les champs magnétiques environnants (champ magnétique terrestre, balance,...) et influence les résultats des comparaisons. De plus, ces deux matériaux présentent des duretés relativement faibles (aux alentours de 200 Hv). Si cela ne perturbe pas le polissage, il demeure que ces alliages peuvent facilement s'altérer lors des fréquentes manipulations.

### Alacrite XSH

L'alacrite XSH (Afnor CoCr20WNi), utilisé par l'INM comme étalon de transfert, est un alliage haute température à base de cobalt, élaboré dans les années 70 pour le secteur aéronautique [2]. Ce matériau est obtenu par laminage et forgeage à chaud sous vide avant d'être traité à 1250°C pendant 30 minutes. Un recuit à une température inférieure à celle-ci provoquerait l'apparition de carbures.

Sa structure métallurgique est très proche de celles des aciers inoxydables, comme l'indique la figure Fig.2. Les grains ont une taille comprise entre 80 et 150 µm et sont aussi fortement maclés. L'élaboration, étant réalisée dans des conditions contrôlées, assure une bonne homogénéité et une absence de précipitation intergranulaire.

Cet alliage présente des caractéristiques supérieures aux aciers inoxydables. La présence de fer à

l'état d'impureté diminue la susceptibilité magnétique ( $1,3.10^{-3}$ ) et la dureté est légèrement supérieure (230 Hv). Toutefois, comme pour les aciers inoxydables, en raison des interactions magnétiques et des fréquentes manipulations, ces propriétés restent insuffisantes pour que cet alliage devienne matériau de référence.

De plus, l'Alacrite XSH a une masse volumique supérieure aux aciers inoxydables ( $9150 \text{ kg.m}^{-3}$ ). Lors d'une comparaison dans l'air entre 1kg en acier inoxydable et 1kg en Alacrite XSH, il faut apporter une correction de 19 mg, due à la poussée d'Archimède. Et comme la détermination de la masse volumique de l'air est, à l'heure actuelle, imparfaitement évaluée, les incertitudes de comparaisons sont fortement augmentées.

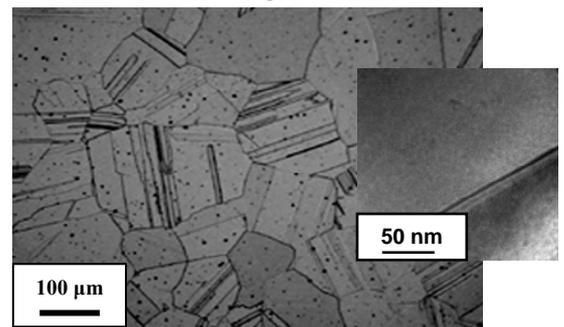


Fig. 2. Microstructure de l'Alacrite XSH

	Composition chimique (wt%)		
	X18M25W	HE210	Alacrite XSH
Fe	Bal	Bal	<3
Ni	13,8	28	10
Cr	17,3	26	20
Co			Bal
W	?	?	15
Mo	2,7	6,5	
Mn	1,7	3	
Cu		2,5	
Autres	C, Si, S, P	C, Si, N	
Propriétés physiques			
Masse volumique ( $\text{kg.m}^{-3}$ )	7980	8000	9150
Dureté (Hv30)	170	200	230
Susceptibilité magnétique	$32.10^{-4}$	$33.10^{-4}$	$13,4.10^{-4}$

Tableau. 1. Composition chimique et propriétés physiques des matériaux actuels

### Sélection de nouveaux matériaux

A la vue des caractéristiques requises par le cahier des charges, notre recherche s'est orientée vers les matériaux utilisés dans le secteur aéronautique, où une élaboration très propre et contrôlée est nécessaire afin de limiter ou contrôler les défauts microstructuraux des alliages. Nous avons aussi considéré des alliages à base de cuivre en raison du très faible magnétisme que présentent ces matériaux et de leur bonne tenue à la corrosion.

## Superalliages base nickel

Les superalliages les plus courants à l'heure actuelle sont les superalliages à base de nickel. Elaborés par fusion sous vide leur microstructure est contrôlée à l'aide de traitements thermiques bien définis en fonction de l'application visée. Ces superalliages font l'objet de nombreuses études au Centre des Matériaux de l'ENSMC et une large base de données métallurgiques est disponible.

Les superalliages à base de nickel consistent en une matrice austénitique  $\gamma$ , renforcée par la précipitation d'une phase intermétallique cohérente  $\gamma'$  [3]. Un superalliage contient généralement entre 10 et 15 éléments dans des proportions notables, avec pour composition typique : base nickel, 10-20% de chrome, 5-10% de cobalt, 8% d'éléments  $\gamma'$ -gènes (aluminium et titane).

La matrice austénitique est une solution solide majoritairement composée de nickel dans laquelle se retrouvent tous les éléments principaux de l'alliage. Elle forme une phase désordonnée (**phase  $\gamma$** ). Les précipités forment une phase ordonnée (**phase  $\gamma'$** ) de type  $A_3B$  (ex :  $(Ni, Co, Cr)_3(Al, Ti, Ta)$ ). La phase  $\gamma'$ , phase durcissante, précipite à l'état solide à une température inférieure au solvus. La précipitation d'une phase  $\gamma'$  ordonnée à longue distance (structure  $L1_2$ ) dans la matrice  $\gamma$  désordonnée (cubique faces centrées) est à l'origine des bonnes propriétés mécaniques à chaud. En revanche, il n'est pas possible d'envisager d'utiliser la phase  $\gamma'$  seule car elle est très fragile, ce qui rend impossible sa mise en forme [4].

### Monocristal AM1

Le premier superalliage base nickel sélectionné au cours de cette étude est un monocristal constituant les aubes de turbines de moteurs d'avions : l'AM1. Ce monocristal, fourni par Snecma-Moteurs, a l'avantage d'être exempt de zones fragiles que sont les joints de grains et présente une structure métallurgique très homogène. La succession d'une complète remise en solution puis de deux traitements de revenus à la suite de la fusion permet la précipitation régulière de la phase  $\gamma'$  dans la matrice  $\gamma$  sous forme de cubes d'arête de 0,5 à 0,7  $\mu m$  (Fig 3). La fraction volumique de la phase  $\gamma'$  durcissante est de l'ordre de 70% [5]. La composition chimique de ce monocristal est donnée dans le *Tableau 2*.

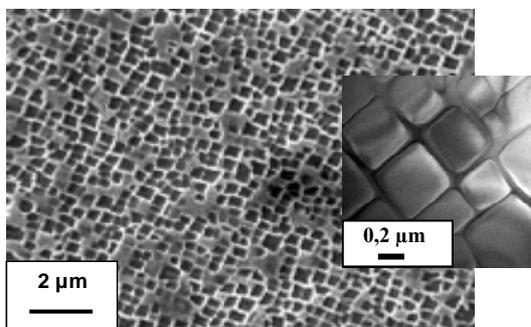


Fig. 3. Microstructure du monocristal AM1

En terme de propreté et de contrôle d'élaboration, l'AM1 répond aux caractéristiques recherchées. De plus, l'absence de fer dans la composition chimique du matériau permet d'obtenir une susceptibilité magnétique très faible,

proche de celle du platine iridié ( $2,8 \cdot 10^{-4}$ ). Enfin, la présence de la phase  $\gamma'$  durcissante confère une dureté élevée au matériau (440 Hv).

Cependant, l'objectif de l'étude est de pouvoir définir un nouvel alliage métallique pour la réalisation d'étalons de masse de 1g à 10kg, avec des géométries particulières. L'alliage AM1 ne peut satisfaire aux dimensions requises par les étalons de masse. L'AM1 est conservé comme modèle pour les études futures de stabilité de la masse, et il a été nécessaire de s'orienter vers des alliages commerciaux disponibles en quantité suffisante. L'objectif est de trouver un alliage polycristallin possédant une structure intergranulaire proche de celle de l'AM1 et des joints de grains propres. Parmi les alliages proposés, l'Udimet 720 est celui qui correspond le mieux aux critères recherchés.

### Udimet 720

L'alliage polycristallin Udimet 720, fourni par la société Aubert & Duval, se distingue des autres superalliages par la présence de tungstène en solution solide dans la matrice austénitique [6]. L'observation au microscope optique de cet alliage forgé révèle une structure à grains fins (de quelques  $\mu m$  à une dizaine de  $\mu m$ ) (Fig. 4.a) et une répartition bimodale de précipités  $\gamma'$  durcissants. L'utilisation d'un microscope électronique en transmission met en évidence de gros précipités  $\gamma'$  d'un diamètre variant de 1 à 5  $\mu m$  répartis de façon hétérogène dans l'alliage. Une fine dispersion intragranulaire de précipités de diamètre d'environ 30-100 nm renforce de façon uniforme la matrice de l'alliage (Fig.4.b). Les joints de grains interphases sont exempts de toute précipitation [7].

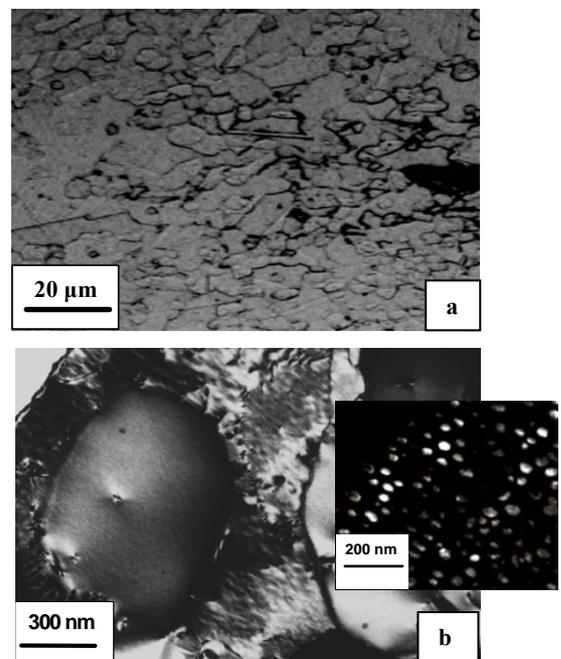


Fig. 4. Microstructure de l'Udimet 720

Cette microstructure est plus complexe que celle de l'alliage monocristallin. La bimodalité de la phase intermétallique  $\gamma'$  risque de rendre délicate la compréhension des phénomènes observés lors de l'étude de la stabilité de la masse. Toutefois, cet alliage a fait l'objet

de nombreuses études, notamment sur les effets des traitements thermiques sur la microstructure de l'alliage [8, 9, 10]. A l'aide des données recueillies dans la littérature et après discussion avec l'élaborateur, il apparaît possible de maîtriser cette microstructure et de l'optimiser pour l'application visée en métrologie. En traitant le matériau à des températures appropriées, les grains grossissent et les précipités  $\gamma'$  primaires sont dissous. Des traitements ultérieurs permettent de contrôler la croissance des précipités  $\gamma'$  secondaires.

Un des traitements réalisés au Centre des Matériaux de l'ENSMP sur un échantillon à l'état brut de forge, a conduit au grossissement des grains fins précédemment observés vers une taille comprise entre 100 et 300  $\mu\text{m}$ . De plus, des images prises à l'aide d'un microscope électronique en transmission ont permis de montrer la croissance des précipités  $\gamma'$  secondaires sous forme quasi-cuboïdale à l'intérieur des grains (Fig. 5). Seuls quelques gros précipités  $\gamma'$  primaires ont été observés dans la structure du matériau.



Fig.5. Microstructure de l'Udimet 720 traité

L'Udimet 720 traité répond donc à l'homogénéité en volume requise grâce à une élaboration et des traitements thermiques contrôlés. De plus, il possède des propriétés physiques supérieures aux aciers inoxydables et à l'Alacrite XSH et proches de celles de l'AM1 (cf Tableau 2). Cet alliage affiche même une masse volumique de  $8140 \text{ kg.m}^{-3}$ , ce qui permet de limiter les corrections de poussée de l'air.

	Composition chimique (wt%)	
	AM1	Udimet 720
Ni	Bal	Bal
Cr	8	15,9
Co	6,6	14,5
Al	5	2,5
Ti	1,3	5,1
Ta	8	
Mo	2	3
W	5,6	1,2
Autres	C, Zr	C, Si, Mn, S, Cu
Propriétés physiques		
Masse volumique ( $\text{kg.m}^{-3}$ )	8670	8140
Dureté (Hv30)	440	500
Susceptibilité magnétique	$2,8.10^{-4}$	$4,4.10^{-4}$

Tableau 2. Composition chimique et propriétés physiques des superalliages base nickel

## Alliages base cuivre

Les deux alliages sélectionnés ont une composition cuivre-nickel pour l'un (AP4) et cuivre-nickel-zinc pour l'autre (AP1D). Ils ont été fournis par la société CLAL MSX. Leur composition chimique est donnée dans le Tableau 3. Ils ont été obtenus par étirage avant d'être soumis à un recuit à  $750^\circ\text{C}$  sous atmosphère réductrice.

Les deux matériaux présentent la même structure cristalline. On voit nettement l'effet de l'étirage qui donne aux grains une forme allongée dans le sens longitudinal (Fig. 6.a) et une taille relativement dispersée dans le sens transverse (Fig. 6.b). D'autre part, des précipités de type carbure sont présents aux joints de grains et sont issus de l'élaboration des alliages.

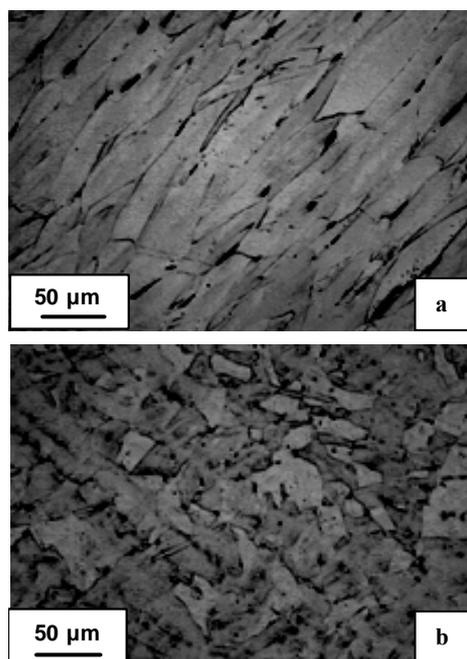


Fig. 6. Microstructure des alliages base cuivre. a. coupe longitudinale; b. coupe transverse

En plus d'une microstructure hétérogène, ces alliages présentent des duretés relativement faibles, au regard de celles des superalliages étudiés dans la partie précédente. Avec des valeurs aux alentours de 200 Hv, ces matériaux ont des caractéristiques proches des aciers inoxydables. Seule la susceptibilité magnétique volumique de l'alliage AP1D est intéressante. En effet, la présence de zinc dans la composition de l'alliage permet d'atténuer l'effet magnétique induit par le nickel (Tableau 3).

	Composition chimique (wt%)	
	AP1D	AP4
Cu	Bal	Bal
Ni	45	25
Zn	11,5	
Pb	2,5	1,5
Propriétés physiques		
Masse volumique (kg.m <sup>-3</sup> )	8800	8910
Dureté (Hv30)	200	225
Susceptibilité magnétique	1,3.10 <sup>-4</sup>	9.10 <sup>-4</sup>

Tableau 3. Composition chimique et propriétés physiques des alliages base cuivre

## Résultats

L'observation et la caractérisation des aciers inoxydables et de l'Alacrite XSH ont permis de mettre en évidence les limitations des matériaux actuels utilisés comme étalons de masse. Tout d'abord, malgré des modes d'élaboration contrôlés, leur microstructure est relativement hétérogène. Ensuite, leur dureté est relativement faible, ce qui facilite l'usure de l'étalon lors de manipulations répétées. Ces deux paramètres contribuent à l'instabilité de la masse des étalons de référence. Enfin, la susceptibilité magnétique de chaque alliage est largement supérieure à celle du platine iridié.

Parmi les alliages sélectionnés pour remplacer les matériaux actuels, les alliages base cuivre se révèlent insuffisants. Malgré une susceptibilité magnétique légèrement plus faible, ils présentent une homogénéité en volume largement inférieure et des duretés similaires. Aucune étude supplémentaire ne sera envisagée sur ces matériaux.

En revanche, les superalliages base nickel se présentent comme de bons candidats au remplacement des aciers inoxydables et à l'Alacrite XSH. Ils présentent une grande homogénéité microstructurale et des propriétés physiques satisfaisantes pour la réalisation d'étalons de masse. Les valeurs de susceptibilité magnétique du même ordre de grandeur que l'alliage de platine iridié et les mesures de duretés sont au moins deux fois plus élevées que celles des trois matériaux actuels.

## Discussion

Après l'optimisation de l'homogénéité des matériaux en volume, l'étape suivante dans la sélection d'un nouvel alliage métallique pour la réalisation d'étalons de masse secondaires est l'aptitude à la stabilité. Dans un premier temps, il faut étudier l'état de surface accessible, qui présente la plus faible rugosité et la meilleure planéité. Cela passe par la mise au point de procédures de polissage spécifiques. En vue du polissage des parties cylindriques des étalons, la conception et la réalisation d'un montage

ont été nécessaires. Cet équipement est désormais opérationnel au Centre des Matériaux de l'ENSMP.

Ensuite, il est nécessaire de s'intéresser à la réactivité de surface. Pour cela, des analyses thermogravimétriques à basse température seront menées afin de déterminer les couches d'oxydes développées en surface. De même, des études de dégazage seront entreprises pour connaître la nature des gaz désorbés par les différents alliages. Enfin, le comportement pondéral des matériaux sera évalué à travers des comparaisons de masse dans l'air et dans le vide grâce au comparateur M-one du LNE.

## Remerciements

Les auteurs remercient MM. G. Brabant et T. Madec pour leur assistance dans les différentes parties de ce travail.

## Références

- [1] Plassa M., "Chemical properties of alloys for mass standards", dans *Proceedings of the 10<sup>th</sup> conference of IMEKO*, 1984
- [2] Pinot P., "Etude de la stabilité des étalons de masse", *Thèse de doctorat du CNAM*, 1996
- [3] Durand-Charre M. *The microstructure of superalloys*, Gordon and Breach Science Publishers, 1997, ch. 1, p2
- [4] Sims C.T., *Superalloys II*, Ed. Wiley, 1987
- [5] Poubanne P., "Etude et modélisation du comportement mécanique d'un superalliage monocristallin pour aube de turbine", *Thèse de doctorat Ecole Centrale de Paris*, 1999
- [6] Château E., "Comportement et endommagement en fluage à haute température du superalliage forgé à base de nickel Udimet 720", *Thèse de doctorat Ecole des Mines de Paris*, 1999
- [7]. Molins R., Andrieu E., "Etude de l'oxydation d'alliages à base de nickel en relation avec le comportement en fissuration", *Rapport DRET/ARMINES 92-017-00-017*, 1992
- [8] Furrer D.U., "A review of U720 LI alloy and process development", dans *Materials Design Approaches and Experiences*, 2001, pp 281-296
- [9] Brooks R.R., Rainforth W.M., "The effect of microstructure on the morphology of fatigue cracks in Udimet 720", *Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structure* **23**, 2000, pp 725-736
- [10] Monajati H. & al., "The influence of heat treatment conditions on  $\gamma'$  characteristics in Udimet 720", *Materials Science & Engineering A* **373**, 2004, pp 286-293