

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE
«HOUARI BOUMEDIENE»
FACULTE DE CHIMIE



MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du diplôme de **MAGISTER**

En : **CHIMIE**

Spécialité : **Chimie et Physique des Matériaux Inorganiques**

Par : **BAIT Larbi**

Sujet :

**Effet des éléments d'addition CrNb et CrV sur la
microstructure d'alliages base fer**

Soutenu publiquement le : 12 /10 / 2011, devant le jury composé de :

M^r. D. AKRETCHÉ	Professeur, à l'U.S.T.H.B.	Président
M^{me}. L. AMARA-ADNANE	MCA, à l'U.S.T.H.B.	Directrice de Mémoire
M^{me}. C. RABIA	Professeur, à l'U.S.T.H.B.	Examineur
M^{me}. F. KELLOU	MCA, à l'U.S.T.H.B.	Examineur

Remerciements

Cette étude a été effectuée au laboratoire de Electrochimie-Corrosion, Métallurgie et Chimie minérale de la Faculté de chimie de l'Université des Sciences et de la Technologie Houari BOUMEDIENE, sous la direction de madame L. AMARA-ADNANE, maître de conférences.

Je voudrais que madame L. AMARA-ADNANE trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance pour la confiance qu'elle m'a témoigné, pour ses conseils et encouragements avisés.

J'exprime ma profonde reconnaissance au Professeur S.E AMARA pour m'avoir accueilli dans son Laboratoire, pour l'intérêt constant et le soutien qu'il a porté à ce travail.

Je tiens également à remercier Monsieur K. TAIBI, Professeur à U.S.T.H.B à l'institut de Génie mécanique pour m'avoir aidé à effectuer quelques analyses MEB.

J'adresse mes plus vifs remerciements à Monsieur D. AKRETCHE, Professeur à l'U.S.T.H.B., je tiens à exprimer mes plus respectueux remerciements pour bien vouloir me faire l'honneur de présider le jury de ce mémoire malgré ses occupations.

Madame C. RABIA, Professeur à l'U.S.T.H.B. a bien voulu accepter de juger ce travail, qu'elle trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

A Madame F. KELLOU Maître de Conférences à l'Université, je tiens à exprimer mes plus respectueux remerciements, pour avoir accepté d'examiner ce travail et d'honorer de sa présence l'exposé de ce mémoire.

Je voudrai adresser mes remerciements à Mademoiselle Le Professeur R. KESRI, et à tous les membres du laboratoire en particulier, Monsieur M.

IDOUHAR, Mme F. HADDAD Melle N. SAOULA pour leur disponibilité et pour m'avoir aidé et guidé dans ma recherche.

Je souhaite témoigner ma profonde reconnaissance et gratitude à Melle A. AOUIZ, Mr. S. MANSOUR, N. MADAOUI ET FADHILA pour leur soutien permanent tout au long de ce travail de recherche. Les mots ne sont pas suffisants pour vous remercier pour tout ce que vous avez fait pour que ce projet de mémoire avance. Merci du fond du cœur, sans vous, ce mémoire ne serait pas ce qu'il est devenu.

Des gens formidables d'autres laboratoires m'ont abondamment aidé dans mon travail. Je remercie l'équipe chimie minérale, l'équipe électrochimie corrosion et l'équipe de l'école doctorale.

Mes vifs remerciements vont également à mes collègues et ami(es) de l'institut de beau lieu(ITEEM) et à tous ceux qui me sont chers (famille et amis) pour leurs encouragements et surtout pour leur soutien moral.

Sommaire

Sommaire

Introduction générale	1
Chapitre I : Etude bibliographique	
I. Introduction	3
II. Généralités sur les systèmes FeCrVC et FeCrNbC.....	4
II.1. Caractéristiques générales du Cr.....	4
II.2. Caractéristiques générales du V.....	4
II.3. Caractéristiques générales du Nb.....	5
III. Diagrammes de phases.....	6
III.1. Les diagrammes binaires des systèmes M-C[M=Fe,Cr,V et Nb].....	6
III.1.1/ Le système Fe-C.....	6
III.1.2/Le système Cr-C.....	8
III.1.3/Le système V-C.....	9
III.1.4/Le système Nb-C.....	10
III.2. Diagrammes ternaires Fe-M-C.....	11
III.2.1/ Le système Fe-Cr-C.....	13
III.2.2/Le système Fe-V-C.....	14
III.2.3/Le système Fe-Nb-C.....	14
III.3. Cristallographie des carbures d'éléments Cr,V et Nb.....	15
IV. Microstructure de solidification	15
IV.1. La surfusion	16
IV.2. La germination.....	17
IV.3. Croissance des grains	18
IV.4. Structure de solidification	18
IV.4.1/ Structure dendritique	18
IV.4.2/ Structure eutectique.....	19
Chapitre II : Techniques expérimentales	
I. Elaboration.....	20

II. Analyse thermique différentielle.....	20
III. Analyse microscopique	20
a/ Microscopie optique	21
b/ Microscopie électronique à balayage	22
IV. Diffractions des rayons X	22
1. Principe d'analyse	22
2. Conditions expérimentales.....	24

Chapitre III : Les alliages quaternaires FeCrNbC

III.1. Introduction.....	25
III.2. Résultats et discussions.....	29
III.2.1. Alliage B1	31
III.2.2. Alliage B2	33
III.2.3. Alliage B4	35
III.2.4. Alliage B5	38
III.3. Conclusion	39

Chapitre IV : Les alliages quaternaires FeCrVC

IV.1. Introduction.....	40
IV.2. Alliages quaternaires FeCrVC.....	43
IV.2.1. Alliage A2.....	45
IV.2.2. Alliage A3.....	46
IV.2.3. Alliage A4.....	49
IV.3. Conclusion	50

Conclusion générale	52
----------------------------------	-----------

Bibliographie

Introduction générale

Dans l'étude des aciers, en particulier dans celle de la microstructure en fonction de la température et de la composition, les résultats expérimentaux constituent les faits primordiaux et découlent d'un grand nombre de techniques physiques et chimiques.

C'est ainsi que, partant de la nécessité d'améliorer les propriétés du fer pour en faire un matériau performant, on s'intéressera tout d'abord à celles qui découlent des changements d'états structuraux dues aux éléments d'alliages. Ces derniers exercent des actions sur les caractéristiques des aciers. Ces actions dépendent essentiellement des deux facteurs suivants:

- a) le type de modification qu'ils apportent au domaine de stabilité de l'austénite. En effet, certains éléments, comme le Ni et Mn élargissent le domaine de stabilité de l'austénite et abaissent les températures de transformation. D'autres éléments, par contre, dits alphas, rétrécissent le domaine de stabilité de l'austénite et élèvent les températures de transformation. On retrouve là, entre autres, le Cr, Mo, Ti, W, V, Nb et le Si.
- b) la tendance de ces éléments à se substituer en partie aux atomes de fer de la cémentite, ou à former des carbures. Citons, dans l'ordre croissant d'affinité pour le carbone: Cr, W, Mo, V, Ti et Nb. La présence des carbures est souvent souhaitable dans les aciers, car ils favorisent l'augmentation de la résistance à l'usure et de la tenue à chaud.

La maîtrise des conditions de précipitation des carbures dans les aciers faiblement alliés est l'une des clés de l'optimisation de leurs propriétés structurales. En outre, la connaissance de l'histoire thermique et celles de la microstructure soit d'un apport considérable. Les influences des éléments d'alliages, le chrome, le niobium et le vanadium dans notre cas, susceptibles d'être introduits dans les aciers doivent être étudiées en fonction de divers paramètres (leur solubilité, leur action sur les structures d'équilibre et leur aptitude à former certains composés, carbures et intermétalliques).

Ce manuscrit débutera par un premier chapitre qui rapportera les principaux résultats de la littérature concernant les métaux d'alliages étudiés et leurs différentes caractéristiques mécaniques, physiques et chimiques. Un rappel des diagrammes de

phases et des principales microstructures de solidification seront rapportés dans ce chapitre.

Le deuxième chapitre intitulé « techniques expérimentales » sera consacré aux méthodes d'analyse et de caractérisation des alliages élaborés.

Dans le troisième et le quatrième chapitre, nous exposerons l'essentiel des résultats obtenus lors de notre étude sur les alliages quaternaires FeCrNbC et FeCrVC respectivement.

On terminera par une conclusion générale et des perspectives.

Chapitre I
Etude bibliographique

I. Introduction

L'amélioration des propriétés chimiques, mécaniques et thermiques des alliages base fer (aciers et fontes) nécessite l'incorporation d'éléments d'alliage à des teneurs variables, selon la destination de l'alliage. Ces éléments sont de deux types : non carburigènes, ne donnant pas lieu à la formation de carbures, et carburigènes, ayant pour le carbone une affinité plus grande que celle du fer. En effet, en leur présence le carbone donne lieu à des espèces de carbures différentes du carbure de fer Fe_3C ou cémentite, de par leur constitution, leur morphologie et leur structure cristalline. On est ainsi amené à considérer les teneurs des éléments dits carburigènes: Mn, Cr, Mo, V, W, Nb et Ti. Ces derniers, à faibles teneurs, ont souvent tendance à participer à la formation de la cémentite en se substituant partiellement au fer, donnant ainsi des carbures répondant à la formule générale M_3C . À fortes teneurs, par contre, ils forment les carbures qui leur sont propres (en admettant parfois un peu de fer qui se substitue à eux). Dans ce qui suit nous nous intéresserons à trois éléments carburigènes Cr, V et Nb connus pour leur impact sur les propriétés des alliages base fer.

Le chrome est l'élément d'addition qui améliore le plus efficacement la résistance à l'usure, la corrosion et l'oxydation à haute température, tandis que le Nb est connu pour être l'un des éléments de microalliage le plus efficace pour affiner la microstructure finale [92 Kne]. Dans l'austénite, sa présence permet de multiplier les sites de germination pour la ferrite en évitant un grossissement trop important de la taille de grains et contrôler la croissance des grains austénitiques. L'addition de V améliore largement le durcissement structural [02 Med]. Le but principal de notre investigation est d'apporter une contribution à la compréhension de l'influence des éléments vanadium, chrome et niobium sur les séquences de refroidissement et particulièrement sur les microstructures des différents alliages étudiés.

II. Généralités sur les systèmes Fe-Cr-V-C et Fe-Cr-Nb-C.

L'ajout d'éléments d'addition aux alliages base fer déplace l'équilibre α/γ ; ces éléments sont classés en deux catégories suivant qu'ils accroissent (éléments gammagènes: N, C, Ni, Cu, Mn, ...) ou qu'ils décroissent (éléments alphas: Nb, S, Ti, Cr, Si, Mo, V, ...) l'étendue du domaine de stabilité de la phase γ . Seuls les éléments chrome, vanadium et niobium sont considérés dans le cadre de notre étude.

II.1. Caractéristiques générales du chrome.

Le chrome est un élément qui joue un rôle essentiel dans l'amélioration de la trempabilité de l'acier. Il forme des carbures Cr_{23}C_6 , Cr_3C_2 et Cr_7C_3 qui participent à la résistance à l'abrasion et s'opposent au grossissement de grain lors de l'austénitisation. Il entraîne également une très forte résistance à l'oxydation à haute température [03 Lev]. Le chrome peut se substituer aux autres éléments d'alliages dans la composition des carbures. En effet, dans des études antérieures, Fishmeister et coll. [88 Fis] et Rong et coll. [92 Ron] ont montré respectivement que le chrome se substitue au molybdène dans M_2C dans les aciers à outils et qu'il est également présent dans les carbures MC. Par ailleurs, de nombreux travaux, [91 Liu, 98 Tho] font état de la forte substitution du fer par le chrome dans la cémentite. La solubilité du chrome dans la cémentite étant toutefois limitée, une sursaturation de la cémentite en chrome entraîne sa dissolution au cours du revenu.

II.2. Caractéristiques générales du vanadium.

Le vanadium est un élément important dans les aciers à outils pour l'obtention d'une bonne dureté à chaud et d'une bonne résistance à l'usure liée à la présence de particules très dures de carbures de vanadium. Les propriétés tribologiques de ces carbures sont par ailleurs très appréciées pour les applications outillages. De petites additions, voisines de 0.2% en masse, sont très efficaces pour éviter le grossissement de grains lors du traitement thermique [03 Lev]. Le vanadium a une très faible solubilité dans la matrice, ce qui facilite la précipitation des carbures MC [01 Hoj]. En conclusion, le vanadium favorise la dissolution de la cémentite au cours du revenu, en diminuant la température de début de précipitation des carbures M_7C_3 mais se substitue peu au fer et au chrome respectivement dans les carbures M_3C et M_7C_3 .

II.3. Caractéristiques générales du niobium.

Le niobium pur, métal réfractaire, possède relativement une faible densité, un point de fusion très élevé (2468°C) et une bonne ductilité à température ambiante. Le niobium est beaucoup moins oxydable que le titane et n'a pas d'affinité pour le soufre ou le phosphore ce qui explique ses applications dans la recherche médicale. Les carbures de niobium (NbC et Nb_2C) sont très durs matériaux céramiques réfractaires, utilisés commercialement dans les mèches des outils à coupe rapide. Ces carbures ont un produit de solubilité extrêmement faible dans l'austénite, le plus bas de tous les carbures métalliques réfractaires. Le niobium, élément également α -gène, forme les précipités les plus fins qui peuvent être obtenus avec l'utilisation de stabilisants d'où un durcissement global intéressant. Cet élément est très efficace pour contrôler la taille des grains.



Figure I.1 : Aspect du chrome pur (a), vanadium pur (b) et niobium pur (c).

Le tableau I.1 suivant rend compte des différentes propriétés physico-chimiques des éléments intervenant dans notre étude.

Elément	Chrome	Vanadium	Niobium
Symbole, numéro atomique	Cr, 24	V, 23	Nb, 41
Série chimique	Métal de transition	Métal de transition	Métal de transition
Groupe, période, bloc	6, 4, d	5, 4, d	5, 5, d
Masse volumique ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	7,15	6,00	8,57
Dureté	7,5	7,0	6,0
Couleur	Blanc argenté	Blanc argenté	Gris métallique
Configuration électronique	$[\text{Ar}] 3d^5 4s^1$	$[\text{Ar}] 3d^3 4s^2$	$[\text{Kr}] 4d^4 5s^1$
Point de fusion($^{\circ}\text{C}$)	1907	1910	2477

Tableau I.1 : Propriétés générales des éléments Cr, V et Nb.

III. Diagrammes de phases.

Tous les experts en métallurgie s'accordent pour dire que l'on ne peut pas entamer une étude sur n'importe quel type de matériau métallique sans regarder de près ce que prévoit le diagramme de phases des éléments constitutifs [03 Bai, 69 Ben]. Il va de soi que les alliages industriels base fer ne sont pas toujours à l'état d'équilibre toutefois cet écart ne peut pas être cerné si l'on ignore l'état de référence, qui est l'état d'équilibre.

Dans notre étude, nous avons utilisé un ensemble de diagrammes binaires et ternaires que nous décrivons ci-dessous.

III.1. Les diagrammes binaires des systèmes M-C [M=Fe, Cr, V et Nb].

Les diagrammes binaires M-C sont particulièrement intéressants du fait qu'ils nous indiquent le nombre de phases carbures binaires susceptibles de se former ainsi que leurs compositions respectives.

Etant donné que les métaux utilisés dans la présente investigation sont le fer, le chrome, le niobium et le vanadium, nous allons, par conséquent présenter les diagrammes M-C suivants: Fe-C, Cr-C, Nb-C et V-C.

III.1.1/Le système Fe-C :

Le système Fe-C comporte deux variantes, l'une dite stable avec formation de graphite et l'autre dite métastable avec formation de cémentite. Le diagramme publié en 1948 a longtemps servi de référence [58 Han]. Depuis, une correction majeure porte sur l'extension du domaine de l'austénite. Par exemple, la limite de solubilité du carbone dans l'austénite (**fig I.2**) à la température eutectique en présence de Fe₃C est reconnue à 2,14 pds % de carbone au lieu de 1,78 pds %.

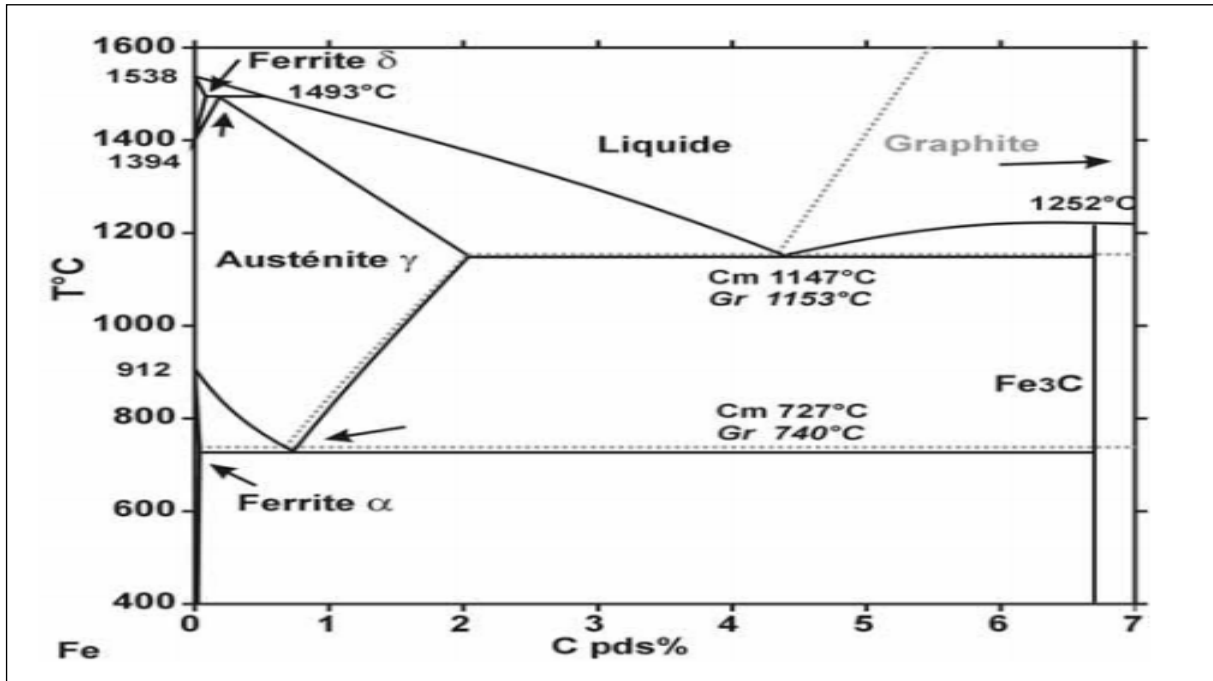


Figure I.2: Système fer-graphite en pointillés et fer-cémentite en trait plein. Diagramme de phases calculé [90 Mas].

Compositions des phases des réactions invariantes (par ordre croissant de carbone)	Fer-cémentite		Fer-graphite	
	Pds % C et (at. %)C	T°C	Pds % C et (at. %)C	T°C
Péritectique	δ γ L 0,09(0,4)-0,16(0,74)-0,53(2,43)	1493	δ γ L 0,09(0,4)-0,16(0,74)-0,53(2,43)	1493
Eutectique	γ L fe_3C 2,14(9,23)-4,3(17,3)-6,69(25)	1147	γ L Cgr 2,1(9,06)-4,2(17,1)-100(100)	1153
Eutectoïde	α γ fe_3C 0,022(0,104)-0,76(3,46)-6,69(25)	727	α γ Cgr 0,021(0,096)-0,65(2,97)-100(100)	740

III.1.2/Le système Cr-C :

Le système Cr-C comporte aussi deux variantes, stable et métastable. La différence entre elles est la forme du carbone, diamant ou graphite [03 Dur]. Cette différence n'affecte pas le domaine des aciers.

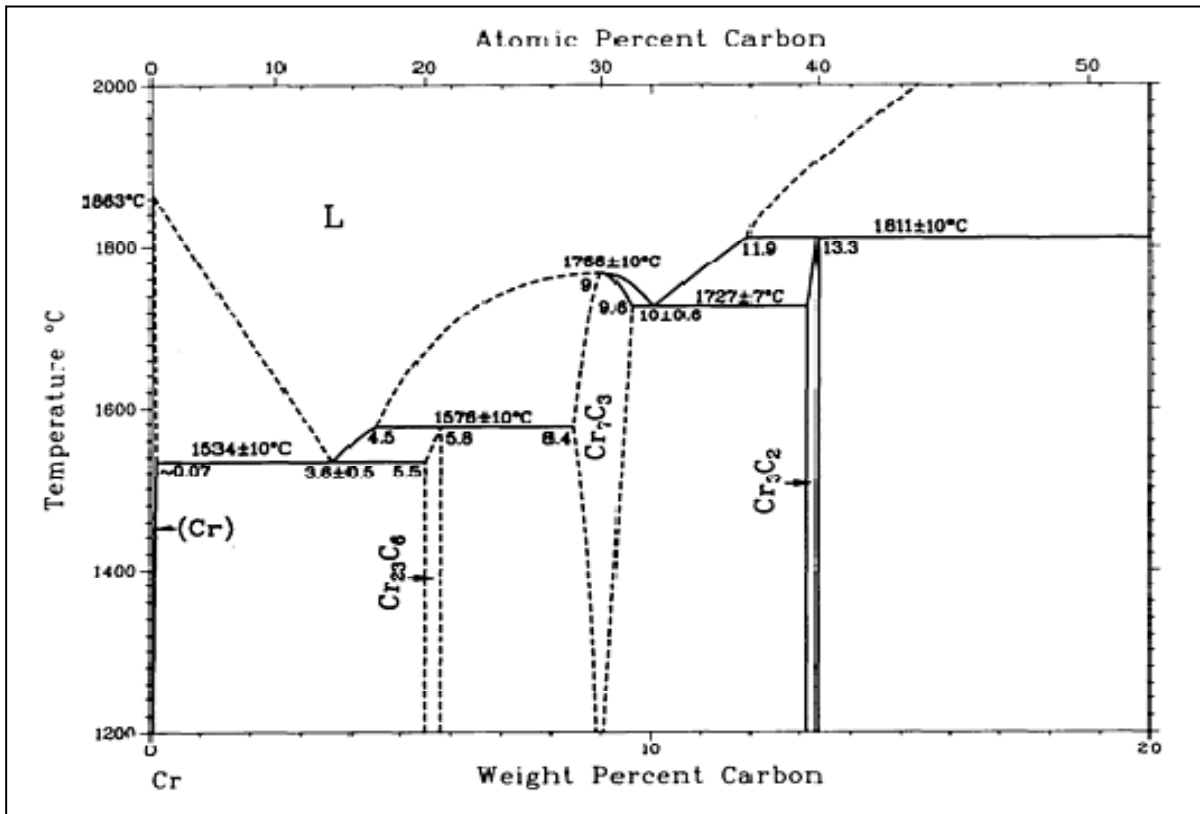
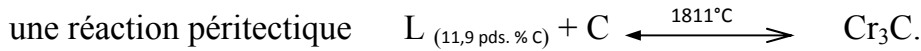
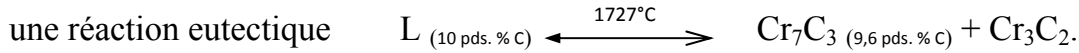
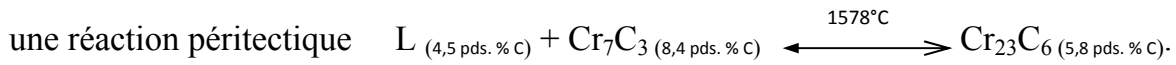
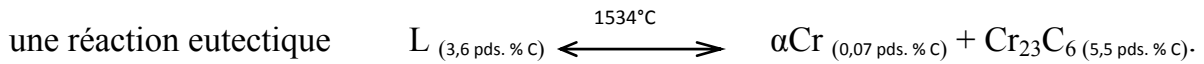


Figure I.3: Diagramme de phase du système Cr-C [90 Ven].

Les carbures de chrome sont considérablement importants en raison de leurs nombreuses applications dans la fabrication des outils à coupe et aussi pour leur résistance à la chaleur dans les aciers industriels. Une connaissance précise de leurs propriétés thermodynamiques est essentielle pour la compréhension, ainsi que la prédiction de leur comportement chimique dans divers environnements. Dans le système chrome-carbone, se forment trois phases carbures stables : Cr₂₃C₆, Cr₇C₃, et Cr₃C₂ [85 Han, 90 Mas]. Les carbures sont tous des composés non stœchiométriques avec des domaines d'homogénéité très étroits à une température inférieure à 927°C [53 Ric].

Ce système contient cinq réactions invariantes qui sont :



III.1.3/Le système V-C :

Le diagramme binaire V-C est caractérisé par l'apparition d'une deuxième phase M_2C , s'étendant sur un intervalle étroit. Cette phase est non congruente à une composition non-stœchiométrique avec un point de fusion plus élevé que le vanadium pur [10 Oka].

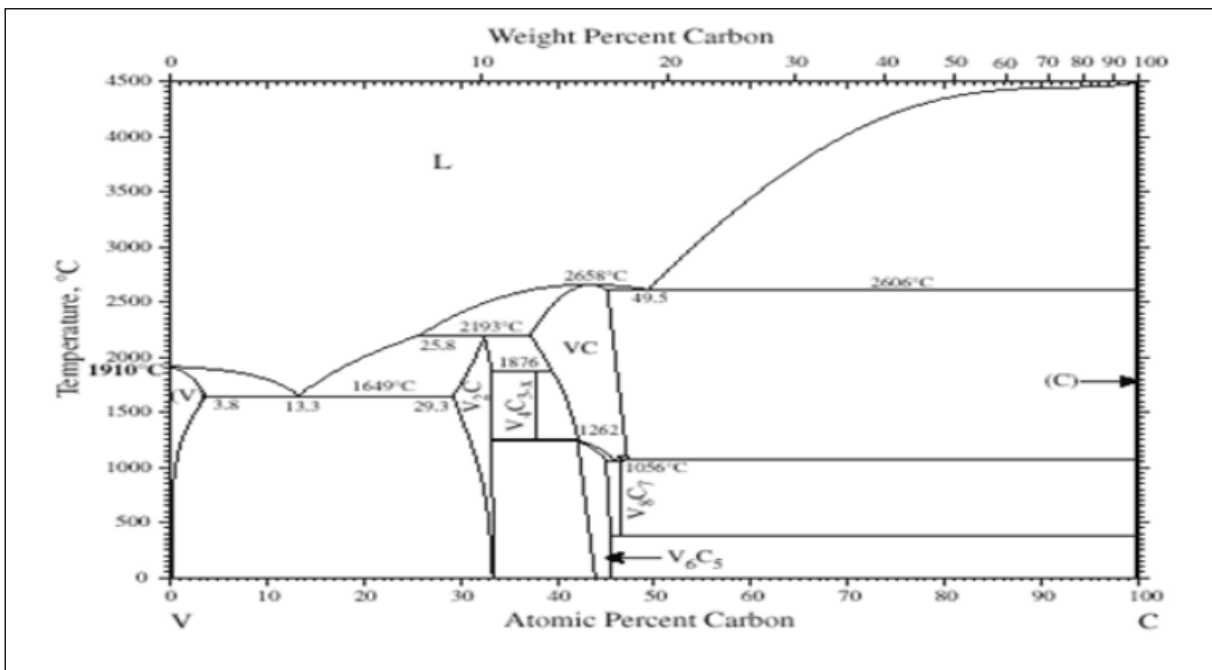


Figure I.4: Diagramme de phase du système V-C [10 Oka].

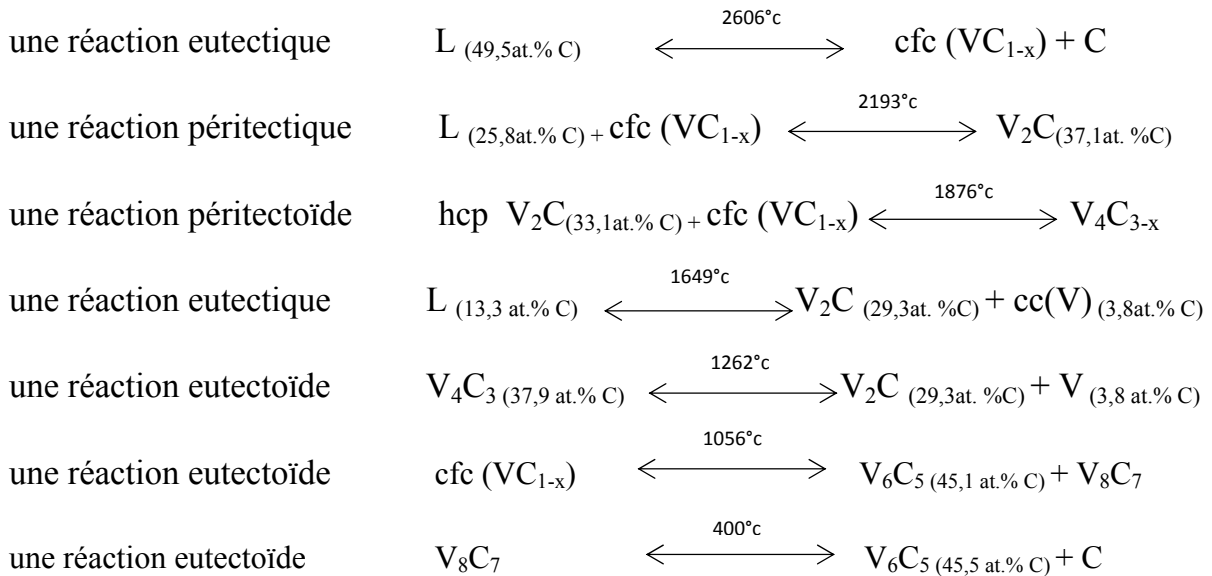
Les effets du vanadium sur la microstructure et la résistance à l'usure des aciers à coupe rapide ou les aciers à outils ont fait l'objet de plusieurs études [04 Bra, 05 Shi, 07 Fen]. Les résultats obtenus montrent que les carbures de vanadium peuvent avoir plusieurs formes:

- petites sphères précipitant à l'état solide.

-fibres ou sphéroïdes apparaissant en cours de solidification.

D'autre part, les carbures de vanadium ont deux types de distributions, l'une aux joints de grains et l'autre à l'intérieur des grains.

Le système **V-C** comprend sept réactions invariantes et une phase VC_x de structure CFC ayant une température de fusion congruente 2658°C (2931 K). Les réactions invariantes, les compositions (en at. % C) des phases mises en jeu et les températures de ces réactions sont les suivantes :



III.1.4/Le système Nb-C :

Les carbures de niobium manifestent un comportement similaire à celui des carbures de vanadium du fait que V et Nb sont du même groupe V.

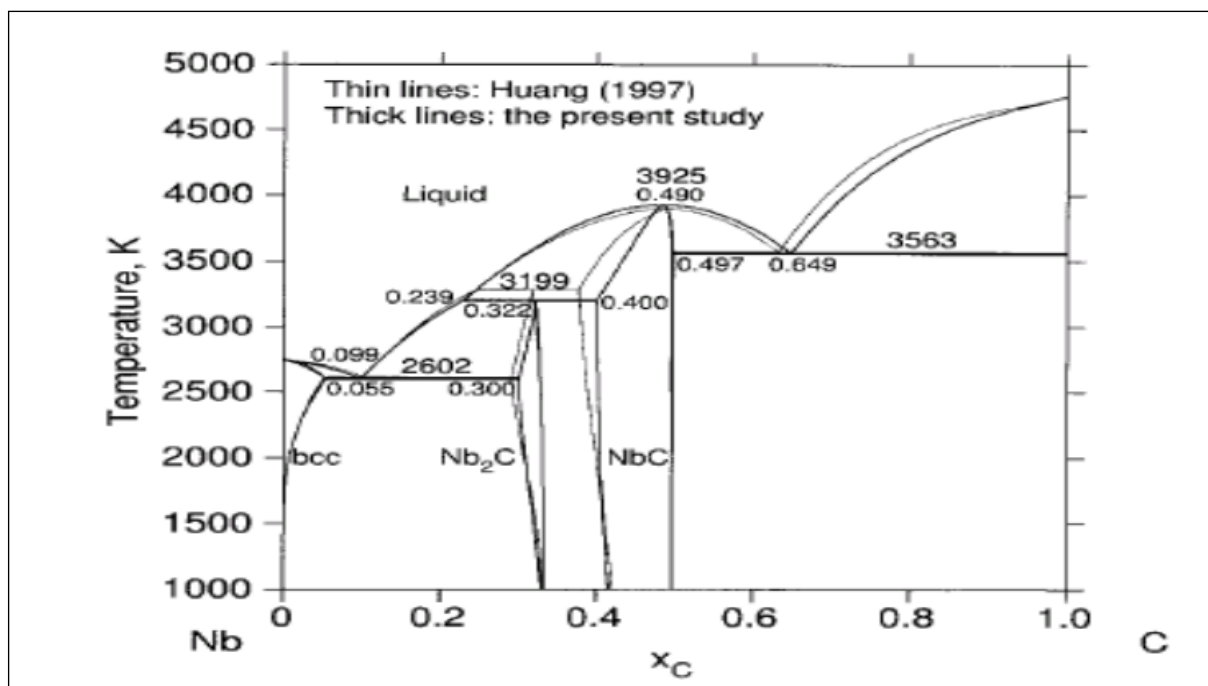


Figure I.5: Diagramme de phases du système Nb-C [01 Bye].

Le diagramme de phase Nb-C proposé par Massalski, [90 Mas] comporte deux phases intermédiaires : une non-congruente Nb₂C (hexagonale) et l'autre congruente NbC (B1, cubique type NaCl). Le domaine d'homogénéité du carbure NbC qui est important est noté NbC_x.

Ce système contient trois réactions invariantes qui sont :

une réaction eutectique $L_{(64,9 \text{ at. \% C})} \xleftrightarrow{3290^{\circ}\text{C}} \text{cfc (NbC}_{1-x}) + \text{C}.$

une réaction péritectique $L_{(23,9 \text{ at. \% C})} + \text{cfc (NbC}_{1-x}) \xleftrightarrow{2926^{\circ}\text{C}} \text{Nb}_2\text{C}.$

une réaction eutectique $L_{(9,9 \text{ at. \% C})} \xleftrightarrow{2329^{\circ}\text{C}} \text{Nb}_2\text{C} + \text{cc (Nb)}.$

III.2. Diagrammes ternaires Fe-M-C :

III.2.1/Le système Fe-Cr-C

Ce système comporte deux types de diagrammes, stable et métastable. Le chrome est un élément fortement carburigène qui stabilise tous les carbures, y compris la cémentite. Dans le cas des aciers, c'est le système métastable qui est la référence puisque le graphite ne se forme jamais dans ce type d'alliage dans les conditions de leur élaboration. Le problème est différent pour les fontes dans lesquelles certains éléments d'addition et certaines conditions opératoires favorisent

l'apparition de graphite. Plusieurs versions des diagrammes stables et métastables ont été publiées [58 Bun], [70 Jac], [84 Riv], [88And]. Les modifications ont porté essentiellement sur l'étendue du domaine de la phase $M_{23}C_6$ qui a été longtemps l'objet de controverse. Le domaine était primitivement raccordé à la nappe primaire de l'austénite vers des teneurs de 20% en chrome. Depuis la fin des années 90, il y a eu une bonne convergence entre les auteurs, aussi bien pour les versions expérimentales que calculées [03 Dur]. Chaque nappe correspond à la solidification primaire d'une des cinq phases déjà présentes dans un des systèmes binaires, soit M_3C , M_7C_3 , $M_{23}C_6$, ferrite et l'austénite. La ferrite est appelée α -Cr du côté chrome et δ -Fe du côté fer mais il s'agit de la même phase cubique centrée ; il y a miscibilité totale. La projection de ces nappes est représentée dans la figure I.6.

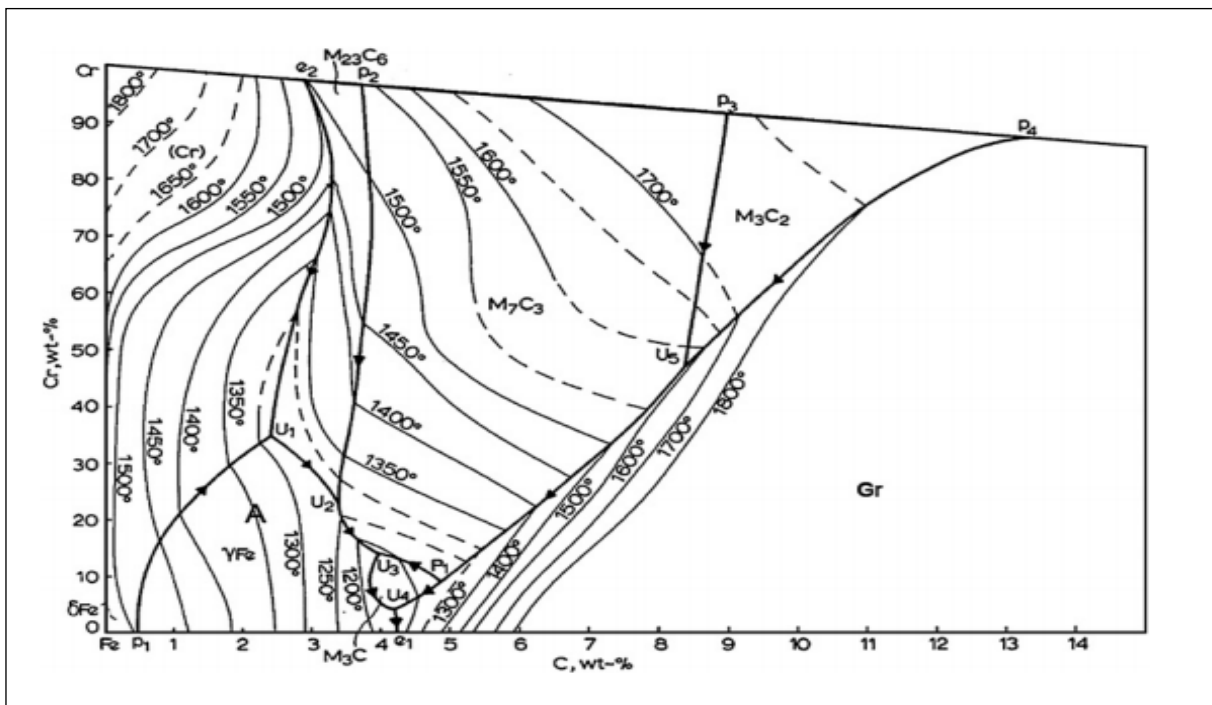


Figure I.6: Projection liquidus du système ternaire Fe-Cr-C [06 Fan].

III.2.2/Le système Fe-V-C.

La figure I.7 présente la projection des surfaces liquidus du diagramme ternaire Fe-V-C dans le coin riche en fer. Celui-ci est proposé par Amara [94 Ama] et comporte deux points invariants, un quasipéritectique ternaire à 1370°C et un eutectique ternaire à 1120°C faisant intervenir les phases primaires δ , γ , VC_{1-x} et M_3C .

Deux autres phases primaires notées V_2C et α et une troisième réaction invariante de type eutectique à 1375°C.

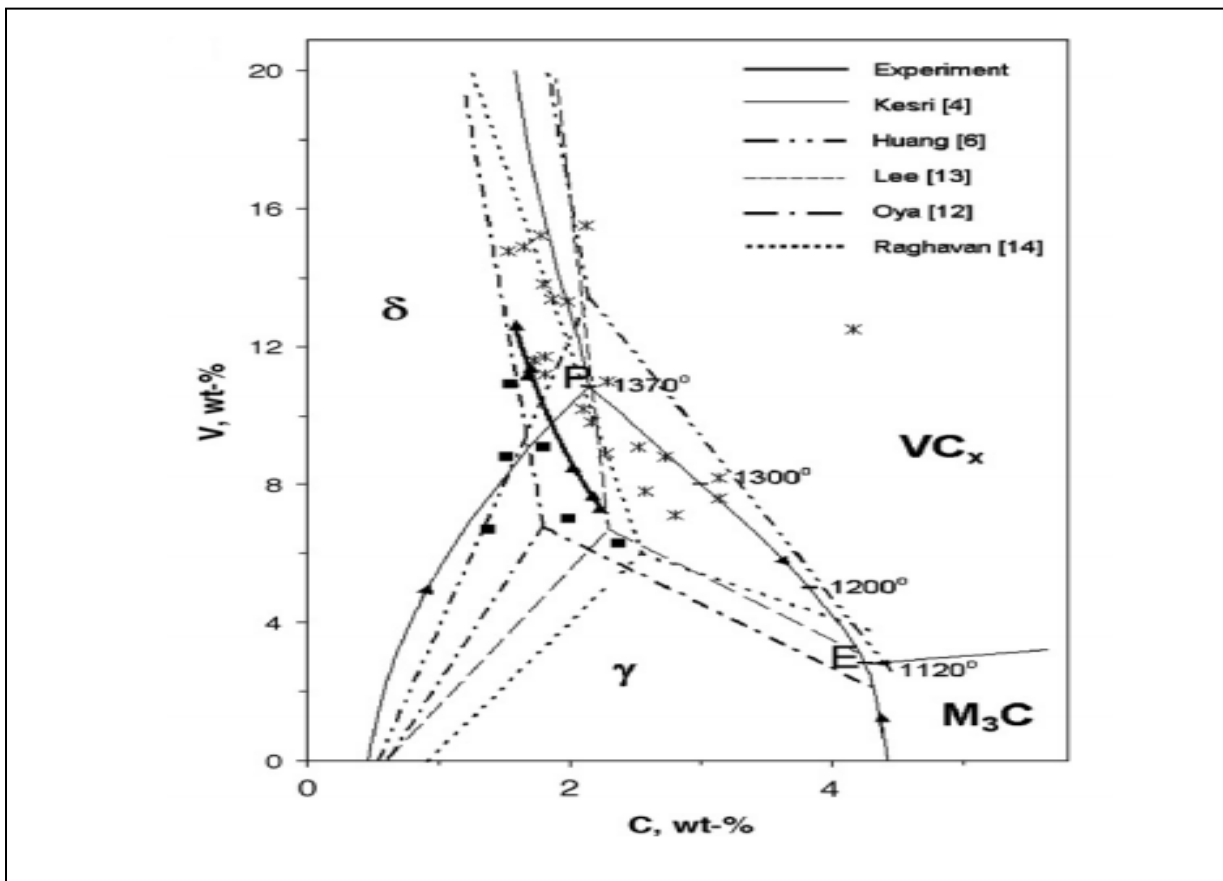
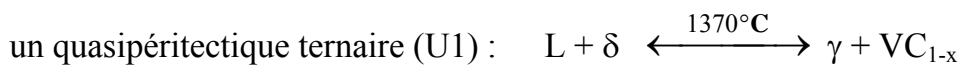


Figure I.7: Projection liquidus du système ternaire Fe-V-C. [09 Fra]

III.2.3/Le système Fe-Nb-C.

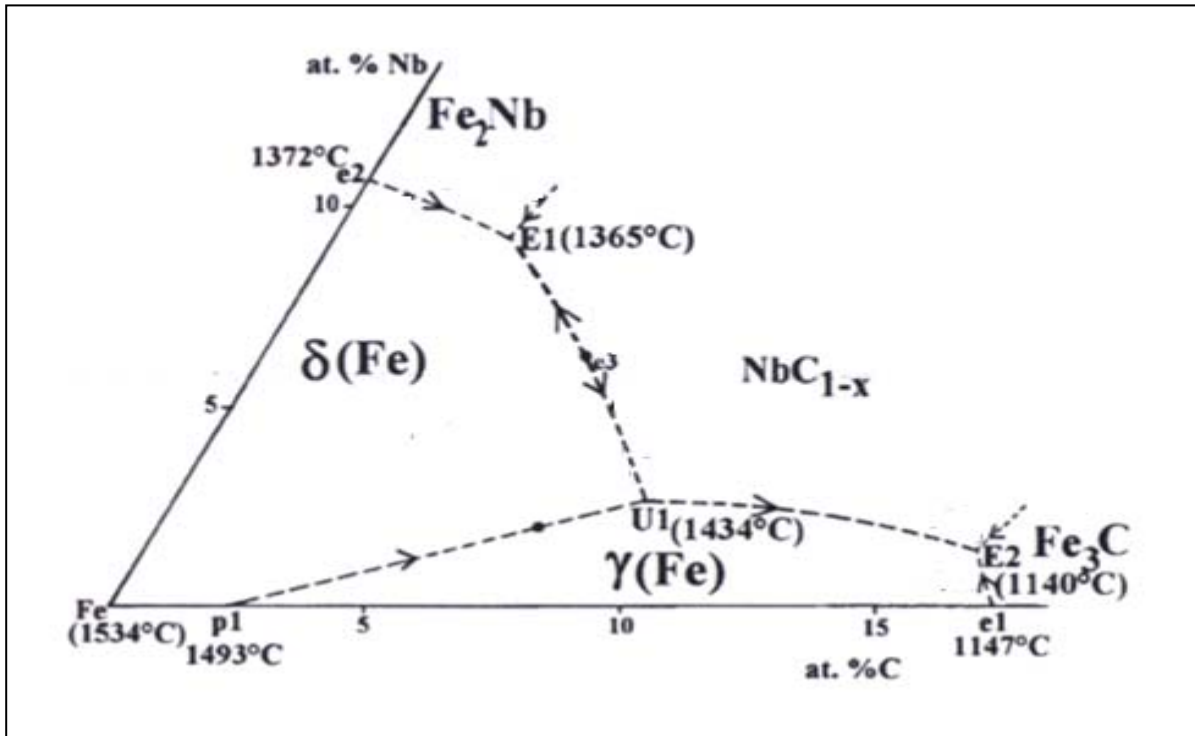


Figure I.8: Projection de la nappe liquidus du système Fe-Nb-C dans l'angle riche en fer [08 Had].

Ce système est constitué de trois réactions invariantes qui sont :



La phase NbC_x est notée dans la littérature NbC , NbC_x [90 Mas] et $\text{NbC}_{0.87}$ [84Lak].

Utilisant la microscopie et l'ATD, Kesri et coll, [89 Kes] ont montré que la phase NbC_{1-x} s'ordonne à longue distance aux basses températures donnant lieu à la phase Nb_6C_5 . Notons que les carbures de niobium s'ordonnent aussi à courte distance.

III.3. Cristallographie des carbures d'éléments Cr, V et Nb.

Le tableau ci-dessous regroupe selon Goldsmith, [67 Gol] les caractéristiques physico chimiques et les paramètres de maille des carbures des éléments étudiés.

Composé	Structure	Paramètres (Å)	Densité	Point de fusion (°C)	Microdure té (Kg/mm ²)
VC_x	Cub. B1	4,13- 4,16	5,61-5,65	2830	3000
NbC_x	Cub. B1	4,43- 4,47	7,72-7,79	3480	2400
V₂C	Hex. L'3	a=2,90 c=4,57	5,66	2200	2140
Nb₂C	Hex. L'3	a=3,13 c=4,97	7,80	3100	—
Cr₃C₂	Ortho.Complexe	a=2,82 b=5,53 c=11,47	6,68	1895	1300
Cr₇C₃	Hex. Complexe	a=4,53 b=14,01	6,92	1665	1600
Cr₂₃C₆	Cub.complexe	a=10,64	6 ,97	1520	1000

Tableau I.2: Caractéristiques structurales et physicochimiques des carbures des métaux de transition Cr, V et Nb [67 Gol].

IV- Microstructure de solidification.

Les paramètres caractérisant la microstructure de solidification sont la solidification, la surfusion, la germination, croissance des grains et structure de solidification.

IV.1. La solidification.

La solidification est définie comme étant le passage de la phase liquide à la phase solide. Dans les alliages métalliques, ce changement de phase produit des modifications importantes des propriétés mécaniques, physiques et chimiques [99 Lae]. L'étude de ces transformations de phase dans les métaux se poursuit depuis plusieurs décennies afin d'améliorer la compréhension des principes de solidification [54 Max]. L'étude de la germination et de la croissance est d'une importance capitale

pour la compréhension du phénomène de solidification, puisque la germination et la croissance ont une influence sur la structure finale du métal solidifié.

IV.2. La surfusion

Il est important de décrire le phénomène de surfusion pour comprendre les mécanismes de germination. Lorsqu'un liquide est dit en surfusion, cela implique que la solidification débute à une température inférieure à celle admise comme température de solidification. Donc, lorsque la température du liquide est inférieure à la température d'équilibre, on dit du liquide qu'il est en surfusion. Lorsque la solidification débute, la température du liquide qui ne s'est pas transformé en solide augmente rapidement pour atteindre la température de solidification. Cette hausse de température est causée par la chaleur latente dégagée au cours de la transformation de phase d'un volume donné de liquide. La figure I.9 illustre la solidification avec surfusion et élévation brusque de température jusqu'à ce que la température d'équilibre thermodynamique soit atteinte.

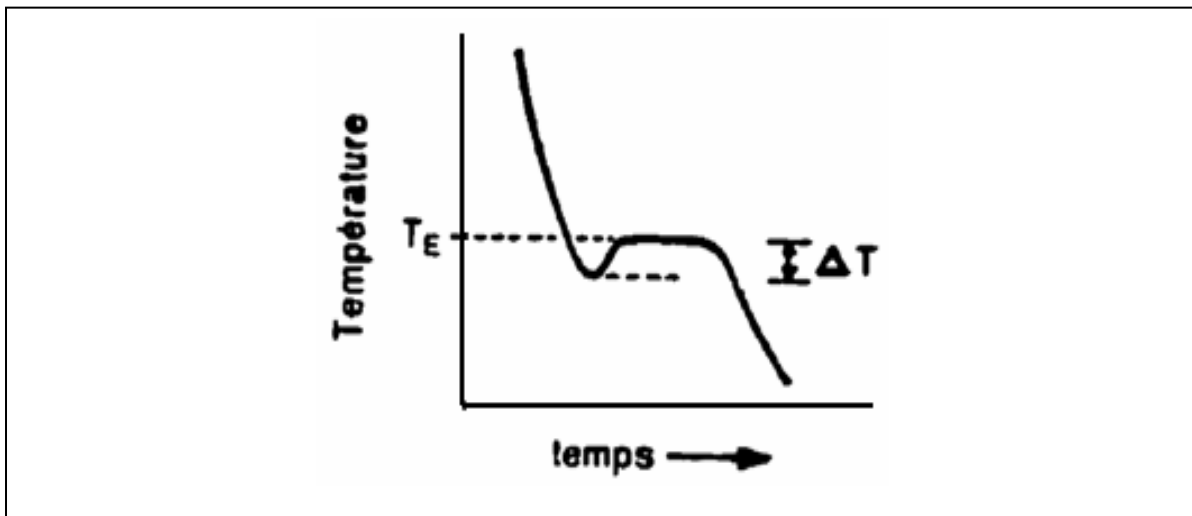


Figure.I.9 : Courbe de refroidissement représentant la surfusion d'un métal.

Il peut arriver quelquefois qu'il n'y ait pas de surfusion du tout lors de la solidification d'un métal. La présence ou l'absence du phénomène de surfusion est directement liée à celui de la germination.

IV.3. La germination.

La germination est définie comme étant la formation d'une phase distincte à l'intérieur d'un volume donné, séparée de ce qui l'entoure par une limite, ou une

interface bien définie. Dans le cas de la solidification, la germination implique la formation d'une petite particule cristalline entourée de métal liquide. Pour comprendre quand et comment la germination se produit, il faut inclure l'effet de l'interface qui est créée dans l'équilibre thermodynamique des phases. Dépendant des surfaces considérées, il existe deux types de germination, la germination homogène et la germination hétérogène. En général, il est beaucoup plus facile d'amorcer le phénomène de germination que de le faire progresser [54 Max]. Pour cette raison, il y a une multitude de germes qui disparaîtront avant d'avoir eu le temps de croître [63 Cha].

IV.4. Croissance des grains

Le phénomène de croissance des grains s'explique par la migration des atomes de la phase liquide vers la phase solide. Le mode de croissance d'un grain est défini par le type d'interface solide/liquide. Il existe deux différentes structures atomiques pour créer la surface entre la phase liquide et la phase solide. L'interface solide/liquide appelée douce ou plate met à contribution une seule couche d'atomes faisant la démarcation entre les deux phases.

L'interface solide/liquide appelée rugueuse ou à interface diffuse représente, quant à elle, une interface où la transition est composée de plusieurs couches d'atomes [60 Duw, 90 Gru].

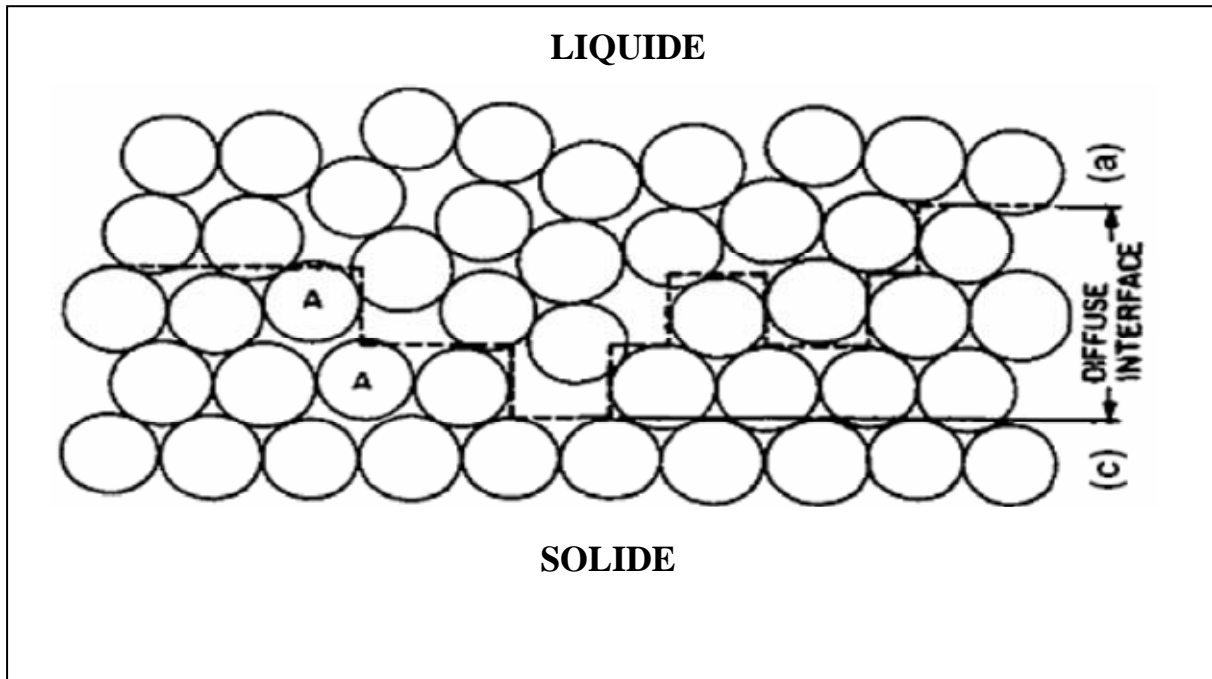


Figure I.10 : Description schématique des deux types d'interface

- a) empilement atomique sur une interface diffuse
- b) interface diffuse
- c) interface lisse

Due à la différence dans la structure atomique des deux types d'interfaces, la croissance du grain peut prendre deux voies différentes. L'interface diffuse impliquera un processus de croissance continue alors que l'interface plate provoquera un processus de croissance latérale [61 Smy, 90 Gru].

IV.4. Structures de solidification.

Ces phénomènes provoquent la formation de plusieurs phases solides et différentes microstructures qu'on peut subdiviser en deux types : structure dendritique et structure eutectique.

IV.4.1/ Structure dendritique.

Une structure est dite dendritique lorsqu'il s'agit d'un corps monocristallin. La dendrite est constituée d'une branche principale (axe primaire), parallèle au flux de chaleur et des branches secondaires, tertiaires, Ces branches ont des directions cristallographiques préférentielles associées à la structure cristalline (direction cristallographique $\langle 100 \rangle$ pour les cristaux cubiques et $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ pour les cristaux hexagonaux [01 Pha]).

IV.4.2/ Structure eutectique.

La structure eutectique est la formation simultanée d'une ou plusieurs solutions solides de structures polyphasées à partir d'un liquide au cours du refroidissement. Selon la morphologie, les auteurs ont classé les structures eutectiques en :

- Eutectique lamellaire ou fibreux dans ce cas les deux phases sont sous forme de lamelles. Un grain est formé d'une série de lamelles alternées. Dans le grain voisin on retrouve la même structure mais avec une orientation différente.
- L'eutectique aciculaire (en aiguille), il se rencontre dans le cas de refroidissements rapides.
- L'eutectique globulaire, les deux phases α et β formées au cours du refroidissement, sont sous forme de globules ou de sphères alignées à l'intérieur du grain.

Chapitre II
Techniques expérimentales

Dans ce chapitre, nous allons présenter succinctement les principales techniques d'élaboration d'alliages (**four à arc**) et de caractérisation des phases (**ATD, DRX, MEB**) mises en œuvre.

L'affinité des éléments Cr, V, et Nb pour l'oxygène (liée à leur caractère réducteur) et à l'azote conduit l'expérimentateur à prendre des précautions particulières comme le travail sous vide secondaire ou sous atmosphère contrôlée. Aussi, à chaque étape de nos études (fusion d'alliages, traitements thermiques, ...) une attention particulière a été portée à la propreté des matériaux et des installations.

I. Elaboration.

Deux séries d'alliages quaternaires **FeCrNbC** et **FeCrVC**, dont les compositions sont données dans les tableaux (III.1 et IV.1), ont été élaborées à partir de métaux purs de marque Aldrich [Fe (99,98%), Cr (99,2%), Nb (99,8%) et V (99,99%)] et de graphite.

Les lingotins sont réalisés au four dans un arc (**type BUHLER, MAM 1**) à électrode en tungstène. Les morceaux de métal sont déposés dans un creuset de cuivre refroidi par une circulation d'eau froide (environ 15 °C), l'enceinte du four est ensuite fermée, et un vide secondaire de $2 \cdot 10^{-9}$ bar est réalisé. Une fois cette valeur atteinte, 0,7 bar d'argon sont introduits afin de permettre la formation de l'arc électrique.

Une différence de potentiel est alors établie entre le creuset et l'électrode de tungstène (également refroidie). L'arc est créé par un court contact entre l'électrode et le bord du creuset de cuivre. Un courant de forte intensité apparaît alors, ionisant les atomes d'argon présents dans l'enceinte. L'électrode est placée au-dessus des morceaux de métal qui, comme ils sont en contact avec le creuset, font office de deuxième électrode et sont donc parcourus par le fort courant électrique. Ils fondent alors en quelques secondes, et une température de l'ordre de 2500°C est rapidement atteinte. Une fois que tout le métal est fondu, l'arc est à nouveau déplacé au-dessus du bord du creuset avant d'être éteint.

Le bouton ainsi obtenu est ensuite retourné à l'aide de l'électrode puis refondu afin d'homogénéiser l'alliage au maximum. Cette dernière opération est répétée afin que

l'échantillon soit fondu au moins cinq fois. Elle consiste aussi à donner une forme de baguette à l'échantillon élaboré pour faciliter le découpage.

Les alliages élaborés sont ensuite tronçonnés, usinés à la meule sous forme de petits lingotins cylindriques qui seront ensuite soumis à l'analyse thermique différentielle.

II. Analyse thermique différentielle.

L'analyse thermique différentielle a été effectuée au moyen d'un appareil type **Netzsch 404S**, sous atmosphère dynamique d'argon. Le principe de cette technique consiste à localiser les températures relatives aux accidents thermiques rencontrés au cours du chauffage ou du refroidissement. Ces accidents thermiques sont les résultats des transformations de phases générées par les alliages étudiés, tout en enregistrant la variation de la température d'un échantillon par rapport à une référence (alumine Al_2O_3), en fonction du temps.

Les échantillons analysés ont une masse de 2g, la vitesse de chauffage, éventuellement de refroidissement, adoptée est de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, sur une gamme de températures allant de 15°C à 1500°C . Cette vitesse est jugée suffisamment lente pour que l'équilibre puisse s'établir entre le liquide et le solide.

III. Observation microscopique.

Après avoir été passés à l'ATD, les échantillons sont sectionnés longitudinalement pour d'éventuelles analyses micrographiques.

a/ Microscopie optique (MO).

L'étude au microscope métallographique (ZEISS ICM 405) permet d'évaluer l'évolution de la microstructure. Eclairant l'objet à travers l'objectif lui-même, l'échantillon doit pouvoir réfléchir la lumière. Pour le rendre "miroir", les échantillons subissent un prépolissage mécanique sur six papiers abrasifs de granulométrie décroissante [94 Pok] (240, 280, 400, 600, 800 et 1200) (jusqu'à trois microns), puis un polissage de finition sur disques rotatifs recouverts d'une suspension d'alumine ($1\ \mu - 3\ \mu$) ou de pâte diamantée ($3\ \mu - 1/10\ \mu$).

b/ Microscopie électronique à balayage (MEB).

Les observations à plus fort grossissement (X10000), ainsi que les analyses de composition chimique, ont été réalisées au microscope électronique à balayage de marque (JEOL JSM 6360LV et JEOL JSM T 2204 Oxford) associé à l'E.D.A.X (analyseur X à énergie dispersive).

L'utilisation du MEB est courante en biologie, chimie, métallurgie, médecine et géologie. Les premiers appareils ont été mis au point dans les années 40 mais les premiers appareils commerciaux ont été disponibles vers le milieu des années 60.

Le fonctionnement du microscope est basé sur l'émission d'électrons produits par une cathode et la détection de signaux provenant de l'interaction de ces électrons avec l'échantillon. Ces signaux forment une image, dite électronique. Ils permettent aussi de déterminer la composition chimique de l'échantillon analysé ou l'une de ses phases.

Les électrons secondaires sont produits par l'effet de répulsion des électrons primaires (faisceau d'électrons) sur les électrons des couches électroniques des atomes composant l'échantillon analysé. Les électrons secondaires sont éjectés des couches atomiques et possèdent une énergie inférieure à 50 électrons volt (eV). À cause de leur faible énergie, ils sont détectés seulement s'ils ont été produits près de la surface de l'échantillon (au plus 500 Å). La détection d'électrons secondaires permet d'analyser la topographie de l'échantillon.

Les électrons rétro-diffusés indiquent la densité des phases minérales présentes, permettant la visualisation de minéraux sur un échantillon poli, notamment pour ceux ayant un numéro atomique élevé.

Les rayons "X" permettent l'identification des éléments chimiques et l'évaluation de leur concentration.

L'analyse semi-quantitative nécessite la mesure de l'intégrale des pics qui est proportionnelle à la concentration de l'élément concerné. Cette analyse est faite en prenant en considération les corrections du numéro atomique, celle de l'absorption et de la fluorescence (correction ZAF).

IV. Diffraction des rayons X.

1-Principe d'analyse :

La diffraction des rayons X (DRX) permet l'analyse qualitative et quantitative de la matière à l'état condensé. La forme des pics de diffraction peut être reliée à la microstructure cristalline. La connaissance des positions des pics de diffraction et les intensités des faisceaux diffractés permettent l'identification des phases présentes. Les analyses de diffraction des rayons X ont été effectuées à l'aide d'un diffractomètre de marque X'Pert PRO. La source utilisée est une anticathode de cuivre fonctionnant sous une puissance du générateur à RX : 45 kV et 40 mA. Lorsqu'on irradie une espèce cristalline par un rayonnement X de longueur d'onde λ incliné d'un angle θ le rayonnement est diffracté si la loi de Bragg est vérifiée : $2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda$.

Des diffractogrammes sont obtenus à l'aide d'un diffractomètre à rayon X. Les positions et les intensités de pics observés sont comparées aux fichiers de référence PDF-ICDD (Powder Diffraction File - International Center for Diffraction Data) pour l'identification des phases minéralogiques présentes. Et éventuellement l'utilisation de RIR (Reference Intensity Ratio) inclus dans le logiciel HighScore Plus du fichier PDF-ICDD pour l'estimation semi quantitative des phases correspondantes quand celle-ci est requise et/ou possible.

2-Conditions expérimentales :

Diffractomètre X'Pert PRO, tube radiogène céramique à anticathode de cuivre

Logiciel d'acquisition des data analytique : DataCollector de PANalytical

Logiciel pour traitement des données: HighScore Plus de PANalytical

Longueur d'onde $\text{CuK}\alpha$ [Å]: 1,5418

Angle de départ [2θ .]: 2,0000

Angle final [2θ .]: 120,0000

Taille du pas [$2\theta^\circ$: 0,0170

Temps du pas [s] : 391.

Chapitre III

Les alliages quaternaires FeCrNbC

III.1. Introduction

Le niobium, le vanadium et le titane sont des éléments dont l'affinité pour le carbone est très forte. Les carbures formés sont stables et ne sont solubles qu'à très haute température. En effet, les carbures de niobium (NbC), ne se dissolvent dans l'austénite qu'au dessus de 1050°C. Une teneur très faible en Nb, V ou Ti (moins de 0,1 %) provoque une forte augmentation de la limite d'élasticité pouvant atteindre 100 à 150 N/mm² [69 San].

La présence du niobium dans les aciers modifie la composition chimique de la matrice et des carbures agissant ainsi sur le processus de solidification, et par conséquent sur l'équilibre des phases [88 Fis]. Par ailleurs, l'ajout du niobium améliore les propriétés mécaniques des superalliages à base de nickel [00 Car]. Toutes ces caractéristiques font que le niobium est souvent utilisé dans l'industrie des aciers inoxydables, dans la fabrication des superalliages, des verres optiques et émaux.

Selon Berns et col [83 Ber], une combinaison de chrome et de niobium à un taux ne dépassant pas 2,5% en poids confère aux aciers une bonne résistance à l'abrasion. Lorsque l'on compare les alliages à teneur élevée en carbone et en chrome aux alliages FeCrNbC, on s'aperçoit que ces derniers présentent une meilleure résistance à l'abrasion et à l'usure et ont une plus grande ténacité [07 Cor].

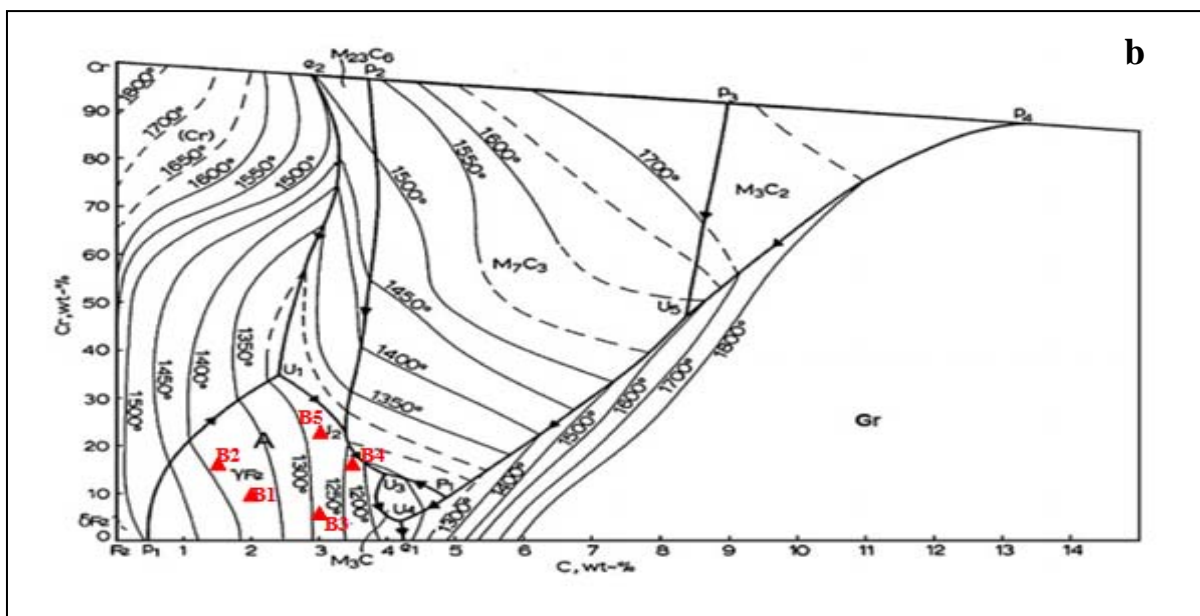
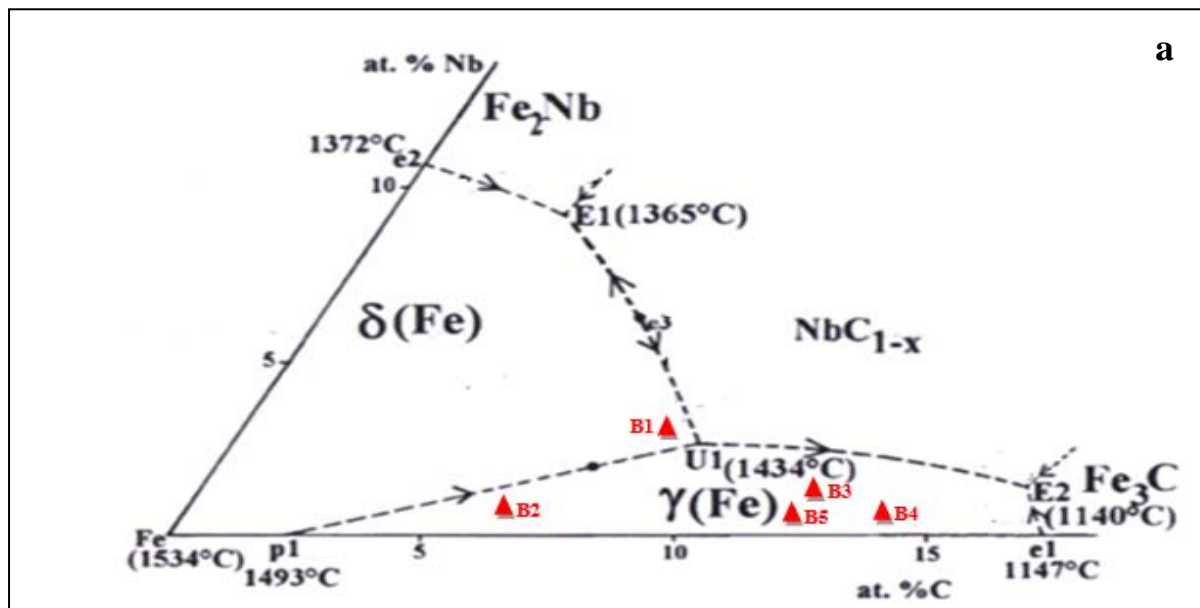
III.2. Résultats et discussion

Nous avons élaboré une série d'alliages quaternaires FeCrNbC dont les compositions en chrome, niobium et carbone sont comprises entre $5 \leq \text{Cr} \leq 21$ pds %, entre $1 \leq \text{Nb} \leq 5$ pds% et entre $1,5 \leq \text{C} \leq 3,5$ pds%. Le tableau III.1 comporte la composition de chaque alliage. Pour le choix des compositions étudiées, nous nous sommes basés sur les projections des nappes liquidus des ternaires FeCrC et FeNbC [06 Fan, 08 Had] et celle du quaternaire FeCrNbC [87 Kes]. Notons que ces dernières ont été établies pour certaines compositions en chrome (3,9, 9 et 15% Cr) (voir fig III.1).

Tableau III.1: Composition des alliages FeCrNbC en at.% et en pds%.

Alliages		Compositions			
		Fe	Cr	Nb	C
B1	(at.%)	79,26	9,12	2,83	8,77
	(pds.%)	84,00	9,00	5,00	2,00
B2	(at.%)	77,69	15,17	0,56	6,56
	(pds.%)	82,50	15,00	1,50	1,00
B3	(at.%)	81,43	4,86	1,08	12,62
	(pds.%)	90,00	5,00	2,00	3,00
B4	(at.%)	70,93	14,19	0,52	14,33
	(pds.%)	80,50	15,00	1,00	3,50
B5	(at.%)	66,90	20,12	0,53	12,44
	(pds.%)	75,00	21,00	1,00	3,00

Vu l'absence des diagrammes quaternaires FeCrNbC, nous présentons dans ce qui suit les résultats des analyses effectuées sur ces deux alliages dont les compositions sont portées sur les projections des nappes liquidus des systèmes ternaires FeNbC [08 Had] (fig. III.1a), FeCrC [06 Fan] (fig. III.1.b) et pseudo-ternaires (Fe,Cr)-Nb-C [87 Kes] (figs. III.1c et III.1d).



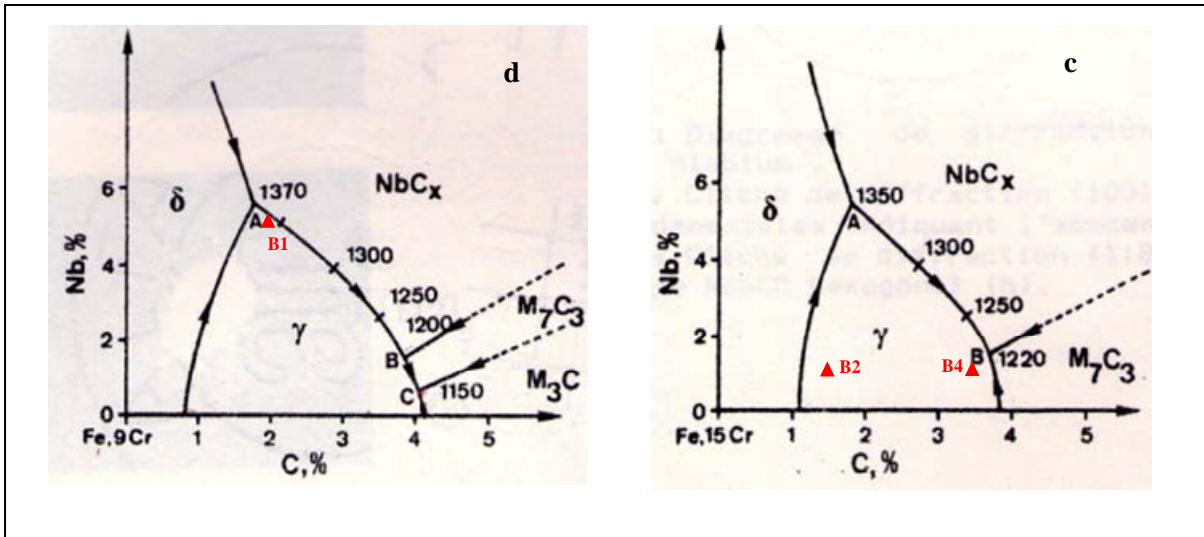
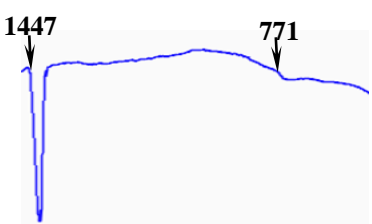
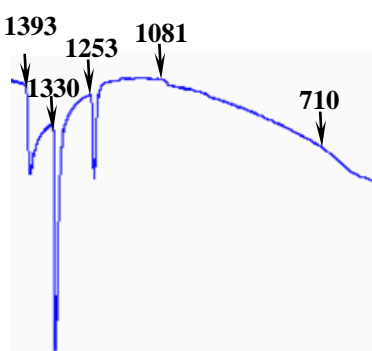
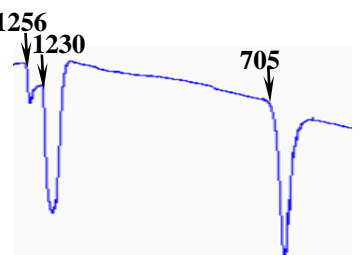
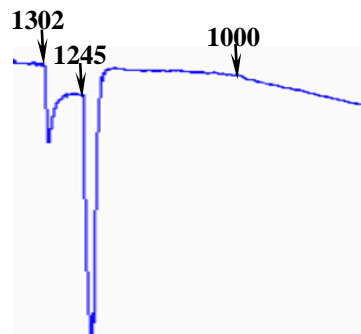


Figure III.1 : Projections respectives des nappes liquidus des deux systèmes ternaires. **a).** Fe-Nb-C [08 Had]. **b).** Fe-Cr-C [06 Fan]. **c).** pseudo-ternaires (Fe,Cr)-Nb-C [87 Kes] 9% pds de chrome dans la zone riche en fer. **d)** pseudo-ternaires (Fe,Cr)-Nb-C [87 Kes] 15% pds en chrome dans la zone riche en fer.

Pour se rapprocher de la composition d'alliages industriels, particulièrement des aciers inoxydables et des aciers à outil, nous avons utilisé des taux élevés en chrome. Contrairement aux alliages industriels, nous avons utilisé des teneurs en carbone plus élevées pour favoriser la formation des carbures mixtes, autres que les carbures de $(Nb, Cr)C_x$. En effet les carbures M_7C_3 et $M_{23}C_6$ sont des carbures mixtes ayant des propriétés différentes des monocarbures MC_{1-x} et par conséquent ont un impact sur les microstructures. Sachant que les microstructures et les propriétés mécaniques et électrochimiques sont étroitement liées, on peut aisément comprendre le choix de ce type de compositions. Dans le tableau III.2 sont consignés, les thermogrammes des alliages étudiés, les températures de transition de phases relevées par ATD ainsi que les phases formées.

Tableau III.2: Les thermogrammes, températures de transition et phases formées dans les alliages étudiés.

Alliages	Les thermogrammes	T(°C)	Phases formées
B1		1447	δ / MC_x (M=Nb,Cr)
		771	Transformation magnétique
B2		1393	δ
		1330	γ / MC_x
		1253	γ / M_7C_3
		1081	Ordre/ désordre
		710	Transformation magnétique
B4		1256	γ
		1230	γ / M_7C_3
		705	Transformation perlitique
B5		1302	γ
		1245	γ / M_7C_3
		1000	Ordre/ désordre

III.2.1. Alliage B1

Sur le spectre DRX (**fig III.2**), on peut repérer les raies caractéristiques de la ferrite α et des carbures MC_x (structure cubique) et M_7C_3 (hexagonale complexe) [67 Gol]. Toutefois, ces dernières sont d'une part de faibles amplitudes comparées à celles de la ferrite α et d'autre part sont légèrement décalées par rapport aux raies théoriques des carbures purs NbC_{1-x} . Ceci pourrait être expliqué par la formation de carbures mixtes incluant le niobium.

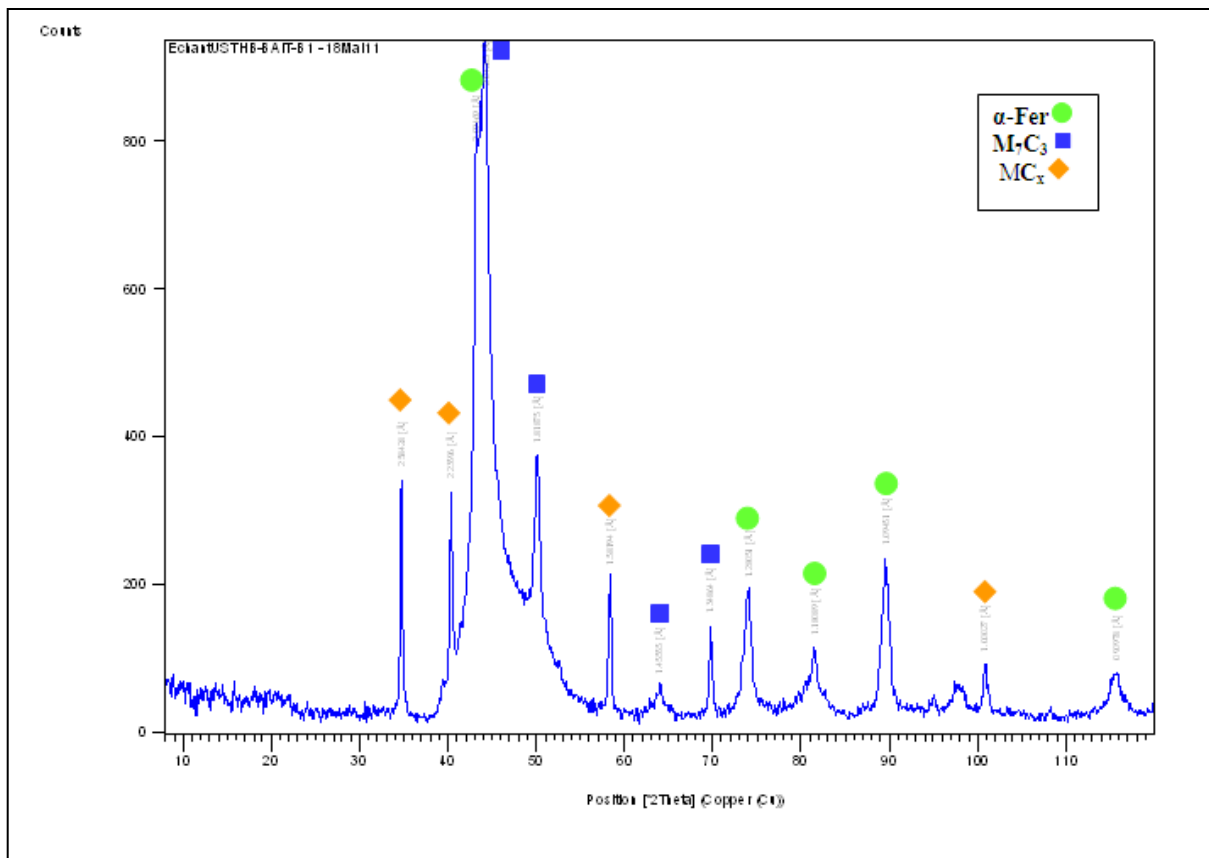


Figure III.2 : Diffractogramme de rayon X de l'alliage B1

Le thermogramme de cet alliage comporte un pic et un léger décrochement. Le premier, à 1447°C, est relatif à l'apparition de l'eutectique δ / MC_x ($M=Nb,Cr$) alors que le second est relatif à une transformation magnétique.

La microstructure de l'alliage B1 (**fig. III.3**) et (**fig. III.4**) est essentiellement constituée d'une matrice (Ferrite α identifiée par DRX) et de carbures : primaires anguleux (1) et eutectiques (2). Les taux en niobium, chrome et fer relevés

sur le spectre EDS de l'analyse globale sont différents de ceux de l'analyse ponctuelle. Le carbone ne peut être dosé de manière précise et le pic attribué à cet élément est donné à titre indicatif. Ces résultats confirment l'existence du chrome et du niobium dans la matrice à des taux relativement faibles par rapport à ce que donne l'analyse ponctuelle (III.4.b) d'un carbure primaire. Dans celui-ci, le niobium est prédominant et montre clairement que c'est un carbure de niobium (Nb, Cr)C_x

Les carbures eutectiques, étant très fins, n'ont pas pu être analysés, mais semblent être de deux types comme l'indique la diffraction des rayons X. En effet, la structure irrégulière, (en « écriture chinoise ») est la caractéristique des carbures de niobium. Le second type de carbures eutectiques est le carbure M₇C₃ qui succède à la formation des carbures de niobium eutectiques.

Par ailleurs et contrairement à ce que Kesri et col [87 Kes] avaient mentionné dans leurs travaux concernant le quaternaire FeCrNbC, nous n'avons pas relevé (par DRX et par métallographie) la présence de cémentite, ou de lédéburite (γ/M_3C).

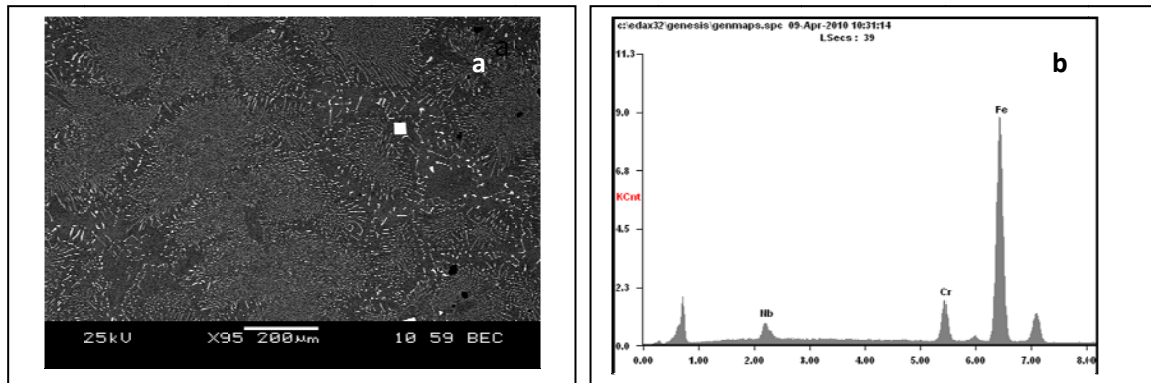


Figure III.3 : a) Micrographie MEB de l'alliage B1 montrant les carbures primaires facettés, les carbures eutectiques et la matrice α Fe. b) analyse globale à l'EDS de l'alliage B1 après ATD.

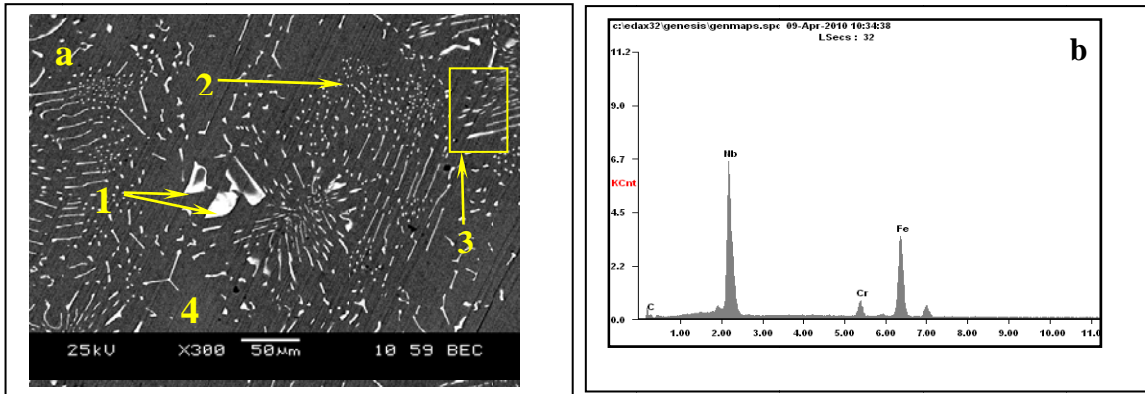


Figure III.4: a) : Micrographie MEB et son analyse ponctuelle à l'EDS de l'alliage B1 après ATD montrant le carbure primaire anguleux de niobium enrichi en chrome (Nb, Cr) C_{1-x} noté 1, les carbures eutectiques irréguliers notés 2, les carbures M₇C₃ notés 3 et la matrice ferritique notée 4.

III.2.2. Alliage B2

Le thermogramme relatif à l'alliage B2 comporte cinq pics à 1393°C, 1330°C, 1253°C, 1081°C et 710°C attribués respectivement à la formation de la phase primaire δ , de l'eutectique γ/MC_x , de l'eutectique γ/M_7C_3 , les deux derniers sont attribuables à la transformation ordre-désordre et à la transformation magnétique.

Le spectre de diffraction des rayons X obtenu sur l'alliage B2 est donné dans la figure III.5. Des phases carbures et la ferrite α ont été mises en évidence.

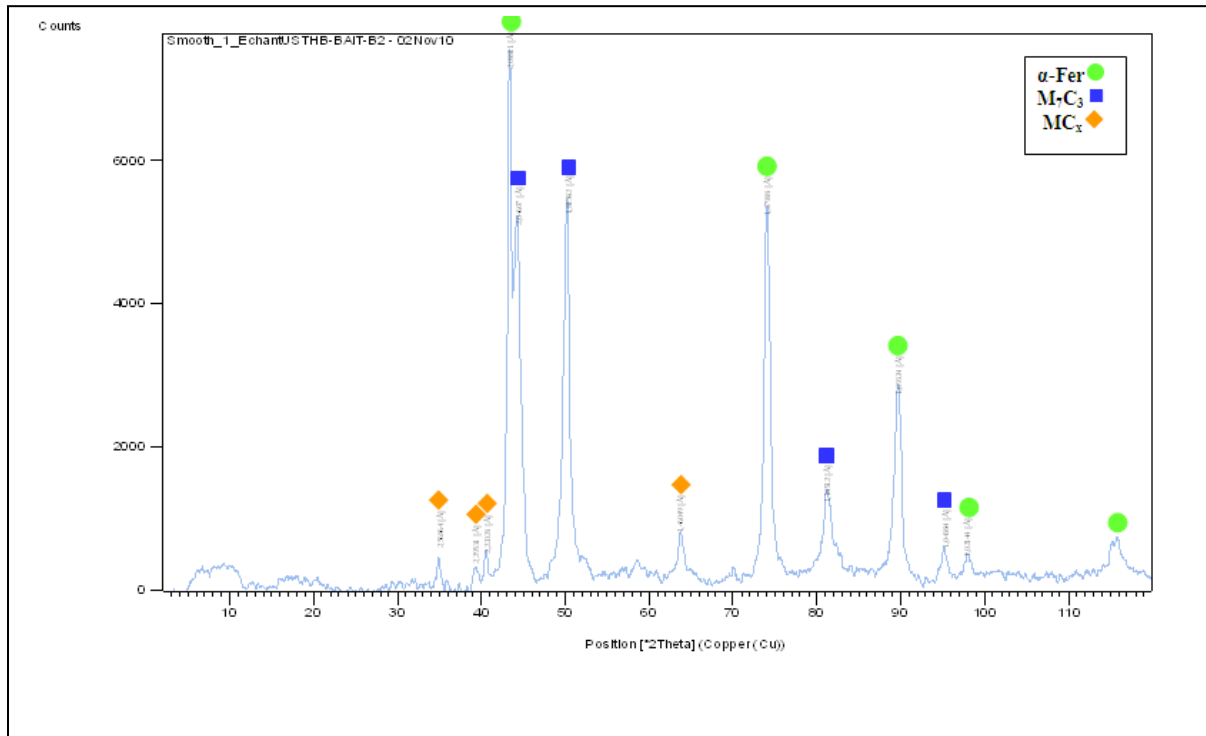


Figure III.5 : Diffractogramme de rayon X de l'alliage B2

L'indexation des raies de diffraction X révèle que l'échantillon B2 possède les mêmes phases carbures que l'échantillon B1. Néanmoins nous remarquons deux faits importants pouvant différencier B1 de B2. Le premier est que dans l'alliage B2, le pic à 44° en 2 θ est bien séparé du pic de la ferrite alors que dans le spectre de B1, il est difficile de différencier les deux pics. Cette séparation de pics pourrait expliquer nettement la formation successive de deux types de carbures eutectiques. Le second fait est que l'intensité des pics d'ATD relatifs aux carbures M_7C_3 est plus importante dans B2 que dans B1, alors que celle des carbures MC_x est moins importante dans B2 que dans B1.

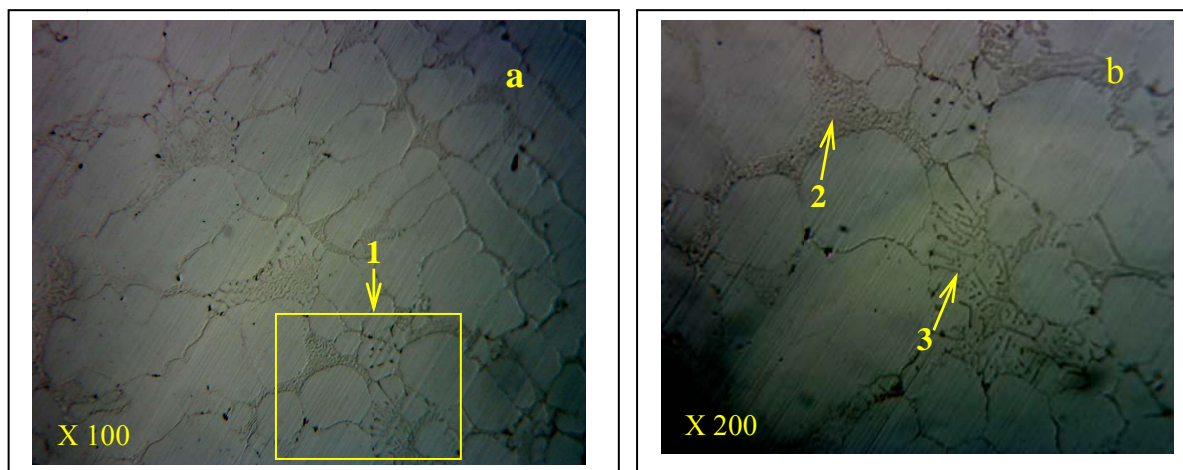


Figure III.6 : a) Micrographie optique de l'alliage **B2** montrant les structures dendritiques. b) agrandissement de la zone (1), montrant les carbures eutectiques, notés M_7C_3 (2) et les carbures de niobium eutectiques (3) en « écriture chinoise », notés MC_x .

La micrographie optique de B2 révèle la présence de dendrites, et de deux eutectiques γ/M_7C_3 et γ/MC_x . Les figures **III.6a** et **III.6b** illustrent les morphologies respectives des carbures MC_x et γ/M_7C_3 . La structure en écriture chinoise « chinese script » est celle qui caractérise les $(Nb, Cr)_C_x$. Les carbures M_7C_3 ont une morphologie différente et se localisent aux joints de grains et dans les sillons interdendritiques [10 Azi]. Ces carbures sont riches en chrome et peuvent contenir d'autres éléments [87 Kes]. Dans le cas de nos alliages, ils s'écrivent $(Cr, Nb, Fe)_7C_3$ ou encore M_7C_3 ($M \equiv Cr, Nb, Fe$).

Il est à noter que cette composition ne permet pas l'apparition de cémentite ni d'eutectique ternaire et cela à cause de son faible taux de carbone (1%.pds). Dans les travaux de Kesri et col [87 Kes], sur la projection du pseudo-ternaire Fe-Cr(15)-NbC, il se produit un eutectique ternaire à 1220°C où les phases en équilibre sont Liq, MC_x , γ et M_7C_3 .

III.2.3. Alliage B4

Le spectre DRX (fig. **III.7**) obtenu sur cet alliage met en évidence la présence de la ferrite α , les phases carbures M_7C_3 et MC_x .

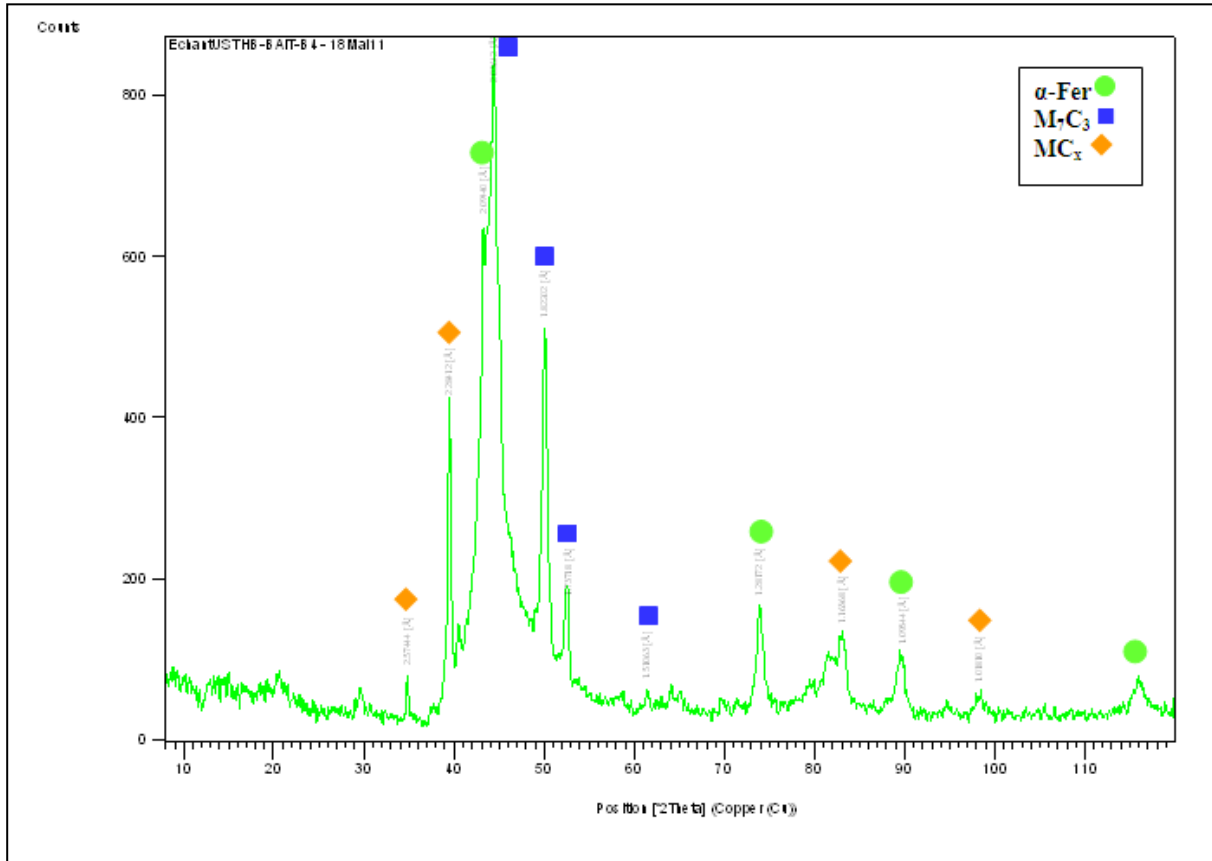


Figure III.7 : Diffractogramme de rayon X de l'alliage B4.

Cette composition semble favoriser la formation de carbures de chrome M_7C_3 au dépens des carbures de niobium MC_x . Ceux-ci sont en très faible quantité puisqu'ils ne sont pas identifiés de manière claire sur le spectre DRX.

A l'opposé, les pics relatifs aux carbures M_7C_3 leur sont attribués sans aucune ambiguïté.

La microstructure représentée par la figure III.8 est une vue d'ensemble de l'alliage B4. Celle-ci montre l'existence de trois phases, attribuées selon leurs morphologies et leurs températures d'apparition à l'austénite γ et l'eutectique γ/M_7C_3 . La matrice est de même nature que celle des autres alliages. Les micrographies optiques présentées dans les figures III.8a, III.8b rendent compte de la prédominance des carbures eutectiques M_7C_3 .

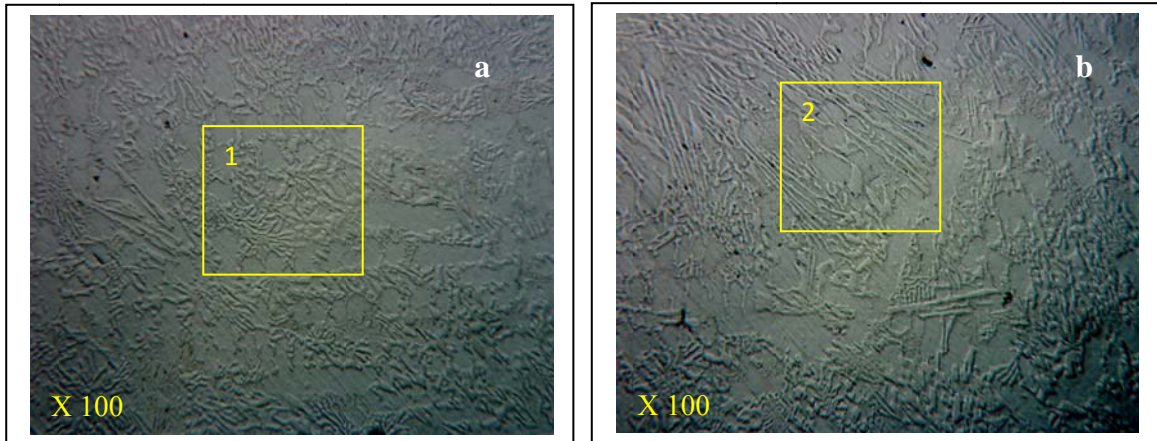


Figure III.8 : a) Micrographie optique de l'alliage B4 montrant les carbures eutectiques, notés M_7C_3 (zone 1). b) Micrographie optique de l'alliage B4 montrant les carbures de MC_x lamellaires (zone 2).

Les carbures de niobium sont eux confinés dans des régions assez restreintes du lingotin d'ATD comme le montre la figure **III.8a**.

III.2.4. Alliage B5

Sur le thermogramme obtenu au refroidissement de cet alliage, on note la présence de deux pics et d'un décrochement. Le premier est attribué à la phase primaire γ , le second à la transformation eutectique γ/M_7C_3 et le troisième à la transformation ordre-désordre.

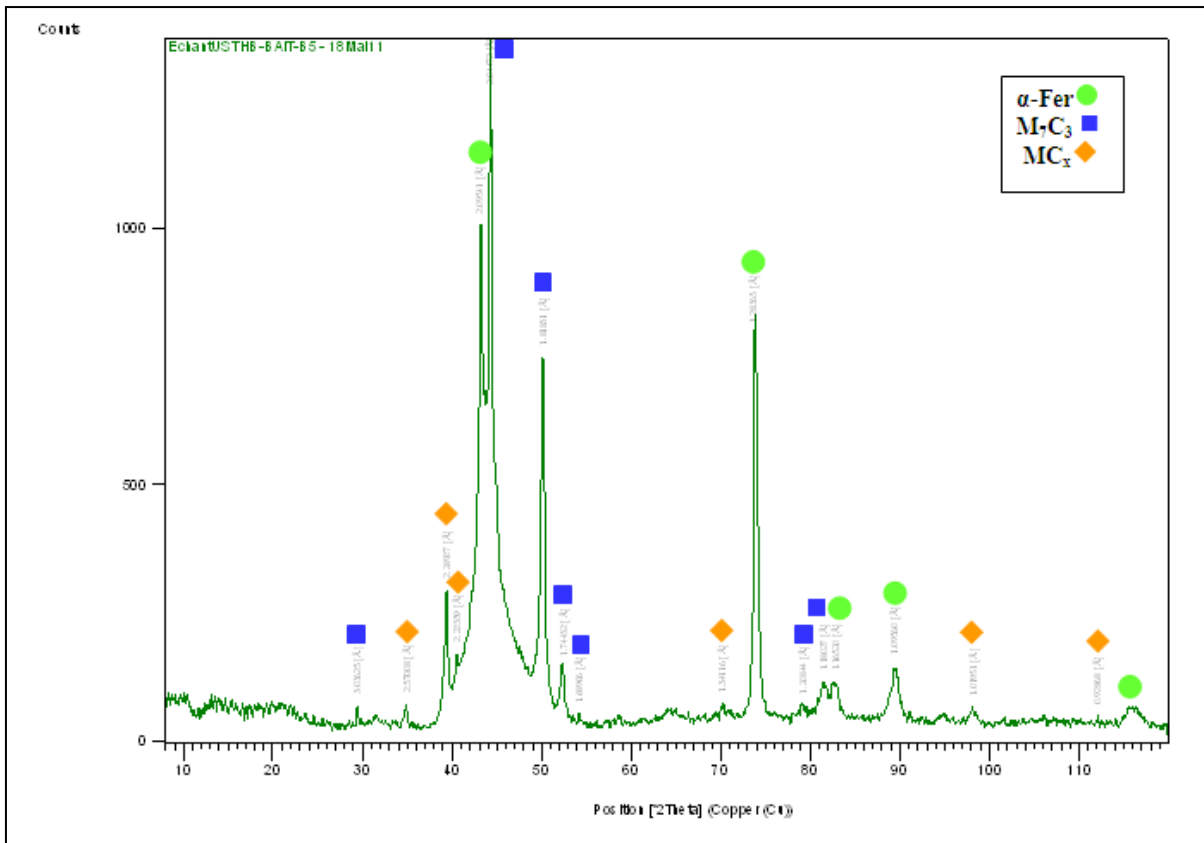


Figure III.9 : Diffractogramme de rayon X de l'alliage B5.

De même que pour les alliages précédents, l'analyse par diffraction des rayons X de B5 révèle la présence des carbures de chrome et de niobium en plus de la ferrite.

L'observation à fort grossissement de l'espace interdendritique révèle une structure eutectique très fine. La confirmation de la nature de cette dernière nécessite une analyse par EDS et peut être clarifiée par d'autres investigations complémentaires comme la DRX. Les micrographies optiques de cet alliage sont données dans les figures qui suivent.

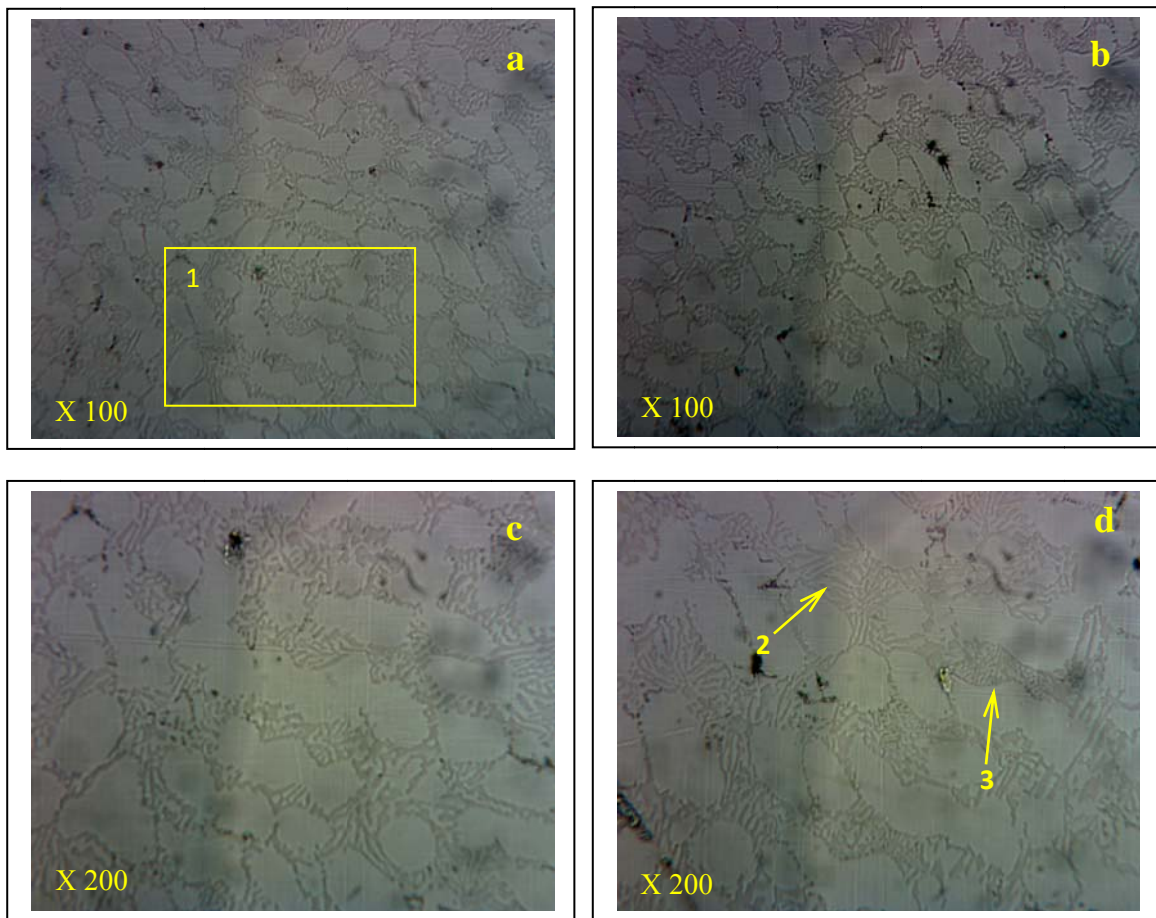


Figure III.10 : a, b) Micrographies optiques de l'alliage B5 montrant les structures dendritiques. c) agrandissement de la zone (1). d) Micrographie optique montrant les carbures eutectiques (2), notés M_7C et les carbures de niobium eutectiques (3) en « écriture chinoise » notés MC_x , respectivement.

L'alliage B5 présente des microstructures similaires à celles de l'alliage B2, effectivement on distingue clairement les dendrites, l'eutectique γ/M_7C_3 et l'eutectique; les carbures NbC_x apparaissant au fond des sillons interdendritiques.

III.3. Conclusion

Dans cette partie de notre étude, après avoir eu recours à la métallographie et aux différentes méthodes citées précédemment, nous avons constaté ce qui suit :

- les carbures de niobium se forment préférentiellement dans les alliages à bas chrome.
- leur morphologie change avec la quantité de chrome.
- l'ordre d'apparition des carbures eutectiques MC_x et M_7C_3 devient difficile à déterminer lorsque la quantité de carbures de chrome augmente.
- les microstructures observées n'ont pas montré l'existence de cémentite ni de lédéburite comme mentionné dans des travaux antérieurs.

Chapitre IV

Les alliages quaternaires FeCrVC

IV.1. Introduction.

Le vanadium est un métal qui constitue 0,015% de l'écorce terrestre. Les principaux gisements naturels se trouvent en Afrique du Sud (42,2%), en Russie (39,2%) et en Chine (12,7%). C'est un élément d'alliage utilisé dans de nombreux types d'alliages et ouvrages dont les aciers à outils, le bâtiment, les ponts, l'automobile, les conduites de gaz ou de pétrole, certaines machines et pour le fonctionnement d'usines à de très hautes températures [10 Gan].

Le vanadium est toujours utilisé au 21ème siècle alors que de nombreuses applications sont encore prévues. Celles-ci comprennent les coques de réacteurs à fusion, de nouveaux alliages d'acier et de titane utilisés pour des centrales électriques et des avions ainsi que des piles au vanadium qui seront utilisées pour le stockage d'énergie.

L'addition de chrome à l'acier augmente sa passivité vis-à-vis de nombreux agents corrosifs et augmente ses propriétés mécaniques. On rencontre des alliages à moins de 3 % de Cr dans les équipements automobiles [94 Chi]. La principale application industrielle se situe cependant dans la fabrication d'aciers inox (teneur en Cr > 12 %). L'association du vanadium avec le chrome confère aux aciers à coupe rapide une dureté élevée, une excellente résistance à l'usure, à l'oxydation en formant des carbures MC et M_7C_3 [92 Kud-95 Han, 92 Has].

Le chrome et le vanadium augmentent la capacité de trempe de l'acier. Des effets de synergie, pas totalement définis, peuvent également être observés lorsque des combinaisons sont utilisées à la place d'éléments d'alliage individuels. Le chrome confère résistance à la corrosion et à l'oxydation au matériau, ainsi qu'une résistance aux températures élevées et à l'abrasion. Le vanadium inhibe la croissance du grain lors des traitements thermiques tout en améliorant la résistance des aciers trempés et revenus. Dans le système quaternaire FeCrVC, deux carbures importants sont présents, à savoir, les carbures MC issus du système ternaire FeVC et les carbures M_7C_3 issus du ternaire FeCrC.

IV.2. Alliages Quaternaires FeCrVC.

Pour le second système FeCrVC, les compositions en chrome, vanadium et carbone varient entre $4 \leq Cr \leq 20$ pds %, entre $2 \leq V \leq 8$ pds% et entre $2 \leq C \leq 3$ pds%. Le tableau **IV.1** comporte la composition de chaque alliage étudié.

Tableau IV.1: composition des alliages FeCrVC.

Alliages		Compositions			
		Fe	Cr	V	C
A1	(at.%)	75,88	3,83	7,82	12,45
	(pds.%)	85,00	4,00	8,00	3,00
A2	(at.%)	82,36	4,96	4,05	8,60
	(pds.%)	89,00	5,00	4,00	2,00
A3	(at.%)	70,64	14,78	6,03	8,53
	(pds.%)	77,00	15,00	6,00	2,00
A4	(at.%)	66,59	19,07	1,94	12,38
	(pds.%)	75,00	20,00	2,00	3,00

De même que pour le système FeCrNbC, nous avons porté les compositions des alliages caractérisés sur les projections des nappes liquidus des systèmes ternaires FeVC [88 Kes] et FeCrC [06 Fan] représentées respectivement sur les figures **IV.1a** et **IV.1b**.

Nous représentons dans ce qui suit les résultats obtenus sur les alliages types.

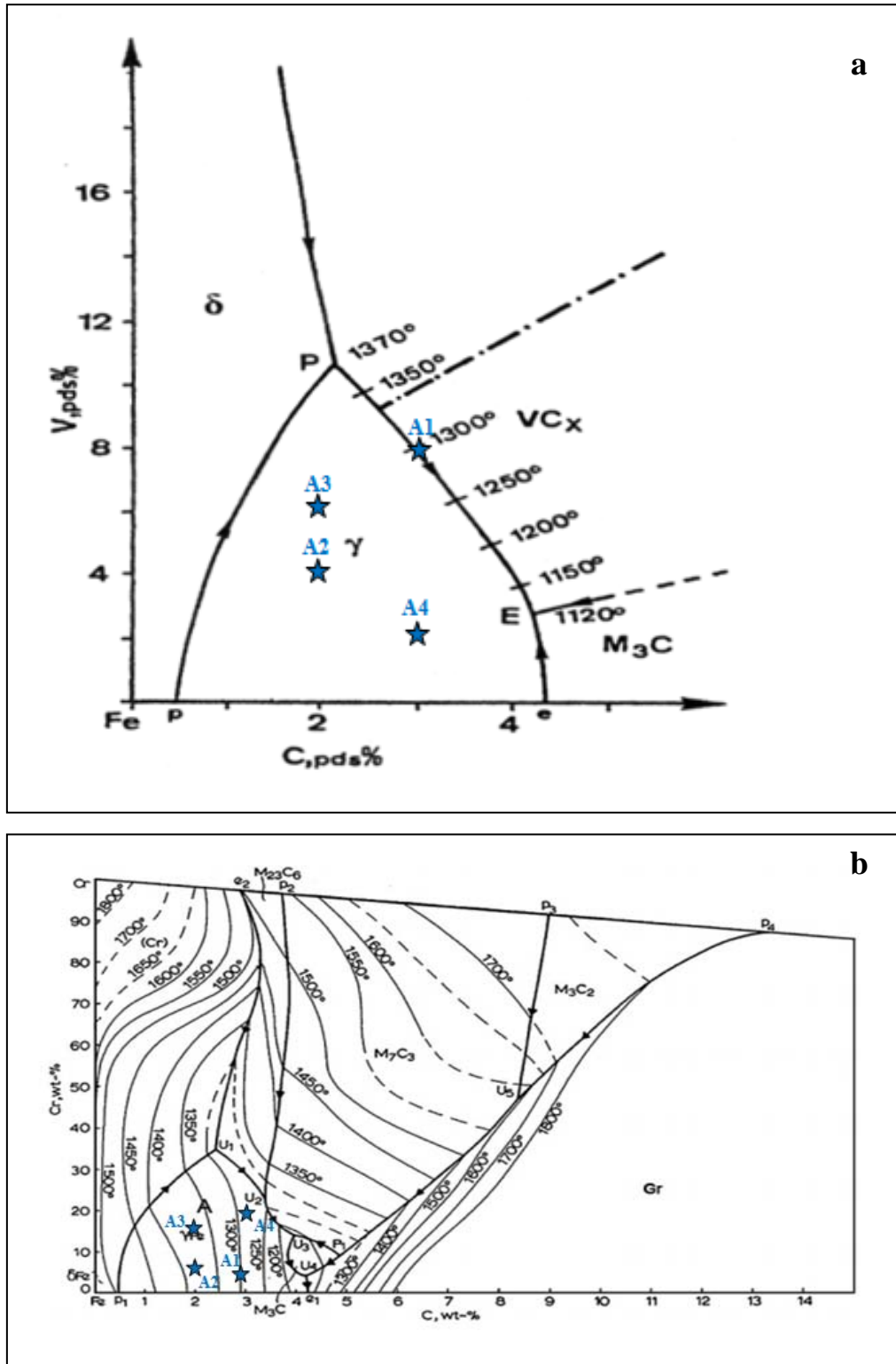
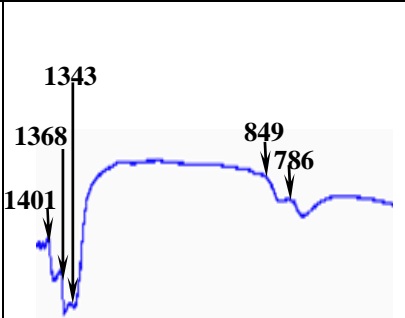
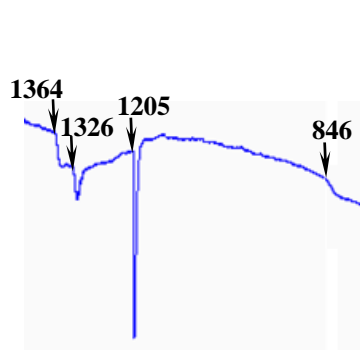
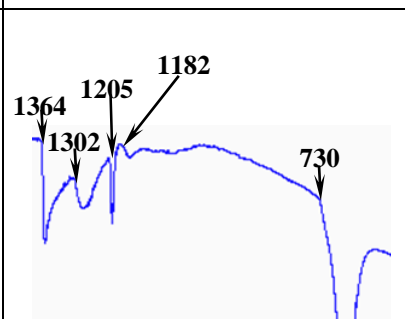
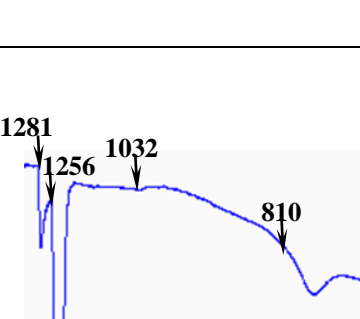


Figure IV.1 : Projections respectives des nappes liquidus des deux systèmes ternaires, a). Fe-V-C [88 Kes]. b). Fe-Cr-C [06 Fan] dans la zone riche en fer.

Chapitre IV: Les alliages quaternaires FeCrVC

Tableau IV.2 : Les thermogrammes, températures de transition et phases formées dans les alliages étudiés.

Alliages	Les thermogrammes	T(°C)	Phases formées	Alliages	Les thermogrammes	T(°C)	Phases formées
A1		1401	δ	A3		1364	δ
		1368	δ/ MC _x			1326	δ/ MC _x
		1343	γ/ M ₇ C ₃			1205	δ/ M ₇ C ₃
		849	Transformation ferritique			846	Transformation magnétique
		786	Transformation magnétique				
A2		1364	γ	A4		1281	γ
		1302	γ/ MC _x			1256	γ/M ₇ C ₃
		1205	γ/M ₇ C ₃			1032	Ordre/ désordre
		1182	Ordre/ désordre			810	Transformation magnétique
		730	Transformation perlitique				

IV.2.1. Alliage A2

Le spectre de diffraction des rayons X représenté dans la figure IV.2 mettant en évidence les monocarbures de vanadium enrichis en chrome MC_x , ($M \equiv V, Cr$), la ferrite α et les carbures M_7C_3 .

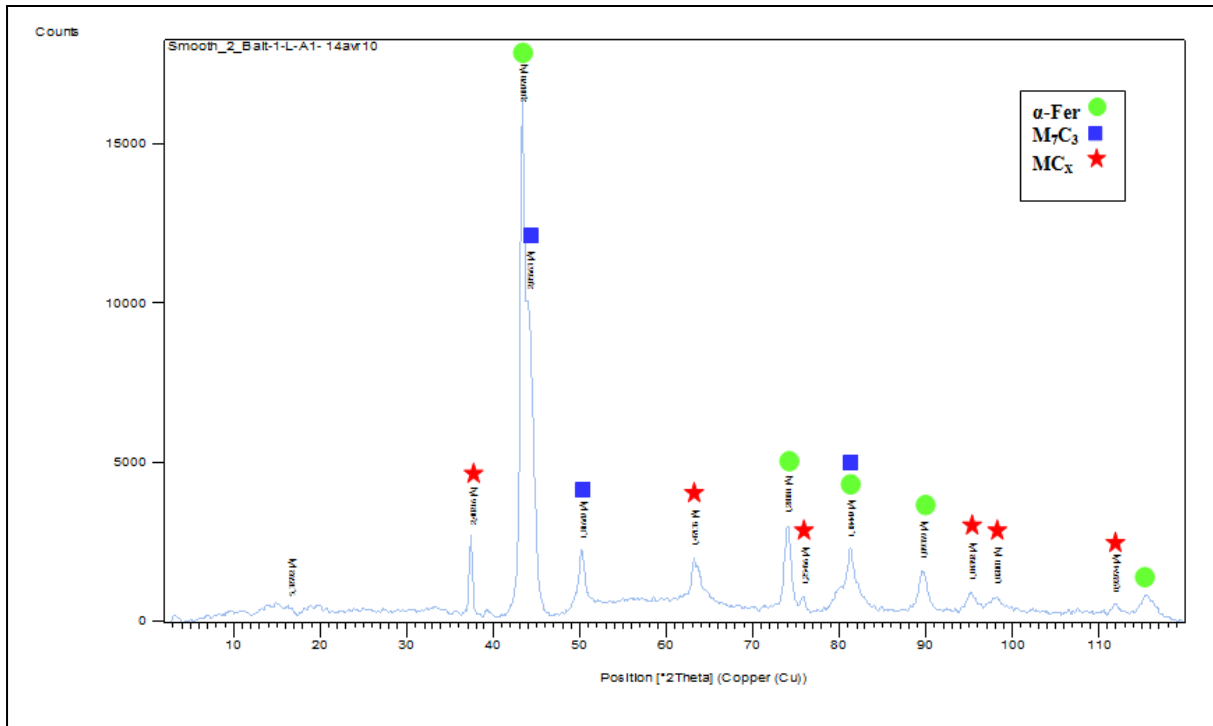


Figure IV.2 : Diffractogramme de rayon X de l'alliage A2.

Le dépouillement du thermogramme ATD et l'observation des micrographies obtenues après refroidissement (figs. IV.3a et IV.3b) de l'alliage A2 nous a permis d'attribuer les pics d'ATD (tableau IV.2) respectivement à la formation de: la phase primaire γ , de l'eutectique γ/MC_x (zone2) et de l'eutectique γ/M_7C_3 (zone1). Notons la présence d'un décrochement à $T=1182^\circ\text{C}$ relatif à la transformation ordre-désordre et d'un pic perlitique.

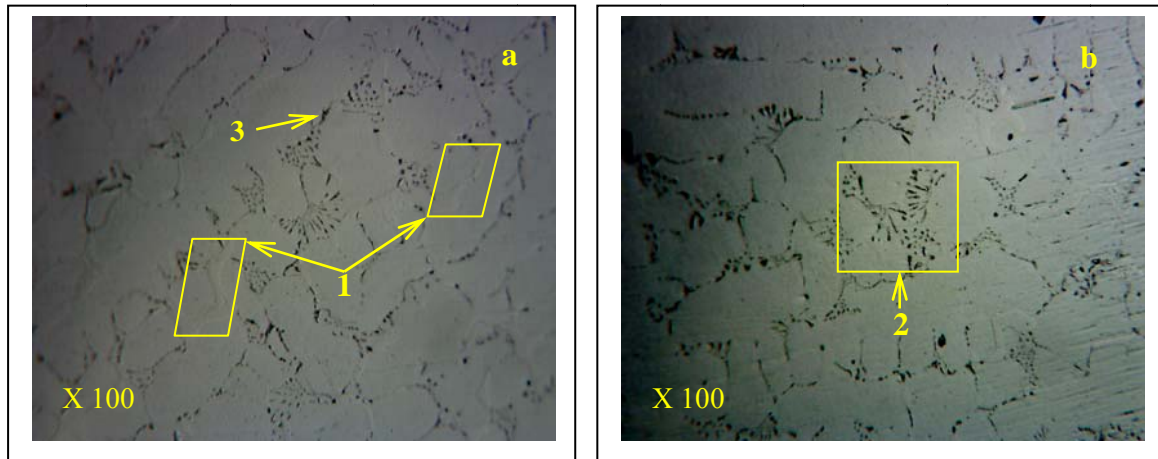


Figure IV.3 : Micrographies optiques de l'alliage A2 montrant l'eutectique γ/MC_x fibreux régulier dans la zone (2) et les carbures de chrome identifiés dans la zone (1) [83 DeM, 07 Fen].

Les carbures eutectiques MC_x ont pu être analysés par EDS comme le montre le spectre dans la figure IV.4. Il apparaît clairement que ce type de carbure contient du chrome d'où l'écriture $(V, Cr)C_x$.

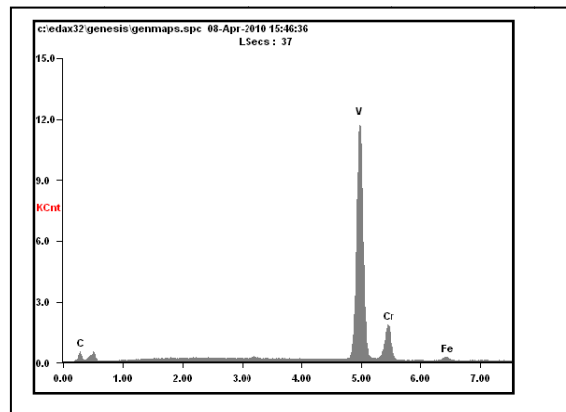


Figure IV.4: Spectre EDS montrant l'analyse ponctuelle du carbure MC_x noté 3 dans la figure IV.3.

Ces résultats sont en parfait accord avec ceux précédemment cités dans les travaux de DeMello et col [83 DeM, 07 Fen].

Les carbures M_7C_3 (zone1) n'ont pas pu être analysés par EDS, cependant leur morphologie assez particulière nous a permis de les identifier sans ambiguïté aux carbures $M_7C_3(Cr, V)_7C_3$ [83 DeM].

IV.2.2. Alliage A3

Les températures d'apparition des phases dans l'alliage A3 sont relatives, tout comme pour les alliages A1 et A2, à l'apparition respective de δ , δ/MC_x , δ/M_7C_3 et à la transformation magnétique.

Notons toutefois quelques différences concernant l'amplitude des pics et les transformations à l'état solide.

En effet, lorsqu'on compare les thermogrammes des alliages A2 et A3, on constate que tous les deux commencent leur solidification à $1364^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$. Ceci étant possible sachant que tous deux se retrouvent pratiquement sur les mêmes isothermes dans les ternaires FeVC et FeCrC. Ce comportement est dû au taux de carbone contenu dans les deux alliages.

Concernant l'amplitude du pic à 1205°C , nous pouvons expliquer son importance dans l'alliage A3 par rapport à A2 par le fait que la teneur en chrome soit plus importante. La présence de ce dernier favorise la formation de M_7C_3 .

En phase solide dans l'alliage A2 se forme une perlite que nous ne retrouvons pas dans A3. Ce dernier présente plutôt une transformation magnétique liée principalement à la somme des éléments alphas (Cr et V) par rapport à l'élément gamma (carbone). Dans l'alliage A3, la somme (Cr+V) est plus grande que dans A2 et par conséquent la quantité de carbures formés est plus élevée que celle relevée dans A2. Le taux de carbone restant ne peut alors plus donner lieu à la formation d'une perlite et l'alliage se comporte comme un alliage ferritique.

La microstructure représentée par la figure IV.5 est une vue d'ensemble de l'alliage A3. Celle-ci montre l'existence de deux phases, attribuées selon leurs morphologies et leurs températures d'apparition à la ferrite δ et l'eutectique δ/MC_x .

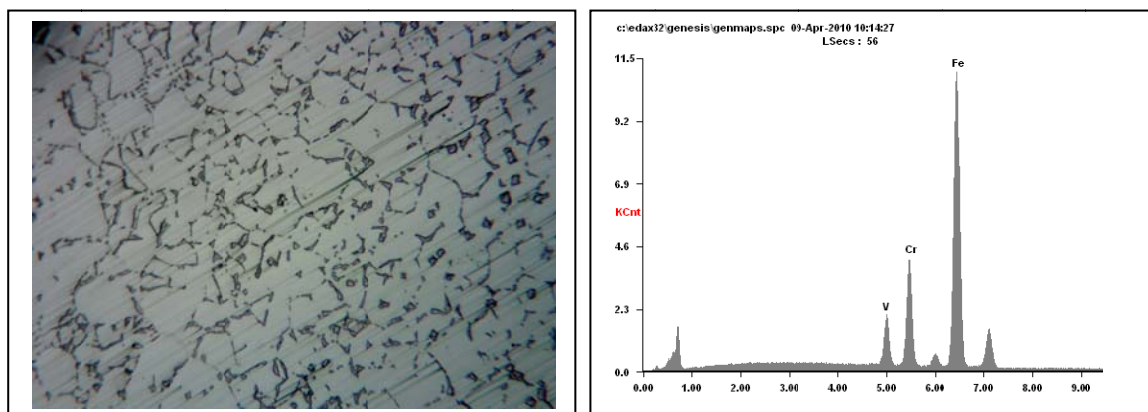


Figure IV.5: Micrographie MEB de l'alliage A3 à gauche et son analyse globale à droite.

La micrographie représentée par la figure (IV.6.a) rend compte de la présence de la phase primaire δ (1) (à basse température), ainsi que des deux types de carbures : de vanadium (2) et de chrome (3).

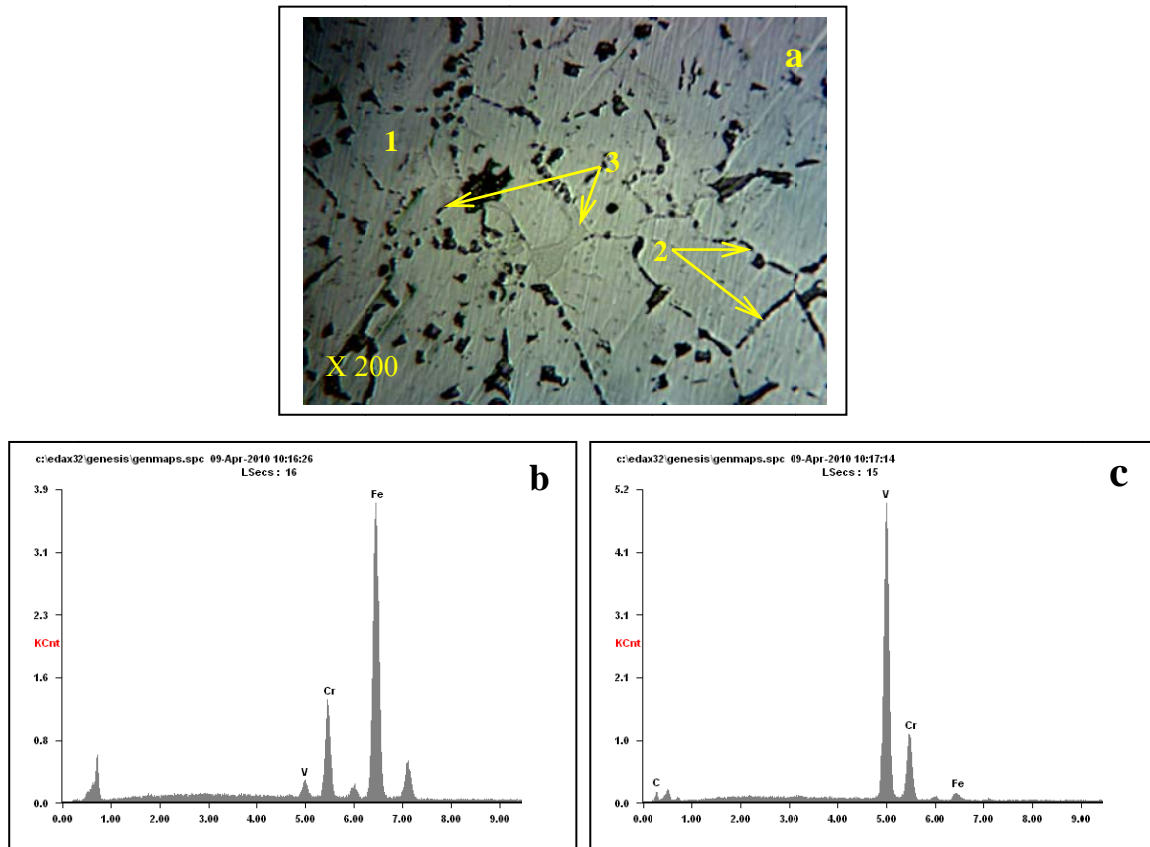


Figure IV.6: a). Micrographie MEB d'une région de l'alliage A3 montrant la matrice δ Fe notée (1) et son analyse à l'EDS (fig.b). c). Analyse globale des carbures eutectiques de vanadium enrichis en chrome; notés (V, Cr) C_{1-x} (2). Les carbures de chrome notés (3) [83:DeM, 07 Fen].

VI.2.3. Alliage A4

Le thermogramme de l'alliage A4 (tableau IV.2) est composé de deux pics et deux décrochements correspondant respectivement à l'apparition de la phase primaire δ , de l'eutectique δ/M_7C_3 . Les deux décrochements sont relatifs à la transformation ordre/désordre et à la transformation magnétique.

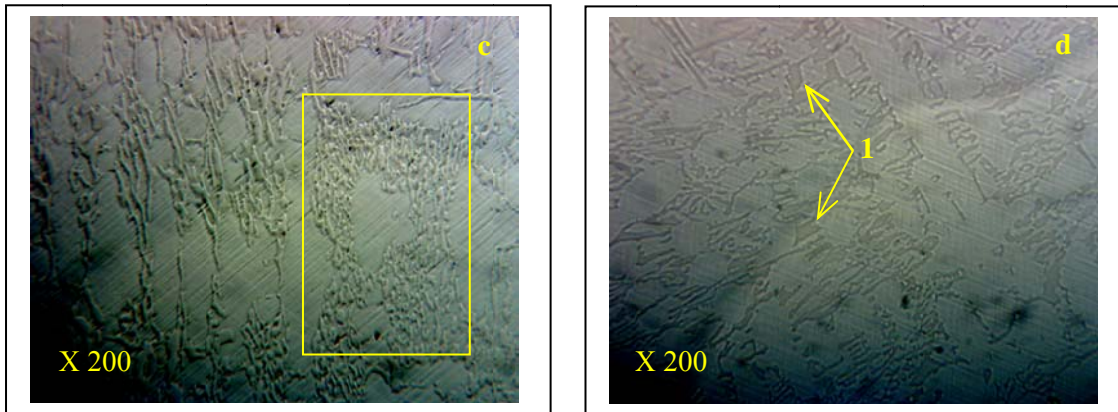


Figure IV.8: a, b). Micrographies optiques de l'alliage A4 montrant les structures dendritiques. **c).** Agrandissement d'une région de la figure (a) montrant la structure cerveau attribuée aux carbures M_7C_3 . **d).** Carbure de vanadium MC_x noté 1.

La microstructure (figure **IV.8**) est une vue d'ensemble de l'alliage A4. Celle-ci montre l'existence de trois phases, attribuées selon leurs morphologies et leurs températures d'apparition à la ferrite δ , l'eutectique δ/M_7C_3 . La matrice (dendrites) est de même nature que celle des autres alliages. La morphologie des carbures de vanadium eutectiques se présente sous forme de lamelles alors que celle des carbures M_7C_3 ressemble à celle d'un « cerveau », d'où l'appellation en anglais « Brain structure » [**98 Keu**].

Selon les énergies libres de Gibbs, citées par Bratberg et Lee [**04 Bra**], il est évident que le carbure MC_x est très stable et son énergie libre de formation ne change que faiblement avec la température. Ainsi, il est supposé que MC_x est la première phase à précipiter lors de la solidification. La formation du carbure de vanadium diminue la teneur en vanadium ce qui conduit à la formation de la cémentite. Cela n'est pas le cas de nos alliages du fait qu'une teneur plus élevée en chrome (20 pds %) favorise plus la formation des carbures M_7C_3 que M_3C .

IV.3. Conclusion

Dans cette seconde partie, nous avons pu caractériser les différentes microstructures des alliages FeCrVC étudiés. Seules certaines compositions riches en vanadium, présentent en même temps les carbures de vanadium et de chrome.

Les carbures de chrome seuls n'apparaissent que lorsque le taux de vanadium est faible. En effet, celui-ci se dissout dans les carbures de chrome $(Cr, V)_7C_3$.

Conclusion générale

L'addition des éléments carburigènes Cr, Nb et V à des alliages base fer a donné lieu à des microstructures types. Dans le cas du quaternaire **FeCrNbC**, lorsque le taux de niobium est élevé, nous observons aisément une structure eutectique de carbures de niobium et une autre de carbure de chrome. Toutefois, si la teneur en chrome est la plus élevée, seuls les carbures mixtes M_7C_3 sont formés, donnant lieu à un eutectique γ/M_7C_3 ou δ/M_7C_3 selon la teneur initiale en carbone.

Dans les alliages **FeCrVC** il se forme, également, deux structures eutectiques MC_x et M_7C_3 si le taux de vanadium est suffisamment élevé. L'eutectique M_7C_3 apparaît seul au fur et à mesure que le taux de chrome initial s'élève.

Si le comportement de ces deux séries d'alliages semble être identique concernant les séquences de refroidissement, il n'en demeure pas moins qu'il soit quelque peu différent sur le plan microstructural. En effet, les carbures de niobium sont de morphologie irrégulière alors que les carbures de vanadium sont réguliers. Les microstructures des alliages **FeCrNbC** et **FeCrVC** sont alors légèrement différentes.

Les carbures MC_x , formés lors du refroidissement des alliages étudiés, sont des carbures de niobium ou de vanadium contenant du chrome. Ils s'écrivent alors comme suit $(Nb,Cr)C_x$ ou $(V,Cr)C_x$. Les carbures M_7C_3 sont aussi enrichis en niobium ou en vanadium et leur formules respectives sont $(Cr,Nb)_7C_3$ et $(Cr,V)_7C_3$. Leur morphologie « Brain structure » est assez particulière ce qui les différencie des autres types de carbures.

Tous ces résultats nous incitent à orienter notre recherche vers une étude de la solidification de cette catégorie d'alliages. Les séquences de refroidissement proposées constituent une ébauche pour le tracé d'une projection des nappes liquidus des quaternaires **FeCrNbC** et **FeCrVC**. Par ailleurs, les microstructures observées serviront à comprendre d'autres plus complexes, notamment celles d'aciers inoxydables ou d'alliages utilisés dans le domaine des biomatériaux.

Liste des illustrations

Liste des illustrations

Liste des figures

Chapitre I

Figure I.1 : Aspect du Chrome pur (a), vanadium pur (b) et niobium pur (c).....	5
Figure I.2: Système Fer-graphite en pointillés et fer-cémentite en trait plein. Diagramme de phases calculé	7
Figure I.3: Diagramme de phase du système Cr-diamant.....	8
Figure I.4: Diagramme de phase du système V-C.....	9
Figure I.5: Diagramme de phases du système Nb-C.....	11
Figure I.6: Projection liquidus du système ternaire Fe-Cr-C.....	12
Figure I.7: projection liquidus du système ternaire Fe-V-C.....	13
Figure I.8: Projection de la nappe liquidus du système Fe-Nb-C dans l'angle riche en fer.....	14
Figure I.9: courbe de refroidissement représentant la surfusion d'un métal.....	16
Figure I.10 : description schématique des deux types d'interface.....	17

Chapitre III

Figure III.1 : Projections respectives des nappes liquidus des deux systèmes ternaires.....	27
Figure III.2 : Spectre DRX de l'alliage B1 mettant en évidence la phase $\alpha(\text{Fe})$ et les phases carbures formées dans cet alliage	29
Figure III.3 : a) Micrographie MEB de l'alliage B1 montrant les carbures primaires facettés, les carbures eutectiques et la matrice αFe . b) analyse globale à l'EDS de l'alliage B1....	30
Figure III.4: a) : Micrographie MEB et son analyse ponctuelle à l'EDS de l'alliage B1.....	31
Figure III.5 : Spectre DRX de l'alliage B2 mettant en évidence la phase $\alpha(\text{Fe})$ et les phases carbures formées dans cet alliage.....	32
Figure III.6 : a) Micrographie optique de l'alliage B2 montrant les structures dendritiques.....	33
Figure III.7 : Spectre DRX indexé de l'alliage B4 mettant en évidence les phases carbures et la phase $\alpha(\text{Fe})$	34
Figure III.8 : a) Micrographie optique de l'alliage B4 montrant les carbures eutectiques.....	35
Figure III.9 : Spectre DRX de l'alliage B3 mettant en évidence la phase $\alpha(\text{Fe})$ et les phases carbures formées dans cet alliage.....	36
Figure III.10 : a, b) Micrographies optiques de l'alliage B5 montrant les structures dendritiques....	37

Chapitre IV

Figure IV.1 : Projections respectives des nappes liquidus des deux systèmes ternaires.....	41
Figure IV.2 : Spectre DRX après indexation des raies de l'alliage A2 mettant en évidence les phases carbures et la phase $\alpha(\text{Fe})$ formées.....	43
Figure IV.3 : Micrographies optiques de l'alliage A2 montrant l'eutectique γ/MC_x fibreux régulier dans la zone (2) et les carbures de chrome identifiés dans la zone (1).....	44
Figure IV.4: Spectre EDS montrant l'analyse ponctuelle du carbure MC_x	44
Figure IV.5: Micrographie MEB de l'alliage A3 à gauche et son analyse globale à droite.....	45
Figure IV.6: a). Micrographie MEB d'une région de l'alliage A3 montrant la matrice δFe notée (1) et son analyse à l'EDS.....	46
Figure IV.7: Spectre DRX indexé de l'alliage A4 mettant en évidence la phase $\alpha(\text{Fe})$ et les carbures M_7C_3 et MC_x	47
Figure IV.8: a, b). Micrographies optiques de l'alliage ATD montrant les structures dendritiques. c). Agrandissement d'une région de la figure (a) montrant la structure cerveau attribuée aux carbures M_7C_3 . d). Carbure de vanadium MC_x noté 1.....	48

Liste des tableaux

Chapitre I

Tableau I.1 : Propriétés générales des éléments Cr, V et Nb.....	5
Tableau I.2: Caractéristiques structurales et physicochimiques des carbures des métaux de transitions Cr, V et Nb.....	15

Chapitre III

Tableau III.1: Composition des alliages FeCrNbC en at% et en pds%.....	25
-------------------------------------------------------------------------------	----

Chapitre IV

Tableau IV.1: composition des alliages FeCrVC.....	40
Tableau IV.2 : Les thermogrammes, températures de transition et phases formées dans les alliages étudiés.....	42

Références bibliographiques

- [53 Ric] : F.D. Richardson: J, iron steel inst.,.vol33. (1953) pp. 175-80.
- [54 Max] : J.C. MAXWELL, dover publication, (1954) 493.
- [58 Bun] : K. BUNGARDT, E. KUNZE and E. HORN: Arch Eisenhu henwes, vol 29 (1958) pp.193-203.
- [58 Han] : M. HANSEN, K. ANDRKO, *Constitution of Binary Alloys*, 2^{sd} ed, Mc Graw-Hill, New York, (1958).
- [60 Duw] : P. DUWEZ, R.H. Willens, W. Clement, J. Appl. Phys., 31 (1960) 1136 et 1500
- [61 Smy] : W. R SMYTHE, the physics by fluides. Volume 4, (1961) 6.
- [63 Cha] : B. CHALMER, Métallurgie physique, Dunod, (1963) 430.
- [67 Gol] : H. J. GOLDSCHMIDT, *Interstitial Alloys*, London Butterworths, (1967).
- [69 Ben] : J. BENARD, A. MICHEL, J.PHILIBERT et J.TALBOT, *Métallurgie Générale*, Edition Masson. 2^{ème} édition, (1969).
- [69 San] : SANZ (G.) et GRUMBACH (M.). – Influence du niobium sur les propriétés d'un acier A 52calmé. Circulaire Inform. Techn. CDS (F), 26, no 1, (1969) p. 237-66.
- [70 Jac] : R. S. JACKSON, "The austenite liquidus surface and constitutional diagram for the Fe-Cr-C metastabl system", J, iron and steel inst. Feb (1970), 163-167.
- [78 Jac] : K. A. JACKSON. J. Crystal growth 5(1978)13.
- [83 Ber] : BERNS.H et Trojan W.Z. Werkstofftech. 14(1983)382.
- [83DeM] : JD.B. DEMELLO, M, Durand Charre and S. Hamar Thibault, metallurgical transactions A vol.14A (1983) p.1793.
- [84 Riv] : V. G. RIVLIN, international metals reviews, vol 29 N°2 (1984), pp. 96-120
- [84 Lak] : LAKSHMANAN, V.K., KIKALDY, J.S., "Solubility Product for Niobium Carbide in Austenite", Metall. Trans. A., 15A, (1984)541–544.
- [85 Han] : M. HANSEN" constitution of binary alloy, 2nd ed. Mc Graw Hill Book.co.inc, N.Y (1985) pp 351-52.

- [88 And] : J.O. ANDERSSON "A thermodynamic evaluation of the Fe-Cr-C system" metal trans. 19A (March 1988) 627-636.
- [88 Fis] : FISCHMEISTER, H.F., et al., H.O, An atom probe study of secondary hardening in high speed steel, Acta Metallurgica., 36(4): (1988) p. 817-825.
- [89 Kes] : KESRI. R. THIBAUT. H "MC carbides in ternary Fe-M-C system(M≡V,Nb)composition, morphology and order Zmetallkd 80(7), (1989)502-510.
- [90 Mas] : T.B. MASSALSKI: Binary phase diagrams, 2nd ed., the ASMinternational, materialpark,oh 1990, p558.
- [90 Gru] : GRUZLEKI, Closset, the american foundrymen's society inc. (1990) 248.
- [90 Ven] : M. Venkatraman and J.P. Neumann, (1990).
- [91 Liu] : Liu, Z.K., et al., An experimental study and theoretical study of cementite dissolution in a Fe-Cr-C alloy, Metallurgical Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science., 22A (August1991): p. 1745-1752.
- [92 Has] : M. HASHIMOTO, S. OTOMO, K. YOSHIDA, K. KIMURA, R. KURAHASHI, T. KAWAKAMI, T. KOUGA, ISIJ Int. 32 (1992) 1202.
- [92 Kne] : A. C. Kneissl, G.Posch, C.I. Garcia, A, J. Deardo. Low carbon steel for the 90's, Pittsburg, USA. (1992), pp 113-120.
- [92 Kud] : T. KUDO, S. KAWASHIMA, R. KURAHASHI, ISIJ Int. 32 (1992) 1190.
- [92 Lee] : Lee BYEONG-JOO, Lee DONG NYUNG. A thermodynamic evaluation of the Fe-Cr-V-C system. J Phys E; 13 (1992):349-64.
- [92 Ron] : RONG, W, et al., The role of alloy composition in the precipitation behaviour of high speed steel, Acta Metallurgica et Materialia., 40(7): (1992) P. 1727-1738.
- [94 Ama] : S. E. AMARA, R KESRI, N. VALIGNAT and S. HAMAR-THIBAUT, *Mikrochim. Acta*, **114/115**, (1994), PP. 157-164.
- [94 Chi] : Jean François Chiffolleau, "Le chrome en milieu marin"N° 8.(1994).p.9-10.

- [95 Hon] : R. HONEYCOMBE, H.K.D.H. Bhadeshia, in: Eward Arnold (Ed.), *Steels Microstructure and Properties*, London, (1995), ch. 5.
- [98 Keu] : Keun Chul Hwang, Sunghak Lee, Hui Choon Lee. "Effects of alloying elements on microstructure and fracture properties of cast high speed steel rolls Part I: Microstructural analysis" Pohang 790 -370, South Kore, Febr (1998), pp.285.
- [98 Mur] : MURRY, G., *La microstructure des aciers et des fontes*, Techniques de l'Ingénieur M300, (1998).pp.10-11.
- [98 Phi] : PHILIBERT j. VIGNES, A. « Transformations structurales : introduction aux changements de phases.Métallurgie du minerai au matériau.paris. (1998). p1107.
- [98 Tho] : THOMSON, R.C., et al., Carbide precipitation in martensite during the early stages of tempering Cr- and Mo-containing low alloy steels, *Acta Materialia*, 46(6): (1998) P. 2203-2213.
- [99 Lae] : LAEMANN, Herden, Mayer, *Chem. Eng. Technology* 22 (1999) 279-289.
- [00 Car] : T. CARNEIRO, G. TRITHER, The importance of niobium in the superalloy industry, published in the special supplement on Superalloys of American Metals Market, (August 24, 2000).
- [01 Adn] : L. ADNANE, « miscibility of binary VC-MC carbides in quaternary Fe-V-M-C alloys » Thèse de doctorat à l'université USTHB.(2001).
- [01 Bye] : L. BYEONG-JOO, *Metallurgical and Materials Transactions A*, **Vol. 32A**, (2001), PP. 2423-2439.
- [01 Hoj] : HOJERSLEV, C., *Tool steels*. Riso National Laboratry: Roskilde.(2001).
- [01 Pha] : G. PHANIKUMAR and K. CHATTOPADHYAY, *Sādhanā*, **vol. 26**, Parts 1 & 2, (February-April 2001), pp. 25-34.
- [02 Med] : F. E. P MEDEIROS, DA SILVA, DE SOUZA. *Powder Tech*, **126**, (2002), PP. 155-160.
- [02 Oka] : H. OKAMOTO, *Journal of Phase Equilibria*, **Vol. 23**, No. 1, (2002), PP. 112.

- [03 Dur] : M. DURAND-CHARRE. *Les Microstructures des Aciers et des Fontes: GENESE ET INTERPRETATION*, EDP Sciences Editions, (2003). 395 pages.
- [03 Lev] : LEVEQUE, R. Aciers à outil. Composition chimique et structure. Techniques de l'ingénieur, (2003).
- [04 Bra] : J. BRATBERG. M. Sc, K. FRISK, Doctor. Swedish institute of metal research, SE11428stockholm manuscript submitted. Vol35 (January 14, 2004).pp.3655-3662.
- [04 Jan] : JANOVEC, J, et al. Evolution of secondary phases in Cr-V low alloy steel during aging.. **35A**: (2004) PP 751-759.
- [04 ten] : L.D. TENG, X.G. LU, R.E. AUNE, and S. SEETHARAMAN."Thermodynamic Investigations of Cr₃C₂ and Reassessment of the Cr-C System" volume 35a, (december 2004). 3675
- [05 Tex] : G. TEXIER, élaborations et caractérisations micro et nanostructurales d'alliages à base du titane à destination biomédicale, Thèse de Doctorat de sciences des matériaux, option métallurgie, I.N.S.A de RENNES, (2005), 186 Pages.
- [06 Fan] : Chieh FAN, Ming-che CHEN, Chia-Ming CHANG, Weite WU, Microstructure change caused by (Cr,Fe)₂₃C₆ carbides in high chromium Fe–Cr–C hardfacing alloys. Surface & Coatings Technology 201 (2006) 908–912
- [06 Shi] : SHIZHONG Wei, JINHUA Zhua, LIUJIE Xua "Effects of vanadium and carbon on microstructures and abrasive wear resistance of high speed steel". Tribology International 39 (2006) 641–648.
- [07 Fen] : FENGJUN Cheng, YISAN Wang, TINGGUI Yang, Microstructure and wear properties of Fe–VC–Cr₇C₃ composite coating on surface of cast steel. Mater Charact (2007), mtl-06210 no of page 10.
- [07 Cor] : E.O. CORREA, N.G. ALCANTARA, D.G. TECCO, "The Relationship between the Microstructure and Abrasive Resistance of a Hardfacing Alloy in the Fe-Cr-C-Nb-V System"1674—VOLUME 38A, (AUGUST 2007) pp.1680.
- [08 Bou] : Noureddine BOUMAIZA" Etude de l'évolution structural et caractérisation thermomécanique des alliages métalliques solidifiés par trempe ultrarapide » ; (2008).pp.13-21.

- [08 Had] : F. HADDAD, A. BENCHETTARA, S. E. AMARA et R. KESRI, Portugaliae Electrochimica Acta. (mars 2008).
- [08 Bou] : N. BOUTAREK, S. MANSOUR, S. E. AMARA, R. KESRI, *Int. J. Mat. Res* **99**, (2008), 3.
- [09 Fra] : E. FRAS, M. KAWALEC, H.F. LOPEZ, Solidification microstructures and mechanical properties of high-vanadium Fe–C–V and Fe–C–V–Si alloys. *Materials Science and Engineering A* 524 (2009) 193–203.
- [10 azi] : G. Azimi, M. Shamanian. “Effect of silicon content on the microstructure and properties of Fe–Cr–C hardfacing alloys” *J Mater Sci* 45:(2010). 842–849.
- [10 Gan] : GAN Yong, DONG Han.”Review of Applications of Vanadium in Steels” (China Iron & Steel Research Institute Group.(2010).
- [10 Oka] : H. OKAMOTO, *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, **Vol. 31**, (2010). No. 1,

