Etude des phénomènes de précipitation dans un acier austénitique à 19% de chrome et 19% de manganèse, et à très forte teneur en azote

F. Vanderschaeve, R. Taillard, J. Foct

► To cite this version:

F. Vanderschaeve, R. Taillard, J. Foct. Etude des phénomènes de précipitation dans un acier austénitique à 19% de chrome et 19% de manganèse, et à très forte teneur en azote. Journal de Physique IV Proceedings, 1994, 04 (C3), pp.C3-93-C3-98. 10.1051/jp4:1994312 . jpa-00252509

HAL Id: jpa-00252509

<https://hal.science/jpa-00252509>

Submitted on 1 Jan 1994

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.

Etude des phénomènes de précipitation dans un acier austénitique à 19% de chrome et 19% de manganèse, et à très forte teneur en azote

F. VANDERSCHAEVE, R. TAILLARD et J. FOCT

Laboratoire de Métallurgie Physique, Université de Lille I, 59655 Villeneuve d'Ascq cedex, France

Abstract : This paper describes the precipitation evolution that occurs in a not prestrained 1%N Mn-Cr austenitic steel aged in the [400°C-900°C] temperature range, and for various times up to 150 hours. Thermal treatments carried out between 700°C and 900°C lead to a discontinuous precipitation of plates of Cr₂N at grain boundaries. The nucleation stage of this precipitation reaction arises from the migration of the grain boundary along the high-energy interface, in order to reduce the interfacial energy of the primary surface between the plate and the grain boundary. On the contrary, the cell growth is characterized by numerous properties that differ from the hypotheses of usual theories. These non-steady state growth features arise from the continuous modifications of the diffusion-controlled mechanisms during isothermal aging. Beside this cellular precipitation, the sigma phase forms with significant volume fractions in the cells.

1. INTRODUCTION.

Les aciers austénitiques inoxydables à très forte teneur en azote (> 0,4%) sont des matériaux nouveaux a priori très prometteurs pour les applications à haute température [1]. Les premières investigations justifient les études de l'influence des maintiens en température sur la stabilité de leur microstructure qui conditionne leur comportement mécanique et leur résistance à la corrosion.

2. MATERIAU ET PROCEDURES EXPERIMENTALES.

Le tableau 1 présente la composition chimique de cet acier à 0.9% d'azote. Cette teneur élevée en azote résulte du mode de fabrication par refusion électrique sous pression d'azote, et des teneurs élevées en chrome et en manganèse qui augmentent la solubilité de l'azote dans l'acier à l'état liquide. Les échantillons sont successivement homogénéisés pendant 30 mn à 1150°C, puis vieillis de manière isotherme entre 1 h et 150 h sur l'intervalle [400-900°C]. Les traitements thermiques sont effectués sous air et s'achèvent par une trempe à l'eau. La microstructure est étudiée à partir d'échantillons suffisamment polis pour enlever l'épaisseur dénitrurée. Cette profondeur de dénitruration est calculée au moyen des coefficients de diffusion de l'azote dans le fer γ [2]. La caractérisation microstructurale est effectuée par métallographie optique [MOP], diffractométrie X et microscopie électronique à balayage [MEB] et en transmission [MET] équipées de systèmes d'analyse par dispersion d'énergie des rayons X [EDX]. Les propriétés mécaniques sont caractérisées par des essais de dureté et de microdureté, sous des charges respectives de 30 kg et de 25g.

Tableau 1: Composition pondérale de l'alliage (en pourcents).

C	N	Si	Mn	Cr	Mo	Ni	V	Nb
0,06	0,90	0,41	19,04	18,20	0,06	0,05	0,12	0,01

3. RESULTATS ET DISCUSSION.

3.1 Précipitation discontinue

3.1.1. Microstructure:

A l'état hypereutecté l'acier est totalement recristallisé, et présente de nombreuses macles de croissance (Fig. 1a). La taille moyenne des grains est proche de $80\text{ }\mu\text{m}$, et le matériau ne contient qu'une très faible densité de précipités sphéroïdaux intragranulaires de dimension inférieure à 100 nm . Les recuits effectués entre 700°C et 900°C engendrent un phénomène de précipitation discontinue au niveau de certains joints de grains (Fig. 1b et 1c). Cette précipitation est constituée de plaquettes de précipités. Les études de MET ont permis d'identifier la structure hexagonale ($a=0,478\text{ nm}$ et $c=0,444\text{ nm}$) de ces particules. Cette structure, et les résultats de microanalyse X sur lames minces conduisent à une stoechiométrie atomique du type: $(\text{Cr}_{0,73}\text{Fe}_{0,17}\text{Mn}_{0,10})_2\text{N}$. Contrairement à ce qui est observé après recuit à 800°C , la précipitation discontinue n'existe qu'à l'état de traces après des maintiens de 1h à 700°C , et surtout à 900°C (Fig. 1d). Du fait de ces faibles fractions volumiques, le phénomène de précipitation discontinue ne va être étudié par la suite, qu'au cours des traitements à 800°C où il occupe une fraction surfacique [f_s] importante des échantillons (Fig. 2). La figure 2 suggère que la précipitation discontinue s'interrompt avant de recouvrir la totalité de la surface de l'échantillon. Elle montre que f_s augmente rapidement pendant les cinquante premières heures de maintien, puis se stabilise à une valeur proche de 80% entre 50 et 150 h.

3.1.2. Mécanisme de germination:

Outre sa variante discontinue, la précipitation intergranulaire de Cr_2N se présente également sous la forme de plaquettes situées dans les joints de grains (Fig. 1c et 3). La fréquence d'apparition de cette forme classique de précipitation intergranulaire augmente avec la température de maintien sur l'intervalle $[700-900^\circ\text{C}]$. A titre d'exemple, elle passe de l'état de traces dans les échantillons vieillis 1h à 700°C , à celui de liseré quasi-continu dans les matériaux recuits 1h à 900°C . La précipitation exclusivement intergranulaire de Cr_2N est la conséquence du caractère hétérogène de sa germination dans les aciers austénitiques non préécrouis [3,4]. Dans le cas présent, la précipitation intergranulaire classique est la cause, au moins partielle, de la précipitation discontinue. Les plaquettes de précipités intergranulaires possèdent deux types d'interfaces: une interface de forte énergie, notée (1) sur la figure 3, avec le joint de grain et une interface de moindre énergie, notée (2) sur la figure 3, avec leur grain d'origine. La forte énergie de l'interface (1) avec le joint de grains induit le déplacement du joint. Ce parcours, fléché sur la figure 3, réduit en effet l'énergie

Figure 1: Evolution de l'état de précipitation avec la température des traitements isochrones de 1h: a) état hypereutecté [MOP], b) 800°C [MOP], c) 800°C [MEB], d) 900°C [MOP].

interne du matériau. Sur la longueur de ce déplacement, le joint (1) initialement semi-cohérent est remplacé par une nouvelle interface entre le précipité et son grain d'origine. Cette nouvelle surface est moins énergétique que la précédente, puisque moins chargée en défauts cristallins. La répétition du déplacement du joint de grains sur des plaquettes de précipité adjacentes conduit à la précipitation discontinue par la croissance de ces précipités. Cette croissance est en effet alimentée par la diffusion intergranulaire. Ce mécanisme de germination de la précipitation discontinue s'apparente au "pucker mechanism" [5]. Il convient par ailleurs de souligner l'extrême rareté des observations du type de celles de la figure 3 qui montrent un joint de grains en train de recouvrir une interface précipité-joint de grains [6].

Figure 2: Variation de f_s avec la durée de recuit à 800°C.

Figure 3: Etat recuit 1h à 900°C. Aspect de la germination de la précipitation discontinue observée sur lame mince.

3.1.3. Mécanisme de croissance:

L'approche théorique de la phase de croissance de la précipitation discontinue nécessite de mesurer à la fois, la vitesse d'avancée "G" du front de précipitation et l'évolution de l'espacement interlamellaire "L" [6]. La vitesse G est estimée à partir de la dimension des plus grosses cellules de précipitation discontinue à plusieurs durées de maintien. Les cinétiques d'évolution des paramètres G et L sont représentées par les figures 4 et 5. Il convient de remarquer que l'augmentation de L en condition isotherme contredit les théo-

Figure 4: Influence de la durée de maintien sur la vitesse d'avancée du front de précipitation (G) à 800°C

Figure 5: Relation entre l'espacement interlamellaire (L) et la durée de maintien à 800°C.

ries usuelles qui prévoient l'invariance de ce paramètre. La comparaison des figures 4 et 5 révèle que G diminue alors que L augmente en condition isotherme. Ces évolutions ne vérifient pas les théories de

croissance en conditions stationnaires de la précipitation discontinue, qui prévoient une augmentation de G proportionnelle à L^{-n} avec $n=1$ ou $n=2$, suivant que le phénomène est contrôlé par la diffusion en volume ou aux joints de grains d'un élément en substitution [6]. Ces écarts à la théorie s'expliquent par les conditions non stationnaires de la présente réaction. Contrairement aux hypothèses des modèles, la concentration en soluté ne reste pas invariante dans les zones non précipitées, à longue distance du front de réaction. Cette particularité est illustrée par la figure 6b qui montre que la concentration moyenne en azote des zones non transformées diminue entre 1h et 10h de maintien à 800°C. Il convient par contre de remarquer que la concentration moyenne en azote des espaces interlamellaires reste constante pendant la du-

Figure 6: Evolutions des phases austénitiques avec la durée des vieillissements à 800°C:
a) paramètre cristallin, b) concentration moyenne en azote.

rée du phénomène de précipitation. Les dosages des teneurs moyennes en azote des phases austénitiques sont déduites des mesures de leurs paramètres cristallins par diffractométrie X (Fig. 6a) et de la dépendance du paramètre cristallin des austénites à 19% Mn et 19% Cr en fonction de leur teneur en azote en solution solide [7]. La diminution de la teneur en azote des zones non transformées indique l'intervention de la diffusion en volume à longue distance de l'azote interstitiel dans la croissance de la précipitation discontinue. Cette déduction s'accorde bien à la rapidité de la diffusion en volume de l'azote, et à l'accroissement de la teneur moyenne en azote des zones de précipitation discontinue avec la durée du vieillissement. Le temps de maintien nécessaire à l'azote pour traverser un grain d'austénite non transformée est proche de 4,4 h, soit quasi-identique à la durée de l'appauvrissement constaté (Fig. 6b). Ce calcul est effectué en assimilant le coefficient de diffusion en volume de l'azote à sa valeur ($4 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ à 800°C) dans les aciers inoxydables austénitiques Cr - Ni [8]. Le calcul de la teneur moyenne en azote des zones transformées est effectué sur la base de la composition stoechiométrique des lamelles de Cr_2N . La grande rapidité de diffusion de l'azote incite à penser que la cinétique de croissance de la précipitation discontinue est contrôlée par la diffusion plus lente du chrome. G doit alors être proche de D^v / L dans l'hypothèse d'un phénomène régi par la diffusion en volume du chrome, ou de $4\delta D^j / L^2$ si la réaction est contrôlée par la diffusion intergranulaire du chrome [8]. Dans ces relations, D^v et D^j sont les coefficients de diffusion du chrome respectivement en volume et aux joints de grains, et δ est la largeur du joint de grains mobile. Les deux cinétiques sont calculées en première approximation au moyen des coefficients de diffusion du chrome dans les aciers inoxydables austénitiques au chrome et au nickel [8]. La figure 7 compare les valeurs théoriques et expérimentales des cinétiques à 800°C. Aux plus faibles durées de maintien comprises entre 1 et 10h, G semble résulter de la diffusion intergranulaire du chrome compte tenu du très bon accord qui existe entre la théorie et l'expérience. Avec la prolongation du recuit, les cinétiques expérimentales tendent au contraire à s'écarter de leur prévision à partir d'un contrôle par la diffusion intergranulaire du chrome pour se rapprocher des valeurs calculées dans l'hypothèse d'une réaction régie par la diffusion en volume du chrome. Des résultats identiques ont déjà été rapportés, et l'appauvrissement en chrome de la matrice en avant du front de précipitation, démontré pour la précipitation discontinue de Cr_2N dans les aciers austénitiques Cr-Ni [8]. Dans le cas présent, l'attaque chimique met en évidence un liseré en avant du front de précipitation, qui semble témoigner de la réalité de cette bande déchromée. Par ailleurs, le ralentissement de G au cours d'un maintien isotherme est compatible avec le changement de nature du mécanisme de la réaction, et avec la diminution de la sursaturation en azote de l'austénite non

transformée [8]. Le caractère incomplet du phénomène de précipitation discontinue serait associé à l'appauvrissement en chrome des zones non transformées en avant du front de précipitation, et, donc à la diminution de la force motrice de la transformation [8]. L'enrichissement en azote des zones de précipitation peut s'expliquer par la nécessaire égalité entre les activités de l'azote au niveau du front de réaction et au sein de la matrice non transformée.

Figure 7: Comparaisons entre les mesures et les prévisions théoriques de G .

En guise de conclusion, nous insisterons sur le fait que les modèles de croissance existant pour la précipitation discontinue ne sont applicables qu'aux conditions stationnaires de réaction. Ils se révèlent par conséquent incapables de décrire une réaction complexe caractérisée, comme la présente, par un mécanisme qui évolue dans le temps.

3.2 Précipitation de la phase sigma

En plus de la précipitation discontinue de Cr_2N , les recuits à 800°C et à 900°C engendrent la formation

Figure 8: Aspect de la précipitation de la phase σ au cours des maintiens à 800°C :
a) 50 heures (MOP), b) et c) 150 heures (MOP), d) 150 heures (MET).

d'une seconde phase massive de morphologie variable. Ces particules caractérisées par une structure cristalline tétragonale ($a=0,880$ nm et $c=0,454$ nm) et par une composition chimique proche de $Fe_{0,50}Cr_{0,33}Mn_{0,17}$ sont identifiées à de la phase sigma [9]. La figure 8 illustre l'aspect de la précipitation de ce composé intermétallique à $800^{\circ}C$. Aux plus faibles grossissements, σ se présente sous forme de pointillés noirâtres après attaque à l'eau régale (Fig. 8a et 8b). La comparaison des figures 8a et 8b révèle le fort accroissement de la fraction volumique de phase sigma entre 50h de vieillissement, où elle avoisine le pourcent, et 150h de maintien. Ces observations indiquent que la formation de σ nécessite un temps d'incubation sans doute proche de 10h, et donc nettement plus important que celui requis par la précipitation cellulaire de Cr_2N . La localisation préférentielle de σ au niveau des joints de grains austénitiques et des fronts de précipitation discontinue (Fig. 8c) s'accorde bien avec le caractère hétérogène de sa germination qui nécessite des interfaces de haute énergie [9]. Quelques caractéristiques géométriques de la phase sigma, à savoir d'une part, son élargissement au point de contact avec les plaquettes de Cr_2N (figure 8d) et d'autre part, sa croissance à l'intérieur des cellules, semblent indiquer que σ tend à se former en lieu et place des plaquettes de Cr_2N . Cette observation suggère une plus grande stabilité thermodynamique de la phase sigma comparée à celle des nitrures. La formation de σ est en effet défavorisée par la composition chimique locale résultant d'une remise en solution des nitrures. Un tel phénomène entraînerait de fortes sursaturations locales en azote et en chrome [4]. Par ailleurs, il est bien connu que l'azote en solution solide nuit à la formation de la phase sigma [10]. Cependant, par opposition avec ce premier mécanisme de croissance de la phase sigma, sa formation au niveau du front de précipitation et des anciens joints de grains austénitiques paraît compatible avec les appauvrissements en azote et en chrome de ces zones. Une étude plus approfondie des premiers stades de formation de la phase sigma devrait permettre de trancher entre ces deux processus de croissance. De plus, par comparaison avec les aciers inoxydables austénitiques usuels, il est intéressant de remarquer que la phase sigma se forme rapidement et en grande quantité dans le cas présent. Cette observation est à rattacher à l'accroissement de stabilité de cette phase en présence de manganèse [10].

4. CONCLUSIONS.

L'acier à très forte teneur en azote étudié ne semble pas devoir convenir aux applications à hautes températures du fait de la précipitation rapide de la phase sigma. Vraisemblablement en raison d'une plus grande stabilité thermodynamique, cette phase se forme aux dépens de la précipitation discontinue de Cr_2N .

En accord avec des critères de réduction d'énergie interfaciale, la germination de la précipitation discontinue de Cr_2N est due au déplacement du joint de grain le long des plaquettes de précipités.

Le stade de croissance de la précipitation discontinue est complexe. Il met en jeu des phénomènes de diffusion interstitielle et substitutionnelle. La croissance s'effectue en conditions non stationnaires, qui se traduisent par le passage d'une réaction contrôlée par la diffusion intergranulaire du chrome à une réaction qui tend à être régie par sa diffusion en volume. En conformité avec ces résultats, les caractères de la précipitation discontinue (vitesse d'avancée de l'interface, espacement interlamellaire...) ne vérifient pas les prévisions des modèles.

REFERENCES.

- [1] Menzel J., Stein G. and Dahlmann P., "Massively nitrogen-alloyed austenitic bolt materials for high-temperature applications", Actes du congrès: "High Nitrogen Steels 88", J.Foct and A.Hendry Ed. (The Institute of Metals, Londres, 1989) pp. 147-150.
- [2] Lueg J., Thèse de Doctorat, Ruhr- Universität, Bochum, 1990.
- [3] Uggowitzer P.J. and Speidel M.O., "Ultrahigh - Strength Austenitic steels", Actes du congrès: "High Nitrogen Steels 90", Stein G. and Witulski H. Ed. (Verlag Stahleisen, Düsseldorf, 1989) pp. 156-160.
- [4] Vanderschaeve F., "Influence de l'azote en forte concentration sur les phénomènes de précipitation dans les aciers", Thèse de Doctorat, Université de Lille, 1993.
- [5] Tu K.N. and Turnbull D., *Acta Metall.* **15** (1967) 1317 - 1323.
- [6] Williams D.B. and Butler E.P., *Int. Metall. Rev.* **3** (1981) 153 - 183.
- [7] Uggowitzer P.J. and Harzenmoser M., "Strengthening of austenitic stainless steels by nitrogen", Actes du congrès: "High Nitrogen Steels 88", J.Foct and A.Hendry Ed. (The Institute of Metals, Londres, 1989) pp. 174 - 179.
- [8] Kikuchi M., Kajihara M. and Choi S.K., *Mat. Sc. Eng. A* **146** (1991) 131 - 150.
- [9] Weiss B. and Stickler R., *Metall. Trans.* **3** (1972) 851 - 865.
- [10] Fritscher K., "Influence of N on the stability of brittle FeCrMn phase", Actes du congrès: "High Nitrogen Steels 88", J.Foct and A.Hendry Ed. (The Institute of Metals, Londres, 1989) pp. 208 - 212.