Précipitation du phosphore de chrome (Cr_3P) dans les aciers à 18 % de chrome et 14 % de nickel

A. Azarian

► To cite this version:

A. Azarian. Précipitation du phosphore de chrome (Cr_3P) dans les aciers à 18 % de chrome et 14 % de nickel. *Revue de Physique Appliquée*, 1977, 12 (10), pp.1627-1629. 10.1051/rphysap:0197700120100162700 . jpa-00244381

HAL Id: jpa-00244381

<https://hal.science/jpa-00244381>

Submitted on 1 Jan 1977

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.

Classification
 Physics Abstracts
 81.40 — 61.70

PRÉCIPITATION DU PHOSPHURE DE CHROME (Cr_3P) DANS LES ACIERS A 18 % DE CHROME ET 14 % DE NICKEL

A. AZARIAN (*)

Section d'Étude des Solides Irradiés,
 Centre d'Études Nucléaires, 92260 Fontenay-aux-Roses, France

(Reçu le 15 février 1977, accepté le 8 juillet 1977)

Résumé. — La précipitation du phosphore de chrome a été étudiée dans les aciers à 18 % de chrome et 14 % de nickel contenant du phosphore. Les caractéristiques de ces précipités ont été étudiées ainsi que la cinétique de leur formation. Nous avons conclu que l'énergie de liaison lacune-phosphore est très grande et que l'énergie de diffusion de phosphore est de l'ordre de 1,6 eV.

Abstract. — Precipitation of Cr_3P in stainless steel with 18 % of chromium and 14 % of nickel has been investigated. The characteristics of the precipitates and the kinetics of their formation have been studied. We have found that the binding energy between a vacancy and the atom of phosphorus is large and the diffusion energy of phosphorus is about 1.6 eV.

Dans le cadre d'une étude sur les interactions lacune-phosphore dans les aciers inoxydables [1], nous avons été conduits à préciser pour nos aciers le diagramme d'équilibre du phosphore mais aussi, dans les situations hors d'équilibre, la vitesse limite de refroidissement pour tremper à température ordinaire la solution solide de haute température, ou encore la cinétique de précipitation du phosphore dans la solution sursaturée.

Ce travail complète donc l'étude de Brooks [2].

1. Échantillons. — Trois types d'aciers inoxydables ont été fabriqués; ce sont des aciers inoxydables à 18 % de chrome et 14 % de nickel, soit sans phosphore, soit avec 0,1 % de phosphore, soit encore avec 0,3 % de phosphore. L'élaboration très soignée de ces aciers a été faite aux laboratoires du C.N.R.S. de Vitry (1), dans des conditions telles que la teneur en éléments autres que Fe, Cr, Ni et éventuellement P soit aussi basse que possible. Ces alliages ont été laminés jusqu'à 0,3 mm d'épaisseur; les échantillons de ces diverses nuances ont été soit observés en microscopie électronique en transmission après divers traitements thermiques, soit étudiés par résistivité ou rayons X.

2. Observations microscopiques. — Dans les aciers sans phosphore, on n'a jamais pu déceler la présence de précipités, quels que soient les traitements thermiques effectués. Par contre, les aciers contenant du phosphore en présentent dans certaines conditions. Par exemple, un acier à 0,215 % de phosphore, refroidi lentement, contient des précipités (Fig. 1) alors que le même alliage brut de laminage ou trempé n'en montre pas.

FIG. 1. — Acier à 0,215 % de phosphore, recuit 3 h à 650 °C.
 [Steel with 0.215 % phosphorous heated at 1 220 °C for 1 1/2 h followed by 40 minutes at 1 000 °C and slowly cooled.]

Ces précipités, parfois observés dans nos aciers avec phosphore, sont du phosphure de chrome, Cr_3P [2]. Les dislocations ou les joints de grains sont

(*) Adresse actuelle : Dept. Métallurgie, Faculté Technique de l'Université de Téhéran, Iran.

(1) Nous remercions très vivement le Dr. Da Cunha Bello, qui a effectué ces élaborations d'alliages.

des sites privilégiés de germination (Figs. 2 et 3). Mais quand ces précipités ont grossi, ils sont incohérents et leur morphologie est quelconque.

FIG. 2. — Acier à 0,215 % de phosphore recuit 13 h à 610 °C montrant une précipitation préférentielle aux joints de grain.

[Steel with 0.215 % phosphorous heated at 610 °C for 13 h, showing preferential precipitation at grains boundaries.]

FIG. 3. — Acier à 0,25 % de phosphore porté 1 h 30 à 1 120 °C, trempé puis revenu 30 h à 555 °C; les dislocations sont décorées par les précipités.

[Steel with 0.25 % phosphorous heated at 1 120 °C for 1 1/2 h, quenched and then reheated at 555 °C for 30 h. The dislocations being decorated by the precipitates.]

3. Études quantitatives. — 3.1. CINÉTIQUE DE PRÉCIPITATION. — La cinétique de précipitation du phosphore dans ces aciers a été étudiée grâce à la variation de résistivité électrique (ρ). On a d'abord établi que la résistivité d'un acier sans phosphore ou celle d'un acier avec phosphore dans lequel tout le phosphore est précipité reste inchangée tant que ces aciers sont maintenus à température constante.

Par contre, la résistivité isotherme d'un échantillon hors d'équilibre varie très significativement, au-dessus de 500 °C, au fur et à mesure que cet échantillon retourne vers l'équilibre thermodynamique. L'étude de la cinétique nous montre que [1] :

- 1) la résistivité électrique permet de suivre la précipitation du phosphore dans ces aciers;
- 2) l'équilibre est pratiquement atteint en 60 h à 600 °C, 40 h à 667 °C, on a par ailleurs vérifié que 2 h

à 750 °C suffisent amplement pour atteindre l'équilibre;

- 3) la germination des précipités de Cr_3P est facile et c'est la croissance des germes qui contrôle la cinétique de précipitation [3].

3.2. ÉQUILIBRE THERMODYNAMIQUE DU PHOSPHORE DANS L'ACIER A 18 % DE CHROME ET 14 % DE NICKEL.

— Nous voulons maintenant préciser la fraction $X(T)$ du phosphore contenu dans nos aciers qui, à la température T , est à l'équilibre sous forme précipitée. Pour ce faire, nous avons mesuré le paramètre cristallin, à la température ambiante T_0 ; celui-ci diminue d'autant plus que la concentration de phosphore en solution solide augmente. D'autre part, le paramètre cristallin d'un acier sans phosphore est le même que celui du même acier contenant 0,3 % de phosphore quand ce phosphore est précipité; ce qui confirme l'observation microscopique (§ 2) que les précipités Cr_3P sont incohérents — du moins quand ils ont bien grossi.

Appelons x la fraction du phosphore effectivement précipité dans un échantillon qui aura été portée 1 h à 1 160 °C, trempé à la vitesse V_r jusqu'à température ambiante, porté à la température T pendant un temps t , enfin trempé à la température ambiante $x(V_r, T, t)$ n'est identique à $x(T)$ que si $V_r \rightarrow \infty$ et $t \rightarrow \infty$. On a déjà vu que 2 h à 750 °C (et *a fortiori* à température plus élevée) suffisent pour atteindre quasiment l'équilibre. La figure 4 — où on a reporté les mesures de paramètre cristallin du même acier simplement trempé depuis 1 120 °C jusqu'à la température ambiante en fonction de la vitesse de trempe — montre que $V_r \approx 2\,000^\circ/\text{s}$ suffit pour tremper l'équilibre de haute température.

FIG. 4. — Paramètre cristallin (a) en fonction de la vitesse de refroidissement (V_r).

[Lattice parameter (a), as a function of the cooling rate (V_r).]

Nous avons donc porté un échantillon d'acier à 0,215 % de phosphore 2 heures à diverses températures comprises entre 750 °C et 1 160 °C et l'avons ensuite trempé dans du gallium à température ambiante; la vitesse de trempe ainsi réalisée a été

FIG. 5. — Variation du paramètre cristallin, mesuré à température ambiante, en fonction de la température de trempe dans un acier à 0,215 % de phosphore.

[Lattice parameter, measured at room temperature, as a function of the temperature from which the samples were quenched, for steel with 0.215 % phosphorous.]

estimée être très supérieure à 2 000°/s. Les paramètres cristallins mesurés à température ambiante sont reportés sur la figure 5; cette figure 5 peut se transcrire pour représenter l'équilibre du phosphore dans les aciers à 18 % de chrome et à 14 % de nickel (Fig. 6).

On y voit qu'à l'équilibre le phosphore est entièrement en solution solide au-dessus de 1 100 °C tandis qu'au-dessous de 750 °C, le phosphore est précipité sous forme Cr_3P .

4. Discussion, conclusion. — Les résultats trouvés concernant le diagramme d'équilibre du phosphore dans nos aciers et ceux concernant la cinétique nécessaire pour tremper la solution solide en équilibre à haute température s'inscrivent bien dans le cadre des idées générales établies depuis longtemps [2].

Par contre, l'énergie de diffusion du phosphore dans les aciers à 18 % de chrome et 14 % de nickel n'avait pas, à notre connaissance, été mesurée; la valeur trouvée est 1,6 eV ou encore 37 kcal/mole; elle est sensiblement inférieure à l'énergie de diffusion

FIG. 6. — Diagramme d'équilibre dans notre acier à 0,215 % de phosphore. La fraction du phosphore précipité, X , est portée en fonction de T .

[Fraction of the precipitated phosphorous (X) at various temperatures for steel with 0.215 % phosphorous.]

du phosphore dans le fer — où les valeurs rapportées fluctuent entre 45 et 70 kcal/mole [4]. L'énergie de diffusion du phosphore est aussi beaucoup plus basse que les énergies de diffusion de Fe, Ni, ou Cr dans cet acier qui devraient être voisines de 60 kcal/mole, soit 2,6 eV, puisque cette énergie est l'énergie de diffusion du nickel dans Ni-Fe à 15 % de Ni [4]. D'autre part, l'énergie de formation d'une lacune E_F^l dans nos aciers a été mesurée par la méthode d'annihilation des positions et trouvée égale à $1,2 \pm 0,2$ eV [1]; cette valeur de E_F^l est cohérente avec une énergie d'auto diffusion de 2,6 eV dans un matériau de structure c.f.c. où les énergies de formation et de migrations d'une lacune ont des valeurs voisines.

Que l'énergie de diffusion du phosphore soit trouvée très nettement inférieure à l'énergie d'autodiffusion, implique une forte énergie de liaison lacune-phosphore, sans qu'il soit possible de préciser la valeur de cette énergie de liaison [5].

Bibliographie

- [1] AZARIAN A., CEA, R (1974) 4617.
- [2] BROOKS H., *Am. Soc. Metals* **20** (1952).
- [3] AVRAMI M., *J. Chem. Phys.* **8** (1939) 212.

- [4] ADDA Y., PHILIBERT J., *La diffusion dans les solides*, (PUF), 1966, p. 1175.
- [5] HOWARD R. E., LIDIARD A. B., *Phil. Mag.* **11** (1965) 1179.