

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'EDUCATION NATIONALE

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT DE METALLURGIE

SOUTENANCE DE MAGISTER
EN METALLURGIE

الدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

Par :

OUKSILI Mohamed Ameziane

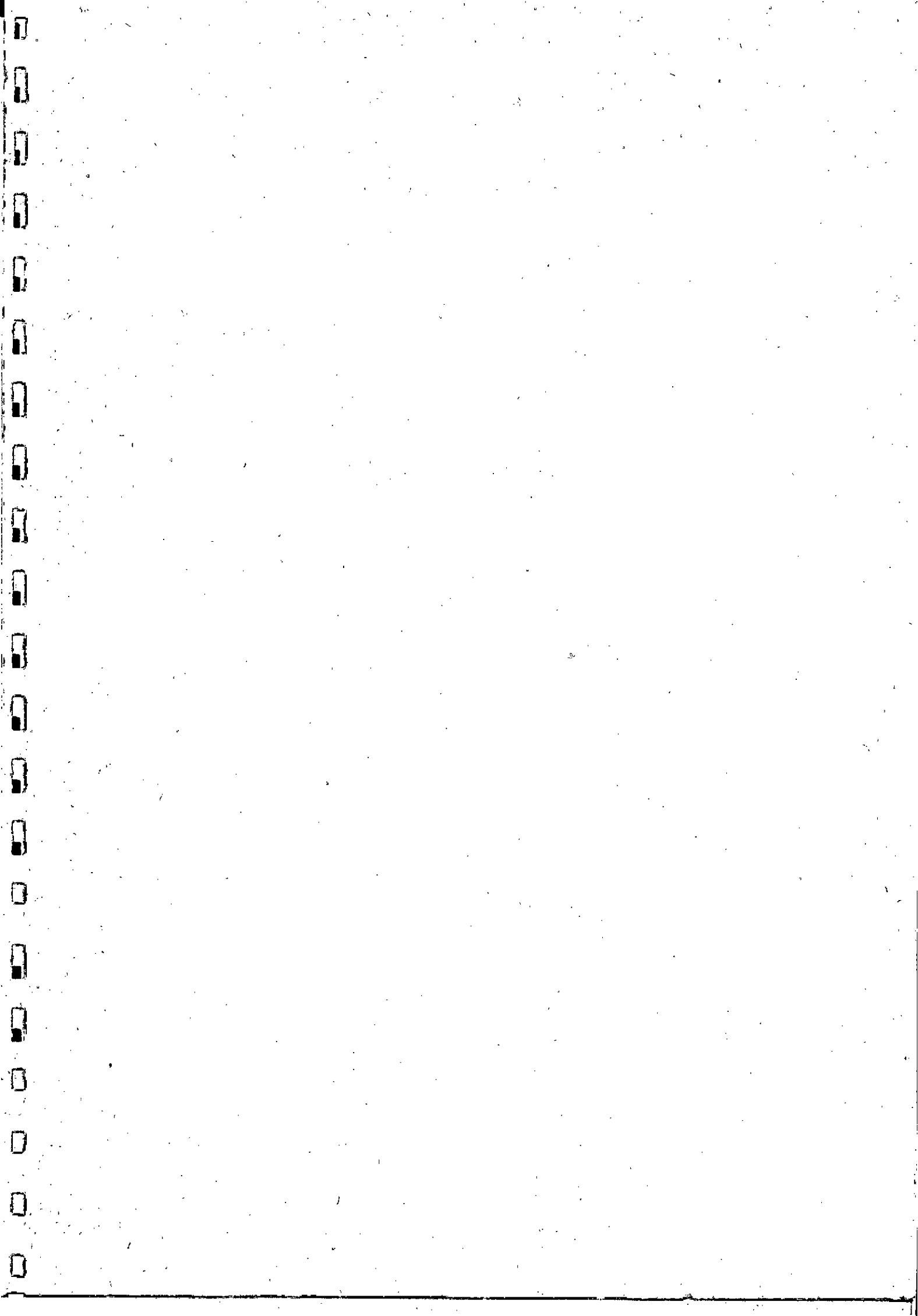
Date : 06 . 11 . 1993

THEME

Elaboration et caractérisation des alliages
polyconstitués à base Nickel.
Comparaison : amorphes - cristallins.

Jury :

A. RECHAK	Président
S. LEBAILI	Rapporteur
M. NAIT SAADA	
E. SALHI	Examineurs
A. BOUALI	
A. MAGNOUCHE	Invité



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
المكتبة — BIBLIOTHEQUE
Ecole Nationale Polytechnique

A ma petite
famille

REMERCIEMENTS

Il m'est agréable de pouvoir témoigner toute ma reconnaissance à Mr S. LEBAILL, chargé de cours à l' I.G.M / U.S.T.H.B qui a été pour beaucoup dans la réalisation de ce travail. Sa compétence, son esprit communicatif ainsi que sa disponibilité ont constitué, pour moi, une aide scientifique très importante.

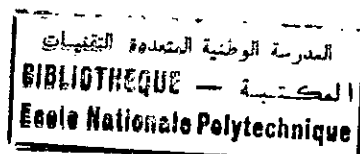
Je remercie tous les professeurs du Département Métallurgie à l' E.N.P qui m'ont aidé et orienté durant tout le cycle des études.

Je remercie également tous les techniciens et ingénieurs des différents laboratoires nationaux (C.D.M / H.C.R, laboratoire de Métallurgie (E.N.I.T.A), laboratoire de chimie (U.S.T.H.B) qui m'ont facilité la tâche, par leur compréhension pour l'accomplissement des différentes caractérisations.

Mes remerciements vont aussi à tous les membres du jury qui ont bien voulu examiner mon travail et accepté de faire partie de ce jury.

Enfin, j'exprime toute ma gratitude aux personnes qui ont contribué à l'élaboration de ce travail.

S O M M A I R E



INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE I: ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE DES TRAVAUX ANTERIEURS.....	4
I.1- INTRODUCTION.....	5
I.2- STRUCTURES D'EQUILIBRE.....	5
I.2.1- Systèmes binaires.....	7
I.2.1.1- Systèmes Ni - Si riche en nickel.....	8
I.2.1.2- Systèmes Ni-B riche en nickel.....	8
I.2.1.3- Systèmes Cr - B riche en chrome.....	8
I.2.2- Systèmes ternaires.....	11
I.2.2.1- Liquidus du système Ni-Si-B riche en nickel.....	11
I.2.2.2- Liquidus du système Cr-C-B riche en chrome.....	11
I.2.2.3- Liquidus du système Ni-W-C riche en nickel.....	11
I.2.3- Coupe isotherme Ni-Cr-10B-Si.....	14
I.3- STRUCTURES HORS D'EQUILIBRE.....	14
I.4- CONCLUSION.....	17
CHAPITRE II: TECHNIQUES EXPERIMENTALES.....	18
II.1- INTRODUCTION.....	19
II.2- ELABORATION DES ALLIAGES.....	19
II.2.1- Analyse thermique différentielle.....	19
II.2.2- Technique de "Meltspinning".....	21
II.3- METHODES D'OBSERVATION ET D'ANALYSE DES ECHANTILLONS.....	22
II.3.1- Microscopie électronique à balayage.....	22
II.3.2- Microscopie électronique à transmission.....	23
II.3.3- Microscopie électronique à balayage et à transmission.....	23
II.3.4- Diffraction de RX.....	23
II.3.5- Microsonde AUGER (F600).....	23
II.3.6- Microsonde CASTANG (CAMECA).....	24
II.4- CONCLUSION.....	24
CHAPITRE III: STRUCTURE DES ALLIAGES REFROIDIS LENTEMENT PAR ATD.....	25
III.1- INTRODUCTION.....	26
III.2- DEROULEMENT DE LA SOLIDIFICATION.....	26
III.3- ALLIAGE BINAIRE [A] (Ni - 22,2 at% B).....	26
III.4- ALLIAGE [B].....	28
III.4.1- Nature des phases présentes.....	28
III.4.2 - Chemin de solidification.....	28
III.5- ALLIAGE [C].....	29
III.5.1- Nature des phases présentes.....	29
III.5.2- Chemin de solidification.....	33
III.6- ALLIAGE [D].....	33
III.6.1- Nature des phases présentes.....	33
III.6.2- Chemin de solidification.....	36
III.7- PRECIPITATIONS EN PHASE SOLIDE.....	36
III.8- CONCLUSION.....	37
CHAPITRE IV: STRUCTURE DES ALLIAGES HORS D' EQUILIBRE.....	41
IV.1- INTRODUCTION.....	42
IV.2- MORPHOLOGIE GENERALE.....	42
IV.3- ALLIAGE [A]. (Ni 22,2 at% B).....	46
IV.4- ALLIAGE [B].....	50
IV.5- ALLIAGE [C] (PEU CHARGE EN Cr).....	54
IV.6- ALLIAGE [D].....	56
IV.7- CONCLUSION.....	62

CHAPITRE V : COMPARAISON DES RESULTATS OBTENUS.....

V.1- STRUCTURES D'EQUILIBRE.....66

V.2- STRUCTURES HORS D'EQUILIBRE.....66

CONCLUSION GENERALE.....68

MOTS CLES.....71

FIGURES ET LEGENDES.....72

LEGENDE DES TABLEAUX.....75

BIBLIOGRAPHIE.....76

Introduction

De tout temps, le problème de l'usure par frottement à chaud a été une grande préoccupation des industriels dans le souci d'assurer une durée de vie maximale à leurs équipements. La technique de rechargement dur permet de combattre l'usure et la corrosion en réalisant des dépôts d'alliages durs dans les zones des organes de travail bien distinctes.

Les alliages de rechargement dur ont été déjà développés à partir des alliages à base cobalt (Métals handbook). Ces alliages sont sensibles à la transformation en phase solide contrairement aux alliages à base nickel qui ne le sont pas. Les alliages à base Ni sont introduits pour leur meilleure résistance à la corrosion et à l'usure à haute température. Les dépôts réalisés sur des pièces travaillant à l'usure à chaud permettent des gains de matière et d'énergie et améliorent les caractéristiques superficielles des matériaux d'origine de ces pièces.

Les alliages de rechargement dur à base nickel renferment de fortes teneurs en bore; les ajouts d'éléments Si, Cr et W renforcent leurs propriétés vis à vis de la corrosion et leur dureté. Ils sont utilisés dans diverses industries (automobile, nucléaire, aéronautique, armement, pétrochimie, etc...) où il est nécessaire d'avoir des alliages ayant une bonne résistance à la corrosion à chaud et à froid, des caractéristiques physico-chimiques élevées, un bon coefficient de frottement et une mise en forme possible des pièces.

En général, les alliages de rechargement dur à base nickel obtenus à l'état d'équilibre sont composés de plusieurs phases :

- Une matrice métallique stable $Ni(\alpha)$
- Des phases dures constituées de carbures, borures et siliciures dont la nature dépend des additions d'éléments métalliques (Cr, W) et non métalliques (C, B, Si)

Pour réaliser ce travail, nous l'avons partagé en cinq chapitres :

Nous présentons dans le chapitre I, les travaux antérieurs entrepris par certains auteurs dans l'étude des alliages à base Ni sous différentes conditions d'élaboration, les résultats obtenus et les différentes controverses existant entre les différents auteurs.

Dans le chapitre II, nous présentons les différentes techniques d'observation, d'analyse et de caractérisation des alliages étudiés.

Le chapitre III est consacré à l'analyse des structures et la nature des phases ainsi que les séquences de solidification des alliages étudiés, obtenus par refroidissement lent en fonction de leur composition. Cette partie servira de base de comparaison lorsque nous passons aux structures liées aux vitesses de refroidissement rapide.

Chapitre I

Etude bibliographique des travaux antérieurs.

L1- INTRODUCTION.

Dans ce chapitre nous présentons la revue bibliographique des travaux déjà réalisés concernant les alliages complexes à base Nickel du type Ni - Cr - B - Si - C que nous utilisons dans notre étude, en tenant compte des relations entre les diagrammes d'équilibre et les phases qui peuvent être identifiées à l'état d'équilibre et leur évolution en fonction des vitesses de refroidissement élevées à l'état hors d'équilibre.

De nombreux auteurs ont axé leurs travaux sur ces alliages, motivés particulièrement par leur :

- Importance industrielle (O. KNOTEK et coll. - 1981).
- Magnétisation (H.H.LIBERMAN et C.D.GRAHAM - 1976).
- Dilatation et dureté (V.B.EREMEEV - 1971 et V.B.EREMEEV et coll. 1971).
- Surfaçage au plasma (P.V.GLADKI et coll. 1968).
- Oxydation (P.V.GLAKI et coll - 1980).
- Aptitude au soudage à la brasure (O.KNOTEK et coll. - 1976).
- Résistance à l'usure et à la brasure (O.KNOTEK et coll. - 1976).
- Résistance à l'usure et à la corrosion (O.KNOTEK et coll. - 1978).
- Utilisation dans l'industrie de verrerie (H.T. STEINE et W. SIMM - 1982). etc...

Les travaux entrepris ont pour but, d'une part, de présenter la nature des phases de solidification à l'état d'équilibre de quelques alliages à base Nickel en fonction de leur composition, et d'autre part, l'évolution des structures lorsque les vitesses de refroidissement sont très rapides. Toutes les observations sont effectuées à partir de diagrammes d'équilibre déjà connus.

L2- STRUCTURES D'EQUILIBRE.

D'après S.LEBAILI et S.H.THIBAUT - 1984, les phases observées dans des d'alliages du même type sont la solution solide $Ni(\alpha)$, les carbures de chrome du type M_7C_3 , les borures de chrome et de Nickel CrB et Ni_3B , les siliciures de Nickel Ni_5Si_2 et Ni_3Si . Les structures cristallographiques de ces phases sont indiquées sur le tableau 1.

Phases	Systèmes	Paramètres de mailles (Å)			Références
		a	b	c	
Ni	Cubique Fm3m	3,52	-	-	G. J. SMITHELS 1955
Ni ₃ B	Orthor- hombique	4,389	5,21	6,619	S. CHAPIRO 1966
Ni ₂ B	Tétra- gonal Pbnm	4,99	-	4,26	E. LUGSCHEIDER 1979
Ni ₃ Si	Monocliniqu 14Cm/m	4,35	5,50	6,50	S. LEBAILI et coll. 1988
Ni ₅ Si ₂	Héxagonal P30e	6,66	-	12,27	G. S. SAINI et coll. 1964
Ni ₆ Si ₂	Héxagonal P3h	6,10	-	2,89	E. LUGSCHEIDER 1975
CrB	Orthor- hombique P62m	2,97	7,86	2,93	R. KIESSLIN 1949
Cr ₂ B	Orthor- hombique CmCm	14,7	7,34	4,29	G. J. SMITHELS 1955
M ₇ C ₃	Héxagonal Fddd	13,98		4,52	M. HANSEN et K. ANDERKO 1958
M ₆ C	Cubique	11,226	-	-	R. RAUTALA et J. J. NORTON 1952

Tableau 1. Structures et paramètres des mailles des phases binaires et ternaires susceptibles d'être rencontrées.

Les séquences de solidification sont très complexes pour ces types d'alliages. L'interprétation des chemins de solidification est faite sur la base des combinaisons de plusieurs diagrammes binaires et ternaires :

- Binaires : Ni - B , Ni - Si .

- Ternaires : Ni - B - Si , Cr - C - B , Ni - Cr - Si , Ni - W - C ainsi que des coupes isothermes quaternaires : Ni - Cr - W - C et Ni - Cr - B - Si.

Nous trouvons quelques publications qui traitent les aspects morphologiques et cristallographiques (S. LEBAILI et S.H. THIBAUT - 1984, JAJAO - 1988, S. LEBAILLI et coll. - 1988, JAJAO et S.H. THIBAUT - 1988), surtout des publications relatives à l'approche du chemin de solidification. Nous présentons en ce qui suit les systèmes modelés qui permettent l'interprétation des phases précipitées et leurs chemins de solidification.

I.2.1- Systèmes binaires.

Dans cette partie, nous étudions les systèmes binaires Ni - Si et Ni - B, riches en nickel et Cr-B riche en chrome. Nous présentons l'état actuel des connaissances sur ces alliages binaires, les équilibres et la nature des phases présentées.

I.2.1.1- Systèmes Ni - Si riche en nickel.

Le tracé actuel du diagramme d'équilibre du système Ni - Si donné sur la figure 1 est sans cesse modifié depuis des années. Les études faites jusqu'à aujourd'hui, montrent l'existence de contradictions quant à l'existence des phases Ni_3Si et le domaine d'homogénéité de Ni_5Si_2 (large selon GRAY et coll. et très réduit selon OKAMOTO et OYA). S. LEBAILI et coll. (1984) ont montré que la phase métastable Ni_5Si_2 peut exister avec un large domaine d'homogénéité. La formation de cette phase métastable se produit lorsque la vitesse de refroidissement est très élevée (par rapport à l'équilibre).

OYA et SUZUKI (1983) ont déterminé deux structures β_2 et β_3Ni_3Si à hautes températures. Pour eux, la phase β_1Ni_3Si se forme à partir d'une réaction péritectique à $1035\text{ }^\circ\text{C}$, $Ni(\alpha) + \beta_2Ni_3Si \rightleftharpoons \beta_1Ni_3Si$ et β_2 , se décompose à partir d'une réaction eutectique à $990\text{ }^\circ\text{C}$, $\beta_2Ni_3Si \rightleftharpoons \beta_1Ni_3Si + \gamma Ni_5Si_2$.

D'après RAM et BHAN (1975), les phases β_3 et β_2Ni_3Si ont une structure monoclinique de type $PtGe_3$.

1.2.1.2- Systèmes Ni-B riche en nickel.

Dans ce système, les seuls composés susceptibles d'être identifiés dans nos alliages sont Ni_3B et Ni_2B . Ce système a été peu étudié dans les domaines de la morphologie et des transformations cristallographiques des différentes phases.

Pour les alliages Ni-B de composition en bore inférieure à 30 at%, tous les auteurs ont constaté que le comportement de ces alliages lors du chauffage et du refroidissement est très différent.

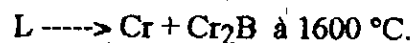
A partir des études d'ATD, de microscopie et de diffraction de RX, SCHÖBEL et STADELMAIER (1965) ont trouvé l'existence d'un équilibre métastable entre $Ni(\alpha)$ et Ni_2B , expliquant ainsi la surfusion des alliages dans la zone de l'eutectique Ni - Ni_3B lors du refroidissement lent (ATD). Ces observations ont été confirmées par KNOTEK et coll. (1975).

Le diagramme d'équilibre de phases Ni - B a été calculé par JANSSON et AGREN (1984). Ils donnent la température eutectique Ni - Ni_3B égale à 1091 °C, qui est en bon accord avec les autres auteurs.

Selon AJAO (1988), le comportement des alliages Ni - B lors du chauffage, est conforme au diagramme d'équilibre des phases du système, alors que lors du refroidissement lent (ATD) il a observé de très fortes surfusions (~220 °C) dues à la difficulté de nucléation de Ni_3B en présence de Ni primaire. Il n'a jamais observé de composé Ni_2B dans cette région comme l'ont prétendu existant par d'autres auteurs. Le diagramme d'équilibre de phases actuel est donné sur la figure 2.

1.2.1.3 - Système Cr - B riche en chrome.

Le diagramme du système Cr-B riche en chrome a été proposé par LUCCO-BORLERA (1971) pour des teneurs en chrome inférieures à 50%, ensuite complètement amélioré (BULLETIN OF ALLOYS DIAGRAMME-1981). Dans ce système, la solubilité du bore dans le chrome est très faible (presque nulle). Dans le domaine < 50 at%, les phases susceptibles de précipiter en fonction de l'addition de B sont : $Cr(\alpha)$, Cr_2B , Cr_5B_3 et CrB et il y a une réaction eutectique :



Les autres phases précipitées sont des composés définis. Le diagramme complet proposé par PORTNOI et ROMASHOV est présenté sur la figure 3.

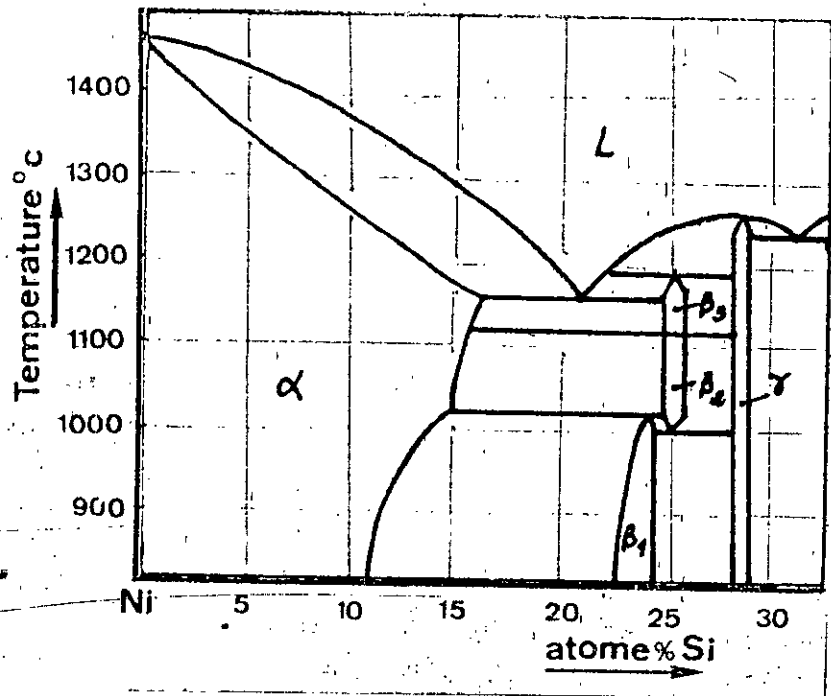


Figure 1. Système Ni - Si riche en Ni
S. LEBAILL - 1984

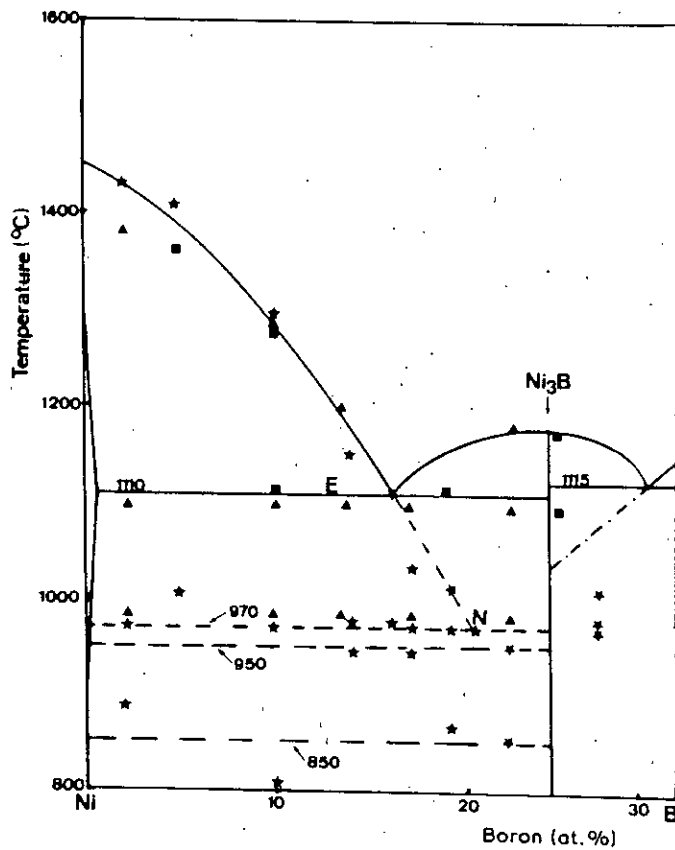


Figure 2. Système Ni - B riche en Ni
 △ (- - -) SCHOBEL et STADELMAIER - 1965
 □ K.L. PORTNOI & coll - 1967
 ☆ J. AJAO et S. H. THIBAUT - 1988

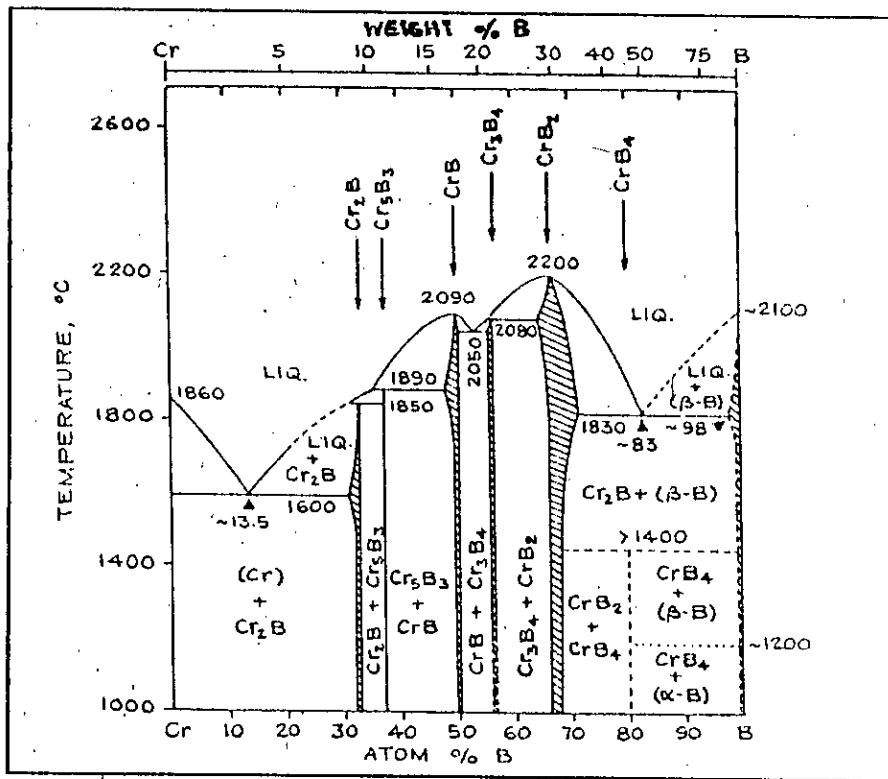


Figure 3. Système Cr-B riche en Cr
K.I. PORTNOI & V.M. ROMASHOV-1974.

I.2.2- Systèmes ternaires.

Dans cette partie, nous présentons les trois systèmes les plus importants qui sont Ni-B-Si, Cr-C-B et Ni-W-C et qui servent de base de discussion quant aux phases précipitées et le chemin de solidification.

I.2.2.1- Liquidus du système Ni-Si-B riche en nickel.

Le diagramme du système ternaire Ni-Si-B, riche en Ni a été déterminé expérimentalement par OMORI et coll. (1971) pour des teneurs en bore < 30 at% et calculé par JANSSON (1983).

Dans le diagramme le plus récent (fig 4) et pour des taux en B+Si < 50 at%, S.LEBAILI et coll. (1987) ont pu montrer que les conditions de refroidissement et la composition en silicium, dans le système Ni-Si-B, la phase Ni_6Si_2B est très instable dans la portion riche en Ni et qu'ils ont observé en fin de solidification d'abord l'eutectique biphasé $Ni_3B - Ni_5Si_2$ puis l'eutectique triphasé $Ni_3B - Ni_5Si_2 - Ni(\alpha)$.

Il existe cinq domaines correspondant aux phases primaires, $Ni(\alpha)$, Ni_3Si, Ni_5Si_2 et Ni_6Si_2B . Ces phases précipitent en fonction des additions du bore et du silicium. Suivant le diagramme, ces domaines sont séparés par des vallées monovariantes péritectiques, eutectiques et des points invariants.

I.2.2.2- Liquidus du système Cr-C-B riche en chrome.

La projection du liquidus, au moins dans le domaine (0 à 10 at%, 0 à 30 at%B) se présente suivant un schéma montré sur la figure 5.

Dans le système ternaire Cr - C - B entre les différentes nappes, il existe des vallées monovariantes eutectiques Cr - Cr_2B , Cr - M_7C_3 , $Cr_2B - M_7C_3$, des lignes péritectiques entre les borures de chrome $Cr_2B - Cr_5B_3 - CrB$ et un point monovariant $(Cr(\alpha) - Cr_2B$ et Cr_7C_3 .

I.2.2.3- Liquidus du système Ni-W-C riche en nickel.

L'étude du système ternaire Ni-W-C est basée sur les diagrammes ternaires des systèmes analogues Co-W-C et Ni-Mo-C déjà étudiés par H.H STADELMAIER (1969-1970). La projection liquidus est donnée sur la figure 6. Les phases observées sont Ni, W, M_6C et WC. La phase $M_{12}C$ n'apparaît pas dans la projection liquidus ce qui indique que cette phase est formée par réaction à l'état solide.

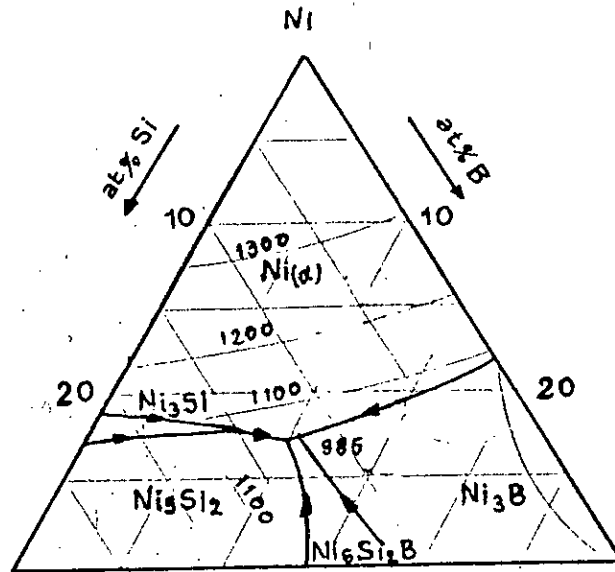


Figure 4. Projection des nappes liquidus dans le système ternaire Ni-Si-B riche en Ni
S.LEBAILI & S.H.THIBAUT - 1987

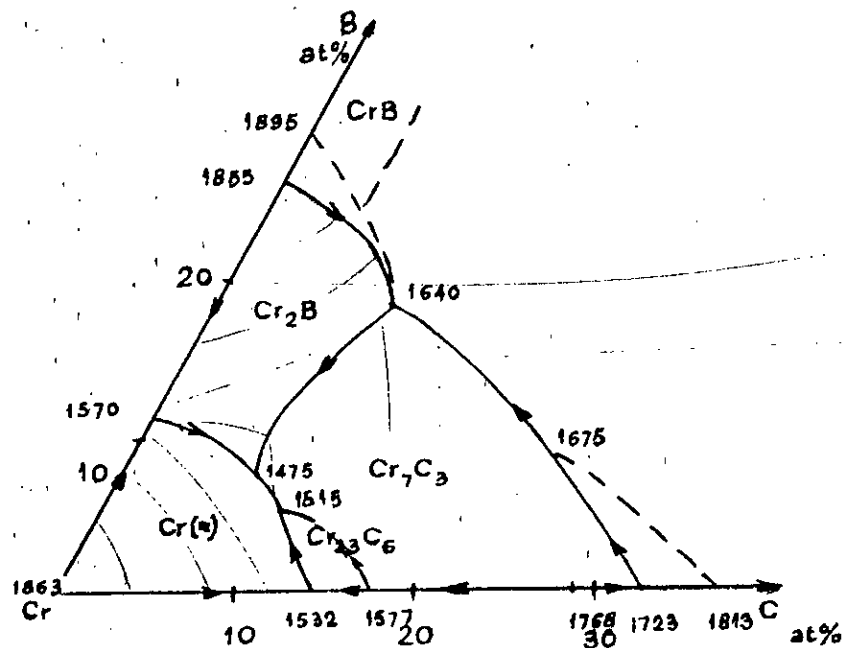


Figure 5. Projection des nappes liquidus dans le système ternaire Cr-C-B riche en Cr
G.PRADELLI - 1974

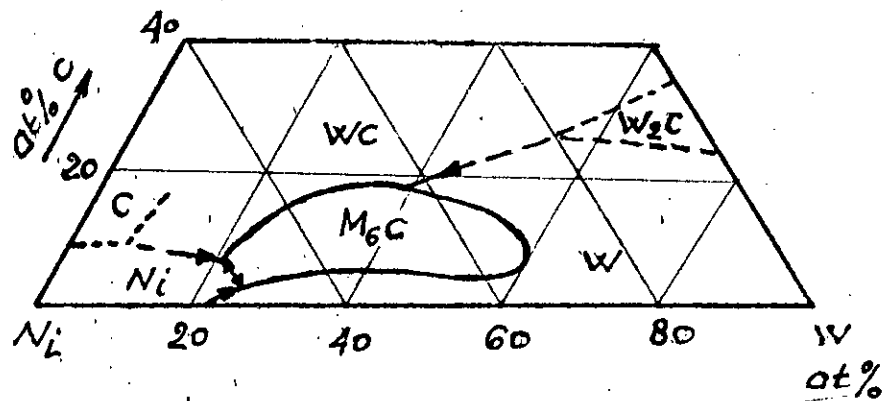


Figure 6. Projection liquidus du système Ni-W-C
K.WHITEHEAD & L.D.BROWNLEE-1956

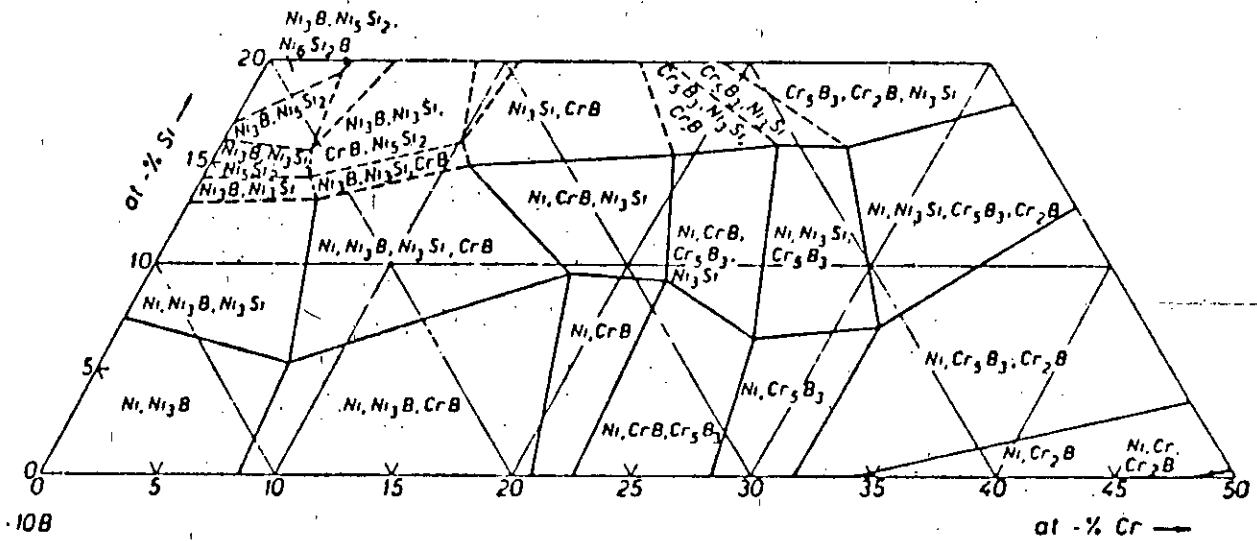


Figure 7. Coupe, isotherme quaternaire à 850°C
pour le système Ni-Cr-10B-Si
O.KNOTEK-1975

I.2.3- Coupe isotherme Ni-Cr-10B-Si.

L'existence de phases ternaires est déterminée à différentes températures par un certain nombre de coupes isothermes. KNOTEK et coll. (1975) ont proposé une coupe isotherme quaternaire à 850 °C et à concentration constante en bore du système Ni-Cr-10B-Si (fig 7) où ils montrent l'existence de domaines bi, tri et quadriphasés dans le domaine riche en Ni, avec différentes phases binaires à base de nickel (Siliciures : Ni_3Si , Ni_5Si_2 ou borures Ni_3B , Ni_2B) et à base de chrome (CrB et Cr_2B).

I.3- STRUCTURES HORS D'EQUILIBRE.

Pour étudier la microstructure, les alliages sont élaborés par la technique de "meltspinning" qui consiste à l'éjection du métal liquide sur un substrat rotatif en alliage de cuivre. La description de l'installation est présentée au chapitre II.

Les tranches de ruban obtenues par "meltspinning" (fig 8) mettent en évidence une hétérogénéité des microstructures et font apparaître des zones qui sont attribuées à l'histoire thermique de l'échantillon (CLYNE 1984, BLANK et coll. 1985).

Nous distinguons en général trois zones sur la tranche du ruban et qui sont :

Première zone :

Elle est située du côté substrat, caractérisée par des vitesses du front de solidification très élevées, donc par des retards importants à la germination. Nous distinguons de ce côté une structure microcristalline composée de grains fins bien délimités (REMY 1987). Cette zone, d'épaisseur très faible, résulte d'une solidification à front plan (LASALMONIE 1985, KURTZ 1986).

Deuxième zone :

Elle correspond au début de la recalescence (dégagement de chaleur latente au niveau du front de solidification qui fait monter la température d'interface). Il y a une diminution de la surfusion, ralentissement de la vitesse du front de solidification. Seuls quelques nucléons se développent pour former les dendrites colonnaires (BLANK 1985, FAYARD 1985, EMMERICH 1985 et SCZEWIE CZCK 1985)

Troisième zone :

Après solidification de la deuxième zone à dendrites colonnaires, la surfusion devient très faible et la vitesse du front de solidification est suffisamment ralentie pour distinguer les dendrites colonnaires se transformer en dendrites équiaxes vers la surface du ruban.

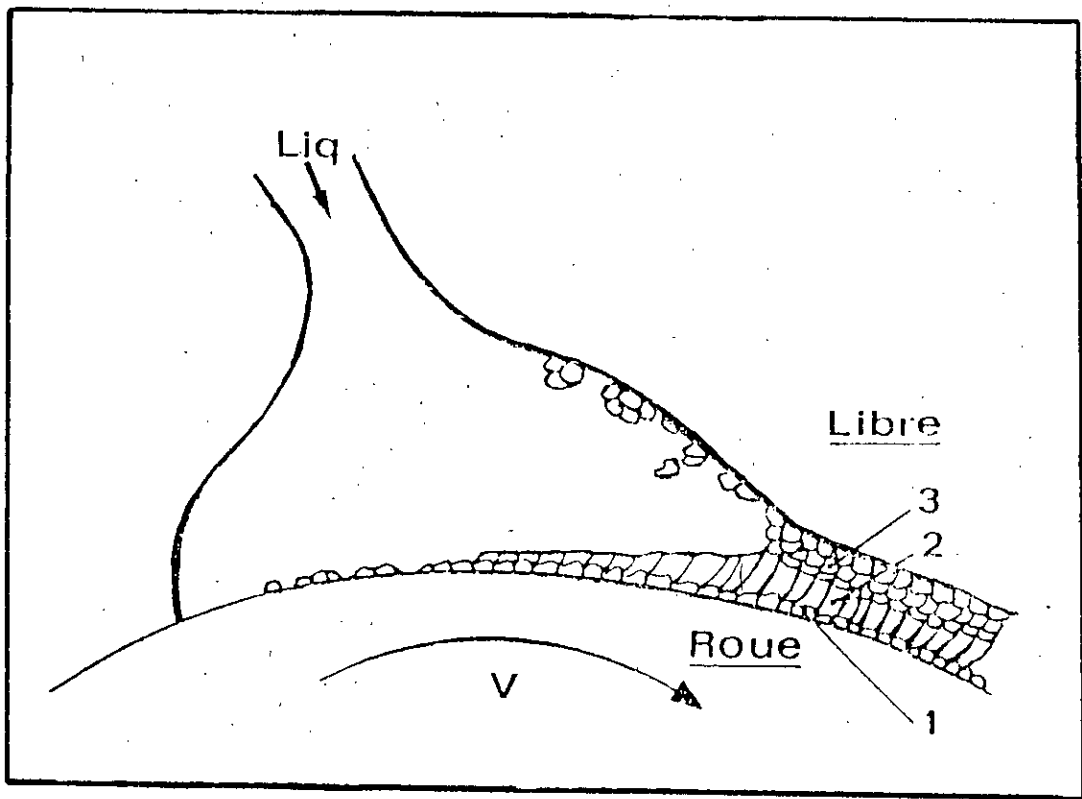


Figure 8. Schéma du processus de cristallisation lors de l'hypertrempe. M.BLANK- 1985

1. Structure cristalline équiaxe.
2. Structure basaltique colonnaire.
3. Structure dendritique équiaxe.

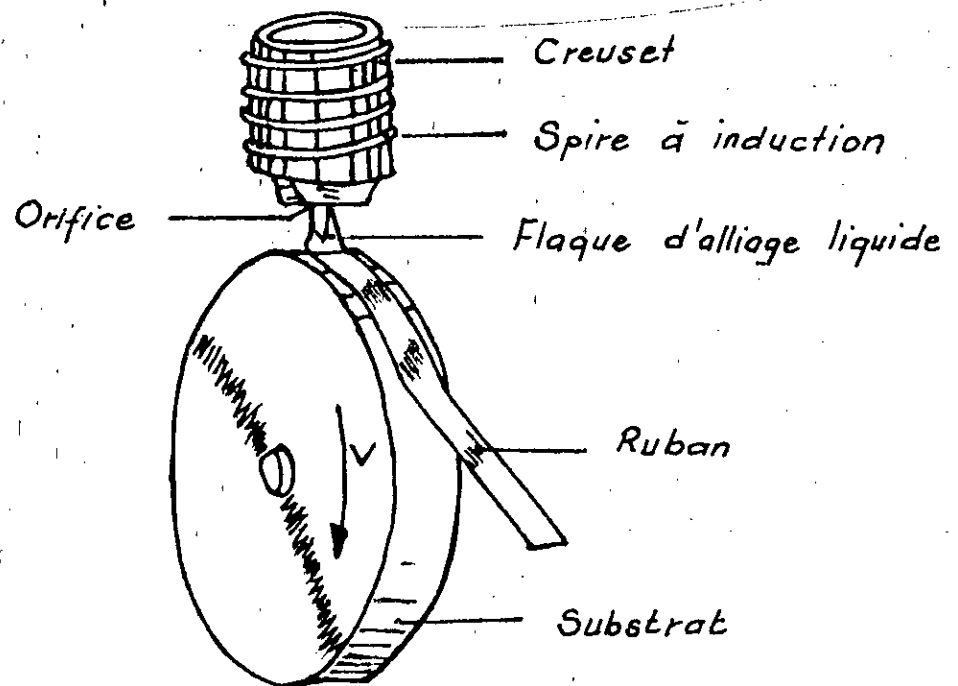


Figure 9. Schéma du procédé du meltspinning

La largeur respective de chaque zone est liée d'un part aux vitesses de refroidissement et d'autre part à la composition de l'alliage hypereffusé (GROS 1987 et REMY 1987).

La faible épaisseur des rubans microcristallisés (20 - 45 μm) est imposée par la nécessité d'une trempe ultra-rapide du liquide pour supprimer la nucléation et la croissance des phases cristallines. Toutefois, il est vérifié qu'il est impossible de produire des rubans microcristallins d'épaisseur supérieure à 100 μm (CASANOVA et coll. 1984).

Les conditions de formation du bulbe de métal liquide sur le substrat sont fixées, il reste à solidifier le ruban avec une vitesse de trempe suffisante pour pouvoir contrôler la structure de solidification. L'histoire thermique de l'échantillon est le résultat d'une compétition entre le refroidissement par conduction sur le substrat (refroidi) et l'échauffement interne du métal liquide au dégagement de chaleur latente lors de la solidification.

l'échange thermique entre le ruban et le substrat est caractérisé par le coefficient d'échange "h" du aux phénomènes de transfert.

Deux types de régimes de refroidissement extrêmes sont définis (KATGERMAN 1980 et CLYNE 1983) :

- Le refroidissement idéal : l'échange thermique est parfait ($h \rightarrow \infty$) et il n'existe pas de discontinuité de température à l'interface entre le substrat et l'échantillon, le gradient thermique dans le ruban est très élevé.

- Le refroidissement newtonien : L'échange thermique entre le substrat et l'échantillon est difficile (h faible), il existe une discontinuité de température à l'interface substrat-échantillon et le gradient thermique à l'intérieur du ruban reste faible.

A partir de ces deux modèles, de nombreux auteurs ont décrit la relation qui existe entre l'épaisseur du ruban (e) et la vitesse tangentielle du substrat (V). HILLMAN et HILZINGER (1978) ont établi dans le cas des alliages à base Ni, en considérant le bulbe du métal liquide comme un milieu semi-fini, la loi $e = K.V^p$ avec $p = 1,50$ avec un mode de refroidissement newtonien et $p = 0,75$ pour un mode de refroidissement parfait ($e : \mu\text{m}$ et $V : \text{ms}^{-1}$).

La largeur des rubans est indépendante des paramètres d'élaboration, par contre leur épaisseur vérifie les lois décrites par de nombreux auteurs.

- La surpression d'éjection (p) n' a pas d'effet sur l' épaisseur des rubans.
- La vitesse du substrat (V) influe sur l'épaisseur.

Pour des vitesses supérieures à 30 ms^{-1} , le mode de transfert thermique entre le substrat et le métal tend vers un mode de refroidissement newtonien. Pour cette vitesse du substrat, la vitesse de refroidissement (T) tend vers 4.10^5 Ks^{-1} .

I.4- CONCLUSION.

Dans ce chapitre, nous avons présenté:

- les connaissances sur les alliages étudiés
- les diagrammes d'équilibre nécessaires (binaires, ternaires)
- les coupes isothermes qui nous serviront de base dans l'étude de l'histoire de solidification des phases pouvant se former.
- les précipitations qui peuvent avoir lieu respectivement pour chaque alliage, lors du refroidissement lent en ATD.

La deuxième partie du chapitre décrit les tranches du ruban hypertrempé et les différentes zones qui peuvent apparaître respectivement dans chaque épaisseur du ruban d'alliages pour pouvoir étudier la microstructure à l'état hors d'équilibre.

L'hypertrempe nous permet d'accéder à des structures pratiquement irréalisables par la solidification conventionnelle, ce qui élargit le domaine des microstructures accessibles.

Chapitre II

Techniques expérimentales

II.1- INTRODUCTION.

Dans ce chapitre nous présentons d'abord les alliages étudiés ensuite nous donnons brièvement la description des différentes techniques utilisées pour l'élaboration et la caractérisation des échantillons ainsi que les conditions dans lesquelles nous nous sommes placés.

II.2- ELABORATION DES ALLIAGES.

Les alliages industriels sont obtenus à partir des métaux à pureté très élevée (supérieure à 99,9%) dans un four à induction. Les alliages intermédiaires sont obtenus par fusion dans un four à arc sous une atmosphère d'argon avec une électrode en tungstène non consommable. Chaque lingotin obtenu, est refondu trois fois au minimum. Cette méthode nous permet d'obtenir une répartition homogène des éléments d'alliages. La structure de solidification obtenue est fine et facilite l'homogénéisation ultérieure des alliages. A partir des lingotins obtenus, nous découpons des portions pour des observations directes (microscopie optique) et des portions pour les études d'analyses thermiques différentielles (ATD). Pour les analyses au microscope électronique à transmission (M.E.T), des lames minces sont découpées à l'état brut de coulée ou ayant subi des refroidissements contrôlés en ATD.

Les alliages à base Nickel étudiés (tableau 2), sont élaborés dans une large gamme de teneur en bore (5 à 22 at%) et carbone (1 à 5 at%); ces alliages ont été choisis pour leurs phases primaires différentes. La teneur en chrome est comprise entre 7,5 et 27 at%; Les alliages [C] et [D], plus chargés en carbone (5 à 6 at%), sont aussi caractérisés par une composition élevée en chrome (~ 26 at%) et l'addition du W (~ 3,5 at%).

Dans cette partie, nous étudions l'influence des teneurs d'alliages sur la morphologie, les séquences de solidification ainsi que la nature des phases qui précipitent et la recherche de corrélation entre la formation des phases et le chemin de cristallisation pour chaque alliage.

Les alliages à base Ni contiennent des proportions élevées en B, ce qui favorise leur caractéristique d'amorphisation. Les additions des teneurs en Si, Cr, W augmentent leur dureté.

II.2.1- Analyse thermique différentielle.

Très fréquemment, les changements d'état physico-chimiques des échantillons soumis à des conditions thermiques progressives s'accompagnent d'effets exothermiques ou endothermiques que met en évidence qualitativement la méthode d'analyse thermique différentielle. Lors de l'analyse, et lorsque la réaction a lieu, il se produit soit un dégagement ou une absorption de la chaleur qui est représentée sur les courbes $DT(T)$.

ALLIAGES composants	A		B		C		D	
	P %	% at	% P	% at	% P	% at	% P	% at
C	-	-	0.25	1.08	1.05	4.83	1.04	4.74
B	5.20	22.20	1.70	8.10	1.16	5.93	0.94	4.92
Si	-	-	3.40	6.30	0.91	1.79	3.00	5.85
Cr	-	-	7.50	7.50	25.20	26.90	25.00	26.50
W	-	-	-	-	10.90	3.40	11.50	3.40
Ni	94.80	77.8	87.15	77.02	60.78	57.15	58.52	54.60

TABEAU 2. composition des alliages
étudiés en P % et en at %

Les échantillons ont été examinés à l'aide d'un appareil du type NETZSCH dans la gamme des températures comprises entre 20 °C et 1600 °C.

Les échantillons de forme cylindrique, sont contenus dans un creuset en alumine. L'échantillon de référence est l'alumine. La cinétique de variation de la température est ordinairement de 300 °C/h soit 5 °C/mn. Les analyses faites sur les échantillons ont été effectuées sous une atmosphère inerte (balayage d'argon). Pour étalonner l'appareil enregistreur nous utilisons le fer pur dont les points de transformation sont connus. Les thermocouples utilisés sont en Pt / Pt - Rh 10 %. La précision des températures utilisées, prélevées au refroidissement, est de l'ordre de 3 °C.

II.2.2- Technique de "Meltspinning".

Les alliages microcristallins sont obtenus par la technique dite "Meltspinning". Les alliages à couler sont pesés et introduits dans un creuset de quartz présentant usinage aux ultrasons, un orifice de quelques dixièmes de mm de diamètre. L'ensemble, charge et creuset, est positionné à quelques millimètres de la roue et au centre d'une spire à induction refroidie à l'eau qui, alimentée par un générateur moyenne fréquence, permet de chauffer le métal. Le contrôle de la température de la charge à couler est effectué à l'aide d'un pyromètre. La coulée est déclenchée par l'hélium, gaz de poussée. L'ensemble de ces éléments se trouve dans une enceinte, où un groupe de pompes primaire et secondaire permettent de travailler en atmosphère contrôlée.

Les alliages microcristallins sont obtenus par hypertrempe à partir de leur état liquide : quand on augmente la vitesse de solidification dans les matériaux cristallins, le principal effet est un affinement de la taille des grains. Le procédé utilisé consiste à éjecter le métal liquide sur une surface froide mobile: le jet de métal forme au contact de la surface de trempe un bulbe stationnaire, la solidification de l'alliage au niveau de ce bulbe forme un ruban. Le substrat utilisé est une roue en alliage de cuivre de diamètre 300 mm, tournant à vitesse V . Le dispositif expérimental est présenté sur la figure 9.

Les paramètres intervenant dans cette technique d'élaboration sont :

a) Dimension de la buse : c'est une fente rectangulaire dont les parois très planes sont appelées lèvres, de dimensions :

- fente : largeur de 0.3 à 1 mm
longueur supérieure à 10 mm
- lèvres : épaisseur de 1,5 à 3 fois la largeur de la fente.

b) Distance buse-zone : de 0.03 à 1 mm.

c) Vitesse tangentielle de la roue : 100 à 2000 $\text{tr}.\text{mn}^{-1}$.

- d) Pression de gaz nécessaire à l'éjection du métal liquide hors de la buse supérieure à 35 g/cm².
- e) Température initiale de l'alliage : de 50 à 100 °C au dessus du point de fusion.
- f) Atmosphère ambiante : vide ou pression quelconque d'air ou de gaz inerte.
- g) Coefficient de transfert thermique entre le substrat et l'échantillon $h \sim 105 \text{ w/m}^2.\text{K}$

II.3- METHODES D'OBSERVATION ET D'ANALYSE DES ECHANTILLONS

Dans cette partie, nous faisons la connaissance des différentes techniques utilisées pour observer la morphologie des échantillons et pour déterminer la nature, la localisation et la composition de chaque phase.

Les échantillons sont découpés minutieusement à la tronçonneuse à disque, subissent un prépolissage mécanique au papier abrasif puis un polissage de finition à la pâte diamant. Les échantillons sont attaqués chimiquement à la matrice en utilisant comme réactif :

- 5 g FeCl₃,
- 10 ml de HCl,
- 50 ml d'H₂O distillé.

Après attaque, nous observons la structure et le contraste des différentes phases. Pour distinguer et différencier les phases très difficiles à attaquer chimiquement (CrB, Cr₂B, Ni₃B, Ni₂B), il est nécessaire d'utiliser une attaque électrochimique. Le réactif utilisé est un mélange de 13% d'acide perchlorique et 87% d'acide acétique sous une tension de 25 V pendant un temps de 15 sec. A chaque phase attaquée correspond une intensité.

Afin d'avoir des informations préalables sur la microstructure, tous les échantillons ont subi des examens micrographiques poussés sur le microscope optique. Ces observations permettent de sélectionner des zones considérées intéressantes pour des examens plus approfondis.

II.3.1 - Microscopie électronique à balayage.

La microstructure des échantillons est examinée au microscope optique pour ensuite être réexaminée plus profondément au microscope électronique à balayage équipé du système micro-analyseur à dispersion d'énergie par RX (EDEX).

Ce système permet d'observer la morphologie des échantillons, la structure plus fine que celle obtenue par microscopie optique, de caractériser qualitativement les différentes phases qui existent.

Le MEB permet aussi d'obtenir des informations sur la topographie de la surface. Le balayage permet de déterminer le profil de variation de la concentration d'un ou plusieurs éléments en fonction de la profondeur.

Les contrastes des images obtenus par MEB proviennent :

- soit, des électrons rétrodiffusés qui sont sensibles à la topographie de la surface et aux champs locaux.
- soit, des électrons secondaires qui sont sensibles au numéro atomique et à la topographie.

II.3.2- Microscopie électronique à transmission.

Pour déterminer avec plus de précision la nature de certaines phases, on utilise la diffraction des électrons sur un microscope électronique à transmission, PHILLIPS fonctionnant sur une tension d'accélération de 120 KV. On utilise comme échantillons, des lames minces obtenues par découpage pour obtenir des épaisseurs d'environ 0,2 mm puis amincies par polissage mécanique jusqu'à des épaisseurs de 0,1 mm. L'épaisseur finale est obtenue électrochimiquement dans une cellule à jets STRUERS, sous une tension de 12 V dans un bain électrolytique composé de 87 % CH_3OH et 13 % HCl à une température d'environ - 40 °C.

II.3.3- Microscopie électronique à balayage et à transmission.

Les analyses sont obtenues sur le MEBT avec une résolution de 1,5 nm au niveau de l'échantillon. Les lames minces sont obtenues électrochimiquement dans un électrolyte contenant 57 % H_2SO_4 dans H_2O à température ambiante sous une tension de 10 V, pour déterminer la composition des précipités de petite taille qu'on ne peut pas obtenir sur le MEB/EDEX.

II.3.4- Diffraction de RX.

Elle permet d'examiner la nature des phases présentes. La détermination des diagrammes de rayons x a été effectuée directement sur des surfaces polies. Les radiations utilisées sont celles du cuivre ($K\alpha = 1,541 \text{ \AA}$) et du cobalt ($K\alpha = 1,789 \text{ \AA}$) filtrées.

II.3.5- Microsonde AUGER ($\Phi 600$).

Elle permet l'analyse élémentaire de la surface de l'échantillon. Dans la spectroscopie d'électrons AUGER, les atomes qui composent la surface d'un échantillon sont excités par un faisceau électronique dit "faisceau primaire". On met à profit le processus de désexcitation. Un électron du faisceau primaire ionise un atome en chassant un électron de couche profonde (K, L, M). Un électron de niveau plus élevé vient combler le trou précédemment créé en fournissant assez d'énergie pour chasser de l'atome un deuxième électron dont l'énergie ne dépend que des niveaux des énergies mis en jeu. Cet électron dit "électron AUGER" a donc une énergie caractéristique de l'atome donneur et permet d'identifier sa provenance s'il est analysé en énergie.

Les spectres AUGER sont réalisés sur les alliages bruts étudiés ou après l'élimination des couches contaminées et oxydées. Les spectres montrent la composition massive de l'alliage.

II.3.6- Microsonde CASTAING (CAMECA).

Pour déterminer la localisation des phases, nous procédons à des séries d'images électroniques et d'images X, où l'analyse ponctuelle est réalisée sur des échantillons polis mais non attaqués chimiquement ainsi que la réalisation de l'analyse quantitative des différentes phases, le dosage des éléments d'addition, y compris le bore et le carbone, pour les différents éléments composant les phases. Les corrections sont faites par un programme ZAF (Z: numéro atomique, A: absorption, F: Fluorescence) utilisé aux éléments légers (RUSTE 1978).

II.4- CONCLUSION.

La réalisation de ce travail fait appel à l'utilisation de techniques variées. Ces techniques sont de deux types : élaboration et caractérisation.

Pour élaborer les alliages nous avons utilisé deux méthodes qui consistent à obtenir des alliages avec des structures différentes: cristallines et microcristallines. Les premières structures sont obtenues sous refroidissement contrôlé par ATD et les deuxièmes, par meltspinning, à des vitesses élevées de cristallisation.

La caractérisation des échantillons d'alliages nécessite des équipements divers pour l'observation, l'analyse des structures et l'identification des phases. La combinaison des techniques d'élaboration et de caractérisation est destinée à avoir des informations plus poussées quant à l'analyse des échantillons d'alliage.

Chapitre III

Structure des alliages refroidis lentement par ATD.

III.1- INTRODUCTION.

Les échantillons que nous avons observé correspondent respectivement aux alliages notés [A], [B], [C] et [D] et sont classés suivant la composition et la morphologie (nature de la phase primaire). La figure III présente la morphologie générale des alliages étudiés.

Dans ce chapitre nous étudions l'influence de la composition chimique dans chaque alliage sur la morphologie ainsi que la séquence de solidification de chaque alliage qui nous servent de référence lorsque les vitesses de refroidissement sont élevées.

III.2- DEROULEMENT DE LA SOLIDIFICATION.

La détermination du détail de la séquence de solidification nécessite :

- la connaissance de la température de formation des différentes phases obtenues par ATD.
- l'identification des phases correspondant à chacun des pics obtenus (observations et analyses).

La figure 10 montre l'allure et l'intensité des pics obtenus par ATD sur les échantillons étudiés. Les thermogrammes sont obtenus en refroidissement des alliages. Nous remarquons que les pics qui correspondent au liquidus sont de faible intensité, contrairement aux pics correspondant aux transitions à basses températures qui sont relativement plus intenses. En ATD, l'intensité du pic peut donner des informations sur la quantité de la phase correspondante formée.

Les pics sont au nombre de deux dans l'alliage [A], de trois dans les alliages [B] et [D], et de quatre dans l'alliage [C].

Le tableau 6 résume les températures des différentes transitions observées dans ces alliages ainsi que les phases primaires formées.

Examinons séparément chaque alliage, pour déterminer les phases qui précipitent dans les conditions de refroidissement lent.

III.3- ALLIAGE BINAIRE [A] (Ni - 22,2 at% B).

Le comportement des alliages binaires Ni-B lors du refroidissement lent par ATD paraît simple, il diffère lors du chauffage et du refroidissement comme il est montré sur le diagramme d'équilibre figure 2; Nous remarquons une très forte surfusion (DT) au refroidissement. La phase primaire $Ni(\alpha)$ apparaît jusqu'à des compositions 21 at% B. Pour des compositions en bore de 22 at % B, nous observons Ni_3B comme phase primaire.

$\uparrow \Delta T$

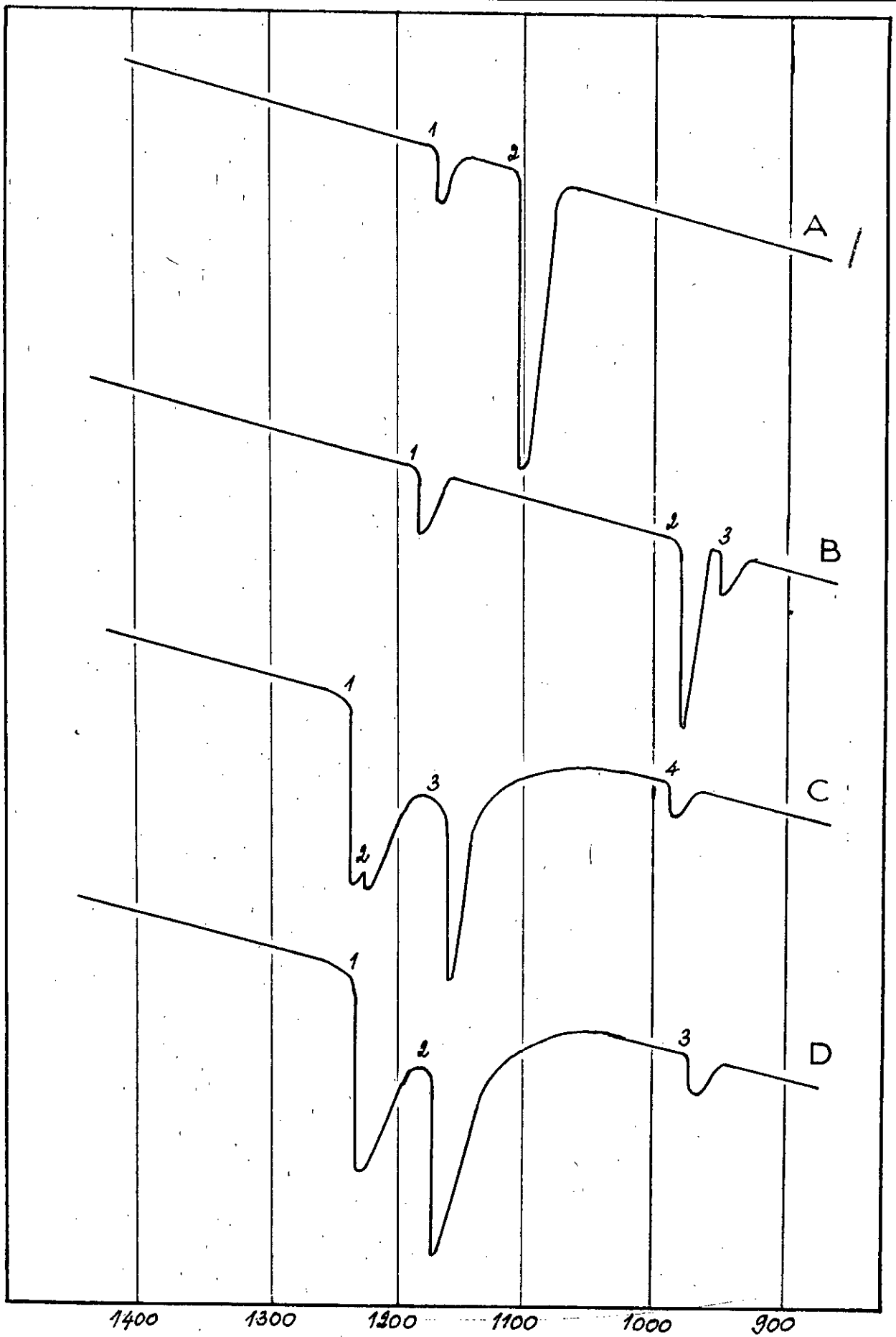


Figure 10. Thermogrammes des alliages A, B, C, D
examinés au refroidissement ($\dot{T} = 300^\circ\text{C}/\text{h}$).

T°

D'après AJAO (1988), il existe deux transitions: la transformation ayant la température la plus élevée lors du refroidissement, correspond à la solidification primaire de Ni_3B et la température la plus faible correspond à l'eutectique Ni - Ni_3B .

Dans l'alliage étudié (Ni - 22,2 at%B), la transformation au refroidissement de la phase Ni_3B primaire se déroule à 1170 °C. Cette phase est relativement riche en Ni (71,1 at%), Tableau 3.

L'eutectique Ni - Ni_3B est formé à 1108° C. La micrographie (fig 11A) montre les cristaux primaires Ni_3B et tout autour les dendrites de la solution solide $Ni(\alpha)$. L'eutectique binaire Ni - Ni_3B est bien visualisé.

III.4- ALLIAGE [B].

III.4.1- Nature des phases présentes.

La composition de l'alliage est rapportée au tableau 2. Cet alliage présente une matrice dendritique $Ni(\alpha)$ entourée de deux eutectiques, l'un plus gros et biphasé et l'autre plus fin composé de phases bien distinctes Ni_3B et Ni_5Si_2 (fig 11B) dont les analyses chimiques sont données sur le tableau 3.

La micrographie obtenue à la microsonde montre l'image électronique d'une zone de l'échantillon (fig 12a) où nous distinguons trois contrastes des trois phases :

- La phase 1 de contraste gris, est riche en Ni, avec une faible solubilité des éléments Cr et Si. Son analyse quantitative est donnée sur le tableau 2; elle correspond à la solution solide $Ni(\alpha)$.
- La phase 2 de contraste sombre, est riche en Ni, contient une légère quantité de Cr (4,3 at %)
- La phase 3 de contraste claire, riche en Cr (~ 65 at %), avec une faible teneur en Ni (4,3 at %). Elle correspond au carbure M_7C_3 . Les images X (fig. 12 b) montrent la repartition des éléments Cr et Ni obtenue par la microsonde CASTAING.

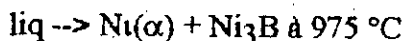
Le Cr se localise dans les sillons inter-dendritiques des carbures de chrome (Cr_7C_3) et borures de chrome (CrB , Cr_2B) et aussi dans la matrice

- Le Ni se localise dans les matrices et peu dans les carbures.

III.4.2 - Chemin de solidification.

L'interprétation de la séquence de solidification de l'alliage [A] de compositions en chrome et carbone relativement faibles (7,5 at% et 1,08 at%) tableau 2, se fait à partir de la projection liquidus du système ternaire Ni-Si-B (fig 4). La solution solide $Ni(\alpha)$ cristallise en primaire à partir du liquide dès la percée de la nappe liquidus $Ni(\alpha)$ à 1180°C. Cette température est plus basse (~50 °C) si nous nous basons sur les surfaces liquidus du système Ni-B-Si, cette abaissement est du à la présence des éléments Cr et C dans l'alliage étudié.

La cristallisation du liquide continue jusqu'à ce qu'il arrive à la ligne monovariante du liquide en équilibre avec $Ni(\alpha)$ et Ni_3B à 975 °C qui se forment simultanément par la réaction eutectique :



Le processus de cristallisation se poursuit jusqu'à l'arrivée du liquide en équilibre à trois phases solides où nous observons la formation des phases eutectiques $Ni(\alpha)$, Ni_3B et Ni_5Si_2 .

III.5- ALLIAGE [C]

Après avoir étudié précédemment l'alliage [B] du type Ni - B - Si à faible teneur en C (~ 1,1 at%), nous passons à l'alliage [C] en augmentant cette teneur en Cr (27 at%) et en introduisant le W (~3,5 at%) (tableau 2) dont l'influence peut former de nouvelles phases.

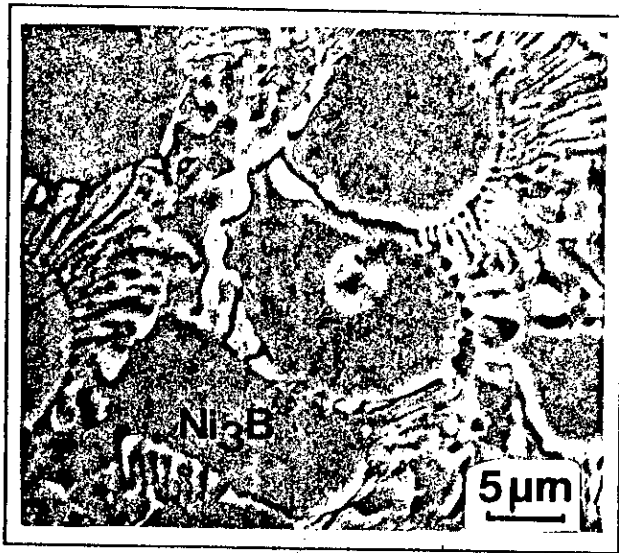
III.5.1- Nature des phases présentes:

La morphologie générale de l'alliage [C] est représentée sur la fig 11C. Nous distinguons une phase foncée de forme hexagonale entourée d'eutectiques formés par les phases $Ni(\alpha)$ grise, Cr_2B claire et la phase primaire.

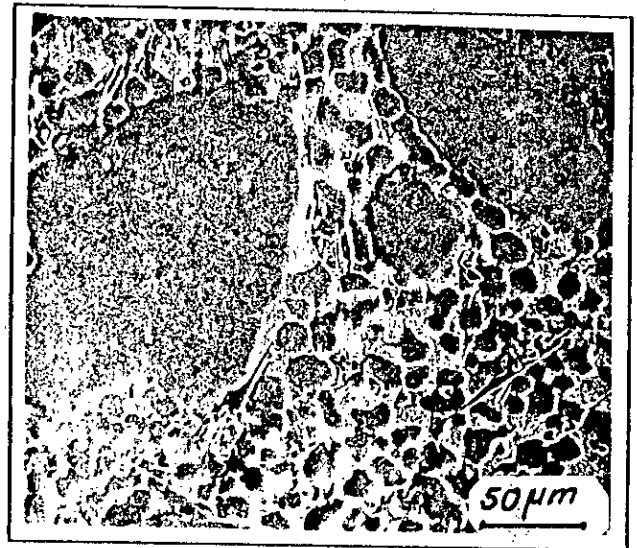
Comparativement aux alliages précédents [A] et [B] dont les phases primaires sont respectivement Ni_3B et $Ni(\alpha)$, l'alliage [C] présente un autre type de phase primaire dont l'analyse quantitative (tab. 4) confirme qu'il s'agit du carbure du type M_7C_3 . ($M=Cr, Ni, \dots$).

Ces carbures primaires M_7C_3 contiennent une teneur en Ni très faible (3 à 4 at%) par rapport à l'alliage [B] sans W. Cette diminution du Ni est compensée par la teneur en Cr (61 à 63 at%). Le bore est représenté légèrement (5 à 6,5 at%).

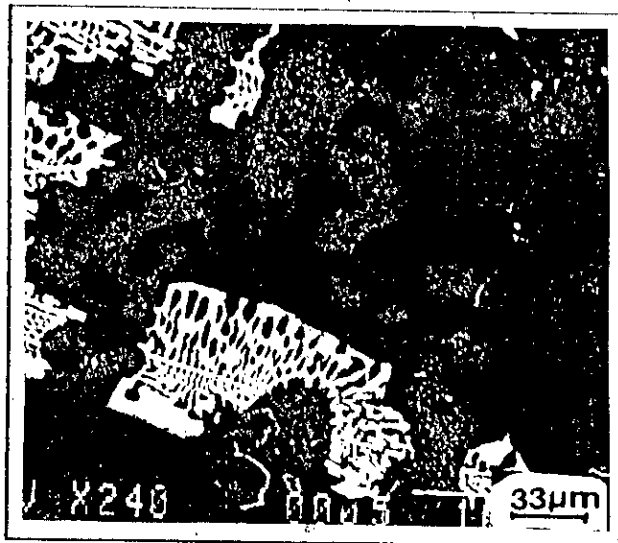
Par rapport à l'alliage[B], nous remarquons une plus forte solubilité du Cr. La présence du W (~4 at%) provoque une légère diminution du Cr (61 à 63 at%).



A



B

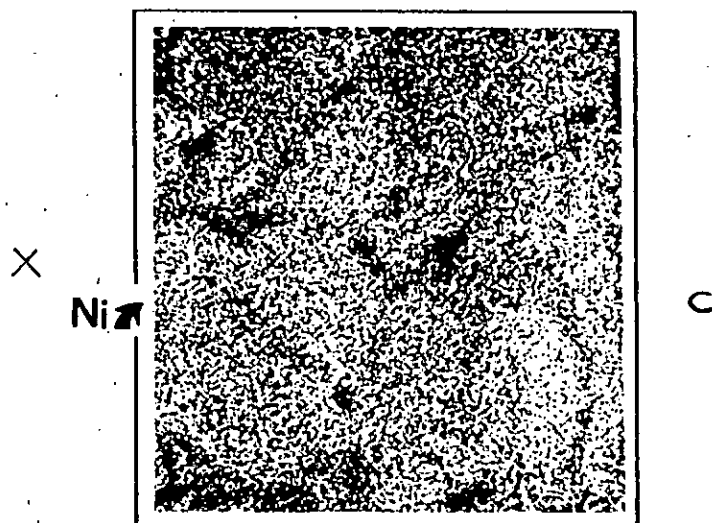
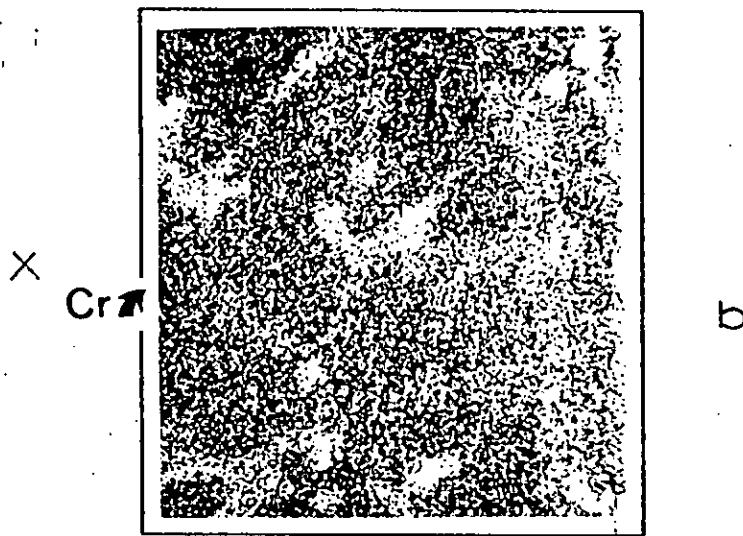
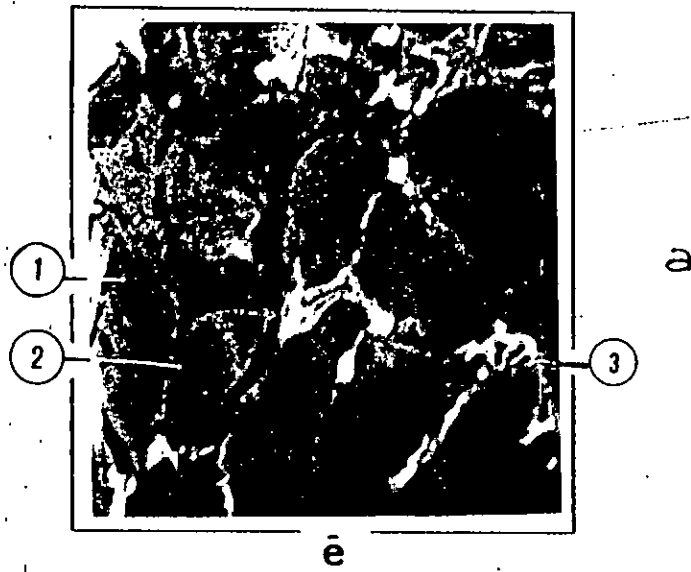


C



D

Figure 11. Morphologies des alliages A,B,C,D après A.T.D (M.E.B; électrons secondaires ou rétrodiffusés).



**Figure 12. Morphologie observée dans l'alliage B, refroidissement lent (A.T.D). 5°C/min
Microsonde électronique.**

*a) Image électronique d'une zone.
b, c) Images x des éléments Cr et Ni.*

	Ni(α) (1)	M ₇ C ₃ (3)	Ni ₃ B (2)	Ni ₅ -Si ₂
B	-	-	24,6	-
C	-	25 : 29,5	-	-
Si	5,6	< 0,05	< 0,1	25,5 : 26,5
Cr	9,1	61,5 : 66	4,3	< 0,6
Ni	85,3	4 : 8	71,1	72 : 73,5

TABLEAU 3 . Compositions moyennes des phases en at % dans l'alliage B. (sans W)

	Ni(α)	M ₇ C ₃	M ₆ C	Cr ₂ B
B	-	5 : 6,5	< 1	33 : 41
C	-	22 : 24	14	-
Si	2 : 9	< 0,01	10 : 12	< 0,5
Cr	18 : 22	61 : 63	25 : 30	42 : 51
W	70 : 77	4 : 6	29 : 33	7 : 10
Ni	2 : 3	3 : 4	14 : 18	5,5 : 9,5

Tableau 4 . Compositions moyennes des phases en at % dans les alliages C et D (avec W) .

III.5.2- Chemin de solidification.

La solidification commence directement à partir du liquide par la cristallisation primaire du composé M_7C_3 à 1232 °C. Cette solidification est rapidement suivie par l'eutectique biphasé $M_7C_3 - Ni(\alpha)$. L'étroit intervalle de température entre ces deux transformations déterminé par ATD est d'environ 8°C. La solidification se poursuit par l'eutectique à deux phases $Ni(\alpha) - Cr_2B$.

Pour interpréter les chemins de solidification, nous nous basons sur les projections des systèmes qui représentent la composition du liquide lors des transformations polyphasées des eutectiques à deux ou trois phases solides.

Pour cet alliage, contenant 26,9 at% Cr et 3,4 at% W et de teneur en Si inférieure à 3 at%, le diagramme ternaire qui permet d'expliquer le début de la solidification est le diagramme Cr-C-B (fig 5) où nous assimilons la solution solide $Cr(\alpha)$ à une solution solide regroupant les éléments Ni, Cr contenus dans la composition nominale de l'alliage. A partir de là, le diagramme modifié met en évidence la compétition des phases primaires: La solution solide $Ni(\alpha)$, le borure Cr_2B et le carbure M_7C_3 .

La projection du liquidus se présente suivant le schéma proposé par PRADELLI (fig13) avec trois nappes liquidus principales:

- a - La solution solide $Ni(\alpha)$.
- b - La nappe de cristallisation primaire du carbure M_7C_3 .
- c - La nappe de cristallisation primaire du borure du type Cr_2B très large.

La suite du chemin de solidification ne peut plus être interprétée sur la base du diagramme précédent (Cr-C-B). Le liquide résiduel riche surtout en Ni et B s'accorde directement avec la ligne polyphasée du liquide en équilibre avec les phases $Ni(\alpha)$ et Ni_3B dans le diagramme d'équilibre Ni-B-Si, c'est à dire $Ni(\alpha) - Ni_3B$ à 995 °C en très faible quantité.

III.6- ALLIAGE [D].

Cet alliage, plus riche en silicium par rapport à l'alliage [C], présente une séquence de solidification complètement différente par l'apparition primaire de grosses particules de contrastes très clairs d'une phase formée à 1230 °C.

III.6.1- Nature des phases présentes.

La morphologie générale des alliages est montrée sur la figure 11D où nous distinguons une phase grossière de contraste clair correspondant à la phase primaire, une phase sombre du type M_7C_3 et une matrice $Ni(\alpha)$ apparaissant en gris sur la micrographie. La phase primaire est analysée quantitativement tableau 4, elle est du type M_6C de composition $M = Ni$ (~16 at%), W (~30 at%) et Cr (28 at%). Autour du carbure M_6C se forment les eutectiques :-

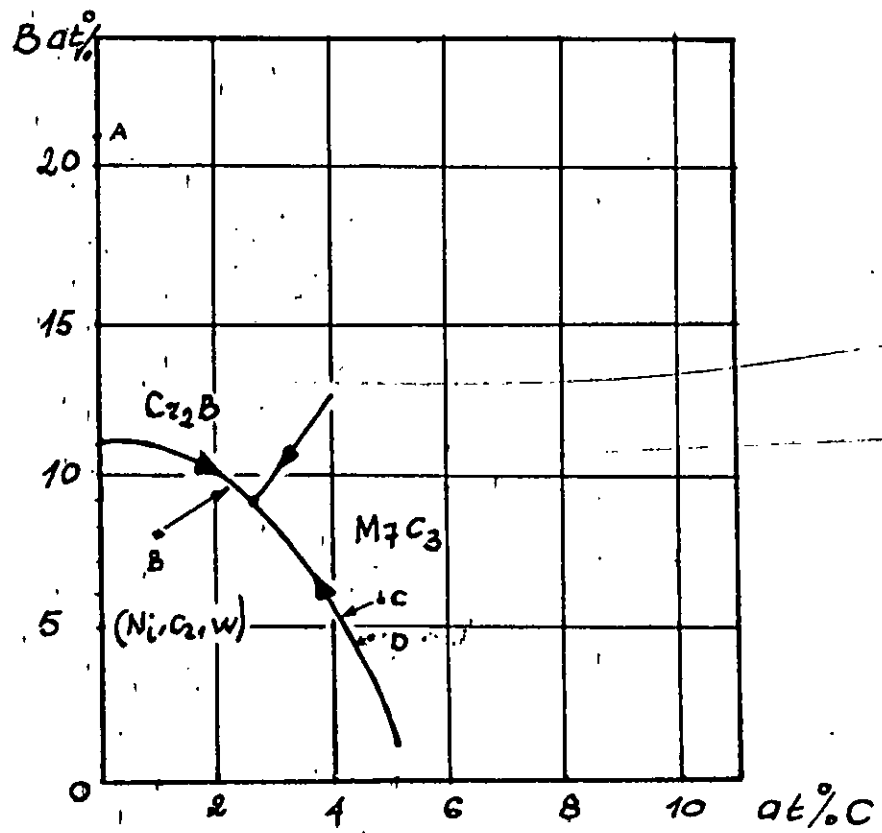


Figure 13. Projection des lignes polyphasées
du système (Ni,Cr)-C-B (58 at % Ni)
G. PRADELLI-1974.

Pics A.T.D Alliages	1	2	3	4	ΔT	Phase Primaire
A	1170	1108	-	-	62	Ni ₃ B
B	1180	975	-	940	135	Ni (α)
C	1232	1224	1170	995	258	M ₇ C ₃
D	1230	-	1174	970	260	M ₆ C

Tableau 5 . Températures des pics observés
en A.T.D ($v = 5^\circ\text{C}/\text{mn}$) et phases
primaires

- $M_6C - M_7C_3$ à 1174 °C

- $Cr_2B - Ni(\alpha)$ n'ayant pas d'effet thermique détectable (Le borure de chrome Cr_2B à une composition d'environ 38 at% bore et 48 at% chrome, les teneurs en W et Ni dans ce carbure sont relativement faibles (~8 at%)).

- $Ni_3B - Ni_5Si_2$ à 970°C.

III.6.2- Chemin de solidification.

Suivant la complexité de l'alliage, le chemin de solidification est interprété sur la base de combinaison de trois diagrammes ternaires Ni - W - C pour la formation de la phase primaire M_6C , Cr - C - B pour la formation de l'eutectique $M_6C - M_7C_3$ et Ni - B - Si, pour la formation de l'eutectique $Ni_3B - Ni_5Si_2$ à la fin de la solidification.

Le diagramme ternaire permettant d'expliquer le début de la solidification est représenté par le système Ni - W - C proposé par WHITEHEAD et BROWNLEE (fig 6). En positionnant l'alliage en fonction de ses teneurs en Ni, W et C dans ce système, nous trouvons que la température de formation de la phase primaire est abaissée d'environ 70 °C comparativement aux courbes liquidus de ce système. Cet abaissement est interprété par la présence des éléments d'addition Si (~ 6 at%) et B (~ 5 at%) dans la composition globale de l'alliage; ces éléments ont un rôle de diminution de la température (diagrammes binaires Ni - B et Ni - Si).

Le chemin de solidification ne peut plus se poursuivre sur la base du diagramme précédent. Le liquide résiduel riche surtout en Cr, C et Ni se trouve en accord direct avec les phases $Ni(\alpha)$ et M_7C_3 dans le diagramme ternaire Cr - C - B proposé par PRADELLI (fig 5).

La solidification se poursuit par la formation de l'eutectique $Cr_2B - Ni(\alpha)$ dont le pic n'apparaît pas sur le thermogramme de l'alliage fig 10 à cause de son très faible effet thermique.

La suite des étapes de la solidification se poursuit jusqu'à l'aboutissement du liquide restant riche en Si à 970 °C pour former deux eutectiques biphasés $Ni(\alpha) - Ni_3B$ et $Ni_3B - Ni_5Si_2$ en faibles quantités; la solidification s'explique à partir de la projection liquidus du diagramme Ni - B - Si (fig 4).

III.7- PRECIPITATIONS EN PHASE SOLIDE.

Dans les échantillons de l'alliage [B] contenant 7,5 at% Cr, nous observons une intense précipitation en phase solide de siliciures β_1Ni_3Si riches en Si. Ces précipités se trouvent localisés au pourtour de la phase solide $Ni(\alpha)$ de l'eutectique biphasé $Ni(\alpha) - Ni_3B$ et sont similaires aux précipités déjà observés dans les alliages binaires Ni - Si et ternaires Ni - B - Si proposés respectivement par S. LEBAILI (1984) et S. LEBAILI et S.H. THIBAUT (1987).

Contrairement à l'alliage [B], l'alliage [C] présente des teneurs en Cr et B plus élevées, et comporte en plus du W (~3,4 at%). Le chrome possède une ségrégation négative très forte entre le centre et l'extérieur de la phase solide $Ni(\alpha)$. Cette ségrégation élevée en Cr entraîne donc une précipitation secondaire de cet élément.

Nous observons dans cet alliage des précipités à grosses tailles (~ 1 μm) de forme cuboïde, riches en Cr et B avec une petite quantité de W, se localisant au centre de la solution solide $Ni(\alpha)$. Ces précipités peuvent être indexés comme des carbures Cr_2B .

Les concentrations globales des alliages [C] et [D] diffèrent surtout dans leurs teneurs en Si. Dans l'alliage [D] le Si est beaucoup plus élevé (~6 at%) que dans l'alliage [C] (~2 at%), les autres compositions (Cr, W, C, B) dans les deux alliages demeurent presque identiques.

Le Cr et le Si produisent dans l'alliage [D] de très fortes ségrégations dans la phase solide $Ni(\alpha)$. L'échange de Si entre le liquide résiduel et la solution solide $Ni(\alpha)$ lors du refroidissement lent de l'alliage entraîne une concentration élevée de Si au pourtour de la phase $Ni(\alpha)$ et très faible en son centre. Ces ségrégations élevées en Si forment des précipités de siliciures de Ni du type $\beta_1 Ni_3Si$ similaires à ceux observés dans l'alliage [B].

La teneur élevée en Cr dans l'alliage [D] produit une forte concentration au centre de la phase solide $Ni(\alpha)$ et faible à son pourtour. Cette importante concentration de Cr engendre des précipitations de carbure de Cr du type Cr_2B au centre de la solution solide $Ni(\alpha)$ comme dans l'alliage [C].

III.8- CONCLUSION.

Dans ce chapitre nous avons étudié la solidification de la série d'alliages choisis à base Ni et les transformations respectives qui se forment lors du refroidissement lent.

Nous avons montré que la nature des phases formées dépend des compositions relatives à chaque alliage. La morphologie et les séquences de solidification diffèrent d'un alliage à un autre par l'apparition de phases primaires différentes dépendant des teneurs en éléments métalliques (Ni, Cr, W) et non métalliques (B, Si, C).

Dans l'alliage binaire [A] riche en B, le borure de nickel Ni_3B forme la phase primaire très riche en Ni. Le comportement au refroidissement lent de cet alliage est simple. J. AJAO a observé une très forte surfusion due à la difficulté de Ni_3B de se former en présence de nickel.

Dans l'alliage [B] avec l'addition en plus de C, Si et Cr, par rapport à l'alliage [A], et très peu chargé en B (~8 at%), la solution solide $Ni(\alpha)$ apparaît en phase primaire avec les phases borure Ni_3B et carbure M_7C_3 .

Les alliages [C] et [D] par rapport à l'alliage [B], contiennent en plus du W et présentent des morphologies complètement différentes. Dans l'alliage [C], riche en B et C, le carbure M_7C_3 apparaît en phase primaire. Nous distinguons des eutectiques biphasés $M_7C_3-Ni(\alpha)$, $Ni(\alpha)-Cr_2B$ et $Ni(\alpha) - Ni_3B$ dont les pics sont bien formés dans les thermogrammes d' ATD (fig 10).

Dans l'alliage [D] riche en Si, nous observons l'apparition en primaire de grosses particules d'une phase carbure du type M_6C . Autour de la phase primaire, nous observons des eutectiques biphasés $M_6C - M_7C_3$ et $Ni_3B - Ni_5Si_2$.

Ces alliages sont donc caractérisés par la nature de leur phase primaire (tab . 6).

Nous avons déterminé les chemins de cristallisation en corrélation avec la nature de la composition des phases formées pour chaque alliage, excepté l'alliage [A] dont le comportement au refroidissement est simple. Les alliages [B], [C] et [D] présentent des séquences de solidification complexes, basées sur les diagrammes d'équilibre des systèmes ternaires Ni-B-Si, Cr-C-B et Ni-W-C : fig (4, 5, 6)

- Le chemin de solidification de l'alliage [B] peu chargé en C s'explique à partir de la projection liquidus du diagramme d'équilibre Ni-B-Si. La solidification de la solution solide $Ni(\alpha)$ en primaire à partir du liquide dès que la nappe liquidus $Ni(\alpha)$ est percée. La solidification continue jusqu'à la formation de l'eutectique $Ni(\alpha) - Ni_3B$ et se poursuit jusqu'à l'arrivée du liquide en équilibre, où nous observons la formation de l'eutectique $Ni_3B - Ni_5Si_2$.

- l'alliage [C] de faible teneur en Si et de teneur en Cr élevée par rapport à l'alliage [B] présente un début de solidification correspondant aux projections du liquidus du diagramme d'équilibre Cr - C - B. La projection du liquidus se présente avec trois nappes liquidus : la solution solide $Ni(\alpha)$, la nappe de cristallisation primaire du carbure M_7C_3 et la nappe de cristallisation du borure Cr_2B . La suite du chemin de solidification se poursuit avec la ligne polyphasée du liquide en équilibre du système ternaire Ni - B - Si par la formation des phases $Ni(\alpha)$ et Ni_3B en très faible quantité.

- Pour l'alliage [D], plus complexe, de teneurs en Cr et Si plus élevées que dans l'alliage [C], le chemin de solidification s'explique sur la base de trois diagrammes d'équilibre ternaires respectifs: Ni-W-C, Cr-C-B et Ni-B-Si.

Le chemin de solidification pour cet alliage s'interprète à partir du diagramme Ni-W-C, par la formation primaire du carbure M_6C riche en Cr, W et Si. La solidification se poursuit par la cristallisation du liquide résiduel particulièrement riche en C, Cr et Ni conformément à la ligne biphasée du liquide en équilibre du système ternaire, Cr-C-B par la formation de l'eutectique biphasé $M_6C - M_7C_3$. La fin de la solidification est identique à celle décrite pour l'alliage [B], par la formation d'un eutectique très fin $Ni_3B - Ni_5Si_2$.

Nous remarquons les influences considérables du Cr pour la formation du carbure primaire M_7C_3 et du Cr et du W pour la formation primaire du carbure M_6C .

Alliages	Températures de solidification	Phases Correspondantes	Diagrammes
A	1170 1108	Ni_3B $Ni(\alpha)-Ni_3B$	Ni-B
B	1180 975 945	$Ni(\alpha)$ $Ni(\alpha)-Ni_3B$ $Ni_3B-Ni_5Si_2$	Ni-B-Si
C	1232 1224 1170 995	M_7C_3 $M_7C_3-Ni(\alpha)$ $Ni(\alpha)-Cr_2B$ $Ni(\alpha)-Ni_3B$	Cr-C-B Ni-B-Si
D	1230 1174 970	M_6C $M_6C-M_7C_3$ $Ni_3B-Ni_5Si_2$	Ni-W-C Cr-C-B Ni-Si-B

Tableau 6 . Synthèse des résultats obtenus.

- * Températures de transition en A.T.D.
- * Phases formées .
- * Diagrammes d'interprétation.

Enfin pour les alliages [B], [C] et [D] nous constatons une intense précipitation en phase solide, soit des siliciures au pourtour de la phase solide des eutectiques de fin de solidification du type $\beta_1\text{Ni}_3\text{Si}$, soit des carbures se localisant au centre de la solution solide $\text{Ni}(\alpha)$ du type Cr_2B .

La synthèse des résultats obtenus sont représentés sur le tableau 6.

Chapitre IV

Structures des alliages hors d'équilibre obtenus par meltspinning

IV.1- INTRODUCTION.

La technique du meltspinning (voir chapitre II) nous a permis d'obtenir des échantillons d'alliages sous forme de rubans de très faible épaisseur dépendant essentiellement de la grande vitesse de refroidissement imposée au processus d'élaboration afin d'empêcher la nucléation et la croissance des phases cristallines.

Dans ce chapitre, nous étudions le comportement des alliages à l'hypertrempe. Nous discutons les différentes morphologies correspondant aux alliages obtenus par meltspinning.

Les morphologies des alliages sont examinées séparément ainsi que les microstructures. Dans cette partie, nous étudions aussi l'évolution des structures des alliages à l'hypertrempe en comparaison avec les structures obtenues lors du refroidissement lent par A.T.D, dans le but d'élargir le domaine des microstructures accessibles. Les alliages obtenus par ce procédé présentent des caractéristiques microstructurales qui ne peuvent pas être obtenues par des méthodes d'élaboration conventionnelles.

IV.2- MORPHOLOGIE GENERALE.

Les rubans d'alliages obtenus par meltspinning possèdent des caractéristiques géométriques très serrées qui dépendent, soit des paramètres de l'équipement (longueur l_B et largeur h_B de la buse), soit des paramètres d'élaboration (vitesse de solidification V_s , vitesse de refroidissement T , surpression d'éjection P_F , etc...). (LASALMONIE et DUFLOS)

Les rubans ont des épaisseurs faibles (20-45 μm) dépendant essentiellement de la vitesse de refroidissement très élevée qui empêche la nucléation et la croissance des phases cristallines.

Ainsi qu'il a été rapporté au chapitre I, d'après HILLMAN et HILZINGER (1978), l'épaisseur du ruban d'alliage varie approximativement suivant une loi en V^{-P} (V : vitesse du substrat et p : nombre de Peclet).

L'épaisseur du ruban étant donc une fonction de la vitesse du substrat qui est elle-même liée à la vitesse de refroidissement T par l'expression :

$$T=C.e^{-P} \quad (P = 1 \text{ ou } 2)$$

D'après KAVESH : $e = d \cdot V^{-0,83}$ avec $p \sim 1,2$ où d est la taille du grain.

La microcristallisation ou la vitrification du liquide est essentiellement un problème de cinétique, car le but recherché est d'éviter la germination et la croissance des cristaux lors du processus de refroidissement.

D'après LASALMONIE, pour qu'un alliage devienne amorphe, la vitesse maximale (V_M) de croissance des germes doit être faible par rapport à la vitesse expérimentale (V_e) en solidification rapide.

L'épaisseur maximale amorphisable dans les alliages à base Nickel est donné par l'expression :

$$e_M = (C/T)^{1/p} \text{ où :}$$

C : constante

T : vitesse de refroidissement critique

La relation entre l'épaisseur (e) du ruban et la vitesse tangentielle du substrat (V) est décrite à partir des régimes extrêmes de refroidissement : idéal et newtonien. HILLMANN et HILZINGER - 1978 ont proposé la loi [$e = K.V^p$] (avec le bulbe du métal liquide comme un milieu semi-infini). Les valeurs expérimentales qu'ils ont obtenues sont proportionnelles à $V^{-0,8}$. L'écart enregistré sur la valeur de p par rapport aux régimes extrêmes (0.75 et 1.50) indique qu'il existe un mode de transfert thermique intermédiaire qui tend vers un régime newtonien.

La corrélation de nos résultats à ces données est étudiée plus loin.

La vitesse de refroidissement (T) du ruban peut être mesurée par des procédés photographiques (HILLMANN et HILZINGER - 1978, GILLEN et CANTOR 1985) ou déterminée indirectement à partir de la microstructure (DAVIES 1985). Dans le cas de la trempe sur rouleau, CANTOR (1985) a établi la relation générale entre T et V .

$$T = 1,2 \cdot 10^4 \cdot V$$

qui engendre l'existence d'une relation entre l'épaisseur (e) et T , citée précédemment.

La vitesse du substrat influe sur l'épaisseur du ruban. Pour des vitesses supérieures à 30 $m.s^{-1}$, le régime de transfert thermique entre le substrat et le métal tend vers le régime de refroidissement newtonien. A ces vitesses élevées du substrat, la vitesse de refroidissement du ruban est de l'ordre de $4 \cdot 10^5 K.S^{-1}$. L'épaisseur du ruban varie de 2 à 5 μm .

La largeur du ruban ne dépend pas de la vitesse du substrat, elle dépend surtout des paramètres géométriques de la buse (fente et lèvres) et donc de la surpression d'éjection du liquide. Elle est d'environ 2 mm, avec des bords réguliers.

La longueur du ruban peut atteindre plusieurs mètres et elle est une fonction du poids de la charge liquide et de l'épaisseur à obtenir.

Sur les bords des rubans, nous observons des proéminences en forme de dents de scie, lesquelles sont séparées par des sillons de maillage (Figure 14). Le relief des bords correspond à la surface de la plaque gelée à l'instant du contact avec la roue et justifie les observations faites au chapitre I sur la rugosité de la surface du ruban. Par contre la partie du côté libre du ruban qui est encore à l'état liquide, après l'extraction, dispose du temps nécessaire pour s'aplanir sous l'effet de la tension superficielle. L'entraînement par le rouleau engendre une importante déformation sur les bords du ruban et empêche l'identification des rives à la surface du liquide. Les rives observées montrent bien que la surface de la plaque est soumise à des agitations d'ondes presque périodiques s'apparentant à des ondes capillaires.

Les deux faces des rubans sont très différentes l'une de l'autre : La face du côté roue paraît mate et elle est remarquable par sa rugosité présentant des perturbations dues aux traces laissées par les bulles de gaz restées prisonnières entre le substrat, rugueux et le liquide au cours de la solidification. La rugosité du substrat (profondeur, orientation et répartition des rayures) influence aussi sur la face du ruban en formant des cavités. La formation d'une bulle de gaz sur la face côté substrat s'accompagne d'une dépression sur la face du côté libre du ruban. La morphologie de l'interface liquide-substrat est liée à la nature de l'atmosphère de trempe. La face du côté libre présente un aspect très brillant du au régime permanent de l'écoulement laminaire sans contact avec un corps extérieur (absence de mouillabilité et de glissement).

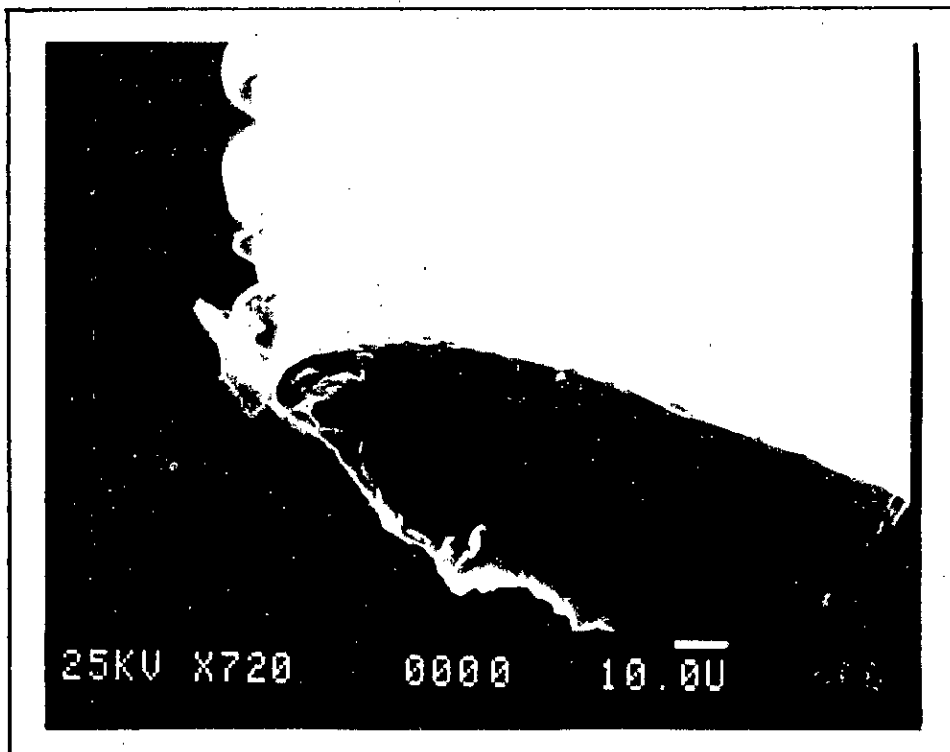
En observant au M.E.B les différentes tranches de ruban obtenues par meltspinning dans les alliages étudiés, nous distinguons en général des microstructures hétérogènes qui font apparaître des zones; celles-ci sont attribuées à l'histoire thermique de chaque échantillon (Cf Chapitre II) selon CLYNE 1984 et BLANK 1985. La largeur de chaque zone dans les tranches des rubans dépend d'une part des vitesses de refroidissement et d'autre part de la composition des alliages hypertrempés, GROS 1984.

Du côté roue, où la vitesse de refroidissement est très élevée, nous distinguons une faible taille moyenne du grain, par contre sur tout le reste de l'épaisseur du ruban, vers le côté libre, la vitesse de refroidissement diminue et la distribution de la taille des cristaux devient progressivement hétérogène.

La composition des alliages correspond aux teneurs des éléments (C, B, Si) qui influent sur l'amorphisation des structures à obtenir. L'influence de ces éléments dans l'apparition des zones caractéristiques est décrite ultérieurement dans les alliages étudiés.

L'évolution de la microstructure dans un ruban hypertrempé est montrée sur la figure 8. Nous passons d'une structure microcristalline sur la partie inférieure du ruban (côté roue) à une structure dendritique vers la face supérieure (côté libre). Ce changement de la microstructure est dû à l'abaissement de la vitesse du front lors de la solidification. En général, nous observons trois zones (Cf chapitre I) dans les échantillons des alliages étudiés, celles-ci sont attribuées à l'histoire thermique de l'échantillon CLYNE 1984 et BLANK et coll. 1985.

a



b

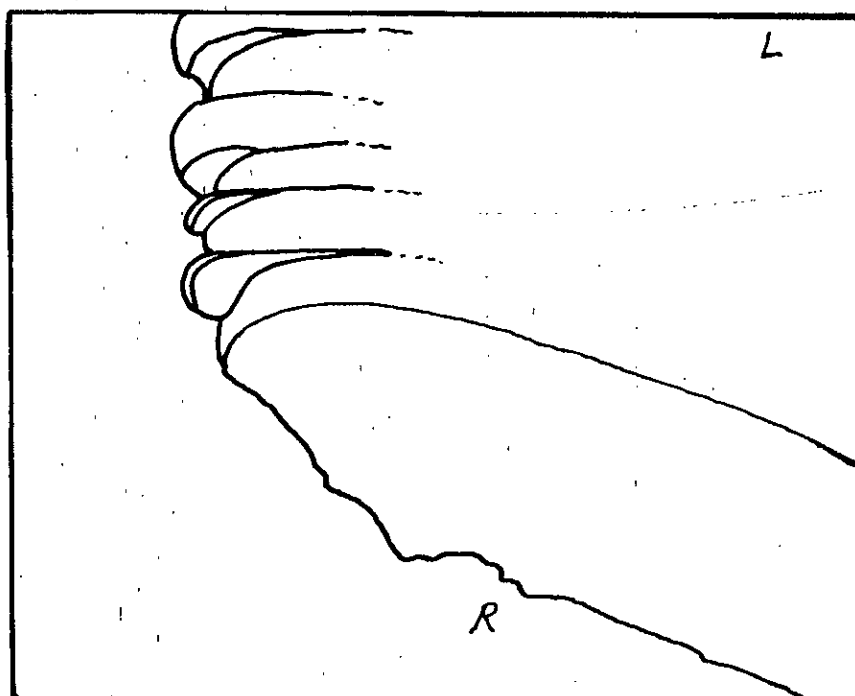


Figure 14. a) Rives du ruban observées au M.E.B.
b) Vue schématisée des rives et de la surface (coté libre du ruban)

Les spectres AUGER réalisés sur un ruban du côté roue, à l'état brut et après décapage sont montrés sur la figure 15a. Les pics de W, Cr, Ni et C sont bien caractérisés à l'état brut (a). Le carbone dont l'énergie est plus intense se trouve à l'état de contamination. Après décapage de la surface du ruban (b), les spectres AUGER reproduisent approximativement la composition globale de l'alliage étudié.

La ségrégation lors de la solidification est visible sur la surface du ruban. La figure 15b montre le développement de l'amplitude pic-à-pic AUGER pour les différents signaux Ni (70 et 850 eV) et W (130 eV), Cr (500 eV) et C (190 eV). (Données se rapportant à l'alliage [D], pris à titre d'exemple lors du bombardement ionique). La ségrégation sur la surface du ruban s'étend sur environ 10 nm. Nous remarquons que le Cr et le Ni ne ségrègent pas alors que le W et le Si présentent une ségrégation maximale.

Examinons séparément chaque alliage, pour déterminer la microstructure, son évolution et les phases qui peuvent précipiter.

IV.3- ALLIAGE [A]. (Ni 22,2 at% B)

Dans l'étude des alliages binaires Ni - B hypertrempés, AJAO et S.H THIBAUT 1989 ont montré qu'il existe trois types de microstructures :

- Une structure eutectique lamellaire pour la composition eutectique Ni - 16,2 at% B, pour une vitesse du substrat comprise entre 15 et 28 ms^{-1}
- Une structure en lattes complexe, obtenue pour des compositions comprises entre 16,2 et 19 at%B et pour une vitesse du substrat de 28 ms^{-1} .
- Une structure globulaire grossière, observée pour la composition eutectique 16,2 at% B à des vitesses du substrat élevées ($\sim 45 \text{ m.s}^{-1}$) et aussi pour des compositions élevées en bore ($B \geq 21 \text{ at\%}$) à des vitesses du substrat plus faibles ($\sim 28 \text{ m.s}^{-1}$).

L'alliage étudié Ni - 22,2 at% B obtenu par hypertrempe sur rouleau à une vitesse de 28 m.s^{-1} possède une structure globulaire grossière identique à celle observée par les auteurs cités précédemment. Les microstructures des alliages binaires Ni - B de teneurs 21 à 30 at%B, obtenus par hypertrempe présentent en général les phases

$\text{Ni}(\alpha)$, Ni_3B et Ni_2B , une phase métastable relativement faible en bore (confirmée par AJAO et coll. 1989) et la phase Ni_4B_3 sous forme de précipité dans les espaces interdendritiques. Les phases stables observées par ces auteurs par EELS montrent des différences quant à leurs teneurs en bore; aucune de ces phases observées ne présente la même structure, ni de teneur en bore, proches de celles de la phase métastable. Ce qui confirme son existence.

En considérant notre alliage, de composition 22,2 at%B, nous distinguons deux phases majoritaires : La phase sombre de teneur très faible en bore indexée comme la solution solide $\text{Ni}(\alpha)$ et une structure grossière dont les analyses par perte d'énergie d'électrons montrent qu'elle possède une teneur en bore inférieure aux autres phases identifiées (Ni_2B , Ni_4B_3) dans les alliages Ni - B. Cette phase est indexée par AJAO dans ces alliages de teneur en B < 21 at%B comme Ni_5B_2 de structure monoclinique et elle est isomorphe de la phase Fe_5C_2 métastable.

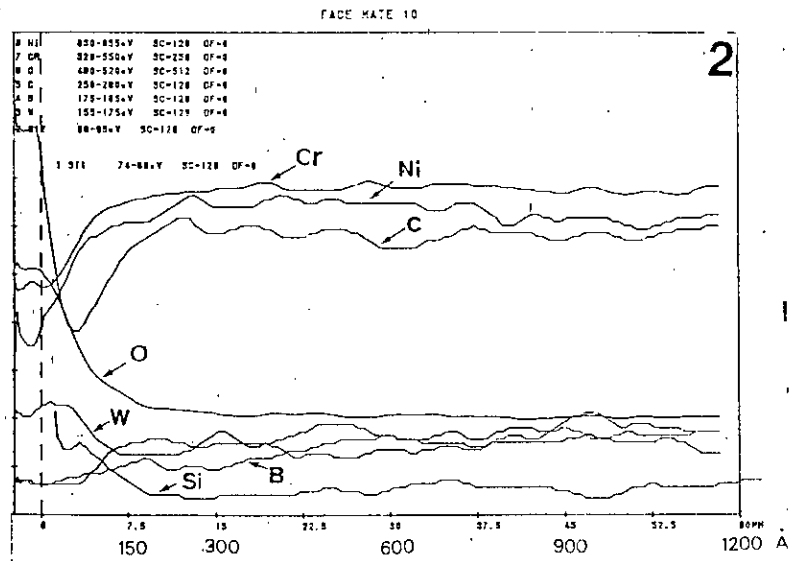
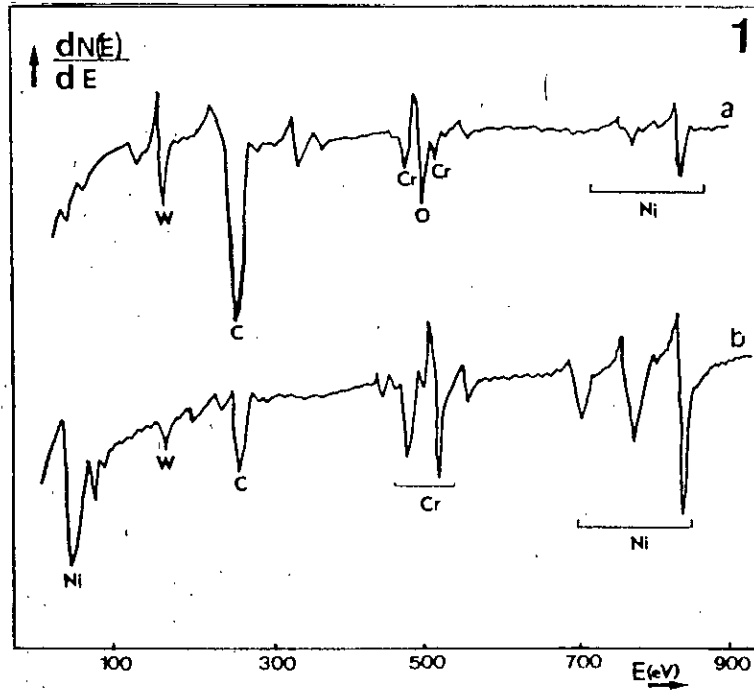


Figure 15. 1) Spectre Auger sur l'alliage D
 a) avant décapage (brut)
 b) après décapage.

2) Amplitude pic à pic Auger.
 Profil de concentrations des
 éléments en surface (< 1200 Å).

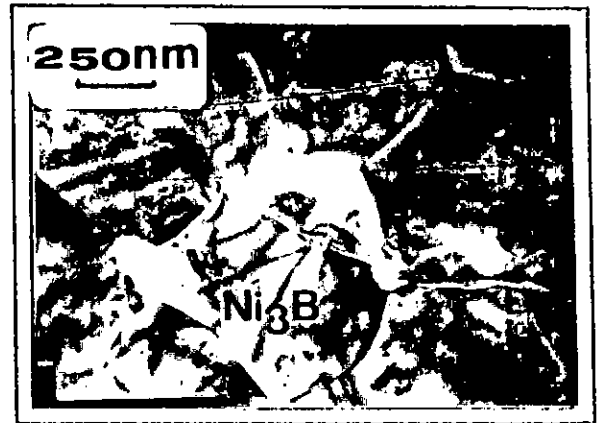
La teneur en bore (0.28) dans la phase Ni_5B_2 est légèrement plus élevée que celle observée dans la phase Ni_3B (0.25).

Cette phase métastable est observée dans le cas de solidification rapide par hypertrempe de l'alliage à partir de la vitesse du substrat de 28 ms^{-1} ou plus. D'après AJAO et coll. (1988), cette phase n'est observée qu'en cas de solidification rapide sur rouleau des alliages Ni - B, de compositions comprises entre 16 et 30 at%B, à une vitesse du substrat $28 < V < 45 \text{ ms}^{-1}$.

La micrographie de l'alliage considéré, obtenue au M.E.T, présentée sur la figure 16 (a), montre la structure globulaire grossière de forme presque dendritique et de contraste clair sur la phase métastable Ni_5B_2 . La solution solide $Ni(\alpha)$ apparaît avec un contraste sombre.

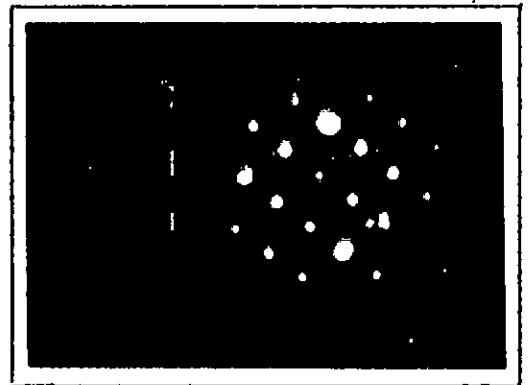
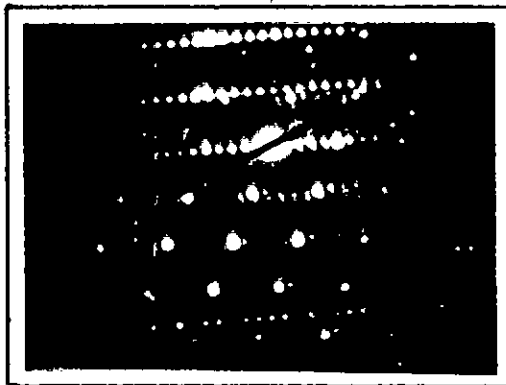
Les diagrammes de diffraction de cette zone, montrés dans la figure 16 (b), mettent en évidence la superposition cohérente des deux phases qui peuvent s'indexer comme la phase (sombre) cubique $Ni(\alpha)$ et l'autre phase (claire) correspondant à la phase métastable Ni_5B_2 de distances réticulaires respectives 2,42 et 10.4 Å. Aucune des autres phases (Ni_3B , Ni_4B_3 , Ni_2B) obtenues dans les conditions d'équilibre n'est observée; elles sont empêchées d'apparaître par l'hypertrempe.

Pour montrer l'évolution de la structure globulaire de la phase Ni_5B_2 (fig 16c), nous avons effectué un recuit de 8 heures à $650 \text{ }^\circ\text{C}$ (température dans le domaine de la recristallisation complète de l'alliage, $T_{\text{recr}} \sim 1/3 T_{\text{fusion}}$). Cette structure se transforme vers les conditions d'équilibre en Ni_3B (phase déjà vue dans le diagramme d'équilibre) (Cf chapitre I).



a

b



*Figure 16 . Morphologie de l'alliage Ni-22.2 at % B
 a) Ruban hypétrempé et diagramme de diffraction correspondant .
 (Phase metastable Ni_5B_2) .
 b) Ruban recuit à 650 °C pendant 8 h et diagramme de diffraction correspondant (Phase stable Ni_3B) .*

IV.4 - ALLIAGE [B].

La figure 17 montre la microstructure obtenue au M.E.B dans le ruban de l'alliage [B] hypertrempé pour une vitesse du substrat de 28 ms^{-1} .

La micrographie révèle que l'alliage est entièrement cristallisé. Nous ne distinguons pas de zones caractéristique comme ce qui a été présenté dans la bibliographie. Nous savons que lors de la trempe rapide d'un liquide, la vitesse du front décroît de sa vitesse maximale (V_M) à sa valeur minimale (V_m), dépendant respectivement des valeurs des surfusions initiale et intermédiaire. Pour obtenir un solide de structure homogène, il est nécessaire d'avoir une surfusion critique faible c'est-à-dire inférieure à la surfusion intermédiaire. La vitesse critique de solidification (V_a) doit donc être inférieure à la vitesse minimale (V_m) pour que le solide hypertrempé acquière une structure totalement homogène sur toute sa largeur.

Nous observons sur la largeur du ruban une structure complètement microcristallisée composée de dendrites équiaxes et la présence d'un gradient dans la taille de ces dendrites. Nous remarquons que du côté roue, où la vitesse de refroidissement est élevée, la taille moyenne des grains est très petite, alors que sur le reste de l'épaisseur du ruban (du côté libre) où la vitesse de refroidissement est plus faible, la distribution de la taille des dendrites est hétérogène.

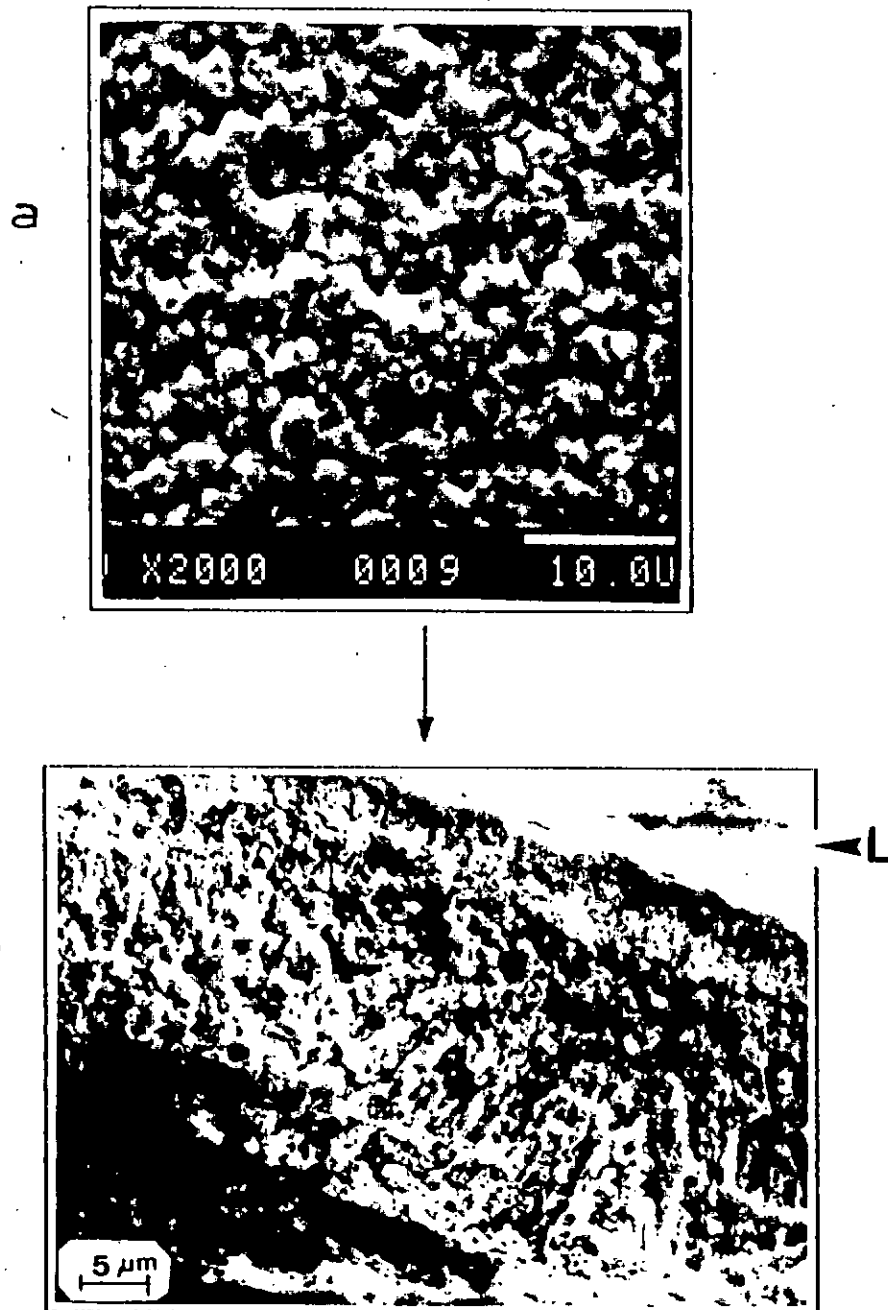
Sur la base de ces observations antérieures et d'après GROS -1987 l'existence du gradient dans la taille des dendrites est due à la variation de la vitesse du front de solidification du ruban.

L'observation d'une seule structure composée de dendrites équiaxes est expliquée par la vitesse de cristallisation qui est supérieure à la vitesse maximale du front de solidification.

La surface du ruban côté libre (fig 17a) montre une structure particulière où nous distinguons des cristaux de formes facettées, de taille environ 1 à 2 μm , sur toute la partie du ruban.

Pour mieux distinguer la microstructure de l'alliage, nous utilisons le M.E.T au lieu du M.E.B, car ce dernier ne permet pas des observations très fines. Le M.E.T détermine, en plus, plus précisément la nature des phases existantes par l'utilisation des électrons diffractés.

La figure 19a montre les micrographies obtenues au M.E.T. sur une zone de l'alliage et le diagramme de diffraction correspondant. La structure révèle des grains disposés aléatoirement. La taille des grains est variable à cause d'un refroidissement hétérogène du ruban en contact avec le substrat.



*Figure 17. a) Microstructure facettée de la surface du ruban (coté libre) obtenue au M.E.B.
 b) Microstructure d'une tranche de ruban de l'alliage B microcristallisé.
 (L : coté libre).*

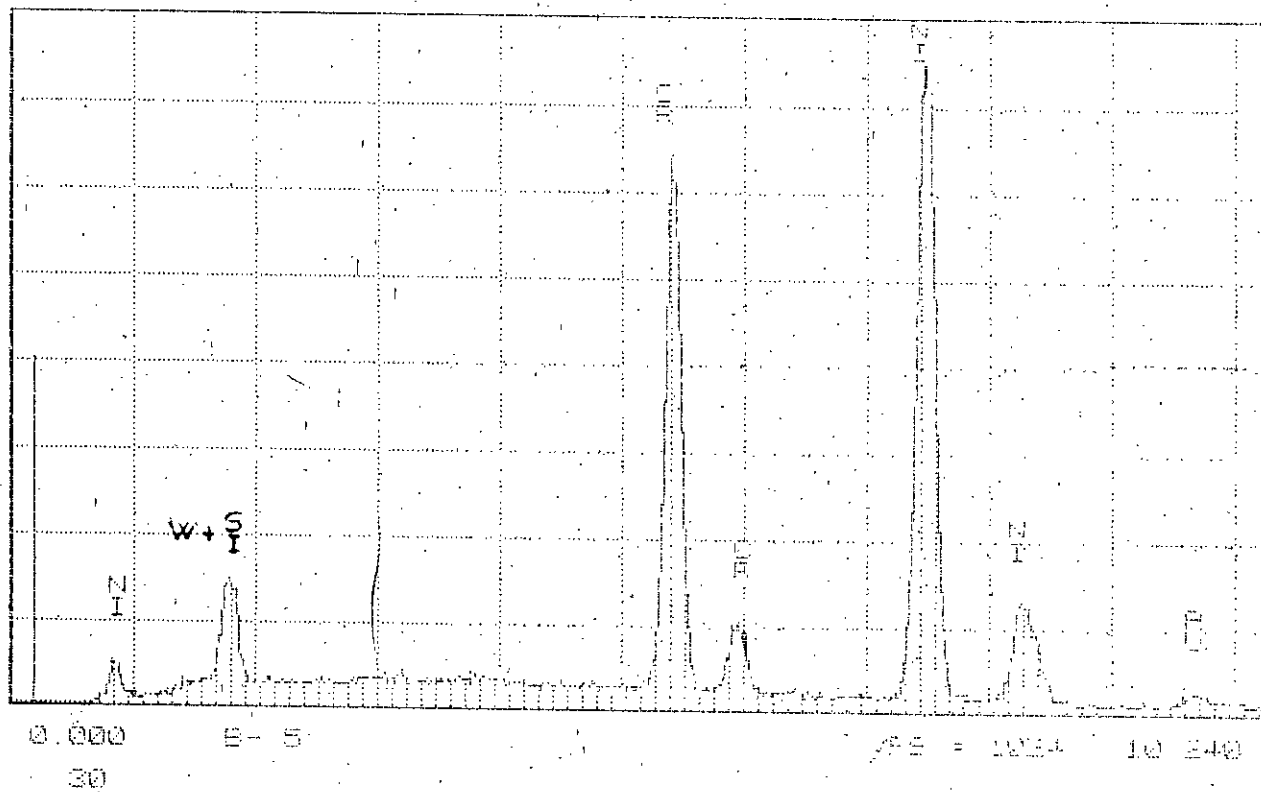
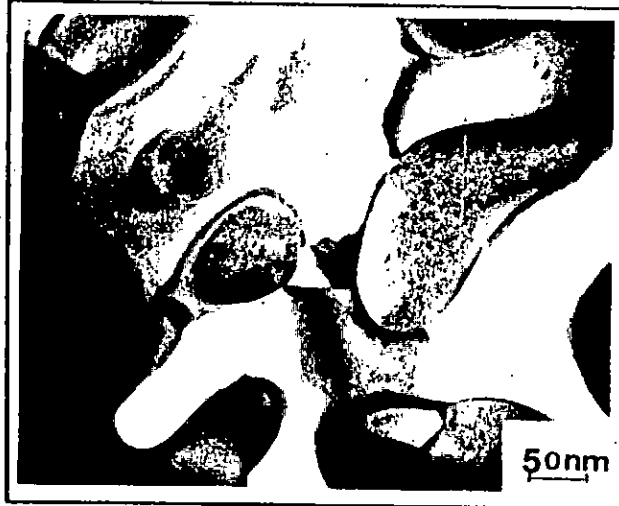
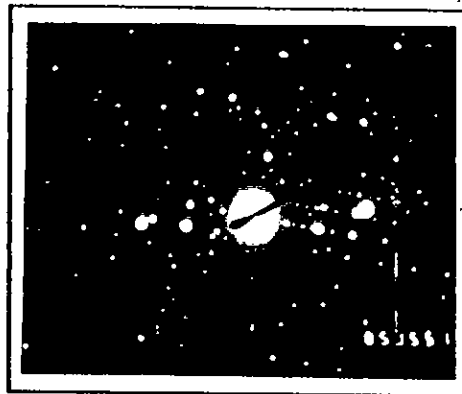


Figure 18. EDX STEM (alliage B)



a



b

**Figure 19. Micrographie en M.E.T. de l'alliage (B)
hypertempé ($v = 20 \text{ m/s}$).
a) face brillante : image électronique (champ clair).
b) diagramme de diffraction correspondant (confus).**

Le diagramme de diffraction obtenu (fig. 19b) est confus et il est difficile à interpréter. Cependant, deux phases bien distinctes ont pu être identifiées : la phase solide $Ni(\alpha)$ cubique est majoritaire et une autre phase dont l'analyse chimique par dispersion d'énergie (fig.18) montre qu'elle est très riche en Ni et Cr et que nous pouvons indexer comme étant $M_{23}C_6$ ($M = Cr, Ni, \dots$) cubique métastable. Cette phase est différente de la phase carbure M_7C_3 obtenue dans les conditions normales de solidification (Cf chapitre III).

Les microstructures obtenues à l'état d'équilibre ont été altérées par le refroidissement rapide et que les phases borures (Ni_3B) et siliciures (Ni_5Si_2 et Ni_3Si) n'ont pu précipiter à cause des fortes teneurs des éléments B (~ 8 at%) et Si (6,3 ~ at%) qui favorisent la formation de ces phases et l'amorphisation des alliages. La structure microcristallisée de l'alliage est due à la disparition lors de l'hypertrempe des phases riches en Si et B qui cristallisent en équilibre à des températures plus basses ($T_fNi_3B = 975^\circ C$ et $T_fNi_5B_2 = 945^\circ C$).

IV.5- ALLIAGE [C] (PEU CHARGE EN Cr).

La figure 20 montre la micrographie de l'alliage [C] obtenue au M.E.B. Nous observons une microstructure fine dans le ruban hypertempé à une vitesse du substrat de 28 ms^{-1} .

Par rapport à l'alliage [B] où nous n'observons pas de zones caractéristiques, l'alliage [C] présente, par contre, trois zones bien distinctes, telles qu'elles sont décrites dans la bibliographie (Cf Chapitre I) et dont nous donnons une description :

- Du côté roue, une zone hypertempée d'épaisseur d'environ $7 \mu m$ se forme et possède une microstructure fine. Cette microstructure résulte des vitesses, du refroidissement du liquide et du front de solidification, élevées. Ceci engendre une température d'interface (liquide-substrat) très inférieure à la température d'équilibre, une surfusion élevée et un retard très important à la germination de cristaux. Cette zone résulte d'une solidification à front plan (LASALMONIE 1986).
- La zone intermédiaire s'étend sur la plus grande partie de l'épaisseur du ruban. la vitesse du front de solidification est ralentie, ce qui crée un dégagement de chaleur latente qui entraîne une élévation rapide de la température d'interface (début de la recalescence), la surfusion diminue et nous distinguons le développement de dendrites bien orientées par rapport au gradient de température pour donner des dendrites colonnaires.
- La dernière zone, d'épaisseur très faible ($1 \text{ à } 2 \mu m$) est caractérisée par une vitesse du front de solidification qui ralentit au minimum. La surfusion est très faible, les dendrites colonnaires se transforment en dendrites equiaxes vers la surface, du côté libre du ruban. Il faut signaler ici, que cette dernière zone est difficilement observable par sa très faible épaisseur.

La morphologie de notre ruban est conforme au régime idéal à trois zones tel que décrit par CLYNE 1983 et HUANG 1984.

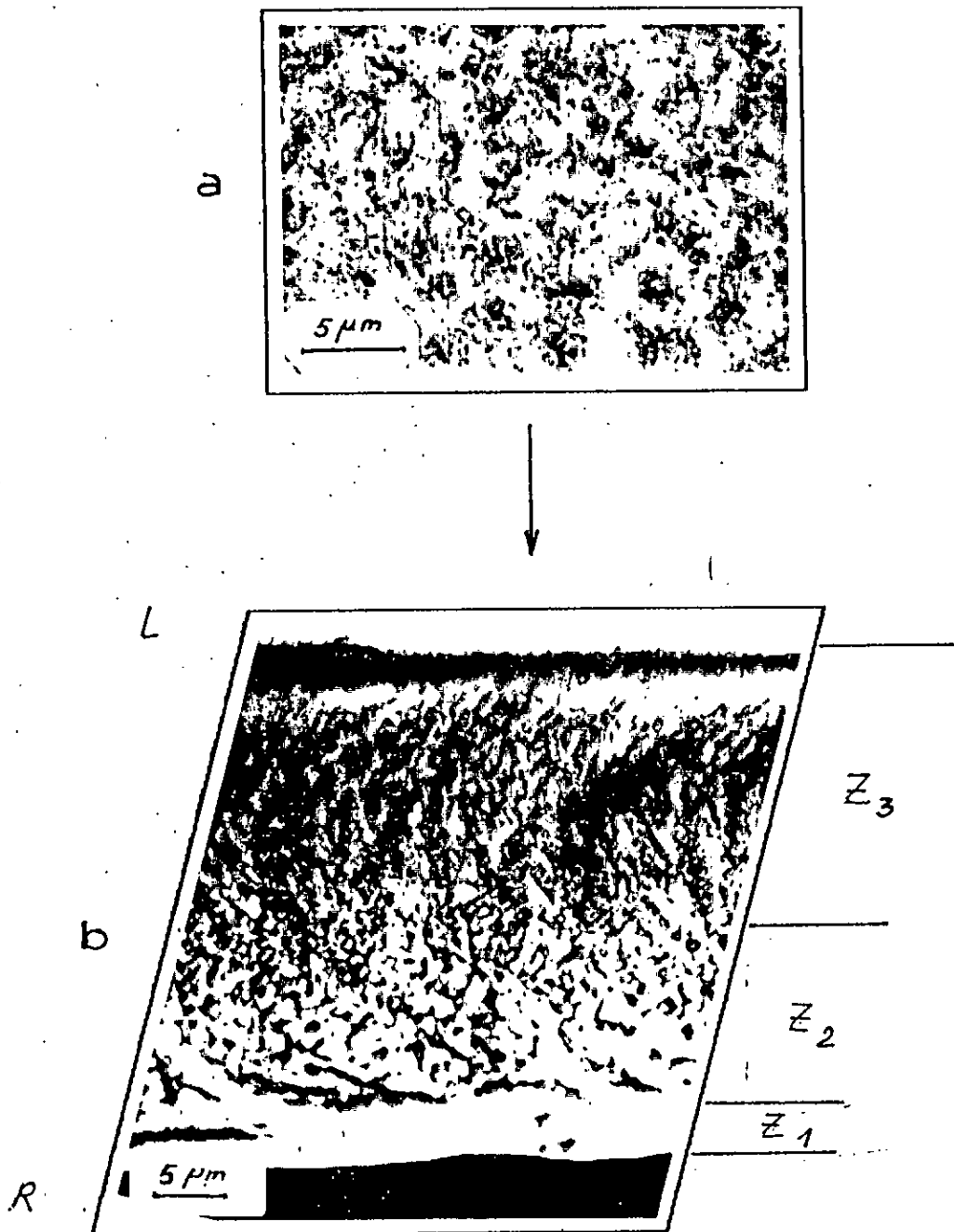


Figure 20 . a) Microstructure dendritique de la surface du rouleau (coté ruban) obtenue au M.E.B. b) Microstructure d'une tranche de ruban de l'alliage C, à trois zones . (M.E.B).

En procédant à une attaque légère des deux surfaces du ruban (côté roue et côté libre) avec une solution électrolytique composée de 90% d'acide acétique et 10% d'acide perchlorique à température ambiante et sous une tension de 15 V, nous avons mis en évidence une structure des grains de forme aciculaire sur toute la surface du ruban coté libre, par contre du coté roue la surface ne présente aucune microstructure précise à cause de la très faible moyenne des grains obtenue à des vitesses du front de solidification élevées (retard important à la germination).

L'analyse des phases est réalisée par E.D.X (STEM). Le spectre donne une analyse globale et qualitative des éléments contenus dans l'alliage sous forme de ruban. Nous retrouvons les éléments donnés dans la composition globale de l'alliage massif qui sont Ni, Cr, Si et W exceptés les éléments légers C et B qui ne peuvent pas être détectés par cette technique ($Z < 11$).

Comme pour l'alliage [B], nous avons caractérisé dans cet alliage deux types de cristaux : le premier très riche en Ni s'identifiant à la solution solide $Ni(\alpha)$, le deuxième très riche en Ni et Cr s'identifiant à la phase métastable $M_{23}C_6$ cubique. Nous n'avons pas observé les borures de Nickel (Ni_3B) et de chrome (Cr_2B), obtenus dans l'alliage [C] à l'état d'équilibre (Chapitre III). Ces composés sont altérés par l'hypertrempe. La teneur en Bore élevée (~6 at%) dans la composition globale de l'alliage favorise l'amorphisation, ce qui confère à l'alliage la microstructure étudiée plus haut.

IV.6- ALLIAGE [D].

Par rapport à l'alliage [C], l'alliage [D] obtenu dans les mêmes conditions d'élaboration, possède une teneur en bore presque identique et une teneur en Si plus élevée (~6 at%), ce qui favorise encore plus l'amorphisation de cet alliage.

Les trois zones vues dans l'alliage [C], leur interprétation et leur morphologie sont identiques. Nous nous intéressons plus dans cet alliage aux phases qui se forment.

L'alliage, hypertrempe à une vitesse du substrat de 28 ms^{-1} , montre une microstructure où nous observons des cristallites désordonnées de taille d'environ 300 Å dans la matrice. La formation de ces cristallites résulte de la vitesse de refroidissement et de la faible chaleur latente qui empêche l'augmentation de la température.

Dans la micrographie de la figure 21 nous observons trois types de cristaux :

- une phase sombre sur un fond clair (1).
- une phase brillante sur un fond clair (2).
- une phase grise (3).

L'analyse de ces phases en énergie dispersive de RX est réalisée au STEM, accouplé au système de perte d'énergie EELS pour la détermination des éléments légers (C et B).

- La première phase, notée (3), correspond à la solution solide $Ni(\alpha)$. Cette phase est localisée au centre des marguerites de taille d'environ 500 Å. Les spectres obtenus au STEM (fig 22a) montrent que la solution solide est très riche en Ni. Le spectre de perte d'énergie (fig 22b) ne détecte pas d'éléments légers (C, Si). Il n'y a presque pas de solubilité du C dans le Ni.

- La deuxième phase, notée (1), riche en Ni, Cr et W pourrait être indexée comme étant la phase métastable cubique $M_{23}C_6$. Ce carbure ne correspond pas au carbure M_7C_3 observé dans les conditions d'équilibre (Chapitre III). Nous remarquons que les pics de Cr (fig 23a) sont environ deux fois plus intenses que ceux du Ni, ce qui correspond bien au rapport de leur teneur dans la composition globale de l'alliage (0,48).

- La troisième phase, notée (2), est représentée sur la micrographie dans un espace interdendritique montrant une phase brillante sur fond clair, elle est très riche en W (fig. 24a). Cette phase pourrait probablement être comme la phase M_6C . Le spectre de perte d'énergie d'électron (fig. 24b) détecte seulement une faible quantité de carbure (14-16 at%), par contre le bore n'apparaît pas.

Comme dans les alliages [B] et [C], les composés borures (Cr_2B et Ni_3B), les siliciures (Ni_5Si_2) et les carbures (M_7C_3) observés à l'état d'équilibre (Cf chapitre III) n'ont pu être mis en évidence dans l'alliage [D], ils sont altérés par l'hypertrempe.

IV.7- CONCLUSION

Dans cette partie, nous avons étudié séparément les alliages à l'hypertrempe et observé la sensibilité de ces alliages aux vitesses de refroidissement élevées.

Les vitesses de refroidissement élevées donnent naissance à des microstructures hétérogènes formées de zones, lesquelles sont liées aux conditions de transferts thermiques au cours de la cristallisation. Nous observons un changement de structure depuis la face coté roue vers la face coté libre dans les rubans : une zone hypertrempeée avec une structure très fine, suivie d'une zone colonnaire et d'une zone équiaxe.

Suivant la vitesse de refroidissement, nous avons pu observer :

- des phase amorphes,
- des solidifications débutant par la solution solide $Ni(\alpha)$,
- l'apparition des phases borures Ni_5B_2 (alliage [A]) et carbures $M_{23}C_6$ métastables (alliages [B], [C] et [D]).
- la phase complexe, identifiée par le carbure M_6C .

Les résultats obtenus dans cette partie permettent de comprendre l'influence de la cinétique d'élaboration et des éléments d'addition non métalliques (B et Si) sur la tendance à l'amorphisation des alliages à base Ni.

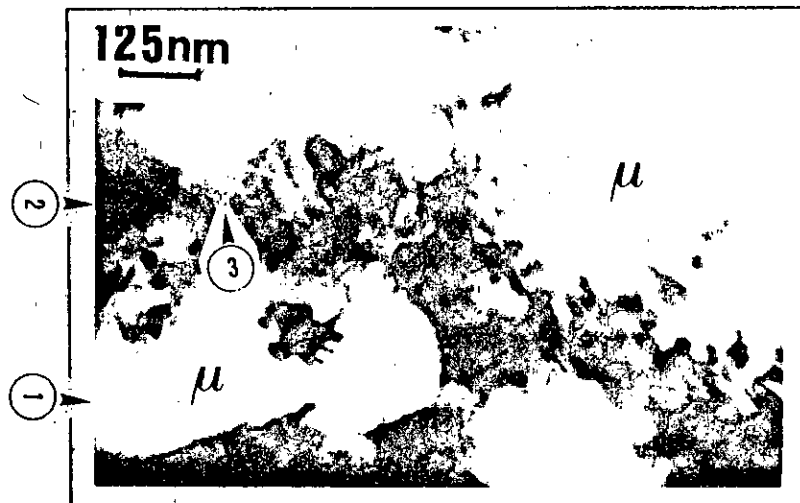


Figure 21 . Microstructure obtenue au S.T.E.M. de l'alliage (D) hypertrempé sur rouleau ($v=28$ m / s) montrant trois types de cristaux (vers coté roue du ruban) notés : 1, 2, et 3. ($\mu = M_6C$.)

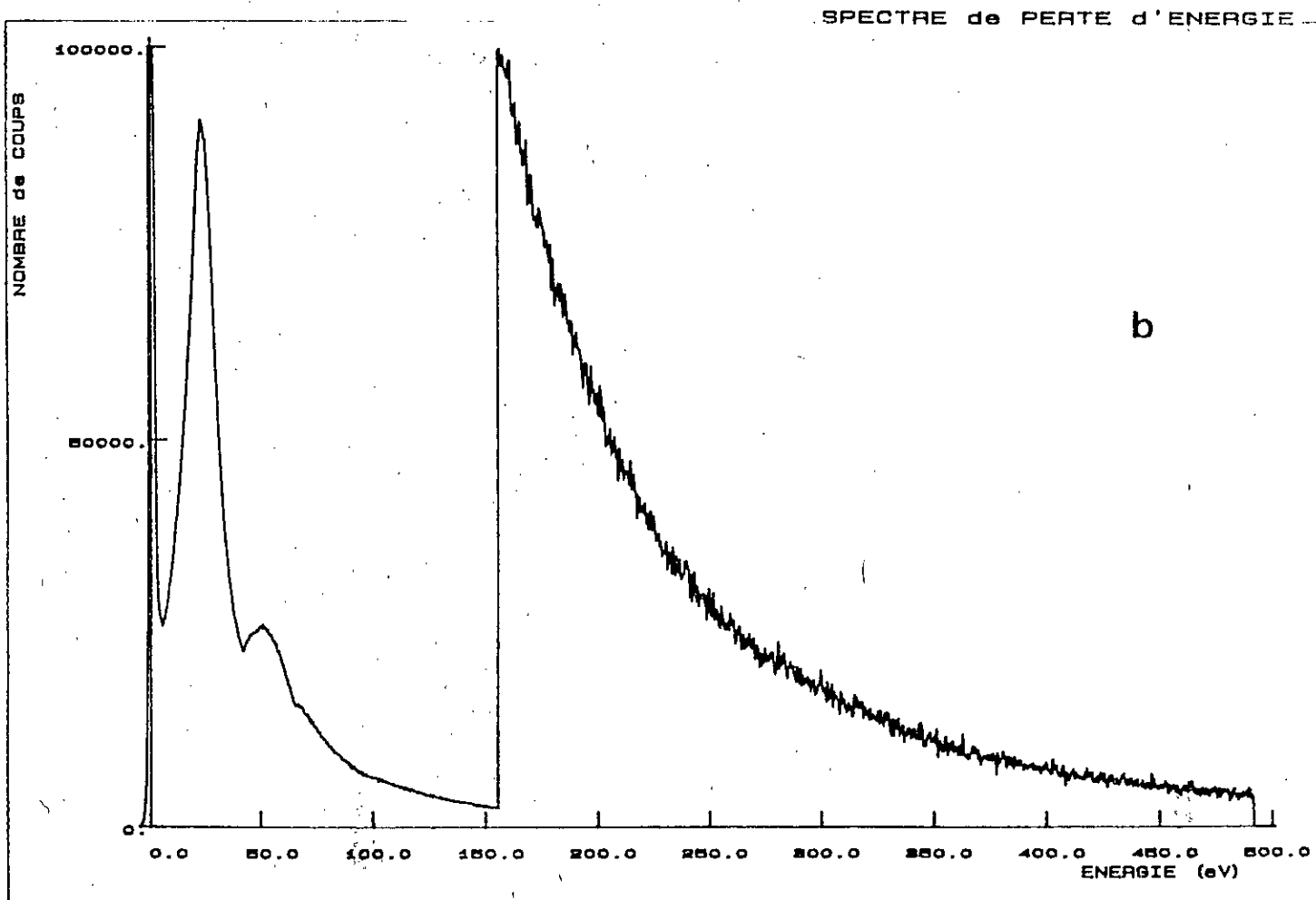
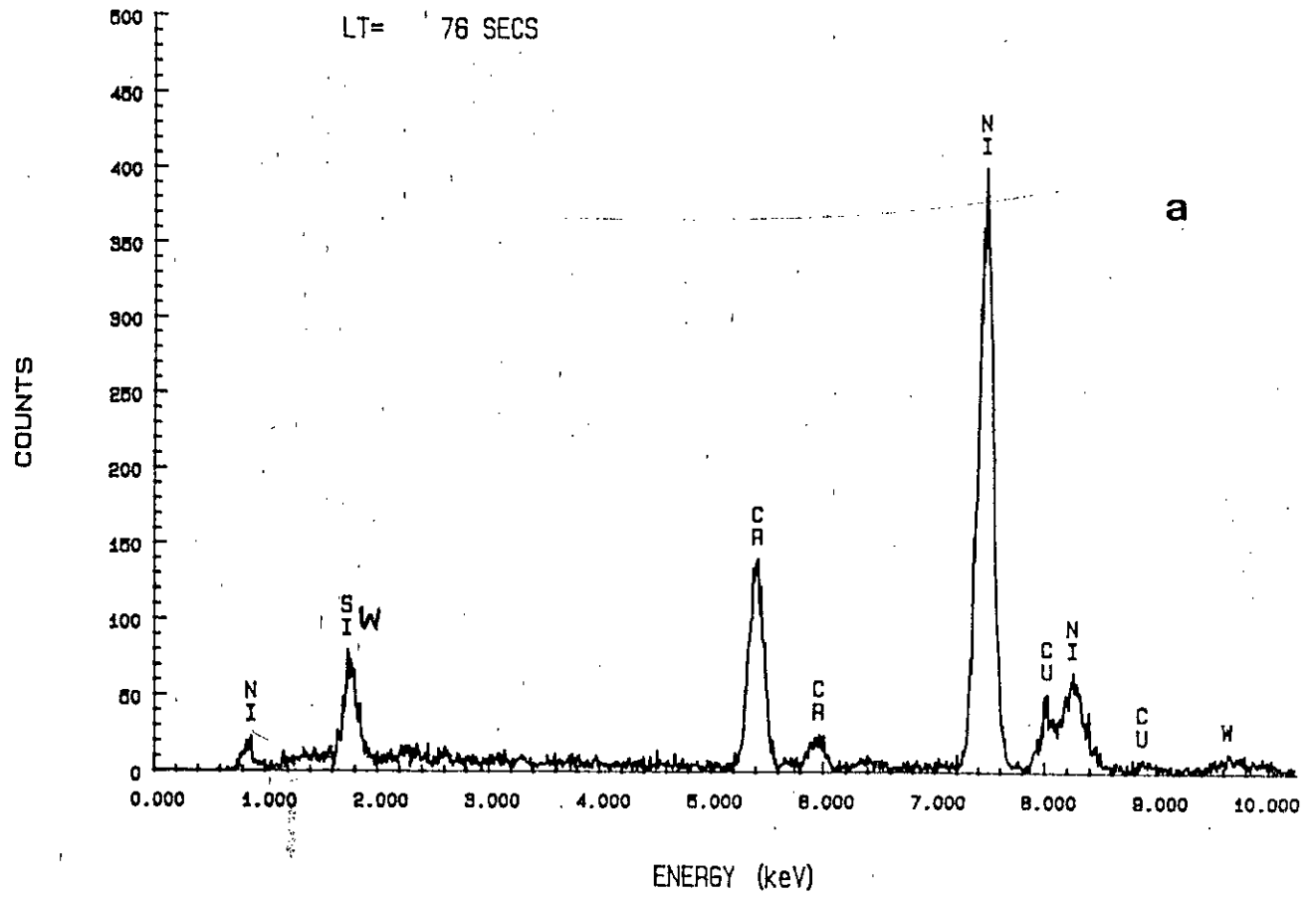


Figure 22. a) EDX (S.T.E.M) phase 3
 b) EELS (S.T.E.M) phase 3.

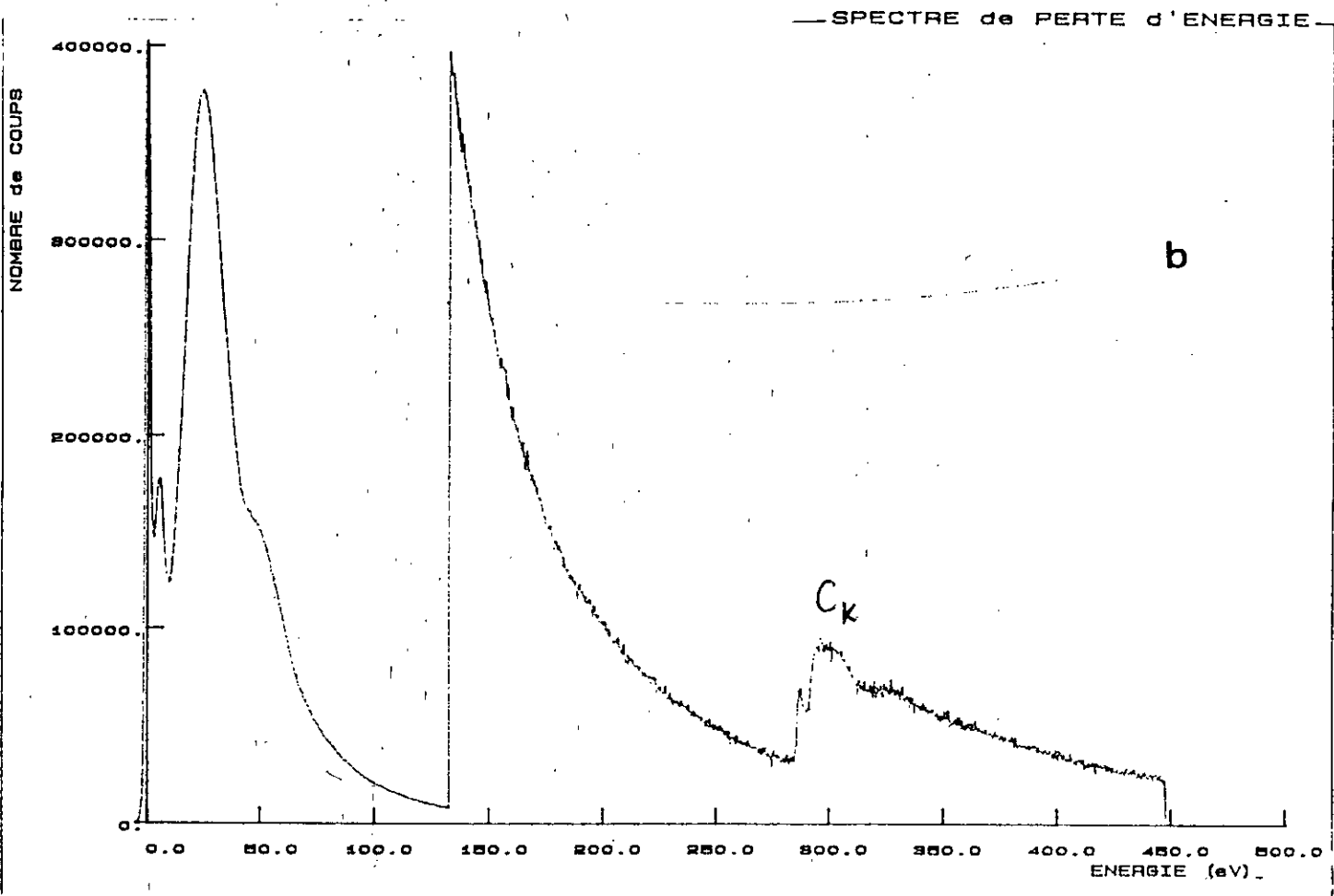
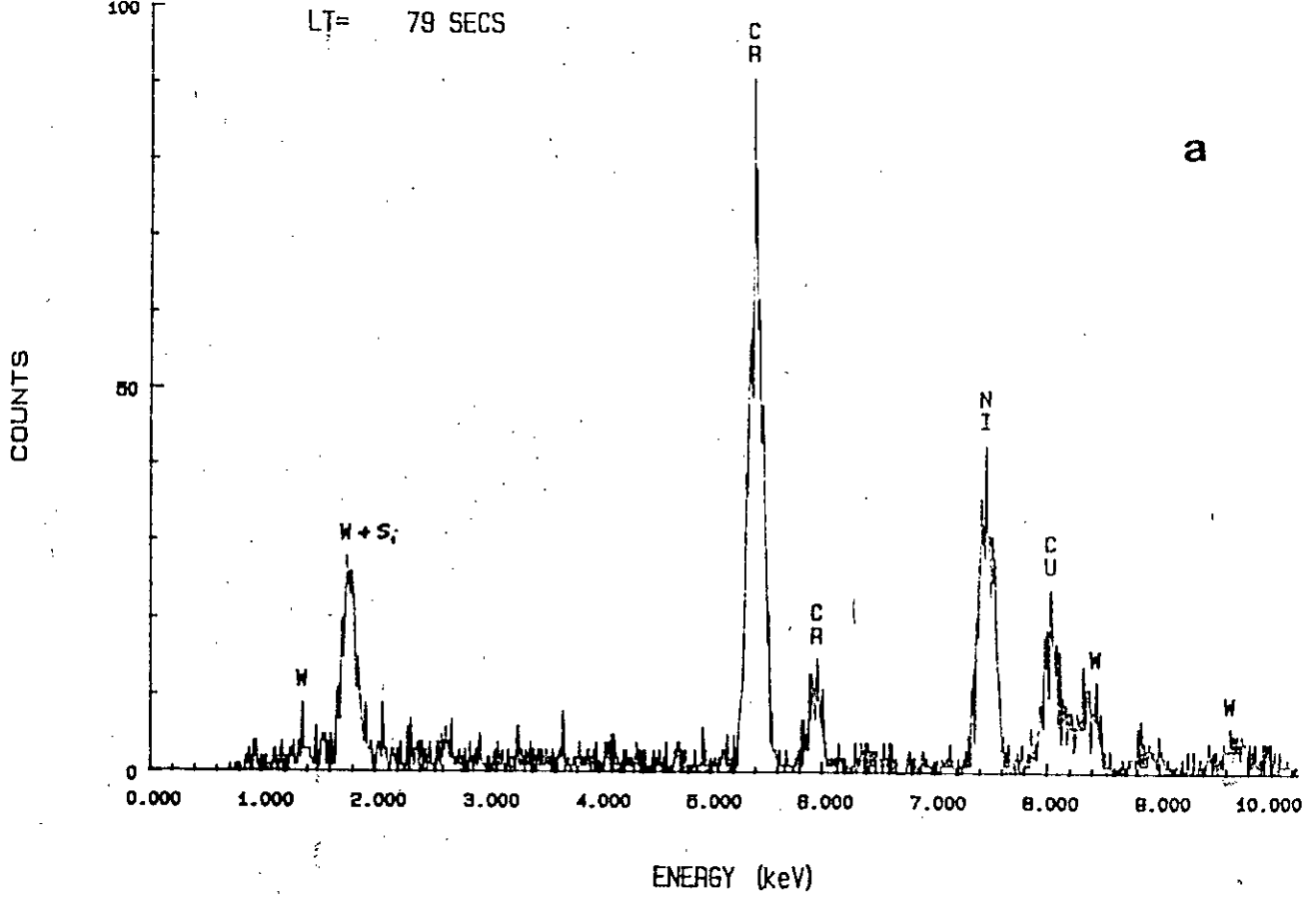


Figure 23. a) E.D.X (S.T.E.M) phase 2
 b) E.E.L.S (S.T.E.M) phase 2

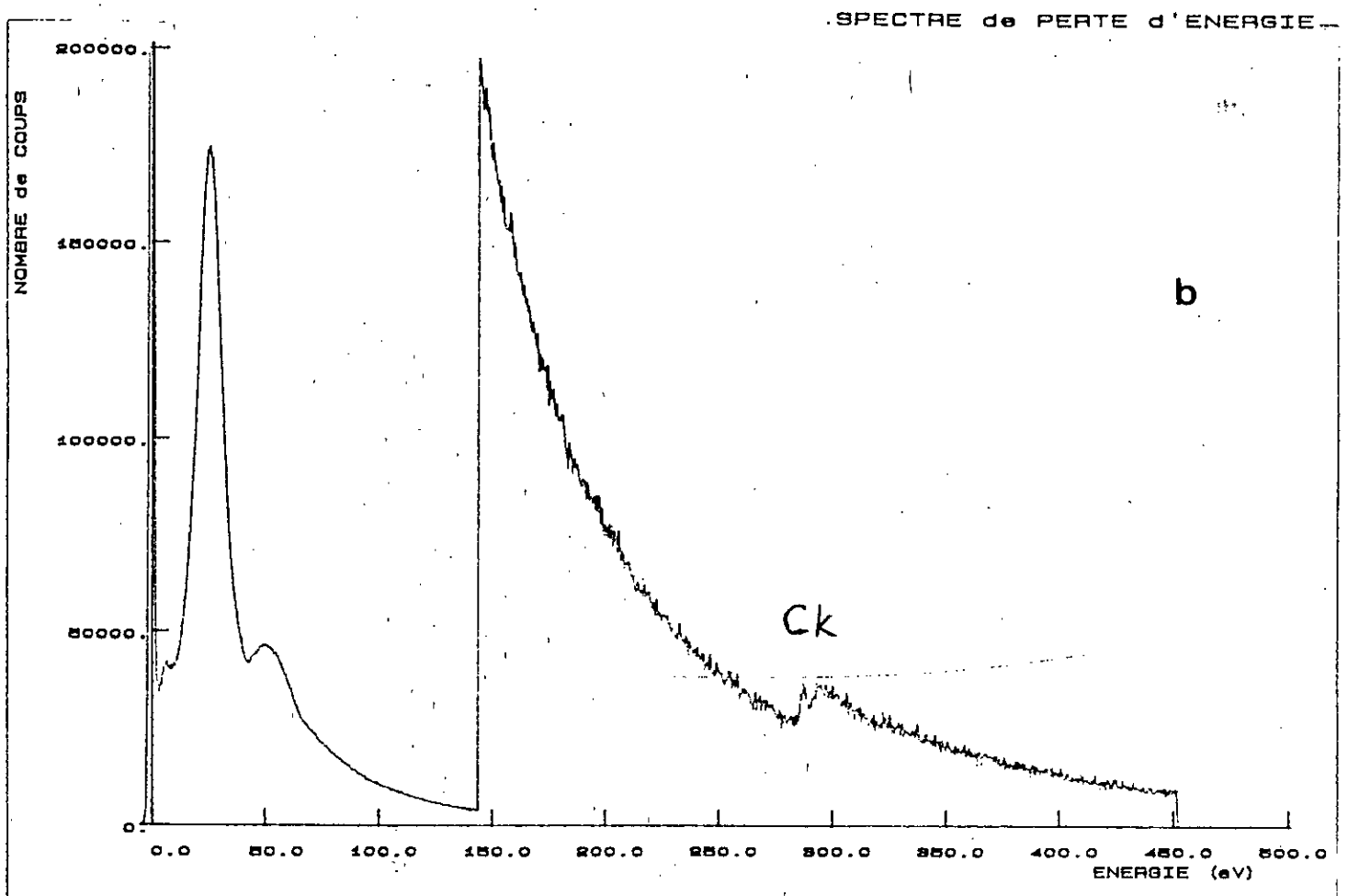
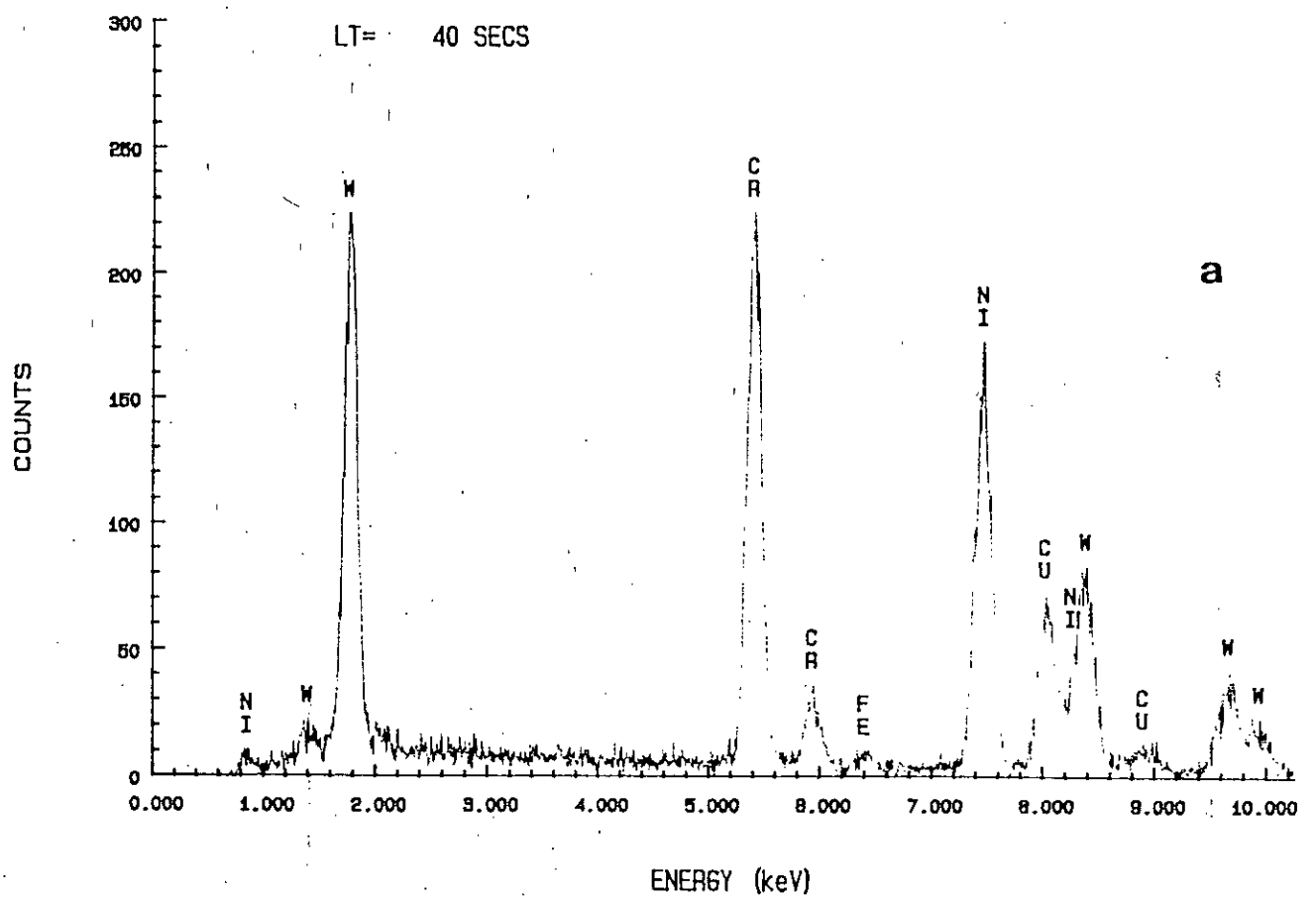


Figure 24. a) EDX (S.T.E.M) phase 1
 b) EELS (S.T.E.M) phase 1

IV.7- CONCLUSION

Dans cette partie, nous avons étudié séparément les alliages à l'hypertrempe et observé la sensibilité de ces alliages aux vitesses de refroidissement élevées.

Les vitesses de refroidissement élevées donnent naissance à des microstructures hétérogènes formées de zones, lesquelles sont liées aux conditions de transferts thermiques au cours de la cristallisation. Nous observons un changement de structure depuis la face coté roue vers la face coté libre dans les rubans : une zone hypertrempeée avec une structure très fine, suivie d'une zone colonnaire et d'une zone équiaxe.

Suivant la vitesse de refroidissement, nous avons pu observer :

- des phase amorphes,
- des solidifications débutant par la solution solide $Ni(\alpha)$,
- l'apparition des phases borures Ni_5B_2 (alliage [A]) et carbures $M_{23}C_6$ métastables (alliages [B], [C] et [D]).
- la phase complexe, identifiée par le carbure M_6C .

Les résultats obtenus dans cette partie permettent de comprendre l'influence de la cinétique d'élaboration et des éléments d'addition non métalliques (B et Si) sur la tendance à l'amorphisation des alliages à base Ni.

Chapitre V

Comparaison des résultats obtenus

La comparaison portera sur les morphologies obtenues lors des deux modes d'élaboration des alliages de compositions variables étudiés (refroidissement lent et

hypertrempe sur rouleau), sur l'effet des éléments d'addition pour l'apparition des phases à l'état d'équilibre ainsi que l'influence de la vitesse de refroidissement et des éléments d'addition non métalliques (C, B, Si) sur la tendance à l'amorphisation des alliages.

V.1- STRUCTURES D'EQUILIBRE.

Concernant les alliages à base Ni étudiés, quatre phases primaires ont pu être obtenues suivant la composition de chaque alliage :

L'Alliage [A] (binaire) de teneur en bore 22,2 at% donne naissance à la phase primaire Ni_3B . Sa formation en présence de la solution solide $Ni(\alpha)$ se fait avec une surfusion très élevée (environs 220 °C). La nucléation de Ni_3B a lieu dans tout le liquide et l'eutectique Ni - Ni_3B apparaît comme un eutectique globulaire dégénéré avec des résidus de Ni dans les îlots de Ni_3B à 1108 °C (Tableau 6).

L'alliage [B] avec des ajouts de Cr, C, Si par rapport à l'alliage [A], est très peu chargé en éléments d'addition; nous observons un changement de phase primaire, le borure Ni_3B est remplacé par la solution solide $Ni(\alpha)$, cela est dû à la faible teneur en B et à l'addition du Si et du C en faible quantité (1,08 at%), (Tableau 2).

La phase primaire $Ni(\alpha)$ dendritique est entourée de deux eutectiques, l'un grossier biphasé du type $Ni(\alpha)$ - Ni_3B à 975 °C et l'autre plus fin, composé des phases Ni_3B - Ni_5Si_2 à 945 °C, (Tableau 6).

Au pourtour de la matrice $Ni(\alpha)$, se localisent des précipités du type β_1Ni_3Si identiques à ceux déjà observés dans les alliages à base Ni, riches en Si.

L'alliage [C] possède des teneurs en Si et B plus faibles mais des teneurs en C et Cr plus élevées respectivement par rapport à la composition de l'alliage [B]. Cet alliage contient, en plus, du W en faible quantité. La présence du Cr augmente la température du liquide par la formation de carbures stables.

L'alliage [C] possède le carbure M_7C_3 comme phase primaire se formant lors de la solidification; ce carbure qui est formé à une température élevée (1232 °C) donne une composition presque constante (Cr₆₁, W_{2,5}, Ni_{6,5}) (B₂C₂₈). Il ne présente aucune solubilité du Si, il a uniquement 2 at%B et 2+3 at%W qui sont solubles dans ce carbure. La teneur en W est la même que celle de la composition nominale dans l'alliage, tableau 2.

Des précipités grossiers riches en Cr et B sont observés au centre de la solution solide $Ni(\alpha)$ et sont du type Cr_2B . Nous n'observons aucune précipitation de Siliciures β_1Ni_3Si comme ceux observés dans l'alliage C, ceci est dû à la faible teneur en Si dans la composition nominale de l'alliage (1,79 at%).

L'alliage [D] est caractérisé par la formation, comme phase primaire d'un carbure complexe du type M_6C composé de tous les éléments d'addition (excepté le bore dont la teneur est très faible) en quantités presque identiques à la composition nominale dans l'alliage.

Le carbure M_6C remplace le carbure M_7C_3 formé dans l'alliage [C] en primaire, ceci est directement relié à la teneur en Si dans l'alliage [D] (environ 6 at%), tableau 2.

Le composé M_6C est entouré de différents eutectiques formés à températures élevées : $M_7C_3 - Ni(a)$, $M_6C - M_7C_3$ et $Ni(a) - Cr_2B$. Bien que la composition en Si dans le liquide restant à la fin de la solidification peut atteindre 10 at%. Cette riche teneur en Si permet alors la cristallisation de l'eutectique ternaire entre trois phases $Ni(a)$, Ni_3B et Ni_5Si_2 à la fin de la solidification.

Les ségrégations élevées de Si au pourtour de la solution solide $Ni(a)$ forment des précipités de Siliciures de Ni du type b_1Ni_3Si comme dans l'alliage B. Les ségrégations élevées du C et du Cr au centre de la solution solide $Ni(a)$ engendrent la précipitation des carbures du Cr du type Cr_2B comme dans l'alliage [C].

V.2- STRUCTURES HORS D'EQUILIBRE.

Les alliages obtenus par meltspinning présentent en général une microstructure fine dépendant plus particulièrement de leurs compositions chimiques et de la vitesse du substrat. Les alliages sont élaborés à une vitesse du rouleau de 28 m.s^{-1} et à une vitesse de refroidissement du ruban d'environ $4 \cdot 10^5 \text{ KS}^{-1}$.

L'alliage [A] (22,2 at%B) présente une structure globulaire grossière. Nous observons deux phases importantes : la solution solide $Ni(a)$ de teneur en bore faible et une phase grossière Ni_5B_2 métastable de structure globulaire de forme presque dendritique.

Les borures (Ni_3B , Ni_4B_3 , Ni_2B) observés à l'état d'équilibre n'ont pu être identifiés, ils sont empêchés d'apparaître par l'effet de l'hypertrempe.

L'alliage [B] polyconstitué (sans W) présente une structure complètement microcristallisée où nous n'avons pas pu identifier de zones caractéristiques. La microstructure est représentée par des dendrites équiaxes hétérogènes.

Deux phases bien distinctes ont été mises en évidence : la solution solide $Ni(a)$ majoritaire et la phase métastable $M_{23}C_6$ qui remplace la phase M_7C_3 obtenue à l'état d'équilibre. Les phases borures et Siliciures n'ont pu précipiter à cause des teneurs élevées en B et Si, éléments favorisant l'amorphisation de l'alliage et de la vitesse de refroidissement élevée.

L'alliage [C] (avec W) contrairement à l'alliage [B], où nous n'avons pas observé de zones distinctes, présente une structure où nous avons observé trois zones caractéristiques. Cette morphologie est conforme au régime idéal.

Deux phases sont observées : la solution solide Ni (a) et le carbure $M_{23}C_6$ riche en Ni et Cr. Les borures (Ni_3B et Cr_2B) et les carbures M_7C_3 ont été altérés par l'hypertrempe et la teneur en bore, élément favorisant l'amorphisation. Comme dans l'alliage [B], on observe donc les mêmes phases : la solution solide Ni (a) et le carbure métastable $M_{23}C_6$, aucune des autres phases d'équilibre n'a pu précipiter.

L'alliage [D] présente une structure à trois zones identiques à celles mises en évidence dans l'alliage [C]. Dans cet alliage, nous observons trois phases : la solution solide Ni (a), la phase métastable $M_{23}C_6$ et le composé complexe M_6C . La phase $Ni(\alpha)$ est particulièrement riche en Ni et Cr. Le composé M_6C est lui-même riche en W, Cr, Ni et Si et possède une composition moyenne qui approche celle obtenue dans le même carbure en refroidissement lent. La taille du grain augmente avec la diminution de la température.

D'après nos observations, la teneur en Si paraît être un important facteur d'amorphisation. La teneur élevée en Si favorise la vitrification dans cet alliage complexe. L'observation d'une phase amorphe du côté roue du ruban peut être assimilée avec la vitesse de refroidissement élevée et la teneur élevée en Si.

La phase métastable $M_{23}C_6$ observée dans cet alliage est identique à celle mise en évidence dans l'alliage [C].

Comme dans les alliages précédents, les composés (borures, Siliciures) observés à l'état d'équilibre n'ont pu se former.

Dans cet alliage nous constatons qu'il possède la même morphologie que dans l'alliage [C]. La différence entre les deux alliages réside dans la phase complexe M_6C qui n'existe pas dans l'alliage [C]. Cette phase est particulièrement riche en W, Cr et Si.

CONCLUSION GENERALE

Dans ce travail, nous avons étudié l'influence de la vitesse de cristallisation sur la nature des phases formées et la morphologie dans les alliages, binaire [A] et multiconstitués complexes [B],[C] et [D] qui ont servi de base à l'interprétation des alliages. Nous avons utilisé deux modes d'élaboration d'alliages :

- refroidissement lent en ATD ($5^{\circ}\text{C}/\text{mn}$),
- hypertrempe sur rouleau "meltspinning".

Nous avons aussi employé une large gamme de techniques expérimentales pour diverses observations et caractérisations des alliages (MEB, MET, STEM, Microsondes AUGER et CASTAING, Diffraction X).

En refroidissement lent, nous avons mis en évidence dans l'alliage binaire [A], de teneur 22,2 at% B, une structure en cristaux de la phase primaire Ni_3B à 1170°C , entourée de dendrites de la solution solide $\text{Ni}(\alpha)$. L'eutectique $\text{Ni}(\alpha) - \text{Ni}_3\text{B}$ se forme à 1108°C . Nous remarquons une très forte surfusion au refroidissement.

Dans l'alliage [B], comparativement à l'alliage [A], nous avons additionné des éléments Cr, Si et C et diminué la teneur en B (8 at%). La solution solide $\text{Ni}(\alpha)$ se forme en primaire à 1180°C et nous avons mis en évidence les eutectiques de fin de solidification $\text{Ni}_3\text{B} - \text{Ni}(\alpha)$ et $\text{Ni}_3\text{B} - \text{Ni}_5\text{Si}_2$ respectivement à 975°C et 945°C .

L'alliage [C], par rapport à l'alliage [B], contient en plus le W ($\sim 3,5$ at%) et des teneurs en C et Cr plus élevées mais des teneurs en Si et B largement plus faibles. Dans cet alliage, nous avons mis en évidence la précipitation primaire du carbure M_7C_3 à 1232°C dont les teneurs élevées en Cr et C compensent sa faible teneur en Ni ($\sim 3,5$ at%). Ensuite, nous avons distingué les eutectiques $\text{Ni}(\alpha) - \text{M}_7\text{C}_3$, $\text{Ni}(\alpha) - \text{Cr}_2\text{B}$ et $\text{Ni}(\alpha) - \text{Ni}_3\text{B}$ apparaissant respectivement à températures 1224, 1270 et 995°C dont les pics sont bien nets dans les thermogrammes d'ATD (fig 10).

L'alliage [D], par rapport à l'alliage [C] est plus riche en Si (~ 6 at%). Dans cet alliage, le carbure complexe M_6C se forme en primaire à 1230°C , il est suivi par les eutectiques biphasés $\text{M}_6\text{C} - \text{M}_7\text{C}_3$ à 1174°C et $\text{Ni}_3\text{B} - \text{Ni}_5\text{Si}_2$ à 970°C .

Nous avons constaté que la formation des différents eutectiques dans les alliages étudiés dépend surtout de la nature de la phase primaire et de la teneur en éléments Si et B.

Toutes les transformations observées sont expliquées à partir de l'interprétation des chemins de cristallisation des alliages. La discussion de l'histoire de solidification de ces alliages est basée sur des diagrammes d'équilibre différents pour rendre compte des phases observées en fonction de la composition initiale : $\text{Ni}(\alpha)$, Ni_3B , Cr_2B , M_7C_3 , M_6C , $\beta_1\text{Ni}_3\text{Si}$ et Ni_5Si_2 .

Le chemin de solidification de l'alliage [B], peu allié, est interprété directement à l'aide du diagramme d'équilibre ternaire Ni - B - Si.

L'alliage [C] avec W, de teneur en Si faible et de teneurs en Cr et C élevées, commence sa solidification conformément aux lignes polyphasées du système ternaire Cr - C - B. La fin de solidification est interprétée sur la base du système ternaire Ni - B - Si, comme pour l'alliage [B].

L'alliage [D] identique à l'alliage [C], mais plus riche en Si, débute sa cristallisation par l'interprétation du diagramme ternaire Ni - W - C. La suite de la solidification se déroule en utilisant successivement les systèmes ternaires Cr - C - B et Ni - B - Si.

Enfin, dans les alliages multiconstitués étudiés à l'état d'équilibre, nous avons pu mettre en évidence des précipitations intenses en phase solide, soit des siliciures $\beta_1\text{Ni}_3\text{Si}$ au pourtour des eutectiques de fin de solidification, soit des borures Cr_2B se localisant au centre de la solution solide $\text{Ni}(\alpha)$.

A l'hypertrempe sur rouleau, nous avons présenté la morphologie générale du ruban, obtenu par meltspinning, et discuté les paramètres géométriques et les différentes microstructures obtenus dans chaque alliage ainsi que leurs évolutions en fonction de la vitesse rapide de refroidissement (28 m/sec).

Dans l'alliage [A], deux phases majoritaires sont observées : la solution solide $\text{Ni}(\alpha)$ et la phase métastable à structures globulaires grossières Ni_5B_2 .

Dans l'alliage [B], les observations ne montrent pas de zones caractéristiques délimitées, nous avons mis en évidence une structure microcristalline sur toute l'épaisseur du ruban et observé deux phases : la solution solide $\text{Ni}(\alpha)$ et la phase métastable M_{23}C_6 .

L'étude de l'alliage [C] a montré l'existence d'une structure à trois zones bien distinctes conformes au régime idéal. Comme dans l'alliage [B], deux phases sont mises en évidence : la solution solide $\text{Ni}(\alpha)$ et la phase métastable M_{23}C_6 riche en Ni et Cr.

L'alliage [D] présente la même structure à trois zones, identique à celle observée dans l'alliage [C]. La teneur élevée en Si dans cet alliage nous a montré une structure qui tend vers l'état amorphe. Contrairement aux alliages [B] et [C], trois phases sont identifiées: la solution solide $\text{Ni}(\alpha)$, le carbure complexe stable M_6C et le carbure métastable M_{23}C_6 .

Par rapport aux structures des alliages obtenues par refroidissement lent, les microstructures obtenues par meltspinning ont été altérées par l'hypertrempe et aucun des composés (borures, siliciures) d'équilibre n'a été formé.

La comparaison entre les différents alliages est donnée sous forme d'un chapitre V.

MOTS CLES

- Rechargement dur .
- Borures, carbures, siliciures.
- Hypertrempe.
- Analyses chimiques.
- Amorphes.

FIGURES ET LEGENDES

- fig.1 Systeme Ni-Si riche en Ni
S. LEBAILI - 1984
- fig.2 Systeme Ni-B riche en Ni
 Δ (---) SCHOBEL et STADELMAIER - 1965
 \odot K.I. PORTNOI et coll 1967
* J. AJAO et S.H THIBAUT 1988
- fig.3 Systeme Cr-B riche en Cr
K.I. PORTNOI et V.M ROMASHOV 1974
- fig.4 Projection des nappes liquidus dans le système ternaire Ni-Si-B riche en Ni
S. LEBAILI - 1984 et S. H. THIBAUT 1987
- fig.5 Projection des nappes dans le système ternaire Cr-C-B riche en Cr.
G. PRADELLI 1974
- fig.6 Projection liquidus du système NI-W-C
K. WHITEHEAD et L.D BROWNLEE 1956
- fig.7 Coupe isotherme quaternaire à 850 ° C pour le système Ni-Cr-10B-Si.
O. KNOTEK 1975.
- fig.8 Schéma du processus de cristallisation lors de l'hypertrempe.
A. BLANK 1985
1- Structure cristalline equiaxe.
2- Structure basaltique colonnaire.
3- Structure dendritique equiaxe.
- fig.9 Schéma du procédé du meltspinning
- fig.10 Thermogramme des alliages A, B, C, D examinés au refroidissement ($T = 300 \text{ }^\circ\text{C/h}$)
- fig.11 Morphologie des alliages A,B,C,D après A.T.D (M.E.B électrons secondaires ou retrodiffusés)
- fig.12 Morphologie observée dans l'alliage B, refroidissement lent (A.T.D). $5 \text{ }^\circ\text{C/mn}$.
Microsonde électronique :
a) image électronique d'une zone.
b) images X des éléments Cr et Ni.

- fig.13 Projection des lignes polyphasées du système
(Ni-Cr)-C-B, (58 at%Ni)
G. PRADELLI. 1974
- fig.14 a) Rives du ruban observées au MEB.
b) Vue schématisée des rives et de la surface
(Coté libre du ruban)
- fig.15 1) Spectre AUGER sur l'alliage [D]
a) avant décapage (brut)
b) après décapage
2) Amplitude pic-à-pic AUGER
Profil de concentration des éléments
en surface (<1200 Å)
- fig.16 Morphologie de l'alliage Ni-22,2 at%B
a) Ruban hypertrempé et diagramme de diffraction
correspondant. (phase métastable Ni₅B₂)
b) Ruban recuit à 650 °C pendant 8h et
diagramme de diffraction correspondant (phase stable Ni₃B)
- fig.17 a) Microstructure facettée de la surface du ruban
(coté libre) obtenue au MEB.
b) Microstructure d'une tranche de ruban de
l'alliage B microcristallisée. (L: coté libre).
- fig.18 E.D.X - S.T.E.M (Alliage [B])
- fig.19 Micrographie en MET de l'alliage [B]
hypertrempé (V=28 M/sec)
a) face brillante : image électronique (champ clair)
b) diagramme de diffraction correspondant (confus)
- fig.20 a) Microstructure dendritique de la surface du
rouleau (coté roue) obtenue au MEB.
b) Microstructure d'une tranche de ruban de
l'alliage [C] à trois zones (MEB).
- fig.21 Microstructure obtenue au STEM de l'alliage [D]
hypertrempé sur rouleau (V=28 m/sec) montrant trois
types de cristaux (vers coté roue du ruban) notés 1, 2 et 3
 $\mu = M_6C$.

fig.22 a) E.D.X (S.T.E.M) phase 3.
b) E.E.L.S (S.T.E.M) phase 3.

fig.23 a) E.D.X (S.T.E.M) phase 2.
b) E.E.L.S (S.T.E.M) phase 2.

fig.24 a) E.D.X (S.T.E.M) phase 1.
b) E.E.L.S (S.T.E.M) phase 1.

LEGENDE DES TABLEAUX

- Tableau 1. Structures et paramètres de mailles des phases binaires et ternaires susceptibles d'être rencontrés.
- Tableau 2. Compositions des alliages étudiées en P% et en at%.
- Tableau 3. Compositions moyennes des phases en at% dans l'alliage [B] (sans W).
- Tableau 4. Compositions moyennes des phases en at% dans les alliages [C] et [D] (avec W).
- Tableau 5. Températures des pics observés en A.T.D ($V=5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{mm}$) et phases primaires.
- Tableau 6. Synthèse des résultats obtenus.
- Températures des transition en A.T.D.
- Phases formées.
- Diagrammes d'interprétation.

BIBLIOGRAPHIE.

- 1- AJAO. J.
Thèse de docteur de troisième cycle en métallurgie.
Borures dans quelques alliages à base Nickel.
I.N.P.G GRENOBLE 1988.
- 2- AJAO. J. et THIBAUT S.H.
Influence of additions on the solidification behaviour
of Ni-B alloys.
Cristallography of Ni - Ni₃B eutectic.
Journal of Materials Science - 1988.
- 3- BADTIEN E.B., PETRUSHKOVA O.C., PANTELLE L.A., MONOV I.
Alloys of the Ni - Si system.
Vetnik Moskov universiteta Ser. Khim. - 1974.
- 4- BLANK M., CAESAR C., KÖSTER .
Microstructure and mechanical properties of rapidly
solidified copper based alloys.
5th Int. Cont. quenched metals.
North Holland -1985.
- 5- BULLETIN OF ALLOYS DIAGRAMME.
The B-Cr (Boron-Chromium) system.
vol. 2, N° 1 - 1981.
- 6- CASANOVA P., JOUD J.C., SENILLON C., YAVARI A.R.
Elaboration des rubans larges de verres métalliques.
Mem. Sci. Revue met. - 1984.
- 7- CLYNE T.W.
Numerical treatment of rapid solidification.
Met. Trans. -1984.
- 8- CLYNE T.W.
Workshop Nucl. rapid. solidification.
Aachen -1983.
- 9- DAVIES H.A., SHOHOJI N., WARRINGTON D.H.
Rapidly solidification process princ. technology.
Proc. Int. Cont. - 1980.
- 10- DUFLOS F., STOHR J.F.
Jour. off. mat. sciences. - 1982.

- 11- EREMEEV V.B.
A dilatation used for investigation deposited Cr - Ni alloys containing boron and silicon.
Avt. Svarka - 1971.
- 12- EREMEEV V.B., SUBBOTOVSKI V.P., FRUMIN I.I.
The hot hardness of Ni-Cr-B System alloys.
Avt. Svarka - 1971.
- 13- FAYARD, DUFLOS F., LASALMONIE A.
Rapid quenched metals - 1985
- 14- Fiche A.S.T.M. 9361.
Acta chem. Scand. 3, 1949.
- 15- FIELDLER M.L., STADELMAIER H.H.
The ternary System Ni-W-C.
North Caroline, U.S.A. - 1975.
- 16- GLADKI P.V., PEREPLETCHIKOV E.F., FRUMIN I.I.
Plasma surfacing of Cr - Ni alloys containing Si and B.
Avt. Svarka - 1968.
- 17- GLADKI P.V., FRUMIN I.I., KORMANOV, PEREPLETCHIKOV E.F.
Special features of the oxidation of Cr-Ni surfacing alloy containing B and Si in water vapour at high temperature and pressure.
Avt. Svart 1980.
- 18- GRAY I., MILLER G.P.
The nickel-silicon phase diagram from 0 to 15% silicon.
Jour. of inst. metals. - 1964.
- 19- GROS J.
These U.S.T.M Grenoble - 1987
- 20- HANSEN M., ANDERKO K.
The constitution of binary alloys.
Mc GRAW HILL, New York - 1958.
- 21- HILLMAN H., HILZINGER H.R.
On the formation of amorphous ribbons by the meltspinning technique.
Rapidly quenched metal, metals society London. - 1978.

- 22- HUANG S.C., LAFORCE P.G.
 "Rapidly solidified metastable materials".
 Ed. B.H. Kear, B.C. GIESSEN. North Holland. - 1984.
- 23- JANSSON B.O., AGREN J.
 A thermotechnical assessment of liquid-solid equilibria
 in Ni-rich Ni-Si-B alloys.
 Mat. Sci. and Eng, 1984.
- 24- KAVESH. S.
 "Rapidly solidified metastable materials".
 Ed. B.H. KEAR, B.C. GIESSEN, North Holland. - 1984.
- 25- KNOTEK O., LUGSCHEIDER E.
 Brazing filler metals based on reacting Ni-Cr-B-Si alloys.
 Welding research supplement, 1976.
- 26- KNOTEK O., LUGSCHEIDER E., WICHERT W.
 Structure of Ni - rich Ni-Cr-B-Si coating alloys.
 Jour. vac. Sci. Tech. -1975
- 27- KNOTEK O., LUGSCHEIDER E., WICHERT W.
 On the structure and properties of wear and corrosion
 resistant Ni-Cr-W-C-Si alloys.
 Thin solidi. films 53, 1978
- 28- LASALMONIE A., DUFLOS F.
 Solidification des alliages, Ed. F. DURAND.
 Ed. de physique - 1988
- 29- LEBAILI S.
 Thèse de docteur-ingénieur. I.N.P.G Grenoble - 1984
- 30- LEBAILI S. , AJAO J. , THIBAUT S.H.
 Preparation and characterisation of melt-spun Ni- based
 alloys containing heavy metals.
 Journal of alloys and compounds - 1992
- 31- LEBAILI S. , BELHADI M. , THIBAUT S.H.
 Microstructure d'alliages de rechargement dur base
 Nickel dans différentes conditions de solidification-
 I.N.P.G Grenoble - 1984
- 32- LEBAILI S. , DURAND-CHARRE M., HAMAR-THIBAUT S.
 The metallurgical structure of as-solidified Ni-Cr-B-Si-C
 Hardfacing alloys.
 Journal of materials science - 1988

- 33- LEBAILI S., HAMAR-THIBAUT S.
Morphologie d'alliages durs de rechargement type Ni-Cr-B-Si-C
Mémoires et études sci. Revue de métallurgie - 1984
- 34- LEBAILI S., HAMAR-THIBAUT S.
Equilibre liquide-solide dans le système Ni-B-Si dans la
région riche en Ni.
Acta metall. 1987.
- 35- LIEBERMAN H. H., GRAHAM C.D.
I.E.E.E Transactions on magnetics. 1976
- 36- LUCCO-BORLERA M., PRADELLI G.
La metallurgica Italiana - 1971.
- 37- LUGSCHEIDERN E., KNOTEK O., KLOHN K.
Development of Ni-Cr-Si base filler metals.
Weld. Journ. Weld research supplement - 1978.
- 38- Metals handbook vol. 6, Welding and brazing, ASM,
Metals Park, OHIO (USA)
- 39- OKAMOTO M.
The Ni-Si of alloys phase diagram.
J. Japan Inst. Met. (Nippon Kinzoku gakkaiishi) - 1938
- 40- OMORI S., HASHIMOTO Y., SHOJI K., HIDAHA K., KOHIRA J.
Ternary Ni-rich Ni-Si-B system.
J. Japan soc. powder met. - 1972.
- 41- OSAWA A., OKAMOTO M.
Fiche A.S.T.M. - 3 - 0943.
Sci. Rep. tohoku, I.M.P Univ. Sendai - 1939.
- 42- OSCHEPKOV YU. P., OSHEPKOVA N.V
Characteristics of structure formation during
deposition of Ni-Cr-B-Si-C alloys.
Novopolotsk Polytechnic Institute. - 1979.
- 43- OYA Y., SUZUKI T.
The nickel rich portion of the Ni-Si phase diagram.
Z. Metallkde. - 1983.
- 44- PORTNOI K. I., ROMASHOV V.M
Binary constitution diagram of systems composed of
various element and boron a review.
Soviet powder metallurgy and metal ceramics. - 1974

- 45- PORTNOI K.I., ROMASHOV V.M., CHUBAROV V.M., LEVINSKAYA M. SALIBEKOV S.E.
Phase diagram of the system Ni-B.
Poroshkoraya metallurgiya - 1967.
- 46- PRADELLI G.
Ricerca sui borocarburi di cromo.
LA metallurgia italiana - 1974.
- 47 - RAM R.P., BHAN S.
On the structure of NiSi δ and NiSi ϵ .
Z. metallkde - 1975.
- 48- RAUTALA P., NORTON J.T.
Journ. Metals - 1952.
- 49- REMY A., FRANTZ C.
Microstructures types de rubans en acier élaborés par refroidissement rapide sur substrat rotatif.
Mem. Sci. Rev. Met. - 1987.
- 50- RUNDQVIST S.
Cristal Structure of NiB and Co B
Acta chim. Scand. 1958.
- 51- SAINI G.S., CALVET L.D., TAYLOR J.B.
Fiche ASTM 17-222.
Canad. Journ. chem. - 1964.
- 52- SCHOBEL J.D., STADELMAIER H. H.
Binary system Ni-B.
Z. metallkde - 1965.
- 53- SHAPIRO S., FORD J.A.
Cristallography of unidirectionaly solidified Ni-NiB eutecticalloy.
Trans. AIME - 1966.
- 54- SMITHELLS C.J.
Metals reference book. - 1955
STADELMAIER H. H. and POLLOCK C.B.
Die metastabile δ -phase im system Eisen-Nickel-Bor
Metall, -1962

55- STEINE H.T and SIMM

Applications of nickel-chromium boron-silicon and
nickel-boron-silicon alloys in the glassware industry.
The international J. of powder metallurgy and
powder technology. - 1982.

56- WHITEHEAD K., BROWNLEE L.D.

Planseeber. f. pulvermetallurgie. - 1956.